



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1989189 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200580024107. 9

B29C 41/46(2006. 01)

(22) 申请日 2005. 08. 03

C08L 67/04(2006. 01)

B29L 7/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

231212/2004 2004. 08. 06 JP

(56) 对比文件

JP 特开 2003-128832 A, 2003. 05. 08, 权利要求 4, 说明书第 0010-0013 段.

JP 特开 2003-80538 A, 2003. 03. 19, 说明书第 0017-0019 段.

CN 86107857 A, 1987. 06. 17, 说明书第 1 页.

JP 特开 2001-157574 A, 2001. 06. 12, 说明书第 0008-0014 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 01. 17

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/014606 2005. 08. 03

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/014009 EN 2006. 02. 09

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

审查员 严艳

(72) 发明人 山崎英数 伊藤晃寿

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 柳春琦

(51) Int. Cl.

C08J 9/28(2006. 01)

B32B 5/18(2006. 01)

B29C 41/28(2006. 01)

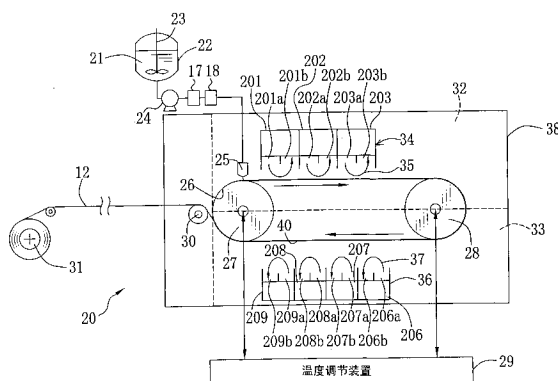
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 11 页

(54) 发明名称

膜的制造方法

(57) 摘要

通过使聚 ε - 己内酯和两亲聚丙烯酰胺溶解在有机溶剂中制备聚合物溶液 (21)。聚合物溶液 (21) 被从浇铸模 (25) 浇铸到浇铸带 (26) 上以形成浇铸膜 (40)。空气 (35) 被从吹送及抽吸装置 (34) 传送到浇铸膜 (40) 以产生液滴 (44)。干燥空气 (37) 关于浇铸带 (26) 的移动速度的相对速度在平行流中被调节到 5m/min。干燥空气 (37) 中的水凝结在浇铸膜 (40) 中以形成液滴 (44)。液滴 (44) 在浇铸膜 (40) 中的有机溶剂蒸发之后蒸发, 使得可以获得蜂窝结构膜 (12)。



1. 一种膜的制造方法,所述方法包括步骤:  
通过将包括有机溶剂和聚合物的液体浇铸在支承件上形成所述膜;  
在所述膜中形成液滴;以及  
通过蒸发所述有机溶剂和所述液滴在所述膜中形成大量空隙,其中所述膜的表面温度在于所述膜中形成所述液滴的所述步骤中为 TL,所述膜被推进到第一区,在所述第一区中用于形成所述液滴的气体的露点为 TD1 且满足以下条件:  $TD1-TL \geq 0^{\circ}\text{C}$ , 并且使所述膜通过所述第一区。
2. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中在所述第一区中满足以下条件:  
 $80^{\circ}\text{C} \geq TD1-TL$ 。
3. 根据权利要求 2 所述的制造方法,其中在所述膜进入所述第一区时的 TL、紧接在所述第一区之前的所述膜的推进路径附近的露点、以及紧接在所述第一区之后的所述推进路径附近的露点的变化均在  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  内。
4. 根据权利要求 3 所述的制造方法,其中传送到所述膜的空气中的水在所述第一区中凝结以形成所述液滴,所述空气和被推进的所述膜的相对速度不小于  $0.1\text{m/s}$  且不大于  $20\text{m/s}$ 。
5. 根据权利要求 4 所述的制造方法,其中所述相对速度的变化在所述相对速度的平均值的  $\pm 20\%$  内。
6. 根据权利要求 5 所述的制造方法,其中所述膜在通过所述第一区之后被推进到第二区,在所述第二区中露点为 TD2 且满足以下条件:  $TL-TD2 \geq 1^{\circ}\text{C}$ , 并且使所述膜通过所述第二区。
7. 根据权利要求 6 所述的制造方法,其中在所述第二区中满足以下条件:  
 $80^{\circ}\text{C} \geq TL-TD2$ 。
8. 根据权利要求 7 所述的制造方法,其中在所述膜进入所述第二区时的 TL、紧接在所述第二区之前的在所述推进路径附近的露点、以及紧接在所述第二区之后的在所述推进路径附近的露点的变化均在  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  内。
9. 根据权利要求 8 所述的制造方法,其中在  $0.1$  秒至  $100$  秒的范围内调节使所述膜通过所述第一区的时间以调节所述空隙的状态。
10. 根据权利要求 9 所述的制造方法,其中所述膜在所述第一区中的进给角度相对于水平方向在  $\pm 10^{\circ}$  内。
11. 根据权利要求 10 所述的制造方法,其中所述膜到达所述第一区的膜推进路径与水平方向形成在  $10^{\circ}$  内的角度。
12. 根据权利要求 11 所述的制造方法,其中空气被传送到所述膜以使所述液滴和所述有机溶剂在所述第二区中从所述膜蒸发。
13. 根据权利要求 12 所述的制造方法,其中所述第一区和 / 或所述第二区中的所述空气的清洁度不大于等级 1000。
14. 根据权利要求 13 所述的制造方法,其中所述膜为蜂窝结构膜。
15. 根据权利要求 14 所述的制造方法,其中 TL 不低于  $0^{\circ}\text{C}$ 。
16. 根据权利要求 15 所述的制造方法,其中所述支承件的温度保持在不低于  $0^{\circ}\text{C}$  且低于所述有机溶剂的沸点, TL 在所述支承件的宽度方向上的变化在  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  内。

17. 根据权利要求 16 所述的制造方法,其中所述支承件由环形元件形成,仅有所述膜从所述环形元件剥离。

18. 根据权利要求 16 所述的制造方法,其中所述支承件由柔性元件形成,仅有所述膜从所述柔性元件剥离。

19. 根据权利要求 18 所述的制造方法,其中所述柔性元件由所述聚合物形成。

20. 根据权利要求 19 所述的制造方法,其中所述柔性元件具有吸收一部分所述有机溶剂的特性。

21. 根据权利要求 20 所述的制造方法,其中通过滑动方法、挤压方法、刮棒方法以及凹版印刷法中的至少一种方法浇铸所述液体。

22. 根据权利要求 21 所述的制造方法,其中通过减压干燥方法和 / 或 2D 喷嘴方法干燥所述膜。

23. 根据权利要求 22 所述的制造方法,其中紫外线和电子束中的至少一个照射到所述膜上。

24. 根据权利要求 23 所述的制造方法,其中所述液体的粘度为  $N1$ ,所述液滴的粘度为  $N2$ ,满足以下条件 : $N1 < N2$ 。

25. 根据权利要求 24 所述的制造方法,进一步包括 :通过过滤所述有机溶剂和 / 或所述液体去除杂质的第一过滤步骤。

26. 根据权利要求 25 所述的制造方法,其中在所述第一过滤步骤中使用绝对过滤精度大于所述空隙的直径的过滤器。

27. 根据权利要求 26 所述的制造方法,进一步包括 :在所述第一过滤步骤之后使用绝对过滤精度小于所述空隙的直径的过滤器进行过滤的第二过滤步骤。

28. 根据权利要求 27 所述的制造方法,其中所述有机溶剂的蒸发速度为  $V1$ ,所述液滴的蒸发速度为  $V2$ ,满足以下条件 : $V1 > V2$ 。

29. 根据权利要求 28 所述的制造方法,其中所述液体包括对所述膜施加功能的粒子,形成包括所述粒子的所述膜。

30. 根据权利要求 29 所述的制造方法,其中所述粒子为微胶囊。

31. 根据权利要求 30 所述的制造方法,其中所述膜进行自组织,以通过形成所述液滴并蒸发所述有机溶剂和所述液滴而形成所述空隙。

## 膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于具有精细图案结构的膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在光学材料和电子材料的领域中,需要改进一体化程度、信息量的较高密度以及图像信息的较高清晰度。因此,必须在这种领域中所使用的膜中形成精细结构(在下文中被称作精细图案结构)。具体地,在再生药中,表面上具有精细图案结构的膜的效果为细胞培养基板(见日本专利公开出版物第 2001-157574 号)。

[0003] 使用掩模的沉积方法、利用光滑反应和聚合反应的光刻技术、激光消融技术等等作为一种用于在膜中形成精细图案结构的方法应用于实际使用中。

[0004] 已知通过在高湿度条件下对具有特定结构的聚合物的稀溶液进行浇铸获得具有微米尺寸的蜂窝结构的膜(见日本专利公开出版物第 2002-335949 号)。所述膜中含有功能性粒子,使得膜被用作光学及电子材料。例如,膜因含有发光材料而被用作显示装置(见日本专利公开出版物第 2003-128832 号)。

[0005] 其中形成精细图案结构的膜也用于偏振滤光片中。有一种具有用于产生抗反射功能的蛾眼结构的膜作为这种膜。具有从亚微米至几十微米的尺寸的精细图案规则地形成于所述膜中。在用于形成精细图案的主流方法中,通过使用微处理技术(例如光刻法)制成的板的结构被转印到膜上(见日本专利公开出版物第 2003-302532 号)。

[0006] 日本专利公开出版物第 2003-302532 号中所说明的方法被称为用于制造用于确定精细结构的板的自顶向下方法。制造所述板需要许多复杂步骤,并且会增加成本。另外,难于制造具有大面积的板。

[0007] 本发明的一个目的是提供一种用于以低成本持续或间歇地制造具有均匀蜂窝或蛾眼结构的大面积膜的方法。

### 发明内容

[0008] 为了获得以上及其它的目的,在一种本发明的膜的制造方法中,通过将包括有机溶剂和聚合物的液体浇铸在支承件上形成膜;在所述膜中形成液滴;以及通过蒸发所述有机溶剂和所述液滴在所述膜中形成多个空隙。

