

發明專利說明書

(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： 96106573

※ 申請日期： 96. 2. 26

※IPC 分類：C08J 9/00 (2006.01)

B29C 55/12 (2006.01)

H01M 2/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

雙軸定向之微孔薄膜

BIAXIALLY ORIENTED MICROPOROUS MEMBRANE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商希爾格得公司

CELGARD LLC

代表人：(中文/英文)

菲力浦 E 布萊森

BRYSON, PHILLIP E.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國北卡羅萊納州夏洛特市南湖道13800號

13800 SOUTH LAKES DRIVE, CHARLOTTE, NORTH CAROLINA

28273, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 魏祥云
WEI, XIANGYUN
2. 查爾斯 海爾
HAIRE, CHARLES

國 籍：(中文/英文)

1. 中華人民共和國 P.R.C.
2. 美國 U.S.A.

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：

1. 美國；2006年02月21日；60/775,112

2. 美國；2007年02月13日；11/674,180

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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：

所屬技術領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】

本發明針對雙軸定向之微孔薄膜及其製造方法。

【先前技術】

微孔薄膜係已知的，可由多種方法製造且製造薄膜之方法對薄膜之物理屬性具有重要影響。參見Kesting, R., *Synthetic Polymeric Membranes, A structural perspective*, 第二版，John Wiley & Sons, New York, NY, (1985)。用於製造微孔薄膜之三種商業上可行之方法包括：乾式拉伸方法(亦稱為CELGARD方法)、濕式方法及顆粒拉伸方法。

乾式拉伸方法係指其中孔之形成係因拉伸無孔前驅物引起之方法。參見以引用的方式併入本文中之Kesting，同上，第290-297頁。乾式拉伸方法不同於濕式方法及顆粒拉伸方法。通常在亦稱作相反轉方法或萃取方法或TIPS方法(列舉幾個)之濕式方法中，使聚合原材料與加工油(有時稱作增塑劑)混合、擠壓此混合物且隨後當移除加工油時形成孔(此等膜可在移除油前後拉伸)。參見以引用的方式併入本文中之Kesting，同上，第237-286頁。通常，在顆粒拉伸方法中，使聚合原材料與微粒混合、擠壓此混合物且在拉伸期間當聚合物與微粒之間的界面由於拉伸力而破碎時形成孔。參見以引用的方式併入本文中之美國專利第6,057,061號及第6,080,507號。

此外，由此等方法產生之薄膜在物理性質上不同且製造每一者之方法使得一種薄膜不同於另一者。乾式拉伸薄膜

由於不能在橫斷縱向之方向上拉伸前驅物而具有狹縫形孔。濕式方法薄膜由於能夠在橫斷縱向之方向上拉伸前驅物而具有圓形孔。另一方面，顆粒拉伸薄膜充滿用於成孔所需要的微粒。因此，每一薄膜可能因其製造方法而不同於另一者。

儘管由乾式拉伸方法製造之薄膜已經獲得極佳商業上之成功，但需要改良其物理屬性，以使得其可能用於更廣泛之應用範圍內。一些改良領域包括除狹縫外之孔形狀且增加橫向抗張強度。

美國專利第6,602,593號係針對一種由乾式拉伸方法製成之微孔薄膜，其中所得薄膜具有0.12至1.2之橫向抗張強度與縱向抗張強度的比率。在本文中，TD/MD抗張比由當擠壓前驅物時之至少1.5之吹脹比獲得。

【發明內容】

微孔薄膜係由乾式拉伸方法製造且具有大體上為圓形之孔及在0.5至5.0範圍內之縱向抗張強度與橫向抗張強度的比率。製造前述微孔薄膜之方法包括以下步驟：將聚合物擠壓成無孔前驅物及雙軸拉伸該無孔前驅物，該雙軸拉伸包括縱向拉伸及橫向拉伸，該橫向拉伸包括同時受控之縱向鬆弛。

【實施方式】

微孔薄膜由乾式拉伸方法製造且具有大體上為圓形之孔及在0.5至4.0範圍內之縱向抗張強度與橫向抗張強度的比率。微孔薄膜為具有複數個貫穿其中之孔的薄的可彎聚合

薄片、箔或膜。此等薄膜可用於多種應用中，其包括(但不限於)質量轉移薄膜、壓力調節器、過濾薄膜、醫學裝置、用於電化學儲存裝置之分離器、用於燃料電池之薄膜及其類似物。

本發明之薄膜由乾式拉伸方法(亦稱為CELGARD方法)製成。乾式拉伸方法係指其中孔之形成係因拉伸無孔前驅物引起之方法。參見以引用的方式併入本文中之Kesting, R., *Synthetic Polymeric Membranes, A structural perspective*, 第二版, John Wiley & Sons, New York, NY, (1985), 第290-297頁。如以上所討論，乾式拉伸方法不同於濕式方法及顆粒拉伸方法。

