

發明專利說明書

PD1072740(11)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96128221'

※申請日期：96.8.1

※IPC 分類：C08L 23/06, (2006.01)
23/12, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚烯烴組成物、其製法、及由它製得之電池隔離材

POLYOLEFIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION METHOD, AND A BATTERY

SEPARATOR MADE THEREFROM

C08J 9/00, (2006.01)
H01M 7/16, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

東燃化學股份有限公司(東燃化学株式会社)

TONEN CHEMICAL CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

D.L. 修士樂

D.L. SCHUESSLER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區港南 1 丁目 8 番 15 號

8-15, Kohnan 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文) ID：

1. 瀧田耕太郎(滝田耕太郎)/TAKITA, KOTARO

2. 菊地慎太郎/KIKUCHI, SHINTARO

國籍：(中文/英文)

1.~2. 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/8/1 特願 2006-210307

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術區域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種聚烯烴組成物。此聚烯烴組成物可為聚烯烴膜之形式，其具有適當地均衡之透過性、機械強度、熱收縮抗性、熔化性質、電解溶液吸收性、及壓縮抗性。本發明亦關於一種用於製造此聚烯烴膜之方法、一種由此聚烯烴膜形成之電池隔離材、一種包括此隔離材之電池、及一種使用此電池之方法。

【先前技術】

微多孔聚烯烴膜可作為用於一次電池及二次電池（如鋰離子二次電池、鋰聚合物二次電池、鎳-氫二次電池、鎳-鎘二次電池、鎳-鋅二次電池、銀-鋅二次電池等）之隔離材。在將微多孔聚烯烴膜作為電池隔離材（特別是鋰離子電池隔離材）時，膜性能顯著地影響電池之性質、生產力及安全性。因而微多孔聚烯烴膜應具有適當地均衡之透過性、機械強度、尺寸安定性、停機性質、熔化性質等。名詞「均衡」表示將這些特性之一最適化不造成其他之顯著降解。如所已知，其希望電池具有相當低之停機溫度及相當高之停機熔化溫度以改良電池安全性，特別是在操作條件下暴露於高溫之電池。其希望隔離材透過性高，因為如此通常造成高電池容量。其希望為具高機械強度之隔離材以改良電池組合及製造，而且改良耐久性。

現已提議將材料組成物、拉伸條件、熱處理條件等最適化以改良微多孔聚烯烴膜之性質。例如 JP6-240036A 號

專利揭示一種具有改良孔徑及相對的尖銳之孔徑分布之微多孔聚烯烴膜。此膜係由含 1 質量%或以上重量平均分子量 (“Mw”) 為 7×10^5 或以上之超高分子量聚乙烯的聚乙烯樹脂製造，此聚乙烯樹脂具有 10 至 300 之分子量分布（重量平均分子量/數量平均分子量），而且此微多孔聚烯烴膜具有 35 至 95% 之孔隙度、0.05 至 0.2 微米之平均穿透孔度、0.2 公斤或更大之破裂強度（15 毫米寬）、及 1.5 或以下之孔度分布（最大孔度/平均穿透孔度）。

WO 2000/20492 號專利揭示一種具有改良透過性之微多孔聚烯烴膜。此膜含由 Mw 為 5×10^5 或以上之聚乙烯或含此聚乙烯之組成物製成之細纖維。此微多孔聚烯烴膜具有 0.05 至 5 微米之平均孔度，而且在機械及橫向橫切面中相對膜表面為 80 至 100° 之 θ 角的薄層之百分比為 40% 或以上。

通常本質上由聚乙烯組成（即其僅含聚乙烯而無顯著存在之其他物種）之微多孔聚烯烴膜具有相對的低熔化溫度。因而已提議提供由聚乙烯與聚丙烯之混合樹脂製成之微多孔聚烯烴膜，及具有聚乙烯層與聚丙烯層之多層微多孔聚烯烴膜，以增加熔化溫度。

WO 2005/113657 號專利揭示一種具有習知停機性質、熔化性質、尺寸安定性、及高溫強度之微多孔聚烯烴膜。此膜係使用一種聚烯烴組成物製成，其包括 (a) 一種含 8 至 60 質量%分子量為 10,000 或以下之成分，Mw/Mn 比例為 11 至 100（其中 Mn 為聚乙烯樹脂之數量平均分子量）

，及黏度平均分子量(“M_v”)爲 100,000 至 1,000,000 的聚乙
烯樹脂，及(b)聚丙烯。此膜具有 20 至 95%之孔隙度及在
100℃ 爲 10%或更小之熱收縮比例。此微多孔聚烯烴膜係藉
由擠壓前述聚烯烴與膜形成溶劑之熔化摻合物通過模，拉
伸藉冷卻而得之膠狀片，去除膜形成溶劑，及將片退火而
製造。

WO 2004/089627 號專利揭示一種由聚乙烯與聚丙烯
製成之微多孔聚烯烴膜，其包括二或更多層，至少一表面
層中之聚丙烯含量爲超過 50%至 95 質量%或更小，而且全
部膜中之聚乙烯含量爲 50 至 95 質量%。此膜具有相對的
高透過性與高溫強度，及相對的低停機溫度與相對的高短
路溫度。

JP7-216118A 號專利揭示一種之電池隔離材，其由包
括聚乙烯與聚丙烯作爲必要成分，而且具有聚乙烯含量各
不同之二微多孔層的多孔薄膜形成。聚乙烯含量在一微多
孔層中爲 0 至 20 重量%，在另一微多孔層中爲 21 至 60 重
量%，而且在全部薄膜中爲 2 至 40 重量%。此電池隔離材
具有相當高之開始停機溫度及機械強度。

關於隔離材之性質，其已揭示不僅透過性、機械強度
、尺寸安定性、停機性質、與熔化性質，關於電池生產力
特性之性質（如電解溶液吸收性）及電池循環力特性（如
壓縮抗性）亦重要。特別地，鋰離子電池用電極可依鋰之
入侵及離開而膨脹及收縮，而且電池容量增加可導致膨脹
比例變大。因爲在電極膨脹時隔離材遭壓縮，其需要壓縮

仍不太降低（若有）電解溶液保留性之隔離材。然而在提供孔度較大之隔離材以達成改良之電解溶液吸收性時，隔離材之壓縮抗性降低。揭示於 JP6-240036A、WO 2000/20492、WO 05/113657、WO 04/089627、及 JP7-216118A 號專利之電池隔離材具有不足之電解溶液吸收性/保留性特徵。因此其需要具有改良及均衡之透過性、機械強度、熱收縮抗性、熔化性質、電解溶液吸收性、及壓縮抗性的電池隔離材用微多孔聚烯烴膜。

【發明內容】

在一個具體實施例中，本發明關於一種具有改良之透過性、機械強度、熱收縮抗性、熔化性質、電解溶液吸收性、及壓縮抗性特性的多層、微多孔聚烯烴膜之發現。

在另一個具體實施例中，本發明關於一種用於製造此多層、微多孔聚烯烴膜之方法。

在另一個具體實施例中，本發明關於一種藉此多層、微多孔聚烯烴膜形成之電池隔離材。在另一個具體實施例中，本發明關於一種包括此隔離材之電池、及此電池之用途。因而在一個具體實施例中，此多層、微多孔聚烯烴膜包括二微多孔層，其中第一微多孔層包括第一微多孔層材料且第二微多孔層包括第二微多孔層材料。第一及第二微多孔層材料包括聚乙烯。

第一微多孔層材料包括以下之一：

- (a) 重量平均分子量為約 1×10^4 至約 5×10^5 之高密度聚乙烯（“HDPE”）；

- (b) 重量平均分子量為約 1×10^6 或以上之超高分子量聚乙烯 (“UHMWPE”) 與 HDPE, UHMWPE 之量按 UHMWPE 與 HDPE 之組合質量計為 7 質量 % 或以下;
- (c) HDPE 與聚丙烯, 聚丙烯之量按 HDPE 與聚丙烯之組合質量計為 25 質量 % 或以下; 或
- (d) 聚丙烯、UHMWPE 與 HDPE, 聚丙烯之量按 UHMWPE、HDPE 與聚丙烯之組合質量計為 25 質量 % 或以下, 而且 UHMWPE 之量按 UHMWPE 與 HDPE 之組合質量計為 7 質量 % 或以下。

第二微多孔層材料包括以下之一:

- (a) UHMWPE;
- (b) UHMWPE 與 HDPE, UHMWPE 之量按 UHMWPE 與 HDPE 之組合質量計為 8 質量 % 或以下;
- (c) HDPE 與聚丙烯, 聚丙烯之量按聚丙烯與 HDPE 之組合質量計為 25 質量 % 或以下; 或
- (d) UHMWPE、HDPE 與聚丙烯, 聚丙烯之量按 HDPE、UHMWPE 與聚丙烯之組合質量計為 25 質量 % 或以下, 而且 UHMWPE 之量按 UHMWPE 與 HDPE 之組合質量計為至少約 8 質量 %。

因此在一個具體實施例中, 本發明關於一種二層微多

孔聚烯烴膜，其包括：

- (a) 組成二層微多孔聚烯烴膜之第一微多孔層的第一微多孔層材料，第一層材料包括按第一微多孔層材料中聚乙烯總質量計為約 7 質量%或以下之 UHMWPE，其中第一層材料特徵為一種孔度分布（例如使用汞入侵細孔計而得）具有至少二峰之結構；及
- (b) 組成二層微多孔聚烯烴膜之第二微多孔層的第二微多孔層材料，第二微多孔層材料包括按第二微多孔層材料中聚乙烯總質量計為至少約 8 質量%之 UHMWPE。

在此具體實施例中，第一層（其亦可稱為第一微多孔層）組成膜之外表面且第二層（其亦可稱為第二微多孔層）組成膜之膜之第二外表面。例如第一層可為膜之上表面且第二層可為膜之下表面（膜係水平地定向）。視情況地，第一層接觸第二層。用於此及其他具體實施例之名詞「接觸」表示第一及第二層為平面內（即非沿邊緣）接觸。換言之，例如第一層之平面表面具有與第二層之平面表面的界面，此界面係位於膜內部。

在一個具體實施例中，微多孔聚烯烴膜包括三或更多層，其中第一與第三微多孔層組成膜之外（或「皮」）層且包括第一微多孔層材料。第二微多孔層組成位於第一與第三微多孔層間之第二微多孔層。視情況地，第二層接觸第一與第三微多孔層至少之一。第二微多孔層包括第二微

多孔層材料。第一與第二微多孔層材料可與以上二層膜所述相同。

因此在一個具體實施例中，本發明之多層、微多孔聚烯烴膜包括至少三層，其中

(a) 組成多層、微多孔聚烯烴膜之至少兩個表面的第一與第三微多孔層，第一與第三微多孔層包括第一聚乙烯，其中此聚乙烯包括按第一微多孔層材料中聚乙烯質量計為約 7 質量 % 或以下之 UHMWPE，其中第一層材料特徵為一種孔度分布曲線（例如使用汞入侵細孔計而得）具有至少二峰；及

(b) 組成位於第一與第三層間之至少一第二層的第二微多孔層，其中第二微多孔層包括第二微多孔層材料，其包括按第二微多孔層材料中聚乙烯總質量計為約 8 質量 % 或以上之 UHMWPE

。因而多層、微多孔聚烯烴膜之第一與第三層為包括，或由，或本質上由第一微多孔層材料組成之微多孔層。多層、微多孔聚烯烴膜之第二層為位於第一與第三層間之微多孔層。換言之，第二層組成多層、微多孔聚烯烴膜之「中間」或「中」或「內」層。第二層包括，或由，或本質上由第二微多孔層材料組成。在一個具體實施例中，此多層、微多孔聚烯烴膜進一步包括多中間層，中間層至少之一為第二層，其他中間層包括第一層材料及/或第二層材料

。視情況地，第一微多孔層與第三微多孔層（即包括第一層材料之層）具有約 0.02 微米至約 0.05 微米範圍之平均孔度，而且第二微多孔層具有約 0.005 至約 0.1 微米範圍之平均孔度。名詞「孔度」類似大致球形孔之「孔徑」。應了解，多層、微多孔聚烯烴膜之孔未必為球形，雖然在本發明之具體實施例中，為了測量例如孔度分布之目的，孔大約為球形。

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料（必然是多層、微多孔聚烯烴膜之至少第一層）包括具有在約 0.01 微米至約 0.08 微米範圍之孔度分布曲線中主峰的稠域，及具有至少一個在約 0.08 微米至約 1.5 微米範圍之次峰的粗域。在另一個具體實施例中，第一微多孔層材料在孔度分布曲線中包括具有在約大於 0.08 微米且小於 1.5 微米範圍之孔度分布曲線中主峰的稠域。稠域之孔體積（由主峰計算）對粗域之孔體積（由次峰計算）的比例並不重要，而且可為例如約 0.5 至約 49 之範圍。在一個其中多層微多孔聚烯烴膜為三層膜之具體實施例中，以第一微多孔層/第二微多孔層/第三微多孔層比例表示之厚度比例可為例如約 1/（0.015 至 0.95）/1，其中第一與第三層具有經標準化成 1 之厚度。

多層、微多孔聚烯烴膜具有適當地均衡之透過性、機械強度、熱收縮抗性、熔化性質、電解溶液吸收性、及壓縮抗性特性。

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜具有至

少約 3×10^2 奈米之表面粗度。表面粗度在此範圍內則微多孔聚烯烴膜在作為電池隔離材時具有與電解溶液之相當大接觸面積，其可導致相當高之電解溶液吸收性。

在另一個具體實施例中，本發明關於一種用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第一方法。此方法涉及製造第一聚烯烴溶液與第二聚烯烴溶液，然後擠壓第一與第二聚烯烴溶液通過至少一個模。第一聚烯烴溶液包括第一膜形成溶劑與第一聚烯烴組成物。第二聚烯烴溶液包括第二膜形成溶劑與第二聚烯烴組成物。第一與第二聚烯烴組成物含聚乙烯且通常由一或多種含例如聚乙烯、視情況地及聚丙烯與其他物種之樹脂製造。因而在一個具體實施例中，第一聚烯烴組成物係藉由組合 HDPE 與 UHMWPE 樹脂而製造，其中第一聚烯烴組成物含按第一聚烯烴組成物質量計為 7 質量 % 或以下之 UHMWPE。第二聚烯烴組成物係藉由組合 UHMWPE 樹脂、視情況地及 HDPE 樹脂而製造。第二聚烯烴組成物包括按第二聚烯烴組成物質量計為至少 8 質量 % 之 UHMWPE。用於第一聚烯烴組成物之 UHMWPE 樹脂及 HDPE 樹脂不必與用於第二聚烯烴組成物之 UHMWPE 樹脂及 HDPE 樹脂相同。

在一個具體實施例中，本發明關於一種用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第一方法，其包括步驟 (1) 組合（例如藉熔化摻合）第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2) 組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3) 擠壓（較佳為同時）第一與第

二聚烯烴溶液通過至少一個模而形成擠壓物，(4)將擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，(5)將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及(6)將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。如果需要，則在步驟(4)及(5)之間可進行選用拉伸步驟(7)及選用熱溶劑處理步驟(8)等。如果需要，則在步驟(6)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之選用步驟(9)、選用熱處理步驟(10)、使用游離輻射之選用交聯步驟(11)、及選用親水處理步驟(12)等。選用步驟之次序並不重要。

在另一個具體實施例中，本發明關於一種用於製造多層微多孔聚烯烴膜之第二方法。用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第二方法包括步驟(1)組合（例如藉熔化摻合）第一聚烯烴組成物與第一膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2)組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3)擠壓第一聚烯烴溶液通過第一模且擠壓第二溶液通過第二模，然後層合經擠壓之第一與第二聚烯烴溶液而形成多層擠壓物，(4)將多層擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，(5)將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及(6)將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。如果需要，則在步驟(4)及(5)之間可進行選用拉伸步驟(7)及選用熱溶劑處理步驟(8)等。如果需要，則在步驟(6)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之選用步驟(9)、選用熱處理步驟(10)、使用游離輻射之選用交聯步驟(11)、及選用親水處理步驟(12)等。

在另一個具體實施例中，本發明關於一種用於製造多層微多孔聚烯烴膜之第三方法。用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第三方法包括步驟(1)組合（例如藉熔化摻合）第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2)組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3)擠壓第一聚烯烴溶液通過至少一個第一模以形成至少一第一擠壓物，(4)擠壓第二聚烯烴溶液通過至少一個第二模以形成至少一第二擠壓物，(5)將第一與第二擠壓物冷卻而形成至少一片第一膠狀片與至少一片第二膠狀片，(6)層合第一與第二膠狀片而形成多層、膠狀片，(7)將膜形成溶劑自所得多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及(8)將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。如果需要，則在步驟(5)及(6)之間或在步驟(6)及(7)之間可進行選用拉伸步驟(9)及選用熱溶劑處理步驟(10)等。如果需要，則在步驟(8)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之選用步驟(11)、選用熱處理步驟(12)、使用游離輻射之選用交聯步驟(13)、及選用親水處理步驟(14)等。

第三製法與第二製法間之主要差別為層合及冷卻步驟之次序。在第二製法中，層合第一與第二聚烯烴溶液係在冷卻步驟前進行。在第三製法中，第一與第二聚烯烴溶液係在層合步驟前冷卻。

在另一個具體實施例中，本發明關於一種用於製造多層微多孔聚烯烴膜之第四方法。用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第四方法包括步驟(1)組合（例如藉熔化摻合）第

一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2)組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3)擠壓第一聚烯烴溶液通過至少一個第一模以形成至少一第一擠壓物，(4)擠壓第二聚烯烴溶液通過至少一個第二模以形成至少一第二擠壓物，(5)將第一與第二擠壓物冷卻而形成至少一片第一膠狀片與至少一片第二膠狀片，(6)將第一與第二膜形成溶劑自第一與第二膠狀片去除而形成已去除溶劑之第一與第二膠狀片，(7)將已去除溶劑之第一與第二膠狀片乾燥而形成至少一片第一聚烯烴膜與至少一片第二聚烯烴膜，及(8)層合第一與第二微多孔聚烯烴膜而形成多層、微多孔聚烯烴膜。