[0009] 在本发明的优选实施例中,当所述膜的表面温度在所述膜中形成液滴中为  $TL(^{\circ}C)$  时,所述膜被推进到第一区,在所述第一区中露点为  $TD1(^{\circ}C)$  且满足以下条件: $TD1-TL \geq 0^{\circ}C$ ,并且使所述膜通过所述第一区。另外,在所述第一区中满足以下条件: $80^{\circ}C \geq TD1-TL$ 。传送到所述膜的空气中的水在所述第一区中凝结以形成液滴,空气和被推进的所述膜的相对速度不小于  $0.1m/s$  且不大于  $20m/s$ 。所述膜在通过所述第一区之后被推进到第二区,在所述第二区中露点为  $TD2(^{\circ}C)$  且满足以下条件: $TL-TD2 \geq 1^{\circ}C$ ,并且使所述膜通过所述第二区。另外,在所述第二区中满足以下条件: $80^{\circ}C \geq TL-TD2$ 。在  $0.1$  秒至  $100$  秒的范围内调节使所述膜通过所述第一区的时间,使得空隙状态可调节。所述膜在所述第

一区中的进给角度相对于水平方向在  $\pm 10^\circ$  内。所述第一区和 / 或所述第二区中的空气的清洁度不大于等级 1000。所述膜为蜂窝结构膜。TL 不低于  $0^\circ\text{C}$ 。所述支承件的温度保持在不低于  $0^\circ\text{C}$  且低于所述有机溶剂的沸点。TL 在所述支承件的宽度方向上的变化在  $\pm 3^\circ\text{C}$  内。当所述支承件由环形元件形成时, 仅有所述膜从所述环形元件剥离。同时, 当所述支承件由柔性元件形成时, 仅有所述膜从所述柔性元件剥离。所述柔性元件由聚合物形成且具有吸收一部分所述有机溶剂的特性。通过滑动方法、挤压方法、刮棒方法 (bar method) 以及凹版印刷法 (gravure method) 中的至少一种方法浇铸液体。通过减压干燥方法和 / 或 2D 喷嘴方法干燥所述膜。紫外线和电子束中的至少一个照射到所述膜上。

[0010] 在本发明的优选实施例中, 柔性幅片 (web) 通过旋转支承件被推进; 通过将包括有机溶剂和聚合物的液体施加到所述幅片上形成涂层; 在所述涂层中形成液滴; 以及通过蒸发所述有机溶剂和液滴在所述涂层中形成大量空隙。

[0011] 在本发明的优选实施例中, 由不同于包括所述有机溶剂和所述聚合物的液体的材料制成的液滴形成于所述膜中。液滴在所述有机溶剂从所述膜蒸发之后蒸发以在所述膜中形成所述多个空隙。

[0012] 根据本发明的所述膜的所述制造方法, 在所述膜中形成液滴, 并且接着蒸发液滴或所述有机溶剂, 使得可以很容易制造具有大尺寸的所述膜。当所述膜的表面温度为 TL ( $^\circ\text{C}$ ) 时, 使所述膜通过所述第一区, 在所述第一区中露点为 TD1 ( $^\circ\text{C}$ ) 且满足以下条件:  $\text{TD1} - \text{TL} \geq 0^\circ\text{C}$ , 使得可以均匀地形成液滴。由此, 可以制造具有均匀空隙的膜。

[0013] 在所述第一区中, 当传送到所述膜的空气中的水凝结以形成液滴时, 空气的吹送速度与所述膜的移动速度的相对速度不小于  $0.1\text{m/s}$  且不大于  $20\text{m/s}$ , 使得可以以低成本制造液滴, 并且另外也可以以低成本制造所述膜。当使所述膜通过所述第一区之后, 使所述膜通过所述第二区, 在所述第二区中露点为 TD2 ( $^\circ\text{C}$ ) 且满足以下条件:  $\text{TL} - \text{TD2} \geq 1^\circ\text{C}$ , 使得易于控制液滴的蒸发以制造具有预期空隙的膜。

[0014] 根据本发明的所述膜的所述制造方法, 所述膜的所述空隙形成为蜂窝结构。例如, 所述膜优选地被用作 biotip 的基材。

[0015] 根据本发明的所述膜的所述制造方法, 当所述环形元件被用于所述支承件中时, 仅有所述膜被从所述环形元件剥离, 使得可以持续制造质量近似相同的所述膜。同时, 当由所述聚合物形成的所述柔性元件被用作所述支承件时, 所述有机溶剂的一部分被所述柔性元件吸收, 使得可以制造预期的膜。

## 附图说明

[0016] 图 1 是用于显示本发明的膜的制造方法的过程的流程图;

[0017] 图 2 是膜制造设备的示意图;

[0018] 图 3A、图 3B、图 3C 和图 3D 是显示用于形成膜的过程的说明图;

[0019] 图 4A 是膜的平面图;

[0020] 图 4B 是沿着图 4A 的线 b-b 的横截面图;

[0021] 图 4C 是沿着图 4A 的线 c-c 的横截面图;

[0022] 图 4D 是另一实施例中的膜的平面图;

[0023] 图 5 是另一实施例中的膜制造设备的有关部分的示意图;

- [0024] 图 6 是又一实施例中的膜制造设备的示意图；  
[0025] 图 7 是另一实施例中的膜制造设备的示意图；  
[0026] 图 8 是又一实施例中的膜制造设备的示意图；  
[0027] 图 9 是另一实施例中的膜制造设备的示意图；  
[0028] 图 10 是又一实施例中的膜制造设备的示意图；以及  
[0029] 图 11 是显示通过使用蜂窝结构膜制造具有蛾眼结构的膜的状态的示意图。

### 具体实施方式

[0030] 在图 1 中,根据浇铸过程 10 将聚合物溶液浇铸在支承件上以形成浇铸膜。接着,根据凝结/干燥过程 11 使空气中的水凝结以作为微水滴(在下文中被称为液滴)包含在浇铸膜中。其后,聚合物溶液的溶剂和液滴被蒸发以获得蜂窝结构膜 12。在功能施加过程 13 中,功能材料被涂敷到蜂窝结构膜 12 上/内以获得功能膜 14。在照射过程 15 中可以将紫外线和电子束照射到浇铸膜和蜂窝结构膜 12 上,同时从浇铸膜获得功能膜 14。

[0031] 在蜂窝结构膜 12 中包含作为主要成分的聚合物。尽管可以根据目的决定聚合物,然而优选使用作为疏水性溶剂的聚合物(在下文中被称作要溶解在不溶于水的溶剂中的亲脂性聚合物),例如聚- $\epsilon$ -己内酯、聚 3-羟基丁酯、琼脂糖和聚 2-羟乙基丙烯酸酯、聚砜。具体地,优选使用以低成本容易获得的聚- $\epsilon$ -己内酯。另外,在需要生物降解性时优选使用聚- $\epsilon$ -己内酯。

[0032] 可以根据目的从众所周知的亲脂聚合物中适当地选择亲脂聚合物。例如,有乙烯系聚合物(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚乙烯醚、聚乙烯咪唑、聚醋酸乙烯酯和聚四氟乙烯)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯和聚乳酸)、聚内酯(例如,聚己酸内酯)、聚酰胺或聚酰亚胺(例如,尼龙和聚酰胺酸)、聚氨酯、聚脲、聚碳酸酯、芳烃聚合物(polyaromatics)、聚砜、聚醚砜、聚硅氧烷 衍生物等等。考虑到溶解性、电气及光学特性、膜的强度以及弹性,以上亲脂聚合物可以根据需要被均聚、共聚或混合为聚合物共混物。要提及的是可以根据需要混合两种或更多种以上聚合物。

[0033] 尽管蜂窝结构膜 12 可以仅由亲脂聚合物形成,然而优选的将两亲材料添加到亲脂聚合物中,具体地为包括两亲聚丙烯酰胺的两亲聚合物。亲脂聚合物与两亲聚合物之间的混合比优选地为从 5 : 1 至 20 : 1 的重量比。

[0034] 可以根据目的选择两亲聚合物。两亲聚合物的例子有由作为亲脂侧链的十二烷基、作为亲水侧链的羧基以及作为主链结构的聚丙烯酰胺构成的两亲聚合物、以及聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物。亲脂侧链为非极性直链基团,例如亚烷基和亚苯基,并且优选地具有一种结构,其中亲水侧链(例如极性基和离子离解基)直到在除连接基团(例如酯基和酰胺基)之外的末端才枝化。例如,当使用亚烷基时,亲脂侧链优选地由五个或更多个亚甲基单元构成。亲水侧链优选地具有亲水部例如极性基和离子离解基通过连接部(例如亚烷基)存在于末端的这样一种结构。。

[0035] 由于亲脂侧链与亲水侧链之间的比率根据尺寸、非极性及其极性特征的强度、有机溶剂的亲水特性的强度等等而不同,因此未完全规定所述比率。然而,单元的比率(亲脂侧

链/亲水侧链)优选地为3/1-1/3。在共聚物的情况下,与亲脂侧链和亲水侧链的交替聚合物相比更优选的是使用嵌段共聚物,其中亲脂侧链和亲水侧链形成嵌段而不会降低对亲水溶剂的溶解性。

[0036] 亲脂聚合物和两亲聚合物的数均分子量(Mn)优选地为1,000-10,000,000,具体地为5,000-1,000,000。

[0037] 亲脂聚合物和两亲聚合物可以为分子中具有可聚合基团的可聚合(交联)聚合物。可聚合多官能单体与亲脂聚合物和两亲聚合物相混合。当通过混合形成蜂窝状膜之后,混合材料通过利用热量、紫外线、电子束等等的众所周知的方法可以被固化。