本發明之薄膜在至少兩個方面不同於先前之乾式拉伸薄膜：1)大體上為圓形之孔，及2)在0.5至4.0範圍內之縱向抗張強度與橫向抗張強度之比率。

關於孔形狀，該等孔之特徵在於大體上為圓形。參見圖1-3。此孔形狀與先前技術乾式拉伸薄膜之狹縫形孔形成對比。參見圖4-5及Kesting, 同上。另外，本發明之薄膜之孔形狀特徵可在於孔之縱橫比、長度與寬度之比率。在本發明薄膜之一個實施例中，縱橫比係在0.75至1.25之範圍內。其與大於5.0之先前之乾式拉伸薄膜之縱橫比形成對比。參見下表。

關於縱向抗張強度與橫向抗張強度之比率，在一個實施例中，此比率係介於0.5至5.0之間。此比率與大於10.0之先前技術薄膜之相應比率形成對比。參見下表。

本發明薄膜之特徵可進一步在於如下方面：在0.03微米至0.30微米(μ)範圍內之平均孔徑；在20-80%範圍內之孔隙率；及/或大於250 Kg/cm²之橫向抗張強度。前述值為例示性值且不意欲受限制且因此應視為僅為本發明薄膜之代表。

用於本發明薄膜之聚合物特徵可在於為熱塑性聚合物。此等聚合物特徵可進一步在於為半結晶聚合物。在一個實施例中，半結晶聚合物可為具有在20%至80%範圍內之結晶度之聚合物。此等聚合物可選自以下群：聚烯烴、氟碳化合物、聚醯胺、聚酯、聚縮醛(或聚甲醛)、聚硫醚、聚乙醇、其共聚物及其組合。聚烯烴可包括聚乙烯(LDPE、LLDPE、HDPE、UHMWPE)、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、其共聚物及其摻合物。氟碳化合物可包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、氟化乙烯丙烯(FEP)、乙烯氯三氟乙烯(ECTFE)、乙烯四氟乙烯(ETFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、全氟烷氧基(PFA)樹脂、其共聚物及其摻合物。聚醯胺可包括(但不限於)：聚醯胺6、聚醯胺6/6、耐綸10/10、聚鄰苯二甲醯胺(PPA)、其共聚物及其摻合物。聚酯可包括聚對苯二甲酸酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸-1-4-伸環己基二亞甲酯(PCT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)及液晶聚合物(LCP)。聚硫醚包括(但不限於)聚苯硫醚、聚乙烯硫醚、其共聚物及其摻合物。聚乙醇包括(但不限於)乙烯-乙醇、其共聚物及其摻合物。

如已熟知，本發明之薄膜可包括其他成份。舉例而言，彼等成份可包括：填充劑(用於降低薄膜成本，但在其他方面對薄膜之製造或其物理性質不具有顯著影響之惰性微粒)、抗靜電劑、防黏劑、抗氧化劑、潤滑劑(以便於製造)及其類似物。

可將多種材料添加至聚合物中以改質或增強薄膜之性質。此等材料包括(但不限於)：(1)具有小於130°C之熔融溫度之聚烯烴或聚烯烴寡聚物；(2)無機填料，其包括(但不限於)：碳酸鈣、氧化鋅、矽藻土、滑石粉、高嶺土、合成二氧化矽、雲母、黏土、氮化硼、二氧化矽、二氧化鈦、硫酸鋇、氫氧化鋁、氫氧化鎂及其類似物及其摻合物；(3)彈性體，其包括(但不限於)：乙烯-丙烯(EPR)、乙烯-丙烯-二烯(EPDM)、苯乙烯-丁二烯(SBR)、苯乙烯異戊二烯(SIR)、亞乙基降冰片烯(ENB)、環氧樹脂及聚胺基甲酸酯及其摻合物；(4)濕潤劑，其包括(但不限於)乙氧基化醇、第一聚合羧酸、二醇(例如，聚丙二醇及聚乙二醇)、官能化聚烯烴等；(5)潤滑劑，例如聚矽氧、含氟聚合物、Kemamide®、油醯胺、硬脂醯胺、芥酸醯胺、硬脂酸鈣或其他金屬硬脂酸鹽；(6)阻燃劑，例如溴化阻燃劑、磷酸銨、氫氧化銨、三水合氧化鋁及磷酸酯；(7)交聯劑或偶合劑；(8)聚合物加工助劑；及(9)包括用於聚丙烯之 β -成核劑之任何類型之成核劑。(然而，本發明之薄膜尤其排除如在以引用的方式併入本文中之美國專利第6,602,593號中揭示之任何 β -有核聚丙烯。 β -有核聚丙烯為引起聚丙烯中

產生 β 晶體之物質。)