如果需要，則在步驟(5)及(6)之間可進行選用拉伸步驟(9)、熱溶劑處理步驟(10)等。如果需要，則在步驟(7)及(8)之間可進行拉伸步驟(11)、熱處理步驟(12)等。如果需要，則在步驟(8)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之步驟(13)、熱處理步驟(14)、使用游離輻射之選用交聯步驟(15)、親水處理步驟(16)等。

【實施方式】

[1]多層微多孔聚烯烴膜之組成物

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜包括二層。第一層（例如膜之頂或上層）包括第一微多孔層材料，而且第二層（例如膜之底或下層）包括第二微多孔層材料。例如在由上於大約垂直膜之橫向及機械（縱向）方向之軸觀看時，膜可具有平面頂層，底平面層則被頂層阻擋

而無法觀看。在另一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜包括三或更多層，其中外層（亦稱為「表面」或「皮」層）包括第一微多孔層材料，而且至少一中間層包括第二微多孔層材料。在一個其中多層、微多孔聚烯烴膜包括二層之相關具體實施例中，第一層本質上由（或由）第一微多孔層材料組成，而且第二層本質上由（或由）第二微多孔層材料組成。在一個其中多層、微多孔聚烯烴膜包括三或更多層之相關具體實施例中，外層本質上由（或由）第一微多孔層材料組成，而且至少一中間層本質上由（或由）第二微多孔層材料組成。

第一及第二微多孔層材料含聚乙烯。以下詳述第一及第二微多孔層材料。

A. 第一微多孔層材料

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料包括以下之一：

- (i) M_w 小於 1×10^6 之第一聚乙烯；
- (ii) M_w 為至少約 1×10^6 之第一聚乙烯與第二聚乙烯，其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；
- (iii) 第一聚乙烯與第一聚丙烯，其中聚丙烯之量的範圍按第一聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%；或
- (iv) 第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯，其中第一聚丙烯係以按第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯

烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在，及其中第二聚乙炔係以按第一與第二聚乙炔之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在。

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料（必然是二層微多孔聚烯炔膜之第一層，及三層微多孔聚烯炔膜之第一與第三層）特徵為在孔度分布曲線中呈現具有在 0.01 微米至 0.08 微米範圍之主峰的相對稠域，及呈現至少一個在大於 0.08 微米至 1.5 微米或更小之範圍的次峰之相對粗域的孔度分布。稠域之孔體積（由主峰計算）對粗域之孔體積（由次峰計算）的比例並不重要，而且可為例如約 0.5 至約 49 之範圍。通常按機械及橫向方向觀看，稠域與粗域係在第一微多孔層之任何橫切面中不規則地交織形成混成結構。

第一微多孔層材料可含第二聚乙炔。只要其按第一微多孔層材料質量計不超過約 7 質量%，則第二聚乙炔在第一微多孔層材料中之量並不重要。在第二聚乙炔（存在時）於第一微多孔層材料中之量超過 7 質量%時，其較難以製造呈現混成結構之第一微多孔層材料。

第一微多孔層材料中聚烯炔之 M_w 並不重要，而且可為例如約 1×10^6 或以下。在一個具體實施例中，第一微多孔層材料中聚烯炔之 M_w 範圍為約 1×10^5 至約 1×10^6 ，或約 2×10^5 至約 1×10^6 。在第一層材料中聚烯炔之 M_w 超過 1×10^6 時，其較難以製造呈現混成結構之第一微多孔層材料。在第一層材料中聚烯炔之 M_w 小於 1×10^5 時，其較難以製造

在拉伸期間不斷裂或撕裂之多層、微多孔聚烯烴膜。

在第一層材料含聚丙烯時，聚丙烯之量按 100 質量 % 之第一微多孔層材料計可為例如約 25 質量 % 或以下，或約 2 質量 % 至約 15 質量 % 之範圍，或約 3 質量 % 至約 10 質量 % 之範圍。

B. 第二微多孔層材料

在一個具體實施例中，第二微多孔層材料包括以下之一：

- (i) M_w 為至少約 1×10^6 之第四聚乙炔；
- (ii) M_w 為小於 1×10^6 之第三聚乙炔與第四聚乙炔，其中第四聚乙炔係以按第三與第四聚乙炔之組合質量計不超過約 8 質量 % 之量存在；
- (iii) 第四聚乙炔與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯係以按第四聚乙炔與第二聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量 % 之量存在；或
- (iv) 第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯係以按第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量 % 之量存在，及第四聚乙炔係以按第三與第四聚乙炔之組合質量計不超過約 8 質量 % 之量存在。

在一個具體實施例中，第二聚乙炔在第二微多孔層材料中之量按 100 質量 % 之第二微多孔層材料中聚乙炔總量計為至少約 8 質量 %。在此量小於 8 質量 % 時，其較難以製造相當堅固之多層、微多孔聚烯烴膜。此量並不重要（只

要其為至少約 8%)，而且可為例如至少 20 質量%，或至少約 25 質量%。

在一個其中第二微多孔層材料包括聚乙烯與聚丙烯之具體實施例中，聚丙烯之量按 100 質量%之第二微多孔層材料計可為例如約 25 質量%或更小。在此量超過 25 質量%時，其較難以製造相當堅固之多層、微多孔聚烯烴膜。視情況地，聚丙烯在第二微多孔層材料中之量範圍為例如約 2%至約 15 質量%，或約 3%至約 10 質量%。

C. 第一聚乙烯

在一個具體實施例中，第一聚乙烯為一種 M_w 範圍為約 1×10^4 至約 5×10^5 之聚乙烯。例如第一聚乙烯可為高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、或線形低密度聚乙烯之一或多種。雖然並不重要，高密度聚乙烯之 M_w 範圍可為例如約 1×10^5 至約 5×10^5 ，或約 2×10^5 至約 4×10^5 。在一個具體實施例中，第一聚乙烯為 (i) 乙烯同元聚合物或 (ii) 乙烯與一般相較於乙烯量為相對少量之第三 α -烯烴（如丙烯、丁烯-1、己烯-1 等）的共聚物至少之一。此共聚物可使用單位置觸媒製造。

D. 第二聚乙烯

第二聚乙烯為一種 M_w 為至少約 1×10^6 之聚乙烯。在一個具體實施例中，第二聚乙烯為 (i) 乙烯同元聚合物或 (ii) 乙烯與一般以相較於乙烯量為相對少量存在之第四 α -烯烴的共聚物至少之一。第四 α -烯烴可為例如丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲

基丙烯酸甲酯、或苯乙烯之一或多種。雖然並不重要，第二聚乙烯之 M_w 範圍可為約 1×10^6 至約 15×10^6 ，或約 1×10^6 至約 5×10^6 ，或約 1×10^6 至約 3×10^6 。

E. 第三聚乙烯

在一個具體實施例中，第三聚乙烯為一種 M_w 範圍為約 1×10^4 至約 5×10^5 之聚乙烯。例如第三聚乙烯可為高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、或線形低密度聚乙烯之一或多種。雖然並不重要，高密度聚乙烯之 M_w 範圍可為例如約 1×10^5 至約 5×10^5 ，或約 2×10^5 至約 4×10^5 。在一個具體實施例中，第三聚乙烯為 (i) 乙烯同元聚合物或 (ii) 乙烯與一般相較於乙烯量為相對少量之第三 α -烯烴（如丙烯、丁烯-1、己烯-1 等）的共聚物至少之一。此共聚物可使用單位置觸媒製造。第三聚乙烯可與第一聚乙烯相同，但是其並非必要。

F. 第四聚乙烯

第四聚乙烯為一種 M_w 為至少約 1×10^6 之聚乙烯。在一個具體實施例中，第四聚乙烯為 (i) 乙烯同元聚合物或 (ii) 乙烯與一般以相較於乙烯量為相對少量存在之第四 α -烯烴的共聚物至少之一。第四 α -烯烴可為例如丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、或苯乙烯之一或多種。雖然並不重要，第四聚乙烯之 M_w 範圍可為約 1×10^6 至約 15×10^6 ，或約 1×10^6 至約 5×10^6 ，或約 1×10^6 至約 3×10^6 。第四聚乙烯可與第二聚乙烯相同，但是其並非必要。

G. 第一聚丙烯

第一微多孔層材料可視情況地包括第一聚丙烯。聚丙烯可為例如 (i) 丙烯同元聚合物或 (ii) 丙烯與第五烯烴之共聚物之一或多種。共聚物可為無規或嵌段共聚物。第五烯烴可為例如一或多種 α -烯烴，如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、與苯乙烯等；與二烯烴，如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。第五烯烴在共聚物中之量較佳為不負面地影響多層微多孔膜之性質（如耐熱性、壓縮抗性、熱收縮抗性等）的範圍。例如第五烯烴之量按 100 莫耳 % 之全部共聚物計可小於 10 莫耳 %。

H. 第二聚丙烯

第二微多孔層材料可視情況地包括第二聚丙烯。聚丙烯可為例如 (i) 丙烯同元聚合物或 (ii) 丙烯與第五烯烴之共聚物之一或多種。共聚物可為無規或嵌段共聚物。第五烯烴可為例如一或多種 α -烯烴，如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、與苯乙烯等；及二烯烴，如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。第五烯烴在共聚物中之量較佳為不負面地影響多層微多孔膜之性質（如耐熱性、壓縮抗性、熱收縮抗性等）的範圍。例如第五烯烴之量按 100 莫耳 % 之全部共聚物計可小於 10 莫耳 %。第二聚丙烯可與第一聚丙烯相同，但是其並非必要。

I. 第七聚烯烴

除了第一、第二、第三、與第四聚乙烯、及第一與第二聚丙烯，各第一與第二層材料可視情況地含一或多種額外聚烯烴，以第七聚烯烴表示，其可為例如聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、與乙烯- α -烯烴共聚物（除了乙烯-丙烯共聚物）。在一個其中存在第七聚烯烴之具體實施例中，第七聚烯烴可例如具有約 1×10^4 至約 4×10^6 範圍之 M_w 。除了或第七聚烯烴之外，第一與第二微多孔層材料可進一步包括聚乙烯蠟，例如 M_w 為約 1×10^3 至約 1×10^4 之範圍者。在使用時，這些物種之量應以少於造成多層、微多孔膜之所需性質（例如熔化、停機）退化之量存在。在第七聚烯烴為聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、與聚苯乙烯之一或多種時，第七聚烯烴未必為同元聚合物，但是可為含其他 α -烯烴之共聚物。

[2]用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之材料的組成物

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料係由第一聚烯烴溶液製造。第一聚烯烴溶液包括第一聚烯烴組成物與第一膜形成溶劑。第一聚烯烴組成物係由第一樹脂製造。類似地，第二聚烯烴溶液包括第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑。第二聚烯烴組成物係由第二樹脂製造。其在以下詳述。

A. 第一聚烯烴組成物

第一聚烯烴組成物係由至少一種聚乙烯製造，例如一

或多種聚乙炔樹脂之形式。在一個具體實施例中，第一聚乙炔烴組成物可由第一樹脂製造，其可為樹脂之混合物。例如第一聚乙炔烴組成物係由第一樹脂製成，其中第一樹脂包括僅聚乙炔之樹脂、或聚乙炔與聚丙烯之樹脂。第一聚乙炔烴組成物可藉習知方法製造，例如藉由乾燥混合或熔化摻合樹脂。

1. 第一樹脂

第一樹脂可為樹脂之混合物。在一個具體實施例中，第一樹脂係選自以下之樹脂：

- (a) M_w 小於 1×10^6 之第一聚乙炔；
- (b) M_w 為至少約 1×10^6 之第一聚乙炔與第二聚乙炔，其中第二聚乙炔係以按第一與第二聚乙炔之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；
- (c) 第一聚乙炔與第一聚丙烯，其中聚丙烯之量的範圍按第一聚乙炔與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%；或
- (d) 第一聚乙炔、第二聚乙炔與第一聚丙烯，其中第一聚丙烯係以按第一聚乙炔、第二聚乙炔與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在，及其中第二聚乙炔係以按第一與第二聚乙炔之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在。

在一個具體實施例中，第一樹脂僅含聚乙炔。換言之，在一個具體實施例中，第一樹脂本質上由聚乙炔或由聚乙炔組成。

(1)用於製造第一聚烯烴組成物之聚乙烯樹脂

在一個具體實施例中，第一樹脂中之第一及第二聚乙烯通常與以上[1]所述之第一及第二聚乙烯相同。第二聚乙烯係以按第一樹脂中之聚乙烯總量計不超過約 7 質量%之量存在於第一樹脂中。在第二聚乙烯於第一樹脂中之量超過 7 質量%時，其較難以製造在第一微多孔層材料中呈現混成結構之多層微多孔聚烯烴膜。第二聚乙烯之量較佳為 5 質量%或更小，或 3 質量%或更小。第一樹脂其餘可為例例如第一聚乙烯及/或第一聚丙烯之樹脂。

第一樹脂中聚乙烯之 M_w 並不重要，而且可為例例如約 1×10^6 或更小，或約 1×10^5 至約 1×10^6 ，或約 2×10^5 至約 1×10^6 之範圍。在第一聚烯烴組成物中聚乙烯之 M_w 超過 1×10^6 時，其較難以製造具有特徵為混成結構之第一層材料的多層微多孔聚烯烴膜。在第一聚乙烯組成物之 M_w 小於 1×10^5 時，其較難以製造可拉伸而不斷裂或撕裂之多層微多孔聚烯烴膜。

(2)用於製造第一聚烯烴組成物之聚丙烯樹脂

在第一聚烯烴組成物係由聚乙烯之樹脂與聚丙烯之樹脂製造時，聚丙烯在第一聚烯烴組成物中之量通常按 100 質量%之第一聚烯烴組成物計不超過約 25 質量%。在聚丙烯之量超過約 25 質量%時，其較難以製造具充分機械強度之多層、微多孔聚烯烴膜。聚丙烯在第一聚烯烴組成物中之量可為例例如約 15 質量%或更小，或約 10 質量%或更小。

第一樹脂中聚丙烯之型式並不重要，而且可為丙烯同

元聚合物或丙烯與第三 α -烯烴及/或二烯烴之共聚物、或其混合物。例如在一個具體實施例中，聚丙烯為同元聚合物。在聚丙烯為共聚物時，共聚物可為無規或嵌段共聚物。第三烯烴不為丙烯且可為例如一或多種乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等，及二烯烴，如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。第三烯烴之量並不重要，而且可為不造成聚丙烯之所需性質（如耐熱性、壓縮抗性、熱收縮抗性）退化之範圍。在一個具體實施例中，第三烯烴之量按100莫耳%之聚丙烯共聚物計小於10莫耳%。

聚丙烯之 M_w 並不重要。在一個具體實施例中， M_w 範圍為約 1×10^4 至約 4×10^6 ，或約 3×10^5 至約 3×10^6 。聚丙烯之分子量分布(M_w/M_n)並不重要，而且可為例如約1.01至約100，或約1.1至約50之範圍。

B. 第二聚烯烴組成物

第二聚烯烴組成物係由至少一種聚乙烯（例如一或多種聚乙烯樹脂之形式）製造。在一個具體實施例中，第二聚烯烴組成物可由第二樹脂或樹脂之混合物製造。例如第二聚烯烴組成物係由第二樹脂製成，其中第二樹脂包括僅聚乙烯之樹脂、或聚乙烯與聚丙烯之樹脂。第二聚烯烴組成物可藉習知方法製造，例如藉由乾燥混合或熔化摻合樹脂。

1. 第二樹脂

如同第一樹脂，第二樹脂可為樹脂之混合物。在一個

具體實施例中，第二樹脂係選自以下之樹脂：

- (a) M_w 為至少約 1×10^6 之第四聚乙烯；
- (b) M_w 小於約 1×10^6 之第三聚乙烯與第四聚乙烯，其中第四聚乙烯係以按第三與第四聚乙烯之組合質量計為至少約 8 質量%之量存在；
- (c) 第四聚乙烯與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯係以按第四聚乙烯與第二聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在；或
- (d) 第三聚乙烯、第四聚乙烯與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯係以按第三聚乙烯、第四聚乙烯與第二聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在，及第四聚乙烯係以按第三與第四聚乙烯之組合質量計為至少約 8 質量%之量存在。

在一個具體實施例中，第二樹脂僅含聚乙烯。換言之，在一個具體實施例中，第二樹脂本質上由聚乙烯或由聚乙烯組成。

(1) 用於製造第二聚烯烴組成物之聚乙烯樹脂

在一個具體實施例中，第二樹脂中之第三及第四聚乙烯通常與以上 [1] 所述之第一及第二聚乙烯相同。在第四聚乙烯於第二樹脂中之量按第二樹脂質量計小於約 8 質量%時，其較難以製造相當堅固之多層微多孔聚烯烴膜。在一個具體實施例中，第四聚乙烯之量按第二樹脂質量計為例如至少約 20 質量%，或至少約 25 質量%。

在一個具體實施例中，第二樹脂僅含聚乙烯。換言之

，在一個具體實施例中，第二樹脂本質上由聚乙烯或由聚乙烯組成。

(2)用於製造第二聚烯烴組成物之聚丙烯樹脂

在第二聚烯烴組成物係由聚乙烯樹脂與聚丙烯樹脂製造時，聚丙烯在第二聚烯烴組成物中之量通常按 100 質量%之第二聚烯烴組成物計不超過約 25 質量%。在聚丙烯之量超過約 25 質量%時，其較難以製造具充分機械強度之多層、微多孔聚烯烴膜。聚丙烯在第二聚烯烴組成物中之量可為例如約 15 質量%或更小，或約 10 質量%或更小。