[0038] 考虑到反应性优选地将多官能(间(meta))丙烯酸酯用作与亲脂聚合物和两亲聚合物一起使用的多官能单体。五丙烯酸双季戊四醇酯、六丙烯酸双季戊四醇酯、双季戊四醇己内酯加成六丙烯酸酯(dipentaerythritolcaprolactone addition hexaacrylate)或它们的改性化合物、环氧丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、或它们的改性化合物作为多官能(间)丙烯酸盐的例子。考虑到柔性与耐擦伤性之间的平衡采用这些多官能单体中的一种或多种。当亲脂聚合物和两亲聚合物为分子中具有可聚合基团的可聚合(交联)聚合物时,可与可聚合基团起反应的可聚合多官能单体优选地与可聚合聚合物一起使用。

[0039] 在以上的多官能单体中,具有乙烯基式不饱和基团的单体通过在存在光自由基引发剂或热自由基引发剂下照射电离照射或加热可以进行聚合。例如,制备含有具有乙烯基式不饱和基团的单体、光自由基引发剂或热自由基引发剂、相匹配的粒子(matting particle)和无机填料的涂敷液体。当涂敷液体被施加到透明的支承件上之后,所述涂敷液体通过电离照射或热量所造成的聚合反应被固化,使得可以产生抗反射膜。

[0040] 例如,乙酰苯、苯偶姻苯偶姻、二苯甲酮、氧化膦、缩酮、蒽醌、噻吨酮、偶氮化合物、过氧化物、2,3-烷基聚酯(dion)化合物、二硫化物、氟化胺化合物和芳族铈可作为自由基光聚合引发剂。

[0041] 例如,2,2-乙氧基苯乙酮、p-甲基苯乙酮、1-羟基二甲基苯酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-4-甲硫基-2-吗啉代苯丙酮、2-苯甲基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮可作为乙酰苯。

[0042] 例如,苯偶姻苯磺酸酯、苯偶姻甲苯磺酸酯、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚和苯偶姻异丙醚可作为苯偶姻。

[0043] 例如,二苯甲酮、2,4-氯二苯甲酮、4,4-二氯二苯甲酮和p-氯二苯甲酮可作为二苯甲酮。

[0044] 例如,氧化2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧膦可作为氧化膦。

[0045] Technical Information Institute CO.,Ltd出版社于1991年由Kazuhiro TAKABO出版的159页的“Saishin UV-Koka Gijutsu(New UV Curing Technology)”中说明了自由基光聚合引发剂的各种例子。来自Chiba Specialty Chemicals CO.,Ltd的Irgacure(651、184、907)作为商用的光致开裂式自由基光聚合引发剂的优选例子。光聚合引发剂优选地用于多官能单体的0.1-15质量百分比至100质量百分比的范围内,具体地为1-10质量百分比。除光聚合引发剂之外还可以使用光敏剂。N-丁胺、三乙胺、三正丁基膦、米蚩酮

(Michler's ketone)、噻吨酮等等可作为光敏剂的例子。

[0046] 例如,有机过氧化物、无机过氧化物、有机偶氮化合物和有机重氮化合物可以用作热自由基引发剂。例如,过氧化苯甲酰、卤素过氧化苯甲酰 (halogen benzoyl peroxide)、过氧化化十二烷酰、过氧化乙酰、过氧化二丁基、氢过氧化枯烯 (cumene hydro peroxide) 和氢过氧化丁基 (butylhydro peroxide) 可作为有机过氧化物。例如,过氧化氢、过硫酸铵和过硫酸钾可作为无机过氧化物。例如,2,2' - 偶氮二(异丁腈)、2,2' - 偶氮二(丙腈)和 1,1' - 偶氮二(环己腈)可作为偶氮化合物。例如,重氮氨基苯和 p- 硝基重氮苯可作为重氮化合物。

[0047] 氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、环己烷、乙酸甲酯等等可作为用于溶解聚合物以制备聚合物溶液的溶剂。然而,如果溶剂可以溶解聚合物,则溶剂不会特别受到限制。根据浇铸的聚合物浓度可以在能够形成浇铸膜的范围内,具体地在不小于 0.1wt% 且不大于 30wt% 的范围内。如果聚合物浓度小于 0.1wt%, 则无法很适用于膜的制造以及工业的大量制造。同时,在凝结/干燥过程 11 中,由于聚合物浓度大于 30wt%, 因此浇铸膜在液滴的生长变得充分之前被干燥,可能变得难于形成具有有利尺寸的空隙的蜂窝结构。

[0048] 在图 2 中所示的膜制造设备 20 中,聚合物溶液 21 被容纳在容器 22 中。具有搅拌器叶片的搅拌器 23 被设置在容器 22 中。通过旋转搅拌器叶片均匀地混合聚合物溶液 21。聚合物溶液 21 通过泵 24 被传送到浇铸模 25。

[0049] 聚合物溶液 21 在被传送到浇铸模 25 之前被预先过滤,使得可以防止杂质混合到膜中。由第一过滤装置 17 和第二过滤装置 18 执行过滤。当可以设置多个过滤装置时,设置在上游侧的第一过滤装置 17 优选地设有具有大于蜂窝结构膜 12 的空隙的直径的绝对过滤精度(绝对过滤孔径)的过滤器;同时,设置在下游侧的第二过滤装置 18 优选地设有具有小于蜂窝结构膜 12 的空隙的绝对过滤精度的过滤器。

[0050] 通过使用第一过滤装置 17 可以在较长时期内除去胶状杂质。通过使用第二过滤装置 18 可以除去小的胶状杂质、块状粉末、杂质等等。当过滤孔径变得较小时,可以除去较小的杂质;然而,如果仅使用孔径小的过滤器,则过滤器的寿命会缩短。因此,在具有较大孔径的过滤器后由具有较小孔径的过滤器执行过滤,使得可以延长具有较小孔径的过滤器的寿命。根据蜂窝结构膜 12 的空隙的尺寸选择过滤器的绝对孔径。由此,具有能够除去阻碍在蜂窝结构膜 12 中形成规则结构的杂质的效果,并且获得其中规则地布置均匀空隙的蜂窝结构膜 12。要提及的是可以由与第一和第二过滤装置 17、18 相似的过滤装置过滤在与聚合物混合之前的溶剂。

[0051] 浇铸模 25 被设置在浇铸带 26 之上。浇铸带 26 跨接可旋转辊 27、28。可旋转辊 27、28 通过驱动装置(图中未示)而旋转以使浇铸带 26 持续绕着这些辊运行。可旋转辊 27、28 的温度由温度调节装置 29 调节以控制与各辊接触的浇铸带 26 的温度。膜制造设备 20 设有剥离辊 30 和卷绕机 31。剥离辊 30 支承根据在浇铸带 26 上剥离浇铸膜 40 从浇铸带 26 剥离的蜂窝结构膜 12。蜂窝结构膜 12 由卷绕机 31 卷绕。

[0052] 在浇铸过程 10 中,聚合物溶液 21 被从浇铸模 25 浇铸在浇铸带 26 上。并且接着执行凝结/干燥过程 11。如图 3A 中所示,浇铸膜 40 形成于浇铸带 26 上。浇铸膜 40 的表面温度 TL(°C)(在下文中被称作膜表面温度)优选地不低于 0°C。如果 TL 低于 0°C,则由于浇铸膜 40 中的液滴固化而无法形成具有预期的尺寸和状态的空隙。

[0053] 在其中执行浇铸的浇铸室 38 被分成凝结区 32 和干燥区 33。在凝结区 32 中,液滴在浇铸膜 40 上产生并接着生长。在干燥区 33 中,溶剂和液滴被蒸发以在浇铸膜 40 中形成空隙。浇铸膜 40 通过这些区 32、33,使得所述浇铸膜进行自组织以变成具有预定状态的空隙的膜。设置在凝结区 32 中的吹送及抽吸装置 34 将空气 35 传送到浇铸带 26 上的浇铸膜 40 并抽吸空气 35。吹送及抽吸装置 34 设有用于独立控制空气温度、湿度、空气流量和抽吸力的控制器(图中未示)。这些状态由控制器 204 控制,使得凝结状态也受到控制。液滴的生长指的是:液滴变大;液滴的尺寸一致;以及液滴的数量增加以细微且密集地形成液滴而不管其尺寸的变化。作为用于吹送空气且设有空气吹送开口和抽吸开口的空气供应系统的吹送及抽吸装置 34 控制空气的温度和露点。空气吹送开口设有用于保持空气的清洁度的过滤器。抽吸开口排出空气。如图 2 中所示,吹送及抽吸装置 34 由具有空气吹送开口 201a、202a 和 203a 以及抽吸开口 201b、202b 和 203b 的空气吹送及抽吸单元 201、202 和 203 构成。来自空气吹送开口 201a、202a 和 203a 的空气分别经由各抽吸开口 201b、202b 和 203b 被抽吸或排出。因此,沿着浇铸膜 40 的推进方向控制凝结状态,即液滴的产生及生长,使得可以很容易地控制液滴的生长。

[0054] 吹送及抽吸装置 34 可以为具有多个空气吹送开口及抽吸开口的一体类型。可供选择地,如图 2 中所示,由空气吹送开口 201a-203a 以及抽吸开口 201b-203b 构成的多个空气吹送单元 201-203 可以沿着浇铸膜 40 的推进方向布置。控制器 204 单独地控制空气吹送及抽吸单元 201-203。由此,响应液滴的产生和生长控制空气的吹送及抽吸。另外,空气吹送开口及抽吸开口在浇铸膜的宽度方向上分别被分成多个区域,使得可以使用能够控制每个区域的空气吹送及抽吸的空气吹送及抽吸单元。由此,可以控制浇铸膜 40 的宽度方向上的凝结。尽管三个空气吹送及抽吸单元在吹送及抽吸装置 34 中一体化,然而不限于包括所述数量的空气吹送及抽吸单元的鼓风机类型。