本發明之薄膜可為單層或多層薄膜。關於多層薄膜，本發明之薄膜可為多層薄膜之一層，或本發明之薄膜可為多層薄膜之所有層。若本發明之薄膜少於多層薄膜之所有層，則該多層薄膜可經由層壓方法製成。若本發明之薄膜為多層薄膜之所有層，則該多層薄膜可經由擠壓方法製成。另外，多層薄膜可由相同材料或不同材料之層製成。

本發明之薄膜係由乾式拉伸方法製成，其中前驅物薄膜係經雙軸拉伸(亦即，不僅在縱向，且亦在橫斷縱向方向上拉伸)。此方法將在下文中更詳細討論。

通常，用於製造前述薄膜之方法包括擠壓無孔前驅物及隨後雙軸拉伸該無孔前驅物之步驟。視情況，無孔前驅物可在拉伸前退火。在一個實施例中，雙軸拉伸包括縱向拉伸及同時伴以受控之縱向鬆弛之橫向拉伸。縱向拉伸及橫向拉伸可為同時或相繼的。在一個實施例中，縱向拉伸後進行同時伴以縱向鬆弛之橫向拉伸。此方法在下文中更詳細討論。

擠壓通常為習知的(習知係指對於乾式拉伸方法為習知)。擠壓機可具有槽模(用於平面前驅物)或環形模(用於型坯前驅物)。在後者之情況下，可使用膨脹型坯技術(例如，吹脹比(BUR))。然而，無孔前驅物之雙折射率不必如習知乾式拉伸方法一般高。例如，在由聚丙烯樹脂製造具有>35%孔隙率之薄膜之習知乾式拉伸方法中，前驅物之雙折射率應為>0.0130；而用本發明之方法，PP前驅物之

雙折射率可低至0.0100。在另一實例中，自聚乙烯樹脂製造之薄膜具有>35%孔隙率，前驅物之雙折射率可為>0.0280；而用本發明之方法，PE前驅物之雙折射率可低至0.0240。

退火(視情況)在一個實施例中，可在介於 $T_m-80^{\circ}\text{C}$ 與 $T_m-10^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度(其中 T_m 為聚合物之熔融溫度)下進行；且在另一實施例中，可在介於 $T_m-50^{\circ}\text{C}$ 與 $T_m-15^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下進行。一些例如彼等在擠壓後具有高結晶度之材料(諸如聚丁烯)可不需要退火。

縱向拉伸可以冷拉伸或熱拉伸或兩者之形式，且以單一步驟或多步驟之形式進行。在一個實施例中，冷拉伸可在 $<T_m-50^{\circ}\text{C}$ 下進行，且在另一實施例中，在 $<T_m-80^{\circ}\text{C}$ 下進行。在一個實施例中，熱拉伸可在 $<T_m-10^{\circ}\text{C}$ 下進行。在一個實施例中，總縱向拉伸可在50-500%之範圍內，且在另一實施例中可在100-300%之範圍內。在縱向拉伸期間，前驅物可在橫向方向上(習知)收縮。

橫向拉伸包括同時受控之縱向鬆弛。其意謂當在橫向上拉伸前驅物時，同時使得前驅物以受控方式在縱向上收縮(亦即鬆弛)。橫向拉伸可以冷步驟或熱步驟或兩者之組合之形式進行。在一個實施例中，總橫向拉伸可在100%-1200%之範圍內，且在另一實施例中可在200%-900%之範圍內。在一個實施例中，受控之縱向鬆弛可在5%-80%之範圍內，且在另一實施例中可在15%-65%之範圍內。在一個實施例中，橫向拉伸可以多個步驟進行。在橫向拉伸期

間，可能或可不使前驅物在縱向上收縮。在多步驟橫向拉伸之一實施例中，第一橫向步驟可包括伴有受控之縱向鬆弛之橫向拉伸，接著同時橫向拉伸及縱向拉伸，及接著橫向鬆弛且無縱向拉伸或鬆弛。

如已熟知，視情況在縱向及橫向拉伸後，前驅物可能經受熱定型。

前述薄膜及方法進一步在以下非限制性實例中加以說明。

實例

報導於本文中之測試值、厚度、孔隙率、抗張強度及縱橫比係如下測定：厚度-使用 Emveco Microgage 210-A 測微器之 ASTM-D374；孔隙率-ASTM D-2873；抗張強度-使用 Instron 4201 型之 ASTM D-882；及縱橫比量測係獲自 SEM 顯微照片。