第二樹脂中聚丙烯之型式並不重要，而且可為丙烯同元聚合物或丙烯與第三 α -烯烴及/或二烯烴之共聚物、或其混合物。例如在一個具體實施例中，聚丙烯為同元聚合物。在聚丙烯為共聚物時，共聚物可為無規或嵌段共聚物。第三烯烴不為丙烯且可為例如一或多種乙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等，及二烯烴，如丁二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等。第三烯烴之量並不重要，而且可為不造成聚丙烯之所需性質（如耐熱性、壓縮抗性、熱收縮抗性）退化之範圍。在一個具體實施例中，第三烯烴之量按 100 莫耳%之聚丙烯共聚物計小於 10 莫耳%。

聚丙烯之 M_w 並不重要。在一個具體實施例中， M_w 範圍為約 1×10^4 至約 4×10^6 ，或約 3×10^5 至約 3×10^6 。聚丙烯之分子量分布 (M_w/M_n) 並不重要，而且可為例如約 1.01 至約 100，或約 1.1 至約 50 之範圍。

C. 聚乙 烯 在 第 一 及 第 二 聚 烯 烴 組 成 物 中 之 分 子 量 分 布
(M_w/M_n)

M_w/M_n 為 分 子 量 分 布 之 測 度；此 值 越 大 則 分 子 量 分 布 越 寬。第 一 聚 烯 烴 組 成 物 之 分 子 量 分 布 未 必 與 第 二 聚 烯 烴 組 成 物 之 分 子 量 分 布 相 同。雖 然 並 不 重 要，聚 乙 烯 在 第 一 聚 烯 烴 組 成 物、第 二 聚 烯 烴 組 成 物、或 兩 者 中 之 分 子 量 分 布 可 為 例 如 約 5 至 約 300，或 約 5 至 約 100，或 約 5 至 約 30 之 範 圍。在 M_w/M_n 小 於 約 5 時，其 難 以 擠 壓 聚 烯 烴 溶 液。另 一 方 面，在 M_w/M_n 超 過 300 時，其 難 以 製 造 具 充 分 機 械 強 度 之 多 層、微 多 孔 聚 烯 烴 膜。聚 乙 烯（同 元 聚 合 物 或 乙 烯- α -烯 烴 共 聚 物）之 M_w/M_n 可 藉 習 知 方 法 控 制，例 如 多 階 段 聚 合。多 階 段 聚 合 法 可 為 一 種 包 括 在 第 一 階 段 形 成 相 當 高 分 子 量 聚 合 物 成 分，及 在 第 二 階 段 形 成 相 當 低 分 子 量 聚 合 物 成 分 之 二 階 段 聚 合 法。在 第 一 及 / 或 第 二 聚 烯 烴 組 成 物 含 第 一 及 第 二 聚 乙 烯 時， M_w/M_n 越 大 則 存 在 於 第 一 聚 乙 烯 與 第 二 聚 乙 烯 間 之 M_w 差 越 大，反 之 亦 同。在 此 情 形，聚 乙 烯 組 成 物 之 M_w/M_n 可 藉 由 例 如 控 制 第 一 與 第 二 聚 乙 烯 之 相 對 分 子 量 及 混 合 比 例 而 控 制。

D. 其 他 成 分

除 了 以 上 成 分，第 一 及 第 二 聚 烯 烴 組 成 物 可 含 第 一 至 第 四 聚 乙 烯 及 第 一 與 第 二 聚 丙 烯 以 外 之 其 他 聚 烯 烴。例 如 第 一 及 第 二 聚 烯 烴 組 成 物 可 含 熔 點 或 玻 璃 轉 移 溫 度 (T_g) 為 170°C 或 更 高 之 其 他 聚 烯 烴 及 / 或 耐 熱 性 聚 合 物。此 物 種 在 聚 烯 烴 組 成 物 中 之 量 並 不 重 要，而 且 可 為 例 如 不 顯 著 地 退

化微多孔聚烯烴膜之所需性質的任何量。

(1) 其他聚烯烴

其他聚烯烴可爲一或多種(a)聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚4-甲基戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、與乙烯- α -烯烴共聚物，其各可具有 1×10^4 至 4×10^6 之 Mw，及/或(b)Mw 爲 1×10^3 至 1×10^4 之聚乙烯蠟。聚丁烯-1、聚戊烯-1、聚4-甲基戊烯-1、聚己烯-1、聚辛烯-1、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、與聚苯乙烯不限於同元聚合物，而是可爲含其他 α -烯烴之共聚物。

(2) 耐熱性樹脂

在使用時，耐熱性樹脂之型式並不重要。耐熱性樹脂可爲例如熔點爲 170°C 或更高之結晶樹脂，其可爲部份地結晶，及 Tg 爲 170°C 或更高之非晶樹脂。熔點及 Tg 可依照 JIS K7121 藉例如測定差式掃描熱度計(DSC)測定。耐熱性樹脂之指定實例包括聚酯，如聚對酞酸伸丁酯（熔點：約 160 至 230°C ）、聚對酞酸伸乙酯（熔點：約 250 至 270°C ）等，氟樹脂、聚醯胺（熔點：約 215 至 265°C ）、聚環芳硫醚、聚醯亞胺（Tg： 280°C 或更高）、聚醯胺醯亞胺（Tg： 280°C ）、聚醚砜（Tg： 223°C ）、聚醚醚酮（熔點： 334°C ）、聚碳酸酯（熔點： 220 至 240°C ）、乙酸纖維素（熔點： 220°C ）、三乙酸纖維素（熔點： 300°C ）、聚砜（Tg： 190°C ）、聚醚醯亞胺（熔點： 216°C ）等。

多層微多孔膜通常包括用於形成第一及第二聚烯烴組

成物之材料。少量清洗溶劑及/或膜形成溶劑亦可存在於膜中，其通常按微多孔聚烯烴膜重量計為小於 1 重量%之量。在聚烯烴處理期間可能發生少量分子量降解，但是其為可接受的。在一個具體實施例中，處理期間之分子量降解（若有）造成聚烯烴在第一或第二層材料中之 M_w/M_n 值與第一或第二聚烯烴組成物之 M_w/M_n 相差不大於約 10%，或不大於約 1%，或不大於約 0.1%。

[3]多層、微多孔聚烯烴膜之製法

在一個具體實施例中，微多孔聚烯烴膜為二層膜。在另一個具體實施例中，微多孔聚烯烴膜具有至少三層。為了簡潔，微多孔聚烯烴膜之製造主要關於二層及三層膜而說明，雖然熟悉此技藝者了解相同之技術可應用於具有至少四層之膜之製造。

在一個具體實施例中，三層微多孔聚烯烴膜包括組成微多孔聚烯烴膜之外層的第一與第三微多孔層、及位於（而且視情況地平面接觸）第一與第三層間之第二層。在一個具體實施例中，第一與第三層係由第一聚烯烴溶液製造且第二（或內）層係由第二聚烯烴溶液製造。

A. 第一製法

用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第一方法包括步驟（1）組合（例如藉熔化摻合）第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，（2）組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，（3）擠壓（較佳為同時）第一與第二聚烯烴溶液通過至少一個模而形成擠壓物

，(4)將擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，(5)將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及(6)將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。如果需要，則在步驟(4)及(5)之間可進行選用拉伸步驟(7)及選用熱溶劑處理步驟(8)等。如果需要，則在步驟(6)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之選用步驟(9)、選用熱處理步驟(10)、使用游離輻射之選用交聯步驟(11)、及選用親水處理步驟(12)等。選用步驟之次序並不重要。

步驟(1)第一聚烯烴溶液之製備

第一聚烯烴組成物包括上述聚烯烴樹脂，其可例如藉由乾燥混合或熔化摻合組合適當之膜形成溶劑而製造第一聚烯烴溶液。視情況地，第一聚烯烴溶液可含各種添加劑，如抗氧化劑、矽酸鹽細粉（孔形成材料）等之一或多種，只要其以不顯著地降解多層、微多孔聚烯烴膜之所需性質的濃度範圍使用。

第一膜形成溶劑較佳為在室溫為液體之溶劑。雖然不希望以任何理論或模型限制，據信使用液體溶劑形成第一聚烯烴溶液可以相當高之拉伸倍數進行膠狀片之拉伸。在一個具體實施例中，第一膜形成溶劑可為至少一種脂族、脂環或芳族烴，如壬烷、癸烷、十氫萘、對二甲苯、十一碳烷、十二碳烷、液體石蠟等；沸點類似以上烴之無機油蒸餾物；及在室溫為液體之酞酸酯，如酞酸二丁酯、酞酸二辛酯等。在一個其中希望得到具有安定液體溶劑含量之多層、膠狀片的具體實施例中，其可單獨或組合其他溶劑

使用非揮發性液體溶劑，如液體石蠟。視情況地，其可單獨或組合液體溶劑使用在熔化摻合狀態可與聚乙烯互溶但在室溫為固體之溶劑。此固體溶劑可包括例如硬脂醇、二十六醇、石蠟等。雖然並不重要，其在溶液不含液體溶劑時較難以均勻地拉伸膠狀片或生成膜。

液體溶劑之黏度並非重要之參數。例如液體溶劑在 25℃ 之黏度可為約 30 cSt 至約 500 cSt，或約 30 cSt 至約 200 cSt 之範圍。雖然其並非重要之參數，在 25℃ 黏度小於約 30 cSt 時較難以防止聚烯烴溶液起泡，其可導致摻合困難。另一方面，在黏度大於約 500 cSt 時，其較難以將液體溶劑自多層微多孔聚烯烴膜去除。

在一個具體實施例中，其在例如雙螺桿擠壓器或混合器中熔化摻合用於製造第一聚烯烴組成物之樹脂等。例如其可使用如雙螺桿擠壓器之習知擠壓器（或混合器或混合器-擠壓器）組合樹脂等形成第一聚烯烴組成物。膜形成溶劑可在方法中任何方便之處加入聚烯烴組成物（或者用於製造聚烯烴組成物之樹脂）。例如在一個其中熔化摻合第一聚烯烴組成物與第一膜形成溶劑之具體實施例中，溶劑可在(i)開始熔化摻合之前，(ii)熔化摻合第一聚烯烴組成物期間，或(iii)熔化摻合之後，例如在第二擠壓器或位於用於熔化摻合聚烯烴組成物之擠壓器區下游之擠壓器區中，藉由將第一膜形成溶劑供應至經熔化摻合或部份地熔化摻合聚烯烴組成物而加入聚烯烴組成物（或其成分）。

在使用熔化摻合時，熔化摻合溫度並不重要。例如第

一聚烯烴溶液之熔化摻合溫度可為較第一樹脂中聚乙炔之熔點 T_{m1} 高約 10°C 至較 T_{m1} 高約 120°C 之範圍。為了簡潔，此範圍可示為 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{m1}+120^{\circ}\text{C}$ 。在一個其中第一樹脂中聚乙炔具有約 130°C 至約 140°C 之熔點的具體實施例中，熔化摻合溫度 140°C 至約 250°C ，或約 170°C 至約 240°C 之範圍。

在將如雙螺桿擠壓器之擠壓器用於熔化摻合時，螺桿參數並不重要。例如螺桿可藉雙螺桿擠壓器中螺桿長度 L 對螺桿直徑 D 之比例 L/D 特徵化，其範圍可為例如約 20 至約 100，或約 35 至約 70。雖然此參數並不重要，在 L/D 小於約 20 時，熔化摻合較困難，及在 L/D 超過約 100 時，其可能需要較快之擠壓器速度以防止聚烯烴溶液在雙螺桿擠壓器之過量停留時間（其可導致不欲之分子量降解）。雖然其非重要參數，雙螺桿擠壓器之汽缸（或口徑）可具有例如約 40 毫米至約 100 毫米範圍之內徑。

第一聚烯烴組成物在第一聚烯烴溶液中之量並不重要。在一個具體實施例中，第一聚烯烴組成物在第一聚烯烴溶液中之量按聚烯烴溶液之重量計可為約 1 重量%至約 75 重量%，例如約 20 重量%至約 70 重量%之範圍。

在第一微多孔層材料需要混成結構時，在第一聚烯烴組成物在第一聚烯烴溶液中之量範圍為約 25 重量%至約 50 重量%時，在第一微多孔層材料中形成混成結構較不困難。視情況地，第一聚烯烴組成物在第一聚烯烴溶液中之量按第一聚烯烴溶液之重量計範圍為約 25 重量%至約 40 重

量 %。

雖然第一聚烯烴組成物在第一聚烯烴溶液中之量並不重要，在此量小於 1 重量 % 時，其較難以按可接受之有效速率製造多層微多孔聚烯烴膜。此外在此量小於 1 重量 % 時，其較難以在擠壓期間防止模出口處之膨脹或頸縮，如此較難以形成及支撐多層、膠狀片，其為在製法期間形成之膜的先質。另一方面，在第一聚烯烴組成物溶液之量大於約 75 重量 % 時，其較難以形成多層、膠狀片。

步驟 (2) 第二聚烯烴溶液之製備

第二聚烯烴溶液可藉用於製備第一聚烯烴溶液之相同方法製備。例如第二聚烯烴溶液可藉由熔化摻合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑而製備。第二膜形成溶劑可選自如第一膜形成溶劑之相同溶劑。雖然第二膜形成溶劑可（且通常為）無關第一膜形成溶劑而選擇，第二膜形成溶劑可與第一膜形成溶劑相同，而且可以如第一膜形成溶劑用於第一聚烯烴溶液之相對濃度使用。

第二聚烯烴組成物通常無關第一聚烯烴組成物而選擇。第二聚烯烴組成物係由第二樹脂製備。第二樹脂含第四聚乙烯之樹脂、及視情況地第三聚乙烯與第二聚丙烯之樹脂。由於第一及第二微多孔層材料通常不具有相同之組成物，用於製造第二聚烯烴組成物之樹脂（及其相對量）可以，且通常與用於製造第一聚烯烴組成物之樹脂（及相對量）不同。

雖然其非重要參數，第二聚烯烴溶液之熔化摻合條件可與用於製造第一聚烯烴組成物之條件不同在於第二聚烯

烴溶液之熔化摻合溫度可為大約第二樹脂中聚乙烯之熔點 $T_{m2}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{m2}+120^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

第二聚烯烴組成物在第二聚烯烴溶液中之量並不重要。在一個具體實施例中，第二聚烯烴組成物在第二聚烯烴溶液中之量按第二聚烯烴溶液之重量計可為約 1 重量%至約 75 重量%，例如約 20 重量%至約 70 重量%之範圍。

步驟(3) 擠壓

在一個具體實施例中，其將第一聚烯烴溶液由第一擠壓器進行至第一模且將第二聚烯烴溶液由第二擠壓器進行至第二模。其可由第一與第二模擠壓片形式（即橫向方向較厚度方向顯著較大之物體）之分層擠壓物。視情況地，其將第一及第二聚烯烴溶液自第一與第二模共擠壓（例如同時），由第一聚烯烴溶液形成之第一擠壓物層的平面表面接觸由第二聚烯烴溶液形成之第二擠壓物層的平面表面。擠壓物之平面表面可由擠壓物機械方向之第一向量與擠壓物橫向方向之第二向量界定。

在一個具體實施例中，其使用模複合體，其中模複合體包括第一及第二模，例如在第一模及第二模在含第一聚烯烴溶液之模複合體的區域與含第二聚烯烴溶液之模複合體的第二區域間共用共同分隔時。

在另一個具體實施例中，其使用多個模，各模連接用於使第一或第二聚烯烴溶液進行至模之擠壓器。例如在一個具體實施例中，含第一聚烯烴溶液之第一擠壓器連接第一模及第三模，而且含第二聚烯烴溶液之第二擠壓器連接

第二模。如先前具體實施例之情形，所得分層擠壓物可由第一、第二與第三模共擠壓（例如同時）形成包括由第一聚烯烴溶液製造，組成表面層（例如頂與底層）之第一與第三層；及組成位於兩個表面層之間且平面接觸之擠壓物中或中間層第二層的三層擠壓物，其中第二層係由第二聚烯烴溶液製造。

在任何先前具體實施例中，模擠壓可使用習知模擠壓設備進行。例如擠壓可藉平模或充氣模進行。在一個可用於多層膠狀片共擠壓之具體實施例中，其可使用多歧管擠壓，其中使第一及第二聚烯烴溶液在多層擠壓模中進行至分離歧管且在模唇入口處層合。在另一個此種具體實施例中，其可使用閉塞擠壓，其中首先（即事先）將第一與第二聚烯烴溶液組合成薄層流動，然後將薄層流動連接模。因為多歧管及閉塞法對熟悉此處理聚烯烴薄膜之技藝者為已知的（例如揭示於 JP06-122142A、JP06-106599A 號專利），其被視為習知，因此不詳述其操作。

模選擇並不重要，而且可使用例如習知多層片形成、平模、管形、或充氣模。模隙並不重要。例如多層片形成平模可具有約 0.1 毫米至約 5 毫米之模隙。模溫度及擠壓速度亦非重要參數。例如在擠壓期間可將模加熱至範圍為約 140℃ 至約 250℃ 之模溫度。擠壓速度可為例如約 0.2 米/分鐘至約 15 米/分鐘之範圍。分層擠壓物之層厚度可獨立地選擇。例如膠狀片可具有相較於分層擠壓物之中間層厚度為相當厚之表面層（或「皮」層）。在一個其中多層、分

