明　細　書

発明の名称 ： 微多孔フィルム用ポリプロピレン

技術分野

[0001]　本発明は、原反フィルム作製条件および延伸加工条件幅が広く、フィルム強度と通気性のバランスに優れる微多孔フィルム用ポリプロピレンおよびその用途に関する。

背景技術

[0002]　高分子材料から形成される微多孔フィルムは、医療用、工業用の濾過膜、分離膜や、電池用セパレーター、コンデンサー用セパレーター等のセパレーター等、様々な用途に使用されている。

[0003]　近年、携帯電話、モバイルパソコン、自動車用の一電源として、二次電池の需要量が増大してきており、電池用セパレーターに対する需要が増大している。その中で自動車用電池への普及とともにエネルギーの高密度化が検討されており、ますます電池の安全性の確保が必要となっている。セパレーターは安全性を確保するためにシャットダウン機能を備えることが必須であるが、シャットダウン後も温度が更に上昇してセパレーター全体が溶融して破膜すると電気的絶縁性を維持できなくなる。このため、セパレーターの耐熱性の向上が求められている。しかしながら、セパレーターの主要材料である超高分子量ポリエチレンは、融点が１４０℃程度と低く、耐熱性に限界がある、そこで、耐熱性の高い微多孔フィルムとして融点の高いポリプロピレンが用いられている。また、一般的に微多孔フィルムには、その強度が低く、かつ外力が加わったときの損傷を防止する突刺強度も求められている。

[0004]　ポリプロピレンの微多孔フィルムの製造方法として、湿式法と乾式法がある。湿式法はポリプロピレンに充填剤や可塑剤を配合した樹脂組成物からフィルムを成形し、そのフィルムから充填剤や可塑剤を抽出して微多孔フィルムを製造する方法である。この方法は抽出工程における作業環境問題及び抽出液の処理等の環境問題があるだけでなく、微多孔フィルムに微量の充填剤

、可塑剤、抽出液が残る可能性があり、電池の性能や安全性に懸念がある。一方、乾式法は、ポリプロピレンの原反フィルムを作製した後に冷延伸、温延伸によりフィルムに微多孔を形成させる方法である。この方法は充填剤、可塑剤、抽出液を全く使用しないことから、上記のような作業環境問題や抽出液の処理等の環境問題もなく、かつ充填剤、可塑剤、抽出液を使用しないので低コストの製法であり、セパレーターに微量の充填剤等が残余する可能性もなく、電池特性の性能や安全性を損なうこともない。しかしながら、乾式法は、延伸によって微多孔を形成させる製法であるため、微多孔フィルムの通気性及び強度は、ポリプロピレンの性状、成膜及び延伸加工条件に大きく影響される。このため、微多孔フィルムについて、微多孔フィルムの成形加工幅が狭いこと、加工安定性、フィルムの品質安定性の点が課題となっている。

[0005] 特許文献１には、空孔率、極大孔径及び透気度の大きい優れたリチウムイオン伝導性を有する電池セパレーター用多孔質フィルム及びその製法が開示されている。しかしながら、この多孔質フィルムは、分子量が高いため原反フィルム成形において吐出量が小さく、生産性に劣る。

[0006] 特許文献２には、均一な気孔の大きさ分布、高い気孔密度及び多孔性を有する高結晶性ポリプロピレンの微細気孔膜が開示されている。しかしながら、その微細気孔膜の成膜及び延伸加工条件幅の改良については何ら検討されていない。

[0007] 特許文献３には、耐熱性および強度に優れた微多孔膜形成用プロピレン重合体が開示されている。しかしながら、その微多孔膜は通気性に劣る。特許文献４には、特定の伸長粘度とせん断粘度を有するポリプロピレン樹脂組成物を用いて得られる微多孔フィルムが開示されており、通気度に優れたフィルムが開示されている。しかしながら、フィルム強度と通気性のバランスに優れたポリプロピレンについては何ら検討されていない。

[0008] 特許文献５、６、７には、リチウムイオンの透過性に優れた微孔フィルムが提案されているが、特許文献４と同様にフィルム強度と透過性のバランス

に優れたフィルムについては何ら検討されていない。

[0009] 特許文献８、９、１０、１１にも、リチウムイオンの透過性に優れた微孔フィルムが提案されている。また、フィルム強度についても言及しているが、実施例に引張降伏強度の記載があるだけである。一般に、引張降伏強度はフィルムが未破断状態で測定された応力であり、突刺強度のようなフィルムの破断強度とは無関係であることは周知のとおりである。従って、実質的に多孔性フィルムの破断強度の改良について何ら検討されていない。また、多孔質フィルムの成形加工条件幅についても検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平１１－２９７２９７号公報

特許文献2：特表２００３－５１９７２３号公報

特許文献3：特開２０１１－２５６２７８号公報

特許文献4：特開２０１１－２５６３１６号公報

特許文献5：特開２０１１－２４６６５８号公報

特許文献6：特開２０１１－２４６６５９号公報

特許文献7：特開２０１２－０６４５５６号公報

特許文献8：特開２０１１－２４６６６０号公報

特許文献9：特開２０１２－０９２２８６号公報

特許文献10：特開２０１２－０９２２８７号公報

特許文献11：特開２０１２－０９２２８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、原反フィルムの成形条件幅及び原反フィルムの延伸加工条件幅が広く、フィルム強度と通気性のバランスに優れた微多孔フィルム用ポリプロピレン、およびその用途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

[0012] 本発明は、たとえば以下の［１］～［１３］に関する。［１］下記要件（１）～（２）を満たすことを特徴とする、微多孔フィルム用ポリプロピレン。

（１）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による重量平均分子量（Ｍｗ）値が１００，０００以上８００，０００未満であり、重量平均分子量を数平均分子量で除した値（Ｍｗ/Ｍｎ）が７．０より大きく１２．０以下であり、かつＺ平均分子量を重量平均分子量で除した値（Ｍｚ／Ｍｗ）が３．８以上９．０以下である。

（２）^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴法）で測定したメソペンタッド分率が９５．５％以上である。

[0013] ［２］下記要件（３）を満たすことを特徴とする、上記［１］に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレン。

（３）含有Ｃｌ量が５．０ｐｐｍ以下である。

[0014] ［３］下記要件(４)を満たすことを特徴とする、上記［１］または［２］に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレン。

（４）２３℃におけるキシレン可溶部量（ＣＸＳ）が５．０％以下である。

［４］分子量７００万以上のポリプロピレンを０．３％以上１．５％以下含有すること特徴とする上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレン。

［５］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む微多孔フィルム。

[0015] ［６］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含むセパレーター。

[0016] ［７］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む濾過フィルム。

[0017] ［８］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む分離膜。

[0018] ［９］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリ

プロピレンを含む電池に用いられることを特徴とするセパレーター。

[0019] ［１０］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含むコンデンサーに用いられることを特徴とするセパレーター。

[0020] ［１１］リチウムイオン二次電池に用いられることを特徴とする上記［９］に記載のセパレーター。

[0021] ［１２］医療用途に用いられることを特徴とする上記［７］に記載の濾過フィルム。

[0022] ［１３］医薬用途に用いられることを特徴とする上記［８］に記載の分離膜。

[0023] ［１４］上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンの原反フィルムを作製し、作製した原反フィルムを０℃以上１００℃未満の温度で延伸する冷延伸工程を経て、前記冷延伸されたフィルムを、１００℃以上１７０℃未満の温度で延伸する温延伸工程にて微多孔フィルムを製造する方法。

発明の効果

[0024] 本発明の微多孔フィルム用ポリプロピレンは、適度な分子量分布を持ちながら超高分子量成分を有し、かつ規則性が高いため、これを原料に用いることにより結晶構造（配向及び結晶サイズ）が高度に制御され、かつフィッシュアイやブツなどの不良点が少なく、厚み精度の優れた原反フィルムが得られる。また、次の延伸工程において、この原反フィルムを延伸すると効率よく微小孔が数多く形成されるため、延伸加工条件幅が広く、優れた通気性とフィルム強度を有する微多孔フィルムが得られる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明に係る微多孔フィルム用ポリプロピレン（以下、「本発明のポリプロピレン」ともいう。）について具体的に説明する。

[0026] ［微多孔フィルム］

微多孔フィルムとは、０．０３～２．０μｍ程度の微小孔が多数空いた高

分子膜を指し、本発明では、JISP8117に準じて測定されるガーレ通気度が１００～１０００の範囲にある膜を微多孔フィルムと定義する。

[0027] ［微多孔フィルム用ポリプロピレン］

本発明のポリプロピレンは、下記要件（１）～（２）を満たしている。

[0028] （１）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による重量平均分子量（Ｍｗ値）が１００，０００以上８００，０００未満であり、重量平均分子量を数平均分子量で除した値（Ｍｗ/Ｍｎ）が７．０より大きく１２．０以下であり、かつＺ平均分子量を重量平均分子量で除した値（Ｍｚ／Ｍｗ）が３．８以上９．０以下である。

[0029] （２）^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴法）で測定したメソペンタッド分率が９５．５％以上である。

[0030] 本発明のポリプロピレンは、さらに下記（３）の要件を満たすことが好ましい。

[0031] （３）含有Ｃｌ量が５．０ｐｐｍ以下である。

[0032] 本発明のポリプロピレンは、さらにまた下記（４）の要件を満たすことが好ましい。

（４）２３℃におけるキシレン可溶部量（ＣＸＳ）が５．０％以下である。

[0033] 《要件（１）》

本発明のポリプロピレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるＭｗ値が１００，０００以上８００,０００未満である。好ましくは２００，０００以上７５０,０００未満、より好ましくは５００，０００より大きく７５０,０００未満である。該Ｍｗ値が下限値未満になると、ラメラとラメラをつなぐタイ分子（すなわち、非晶鎖）の量が少なくなり、フィルム強度が低下するため好ましくない。上限値以上になると樹脂圧やモーター負荷の上昇等の押出負荷の増大が起こるため好ましくない。また、樹脂の流れ性の低下により、溶融ムラやスジ等が発生し、原反フィルムの厚み精度が低下することで、次工程の延伸に適した原反フィルムを作製することが困難となるため好ましくない。