除如所註釋外，以下實例由習知乾式拉伸技術製造。

實例 1. 使用 2.5 吋擠壓機擠壓聚丙烯 (PP) 樹脂。擠壓機熔融溫度為 221°C。將熔融聚合物饋入圓形模中。模溫度設定在 220°C，藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之前驅物具有 27 μ 之厚度及 0.0120 之雙折射率。隨後使經擠壓之薄膜在 150°C 下退火 2 分鐘。隨後將退火薄膜在室溫下冷拉伸至 20%，且隨後在 140°C 下熱拉伸至 228% 且鬆弛至 32%。縱向拉伸薄膜具有 16.4 微米 (μ) 之厚度及 25% 之孔隙率。隨後在 140°C 下將 MD 拉伸薄膜橫向 (TD) 拉伸 300% 伴以 50% 之 MD 鬆弛。完成之薄膜具有 14.1 微米之厚度及 37%

之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為550 Kg/cm²。參見圖1。

實例2. 使用2.5吋擠壓機擠壓聚丙烯(PP)樹脂。擠壓機熔融溫度為220℃。將熔融聚合物饋入圓形模中。模溫度設定在200℃，藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之前驅物具有9.5 μ之厚度及0.0160之雙折射率。使用2.5吋擠壓機擠壓HDPE樹脂。擠壓機熔融溫度為210℃。將熔融聚合物饋入圓形模中。模溫度設定在205℃，藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之前驅物具有9.5 μ之厚度及0.0330之雙折射率。將兩個PP層及一個PE層層壓在一起以形成PP/PE/PP三層薄膜。層壓捲筒溫度為150℃。隨後使經層壓之三層薄膜在125℃下退火2分鐘。隨後在室溫下將退火薄膜冷拉伸至20%，且隨後在113℃下熱拉伸至160%且鬆弛至35%。MD拉伸薄膜具有25.4微米之厚度及39%之孔隙率。隨後在115℃下將MD拉伸薄膜TD拉伸400%伴以30%之MD鬆弛。完成之薄膜具有19.4微米之厚度及63%之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為350 Kg/cm²。參見圖2。

實例3. 使用共擠壓模擠壓PP樹脂及HDPE樹脂以形成PP/PE/PP三層薄膜。用於PP之擠壓機熔融溫度為243℃，且用於PE之擠壓機熔融溫度為214℃。隨後將熔融聚合物饋入設定在198℃之共擠壓模中。藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之薄膜具有35.6微米之厚度。隨後使經擠壓之前驅物在125℃下退火2分鐘。隨後將退火薄膜在室溫下冷拉伸至45%，且在113℃下熱拉伸至247%且鬆弛至42%。

MD拉伸薄膜具有21.5微米之厚度及29%之孔隙率。隨後在115℃下將MD拉伸薄膜TD拉伸450%伴以50%之MD鬆弛。完成之薄膜具有16.3微米之厚度及59%之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為570 Kg/cm²。

實例4. 以與實例3中相同之方式共擠壓及MD拉伸PP樹脂及HDPE樹脂。隨後在115℃下將MD拉伸薄膜TD拉伸800%伴以65%之MD鬆弛。完成之薄膜具有17.2微米之厚度及49%之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為730 Kg/cm²。參見圖3。

實例5. 使用共擠壓模擠壓PP樹脂及PB樹脂。用於PP之擠壓機熔融溫度為230℃，且用於PB之擠壓機熔融溫度為206℃。隨後將熔融聚合物饋入設定在210℃之共擠壓模中。隨後藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之薄膜具有36.0微米之厚度。隨後使經擠壓之前驅物在105℃下退火2分鐘。隨後將退火薄膜冷拉伸至20%，且隨後在105℃下熱拉伸至155%且隨後鬆弛至35%。隨後在110℃下將MD拉伸薄膜TD拉伸140%伴以20%之MD鬆弛。完成之薄膜具有14.8微米之厚度及42%之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為286 Kg/cm²。

實例6. 使共擠壓模擠壓PP樹脂及PE樹脂以形成PP/PE/PP三層薄膜。用於PP之擠壓機熔融溫度為245℃且用於PE之擠壓機熔融溫度為230℃。隨後將熔融聚合物饋入設定在225℃之共擠壓模中。藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之薄膜具有27微米之厚度及0.0120之雙折射

率。隨後使經擠壓之前驅物在115℃下退火2分鐘。隨後將退火薄膜在室溫下冷拉伸至22%且在120℃下熱拉伸至254%且鬆弛至25%(總縱向拉伸=251%)。MD拉伸薄膜具有15微米之厚度及16%之孔隙率。隨後在130℃下將MD拉伸薄膜TD拉伸260%伴以50%之MD鬆弛，接著，在130℃下，在每一方向同時進行50%及216%之MD及TD拉伸，且最後將薄膜保持MD固定(100%)且在130℃之溫度下，使其TD鬆弛57.6%。完成之薄膜具有7.6微米之厚度及52%之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為513 Kg/cm²。