層擠壓物為二層之具體實施例中，分層擠壓物之表面層的厚度比例按分層擠壓物之總厚度計可為例如約 15%至約 60%，或約 15%至約 50%之範圍。在一個具體實施例中，分層擠壓物之表面層（第一層）的厚度可為例如約 15 微米至約 3,000 微米，或約 50 微米至約 2,000 微米之範圍。在一個具體實施例中，分層擠壓物之其他表面層（第二層）的厚度可為例如約 40 微米至約 4,000 微米，或約 100 微米至約 2,000 微米之範圍。在一個其中多層、分層擠壓物為三層之具體實施例中，示為（表面層/中間層/表面層）之層厚度比例可為例如約 $1/(0.015 \text{ 至 } 0.95)/1$ ，或約 $1/(0.02 \text{ 至 } 0.8)/1$ 之範圍，其將表面層之厚度標準化成 1。在一個具體實施例中，分層擠壓物之第一與第三層（表面層）的厚度可為例如約 40 微米至約 2,450 微米，或約 100 微米至約 2,000 微米之範圍。在一個具體實施例中，分層擠壓物之中間層（第二層）的厚度可為例如約 1 微米至約 1,600 微米，或約 20 微米至約 1,000 微米之範圍。

雖然擠壓已關於製造二及三層擠壓物之具體實施例而敘述，擠壓步驟並未受其限制。例如使用先前具體實施例之擠壓方法，其可使用多個模及/或模複合體製造具有四或更多層之多層擠壓物。在該分層擠壓物中，其可使用第一聚烯烴溶液及/或第二聚烯烴溶液製造各表面或中間層。

步驟(4) 多層、膠狀片之形成

多層擠壓物可藉例如冷卻形成多層、膠狀片。冷卻速率及冷卻溫度並未特別地限制。例如多層、膠狀片可按至

少約 50℃ /分鐘之冷卻速率冷卻，直到多層、膠狀片之溫度大約等於多層、膠狀片之膠化溫度（或更低）。在一個具體實施例中，其將擠壓物冷卻至約 25℃ 或更低之溫度以形成多層膠狀片。雖然不希望以任何理論限制，據信冷卻分層擠壓物使第一與第二聚烯烴溶液之聚烯烴微相與模形成溶劑分離。其已觀察到通常較緩慢之冷卻速率（例如小於 50℃ /分鐘）提供具較大假胞單元之多層、膠狀片，造成較粗之高序結構。另一方面，相對較快之冷卻速率（例如 80℃ /分鐘）造成稠密胞單元。雖然其非重要參數，在擠壓物之冷卻速率小於 50℃ /分鐘時可造成層中聚烯烴結晶度增加，其使得較難以在後續拉伸步驟中製造多層、膠狀片。冷卻方法之選擇並不重要。例如其可使用習知片冷卻方法。在一個具體實施例中，冷卻方法包括以如冷卻空氣、冷卻水等之冷卻介質接觸分層擠壓物。或者擠壓物可藉由接觸經冷卻介質等冷卻之輥而冷卻。

步驟(5) 第一及第二膜形成溶劑之去除

在一個具體實施例中，其將第一及第二膜形成溶劑自多層膠狀片去除（或置換）以形成已去除溶劑膠狀片。其可使用置換（或「清洗」）溶劑去除（清除或置換）第一及第二膜形成溶劑。雖然不希望以任何理論限制，據信因為由第一膜形成溶劑及第二膜形成溶劑製造之多層膠狀片的聚烯烴相與膜形成溶劑相分離，去除膜形成溶劑提供一種由纖維組成之多孔膜，其形成細微三維網路結構且具有三維地且不規則地連接之孔。清洗溶劑之選擇並不重要，

只要其可溶解或置換至少一部份第一及/或第二膜形成溶劑。適當之清洗溶劑包括例如一或多種揮發性溶劑，如飽和烴，如戊烷、己烷、庚烷等；氯化烴，如二氯甲烷、四氯化碳等；醚，如二乙醚、二噁烷等；酮，如甲乙酮等；線形氟烴，如四氟乙烷、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 等；環形氫氟烴，如 $C_5H_3F_7$ 等；氫氟醚，如 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 等；及全氟醚，如 $C_4F_9OCF_3$ 、 $C_4F_9OC_2F_5$ 等。

用於去除膜形成溶劑之方法並不重要，而且其可使用任何可去除大量溶劑之方法，包括習知溶劑去除法。例如多層、膠狀片可藉由將片浸於清洗溶劑及/或將片以清洗溶劑噴淋而清洗。清洗溶劑之使用量並不重要，而且通常依選擇用於去除膜形成溶劑之方法而定。例如清洗溶劑之使用量按膠狀片質量計可為約300至約30,000質量份之範圍。雖然膜形成溶劑之去除量並非特別地重要，在自膠狀片去除至少大量第一與第二膜形成溶劑時通常生成較高品質(更多孔)之膜。在一個具體實施例中，其將膜形成溶劑自膠狀片去除(例如藉清洗)直到多層膠狀片中殘餘膜形成溶劑之量按膠狀片之重量計小於1重量%。

步驟(6) 已去除溶劑膠狀片之乾燥

在一個具體實施例中，其將藉由去除膜形成溶劑而得之已去除溶劑多層、膠狀片乾燥以去除清洗溶劑。其可使用任何可去除清洗溶劑之方法，包括如熱乾、風乾(移動空氣)等之習知方法。乾燥期間膠狀片之溫度(即乾燥溫度)並不重要。例如乾燥溫度可等於或低於結晶分散溫度

T_{cd} 。 T_{cd} 為第一樹脂中聚乙烯之結晶分散溫度 T_{cd1} 與第二樹脂中聚乙烯之結晶分散溫度 T_{cd2} 中較低者。例如乾燥溫度可為較結晶分散溫度 T_{cd} 低至少 5°C 。第一與第二樹脂中聚乙烯之結晶分散溫度可依照 ASTM D 4065 藉由測量聚乙烯之動黏彈性的溫度特性而測定。在一個具體實施例中，第一或第二樹脂至少之一中之聚乙烯具有約 90°C 至約 100°C 範圍之結晶分散溫度。

雖然並不重要，乾燥可進行直到殘餘清洗溶劑量按乾燥計（即按乾燥之多層、微多孔聚烯烴膜的重量計）為約 5 重量 % 或更小。在另一個具體實施例中，乾燥係進行直到殘餘清洗溶劑量按乾燥計為約 3 重量 % 或更小。其可分辨不充分乾燥，因為其通常導致不欲之多層、微多孔膜之孔隙度的降低。如果觀察到，則應使用增加之乾燥溫度及 / 或乾燥時間。例如藉乾燥等去除清洗溶劑造成多層、微多孔聚烯烴膜之形成。

步驟 (7) 拉伸

在去除膜形成溶劑之步驟之前（即在步驟 5 之前），其可拉伸多層、膠狀片而得到經拉伸之多層、膠狀片。據信第一與第二膜形成溶劑存在於多層、膠狀片造成相當均勻之拉伸倍數。將多層、膠狀片加熱，特別是在拉伸開始時或在拉伸之相當早期階段（例如在已完成 50% 拉伸之前），亦據信有助於拉伸之均勻性。

拉伸方法之選擇或拉伸倍數程度均非特別重要。例如其可使用任何可將多層、膠狀片拉伸至預定倍數（包括任

何選用加熱)之方法。在一個具體實施例中，拉伸可藉拉伸機拉伸、輥拉伸或充氣拉伸(例如使用空氣)之一或多種完成。雖然選擇並不重要，拉伸可單軸地(即按機械或橫向方向)或雙軸地(機械與橫向方向)進行。在一個具體實施例中，其使用雙軸拉伸。在雙軸拉伸(亦稱為雙軸定向)之情形，拉伸可為同時雙軸拉伸、沿一個平面軸然後另一個(例如首先為縱向方向然後為機械方向)之循序雙軸拉伸、或多階段拉伸(例如同時雙軸拉伸與循序拉伸之組合)。在一個具體實施例中，其使用同時雙軸拉伸。

拉伸倍數並不重要，在一個其中使用單軸拉伸之具體實施例中，線性拉伸倍數可為例如約2倍或以上，或約3至約30倍。在一個其中使用雙軸拉伸之具體實施例中，在任何橫向方向之線性拉伸倍數可為例如約3倍或以上。在另一個具體實施例中，由拉伸造成之線性倍數按面積倍數為至少約9倍，或至少約16倍，或至少約25倍。雖然其非重要參數，在拉伸造成至少約9倍之面積倍數時，多層微多孔聚烯烴膜具有相當高之銷衝強度。在嚐試超過約400倍之面積倍數時，其較難以操作拉伸裝置。

拉伸期間多層、膠狀片之溫度(即拉伸溫度)並不重要。在一個具體實施例中，拉伸期間膠狀片之溫度可為約($T_m+10^{\circ}\text{C}$)或更低，或視情況地為高於 T_{cd} 但低於 T_m 之範圍，其中 T_m 為第一樹脂中聚乙烯之熔點 T_{m1} 與第二樹脂中聚乙烯之熔點 T_{m2} 中較小者。雖然此參數並不重要，在拉伸溫度大約高於熔點 $T_m+10^{\circ}\text{C}$ 時，第一或第二樹脂至少

之一可為熔化狀態，其較難以在拉伸期間將多層、膠狀片中聚烯烴之分子鏈定向。在拉伸溫度低於大約 T_{cd} 時，其可使第一或第二樹脂至少之一不充分地軟化而難以拉伸多層、膠狀片而無斷裂或撕裂，如此可造成無法達成所需之拉伸倍數。在一個具體實施例中，拉伸溫度範圍為約 90°C 至約 140°C ，或約 100°C 至約 130°C 。

雖然不希望以任何理論或模型限制，據信此拉伸造成聚乙烯薄層間之分離，使聚乙烯相較細且形成大量纖維。此纖維形成三維網路結構（三維地不規則地連接之網路結構）。結果在使用時，拉伸通常較易製造具相當大孔度之相當高機械強度之多層、微多孔聚烯烴膜。據信此多層、微多孔膜特別適合作為電池隔離材。

視情況地，拉伸可在厚度方向（即大約垂直多層、微多孔聚烯烴膜之平面表面的方向）存在溫度梯度下進行。在此情形，其較易製造具改良機械強度之多層、微多孔聚烯烴膜。此方法之細節敘述於日本專利第 3347854 號。

步驟(8)熱溶劑處理步驟

雖然並非必要，多層、膠狀片可在步驟(4)與(5)之間經熱溶劑處理。在使用時據信熱溶劑處理提供具相當厚葉脈狀結構之纖維（如藉由拉伸多層膠狀片而形成者）。此結構據信使其較不難製造具相當高強度及透過性之具有大孔的多層、微多孔聚烯烴膜。名詞「葉脈狀」表示纖維在網路結構中具有厚渠及自其延伸之薄纖維。此方法之細節敘述於 WO 2000/20493 號專利。

步驟(9) 多層、微多孔膜之拉伸(「乾燥拉伸」)

在一個具體實施例中，步驟(6)之經乾燥多層、微多孔膜可至少單軸地拉伸。選擇之拉伸方法並不重要，而且其可使用習知拉伸方法，如藉拉幅機法等。雖然其不重要，膜可在拉伸期間加熱。雖然選擇並不重要，拉伸可為單軸或雙軸。在使用雙軸拉伸時，拉伸可在兩個軸向方向同時進行，或者可將多層、微多孔聚烯烴膜循序地拉伸，例如首先為機械方向然後為橫向方向。在一個具體實施例中，其使用同時雙軸拉伸。在多層膠狀片已如步驟(7)所述而拉伸時，步驟(9)之乾燥多層、微多孔聚烯烴膜的拉伸可稱為乾燥拉伸、再拉伸或乾燥定向。

在拉伸期間乾燥多層、微多孔膜之溫度(「乾燥拉伸溫度」)並不重要。在一個具體實施例中，乾燥拉伸溫度大約等於熔點 T_m 或以下，例如約結晶分散溫度 T_{cd} 至約熔點 T_m 之範圍。在乾燥拉伸溫度高於 T_m 時，其在將乾燥多層、微多孔聚烯烴膜橫向地拉伸時較難以製造具相當均勻透氣性特性(特別是橫向方向)之具有相當高壓縮抗性的多層、微多孔聚烯烴膜。在拉伸溫度低於 T_{cd} 時，其較難以軟化第一與第二聚烯烴，如此可在拉伸期間導致撕裂及無法均勻拉伸。在一個具體實施例中，乾燥拉伸溫度範圍為約 90°C 至約 135°C ，或約 95°C 至約 130°C 。

在使用乾燥拉伸時，拉伸倍數並不重要。例如多層、微多孔膜在至少一個橫向(平面)方向之拉伸倍數可為約 1.1 倍至約 1.8 倍之範圍。因此在單軸拉伸之情形，依膜為

縱向地或橫向地拉伸而定，在機械方向（即「機械方向」）或橫向方向之拉伸倍數可為約 1.1 倍至約 1.8 倍之範圍。單軸拉伸亦可沿機械與橫向方向間之平面軸完成。

在一個具體實施例中，其使用沿兩個拉伸軸（例如沿機械與橫向方向）之拉伸倍數為約 1.1 倍至約 1.8 倍之雙軸拉伸（即沿兩個平面軸拉伸）。機械方向之拉伸倍數未必與橫向方向之拉伸倍數相同。換言之，在雙軸拉伸中，拉伸倍數可獨立地選擇。在一個具體實施例中，在兩個拉伸方向之乾燥拉伸倍數相同。

步驟(10) 熱處理

在一個具體實施例中，經乾燥多層、微多孔膜可在步驟(6)後經熱處理。據信熱處理安定經乾燥多層、微多孔聚烯烴膜中之聚烯烴結晶而形成均勻薄層。在一個具體實施例中，熱處理包括熱固定及/或退火。在使用熱固定時，其可使用習知方法進行，如拉幅機法及/或輥法。雖然其不重要，在熱固定期間經乾燥多層、微多孔聚烯烴膜之溫度（即「熱固定溫度」）可為 T_{cd} 至約 T_m 之範圍。在一個具體實施例中，熱固定溫度範圍為約多層、微多孔聚烯烴膜之乾燥拉伸溫度 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，或約多層、微多孔聚烯烴膜之乾燥拉伸溫度 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。

退火與熱固定不同在於對多層、微多孔聚烯烴膜施加無負載熱處理。退火方法之選擇並不重要，而且其可例如使用具輸送帶之加熱室或空氣浮動型加熱室進行。或者退火可在熱固定後將拉幅機夾子放鬆而進行。在退火期間多

層、微多孔聚烯烴膜之溫度（即退火溫度）並不重要。在一個具體實施例中，退火溫度範圍為約熔點 T_m 或更低，或約 60°C 至 $(T_m - 10^\circ\text{C})$ 之範圍，或約 60°C 至 $(T_m - 5^\circ\text{C})$ 之範圍。據信退火使其較不難製造具有相當高透過性及強度之多層、微多孔聚烯烴膜。

步驟(11) 交聯

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜可在步驟(6)之後交聯（例如藉游離輻射線，如 α -射線、 β -射線、 γ -射線、電子束等）。例如在使用照射電子束交聯時，電子束輻射量可為約 0.1 Mrad 至約 100 Mrad ，其使用約 100 kV 至約 300 kV 之加速電壓。據信交聯處理使其較不難製造具相當高熔化溫度之多層、微多孔聚烯烴膜。

步驟(12) 親水化處理

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜可接受親水化處理（即使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性之處理）。親水化處理可為例如單體接枝處理、界面活性劑處理、電暈放電處理等。在一個較佳具體實施例中，其在交聯處理後使用單體接枝處理。

在使用界面活性劑時，其可單獨或組合使用例如任何非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、及兩性界面活性劑。在一個具體實施例中，其使用非離子性界面活性劑。界面活性劑之選擇並不重要。例如其可將多層、微多孔聚烯烴膜浸於界面活性劑與水或低級醇（如甲醇、乙醇、異丙醇等）之溶液中，或塗以溶

液，例如藉刮刀法。

B. 第二製法

用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第二方法包括步驟(1)組合(例如藉熔化摻合)第一聚烯烴組成物與第一膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2)組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3)擠壓第一聚烯烴溶液通過第一模且擠壓第二溶液通過第二模，然後層合經擠壓之第一與第二聚烯烴溶液而形成多層擠壓物，(4)將多層擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，(5)將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及(6)將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。如果需要，則在步驟(4)及(5)之間可進行選用拉伸步驟(7)及選用熱溶劑處理步驟(8)等。如果需要，則在步驟(6)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之選用步驟(9)、選用熱處理步驟(10)、使用游離輻射之選用交聯步驟(11)、及選用親水處理步驟(12)等。

第二製法之方法步驟及條件通常與關於第一製法所述之類似步驟相同，除了步驟(3)。因而詳細解釋步驟(3)。

使用之模的型式並不重要，只要模可形成可層合之擠壓物。在一個具體實施例中，其使用片模(其可相鄰或連接)形成擠壓物。第一與第二片模係各連接第一與第二擠壓物，其中第一擠壓物含第一聚烯烴溶液且第二擠壓物含第二聚烯烴溶液。雖然並不重要，在經擠壓第一與第二聚烯烴溶液仍為大約擠壓溫度時，層合通常較易完成。其他

條件可與第一方法相同。

在另一個具體實施例中，第一、第二與第三片模連接第一、第二與第三擠壓器，其中第一與第三片模含第一聚烯烴溶液，及第二片模含第二聚烯烴溶液。在此具體實施例中，其形成組成包括第一聚烯烴溶液之外層、及包括經擠壓第二聚烯烴溶液之中間物的層合擠壓物。

在又一個具體實施例中，第一、第二與第三片模連接第一、第二與第三擠壓器，其中第二片模含第一聚烯烴溶液，及第一與第三片模含第二聚烯烴溶液。在此具體實施例中，其形成組成包括經擠壓第二聚烯烴溶液之外層、及包括經擠壓第一聚烯烴溶液之中間物的層合擠壓物。

C. 第三製法

用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第三方法包括步驟(1)組合(例如藉熔化摻合)第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2)組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3)擠壓第一聚烯烴溶液通過至少一個第一模以形成至少一第一擠壓物，(4)擠壓第二聚烯烴溶液通過至少一個第二模以形成至少一第二擠壓物，(5)將第一與第二擠壓物冷卻而形成至少一片第一膠狀片與至少一片第二膠狀片，(6)層合第一與第二膠狀片而形成多層、膠狀片，(7)將膜形成溶劑自所得多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及(8)將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。如果需要，則在步驟(5)及(6)之間或在步驟(6)及(7)之間可進行選用拉伸步驟