[0034] 本発明のポリプロピレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるＭｗ／Ｍｎが７．０より大きく１２．０以下である。好ましくは７．０より大きく１１．５以下であり、より好ましくは７．０より大きく１１．０以下である。上記Ｍｗ／Ｍｎ値が上記範囲内であると、低分子量体と高分子量体の存在により、押出性や成膜性と強度のバランスが良くなる点で好ましい。下限値未満になると、低分子量成分が少なくなり、樹脂粘度の上昇とともに溶融樹脂の押出負荷が増大するため好ましくない。加えて、ダイス出口での樹脂圧力が高くなり溶融膜の肌荒れやスジが発生することで、原反フィルムの厚薄精度が低下し、次の延伸工程で均一な延伸ができなくなるため好ましくない。上限値を超えると低分子量成分の減少により、スクリューやシリンダーといった押出部において、溶融樹脂と壁面のスベリの増大が原因と考えられるエネルギー伝達の不良が起こり、吐出量の低下や押出しサージングが発生する。押出しサージングが発生すると、原反フィルムの厚みにムラができ、また不均一に冷却されるため、原反フィルムの分子配向やラメラの結晶構造にバラツキが発生する。このため延伸工程後の微多孔フィルムの通気性と強度のバランスが悪くなるため好ましくない。

[0035] 本発明のポリプロピレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるＭｚ／Ｍｗが３．８以上９．０以下である。好ましくは３．８以上８．０以下、より好ましくは３．８以上７．０以下である。一般にＭｚ／Ｍｗは超高分子量成分量の指標として用いられる。下限値未満になると、超高分子量成分が少なくなるため、原反フィルムの分子配向が著しく低下する。そのため、その後の延伸工程で微多孔フィルムの厚み方向に微小孔がつながる確率が小さくなり、通気性に劣るため好ましくない。また、上限値を超えると超高分子量成分が均一に混ざらなくなり、原反フィルム作製時に溶融樹脂の流れムラが発生し、分子配向が不均一になり、延伸工程時に微小孔が不均一になる。

[0036] 本発明のポリプロピレンは、Ｍｚ／Ｍｗが３．８以上であるため、微多孔フィルム作製のための原反フィルム作製条件及び延伸加工条件範囲が著しく

広くなり、かつ通気性と強度のバランスが著しく向上する。これは超高分子量成分の緩和時間が長く、その温度依存性が小さく、かつ原反フィルム中に超高分子量成分が均一に分散しているために、延伸工程において樹脂温度、延伸温度、延伸倍率を変化させても均一な微小孔が形成されやすいことから、延伸工程において効果的に貫通孔が形成されるためと考えられる。一般に緩和時間は分子量の３．４乗に比例することから、超高分子量成分の分子量が高いほど少量で分子配向の効果が高く、また、少ない含有量であればＭｗ及びＭｗ／Ｍｎへの影響も極めて小さく、原反フィルムの成形時の押出負荷の増大、溶融ムラ等の問題が生じない。

[0037] 一方、超高分子量成分は分子量の低いポリプロピレンと混ざりにくく、超高分子量成分を直接ブレンドすると、原反フィルムにゲルが発生するといった問題が生じ、また均一な微小孔が形成されないため、後述の触媒を用いて重合して製造することが好ましい。

[0038] この超高分子量成分の分子量は７００万未満程度では上記の効果が小さい。本発明のポリプロピレンには、７００万以上の分子量の超高分子成分を０．３％以上１．５％以下であり、好ましくは０．３％以上１．３％以下であり、さらに好ましくは０．３％以上１．０％以下を含有することが好ましい。前記範囲下限未満になると成形条件の範囲は広くならず、前記範囲上限を超えるとＭｗ、Ｍｗ／Ｍｎも大きくなり、原反フィルム成形時において押出負荷の増大、溶融ムラ等の問題が生じるため好ましくない。

[0039] Ｍｗが上記の範囲にあるポリプロピレンは、重合で製造することが好ましく、たとえば後述する公知の触媒を用いて、プロピレンを重合する際に重合槽にフィードする水素の量で調整することにより製造することができる。また、Ｍｚ／Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎが上記の範囲にあるポリプロピレンは、後述する公知の触媒を選択し、重合温度等の重合条件を調整し、必要に応じて多段重合で各成分の分子量、重合量比を調節することにより製造することができる。また、ポリプロピレンのＭｗ、Ｍｚ／Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎが上限を超える場合には、溶融混練時に過酸化物を添加してポリプロピレンを分解すること

により、上記範囲内にあるポリプロピレンを製造することもできる。ポリプロピレンのペレットあるいはパウダーをブレンドして調整することも考えられるが、分散不良によるフィッシュアイなどのブツが原反フィルムに発生し、その後の延伸工程での延伸ムラが発生するため、微多孔フィルムの通気性と強度のバランスが悪くなる。またピンホールも発生するため、電池のセパレーターに使用する場合は短絡の危険性がある。

[0040] 《要件（２）》

本発明のポリプロピレンは、^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴法）で測定したメソペンタッド分率が９５．５％以上である。好ましくは９５．５％以上９９．５％以下、より好ましくは９５．５％以上９９．０％以下である。メソペンタッド分率が上記範囲内にあると、原反フィルムの結晶化度が高くなり、延伸工程においてラメラが変形せずに非晶だけが変形するために効率的に微小孔が形成され、優れた通気性が得られる点で好ましい。一方、前記範囲の下限値未満になると、結晶化度、結晶サイズの低下により、延伸工程において、ラメラが変形しやすく、微多孔フィルムの通気性が低下する場合があるため好ましくない。

[0041] メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）は、分子鎖中の五連子アイソタクティック構造の存在割合を示しており、プロピレンモノマー単位が５個連続してメソ構造を有する連鎖の中心にあるプロピレン構造単位の分率である。このような要件を満たすポリプロピレンは、例えば後述する公知の固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分および必要に応じて用いられる電子供与体を含むオレフィン重合用触媒によりプロピレンを重合させることによって得ることができる。

[0042] ｍｍｍｍ分率が上記のような範囲にあるポリプロピレンは、後述する公知の触媒を適宜選択することにより製造することができる。本発明のポリプロピレンは、上記要件（１）および（２）を満たすことにより、原反フィルムの作製時において良好な溶融樹脂の押出性が得られ、フィッシュアイやゲル、スジや溶融ムラなどが少なく、厚薄精度の優れた原反フィルムが得られる

。また、微多孔フィルム作製のための原反フィルム作製条件及び延伸加工条件幅が広く、フィルム強度と通気性のバランスに優れた微多孔フィルムを作製することができる。

[0043] 《要件（３）》

本発明のポリプロピレンは、下記（３）の要件を満たすことが好ましい。

[0044] （３）含有Ｃｌ量が５．０ｐｐｍ以下である。好ましくは４．５ｐｐｍ以下であり、より好ましくは４．０ｐｐｍ以下である。含有Ｃｌ量が上記範囲内であると、樹脂の劣化を抑制できる点で好ましい。Ｃｌ量が上記の範囲にあるポリプロピレンは、後述する公知の触媒を適宜選択することにより製造することができる。一方、Ｃｌ量が上限を超えると樹脂の劣化が促進される場合があり、好ましくない。

[0045] 《要件（４）》

本発明のポリプロピレンは、下記の（４）の要件を満たすことが好ましい。

（４）２３℃におけるキシレン可溶部量（ＣＸＳ）が５．０％以下である。２３℃におけるキシレン可溶成分は、主として分子量が低く、立体規則性が低い成分であり、ゴム状の粘着性のある成分を主とする。このような成分が５．０％以下であれば、ベタつき成分が少なくなるため、得られる微多孔フィルム同士が良好なブロッキング性を示す。さらに本発明のポリプロピレンを濾過フィルムや分離膜、セパレーターに使用する場合は、得られる微多孔フィルムに接触する物質へ溶出する成分、もしくは内容物に接触し汚染する成分が少なくなる効果が得られる点でも好ましい。

[0046] 一方、原反フィルムの結晶構造に対するＣＸＳ値の影響としては、上記下限値以下であれば結晶中の分子パッキング不足による結晶の強度不足が起こりにくくなるため、延伸工程での結晶の崩壊による微小孔の閉塞などが起こり難くなる。ＣＸＳが上記の範囲にあるポリプロピレンは、後述する公知の触媒を適宜選択することにより製造することができる。

《要件（５）》

本発明のポリプロピレンは、下記の（５）の要件を満たすことがさらに好ましい。

[0047] （５）ＤＳＣ測定による融点が１６０℃以上１７０℃以下である。融点が上記範囲内であると、得られる微多孔フィルムにポリエチレンでは得られない耐熱性が付与できる点で好ましい。融点が上記の範囲にあるポリプロピレンは、後述する公知の触媒を適宜選択することにより製造することができる。

[0048] 上記の要件（１）～（２）を同時に満たし、好ましくは要件（３）、（４）をさらに満たし、さらに好ましくは要件（５）をさらに満たすことを特徴とする、本発明のポリプロピレンは、以下のオレフィン重合用触媒を用いて製造されることが好ましい。

［微多孔フィルム用ポリプロピレンの製造方法］

以下、微多孔フィルム用ポリプロピレンの製造方法を説明する。本発明のポリプロピレンはプロピレン単独重合体でもプロピレン-αオレフィン共重合体（ランダムポリプロピレン）でもよいが、プロピレン単独重合体であることが好ましい。