實例7. 使用共擠壓模擠壓PP樹脂及PE樹脂以形成PP/PE/PP三層薄膜。用於PP之擠壓機熔融溫度為222℃且用於PE之擠壓機熔融溫度為225℃。隨後將熔融聚合物饋入設定在215℃之共擠壓模中。藉由吹風冷卻熔融聚合物。經擠壓之薄膜具有40微米之厚度及0.0110之雙折射率。隨後使經擠壓之前驅物在105℃下退火2分鐘。隨後將退火薄膜在室溫下冷拉伸至36%且在109℃下熱拉伸至264%且鬆弛至29%(總縱向拉伸=271%)。MD拉伸薄膜具有23.8微米之厚度及29.6%之孔隙率。隨後在110℃下將MD拉伸薄膜TD拉伸1034%伴以75%之MD鬆弛。完成之薄膜具有16.8微米之厚度及46%之孔隙率。完成之薄膜之TD抗張強度為1037 Kg/cm²。

在下表中，總結前述實驗之結果且與兩種市售乾式拉伸薄膜相比較：A)CELGARD® 2400(單層聚丙烯薄膜)，參見圖4；及B)CELGARD® 2300(三層聚丙烯/聚乙烯/聚丙

烯)，參見圖5。

表

	TD拉伸	厚度 (μm)	孔隙率	TD抗張強 度(kg/cm^2)	MD抗張強 度(kg/cm^2)	MD/TD 抗張比	縱橫比
A	N/A	25.4	37%	160	1700	10.6	6.10
B	N/A	25.1	40%	146	1925	13.2	5.50
實例1	300%	14.1	37%	550	1013	1.8	0.90
實例2	400%	19.4	63%	350	627	1.8	0.71
實例3	450%	16.3	59%	570	754	1.3	--
實例4	800%	17.2	49%	730	646	0.9	0.83
實例5	140%	14.8	42%	286	1080	3.8	--
實例6	418%	7.6	52%	513	1437	2.8	--
實例7	1034%	16.8	46%	1037	618	0.6	--

本發明可以其他形式體現而不悖離其精神及基本屬性，且因此如本發明之範疇所指示，應參考附加申請專利範圍而非前述說明書。另外，本文中闡明之所有數值範圍應視為近似範圍且不必視為絕對範圍。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明之一個實施例(單層薄膜)之像片。

圖2為本發明之另一實施例(多層薄膜，層經層壓在一起隨後經拉伸)之像片。

圖3為本發明之另一實施例(多層薄膜，層經共擠壓隨後經拉伸)之像片。

圖4為先前技術乾式拉伸薄膜(單層薄膜)之像片。

圖5為先前技術乾式拉伸薄膜(多層薄膜，層經層壓隨後經拉伸)之像片。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種由乾式拉伸方法製造且具有大體上為圓形之孔及在0.5至5.0範圍內之縱向抗張強度與橫向抗張強度之比率的微孔薄膜。製造前述微孔薄膜之方法包括以下步驟：將聚合物擠壓成無孔前驅物及雙軸拉伸該無孔前驅物，該雙軸拉伸包括縱向拉伸及橫向拉伸，該橫向包括同時受控之縱向鬆弛。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