(9)及選用熱溶劑處理步驟(10)等。如果需要，則在步驟(8)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之選用步驟(11)、選用熱處理步驟(12)、使用游離輻射之選用交聯步驟(13)、及選用親水處理步驟(14)等。

第三製法與第二製法間之主要差別為層合及冷卻步驟之次序。在第二製法中，層合第一與第二聚烯烴溶液係在冷卻步驟前進行。在第三製法中，第一與第二聚烯烴溶液係在層合步驟前冷卻。

第三製法中之步驟(1)、(2)、(7)、及(8)可與第一製法中之步驟(1)、(2)、(5)、及(6)相同。對於擠壓第一聚烯烴溶液通過第一模，第二製法之步驟(3)之條件可用於第三製法之步驟(3)之條件。對於擠壓第二聚烯烴溶液通過第二模，第三製法之步驟(4)之條件可與第二製法之步驟(3)之條件相同。在一個具體實施例中，其擠壓第一或第二聚烯烴溶液通過第三模。以此方式可形成一種具有由第一聚烯烴溶液製造之二層及由第二聚烯烴溶液製造之單層（或反之）的多層層合物。

第三製法之步驟(5)可與第一製法之步驟(4)相同，除了在第三製法中，第一與第二膠狀片係分別地形成。

現在詳細解釋層合第一與第二膠狀片之步驟(6)。層合方法之選擇並非特別地重要，而且其可使用如熱感應層合之習知層合方法層合多層膠狀片。其他適當之層合方法包括例如熱封、脈衝密封、超音波黏結等，單獨或組合。熱封可使用例如一或多對經加熱輥進行，其中使膠狀片前進

通過至少一對經加熱輥。雖然熱封溫度及壓力並非特別地重要，充分之加熱及壓力應施加足以確保膠狀片適當地黏結之時間，以提供具相當均勻性質及極小脫離趨勢之多層、微多孔膜。在一個具體實施例中，熱封溫度可為例如約 90℃ 至約 135℃，或約 90℃ 至約 115℃。在一個具體實施例中，熱封壓力可為約 0.01 MPa 至約 50 MPa。

如同第一與第二製法之情形，由第一與第二聚烯烴溶液形成之層（即包括第一與第二微多孔層材料之層）的厚度可藉由調整第一與第二膠狀片之厚度，及在使用一或多個拉伸步驟時藉拉伸量（拉伸倍數及乾燥拉伸倍數）而控制。視情況地，其可藉由使膠狀片通過多階段經加熱輥而將層合步驟組合拉伸步驟。

在一個具體實施例中，第三製法形成具有至少三層之多層、聚烯烴膠狀片。例如在冷卻二經擠壓第一聚烯烴溶液與一經擠壓第二聚烯烴溶液而形成膠狀片後，其可將多層膠狀片層合包括經擠壓第一聚烯烴溶液之外層與包括經擠壓第二聚烯烴溶液之中間層。在另一個具體實施例中，在冷卻二經擠壓第二聚烯烴溶液與一經擠壓第一聚烯烴溶液而形成膠狀片後，其可將多層膠狀片層合包括經擠壓第二聚烯烴溶液之外層與包括經擠壓第一聚烯烴溶液之中間層。

拉伸步驟(9)及熱溶劑處理步驟(10)可與第一製法所述之拉伸步驟(7)及熱溶劑處理步驟(8)相同，除了拉伸步驟(9)及熱溶劑處理步驟(10)係對第一及/或第二膠狀片進行。第

一及第二膠狀片之拉伸溫度並不重要。例如第一膠狀片之拉伸溫度可為例如 $T_{m1}+10^{\circ}\text{C}$ 或以下，或視情況地約 T_{cd1} 或以上但低於約 T_{m1} 。第二膠狀片之拉伸溫度可為例如 $T_{m2}+10^{\circ}\text{C}$ 或以下，或視情況地約 T_{cd2} 或以上但低於約 T_{m2} 。

在另一個具體實施例中，第一膠狀片之拉伸溫度範圍為第一樹脂中聚乙烯之約結晶分散溫度 T_{cd1} 至 $T_{cd1}+25^{\circ}\text{C}$ ，或約 $T_{cd1}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{cd1}+25^{\circ}\text{C}$ ，或約 $T_{cd1}+15^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{cd1}+25^{\circ}\text{C}$ 。第二膠狀片之拉伸溫度範圍為第二樹脂中聚乙烯之結晶分散溫度 T_{cd2} 至約 $T_{cd2}+25^{\circ}\text{C}$ ，或約 $T_{cd2}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{cd2}+25^{\circ}\text{C}$ ，或約 $T_{cd2}+15^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{cd2}+25^{\circ}\text{C}$ 。

D. 第四製法

用於製造多層、微多孔聚烯烴膜之第四方法包括步驟 (1) 組合 (例如藉熔化摻合) 第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，(2) 組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，(3) 擠壓第一聚烯烴溶液通過至少一個第一模以形成至少一第一擠壓物，(4) 擠壓第二聚烯烴溶液通過至少一個第二模以形成至少一第二擠壓物，(5) 將第一與第二擠壓物冷卻而形成至少一片第一膠狀片與至少一片第二膠狀片，(6) 將第一與第二膜形成溶劑自第一與第二膠狀片去除而形成已去除溶劑之第一與第二膠狀片，(7) 將已去除溶劑之第一與第二膠狀片乾燥而形成至少一片第一聚烯烴膜與至少一片第二聚烯烴膜，及 (8) 層合第一與第二微多孔聚烯烴膜而形成多層、微多孔聚烯

烴膜。

如果需要，則在步驟(5)及(6)之間可進行選用拉伸步驟(9)、熱溶劑處理步驟(10)等。如果需要，則在步驟(7)及(8)之間可進行拉伸步驟(11)、熱處理步驟(12)等。如果需要，則在步驟(8)之後可進行拉伸多層、微多孔膜之步驟(13)、熱處理步驟(14)、使用游離輻射之選用交聯步驟(15)、親水處理步驟(16)等。

第四製法中之步驟(1)及(2)可在如第一製法中之步驟(1)及(2)的相同步驟下進行。第四製法中之步驟(3)、(4)及(5)可在如第三製法中之步驟(3)、(4)及(5)的相同步驟下進行。第四製法中之步驟(6)可在如第一製法中之步驟(5)的相同步驟下進行，除了自第一及第二膠狀片去除膜形成溶劑。第四製法中之步驟(7)可在如第一製法中之步驟(6)的相同步驟下進行，除了在第四製法中第一與第二已去除溶劑膠狀片係分別地乾燥。第四製法中之步驟(8)可在如第三製法中之步驟(6)的相同步驟下進行，除了層合第一與第二聚烯烴微多孔膜。第四製法中之拉伸步驟(9)及熱溶劑處理步驟(10)可在如第三製法中之步驟(9)及(10)的相同步驟下進行。第四製法中之拉伸步驟(11)及熱處理步驟(12)可在如第一製法中之步驟(9)及(10)的相同步驟下進行，除了在第四製法中將第一與第二聚烯烴微多孔膜拉伸及/或熱處理。

在一個具體實施例中，在第四製法之拉伸步驟(11)中，第一微多孔聚烯烴膜之拉伸溫度可為約 T_{m1} 或更低，或視情況地約 T_{cd1} 至約 T_{m1} ，及第二微多孔聚烯烴膜之拉伸

溫度可為約 T_{m2} 或以下，或視情況地約 T_{cd2} 至約 T_{m2} 。

在一個具體實施例中，第四製法之熱處理步驟(12)可為 HS 及/或退火。例如在第四製法之熱處理步驟(12)中，第一聚烯烴微多孔膜之熱固定溫度可為約 T_{cd1} 至約 T_{m1} ，或視情況地為約乾燥拉伸溫度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，或視情況地為約乾燥拉伸溫度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。在一個具體實施例中，在第四製法之熱處理步驟(12)中，第二聚烯烴微多孔膜之熱固定溫度可為約 T_{cd2} 至約 T_{m2} ，或視情況地為乾燥拉伸溫度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，或視情況地為乾燥拉伸溫度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。在使用 HS 時，其可藉由例如拉幅機法或輥法進行。

在一個具體實施例中，在第四製法之熱處理步驟(12)中，第一微多孔膜之退火溫度可為約 T_{m1} 或以下，或視情況地為約 60°C 至約 $(T_{m1}-10^{\circ}\text{C})$ 。在一個具體實施例中，在第四製法之熱處理步驟(12)中，第二微多孔膜之退火溫度可為約 T_{m2} 或以下，或視情況地為約 60°C 至約 $(T_{m2}-10^{\circ}\text{C})$ 。

第四製法之拉伸多層、微多孔膜之步驟(13)、熱處理步驟(14)、使用游離輻射之交聯步驟(15)、及親水處理步驟(16)的條件可與第一製法之步驟(9)、(10)、(11)、及(12)相同。

[4]多層、微多孔聚烯烴膜之結構、性質及組成物

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜包括第一（或頂）層、第三（或底）層、及位於第一與第三層間之第二（中）層。在膜為水平時，第一與第三層各組成膜

之頂及底表面。多層、微多孔聚烯烴膜進一步包括位於第一與第三層之間，而且視情況地接觸（例如黏附）第一及/或第三層之第二層。由於第二層位於第一與第三層之間，其可稱為「中」或「中間」層。在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜進一步包括多中間層。

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜之第一與第三層均包括相同之第一微多孔層材料。多層、微多孔聚烯烴膜之第二層包括第二微多孔層材料。在另一個具體實施例中，第一與第三層本質上由或替代的由第一微多孔層材料組成；而且第二層本質上由或替代的由第二微多孔層材料組成。第二中間層以外之額外中間層為選用的。在存在時，其可如所需包括、由或本質上由第一或第二微多孔層材料，或某些具有所需強度、安定性、電解質透過性性質等之其他層材料組成。

(A)第一微多孔層材料之性質

(1)平均孔度

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料之平均孔度範圍為 0.02 至 0.5 微米，較佳為 0.02 至 0.1 微米。在此使用之名詞「孔度」類似孔為大約球形之情形的孔度。

(2)結構

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料特徵為混成結構。混成結構在藉汞入侵細孔計而得之孔度分布曲線具有至少二峰時存在，主峰在範圍為 0.01 至 0.08 微米之孔度處，及至少一個次峰在範圍為 0.08 至 1.5 微米之孔度處。

參見例如第 1 圖。主峰代表稠域，及次峰代表粗域。第一層材料中相對粗域之存在造成第一層材料中具有較第二微多孔層材料之孔為相對較大平均孔度之孔。據信混成結構是否形成主要依用於製造第一樹脂之聚合物樹脂而定。例如在第一樹脂中超高分子量聚乙烯之量按第一樹脂質量計超過 7 質量%時，其較難以形成所需之混成結構。混成結構在第一微多孔層材料之存在通常為希望的，因為據信混成結構導致多層、微多孔聚烯烴膜之相當高不良電解溶液吸收性質。

視情況地，第一微多孔層包括具有在範圍為約 0.04 微米至約 0.07 微米之孔度處的主峰（第一峰）之稠域，及至少具有在範圍為約 0.1 微米至約 0.11 微米之孔度處的第二峰、在約 0.7 微米之孔度處的第三峰、及在範圍為約 1 微米至 1.1 微米之孔度處的第四峰之粗域。第 1 圖顯示經測量孔度分布曲線之一個實例。在此實例中，第一至第四峰各位於約 0.06 微米、約 0.1 微米、約 0.7 微米、及約 1.1 微米。

稠域之孔體積係由主峰（第一峰）之面積計算，而且粗域之孔體積係由次峰（第二至第四峰）之總面積計算。稠域對粗域之孔體積比例係由第 1 圖所示之 S_1 與 S_2 測定。通過第一峰之垂直線 L_1 的較小直徑側之斜線面積 S_1 對應稠域之孔體積，而且通過第二峰之垂直線 L_2 的較大直徑側之斜線面積 S_2 對應粗域之孔體積。稠域對粗域之孔體積比例 S_1/S_2 並不重要，而且可為例如約 0.5 至約 49，或約

0.6 至約 10，或約 0.7 至約 2 之範圍。

雖然其不重要，按機械及橫向方向觀看，第一微多孔層材料之稠域與粗域可在第一微多孔層之任何橫切面中不規則地交織形成混成結構。混成結構可藉穿透電子顯微鏡 (TEM) 等觀察。

(3) 層之數量

在一個具體實施例中，第一微多孔層材料組成三層微多孔聚烯烴膜中之至少兩個表面層（即第一與第三層）。在另一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜具有超過三層，其中二表面層（視情況地及一或多內層）包括第一微多孔層材料。

(4) 第一微多孔層之功能

在多層、微多孔聚烯烴膜為二層膜時，膜之一表面層包括第一微多孔層材料且第二表面層包括第二微多孔層材料。由於在此具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜為二層膜，其無內層。在此具體實施例中，第一層具有較第二表面層大之平均孔度。第一表面層通常具有相較於第二層為相對的高透過性、電解溶液吸收性及壓縮抗性。

在多層、微多孔聚烯烴膜為三層膜時，膜之二表面層均包括第一微多孔層材料，而且至少一內層包括第二微多孔層材料。在此具體實施例中，第一與第二表面層具有較包括第二微多孔層材料之內層大之平均孔度。表面層通常具有相較於包括第二層材料之內層為相對的高透過性、電解溶液吸收性及壓縮抗性。

(B)第二微多孔層材料之性質

(1)平均孔度

在一個具體實施例中，第二微多孔層材料之平均孔度範圍為約 0.005 微米至約 0.1 微米，或約 0.01 微米至約 0.05 微米。

(2)層之數量

在一個具體實施例中，第二層材料組成二層微多孔聚烯烴膜之一表面層，第一層材料組成另一表面層。

在另一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜為三層膜，即其由三層組成-組成膜之第一表面層的第一層、組成膜之第二表面層的第三層、及組成位於第一與第三層間且平面接觸第一與第三層之內層的第二層。第二層包括第二層材料。具有超過三層之多層、微多孔聚烯烴膜包括組成膜之第一表面層的第一層、組成膜之第二表面層的第三層、及位於第一與第三層間之至少二內層。第一與第三層包括第一層材料且內層至少之一包括第二層材料。

(3)第二微多孔層之功能

據信在多層、微多孔聚烯烴膜具有至少一層包括第一微多孔層材料及至少一層包括第二微多孔層材料時，其較不難製造具有相對的高透過性、電解溶液吸收性及壓縮抗性的電池隔離材。

(C)平均孔度比例

在一個具體實施例中，第二微多孔層材料對第一微多孔層材料之孔的平均孔度比例範圍為例如大於 1/1 之值至

約 10/1，或約 1.5/1 至約 5/1。

(D)第一及第二微多孔層材料之排列及厚度比例

在一個其中多層、微多孔聚烯烴膜為二層膜之具體實施例中，第一表面層之厚度按多層微多孔聚烯烴膜之總厚度計可為例如 15%至 60%，或約 15%至 50%之範圍。在一個其中多層、微多孔聚烯烴膜為三層膜之具體實施例中，以（第一微多孔層/第二微多孔層/第三微多孔層）表示之層厚度比例可為例如約 1/（0.015 至 0.95）/1，或約 1/（0.02 至 0.8）/1 之範圍，其中第一與第三層之厚度經標準化成 1。在此厚度比例小於約 1/0.015/1 時，其較難以製造具有相當高熔化溫度之多層、微多孔聚烯烴膜。在此厚度比例大於約 1/0.95/1 時，其較難以製造具有適當電解溶液吸收特性之電池隔離材。多層、微多孔聚烯烴膜之總厚度並不重要，例如多層、微多孔聚烯烴膜可具有範圍為約 3 微米至約 200 微米，或約 5 微米至約 50 微米，或約 10 微米至約 35 微米之總厚度。

(E)多層、微多孔聚烯烴膜之性質

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜具有一或多種以下性質。在另一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜具有所有以下性質。

(1)約 20 秒/100 立方公分至約 400 秒/100 立方公分之透氣性（換算成厚度為 20 微米之值）

在多層、微多孔聚烯烴膜之透氣性（依照 JIS P8117 測量）範圍為約 20 秒/100 立方公分至約 400 秒/100 立方

公分時，其較不難形成具有所需電荷儲存容量及所需循環力之電池。在透氣性小於 20 秒/100 立方公分時，其較難以製造具有所需停機特性之電池，特別是在電池內部之溫度提高時。依照 JIS P8117 對厚度為 T_1 之多層、微多孔聚烯烴膜測量之透氣性 P_1 可藉方程式 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ 換算成厚度為 20 微米之透氣性 P_2 。

(2) 25 至 80% 之孔隙度

在孔隙度小於 25% 時，多層、微多孔聚烯烴膜作為電池隔離材通常不呈現所需之透氣性。在孔隙度超過 80% 時，其較難以製造具所需強度之電池隔離材，如此可增加內電極短路之可能性。

(3) 2,000 毫牛頓或更大之銷衝強度（換算成厚度為 20 微米之值）

銷衝強度（換算成厚度為 20 微米之值）為在以具球形末端表面（曲度半徑 R ：0.5 毫米）之直徑 1 毫米的針於 2 毫米/秒之速度刺多層、微多孔聚烯烴膜時測量之最大負載。在多層、微多孔聚烯烴膜時測量之銷衝強度小於 2,000 毫牛頓/20 微米時，其較難以製造具有所需機械整體性、耐久性及硬度之電池。

(4) 49,000 kPa 或更大之拉伸破裂強度

在多層、微多孔聚烯烴膜於機械及橫向方向依照 ASTM D882 之拉伸強度為至少約 49,000 kPa 時，其較不難製造具所需機械強度之電池。多層、微多孔聚烯烴膜之拉伸強度較佳為 80,000 kPa 或更大。