[0049] 本発明のポリプロピレンの製造方法は、該ポリプロピレンが前記要件（１）～（２）、好ましくは（３）～（４）を満たす限りにおいて何ら限定されるものではないが、通常は固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合用触媒の存在下でプロピレンを重合する方法が好ましくは用いられる。前記固体状チタン触媒成分としては、たとえば、（Ｉ）マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を含有する固体状チタン触媒成分と、（II）有機金属化合物触媒成分と、（III）アルコキシシランに代表される有機ケイ素化合物や特定のポリエーテル化合物に代表される電子供与体とを含む触媒が挙げられる。

[0050] 上記固体状チタン触媒成分（Ｉ）は、マグネシウム化合物（ａ－１）、チタン化合物（ａ－２）および電子供与体（ａ－３）を接触させることにより調製することができる。マグネシウム化合物（ａ－１）としては、マグネシ

ウムー炭素結合またはマグネシウムー水素結合を有するマグネシウム化合物のような還元能を有するマグネシウム化合物、およびハロゲン化マグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等で代表される還元能を有さないマグネシウム化合物を挙げることができる。

[0051] 固体状チタン触媒成分（Ｉ）の調製の際には、チタン化合物（ａ－２）としては、たとえば下記式（３）で示される４価のチタン化合物を用いるのが好ましい。

[0052] $Ti(OR^6)_gX^1_{4-g}$ …（３）

（式（３）中、R^6は炭化水素基、X^1はハロゲン原子、０≦ｇ≦４である。）

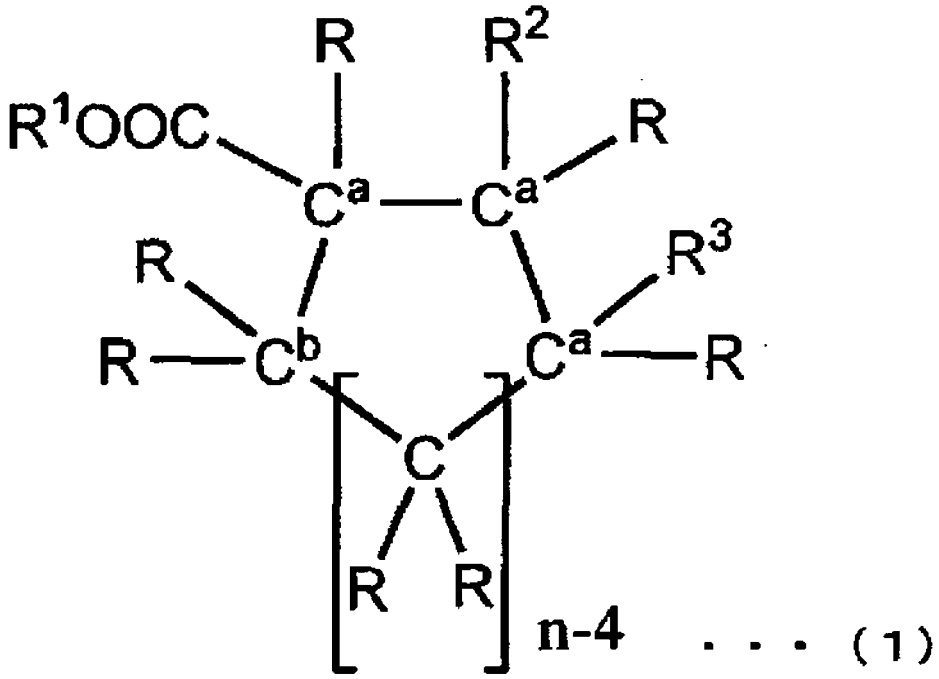
具体的には$TiCl_4$、$TiBr_4$、TiI_4などのテトラハロゲン化チタン；$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Br_3$、$Ti(O-iso-C_4H_9)Br_3$などのトリハロゲン化アルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、$Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Cl$、$Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Br$などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$、$Ti(O-n-C_4H_9)_4$、$Ti(O-iso-C_4H_9)_4$、$Ti(O-2-エチルヘキシル)_4$などのテトラアルコキシチタン等が挙げられる。

[0053] 固体状チタン触媒成分（Ｉ）の調製の際に用いられる電子供与体（ａ－３）としては、たとえばアルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、有機酸または無機酸のエステル、有機酸ハライド、前記ポリエーテルを好ましい例とするエーテル、酸アミド、酸無水物、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物などが挙げられる。これらの中でもフタル酸エステルを代表例とする芳香族ポリエステル化合物や置換基を有するコハク酸エステルを代表例とする脂肪族ポリエステル、および後述する脂環族ポリエステル、前記ポリエーテルを好ましい例として挙

げることが出来る。これらの化合物は複数以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] 本発明において、好ましく用いられる電子供与体（ａ－３）としては、下記式（１）で特定される環状エステル化合物が挙げられる。また下記式（２）で特定される環状エステル化合物を含んでいてもよい。

[0055] [化1]



・・・（１）

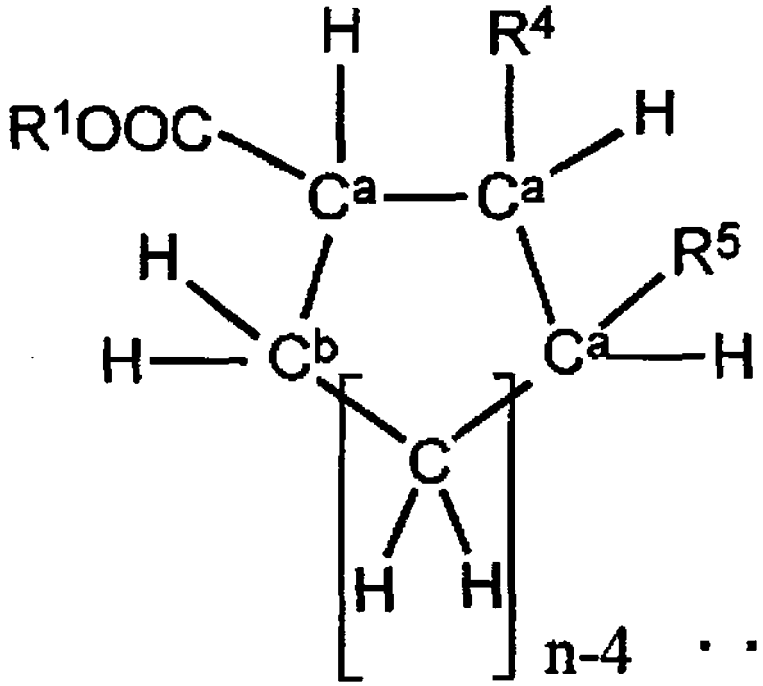
式（１）において、ｎは５～１０の整数である。R^2およびR^3はそれぞれ独立にＣＯＯR^1またはＲであり、R^2およびR^3のうち少なくとも１つはＣＯＯR^1である。環状骨格中の単結合（C^a－C^a結合、およびR^3がＲである場合のC^a－C^b結合を除く）は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0056] R^1は、それぞれ独立に炭素数1～２０の1価の炭化水素基である。複数個あるＲは、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基およびケイ素含有基から選ばれる原子または基であり、互いに結合して環を形成していてもよいが、少なくとも１つのＲは水素原子ではない。

[0057] Ｒが互いに結合して形成される環の骨格中に二重結合が含まれていてもよ

く、該環の骨格中に、ＣＯＯＲ^{1}が結合したＣ^{a}を２つ以上含む場合は、該環の骨格をなす炭素原子の数は５～１０である。

[0058] [化2]



・・・（２）

式（２）において、ｎは５～１０の整数である。

[0059] Ｒ^{4}およびＲ^{5}はそれぞれ独立にＣＯＯＲ^{1}または水素原子であり、Ｒ^{4}およびＲ^{5}のうち少なくとも１つはＣＯＯＲ^{1}である。Ｒ^{1}は、それぞれ独立に炭素数1～２０の1価の炭化水素基である。環状骨格中の単結合（Ｃ^{a}－Ｃ^{a}結合、およびＲ^{5}がＲである場合のＣ^{a}－Ｃ^{b}結合を除く）は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0060] 前記式（１）において、前記環状骨格中の炭素原子間結合のすべては単結合であることが好ましい。式（１）で表される環状エステル化合物の中でも3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-オクチル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸

ジn-オクチル、3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ヘキシル、3-メチル-6-n-プロピルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-オクチル、3,6-ジエチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3,6-ジエチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-ヘキシルおよび3,6-ジエチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジn-オクチルが特に好ましい。

[0061] また式（２）で表される化合物の中でもシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘキシル、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジヘプチル、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチルおよびシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシルが特に好ましい。

[0062] 上記のようなマグネシウム化合物（ａ－１）、チタン化合物（ａ－２）および電子供与体（ａ－３）を接触させる際には、ケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤を共存させてもよく、また担体を用いて担体担持型の固体状チタン触媒成分（Ｉ）を調製することもできる。

[0063] 固体状チタン触媒成分（Ｉ）は、公知の方法を含むあらゆる方法を採用して調製することができるが、下記に数例挙げて簡単に述べる。

（１）アルコールや金属酸エステルなどとマグネシウム化合物（ａ－１）との付加物の炭化水素溶液を、チタン化合物（ａ－２）や有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物（ａ－２）と接触反応させる方法。

（２）マグネシウム化合物（ａ－１）およびアルコールやエステルなどと固体状付加物をチタン化合物（ａ－２）や有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物（ａ－２）を接触反応させる方法。