[0055] 干燥器 36 被设置在干燥区 33 中。干燥器 36 将干燥空气 37 传送到浇铸膜 40 并抽吸干燥空气 37。像吹送及抽吸装置 34 一样,作为用于吹送空气且设有空气吹送开口和抽吸开口的空气供应系统的干燥器 36 控制空气的温度和露点。空气吹送开口设有用于保持空气的清洁度的过滤器。抽吸开口排出空气。具体地,干燥器 36 设有由空气吹送开口 206a、207a、208a 和 209a 以及抽吸开口 206b、207b、208b 和 209b 构成的空气吹送及抽吸单元 206、207、208 和 209。因此,可以很容易控制浇铸膜 40 的干燥状态。

[0056] 当浇铸膜 40 进入干燥区 33 时,液滴的生长会停止。随后,在蒸发有机溶剂之后使液滴蒸发。有机溶剂的蒸发速度在相同的温度和压力下优选地快于液滴。即使有机溶剂和液滴的蒸发速度相同,如果液滴对于聚合物比有机溶剂具有更强的亲和力,或者如果使用分子间力弱于液滴 44 的有机溶剂,则可以获得与液滴 44 和有机溶剂以上述顺序蒸发的效果相似的效果。由此,液滴根据有机溶剂的蒸发更容易进入浇铸膜 40 的内部。尽管优选地使液滴在有机溶剂完全蒸发之后开始蒸发,然而液滴可以在浇铸膜 40 中含有的有机溶剂的约 0.1-30%蒸发时开始蒸发。

[0057] 干燥器 36 由四个空气吹送及抽吸单元 206-209 构成;然而,所述空气吹送及抽吸单元的数量不受到限制。干燥器 36 设有用于独立地控制干燥空气 37 的温度、湿度、空气流量和空气吹送及抽吸单元 206-209 的抽吸力的控制器(图中未示)。尽管干燥器 36 由多个空气吹送及抽吸单元构成,然而所述干燥器可以为具有多个空气吹送开口及抽吸开口的一

体类型。可供选择地,空气吹送开口及抽吸开口在浇铸膜的宽度方向上各自被分成多个区域,使得可以使用能够控制沿宽度方向布置的每个区域的空气的吹送及抽吸的空气吹送及抽吸单元。由此,可以控制溶剂和液滴在浇铸膜的宽度方向上的蒸发状态。

[0058] 优选地通过使用温度调节装置 29 经由可旋转辊 27、28 调节浇铸带 26 的温度,或者可以通过将温度可调节的传热介质传送到可旋转辊 27、28 中所设置的液体流动路径中来调节所述温度。浇铸带 26 的温度的下限优选地不低于  $0^{\circ}\text{C}$ 。同时,所述温度的上限优选地不高于有机溶剂的沸点,特别是(沸点  $-3^{\circ}\text{C}$ )。由此,已凝结的水不会固化,并且另外,溶剂在浇铸膜 40 中的快速蒸发受到控制,使得可以获得空隙尺寸、均匀性和形状极好的蜂窝结构膜 12。此外,跨越浇铸膜 40 的宽度方向的浇铸带 26 的温度的变化被设定在  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  内,使得依赖于宽度方向上的位置的浇铸膜 40 的表面温度 TL 的变化也可以设定在  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  内。浇铸膜 40 在宽度方向上的温度变化减小,使得可防止蜂窝结构 12 的空隙中产生各向异性。结果,增强了膜的商业价值。

[0059] 如果直到到达凝结区 32 为止的推进路径的倾斜过大,则构成浇铸膜 40 的液体在浇铸膜 40 的内部可能会不均匀地流动到浇铸带 26 的推进路径的倾斜方向(在下文中被称作液体流动现象)。为了防止液体流动现象,推进路径优选地相对于水平方向设定在  $\pm 10^{\circ}$  内。要提及的是推进路径优选地不仅在推进路径的推进方向上而且在其宽度方向上相对于水平方向设定在  $\pm 10^{\circ}$  内。通过调节推进路径的推进方向和宽度方向的倾斜度使浇铸膜 40 的厚度一致,使得可以形成均匀的蜂窝结构。由于液体流动现象还可以在凝结区 32 中出现在浇铸膜 40 中,因此凝结区 32 中的推进路径也优选地相对于水平方向设定在  $\pm 10^{\circ}$  内。

[0060] 来自吹送及抽吸装置 34 的空气 35 的露点 TD1( $^{\circ}\text{C}$ )和通过凝结区 32 的浇铸膜 40 的表面温度 TL( $^{\circ}\text{C}$ )中的至少一个温度被控制以满足以下条件:  $0^{\circ}\text{C} \leq (\text{TD1}-\text{TL})$ ,使得在浇铸膜 40 附近流动的空气 35 中的水蒸汽可以变成预期的液滴,另外,可以有利地生长出液滴。TD1 和 TL 优选地满足以下条件:  $0^{\circ}\text{C} \leq (\text{TD1}-\text{TL}) \leq 80^{\circ}\text{C}$ ,特别是  $0^{\circ}\text{C} \leq (\text{TD1}-\text{TL}) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ,尤其是  $0^{\circ}\text{C} \leq (\text{TD1}-\text{TL}) \leq 10^{\circ}\text{C}$ 。如果  $(\text{TD1}-\text{TL})$  低于  $0^{\circ}\text{C}$ ,则可能难于发生凝结,并且使问题更糟糕的是可能会使液滴的生长不规则。如果  $(\text{TD1}-\text{TL})$  高于  $80^{\circ}\text{C}$ ,则由于凝结速度,即液滴的产生速度变的过高,初始的液滴上会产生额外的液滴,使得蜂窝结构膜 12 的空隙尺寸可能变得不一致,即结构本身可能变得不均匀。尽管空气 35 的温度不受到限制,然而所述温度优选地在  $5^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$  的范围内。如果温度高于  $100^{\circ}\text{C}$ ,则液滴可能在进入浇铸膜 40 之前蒸发为水蒸汽。

[0061] 在浇铸膜 40 即将进入凝结区 32 之前的浇铸膜 40 的表面温度 TL、紧接在凝结区 32 之前的在推进路径附近的露点、以及紧接在凝结区 32 之后的在推进路径附近的露点的变化优选地在  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  内。

[0062] 如图 3A 中所示,空气 35 中的水 43 在凝结区 32 中在浇铸膜 40 上凝结而变成液滴。接着,如图 3B 中所示,水 43 与液滴 44 凝结成核芯以使液滴 44 生长。有机溶剂实际上是在浇铸之后立即开始蒸发。响应浇铸带 26 的温度和大气温度控制有机溶剂的蒸发速度,同时,浇铸膜 40 的表面温度 TL 被设定为预定温度以进入凝结区 32 中。如图 3C 中所示,如果干燥空气 37 在干燥区 33 中被传送到浇铸膜 40,则有机溶剂 42 从浇铸膜 40 蒸发。此时,尽管液滴 44 与有机溶剂 42 一起蒸发,然而有机溶剂 42 比液滴 44 蒸发得更快,使得多个液

滴 44 由于随着有机溶剂 42 蒸发的表面张力而具有近似一致的形状,另外,所述多个液滴进入浇铸膜 40 内。液滴 44 可以伴随生长进入浇铸膜 40 内。

[0063] 当浇铸膜 40 被进一步干燥之后,液滴 44 蒸发为水蒸汽 48,如图 3D 中所示。如图 4 中所示,当液滴 44 从浇铸膜 40 蒸发之后,液滴 44 所占据的区域变成空隙 47 以获得蜂窝结构膜 12。此处,蜂窝结构膜 12 呈现在膜中形成大量小空隙的结构。如图 4A 中所示,空隙 47 以蜂窝形式形成于蜂窝结构膜 12 的内部。空隙 47 可以形成为穿过蜂窝结构膜 12 的两个表面,如图 4B 和图 4C 中所示;同时,所述空隙在蜂窝结构膜 16 的一个侧面中可形成为凹部 16a,如图 4D 中所示。要提及的是省略了图 4D 中的蜂窝结构膜 16 的平面图,因为所述平面图与图 4A 相似。空隙 47 的布置根据液滴的粗糙度和细度、液滴尺寸、液滴类型、干燥速度等等而变化。蜂窝结构膜的形状不受到限制;然而,在本发明中,例如,有效地制造其中两个相邻空隙 47 之间的中心距  $L_2$  不小于  $0.05\mu\text{m}$  且不大于  $100\mu\text{m}$  的蜂窝结构膜。

[0064] 通过自组织浇铸膜而形成的蜂窝结构膜 12 中的蜂窝结构表现出如以上所述具有恒定形状和尺寸的空隙持续且规则地布置的结构。当所述结构由单一层构成时,这种规则布置为二维。在许多情况下,多个空隙(例如,六(6)个空隙)被布置成环绕一个空隙。同时,当所述结构由多层构成时,所述结构具有三维规则性。在许多情况下,所述结构为密集结构,例如为晶体结构的面心立方结构和六角形结构。然而,本发明中的蜂窝结构根据制造条件具有其它的规则性。

[0065] 蜂窝结构膜 12 的厚度优选地为  $D_1$ (孔径)- $200\mu\text{m}$ 。未形成空隙的较厚部分可以形成于支承侧。在这种情况下,较厚部分的厚度优选地为  $1\text{--}500\mu\text{m}$ 。

[0066] 优选地以相对于浇铸膜 40 在  $\pm 20^\circ$  内的角度供应空气 35,特别是作为平行于浇铸膜 40 的顺风(平行流)进行供应。如果空气 35 作为逆流被传送,则在空气 35 和浇铸膜 40 的相对速度低时难于控制空气 35 的吹送速度,使得浇铸膜 40 的暴露表面受到干扰而失去平滑度。由此,可能阻碍液滴 44 的生长。空气 35 的吹送速度与浇铸膜 40 的移动速度的相对速度,即浇铸带 26 的推进速度,优选地不小于  $0.1\text{m/s}$  且不大于  $20\text{m/s}$ ,特别是不小于  $0.5\text{m/s}$  且不大于  $15\text{m/s}$ ,尤其是不小于  $1\text{m/s}$  且不大于  $10\text{m/s}$ 。如果相对速度小于  $0.1\text{m/s}$ ,则在液滴 44 形成为细微且密集地布置之前,浇铸膜 40 可能被推进到干燥区 33。如果相对速度大于  $20\text{m/s}$ ,则浇铸膜 40 的暴露表面可能受到干扰,另外,可能不会充分地进行凝结。