(5) 100%或更大之拉伸破裂伸長

在多層、微多孔聚烯烴膜於機械及橫向方向依照 ASTM D882 之拉伸伸長為 100%或更大時，其較不難製造具有所需機械整體性、持久性及硬度之電池。

(6) 12%或更小之熱收縮比例

在將多層、微多孔聚烯烴膜於約 105℃ 之膜溫保持 8 小時後在機械及橫向方向測量之熱收縮比例超過 12%時，其較難以製造在電池中產生之熱造成隔離材收縮時不呈現內部短路之電池。

(7) 150℃ 或更高之熔化溫度

在一個具體實施例中，熔化溫度可為約 150℃ 至約 190℃ 之範圍。一種測量熔化溫度之方式涉及測定在機械方向為 3 毫米及在橫向方向為 10 毫米之多層、微多孔聚烯烴膜測試片因在將測試片由室溫以 5℃ /分鐘之加熱速率加熱，同時在 2 克之負載下按機械方向抽拉測試片之條件下熔化而破裂之溫度。

(8) 3×10^2 奈米或更大之表面硬度

藉原子力顯微鏡 (AFM) 在動態力模式測量之第一微多孔層材料的表面粗度為約 3×10^2 奈米或更大（按層表面上之最大高度差計）。在另一個具體實施例中，表面粗度較佳為 3.5×10^2 奈米或以上。

[5] 電池隔離材

在一個具體實施例中，電池隔離材包括此多層、微多孔聚烯烴膜。電池隔離材之厚度並不重要，而且可為例如

約 3 微米至約 200 微米，或約 5 微米至約 50 微米之範圍。在一個具體實施例中，電池隔離材具有範圍為約 10 微米至約 35 微米之厚度。熟悉此技藝者了解電池隔離材之厚度依電池之型式及意圖用途而定。

[6]電池

在一個具體實施例中，多層、微多孔聚烯烴膜可作為一次及二次電池（如鋰離子電池、鋰聚合物二次電池、鎳-氫二次電池、鎳-鎘二次電池、鎳-鋅二次電池、銀-鋅二次電池，特別是鋰二次離子電池）之隔離材。以下解釋鋰二次離子電池。

鋰二次電池包括陰極、陽極、及位於陽極與陰極間之隔離材。隔離材通常含電解溶液（電解質）。電極結構並不重要，而且可使用習知電極結構。電極結構可為例如其中碟形陰極與陽極對立之硬幣型、其中平面陰極與陽極交錯地層合（至少一片隔離材位於陽極與陰極之間）之層合型、其中捲繞帶形陰極與陽極之螺旋管型等。

陰極通常包括電流收集器、及形成於電流收集器上之可吸收及排放鋰離子的陰極活性材料層。陰極活性材料可為例如無機化合物，如過渡金屬氧化物、鋰與過渡金屬之複合氧化物（鋰複合氧化物）、過渡金屬硫化物等。過渡金屬可為例如 V、Mn、Fe、Co、Ni 等。在一個具體實施例中，鋰複合氧化物為鎳酸鋰、鈷酸鋰、錳酸鋰、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 為主薄層鋰複合氧化物等。陽極通常包括電流收集器、及形成於電流收集器上之負極活性材料層。負極活性材料可

爲例如碳質材料，如天然石墨、人造石墨、煤焦、碳黑等。

電解溶液可藉由將鋰鹽溶於有機溶劑而得。溶劑及/或鋰鹽之選擇並不重要，而且可使用習知溶劑及鹽。鋰鹽可爲例如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、鋰之低碳脂族羧酸鹽、 LiAlCl_4 等。鋰鹽可單獨或組合使用。有機溶劑可爲具有高沸點（相較於電池之停機溫度）及高介電常數之有機溶劑。適當之有機溶劑包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯等；具有低沸點及低黏度之有機溶劑，如四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二氧戊環、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等，包括其混合物。因爲通常具有高介電常數之有機溶劑通常亦具有高黏度，反之亦同，其可使用高與低黏度溶劑之混合物。

在組合電池時，隔離材通常以電解溶液浸漬，使得隔離材（多層、微多孔膜）具有離子透過性。浸漬方法之選擇並不重要，而且可使用習知浸漬方法。例如浸漬處理可藉由在室溫將多層、微多孔膜浸於電解溶液而進行。

選擇用於組合電池之方法並不重要，而且可使用習知電池組合方法。例如在組合圓柱形電池時，其將陰極片、由多層、微多孔膜形成之隔離材、與陽極片依此次序層合，而且將所得層合物捲繞成螺旋管型電極複合體。其可能需要第二隔離材以防止螺旋管捲繞體短路。其可將所得電

極複合體沉積至電池罐中然後浸漬前述之電解溶液，而且將作為具安全閥之陰極端子的電池蓋經墊圈填覆電池罐而製造電池。

[7]實例

本發明參考以下實例而更詳細地解釋。

實例 1

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

乾燥摻合 99.8 質量份之第一聚乙烯組成物，其包括 2 質量%重量平均分子量 (M_w) 為 2.0×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) 為 8、熔點 (T_m) 為 135°C 、及結晶分散溫度 (T_{cd}) 為 100°C 之超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)，與 98 質量% M_w 為 3.0×10^5 且 M_w/M_n 為 8.6、 T_m 為 135°C 、及 T_{cd} 為 100°C 之高密度聚乙烯 (HDPE)，及 0.2 質量份作為抗氧化劑之肆[亞甲基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷。第一聚乙烯組成物具有 3.3×10^5 之 M_w 及 9.4 之 M_w/M_n 、 135°C 之 T_m 、及 100°C 之 T_{cd} 。將 40 質量份之所得混合物裝入內徑為 58 毫米且 L/D 為 52.5 之強力摻合雙螺桿擠壓器中，及經側進料器對雙螺桿擠壓器供應 60 質量份之液體石蠟 [50 cst (40°C)]。在 210°C 及 200 rpm 進行熔化摻合而製備第一聚烯烴溶液。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

乾燥摻合 99.8 質量份之 UHMWPE、及 0.2 質量份之以上抗氧化劑。將 5 質量份之混合物裝入如上之相同強力摻合雙螺桿擠壓器中，及經側進料器對雙螺桿擠壓器供應 95

質量份之相同液體鏈烷烴。在 210℃ 及 200 rpm 進行熔化摻合而製備第二聚烯烴溶液。

各 UHMWPE 與 HDPE 之 M_w 及 M_w/M_n 係在以下條件下藉凝膠穿透層析術 (GPC) 法測量。

測量裝置：得自 Waters Corporation 之 GPC-150C，

管柱：得自 Showa Denko K.K. 之 Shodex UT806M，

管柱溫度：135℃，

溶劑（移動相）：鄰二氯苯，

溶劑流速：1.0 毫升/分鐘，

樣品濃度：0.1 重量%（在 135℃ 溶解 1 小時），

注射量：500 微升，

偵測器：得自 Waters Corp. 之差式折射儀，及

校正曲線：使用預定換算常數由單分散、標準聚苯乙烯樣品之校正曲線產生。

(3) 微多孔聚烯烴膜之製造

將第一與第二聚烯烴溶液自其雙螺桿擠壓器供應至 210℃ 之三層片形成 T-模，形成厚度比例為 1/0.2/1 之第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之層合物而擠壓。使擠壓物通過控制於 0℃ 之冷卻輥而冷卻，形成三層、膠狀片。使用拉幅機將三層、膠狀片在 116.5℃ 按機械及橫向方向同時雙軸地拉伸 5 倍。將經拉伸三層、膠狀片固定於 20 公分 x 20 公分之鋁框，及浸於控制於 25℃ 之溫度的二氯甲烷浴中且以 100 rpm 振動 3 分鐘以去除液體鏈烷烴。將所得膜在室溫風乾。將經乾燥膜藉分批拉伸機在 127℃ 再拉伸至

橫向方向為 1.4 倍。將仍固定於分批拉伸機之經再拉伸膜在 127°C 熱固定 10 分鐘而製造三層、微多孔聚烯烴膜。

實例 2

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

以如實例 1 之相同方式製備第一聚烯烴溶液。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

乾燥摻合 100 質量份之聚乙烯組成物，其包括 50 質量 % 之 UHMWPE 與 50 質量 % 之 HDPE，及 0.2 質量份之以上抗氧化劑。將 15 質量份之混合物裝入雙螺桿擠壓器中，及經側進料器對雙螺桿擠壓器供應 85 質量份之液體石蠟。在 210°C 及 200 rpm 進行熔化摻合而製備第二聚烯烴溶液。第二聚乙烯組成物具有 1.2×10^6 之 Mw 及 18.7 之 Mw/Mn、135°C 之 Tm、及 100°C 之 Tcd。

(3) 微多孔聚烯烴膜之製造

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了第一與第二聚烯烴溶液係於第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之厚度比例=1/1/1 擠壓，膠狀片之擠壓溫度為 117°C，及多層、微多孔聚烯烴膜之拉伸與熱固定溫度為 126°C。

實例 3

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

以如實例 1 之相同方式製備第一聚烯烴溶液。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

乾燥摻合 100 質量份之聚乙烯組成物，其包括 30 質量

% Mw 爲 5.0×10^6 、Mw/Mn 爲 8.2、 T_m 爲 135°C 、及 T_{cd} 爲 100°C 之 UHMWPE，與 70 質量 % 之 HDPE，及 0.2 質量份之前述抗氧化劑。將 25 質量份之混合物裝入雙螺桿擠壓器中，及經側進料器對雙螺桿擠壓器供應 75 質量份之液體石蠟。在 210°C 及 200 rpm 進行熔化摻合而製備第二聚烯烴溶液。第二聚乙烯組成物具有 8.1×10^5 之 Mw、17.2 之 Mw/Mn、 135°C 之 T_m 、及 100°C 之 T_{cd} 。

(3) 微多孔聚烯烴膜之製造

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了第一與第二聚烯烴溶液係於第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之厚度比例 = 1/0.5/1 擠壓，及膠狀片之擠壓溫度爲 117°C 。

實例 4

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了膠狀片之拉伸溫度爲 117.5°C ，及將多層、微多孔聚烯烴膜再拉伸至 1.6 倍。

實例 5

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

以如實例 1 之相同方式得到第一聚烯烴溶液，除了使用包括 2 質量 % 之 UHMWPE、93 質量 % HDPE、與 5 質量 % Mw 爲 5.3×10^5 之 PP 的組成物。第一聚乙烯組成物具有 3.3×10^5 之 Mw 及 9.5 之 Mw/Mn、 135°C 之 T_m 、及 100°C 之 T_{cd} 。PP 之 Mw 係如上藉 GPC 法測量。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

以如實例 1 之相同方式製備第二聚烯烴溶液。

(3) 微多孔聚烯烴膜之製造

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了第一與第二聚烯烴溶液係於第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之厚度比例 = 1/0.5/1 擠壓，及膠狀片之拉伸溫度為 117.5℃。

實例 6

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

以如實例 1 之相同方式製備第一聚烯烴溶液。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

以如實例 2 之相同方式製備第二聚烯烴溶液，除了將其濃度設為 20 質量%。

(3) 微多孔聚烯烴膜之製造

將第一與第二聚烯烴溶液自其雙螺桿擠壓器供應至二層擠壓 T-模，及於第一溶液層/第二溶液層之厚度比例 = 1/1 同時擠壓，在捲收時藉控制於 0℃ 之冷卻輥冷卻，形成二層、膠狀片。以如實例 1 之相同方式將二層、膠狀片在 117.5℃ 同時雙軸地拉伸，清洗，風乾，再拉伸，及熱固定，而製造二層、微多孔聚烯烴膜。

實例 7

(1) 第一聚烯烴溶液之製備

乾燥摻合 100 質量份之 HDPE 及 0.2 質量份之以上抗氧化劑。將 40 質量份之所得混合物裝入如上之相同強力摻合雙螺桿擠壓器中，及如上經側進料器對雙螺桿擠壓器供

應 60 質量份之液體石蠟。在 210℃ 及 200 rpm 進行熔化摻合而製備第一聚烯烴溶液。

(2) 第二聚烯烴溶液之製備

以如實例 2 之相同方式製備第二聚烯烴溶液。

(3) 微多孔聚烯烴膜之製造

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了第一與第二聚烯烴溶液係於第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之厚度比例=1/0.5/1 擠壓，及膠狀片之拉伸溫度為 117.5℃。

比較例 1

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了使用濃度為 7 質量%之如實例 1 之相同第二聚烯烴溶液，第一與第二聚烯烴溶液係於第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之厚度比例=1/2/1 擠壓，膠狀片之拉伸溫度為 118℃，及多層、微多孔聚烯烴膜之拉伸與熱固定溫度為 128℃。

比較例 2

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，除了第一與第二聚烯烴溶液係於第一溶液層/第二溶液層/第一溶液層之厚度比例=1/0.5/1 擠壓，多層、膠狀片之拉伸溫度為 118℃，及多層、微多孔聚烯烴膜之拉伸與熱固定溫度為 129℃。

比較例 3

以如實例 1 之相同方式製造三層、微多孔聚烯烴膜，

除了僅使用第一聚烯烴溶液，膠狀片係在 118.5℃ 拉伸，及微多孔聚烯烴膜係在 129℃ 拉伸且在 129℃ 熱固定 12 秒。

比較例 4

乾燥摻合 100 質量份之聚乙烯組成物，其包括 18 質量 % Mw 為 2.0×10^6 、及 Mw/Mn 為 8 之 UHMWPE，與 82 質量 % Mw 為 3.0×10^5 、及 Mw/Mn 為 13.5 之 HDPE，及 0.2 質量份之前述抗氧化劑。將 30 質量份之混合物裝入雙螺桿擠壓器中，及經側進料器對雙螺桿擠壓器供應 70 質量份之液體石蠟。在 210℃ 及 200 rpm 進行熔化摻合而製備第二聚烯烴溶液。第二聚乙烯組成物具有 6.5×10^5 之 Mw 及 20.9 之 Mw/Mn。以如實例 1 之相同方式製造微多孔聚烯烴膜，除了僅使用第二聚烯烴溶液，膠狀片係在 115℃ 拉伸，及聚烯烴膜係在 124.5℃ 拉伸且在 124.5℃ 熱固定 12 秒。

實例 1-7 及比較例 1-4 所得（三層）微多孔聚烯烴膜之性質係藉以下方法測量。結果示於表 1。

(1) 平均厚度（微米）

藉接觸厚度計在 30 公分寬度以 5 毫米機械方向間隔測量各多層、微多孔膜之厚度，而且平均。

(2) 層厚度比例

藉接觸厚度計在 30 公分寬度以 10 毫米機械間隔各測量藉由捲收各三層、微多孔聚烯烴膜而得之三片膜的厚度，而且將測量之厚度平均。由各膜之平均厚度計算厚度比例。

(3) 透氣性（秒/100 立方公分/20 微米）

對依照 JIS P8117 具有厚度 T_1 之（三層）微多孔聚烯烴膜測量之透氣性 P_1 藉方程式 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ 換算成厚度為 20 微米之透氣性 P_2 。

(4) 孔隙度 (%)

藉習知重量法測量。

(5) 銷衝強度（毫牛頓/20 微米）

測量在以具球形末端表面（曲度半徑 R ：0.5 毫米）之直徑 1 毫米的針於 2 毫米/秒之速率刺厚 T_1 之各多層、微多孔聚烯烴膜時之最大負載。將測量之最大負載 L_1 藉方程式 $L_2 = (L_1 \times 20) / T_1$ 換算成厚度為 20 微米之最大負載 L_2 ，而且作為銷衝強度。

(6) 拉伸破裂強度及拉伸破裂伸長

依照 ASTM-D882 測量 10 毫米寬長方形測試片。

(7) 熱收縮比例 (%)

將各多層、微多孔膜於 105°C 之膜溫維持 8 小時後在機械及橫向方向之熱收縮比例測量三次，而且將測量之收縮平均。

(8) 熔化溫度 ($^\circ\text{C}$)

熔化溫度係使用熱機械分析儀（得自 Seiko Instruments Inc. 之 TMA/SS6000）測量。測量係如下完成：依照第 2 圖所示之方法，將 10 毫米 (TD) 及 3 毫米 (MD) 之膜測試片 TP 在 2 克之負載下自室溫以 5°C /分鐘之速率加熱。使用測試片 TP 伸長為室溫原始長度 (100%) 之 50% 的溫度作為「熔化溫度」之測度。

(9) 第一微多孔層之孔度分布

組成二或三層、微多孔聚烯烴膜之第一微多孔層膜的孔度分布係由藉汞入侵細孔計而得之孔度分布曲線測定。微多孔聚烯烴膜之孔度分布係藉裝置「Micromeritics Ltd. 製造之 Poresizer 9320 型」測量。測量壓力之面積範圍為約 3.7 kPa 至約 207 MPa。胞體積為 15 立方公分。接觸角之值及汞之表面張力各為 141.3° 及 484 達因/公分。

(10) 第一微多孔層之孔體積

由第 1 圖所示之 S_1/S_2 計算。

(11) 表面粗度

使用藉 AFM 在動態力模式 (DFM) 測量第一微多孔層表面之最大高度差作為表面粗度。

(12) 電解溶液吸收率

使用動力表面張力測量裝置 (得自 Eko Instruments Co., Ltd. 之 DCAT21, 其具高精確度電子天平), 將三層、微多孔聚烯烴層樣品浸於保持在 18°C 電解溶液 (電解質: LiPF_6 , 電解質濃度: 1 莫耳/公升, 溶劑: 體積比例為 3/7 之碳酸乙二酯/碳酸二甲酯), 藉公式 [微多孔聚烯烴膜之增加重量 (克) / 微多孔聚烯烴膜在吸收前之重量 (克)] 測定電解溶液吸收率。吸收率係以相對比例表示, 其假設比較例 1 之微多孔聚烯烴膜的吸收率 (克/克) 為 1。