（３）無機担体と有機マグネシウム化合物（ａ－１）との接触物に、チタン化合物（ａ－２）および電子供与体（ａ－３）を接触反応させる方法。この際予め接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

（４）芳香族ハロゲン化炭化水素などの共存下に行う工程を含む上記いずれかの方法。

これらが好ましい例として挙げられる。

[0064] 前記有機金属化合物触媒成分（II）としては、周期表第１族、２族、１３族から選ばれる金属を含むものが好ましく、具体的には下記に示すような有機アルミニウム化合物、第Ｉ族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、および第II族金属の有機金属化合物などを挙げることができる。

[0065] 式$R^7_mAl(OR^8)_rH_pX_q$

（式中、R^7およびR^8は炭素原子を通常１～１５個、好ましくは１～４個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なっていてもよい。Ｘはハロゲン原子を表し、０＜ｍ≦３、ｒは０≦ｎ＜３、ｐは０≦ｐ＜３、ｑは０≦ｑ＜３の数であり、かつｍ＋ｒ＋ｐ＋ｑ＝３である。）で示される有機アルミニウム化合物（ｂ－１）。

[0066] 式$M^1AlR^7_4$（式中、M^1はＬｉ、ＮａまたはＫであり、R^7は前記と同じである。）で示される第１族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物（ｂ－２）。

[0067] 式$R^7R^8M^2$（式中、R^7およびR^8は上記と同様であり、M^2はＭｇ、ＺｎまたはＣｄである。）で示される第２族または第１３族のジアルキル化合物（ｂ－３）。

[0068] 前記有機アルミニウム化合物（ｂ－１）としては、たとえば$R^7_mAl(OR^8)_{3-m}$（R^7およびR^8は前記と同様であり、ｍは好ましくは１．５≦ｍ≦３の数である。）で示される化合物、$R^7_mAlX_{3-m}$（R^7は前記と同様であり、Ｘはハロゲンであり、ｍは好ましくは０＜ｍ＜３である。）で示される化合物、$R^7_mAlH_{3-m}$（R^7は前記と同様であり、ｍは好ましくは２≦ｍ＜３である。）で示される化合物、$R^7_mAl(OR^8)_nX_q$（R^7およびR^8は前記と同様であり、Ｘはハロゲン、０＜ｍ≦３、０≦ｒ＜３、０≦ｑ＜３であり、かつｍ＋ｒ＋ｑ＝３である。）で示される化合物などを挙げることができる。

[0069] 前記有機ケイ素化合物触媒成分（III）の具体的なものとしては、下記式（

４）で表される有機ケイ素化合物などが挙げられる。

[0070] $SiR^{9}R^{10}_{d}(OR^{11})_{3-d}$…（４）

（式（４）中、ｄは０、１または２、R^{9}はシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、アルキル基、ジアルキルアミノ基およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる基、R^{10}およびR^{11}は炭化水素基を示す。）

式（４）において、R^{9}の好ましいものとしては、シクロペンチル基、２－メチルシクロペンチル基、３－メチルシクロペンチル基、２－エチルシクロペンチル基、３－プロピルシクロペンチル基、３－イソプロピルシクロペンチル基、３－ブチルシクロペンチル基、３－ｔｅｒｔ－ブチルシクロペンチル基、２,２－ジメチルシクロペンチル基、２,３－ジメチルシクロペンチル基、２,５－ジメチルシクロペンチル基、２,２,５－トリメチルシクロペンチル基、２,３,４,５－テトラメチルシクロペンチル基、２,２,５,５－テトラメチルシクロペンチル基、１－シクロペンチルプロピル基、１－メチル－１－シクロペンチルエチル基などのシクロペンチル基またはその誘導体；シクロヘキシル基、２－メチルシクロヘキシル基、３－メチルシクロヘキシル基、４－メチルシクロヘキシル基、２－エチルシクロヘキシル基、３－エチルシクロヘキシル基、４－エチルシクロヘキシル基、３－プロピルシクロヘキシル基、３－イソプロピルシクロヘキシル基、３－ブチルシクロヘキシル基、３－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル基、４－プロピルシクロヘキシル基、４－イソプロピルシクロヘキシル基、４－ブチルシクロヘキシル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル基、２,２－ジメチルシクロヘキシル基、２,３－ジメチルシクロヘキシル基、２,５－ジメチルシクロヘキシル基、２,６－ジメチルシクロヘキシル基、２,２,５－トリメチルシクロヘキシル基、２,３,４,５－テトラメチルシクロヘキシル基、２,２,５,５－テトラメチルシクロヘキシル基、２,３,４,５,６－ペンタメチルシクロヘキシル基、１－シクロヘキシルプロピル基、１－メチル－１－シクロヘキシルエチル基などのシクロヘキシル基またはその誘導体；シクロペンテニル基、２－シクロペンテ

ニル基、３－シクロペンテニル基、２－メチル－１－シクロペンテニル基、２－メチル－３－シクロペンテニル基、３－メチル－３－シクロペンテニル基、２－エチル－３－シクロペンテニル基、２，２－ジメチル－３－シクロペンテニル基、２，５－ジメチル－３－シクロペンテニル基、２，３，４，５－テトラメチル－３－シクロペンテニル基、２，２，５，５－テトラメチル－３－シクロペンテニル基などのシクロペンテニル基またはその誘導体；１，３－シクロペンタジエニル基、２，４－シクロペンタジエニル基、１，４－シクロペンタジエニル基、２－メチル－１，３－シクロペンタジエニル基、２－メチル－２，４－シクロペンタジエニル基、３－メチル－２，４－シクロペンタジエニル基、２－エチル－２，４－シクロペンタジエニル基、２，２－ジメチル－２，４－シクロペンタジエニル基、２，３－ジメチル－２，４－シクロペンタジエニル基、２，５－ジメチル－２，４－シクロペンタジエニル基、２，３，４，５－テトラメチル－２，４－シクロペンタジエニル基などのシクロペンタジエニル基またはその誘導体；イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｓｅｃ-ブチル基等のアルキル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基などのジアルキルアミノ基などの嵩高い置換基が挙げられる。より好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、イソプロピル基であり、特に好ましくはシクロペンチル基である。

[0071] また、式（４）において、R^{10}およびR^{5}の炭化水素基の具体的なものとしては、上記の置換基以外にたとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基を挙げることができる。R^{10}またはR^{11}が２個以上存在する場合、R^{10}同士またはR^{11}同士は同一でも異なっていてもよく、またR^{10}とR^{11}とは同一でも異なっていてもよい。また式（４）において、R^{9}とR^{10}とはアルキレン基等で架橋されていてもよい。

[0072] 式（４）で表される有機ケイ素化合物の具体的なものとしては、ジエチルアミノトリエトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、２－メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、２，３－ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、２，５－ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シク

ロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンテニルトリメトキシシラン、３－シクロペンテニルトリメトキシシラン、２,４－シクロペンタジエニルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；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、シクロペンチルtert-ブチ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、ビスジエチルアミノジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス（２－メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（３－tert－ブチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（２,３－ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（２,５－ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジ（３－シクロペンテニル）ジメトキシシラン、ビス（２,５－ジメチル－３－シクロペンテニル）ジメトキシシラン、ジ－２,４－シクロペンタジエニルジメトキシシラン、ビス（２,５－ジメチル－２,４－シクロペンタジエニル）ジメトキシシラン、ビス（１－メチル－１－シクロペンチルエチル）ジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンテニルジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンタジエニルジメトキシシラン、シクロペンタジエニルインデニ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などのジアルコキシシラン類；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンテニルメトキシシラン、トリシクロペンタジエニルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、ビス（２,５－ジメチルシクロペンチル）シクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンテニルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンタジエニルメトキシシラン、トリシクロヘキシルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン類等を挙げることができる。これらの中でも、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、シクロペンチルtert-ブチ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、ビスジエチルアミノジメトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランなどが、ポリプロピレンの立体規則性が高くなるため好ましく、その中でもジシクロペンチルジメトキシシランが特に好ましい。これらの化合物は、単独で用いることも、２種以上を組み合わせて用いることもできる。

[0073] 上記のような固体状チタン触媒成分（Ｉ）、有機金属化合物触媒成分（II）、および有機ケイ素化合物触媒成分（III）からなる触媒を用いてプロピレンの重合を行うに際して、予め予備重合を行うこともできる。予備重合は、固体状チタン触媒成分（Ｉ）、有機金属化合物触媒成分（II）、および必要に応じて有機ケイ素化合物触媒成分（III）の存在下に、オレフィンを重合させる。

[0074] 予備重合オレフィンとしては、例えば炭素数２～８のα－オレフィンを用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－オクテンなどの直鎖状のオレフィン；３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、３－エチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４,４－ジメチル－１－ヘキセン、４,４－ジメチル－１－ペンテン、４－エチル－１－ヘキセン、３－エチル－１－ヘキセンなどの分岐構造を有するオレフィン等を用いることができる。これらは共重合させてもよい。得られるポリプロピレンの結晶化度を高める目的からは３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン等の嵩高いオレフィンを用いることが好ましい場合がある。

[0075] 予備重合は、固体状チタン触媒成分（Ｉ）１ｇ当り０．１～１０００ｇ程度、好ましくは０．３～５００ｇ程度の重合体が生成するように行うことが望ましい。予備重合量が多すぎると、本重合における重合体の生成効率が低下することがある。予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度で触媒を用いることができる。

[0076] 本重合の際には、固体状チタン触媒成分（Ｉ）（または予備重合触媒）を

重合容積１Ｌ当りチタン原子に換算して約０．０００１～５０ミリモル、好ましくは約０．００１～１０ミリモルの量で用いることが望ましい。有機金属化合物触媒成分（II）は、重合系中のチタン原子１モルに対する金属原子量で約１～２０００モル、好ましくは約２～５００モル程度の量で用いることが望ましい。有機ケイ素化合物触媒成分（III）は、有機金属化合物触媒成分（II）の金属原子１モル当り約０．００１～５０モル、好ましくは約０．０１～２０モル程度の量で用いることが望ましい。