[0067] 相对速度的变化优选地在相对速度的平均值的  $\pm 20\%$  内。这种状态以及空气的状态有效地使液滴 44 的状态一致。可以通过调节空气 35 的吹送速度和浇铸膜 40 的推进速度中的至少一个速度来调节相对速度。

[0068] 在本发明中,浇铸膜 40 通过凝结区 32 的时间优选地不小于  $0.1$  秒且不大于  $100$  秒。由此,可以均匀地产生足够大的数量的液滴 44 以细微且密集地填充空隙。如果通过时间小于  $0.1$  秒,则由于液滴 44 没有充分地生长就形成空隙,可能难于获得预期的空隙,或者膜中无法形成细微空隙。如果通过时间大于  $100$  秒,则由于液滴 44 的尺寸变得过大,无法获得蜂窝结构膜。浇铸膜 40 通过凝结区 32 的时间被控制,使得可以控制包括所述尺寸的空隙的状态。当未连续制造蜂窝结构膜 12 而是以分批处理法进行制造,或者所述蜂窝结构膜形成为片状或小条带时,浇铸膜 40 凝结的时间代替浇铸膜 40 通过凝结区 32 的时间被控制,使得可以控制空隙的状态。

[0069] 用于在干燥区 33 中干燥浇铸膜 40 的干燥空气 37 的吹送速度不小于  $0.1\text{m/s}$  且不

大于 20m/s, 特别是不小于 0.5m/s 且不大于 15m/s, 尤其是不小于 1m/s 且不大于 10m/s。如果吹送速度小于 0.1m/s, 则液滴 44 的蒸发可能无法充分地进行, 并因此可降低生产率。如果吹送速度大于 20m/s, 则液滴 44 快速蒸发, 使得空隙 47 的形状可能受到干扰。

[0070] 干燥空气 37 的露点  $TD_2(^{\circ}C)$  和表面温度  $TL(^{\circ}C)$  中的至少一个温度优选地被控制以满足以下条件:  $(TL-TD_2) \geq 1^{\circ}C$ 。由此, 可以在液滴 44 的生长停止之后使液滴 44 蒸发为水蒸汽 48。如果  $TL$  与  $TD_2$  之间的差值  $(TL-TD_2)$  小于  $1^{\circ}C$ , 则无法确保停止液滴 44 的生长, 使得空隙 47 的尺寸精度可能会降低。在干燥区 33 中, 更优选地是满足以下条件:  $80^{\circ}C \geq (TL-TD_2)$ 。如果  $TL$  与  $TD_2$  之间的差值  $(TL-TD_2)$  高于  $80^{\circ}C$ , 则有机溶剂和液滴 44 快速蒸发, 使得已规则布置的液滴 44 的排列、形状和尺寸受到干扰而阻碍形成均匀的蜂窝结构。

[0071] 浇铸膜 40 在即将进入干燥区 33 之前的表面温度  $TL$ 、紧接在干燥区 33 之前的在推进路径附近的露点、以及紧接在干燥区 33 之后的在推进路径附近的露点的变化优选地在  $\pm 3^{\circ}C$  内。

[0072] 除了具有 2D 喷嘴 (两维喷嘴) 的干燥器 36 之外, 或代替具有 2D 喷嘴 (两维喷嘴) 的干燥器 36, 可以通过减压干燥方法来干燥浇铸膜 40。在减压干燥方法中, 可以控制有机溶剂 42 和液滴 44 的蒸发速度。由此, 当有机溶剂 42 和液滴 44 蒸发之后可以在浇铸膜 40 中有利地形成液滴 44, 使得尺寸和形状被控制的空隙 47 可以形成在存在液滴 44 的位置处。要提及的是 2D 喷嘴由用于吹送空气的空气供应喷嘴元件以及用于在浇铸膜 40 附近抽吸空气的空气排出喷嘴元件构成。优选地使用 2D 喷嘴, 其中可以在浇铸表面的整个宽度上一致地进行吹送及抽吸。空气的露点与浇铸膜的表面温度  $TL$  之间的差值被设定在  $80^{\circ}C$  内, 使得可防止有机溶剂和 / 或水快速蒸发以获得具有预期形状的蜂窝结构膜 12。

[0073] 另外, 在表面上形成有沟槽的冷凝器可以设置在远离膜表面约 3mm-20mm 距离的位置处。冷凝器的表面被冷却, 并且水蒸汽和挥发性有机溶剂通过冷却表面而凝结, 以防止膜表面附近的水以及溶剂气体的浓度变得更高, 使得浇铸膜被干燥。对浇铸膜 40 的膜表面的动态影响可以被减小, 以通过应用至少一种上述的干燥方法干燥膜表面, 使得可以获得更平滑的膜表面。

[0074] 吹送及抽吸装置 34 以及干燥器 36 的空气吹送及抽吸单元的数量变化, 或者吹送及抽吸装置 34 和干燥器 36 的内部被分成多个区域, 使得可以确定每个单元或区域的不同凝结及干燥状态。由此, 可以改善空隙 47 的尺寸可控性及均匀性。尽管空气吹送及抽吸单元以及区域的数量不受到限制, 然而考虑膜的质量和成本确定最佳组合。

[0075] 在本发明中, 凝结区 32 或干燥区 33 中的露点  $TD_n(^{\circ}C)$  ( $n$  表示 1 或 2) 的温度与表面温度  $TL(^{\circ}C)$  之间的差值优选地满足以下条件:  $|TD_n-TL| \leq 80^{\circ}C$ 。由此, 可防止有机溶剂和 / 或水快速蒸发以获得具有预期形状的蜂窝结构膜 12。

[0076] 如果浇铸膜 40 中混合有杂质, 则阻碍蜂窝结构的形成。因此, 空气吹送开口 201a、202a、203a、206a、207a、208a 和 209a 优选地具有等级为 1000 或更小的清洁水平。用于除去空气供应系统中的灰尘及类似物的过滤器 (图中未示) 优选地设置在吹送及抽吸装置 34 和干燥器 36 的各单元中以对壳体 38 内部进行空气调节。由此, 杂质混合进入浇铸膜 40 内的可能性降低, 使得可以获得有利的蜂窝结构膜 12。

[0077] 当浇铸膜 40 的粘度表示为  $N_1$ , 并且液滴 44 的粘度表示为  $N_2$  时, 优选地满足以下

条件： $N1 < N2$ ，直到预期在干燥区 33 中形成空隙，使得其状态在液滴 44 已开始形成于凝结区 32 中之后变得有利。由此，液滴 44 进入浇铸膜 20 内，使得可以获得更均匀地形成空隙的蜂窝结构膜 12。满足以上粘度条件的最容易的方法是预先制备聚合物溶液 21，使得粘度相对较低。即使聚合物溶液 21 被制备成使浇铸膜 20 的粘度低，起初也可以满足以上条件；然而，在有利地形成空隙之前， $N1$  由于凝结区 32 中的冷却或干燥区 33 中的干燥可能大于  $N2$ 。在这种情况下，通过暂时升高温度可以使  $N1$  小于  $N2$ 。可以多次实施粘度调节。

[0078] 被干燥的蜂窝结构膜 12 在由剥离辊 30 保持的同时被从浇铸带 26 剥离并接着被卷绕机 31 卷绕。尽管蜂窝结构膜 12 的进给速度不受到限制，然而为了连续制造蜂窝结构膜 12，进给速度优选地不小于 0.1m/min 且不大于 60m/min。如果进给速度小于 0.1m/min，则不是很适合于生产率，因此考虑到成本是不利的。如果进给速度大于 60m/min，则过大的张力施加到正在进给的蜂窝结构膜 12，使得膜可能破裂而干扰蜂窝结构。

[0079] 尽管本实施例示出了一种情况，其中通过持续浇铸聚合物溶液 21 制造连续的蜂窝结构膜 12，然而本发明不限于这种情况。例如，可以间歇地浇铸聚合物溶液 21 以顺序地制造片状蜂窝结构膜。在图 5 中，与图 2 相同的部件由相同符号表示。由膜制造设备 301 制造蜂窝结构膜片。膜制造设备 301 中有在其中将聚合物溶液浇铸到支承件 302 上的浇铸区 304、凝结区 32 和干燥区 33。在浇铸区 304 中，来自浇铸模 25 的聚合物溶液被浇铸到被推进的支承件 302 上，并接着形成浇铸膜片 311。随后，其上形成浇铸膜片 311 的支承件 302 被传送到凝结区 32。其后，其中形成液滴的浇铸膜片 311 在支承件 302 被推进的同时被推进到干燥区 33。如上所述，对各支承件 302 执行各区中的处理，并且支承件 302 间歇地被推进，使得可以制造蜂窝结构膜片。

[0080] 在宽度方向上的长度短于浇铸模 25 的多个浇铸模沿支承件 302 的宽度方向布置，使得可以形成具有较小宽度的浇铸膜片。另外，在浇铸区 304 中，支承件 302 以短于以上情况的时间间隔间歇地被推进，使得较小的浇铸膜片可以形成于支承件上。另外，经由在蜂窝结构膜 12 的宽度方向上被分成多个嘴部的浇铸模中的聚合物溶液 21 的出口，间歇地浇铸聚合物溶液 21，使得可以顺序地制造条带状蜂窝结构膜。

[0081] 在图 6 中所示的膜制造设备 60 中，作为支承件的幅片 62 自输送装置 61 传送并接着通过绕着返回辊 (back-up roller) 63 卷绕而进给。滑动涂布机 64 被设置成与返回辊 63 相对。减压室 65 被设置在滑动涂布机 64 中。通过供给泵从供应装置 66 传送的聚合物溶液 67 被从滑动涂布机 64 推出，并接着涂敷到幅片 62 上以形成浇铸膜 68。