(13) 熱壓縮後之厚度變動比例 (%)

將微多孔聚烯烴膜樣品以一對高度平坦板包夾, 而且藉壓機在 90°C 於 2.2 MPa (22 kgf/平方公分) 之壓力下熱

壓縮 5 分鐘，以如上之相同方式測定平均厚度。厚度變動比例係藉公式（壓縮後之平均厚度-壓縮前之平均厚度）/（壓縮前之平均厚度） $\times 100$ 計算。

(14) 熱壓縮後之透氣性（秒/100 立方公分/20 微米）

將厚度為 T_1 之各多層、微多孔聚烯烴膜在以上條件下熱壓縮，而且依照 JIS P8117 測量透氣性。將測量之透氣性藉方程式 $P_2 = (P_1 \times 20) / T_1$ 換算成厚度為 20 微米之透氣性 P_2 。

表 1

號碼	實例 1	實例 2	實例 3
第一聚烯烴			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2
HDPE Mw/MWD/質量%	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/98
PE 組成物 Mw/MWD Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd(°C) ⁽⁴⁾	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100
PP MW/質量%	-/-	-/-	-/-
第二聚烯烴			
UHMWPE Mw/MWD/質量%	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/50	5.0×10 ⁶ /8.2/30
HDPE Mw/MWD/質量%	-/-	3.0×10 ⁵ /8.6/50	3.0×10 ⁵ /8.6/70
PE 組成物 Mw/MWD Tm(°C)/Tcd(°C)	-/- -/-	1.2×10 ⁶ /18.7 135/100	8.1×10 ⁵ /17.2 135/100
製造條件			
濃度 ⁽⁵⁾ (質量%)	40/5	40/15	40/25
同時擠壓 層結構 ⁽⁶⁾ 層厚度比例 ⁽⁷⁾	(I)/(II)/(I) 1/0.2/1	(I)/(II)/(I) 1/1/1	(I)/(II)/(I) 1/0.5/1
多層、膠狀片之拉伸 溫度(°C) 倍數(MD×TD)	116.5 5×5	117 5×5	117 5×5
多層、微多孔膜之拉伸 溫度(°C)/方向/倍數(倍)	127/TD/1.4	126/TD/1.4	127/TD/1.4
熱固定 溫度(°C)/時間(分鐘)	127/10	126/10	127/10
多層、微多孔膜之性質			
平均厚度(微米)	21.5	24.5	20.2
層厚度比例 ⁽⁷⁾	1/0.02/1	1/0.2/1	1/0.2/1
透氣性(秒/100 立方公分/20 微米)	192	335	185
孔隙度(%)	44.9	46.7	45.1
銷衝強度(毫牛頓/20 微米)	5,684	6,624.8	6,076
MD/TD 之拉伸破裂強度(kPa)	126,332/164,836	139,748/169,540	122,402/159,936
MD/TD 之拉伸破裂伸長(%)	160/180	165/175	145/175
MD/TD 之熱收縮比例(%)	4.9/5.2	6.3/5.9	6/6.2
熔化溫度(°C)	158	159	161
高序結構 孔度分布之峰 ⁽⁸⁾ 孔體積比例 ⁽⁹⁾	0.05/0.1/0.7/1 1.13	0.05/0.1/0.7/1 1.63	0.05/0.1/0.7/1 1.30
表面粗度 ⁽¹⁰⁾ (奈米)	5.8×10 ²	5.8×10 ²	5.8×10 ²
電解質溶液吸收率	3.8	2.9	3.6
熱壓縮後之厚度變動比例(%)	-18	-19	-20
熱壓縮後之透氣性 (秒/100 立方公分/20 微米)	590	722	523

表 1 (續)

號碼	實例 4	實例 5	實例 6
第一聚烯烴			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2
HDPE Mw/MWD/質量%	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/93	3.0×10 ⁵ /8.6/98
PE 組成物 Mw/MWD Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd(°C) ⁽⁴⁾	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100	3.3×10 ⁵ /9.5 135/100	3.3×10 ⁵ /9.4 135/100
PP MW/質量%	-/-	5.3×10 ⁵ /5	-/-
第二聚烯烴			
UHMWPE Mw/MWD/質量%	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/50
HDPE Mw/MWD/質量%	-/-/-	-/-/-	3.0×10 ⁵ /8.6/50
PE 組成物 Mw/MWD Tm(°C)/Tcd(°C)	-/- -/-	-/- -/-	1.2×10 ⁶ /18.7 135/100
製造條件			
濃度 ⁽⁵⁾ (質量%)	40/5	40/5	40/20
同時擠壓 層結構 ⁽⁶⁾ 層厚度比例 ⁽⁷⁾	(I)/(II)/(I) ⁽⁸⁾ 1/0.2/1	(I)/(II)/(I) 1/0.5/1	(II)/(I) 1/1
多層、膠狀片之拉伸 溫度(°C) 倍數(MD×TD)	117.5 5×5	117.5 5×5	117.5 5×5
多層、微多孔膜之拉伸 溫度(°C)/方向/倍數 (倍)	127/TD/1.6	127/TD/1.4	127/TD/1.4
熱固定 溫度(°C)/時間 (分鐘)	127/10	127/10	127/10
多層、微多孔膜之性質			
平均厚度 (微米)	21	20.5	19.2
層厚度比例 ⁽⁷⁾	1/0.02/1	1/0.03/1	0.5/1 ⁽¹¹⁾
透氣性 (秒/100 立方公分/20 微米)	159	195	197
孔隙度(%)	45.8	45.5	45.4
銷衝強度 (毫牛頓/20 微米)	5,448.8	5,635	4,802
MD/TD 之拉伸破裂強度(kPa)	123,970/173,950	125,440/158,760	122,500/136,220
MD/TD 之拉伸破裂伸長(%)	165/155	155/175	160/175
MD/TD 之熱收縮比例(%)	4.5/6.0	4.8/4.9	3.8/5.5
熔化溫度(°C)	158	158	158
高序結構 孔度分布之峰 ⁽⁸⁾ 孔體積比例 ⁽⁹⁾	0.05/0.1/0.8/1.1 0.91	0.05/0.1/0.7/1 1.18	0.05/0.1/0.7/1 1.74
表面粗度 ⁽¹⁰⁾ (奈米)	6.0×10 ²	5.2×10 ²	5.6×10 ²
電解質溶液吸收率	3.9	3.5	3
熱壓縮後之厚度變動比例(%)	-22	-18	-19
熱壓縮後之透氣性 (秒/100 立方公分/20 微米)	492	575	624

表 1 (續)

號碼	實例 7	比較例 1	比較例 2
第一聚烯烴			
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ /質量%	-/-	2.0×10 ⁶ /8/2	2.0×10 ⁶ /8/2
HDPE Mw/MWD/質量%	3.0×10 ⁵ /8.6/100	3.0×10 ⁵ /8.6/98	3.0×10 ⁵ /8.6/98
PE 組成物 Mw/MWD	-/-	3.3×10 ⁵ /9.4	3.3×10 ⁵ /9.4
Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd(°C) ⁽⁴⁾	-/-	135/100	135/100
PP MW/質量%	-/-	-/-	-/-
第二聚烯烴			
UHMWPE Mw/MWD/質量%	2.0×10 ⁶ /8/50	2.0×10 ⁶ /8/100	2.0×10 ⁶ /8/100
HDPE Mw/MWD/質量%	3.0×10 ⁵ /8.6/50	-/-	-/-
PE 組成物 Mw/MWD	1.2×10 ⁶ /18.7	-/-	-/-
Tm(°C)/Tcd(°C)	135/100	-/-	-/-
製造條件			
濃度 ⁽⁵⁾ (質量%)	40/15	40/7	40/5
同時擠壓			
層結構 ⁽⁶⁾	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)	(I)/(II)/(I)
層厚度比例 ⁽⁷⁾	1/0.5/1	1/2/1	1/0.05/1
多層、膠狀片之拉伸			
溫度(°C)	117.5	118	118
倍數(MD×TD)	5×5	5×5	5×5
多層、微多孔膜之拉伸			
溫度(°C)/方向/倍數 (倍)	127/TD/1.4	128/TD/1.4	129/TD/1.4
熱固定			
溫度(°C)/時間 (分鐘)	127/10	128/10	129/10
多層、微多孔膜之性質			
平均厚度 (微米)	19.2	23.7	20.1
層厚度比例 ⁽⁷⁾	1/0.1/1	1/1/1	1/0.01/1
透氣性 (秒/100 立方公分/20 微米)	170	227	234
孔隙度(%)	44.5	42.5	41.5
銷衝強度 (毫牛頓/20 微米)	5,782	4,978.4	4,645.2
MD/TD 之拉伸破裂強度(kPa)	118,580/148,960	106,232/122,990	117,600/154,840
MD/TD 之拉伸破裂伸長(%)	130/160	175/190	170/180
MD/TD 之熱收縮比例(%)	6.5/5.5	3.3/3.8	3.5/4
熔化溫度(°C)	157	159	148
高序結構			
孔度分布之峰 ⁽⁸⁾	0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1	0.05/0.1/0.7/1
孔體積比例 ⁽⁹⁾	1.66	2.70	1.10
表面粗度 ⁽¹⁰⁾ (奈米)	5.0×10 ²	5×10 ²	5.8×10 ²
電解質溶液吸收率	3.2	1.8	3.6
熱壓縮後之厚度變動比例(%)	-19	-23	-19
熱壓縮後之透氣性 (秒/100 立方公分/20 微米)	654	824	554

表 1 (續)

號碼	比較例 3	比較例 4
第一聚烯烴		
UHMWPE Mw ⁽¹⁾ /MWD ⁽²⁾ /質量%	2.0×10 ⁶ /8/2	-/-
HDPE Mw/MWD/質量%	3.0×10 ⁵ /8.6/98	-/-
PE 組成物 Mw/MWD	3.3×10 ⁵ /9.4	-/-
Tm(°C) ⁽³⁾ /Tcd(°C) ⁽⁴⁾	135/100	-/-
PP MW/質量%	-/-	-/-
第二聚烯烴		
UHMWPE Mw/MWD/質量%	-/-	2.0×10 ⁶ /8/18
HDPE Mw/MWD/質量%	-/-	3.0×10 ⁵ /13.5/82
PE 組成物 Mw/MWD	-/-	6.5×10 ⁵ /20.9
Tm(°C)/Tcd(°C)	-/-	135/100
製造條件		
濃度 ⁽⁵⁾ (質量%)	40/-	-/30
同時擠壓		
層結構 ⁽⁶⁾	-	-
層厚度比例 ⁽⁷⁾	-	-
多層、膠狀片之拉伸		
溫度(°C)	118.5	115
倍數(MD×TD)	5×5	5×5
多層、微多孔膜之拉伸		
溫度(°C)/方向/倍數(倍)	129/TD/1.4	124.5/TD/1.4
熱固定		
溫度(°C)/時間(分鐘)	129/0.2	124.5/0.2
多層、微多孔膜之性質		
平均厚度(微米)	19.5	20
層厚度比例 ⁽⁷⁾	-	-
透氣性(秒/100 立方公分/20 微米)	212	420
孔隙度(%)	41.2	37.2
銷衝強度(毫牛頓/20 微米)	4,488.4	4,655
MD/TD 之拉伸破裂強度(kPa)	117,110/155,820	166,600/133,280
MD/TD 之拉伸破裂伸長(%)	175/185	150/230
MD/TD 之熱收縮比例(%)	3.5/4	7.5/5.5
熔化溫度(°C)	146	150
高序結構		
孔度分布之峰 ⁽⁸⁾	0.05/0.1/0.7/1	0.045/-/-
孔體積比例 ⁽⁹⁾	1.10	-
表面粗度 ⁽¹⁰⁾ (奈米)	5.8×10 ²	2.0×10 ²
電解質溶液吸收率	3.8	1.0
熱壓縮後之厚度變動比例(%)	-18	-18
熱壓縮後之透氣性 (秒/100 立方公分/20 微米)	524	1,525

註：(1) M_w 表示重量平均分子量。

(2) 由重量平均分子量/數量平均分子量 (M_w/M_n) 表示之分子量分布。

(3) T_m 表示聚乙烯組成物之熔點。

(4) T_{cd} 表示聚乙烯組成物之結晶分散溫度。

(5) 第一聚烯烴溶液之濃度及第二聚烯烴溶液之濃度。

(6) 表面層/內層/表面層之層結構，而且(I)表示第一聚烯烴溶液，及(II)表示第二聚烯烴溶液。

(7) 表面層/內層/表面層之厚度比例。

(8) 第一微多孔層之孔度分布中之第一至第四峰（微米）。

(9) 第一微多孔層之孔體積比例。

(10) 藉 AFM 在動態力模式 (DFM) 測量之表面粗度（最大高度差）。

(11) 第一微多孔層/第二微多孔層之厚度比例。

由表 1 明顯可知，實例 1-7 之各三層、微多孔聚烯烴膜具有一種其中第一微多孔層具有混成結構，因而呈現有利及均衡之電解溶液吸收性與壓縮抗性性質的結構。其進一步具有有利及均衡之透過性、銷衝強度、拉伸破裂強度、拉伸破裂伸長、熱收縮抗性、及熔化性質。

據信比較例 1 之三層、微多孔聚烯烴膜的電解溶液吸收性劣於實例 1-7，因為第二微多孔層對第一微多孔層之厚度比例（第一微多孔層/第二微多孔層/第一微多孔層）超

過 1/0.95/1。據信比較例 2 之三層、微多孔聚烯烴膜的銷衝強度及熔化性質劣於實例 1-7，因為第二微多孔層對第一微多孔層之厚度比例（第一微多孔層/第二微多孔層/第一微多孔層）小於 1/0.015/1。據信比較例 3 之非多層、微多孔聚烯烴膜的銷衝強度及熔化性質劣於實例 1-7，因為比較例 3 之膜不具有其中超高分子量聚乙烯之百分比為 8 質量%或更大之第二微多孔層。據信比較例 4 之非多層、微多孔聚烯烴膜的熱壓縮後透氣性及電解溶液吸收性劣於實例 1-7，因為比較例 4 之膜不具有具混成結構之第一微多孔層。

發明之效果

本發明部份地關於具有適當地均衡之透過性、機械強度、熱收縮抗性、熔化性質、電解溶液吸收性、及壓縮抗性性質的多層、微多孔聚烯烴膜；及製造及使用此膜之方法。由此多層、微多孔聚烯烴膜形成之隔離材提供具適當安全性、耐熱性、儲存性質、及生產力之電池。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為顯示典型孔度分布曲線之圖表。

第 2 圖為顯示一種測量熔化溫度之方法的略示圖。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明關於一種聚烯烴組成物。此聚烯烴組成物可為多層、微多孔聚烯烴膜之形式，其包括含 7 質量%或更少重量平均分子量為 1×10^6 或更大之超高分子量聚乙烯，而且具有一種其中藉汞入侵細孔計而得之孔度分布曲線具有至少二峰之結構的第一微多孔層，及含 8 質量%或更多之超高分子量聚乙烯的第二微多孔層。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a polyolefin composition. The polyolefin composition can be in the form of a multi-layer, microporous polyolefin membrane comprising a first microporous layer containing 7% or less by mass of ultra-high-molecular-weight polyethylene having a weight-average molecular weight of 1×10^6 or more, and having a structure in which a pore size distribution curve obtained by mercury intrusion porosimetry has at least two peaks, and a second microporous layer containing 8% or more by mass of the ultra-high-molecular-weight polyethylene.