[0077] 重合は、気相重合法あるいは溶液重合法、懸濁重合法などの液相重合法いずれで行ってもよく、各段を別々の方法で行ってもよい。また連続式、半連続式のいずれの方式で行ってもよく、各段を複数の重合器たとえば２～１０器の重合器に分けて行ってもよい。

[0078] 重合媒体として、不活性炭化水素類を用いてもよく、また液状のプロピレンを重合媒体としてもよい。また各段の重合条件は、重合温度が約－５０～＋２００℃、好ましくは約２０～１００℃の範囲で、また重合圧力が常圧～１０ＭＰａ（ゲージ圧）、好ましくは約０．２～５ＭＰａ（ゲージ圧）の範囲内で適宜選択される。

[0079] 重合終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を行うことにより、ポリプロピレンがパウダーとして得られる。前記固体状チタン触媒成分としては、例えば特許２７２３１３７号公報、特許２７７６９１４号公報、国際公開第２００６／７７９４５号パンフレット、国際公開第２００８／１０４５９号パンフレット、特開平４－２１８５０７号公報、特許２７７４１６０号公報、国際公開第２００４／１６６６２号パンフレット、特開２０１１－２５６２７８号公報、特開２００９－５７４７３号公報等に開示された触媒でも使用できるものがある。

[0080] ［添加剤］

前記ポリプロピレンには添加剤としては、一般的にポリプロピレン樹脂に配合可能な公知の酸化防止剤、中和剤を配合することが好ましい。酸化防止剤の配合量はポリプロピレン樹脂に対して500ppm以上8000ppm未満、好ましく

は750ppm以上7500ppm未満が必要であり、一方でフィッシュアイやベタつき成分の増加といったフィルムの不良につながる中和剤は5ppm以上1000ppm未満、好ましくは10ppm以上750ppm未満、より好ましくは15ppm以上500ppm未満の配合量が必要と考えられる。

[0081] また、酸化防止剤、中和剤以外の添加剤についても、ポリプロピレン樹脂に配合可能な公知の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲でいずれも用いることができ、例えば、核剤（リン酸エステル金属塩やソルビトール系化合物等のα晶核剤やアミド系化合物等のβ晶核剤）、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤などを用いることができる。

［その他の成分］

本発明のポリプロピレンから微多孔フィルムを製造する際には、可塑剤、エチレン系共重合体を含むポリオレフィンおよび無機粉体からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の材料を配合してポリプロピレン組成物としてもよい。

（ポリプロピレン以外のポリオレフィン）

本発明のポリプロピレンには、本発明の目的に反しない限り、例えばシャットダウン特性等の機能を付与する目的で、エチレン系共重合体を配合させてもよい。

[0082] 前記エチレン系共重合体とは、密度が９２５～９７０ｋｇ／m^3、好ましくは９３０～９６５ｋｇ／m^3のエチレン系共重合体である。エチレン系共重合体のデカリン溶液を用いて測定した極限粘度[η]は、好ましくは２～４０ｄｌ／ｇであり、より好ましくは３～４０ｄｌ／ｇである。

[0083] ポリプロピレンとエチレン系共重合体とを含むポリプロピレン脂組成物に占めるエチレン系共重合体の配合量は、付与される特性により異なるが、通常１～５０質量%、好ましくは５～４０質量%である。

（可塑剤）

本発明のポリプロピレンは、本願の目的を阻害しない範囲で可塑剤を配合させてもよい。

[0084] 可塑剤としては室温で液体の溶剤として、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、流動パラフィン等の脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、及び沸点がこれらに対応する鉱油留分、室温で固体の溶剤としてステアリルアルコール、パラフィンワックスなどが挙げられる。これらの中では、室温で液体の溶剤が好ましく、特に流動パラフィンが好ましい。可塑剤を配合する場合は、微多孔フィルムの作製工程の一部に、溶剤を用いたフィルムの洗浄工程があることが好ましい。

（無機粉体）

本発明のポリプロピレンは、孔の形状や量、耐熱性を調整する目的で、無機粉体を配合させてもよい。

[0085] 無機粉体としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、ケイ酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維、炭素繊維や、ケイ素、アルミニウム、チタン等の金属の酸化物、窒化物などが挙げられる。これらの中では、金属の酸化物や窒化物が好ましく、特にシリカ粉体が好ましい。無機粉体の平均粒径は、０．００１～１０μｍ、好ましくは０．０１～５μｍの範囲内にあることが望ましい。無機粉体は、１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合せて使用することもできる。無機粉体の配合量は１～８０重量部、好ましくは１０～６０重量部である。

［微多孔フィルムの調製方法］

本発明のポリプロピレンを用いた微多孔フィルムの調製方法としては、公知の各種の方法を用いることができる。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、バンバリーミキサーなどの通常の混練装置を用いて、上述した各種成分を混練する方法が挙げられる。溶融混練およびペレタイズは、通常の単軸押出機あるいは２軸押出機、ブラベンダー又はロールを使用して、１７０～２８０℃、好ましくは１９０～２５０℃で溶融混練し、ペレタイズする。またはペレタイズなしに直接微多孔フィルム用の原反シート又は原反フィルムに従来公知の技術を用いて成形できる。

[0086] 本発明のポリプロピレン用いて微多孔フィルムを調製する際の好ましい態

様は以下のとおりである。すなわち、本発明のポリプロピレンを用いて、以下の原反フィルムの作製工程、延伸工程（冷延伸工程に次いで温延伸工程）を経て成形することで、より良好なフィルム強度と通気性のバランスに優れた微多孔フィルムを作製できる。

（原反フィルムの作製工程）原反フィルムの作製方法において、円筒状ダイスを使用するインフレーション成形機、長方形の口金形状のダイ（Ｔダイ）を使用するキャスト成形機、シート成形機などの一般的なフィルム成形機を用いることができる。特に、Ｔダイを有するキャスト成形機やシート成形機は一軸延伸が容易であるので好ましい。

[0087] Ｔダイを用いて成形する場合、押出温度は１８０℃～２５０℃、好ましくは１８０℃～２４０℃、更に好ましくは１９０℃～２３０℃に設定する。下限温度未満では未溶融ブツ、溶融ムラが発生し、上限温度を超えると原反フィルムの分子配向が不十分であるため好ましくない。また、Ｔダイのリップ開度を原反フィルムの厚みで除した値（引き落とし倍率）は、５０以上５００未満、好ましくは６０以上３００未満、より好ましくは７０以上３００未満に設定する。原反フィルムのフィルム厚みは１０μｍ以上５０μｍ以下の範囲に設定する。この範囲では原反フィルムの配向が特に大きくなり、次の延伸工程においてラメラ間で微小孔が形成されるからであるため好ましい。

[0088] 原反フィルム作製時の冷却ロールの温度（チルロール温度）は、６０℃～１６０℃、好ましくは８０℃～１５０℃、更に好ましくは１００℃～１４０℃に設定する。チルロール温度を下限温度未満に設定すると、原反フィルムが急冷され、その結果、結晶化度及び結晶サイズが小さくなり、次の延伸工程において、原反フィルム中のラメラが変形して、微小孔が形成されないため好ましくない。また、チルロール温度が上限温度を越えると、溶融膜が十分に固化することができないため、原反フィルムを作製することが困難になるため好ましくない。

[0089] 得られた原反フィルムは８０℃以上１７０℃以下、好ましくは８０℃以上１６０℃以下、より好ましくは８０℃以上１５０℃以下の温度で５分以上、

好ましくは３０分以上、より好ましくは１時間以上のエージングをすることが好ましい。上記の範囲で原反フィルムをエージングすることにより、次の延伸工程において均一で多くの微小孔が形成され、微多孔フィルムの通気性が向上するからである。エージング温度範囲を下限温度未満に設定するとエージング中に結晶が十分に成長せず、エージングの効果が認められず、上限温度を超えて設定すると原反フィルムが溶融してしまうことがあるため好ましくない。

[0090] 必要に応じて、原反フィルムの両面もしくはどちらか片方の表面に、コロナ処理、フレーム処理、オゾン処理などの表面処理、親水化処理等の工程が行われてもよい。また、シャットダウン機能を付与する等の目的で例えば本発明のポリプロピレンよりも低融点の樹脂（上述のポリエチレンを含む）とブレンドしてもよいし、低融点の樹脂との多層フィルムを作製してもよい。更なる耐熱性付与を目的に、本発明のポリプロピレンよりも高融点のポリオレフィン、ポリアミドなどの樹脂とのブレンドや多層化が行われてもよい。

[0091] （延伸工程）

原反フィルムの延伸としては、ロール延伸法、テンター延伸法及びチューブラー延伸法等の一般的な延伸方法が適用できる。特に延伸方法は限定されるものではないが、ロール延伸法を用いた一軸延伸が好ましい。延伸工程は２工程からなり、最初に冷延伸を行い、ラメラ間に亀裂を生じさせ、次いで冷延伸の延伸倍率を維持したまま温延伸を行い、亀裂を広げて微小孔を形成させる。

[0092] 冷延伸工程において原反フィルムの延伸温度は、０℃以上１００℃未満、好ましくは５℃以上１００℃未満、より好ましくは１０℃以上１００℃未満であり、延伸倍率は、原反フィルムに対して１．０５倍以上３．００倍以下、好ましくは１．１０倍以上２．５０倍以下、より好ましくは１．１５倍以上２．５０倍以下である。延伸温度が下限未満になると、ラメラ間に亀裂が生じずに、原反フィルムが破断する場合があるため好ましくない。一方、上限温度を超えるとラメラも変形し、亀裂が生じない。延伸倍率が下限未満に