[0082] 滑动涂布机 64 在幅片 62 的进给方向上的均匀涂布性是极好的。如果幅片 62 的表面粗糙，则所述表面在幅片 62 绕着返回辊 63 卷绕时变得平滑，使得滑动涂布机 64 的均匀涂布性极好。另外，滑动涂布机 64 将聚合物溶液 67 涂敷到幅片 62 上而不会触碰幅片 62，使得所述聚合物溶液可以均匀地涂敷到幅片 62 的表面上而不会损坏幅片的表面。此外，滑动涂布机 64 可以以高速形成浇铸膜 68 并因此生产率极高。

[0083] 根据凝结 / 干燥过程 11，通过来自鼓风机 69 的空气 70 使浇铸膜 68 中含有液滴。在幅片 62 的推进方向上在鼓风机 69 上游侧的是对应于吹送及抽吸装置 34 用于使水凝结的吹送及抽吸部；同时，鼓风机 69 的下游侧为对应于干燥器 36 用于蒸发溶剂和液滴的干燥部。在凝结 / 干燥过程 11 之后，作为蜂窝结构膜 71 的浇铸膜 68 被从幅片 62 剥离以绕着卷绕辊 72 卷绕。幅片 62 绕着卷绕辊 73 卷绕。形成有浇铸膜 68 的幅片 62 的进给角度优

选地相对于水平方向设定在  $\pm 10^\circ$  内。另外,为了减小蜂窝结构膜 71 的空隙之间的间距和其空隙的尺寸,幅片 62 优选地由易于吸收聚合物溶液 67 的有机溶剂的材料形成。如果聚合物溶液 67 的主要溶剂为乙酸甲酯,则乙酸纤维素优选地被用于幅片 62 的材料。

[0084] 在图 7 中所示的膜制造设备 80 中,作为支承件的幅片 82 自传输装置 81 传送并接着在绕着返回辊 83 卷绕时被进给。多层式滑动涂布机 84 被设置成与返回辊 83 相对。减压室 85 被设置在多层式滑动涂布机 84 中。通过供给泵从供应装置 86 传送的聚合物溶液 87 被从多层式滑动涂布机 84 推出,并接着涂敷到幅片 82 上以形成浇铸膜 88。为了使浇铸膜 88 的厚度均匀,从多层式滑动涂布机 84 推出的聚合物溶液 87 的形状通过减压室 85 变得稳定。根据凝结/干燥过程 11,通过来自鼓风机 89 的空气 90 使浇铸膜 88 中含有液滴,并接着使浇铸膜 88 干燥。在幅片 82 的推进方向上在鼓风机 89 的上游侧的是对应于吹送及抽吸装置 34 用于使水凝结的吹送及抽吸部;同时,鼓风机 89 的下游侧为对应于干燥器 36 用于蒸发溶剂和液滴的干燥部。在凝结/干燥过程 11 之后,蜂窝结构膜 91 和幅片 82 分别绕着卷绕辊 92、93 卷绕。

[0085] 聚合物溶液 87 的多个流相重叠以浇铸在幅片 82 上,使得蜂窝结构膜 91 在厚度方向上的形状以及所述蜂窝结构膜的物质特性可以改变。

[0086] 在图 8 中所示的膜制造设备 100 中,作为支承件的幅片 102 自传输装置 101 传送并接着通过绕着返回辊 103 卷绕而进给。挤压式涂布机 104 被设置成与返回辊 103 相对。减压室 105 被设置在挤压式涂布机 104 中。通过供给泵从供应装置 106 传送的聚合物溶液 107 被从挤压式涂布机 104 推出,并接着涂敷到幅片 102 上以形成浇铸膜 108。根据凝结/干燥过程 11,通过来自鼓风机 109 的空气 110 使浇铸膜 108 中含有液滴,并接着使浇铸膜 108 干燥。在幅片 102 的推进方向上在鼓风机 109 的上游侧的是对应于吹送及抽吸装置 34 用于使水凝结的吹送及抽吸部;同时,鼓风机 109 的下游侧为对应于干燥器 36 用于蒸发溶剂和液滴的干燥部。在凝结/干燥过程 11 之后,蜂窝结构膜 111 和幅片 102 分别由卷绕辊 112、113 卷绕。

[0087] 在图 9 中所示的膜制造设备 120 中,通过使用线锭式涂布机 121 将聚合物溶液 122 涂敷到幅片 123 上。线锭 (wire bar) 124 在以恒定速度移动的幅片 123 的移动方向上旋转。聚合物溶液 122 根据线锭 124 的旋转被从最初的溶液池 (solution bath) 125 向上抽到液体保持部 126。液体保持部 126 中的聚合物溶液 122 通过线锭 124 与幅片 123 相接触,使得形成具有均匀厚度的浇铸膜 127。根据凝结/干燥过程 11,来自鼓风机 128 的空气 129 被施加到浇铸膜 127 以在浇铸膜 127 中形成空隙。由此,浇铸膜 127 变成蜂窝结构部 130a,使得可以获得使蜂窝结构部 130a 形成于幅片 123 上的膜 130。当通过使用线锭 124 制造膜 130 时,液体保持部 126 防止空气混合到聚合物溶液 122 和幅片 123 之间的接触部中,并因此抑制气泡混合到浇铸膜 127 内。

[0088] 要提及的是幅片 123 的推进方法和聚合物溶液 122 的涂敷方法不限于以上方法。例如,当来自传输装置的幅片通过支承件(例如环形带)被推进时,聚合物溶液被浇铸以被涂敷到与幅片的和支承件相接触的表面相对的暴露表面上,使得形成具有幅片和蜂窝结构部的膜。根据这种方法,当具有预定功能的功能膜被用作幅片时,可以获得使蜂窝结构部和幅片形成一体的复合功能材料。

[0089] 在本发明中,幅片上具有蜂窝结构部的蜂窝结构膜 12、71、91、111 和膜 130 可以用

作功能膜 14 的基膜。

[0090] 在图 10 中所示的膜制造设备 140 中,幅片 141 在绕着压印滚筒 142 卷绕时被推进。印版滚筒 143 被设置成与压印滚筒 142 相对。预定图案形成于印版滚筒 143 的表面上。溶液池 144 中的聚合物溶液 145 通过印版滚筒 143 的旋转容纳在印版滚筒 143 的凹部 143a 中。过量的聚合物溶液 145 被刮刀 146 刮掉。随后,聚合物溶液 145 被涂敷到幅片 141 上以形成浇铸膜 147。其后,根据凝结/干燥过程 11,通过来自鼓风机 148 的用于干燥浇铸膜 147 的空气 149 使浇铸膜 147 中含有液滴。空气 149 相对于幅片 141 为平行流,并且在与幅片 141 的推进方向相同的方向上流动。在凝结/干燥过程 11 之后,浇铸膜 147 变成蜂窝结构部 151a,同时幅片 141 变成膜 151,其中多个蜂窝结构部 151a 以预期图案形成于幅片 141 上。

[0091] 如以上两个实施例,本发明中包括具有蜂窝结构部的多层结构膜。

[0092] 如上所述,本发明的浇铸方法未受到特别限制。可以应用滑动方法、挤压方法、刮棒方法、凹版印刷法及类似方法。

[0093] 蜂窝结构膜 12、71、91、111 和膜 130、151 通过在功能施加过程 13 中施加其它功能性而变成功能膜 14。例如,与膜 12、71、91、111、130、151 的折射率差异很大的粒子被应用到各膜上,使得可以获得功能膜 14。功能膜 14 可以用于产生光子晶体,并且可用于激光器、导光件等等中。另外,可以使用通过光致激发及传导而发射的粒子。在这种情况下,有机色素、有机染料、发光稀土化合物等等可作为粒子。应用这种粒子的功能膜可以用于薄显示器的发光材料。要提及的是,代替或除了在获得各膜之后执行功能施加过程,可以在用于制造蜂窝结构膜 12、71、91、111 和膜 130、151 的过程中执行功能施加过程。例如,当膜 12、71、91、111、130、151 中含有粒子时,所述粒子可以被预先添加到聚合物溶液中。

[0094] 此外,可以使用能够保持在磁场下所获得的磁力、光照射等等的粒子。这种粒子被施加到膜上以获得适用于记录/记忆材料的功能膜。此外,彩色球和微胶囊可以用作粒子。例如,施加了这种粒子的功能膜可以用于纸状显示。

[0095] 通过选择性地与生物医学材料(例如蛋白质、糖和 DNA)化合而发生化学反应的粒子可以被施加到功能膜。这种功能膜可以用于 biotip。要提及的是膜 12、71、91、111、130 和 151 可以用作细胞培养基板。

[0096] 接着,说明蛾眼结构膜(moth-eye structure film)的制造方法。在图 11 中,压制装置 160 由压辊 161、162 构成。蜂窝结构膜 165 和膜 166 被分别从蜂窝结构膜卷 163 和膜卷 164 拉出。当一侧形成有凹凸的蜂窝结构膜 164 被用作板时,蜂窝结构膜 165 的凹-凸图案通过压制装置 160 转印到膜 166 上,使得获得其上布置有凸形形状的蛾眼结构膜 167。蜂窝结构膜 165 和蛾眼结构膜 167 分别由卷绕辊 168、169 进行卷绕。其上未形成凹-凸图案的蜂窝结构膜 165 的另一侧优选地被抽吸而产生负压,使得确保图案转印到膜 166 上。优选地将固化的膜和其表面进行金属蒸汽沉积的膜用作蜂窝结构膜 165。蛾眼结构膜 167 具有与微透镜阵列膜和蛾眼的结构相似的蛾眼结构。还存在具有抗反射功能的蛾眼结构膜。蛾眼结构膜 167 可以被制造成使凸形形状的各凸出部的间距为  $0.1\ \mu\text{m}$ - $0.3\ \mu\text{m}$ ,并且凸形的高度约为底部的 0.5 至 2 倍。