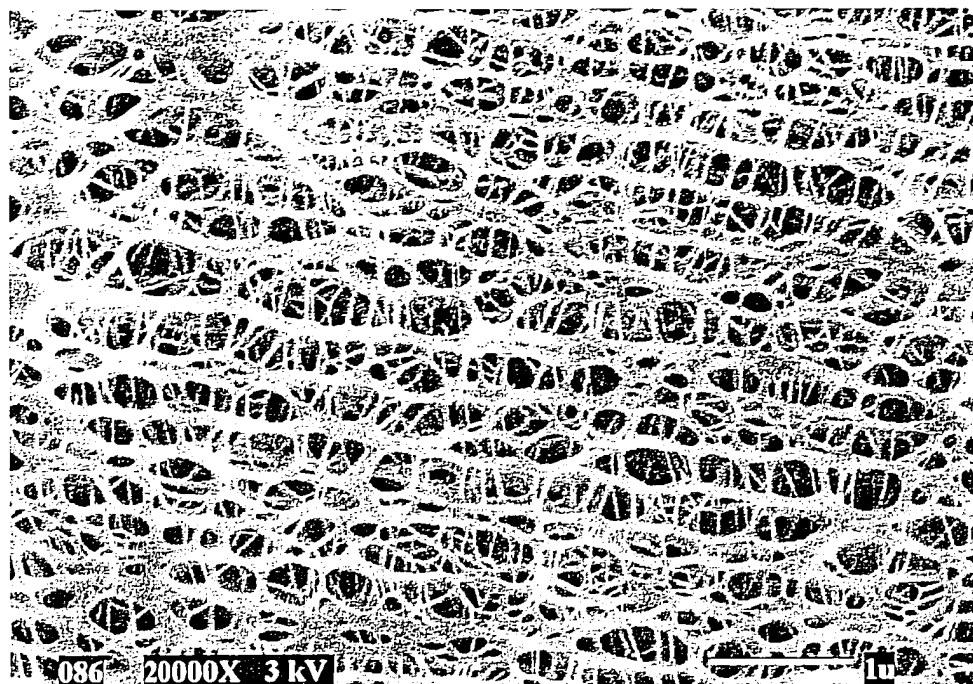


圖1

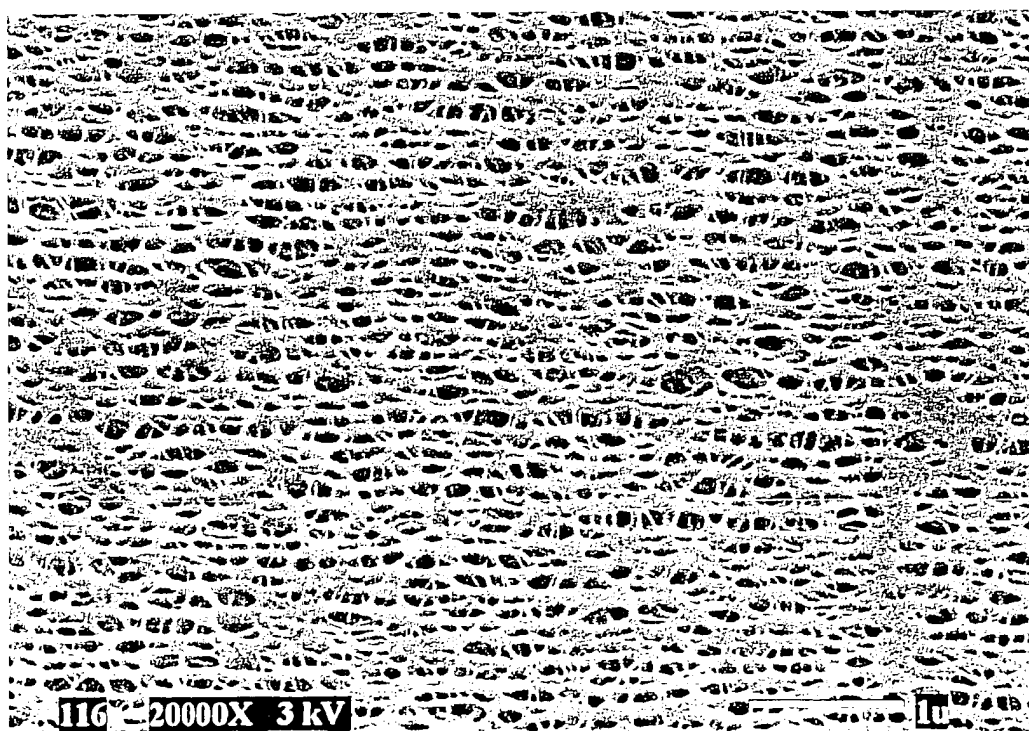


圖2

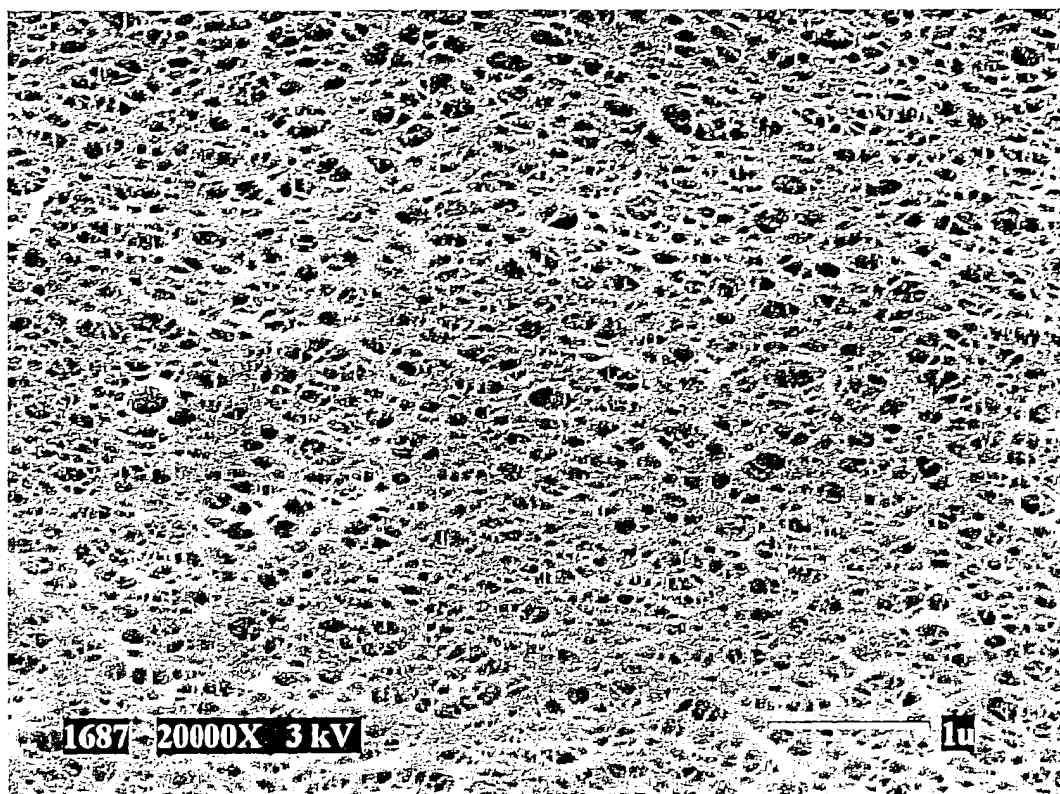


圖3

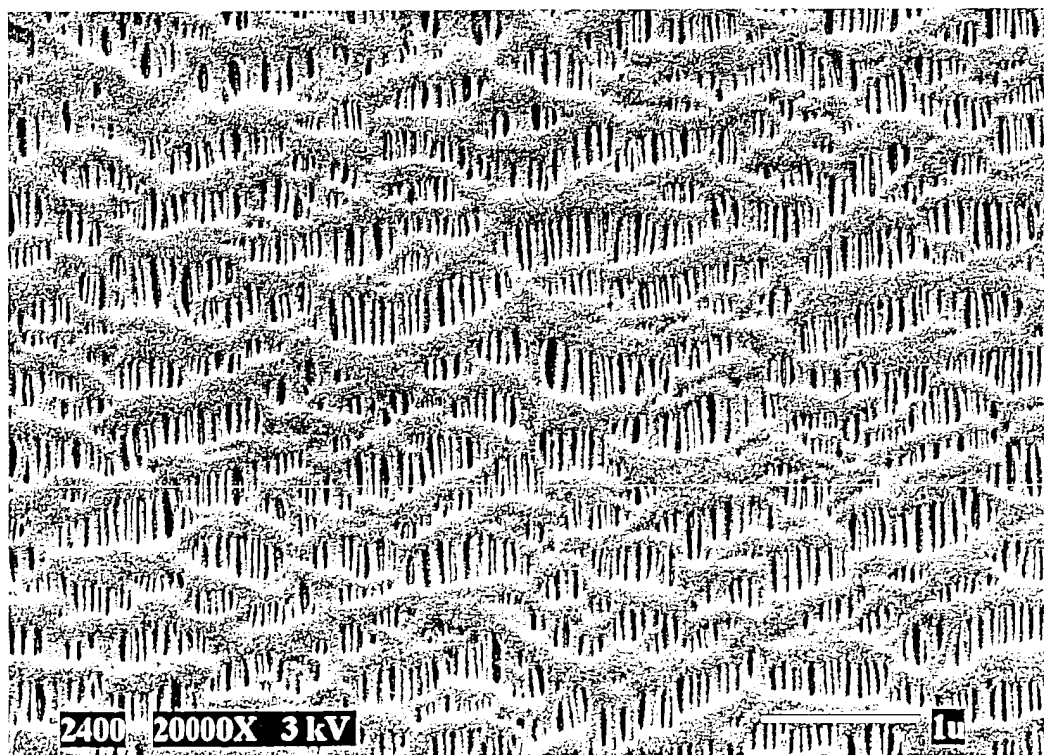


圖4

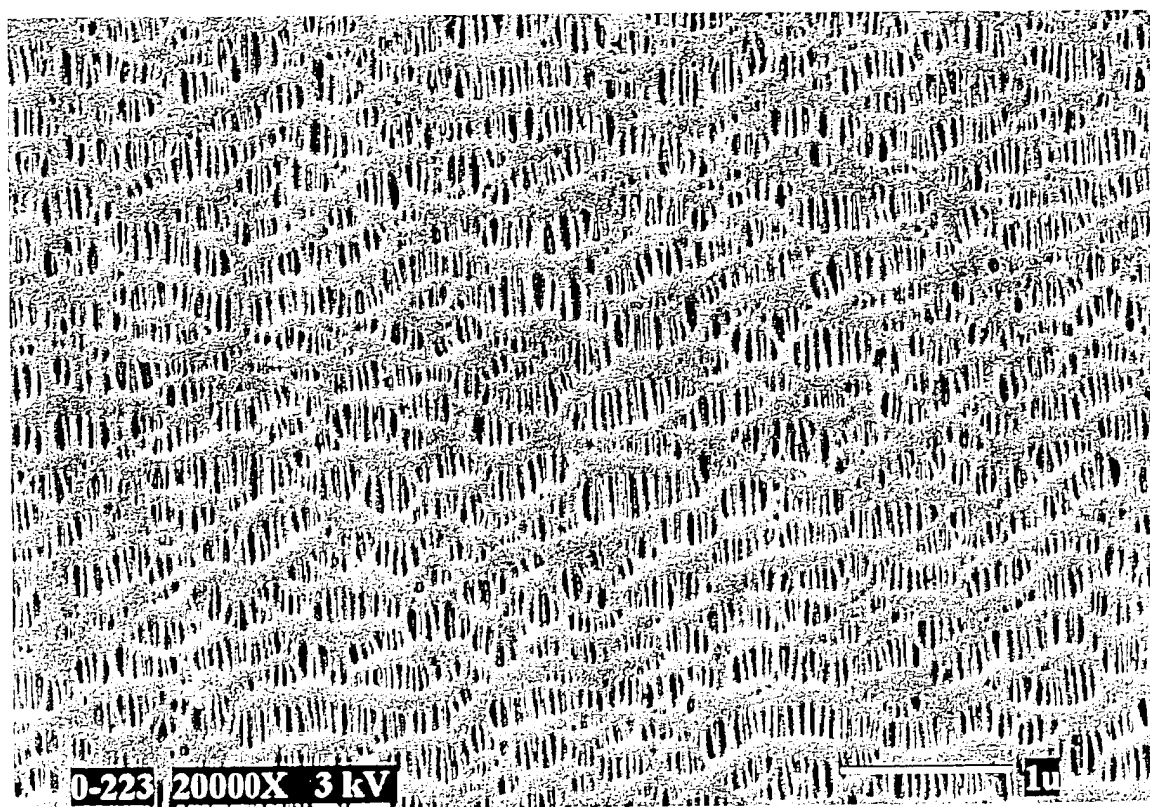


圖5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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)

十、申請專利範圍：

1. 一種製造微孔薄膜之方法，其包含以下步驟：

將聚合物擠壓成無孔前驅物，及

雙軸拉伸該無孔前驅物，該雙軸拉伸包括縱向拉伸及橫向拉伸，該橫向包括同時受控之縱向鬆弛。

2. 如請求項1之方法，其中該聚合物不包含用於隨後移除以形成孔之任何油或利於孔形成之任何成孔材料。

3. 如請求項1之方法，其中該聚合物為半結晶聚合物。