なると亀裂が生じず、上限を超えると原反フィルムが破断するおそれがある。

[0093] 温延伸工程において、延伸温度は、１００℃以上１７０℃未満、好ましくは１００℃以上１６５℃未満、より好ましくは１００℃以上１６０度未満であり、延伸倍率は、冷延伸後のフィルムに対して１．０５倍以上３．００倍以下、好ましくは１．１０倍以上２．５０倍以下、より好ましくは１．１５倍以上２．５０倍以下である。延伸温度が下限未満になると、微小孔が形成されず、効果的に貫通孔が形成されなくなる。上限を超えると結晶が溶融して微小孔が形成されない。延伸倍率が下限未満になると微小孔が形成されず、上限を超えると原反フィルムが破断するおそれがある。また、冷延伸でされたフィルムの延伸倍率を維持したまま温延伸することが好ましい。

[0094] 微多孔フィルムの熱収縮率を調整する場合、必要に応じて温延伸後の微多孔フィルムのエージングを行ってもよい。エージング温度は、３０℃以上１７０℃未満、好ましくは４０℃以上１６５℃未満、より好ましくは５０℃以上１６０℃未満であり、エージング時のフィルムの固定比は、温延伸後のフィルムに対して０．７０倍以上１．０倍以下、好ましくは０．７５倍以上１．００倍以下、より好ましくは０．８０倍以上０．９５倍以下である。エージング温度の下限未満になると微多孔フィルムの熱収縮率の調整ができず、上限を超えるとポリプロピレンの結晶が融解して通気性が低下するおそれがある。また、エージング時のフィルムの固定比が下限未満になると、延伸により形成された微小孔が閉じてしまう、または微小孔のサイズが極端に小さくなってしまうことで通気性が低下するおそれがあり、上限を超えると熱収縮率が調整することができないため好ましくない。

[0095] また、微多孔フィルムのフィルム厚みは１０μｍ以上５０μｍ未満、好ましくは１５μｍ以上４５μｍ未満、より好ましくは１５μｍ以上４０μｍ未満にする。フィルム厚みが下限未満になると、微多孔フィルムの強度が低くなるため好ましくなく、上限を超えると貫通孔を形成する事が困難になるため、通気性が低下するおそれがある。

（表面処理）

必要に応じて、得られた微多孔フィルムに耐熱性や耐薬品性を付与するための無機物コーティングや、濡れ性を変化させるための界面活性剤等を利用した表面処理をフィルムの両表面もしくはどちらか片方の表面にほどこしてもよい。また、シャットダウン機能を付与する等の目的で、得られた微多孔フィルムに、例えば本発明のポリプロピレンよりも低融点の（エチレン系重合体を含む）樹脂との多層化、更なる耐熱性付与を目的に本発明のポリプロピレンよりも高融点の樹脂との多層化が行われてもよい。

（微多孔フィルムの多層フィルム化）

本発明のポリプロピレンはポリエチレンや低融点ポリプロピレンと共押出成形を行う方法を用いてもよい。たとえば、シャットダウン性を付与することを目的に、本発明のポリプロピレン（ＰＰ）/（ポリエチレン（ＰＥ）または低融点ポリプロピレン（ＰＰ））/本発明のＰＰ、あるいは（ＰＥまたは低融点ＰＰ）/本発明のＰＰ/（ＰＥまたは低融点ＰＰ）といった３層構成の多層化原反フィルムを作製する方法が挙げられる。また、本発明のポリプロピレン、ポリエチレン、低融点ポリプロピレンを使用した微多孔フィルムをそれぞれ作製し、張り合わせる方法を用いてもよい。

[0096] さらに、耐熱性を付与することを目的に、アラミド樹脂等の耐熱樹脂を使用した微多孔フィルムを作製し、本発明のポリプロピレンで作製した微多孔フィルムに張り合わせることによって多層化する方法によって微多孔フィルムの多層化を行ってもよい。

［用途］

本発明のポリプロピレンは、微多孔フィルム、セパレーター、濾過フィルムおよび分離膜からなる群より選ばれる１種に用いられることが好ましい。

[0097] 前記セパレーターが電池用セパレーターまたはコンデンサー用セパレーターであることがより好ましく、前記電池用セパレーターがリチウムイオン二次電池用セパレーターであることが特に好ましい。また、前記濾過フィルムが医療用濾過フィルムであり、前記分離膜が医療用分離膜であることがより

好ましい。

実施例

[0098] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における物性の測定方法は次のとおりである。

［分子量、分子量分布］

液体クロマトグラフ：Waters製ALC/GPC150-Cplus型(示差屈折計検出器一体型)カラム：東ソー株式会社製GMH6-HT×2本およびGMH6-HTL×2本を直列接続した。

[0099] 移動相媒体： o-ジクロロベンゼン

流速： １．０ｍｌ／分

測定温度： １４０℃

検量線の作成方法： 標準ポリスチレンサンプルを使用した

サンプル濃度： ０．１０％（Ｗ／Ｗ）

サンプル溶液量： ５００μｌ

の条件で測定し、得られたクロマトグラムを公知の方法によって解析することで、本発明のポリプロピレンのＭｗ値、Ｍｗ／Ｍｎ値およびＭｚ／Ｍｗ値を算出した。分子量の算出はユニバーサルキャリブレーション法により行い、ポリスチレン換算の値を算出した。ＧＰＣクロマトグラムのベースラインは、溶出曲線の立ち上がる保持時間を起点とし、分子量１０００に相当する保持時間を終点とした。

［超高分子量成分量（％）］

分子量測定時に得られるクロマトグラムより、下記式を用いて、ピーク全体の中に占める分子量が700万以上のピーク割合を算出した。

[0100] （700万以上の分子量成分のピーク強度）÷（全体のピーク強度）×１００

［メソペンタッド分率］

メソペンタッド分率［ｍｍｍｍ］は、Ａ．ｚａｍｂｅｌｌｉらのＭａｃｒ

ｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，８，６８７（１９７５）に示された帰属により定められた値であり、１３Ｃ－ＮＭＲにより、下記条件で測定し、メソペンタッド分率＝（２１．７ｐｐｍでのピーク面積）／（１９～２３ｐｐｍでのピーク面積）とした。

[0101] 種類　ＪＮＭ－Ｌａｍｂａｄａ４００（日本電子（株）社製）

分解能　４００ＭＨｚ

測定温度　１２５℃

溶媒　１，２，４－トリクロロベンゼン／重水素化ベンゼン＝７／４

パルス幅　７．８μｓｅｃ（４５°パルス）

パルス間隔　５ｓｅｃ

積算回数　２０００回

シフト基準　ＴＭＳ＝０ｐｐｍ

モード　シングルパルスブロードバンドデカップリング

［含有ＣＩ量］

ポリプロピレン樹脂０．８ｇを三菱化成社製燃焼装置でアルゴン／酸素気流下で、４００～９００℃で燃焼した後、燃焼ガスを超純水で捕集し濃縮後の試料液を、日本ダイオネック（株）ＤＩＯＮＥＸ－ＤＸ３００型イオンクロマト測定装置を用いて、陰イオンカラムＡＳ４Ａ－ＳＣ（ダイオネッス社製）を用いて測定した。

［２３℃におけるキシレン可溶部量（ＣＸＳ）］

秤量したポリプロピレン系樹脂試料5gを500mlの沸騰キシレン中で完全に溶解した後、液温が20℃になるまで静置する。液温が20℃になってから、更に30分間静置した後、沈殿物をろ過する。ろ液を濃縮、乾固した後、更に60℃かつ160mmHgで6時間乾燥し、残渣重量を秤量する。使用した試料の重量とキシレン溶出物の重量の比率をＣＸＳ量として算出した。

［メルトフローレート（ＭＦＲ）］

メルトフローレート（ＭＦＲ）は、JISK7210に従い、２３０℃、２．１６kg荷重の条件下で測定した。

［微多孔フィルムの評価］

（成形条件範囲）

後述する「（５）微多孔フィルムの製造」に記載した成形条件を用いて、原反フィルム成形時におけるＴダイの樹脂温度、温延伸工程における延伸温度、延伸倍率の±１５％程度の範囲で成形した。具体的には成形条件範囲をＴダイの樹脂温度１９０℃、２１０℃、２４０℃、延伸温度１１０～１５０℃（５℃毎）、延伸倍率１．２～１．７倍（０．１倍毎）と設定を変化させた。優劣は下記のように判断した。

[0102] ◎：上記の成形条件の全範囲で通気性を示す微多孔フィルムが得られた場合。

[0103] △：上記の成形条件範囲の一部で、通気性のない微多孔フィルムが得られた場合。

[0104] ×：上記の成形条件の全範囲で、通気性を示す微多孔フィルムが得られなかった場合。

（ガーレ通気度（秒／100ml））

ＪＩＳＰ８１１７により測定した。測定装置はＢ型ガーレ式デンソメーター（東洋製機製作所製）を使用した。試験温度２３℃、湿度５０％ＲＨ。試料面積は６４５ｍｍ^2。円筒重量５６７ｇにより、筒内の空気を試験円孔部から、筒外へ通過させる。空気１００ｃｃが通過する時間を測定し、通気度とした。