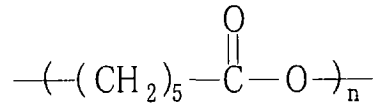
[0097] 在下文中,通过例子 1 至 5 更具体地说明本发明;然而,本发明不限制于所述例子。

[0098] [例子 1]

[0099] 通过使用图 2 中所示的膜制造设备 20 进行实验 1-5。在实验 1 中,化学式 (1) 中所示的具有 70,000-100,000 平均分子量的聚  $\epsilon$ -己内酯以及化学式 (2) 中所示的两亲聚丙烯酰胺以 50 : 1 的重量比相混合以用作用于聚合物溶液的溶质。二氯甲烷被用作溶剂。聚合物溶液 21 被制备成使聚合物的浓度变为 0.2wt%。环形不锈钢板被用作浇铸带 26。直到到达凝结区 32 为止的浇铸膜 40 的干燥状态和温度受到控制,使得浇铸膜 40 进入凝结区 32 时的粘度为 0.8cp。凝结区 32 中的空气 35 的温度被设定在 30℃,同时露点被设定在 20℃。浇铸膜 40 在进入凝结区 32 时的表面温度 TL 被设定在 18℃。自吹送及抽吸装置 34 传送空气 35,使得空气 35 相对于浇铸带 26 的移动速度为 1m/s 的平行流。在干燥区 33 中,来自空气吹送开口 206a、207a 的干燥空气 37 被设定在 60℃  $\pm$  3℃内,而来自空气吹送开口 208a、209a 的干燥空气 37 被设定在 110℃  $\pm$  3℃内。凝结区 32 的长度被调节成使蜂窝结构膜 12 的空隙 47 的直径 D1 的目标值为 25  $\mu$ m,厚度 L1 为 21  $\mu$ m,以及通过凝结区 32 的时间为 85 秒。浇铸速度被设定成 20m/min。浇铸带 26 的进给角度相对于水平方向设定在  $\pm$ 3° 内 (除了浇铸带 26 绕着辊卷绕的情况之外)。

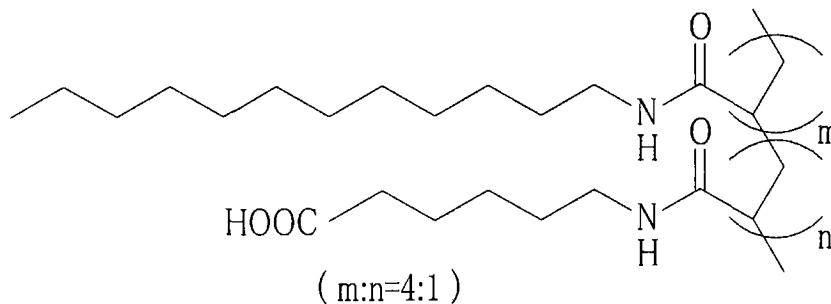
[0100] 化学式 (1)

[0101]



[0102] 化学式 (2)

[0103]



[0104] 通过经由扫描电子显微镜 (SEM) 观察已获得的蜂窝结构膜 12 的精细结构来估计空隙 47 的直径 D1 ( $\mu$ m) 的变化。当作为目标的 D1 为参考值时,直径小于  $\pm$ 10% 的情况表示为 o,直径不小于  $\pm$ 10% 且小于  $\pm$ 20% 的情况表示为  $\Delta$ ,以及直径不小于  $\pm$ 20% 的情况表示为 x。结果,在实验 1 中,例子 1 中的直径为  $\pm$ 3%,从而估计结果为 o。

[0105] 除了空气 35 与浇铸带 26 的移动速度的相对速度为 0.01m/s 之外,在与实验 1 相同的条件进行实验的实验 2 中,空隙 47 的直径 D1 的变化为  $\pm$ 16%,因此估计结果为  $\Delta$ 。除了空气 35 与浇铸带 26 的移动速度的相对速度为 30m/s 之外,在与实验 1 相同的条件进行实验的实验 3 中,直径 D1 的变化为  $\pm$ 28%,从而估计结果为 x。除了空气 35 的温度波动不小于  $\pm$ 5℃ 且不大于  $\pm$ 10℃ 之外,在与实验 1 相同的条件进行实验的实验 4 中,直径 D1 的变化为  $\pm$ 22%,使得估计结果为 x。除了浇铸带 26 的进给角度为 +20° 之外,在与实验 1 相同的条件进行实验的实验 5 中,直径 D1 的变化为  $\pm$ 32%,从而估计结果为 x。

[0106] [例子 2]

[0107] 由不具有吸收溶剂 (乙酸甲酯) 的特性的聚对苯二甲酸乙二醇酯形成的柔性膜被

用作支承件。蜂窝结构膜被制造成使得膜的厚度 L1 为  $4\ \mu\text{m}$ , 空隙直径 D1 为  $6\ \mu\text{m}$ , 以及通过凝结区 32 的时间为 58 秒。其它条件与例子 1 相同。通过使用 SEM 得到的估计结果为  $\pm 8\%$ , 从而估计结果为 o。

[0108] [例子 3]

[0109] 由具有吸收溶剂(乙酸甲酯)的特性的纤维素酰化物形成的软膜被用作支承件。蜂窝结构膜被制造成使得膜的厚度 L1 为  $0.3\ \mu\text{m}$ , 以及空隙直径 D1 为  $0.35\ \mu\text{m}$ 。其它条件与例子 2 相同。通过使用 SEM 得到的估计结果在  $\pm 7\%$  内, 从而估计结果为 o。

[0110] [例子 4]

[0111] 凝结区 32 中的空气 35 的温度为  $38^\circ\text{C}$ , 露点为  $33^\circ\text{C}$ , 以及浇铸膜 40 的表面温度 TL 为  $1^\circ\text{C}$ 。其它条件与例子 1 相同。通过使用 SEM 得到的估计结果在  $\pm 18\%$  内, 从而估计结果为  $\Delta$ 。

[0112] [例子 5]

[0113] 聚合物溶液 21 被制备成使聚合物的密度为 2wt%。直到到达凝结区 32 为止的浇铸膜 40 的干燥状态和温度受到控制, 使得浇铸膜 40 进入凝结区 32 时的粘度为 1.5cp。其它条件与例子 1 相同。通过使用 SEM 得到的估计结果在  $\pm 41\%$  内, 从而估计结果为 x。