十、申請專利範圍：

1. 一種聚烯烴，其包括：

第一材料及第二材料，其中

(a) 第一材料包括以下之一：

- (i) M_w 小於 1×10^6 之第一聚乙烯；
- (ii) M_w 為至少約 1×10^6 之第一聚乙烯與第二聚乙烯，其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；
- (iii) 第一聚乙烯與第一聚丙烯，其中聚丙烯之量的範圍按第一聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%；或
- (iv) 第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯，其中第一聚丙烯係以按第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在，及其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；

(b) 第二材料包括以下之一：

- (i) M_w 為至少約 1×10^6 之第四聚乙烯；
- (ii) M_w 為小於 1×10^6 之第三聚乙烯與第四聚乙烯，其中第四聚乙烯係以按第三與第四聚乙烯之組合質量計不超過約 8 質量%之量存在；
- (iii) 第四聚乙烯與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯

係以按第四聚乙炔與第二聚丙炔之組合質量計不超過約 25 質量 % 之量存在；或

- (iv) 第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙炔，其中第二聚丙炔係以按第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙炔之組合質量計不超過約 25 質量 % 之量存在，及第四聚乙炔係以按第三與第四聚乙炔之組合質量計至少約 8 質量 % 之量存在；及

(c) 第一材料為特徵為孔度分布曲線具有至少二峰之微多孔材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚烯烴，其中第一材料為第一微多孔層材料及第二材料為第二微多孔層材料。
3. 如申請專利範圍第 2 項之聚烯烴，其中聚烯烴為具有至少二層之多層微多孔聚烯烴膜的形式，其包括含第一微多孔層材料之第一微多孔層及含第二微多孔層材料之第二微多孔層。
4. 如申請專利範圍第 2 項之聚烯烴，其中聚烯烴為具有至少三層之多層微多孔聚烯烴膜的形式，此膜包括含第一微多孔層材料之第一微多孔層、含第一微多孔層材料之第三微多孔層、及含第二微多孔層材料之第二微多孔層，第二微多孔層係位於第一與第三微多孔層之間。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項之聚烯烴，其中第一至第四聚烯烴係獨立地選擇及其中

(a) M_w 範圍為約 1×10^4 至約 5×10^5 之第一聚乙炔；

(b)Mw 爲至少約 1×10^6 之第二聚乙烯；

(c)Mw 爲約 1×10^4 至約 5×10^5 範圍之第三聚乙烯；及

(d)Mw 爲至少約 1×10^6 之第四聚乙烯。

6.如申請專利範圍第 5 項之聚烯烴，其中第一聚乙烯爲高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、或線形低密度聚乙烯之一或多種。

7.如申請專利範圍第 5 項之聚烯烴，其中第二聚乙烯爲超高分子量聚乙烯。

8.如申請專利範圍第 5 項之聚烯烴，其中第三聚乙烯爲高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、分枝低密度聚乙烯、或線形低密度聚乙烯之一或多種。

9.如申請專利範圍第 5 項之聚烯烴，其中第四聚乙烯爲超高分子量聚乙烯。

10.如申請專利範圍第 6 至 9 項之聚烯烴，其中 (a)多層微多孔聚烯烴膜包括第一及第二微多孔層材料，其中第一微多孔層材料中之聚乙烯包括按第一微多孔層材料中聚乙烯質量計爲約 7 質量%或更少之超高分子量聚乙烯及至少約 93 質量%之高密度聚乙烯；(b)第二微多孔層材料中之聚乙烯包括按第二微多孔層材料中聚乙烯質量計爲至少約 8 質量%之超高分子量聚乙烯；及(c)在孔度分布中，孔度分布曲線呈現在 0.01 微米至 0.08 微米範圍之主峰，而且呈現至少一個在超過 0.08 微米至 1.5 微米或更小之範圍的次峰。

11.一種形成聚烯烴之方法，其包括：

(1) 組合第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，其中第一聚烯烴係藉由組合以下樹脂而製造：

(a) M_w 小於 1×10^6 之第一聚乙烯；

(b) M_w 為至少約 1×10^6 之第一聚乙烯與第二聚乙烯，其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；

(c) 第一聚乙烯與第一聚丙烯，其中聚丙烯之量的範圍按第一聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%；或

(d) 第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯，其中第一聚丙烯係以按第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在，及其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；及

(2) 組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，其中第二聚烯烴係藉由組合以下樹脂而製造：

(a) M_w 為至少約 1×10^6 之第四聚乙烯；

(b) M_w 小於約 1×10^6 之第三聚乙烯與第四聚乙烯，其中第四聚乙烯係以按第三與第四聚乙烯之組合質量計為至少約 8 質量%之量存在；

(c) 第四聚乙烯與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯係以按第四聚乙烯與第二聚丙烯之組合質量計不超

過約 25 質量 %之量存在；或

- (d)第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙烯，其中第二聚丙烯係以按第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量 %之量存在，及第四聚乙炔係以按第三與第四聚乙炔之組合質量計為至少約 8 質量 %之量存在。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其進一步包括

- (3) 擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模且共擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模而形成多層擠壓物，
- (4) 將多層擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，
- (5) 將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及
- (6) 將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

- (7) 在至少一個橫向方向拉伸經冷卻擠壓物，
- (8) 以熱溶劑處理經冷卻擠壓物，
- (9) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，
- (10) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，
- (11) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，及/或
- (12) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚

烯烴膜較為親水性。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其進一步包括

(3) 擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模而製造第一擠壓物，及擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模而製造第二擠壓物，然後層合第一與第二擠壓物而製造多層擠壓物，

(4) 將多層擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，

(5) 將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及

(6) 將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

(7) 在至少一個橫向方向拉伸經冷卻擠壓物，

(8) 以熱溶劑處理經冷卻擠壓物，

(9) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，

(10) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，

(11) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，及/或

(12) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性。

16.如申請專利範圍第 11 項之方法，其進一步包括

(3) 擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模而製造第一擠壓物，

- (4) 擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模而製造第二擠壓物，
- (5) 將第一與第二擠壓物冷卻而形成至少一片第一膠狀片及至少一片第二膠狀片，
- (6) 層合第一與第二膠狀片而形成多層、膠狀片，
- (7) 將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及
- (8) 將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

- (9) 在至少一個橫向方向拉伸多層膠狀片及/或第一或第二膠狀片至少之一，
- (10) 以熱溶劑處理多層膠狀片及/或第一或第二膠狀片至少之一，
- (11) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，
- (12) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，
- (13) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，及/或
- (14) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性。

18.如申請專利範圍第 11 項之方法，其進一步包括：

- (3) 擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模而製造第一擠壓物，

(4) 擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過至少一個第二模而製造第二擠壓物，

(5) 將第一與第二擠壓物冷卻而形成至少一片第一膠狀片及至少一片第二膠狀片，

(6) 將第一與第二膜形成溶劑自第一與第二膠狀片去除，

(7) 將已去除溶劑之第一與第二膠狀片乾燥以形成至少一片第一微多孔聚烯烴膜與至少一片第二微多孔聚烯烴膜，及

(8) 層合第一與第二微多孔聚烯烴膜而形成多層、微多孔聚烯烴膜。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

(9) 在至少一個橫向方向拉伸第一或第二膠狀片至少之一，

(10) 以熱溶劑處理第一或第二膠狀片至少之一，

(11) 在至少一個橫向方向拉伸第一或第二微多孔聚烯烴膜至少之一，

(12) 熱處理第一或第二微多孔聚烯烴膜至少之一，

(13) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，

(14) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，

(15) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，

(16) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚

烯烴膜較為親水性。

20.一種多層、微多孔聚烯烴膜，其係藉申請專利範圍第 12 至 19 項之方法至少之一製造。

21.一種用於形成聚烯烴之方法，其包括

(1) 組合第一聚烯烴組成物與膜形成溶劑以製備第一聚烯烴溶液，其中第一聚烯烴組成物係藉由組合以下樹脂而製造：

(a) M_w 小於 1×10^6 之第一聚乙烯；

(b) M_w 為至少約 1×10^6 之第一聚乙烯與第二聚乙烯，其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；

(c) 第一聚乙烯與第一聚丙烯，其中聚丙烯之量的範圍按第一聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%；或

(d) 第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯，其中第一聚丙烯係以按第一聚乙烯、第二聚乙烯與第一聚丙烯之組合質量計不超過約 25 質量%之量存在，及其中第二聚乙烯係以按第一與第二聚乙烯之組合質量計不超過約 7 質量%之量存在；及

(2) 組合第二聚烯烴組成物與第二膜形成溶劑以製備第二聚烯烴溶液，其中第二聚烯烴係藉由組合以下樹脂而製造：

(a) M_w 為至少約 1×10^6 之第四聚乙烯；

(b) M_w 小於約 1×10^6 之第三聚乙烯與第四聚乙烯，

其中第四聚乙炔係以按第三與第四聚乙炔之組合質量計為至少約 8 質量 % 之量存在；

(c) 第四聚乙炔與第二聚丙炔，其中第二聚丙炔係以按第四聚乙炔與第二聚丙炔之組合質量計不超過約 25 質量 % 之量存在；或

(d) 第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙炔，其中第二聚丙炔係以按第三聚乙炔、第四聚乙炔與第二聚丙炔之組合質量計不超過約 25 質量 % 之量存在，及第四聚乙炔係以按第三與第四聚乙炔之組合質量計為至少約 8 質量 % 之量存在；及

(3) 擠壓至少一部份第一或第二聚烯烴溶液通過至少一個模而製造至少一種擠壓物。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中

(a) 擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模；

(b) 共擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模；
及

(c) 共擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第三模，其中擠壓物為一種包括含經擠壓第一聚烯烴溶液之第一層與第三層、及含經擠壓第二聚烯烴溶液之第二層的多層擠壓物，第二層位於第一與第三層之間；此方法進一步包括：

(4) 將多層擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，

(5) 將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及

(6) 將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

(7) 在至少一個橫向方向拉伸經冷卻多層擠壓物，

(8) 以熱溶劑處理經冷卻多層擠壓物，

(9) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，

(10) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，

(11) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，及/或

(12) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性。

24.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中

(a) 擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模而製造第一擠壓物；

(b) 共擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模而製造第二擠壓物；及

(c) 擠壓至少一部份第一或第二聚烯烴溶液通過第三模而製造第三擠壓物，然後層合第一、第二與第三擠壓物而製造多層擠壓物，其包括含經擠壓第一聚烯烴溶液之第一層與第三層、及含經擠壓第二聚烯烴溶液之第二層的多層擠壓物，第二層位於第一與第三層之間；此方法進一步包括：

(4) 將多層擠壓物冷卻而形成多層、膠狀片，

(5) 將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及

(6) 將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

(7) 在至少一個橫向方向拉伸經冷卻多層擠壓物，

(8) 以熱溶劑處理經冷卻多層擠壓物，

(9) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，

(10) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，

(11) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，及/或

(12) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性。

26.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模而製造第一擠壓物，此方法進一步包括：

(4) 擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模而製造第二擠壓物，及擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第三模而製造第三擠壓物，

(5) 將第一、第二與第三擠壓物冷卻而形成第一、第二與第三膠狀片，

(6) 層合第一、第二與第三膠狀片而形成多層、膠狀片，

(7) 將膜形成溶劑自多層、膠狀片去除而形成已去除溶劑膠狀片，及

(8) 將已去除溶劑膠狀片乾燥以形成多層、微多孔聚烯烴膜。

27.如申請專利範圍第 26 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

(9) 在至少一個橫向方向拉伸多層膠狀片及/或第一或第二膠狀片至少之一，

(10) 以熱溶劑處理多層膠狀片及/或第一或第二膠狀片至少之一，

(11) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，

(12) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，

(13) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，及/或

(14) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性。

28.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第一模而製造第一擠壓物，此方法進一步包括：

(4) 擠壓至少一部份第二聚烯烴溶液通過第二模而製造第二擠壓物，及擠壓至少一部份第一聚烯烴溶液通過第三模而製造第三擠壓物，

(5) 將第一、第二與第三擠壓物冷卻而形成第一、第二與第三膠狀片，

(6) 將第一與第二膜形成溶劑自第一、第二與第三膠狀片去除，

(7) 將已去除溶劑第一、第二與第三膠狀片乾燥以形成第一、第二與第三微多孔聚烯烴膜，及

(8) 層合第一、第二與第三微多孔聚烯烴膜而形成多層、微多孔聚烯烴膜。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其進一步按任何次序包括以下步驟至少之一：

(9) 在至少一個橫向方向拉伸第一、第二或第三膠狀片至少之一，

(10) 以熱溶劑處理第一、第二或第三膠狀片至少之一，

(11) 在至少一個橫向方向拉伸第一或第二微多孔聚烯烴膜至少之一，

(12) 熱處理第一、第二或第三微多孔聚烯烴膜至少之一，

(13) 在至少一個橫向方向拉伸多層、微多孔聚烯烴膜，

(14) 熱處理多層、微多孔聚烯烴膜，

(15) 交聯多層、微多孔聚烯烴膜，

(16) 處理多層、微多孔聚烯烴膜而使多層、微多孔聚烯烴膜較為親水性。

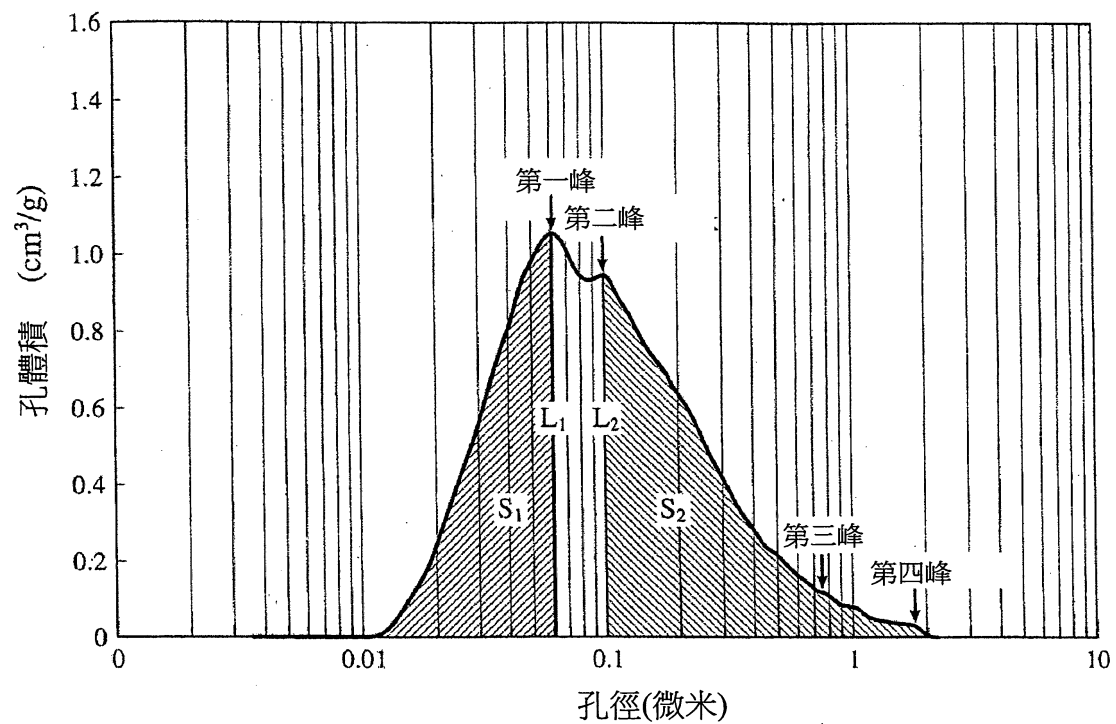
30. 一種多層、微多孔聚烯烴膜，其係藉申請專利範圍第 22 至 29 項之方法至少之一製造。

- 31.如申請專利範圍第 12 至 19 項及第 22 至 29 項之方法，其中第一聚烯烴溶液不含超高分子量聚乙烯。
- 32.如申請專利範圍第 12 至 19 項及第 22 至 29 項之方法，其中第一聚烯烴組成物包括高密度聚乙烯及超高分子量聚乙烯。
- 33.如申請專利範圍第 12 至 19 項及第 22 至 29 項之方法，其中第一與第二聚丙烯係獨立地選自分子量範圍為約 1×10^4 至約 4×10^6 之聚丙烯。
- 34.如申請專利範圍第 12 至 19 項及第 22 至 29 項之方法，其中第一膜形成溶劑包括一或多種(i)脂族、脂環或芳族烴；(ii)沸點類似脂族、脂環或芳族烴之無機油蒸餾物；(iii)硬脂醇，(iv)二十六醇，及(v)石蠟。
- 35.如申請專利範圍第 12 至 19 項及第 22 至 29 項之方法，其中第二膜形成溶劑包括一或多種(i)脂族、脂環或芳族烴；(ii)沸點類似脂族、脂環或芳族烴之無機油蒸餾物；(iii)硬脂醇，(iv)二十六醇，及(v)石蠟。
- 36.如申請專利範圍第 12 至 19 項及第 22 至 29 項之方法，其進一步包括製造一種含陽極、陰極、及至少一種位於陽極與陰極間之多層、微多孔聚烯烴膜的隔離材之電池。
- 37.如申請專利範圍第 36 項之方法，其中電池為二次電池。
- 38.如申請專利範圍第 37 項之方法，其中電池為鋰離子二次電池。

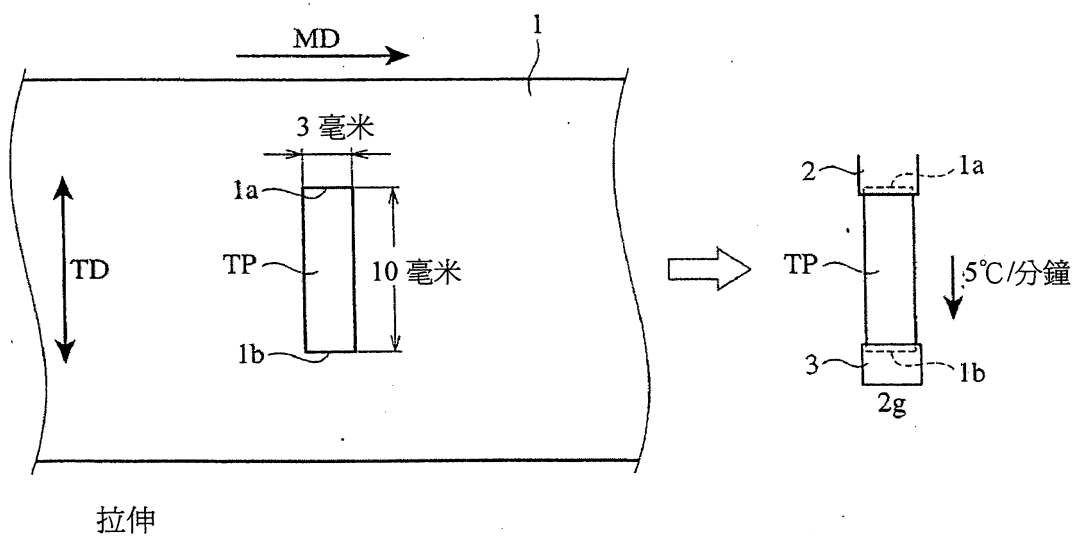
- 39.如申請專利範圍第 38 項之方法，其進一步包括使用電池作為電荷之來源或槽。
- 40.一種多層、微多孔聚烯烴膜，其包括(a)第一微多孔層，其包括含按第一微多孔層質量計為 7 質量%或更小之超高分子量聚乙烯的第一聚乙烯，其中超高分子量聚乙烯具有 1×10^6 或更大重量平均分子量，第一微多孔層具有一種其中藉汞入侵細孔計而得之孔度分布曲線具有至少二峰之結構，(b)第二微多孔層，其包括含按第二層質量計為 8 質量%或更大之超高分子量聚乙烯的第二聚乙烯。
- 41.如申請專利範圍第 40 項之多層、微多孔聚烯烴膜，其中第一微多孔層包括在孔度分布曲線中具有在 0.01 至 0.08 微米範圍之主峰的稠域，及具有至少一個在超過 0.08 至 1.5 微米或更小之範圍的次峰之粗域。
- 42.如申請專利範圍第 41 項之多層、微多孔聚烯烴膜，其中稠域之孔體積對粗域之孔體積的比例範圍為約 0.5 至約 49。

十一、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。