（突刺強度（Ｎ））

直径１ｍｍ、０．５ｍｍＲの針を用いて２ｍｍ／秒で突刺した時の最大荷重を測定し、２５ｍｍ厚さに換算した。測定条件を下記に記す：

試験機：（株）東洋精機製作所ストログラフＶ１０－Ｄ

試験速度：　１２０ｍｍ／ｍｉｎ

先端：　１．０ｍｍΦ、０．５ｍｍ

Ｒ受け：　３０．０ｍｍΦ（グロス試験治具）

［実施例１］

（１）固体触媒の製造

内容積２リットルの高速撹拌装置（特殊機化工業製（ＴＫホモミクサーＭ型））を充分窒素置換した後、この装置に精製デカン７００ｍｌ、市販塩化マグネシウム１０ｇ、エタノール２４．２ｇおよび商品名レオドールＳＰ－Ｓ２０（花王（株）製ソルビタンジステアレート）３ｇを入れ、この懸濁液を撹拌しながら反応系を昇温し、懸濁液を１２０℃にて８００ｒｐｍで３０分撹拌した。次いで、この懸濁液を、沈殿物が生じないように高速撹拌しながら、内径５ｍｍのテフロン（登録商標）製チューブを用いて、予め－１０℃に冷却された精製デカン１リットルを張り込んである２リットルのガラスフラスコ（攪拌機付）に移した。移液により生成した固体を濾過し、精製ｎ－ヘプタンで充分洗浄することにより、塩化マグネシウム１モルに対してエタノールが２．８モル配位した固体状付加物を得た。

[0105] この固体状付加物をデカンで懸濁状にして、マグネシウム原子に換算して２３ｍｍｏｌの上記固体状付加物を、－２０℃に保持した四塩化チタン１００ｍｌ中に、攪拌下、導入して混合液を得た。この混合液を５時間かけて８０℃に昇温し、８０℃に達したところで、３，６－ジメチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸ジイソブチル（シス体、トランス体混合物）を、固体状付加物のマグネシウム原子１モルに対して０．０８５モルの割合の量で添加し、４０分間で１１０℃まで昇温した。１１０℃に到達したところで更にシクロヘキサン１，２－ジカルボン酸ジイソブチル（シス体、トランス体混合物）を固体状付加物のマグネシウム原子１モルに対して０．０６２５モルの割合の量で添加し、温度を１１０℃で９０分間攪拌しながら保持することによりこれらを反応させた。

[0106] ９０分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を１００ｍｌの四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温して１１０℃に達したところで、４５分間撹拌しながら保持することによりこれらを反応させた。４５分間の反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、１００℃のデカンおよびヘプタンで、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄

した。

[0107] 以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分（α－１）はデカン懸濁液として保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分（α－１）の組成はチタン３．２質量%、マグネシウム１７質量%、塩素５７質量%、３，６－ジメチルシクロヘキサン１，２－ジカルボン酸ジイソブチル１０．６質量%、シクロヘキサン１，２－ジカルボン酸ジイソブチル８．９質量%およびエチルアルコール残基０．６質量%であった。

[0108] （２）前重合触媒の製造

前記の(1)で調製した固体触媒成分１５０ｇ、トリエチルアルミニウム７４．４ｍＬ、ヘプタン７５Ｌを内容量２００Ｌの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温１０～１８℃に保ちプロピレンを９００ｇ挿入し、６０分間攪拌しながら反応させた。この前重合触媒は遷移金属触媒成分１ｇ当りポリプロピレンを６ｇ含んでいた。

[0109] （３）本重合

内容量１０００Ｌの攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを１３９ｋｇ／時間、上記触媒スラリーを遷移金属触媒成分として１．６ｇ／時間、トリエチルアルミニウム１０．７ｍＬ／時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン１８．３ｍＬ／時間を連続的に供給し、水素を気相部の水素濃度が４．５ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７０℃、圧力３．０ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0110] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを３４ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が３．５ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６７℃、圧力３．０ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0111] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを１３ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が２．７ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６５℃、圧

力２．７ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0112] 得られたスラリーは失活後、液体プロピレンによる洗浄槽に送液し、ポリプロピレンパウダーを洗浄した。得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン重合体は、コニカル乾燥機に導入して、８０℃で真空乾燥を行った。次いで生成物１００キログラムに対し、純水６０グラムとプロピレンオキサイド０．５４リットルを添加して、９０℃で２時間脱塩素処理を行った後に８０℃にて真空乾燥を行い、ポリプロピレンパウダーを得た。

[0113] （４）造粒工程

得られたポリプロピレンパウダーを重合体粒子１００重量部、３，５－ジ-ｔ-ブチル－４－ヒドロキシトルエンを０．２重量部、テトラキス［メチレン－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］メタンを０．５重量部、ステアリン酸カルシウム０．００５重量部を配合した後、２３０℃で溶融し、（株）ジーエムエンジニアリング製ＧＭＺ５０－３２（Ｌ／Ｄ＝３２）単軸押出機でペレット化して測定試料とし、物性評価を行った。さらに作製したペレットを原料として以下の方法にて微多孔フィルムの製造を行い、微多孔フィルムの物性評価結果もペレットの物性評価結果と合わせて表１に記載した。

[0114] （５）微多孔フィルムの製造

ガーレ透気度および突刺し強度の測定に用いる微多孔フィルムは以下のように製造した。

[0115] ＧＭエンジニアリング社製のシート成形機を用いて、幅２００ｍｍ、リップ開度２．５ｍｍのＴダイにて２１０℃で溶融押出した後に１１０℃の冷却ロールにて１２ｍ／分で引き取った。このとき得られた原反フィルムの膜厚は２５μｍであった。その後、岩本製作所社製の一軸延伸機を用いて３５℃に保持されたニップロール間で１．５倍に冷延伸し、引き続き１３０℃に加熱されたロールで１．５倍に温延伸した後、１３０℃に加熱されたロールで０．９倍に緩和させ、微多孔フィルムを得た。

[0116] ［実施例２］

本重合を以下のように変えた以外は、実施例１と同様の方法により微多孔フィルムを得た。

[0117] （３）本重合

内容量１０００Ｌの攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを１３２ｋｇ／時間、上記触媒スラリーを遷移金属触媒成分として１．４ｇ／時間、トリエチルアルミニウム８．４ｍＬ／時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン１６．２ｍＬ／時間を連続的に供給し、水素を気相部の水素濃度が２．５ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７４℃、圧力３．２ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0118] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを２９ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が１．８ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７１℃、圧力３．１ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0119] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを２３ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が１．５ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６９℃、圧力３．１ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0120] 得られたスラリーは失活後、液体プロピレンによる洗浄槽に送液し、ポリプロピレンパウダーを洗浄した。得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン重合体は、コニカル乾燥機に導入して、８０℃で真空乾燥を行った。次いで生成物１００キログラムに対し、純水６０グラムとプロピレンオキサイド０．５４リットルを添加して、９０℃で２時間脱塩素処理を行った後に８０℃にて真空乾燥を行い、ポリプロピレンパウダーを得た。得られた上記ポリプロピレンは実施例１と同様の方法にてペレット化して測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。結果を表１に記載した。

[0121] ［実施例３］

本重合を以下のように変えた以外は、実施例１と同様の方法により微多孔フィルムを得た。

[0122] （３）本重合

内容量１０００Ｌの攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを１３６．２ｋｇ／時間、上記触媒スラリーを遷移金属触媒成分として１．１３ｇ／時間、トリエチルアルミニウム８．２ｍＬ／時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン１．６ｍＬ／時間を連続的に供給し、水素を気相部の水素濃度が２．９ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７０℃、圧力３．０ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0123] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを３１ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が２．２ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６７℃、圧力２．９ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0124] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを１５ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が１．９ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６５℃、圧力２．７ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0125] 得られたスラリーは失活後、液体プロピレンによる洗浄槽に送液し、ポリプロピレンパウダーを洗浄した。得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン重合体は、コニカル乾燥機に導入して、８０℃で真空乾燥を行った。次いで生成物１００キログラムに対し、純水６０グラムとプロピレンオキサイド０．５４リットルを添加して、９０℃で２時間脱塩素処理を行った後に８０℃にて真空乾燥を行い、ポリプロピレンパウダーを得た。得られた上記ポリプロピレンは実施例１と同様の方法にてペレット化して測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。結果を表１に記載した。

［実施例４］

本重合を以下のように変えた以外は、実施例１と同様の方法により微多孔

フィルムを得た。

（３）本重合

内容量１０００Ｌの攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを１３２ｋｇ／時間、上記触媒スラリーを遷移金属触媒成分として１．４ｇ／時間、トリエチルアルミニウム８．４ｍＬ／時間、ジシクロペンチルジメトキシシラン１６．２ｍＬ／時間を連続的に供給し、水素を気相部の水素濃度が２．９ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７４℃、圧力３．２ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0126] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを２９ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が２．５ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７１℃、圧力３．１ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0127] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを２３ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が２．０ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６９℃、圧力３．１ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0128] 得られたスラリーは失活後、液体プロピレンによる洗浄槽に送液し、ポリプロピレンパウダーを洗浄した。得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン重合体は、コニカル乾燥機に導入して、８０℃で真空乾燥を行った。次いで生成物１００キログラムに対し、純水６０グラムとプロピレンオキサイド０．５４リットルを添加して、９０℃で２時間脱塩素処理を行った後に８０℃にて真空乾燥を行い、ポリプロピレンパウダーを得た。得られた上記ポリプロピレンは実施例１と同様の方法にてペレット化して測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。その結果を表１に記載した。