4. 如請求項1之方法，其中該聚合物係選自由下列各物組成之群：聚烯烴、氟碳化合物、聚醯胺、聚酯、聚縮醛(或聚甲醛)、聚硫醚、聚乙烯醇、其共聚物及其組合。

5. 如請求項1之方法，其進一步包含以下步驟：

在擠壓後及雙軸拉伸前，使該無孔前驅物退火。

6. 如請求項5之方法，其中退火係在 $T_m-80^{\circ}\text{C}$ 至 $T_m-10^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度下進行。

7. 如請求項1之方法，其中雙軸拉伸包括以下步驟：

縱向拉伸，及

包括同時縱向鬆弛之其後之橫向拉伸。

8. 如請求項7之方法，其中縱向拉伸係以熱或冷或兩者之形式進行。

9. 如請求項8之方法，其中冷縱向拉伸係在 $<T_m-50^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行。

10. 如請求項8之方法，其中熱縱向拉伸係在 $<T_m-10^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行。

11. 如請求項1之方法，其中該總縱向拉伸係在50%-500%之範圍內。
12. 如請求項1之方法，其中該總橫向拉伸係在100%-1200%之範圍內。
13. 如請求項1之方法，其中該縱向鬆弛係在5%-80%之範圍內。
14. 一種薄膜，其包含：
微孔半結晶聚合物薄膜，其係由乾式拉伸方法製造且具有大體上為圓形之孔及在0.5至5.0範圍內之縱向抗張強度與橫向抗張強度的比率。
15. 如請求項14之薄膜，其中該聚合物係選自由下列各物組成之群：聚烯烴、氟碳化合物、聚醯胺、聚酯、聚縮醛(或聚甲醛)、聚硫醚、聚乙醇醇、其共聚物及其組合。
16. 如請求項14之薄膜，其中該微孔聚合物薄膜之平均孔徑係在0.03微米至0.30微米之範圍內。
17. 如請求項14之薄膜，其中該微孔聚合物薄膜具有在20%-80%範圍內之孔隙率。
18. 如請求項14之薄膜，其中該等大體上為圓形之孔具有在0.75至1.25範圍內之縱橫比。
19. 如請求項14之薄膜，其中該橫向抗張強度為 ≥ 250 Kg/cm²。
20. 一種電池分離器，其包含如請求項14之薄膜。
21. 一種多層薄膜結構，其包含如請求項14之薄膜。
22. 如請求項14之薄膜，其中該乾式拉伸方法排除使用用於隨後移除以形成孔之油或利於孔形成之成孔材料。