［比較例１］

特開平９－５２９１７号公報の実施例２に従い、以下の方法にてプロピレン樹脂のサンプルの作成を行った。

（触媒の調製）

無水塩化マグネシウム３００グラム、灯油１．６リットル、２－エチルヘキシルアルコール１．５リットルを１４０℃で３時間加熱して均一溶液とした。この溶液に無水フタル酸７０グラムを添加し、１３０℃で１時間攪拌して溶解した後、室温まで冷却した。さらに上記の溶液を－２０℃に冷却した四塩化チタン８．５リットル中にゆっくり滴下した。滴下終了後１１０℃まで昇温し、フタル酸ジイソブチル２１５ミリリットルを加え、さらに２時間攪拌した。熱時ろ過により固体を分離し、得られた固体を再度四塩化チタン１０リットル中に懸濁させ、再び１１０℃で２時間攪拌した。熱時ろ過により固体を分離し、得られた固体をｎ－ヘプタンで、洗浄液にチタンが実質上検出されなくなるまで洗浄した。得られた固体触媒成分はチタン２．２ｗｔ％、フタル酸ジイソブチル１１．０ｗｔ％を含有していた。

（重合）

内容積７０リットルの充分に乾燥し、窒素で置換したオートクレーブを準備し、トリエチルアルミニウム２ミリリットルをヘプタン１０００ミリリットルで希釈した混合物、ジシクロヘキシルジメトキシシラン０．８ミリリットル、上記固体触媒成分１５０ミリグラムを加え、プロピレン２０ｋｇ、水素１７Ｎリットルを加え、７０℃で２時間重合した。重合後未反応のプロピレンをデカンテーションにより分離し、重合生成物を液化プロピレンで３回洗浄した。次いで、生成物に水０．２グラムとプロピレンオキサイド１０ミリリットルを添加して、さらに９０℃で１５分間処理し、減圧下で５分間乾燥した。このプロピレンオキサイドによる処理を３回繰り返し、生成ポリマーを取り出して秤量したところ９．１０ｋｇのポリプロピレンが得られた。

[0129] 得られた上記ポリプロピレンは実施例１と同様の方法にてペレット化して測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。結果を表１に記載した。Ｍｗ／Ｍｎ、Ｍｚ／Ｍｗの値が下限値よりも小さいため、微多孔フィルムを成形することはできなかった。

［比較例２］

実施例１の（３）で得られたポリプロピレンパウダーに分子量分布を狭く調製するために過酸化物（化薬アクゾ社製パーカドックス１４）を40ｐｐｍ加え、共に２３０℃で溶融し、（株）ジーエムエンジニアリング製ＧＭＺ５０－３２（Ｌ／Ｄ＝３２）単軸押出機でペレット化して測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。結果を表１に記載した。

[0130] Ｍｚ／Ｍｗの値が下限値よりも小さいため、通気性が悪い微多孔フィルムとなり、微多孔フィルムが成形できる条件の範囲も狭くなった。

［比較例３］

本重合を以下のように変えた以外は、実施例１と同様の方法により微多孔フィルムを得た。

[0131] （３）本重合

内容量１０００Ｌの攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを１３０ｋｇ／時間、上記触媒スラリーを遷移金属触媒成分として１．３ｇ／時間、トリエチルアルミニウム８．４ｍＬ／時間、ジノルマルプロピルジメトキシシラン０．８ｍＬ／時間を連続的に供給し、水素を気相部の水素濃度が０．７８ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７４℃、圧力３．１ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0132] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを３４ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が０．６４ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度７１℃、圧力３．０ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0133] 得られたスラリーは内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを２０ｋｇ／時間、水素を気相部の水素濃度が０．４９ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６９℃、圧力３．０ＭＰａ／Ｇで重合を行った。

[0134] 得られたスラリーは失活後、液体プロピレンによる洗浄槽に送液し、ポリプロピレンパウダーを洗浄した。得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。得られたプロピレン重合体は、コニカル乾燥

機に導入して、８０℃で真空乾燥を行った。次いで生成物１００キログラムに対し、純水６０グラムとプロピレンオキサイド０．５４リットルを添加して、９０℃で２時間脱塩素処理を行った後に８０℃にて真空乾燥を行い、ポリプロピレンパウダーを得た。得られた上記ポリプロピレンは実施例１と同様の方法にてペレット化して測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。結果を表１に記載した。ｍｍｍｍの値が下限値よりも小さいため、通気性が悪い微多孔フィルムとなり、微多孔フィルムが成形できる条件の範囲も狭くなった。

［比較例４］

国際公開番号ＷＯ２０１０／０７９７９９号公報の合成例１に従い、以下の方法にてプロピレン樹脂のサンプル（ＰＰ１）の作成を行った。

（プロピレン単独重合体（ＰＰ１）の合成）

（１）予備重合

内容積０．５リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタンを４００ミリリットル、トリエチルアルミニウム１８ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン３．７ミリモル、固体状チタン触媒成分（三井化学（株）社製ＴＫ２００触媒）４ｇを加えた。内温を２０℃で攪拌しながらプロピレンを導入した。１時間後、攪拌を停止し結果的に固体触媒１ｇ当たり２．０ｇのプロピレンが重合した予備重合触媒成分を得た。

（２）プロピレン重合内容積６リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを充分乾燥し、窒素置換の後、脱水処理したヘプタン６リットル、トリエチルアルミニウム６ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン１．２ミリモルを加えた。系内の窒素をプロピレンで置換した後に、攪拌しながらプロピレンを導入した。

[0135] 内温８０℃、プロピレン圧力０．８ＭＰａ－Ｇに系内が安定した後、上記予備重合触媒成分をＴｉ原子換算で０．４６ミリモル含んだヘプタンスラリー１００ミリリットルを加え、プロピレンを連続的に供給しながら８０℃で

４時間重合を行った。重合終了後、降温、脱圧し、次に１００ミリリットルのブタノールを添加して８５℃で１時間脱灰処理を行った。その後、再び降温し内容物全量をフィルター付きろ過槽へ移し固液分離した。更に、ヘプタン４リットルおよび蒸留水２リットルを加え７０℃で洗浄し固液分離した。その後、真空乾燥を４時間することによってプロピレン重合体３２００ｇを得た。

（プロピレン単独重合体（ＰＰ２）の調整）

比較例１で使用したポリプロピレンパウダーに過酸化物（化薬アクゾ社製パーカドックス１４）を1500ppm加え、実施例１で使用した押出機にてペレタイズを行い、MFR=250のプロピレン単独重合体（ＰＰ２）を得た。

[0136] 得られたＰＰ１とＰＰ２を２３ｗｔ％／７７ｗｔ％の割合でドライブレンドし、実施例１と同様の方法にて添加剤の配合、ペレタイズを行い測定試料とし、物性評価、微多孔フィルムの成形を行った。結果を表１に記載した。

[0137] Ｍｗ／Ｍｎの値が上限値よりも大きいため、フィルム厚みのバラツキが大きく、さらにブレンド体であるためＦＥやゲルが多数存在する原反フィルムになったため、微多孔フィルムの通気性が悪くなり、成形できる条件の範囲も狭くなった。実施例ならびに比較例の評価結果を表１に示す。

[0138] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
MFR(g/10min)	4.5	2.0	3.4	4.7	4.3	6.6	2.3	3.0
Mw	528000	658000	580000	508000	500000	460000	627000	782000
Mw/Mn	10.4	9.6	9.8	9.8	6.9	9.5	9.6	18.3
Mz/Mw	4.7	4.2	5.4	4.6	3.5	3.7	4.1	7.9
超高分子量成分量(%)	0.7	0.6	0.5	0.4	0	0.1	0.4	2.3
mmmm	0.972	0.974	0.964	0.978	0.980	0.972	0.950	0.970
含有Cl量(ppm)	2	1	2	2	1	1	2	1
CXS(%)	2	2	2	2	2	2	3	2
成形条件範囲	◎	◎	◎	◎	× 成形不可	△	△	△ ゲル多数
ｶﾞｰﾚ通気度(秒/100ml)	220	200	250	230	－ データ無	1200	600	1300
突刺強度(N)	3.5	4.0	3.8	3.5	－ データ無	3.0	3.2	3.0

請求の範囲

［請求項1］　下記要件（１）～（２）を満たすことを特徴とする、微多孔フィルム用ポリプロピレン。

（１）ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による重量平均分子量（Ｍｗ）値が１００，０００以上８００，０００未満であり、重量平均分子量を数平均分子量で除した値（Ｍｗ/Ｍｎ）が７．０より大きく１２．０以下であり、かつＺ平均分子量を重量平均分子量で除した値（Ｍｚ／Ｍｗ）が３．８以上９．０以下である。

（２）^{13}Ｃ－ＮＭＲ（核磁気共鳴法）で測定したメソペンタッド分率が９５．５％以上である。

［請求項2］　下記要件（３）を満たすことを特徴とする、請求項１に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレン。

（３）含有Ｃｌ量が５．０ｐｐｍ以下である。

［請求項3］　下記要件(４)を満たすことを特徴とする、請求項１または２に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレン。

（４）２３℃におけるキシレン可溶部量（ＣＸＳ）が５．０％以下である。

［請求項4］　分子量７００万以上のポリプロピレンを０．３％以上１．５％以下含有すること特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレン。

［請求項5］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む微多孔フィルム。

［請求項6］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含むセパレーター。

［請求項7］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む濾過フィルム。

［請求項8］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む分離膜。

［請求項9］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含む電池に用いられることを特徴とするセパレーター。

［請求項10］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンを含むコンデンサーに用いられることを特徴とするセパレーター。

［請求項11］　リチウムイオン二次電池に用いられることを特徴とする、請求項９に記載のセパレーター。

［請求項12］　医療用途に用いられることを特徴とする請求項７に記載の濾過フィルム。

［請求項13］　医薬用途に用いられることを特徴とする請求項８に記載の分離膜。

［請求項14］　請求項１～４のいずれか一項に記載の微多孔フィルム用ポリプロピレンの原反フィルムを作製し、作製した原反フィルムを０℃以上１００℃未満の温度で延伸する冷延伸工程を経て、前記冷延伸されたフィルムを、１００℃以上１７０℃未満の温度で延伸する温延伸工程にて微多孔フィルムを製造する方法。