[0114] 工业适用性

[0115] 通过本发明的膜的制造方法而获得的膜作为 biotip 的基材是有效的。另外, 所述膜通过在其内包含功能性粒子可以用作光学材料和电子材料。

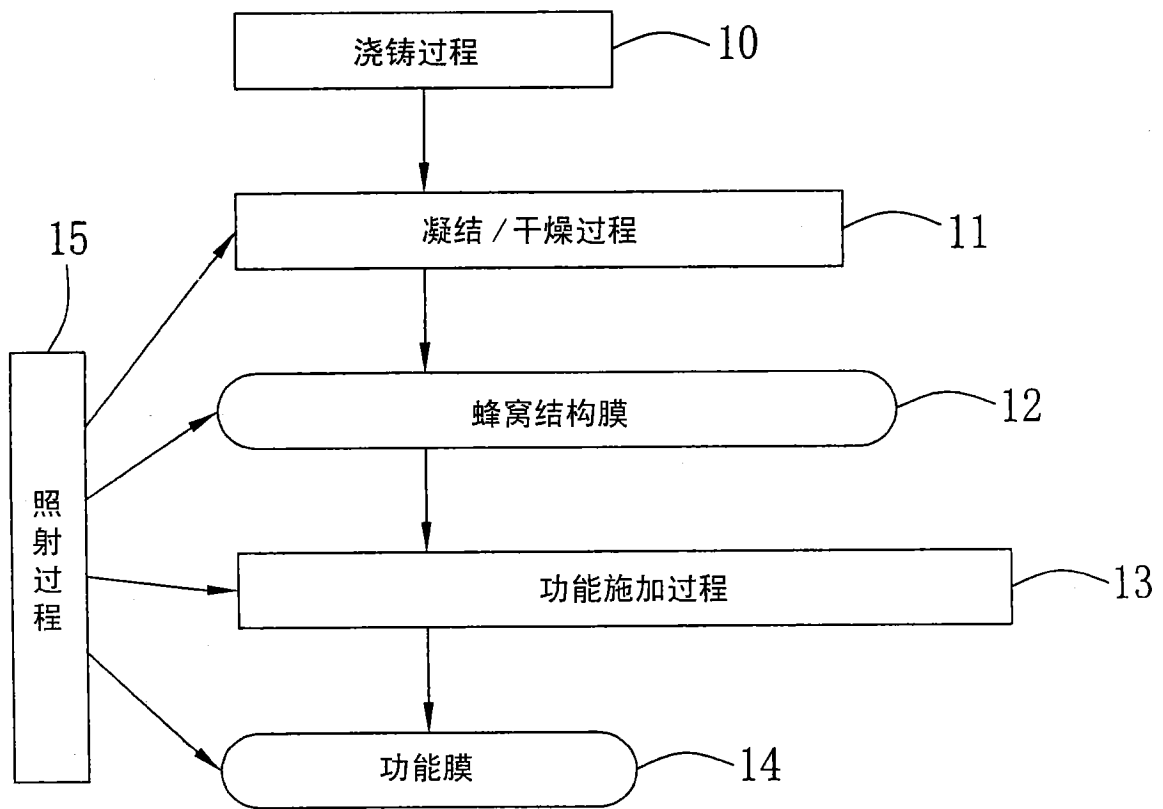


图 1

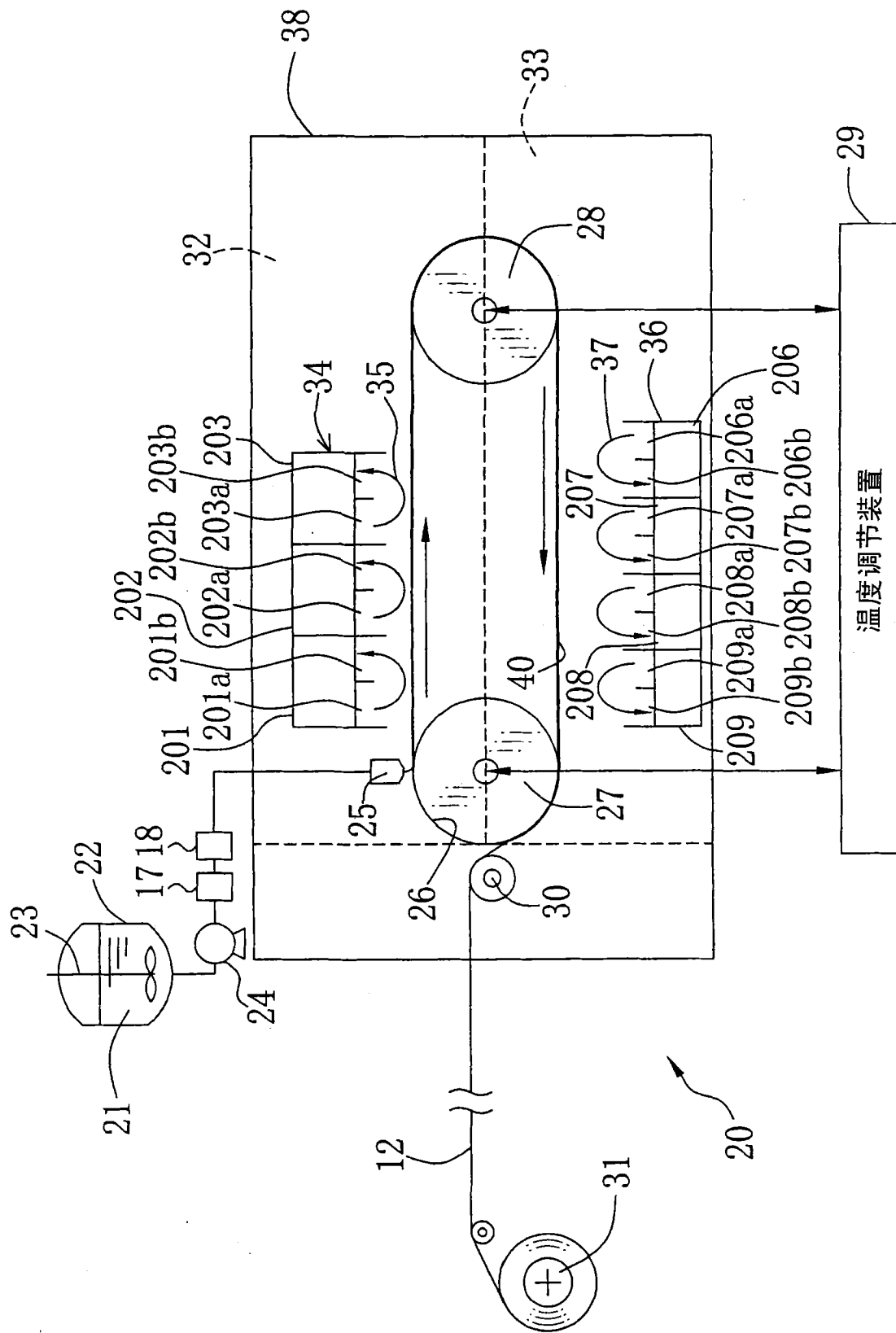


图 2

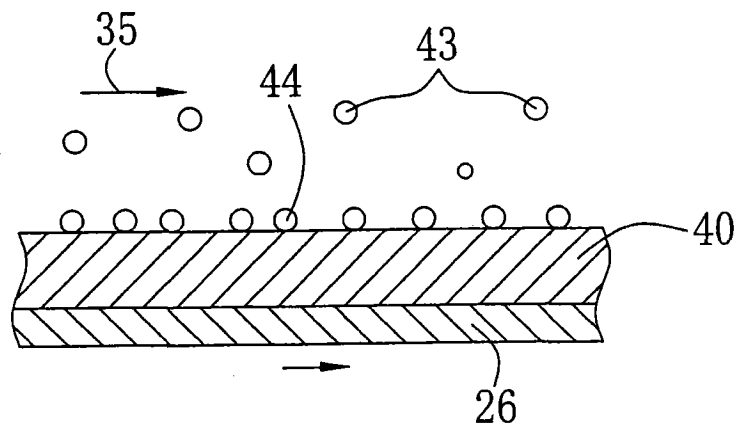


图 3A

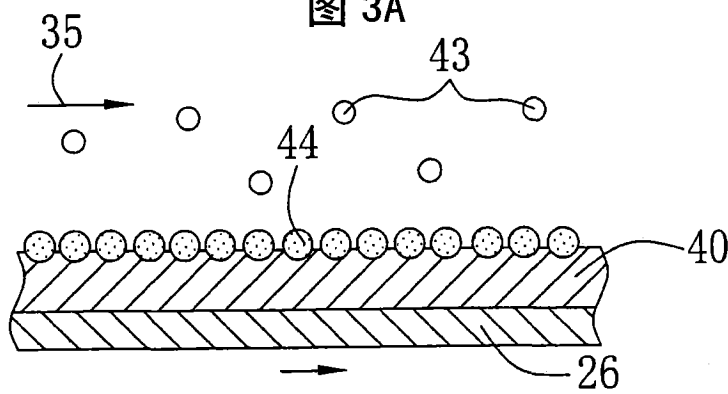


图 3B

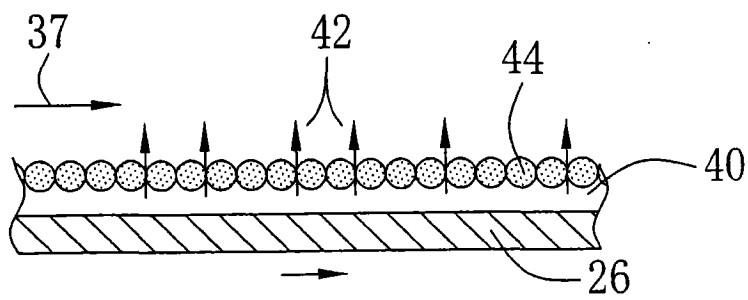


图 3C

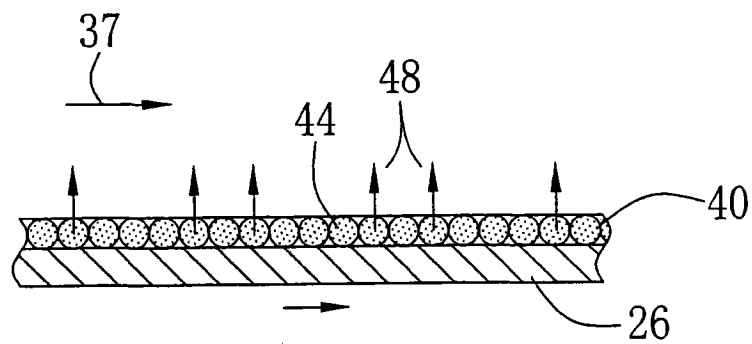


图 3D

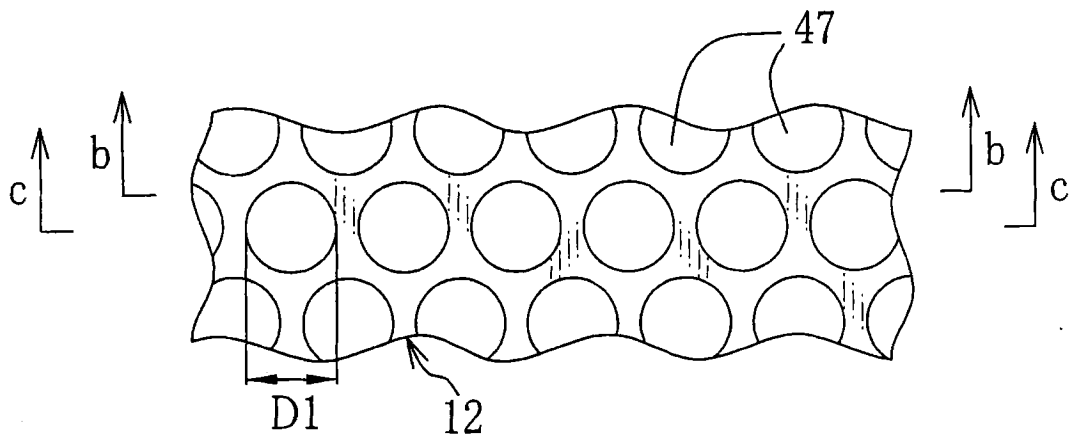


图 4A

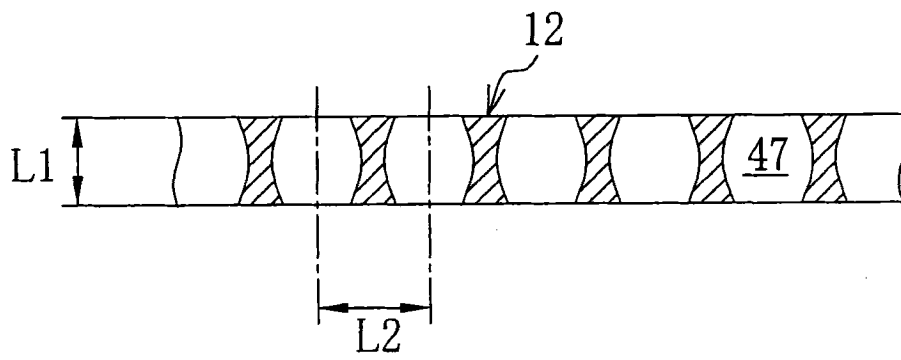


图 4B

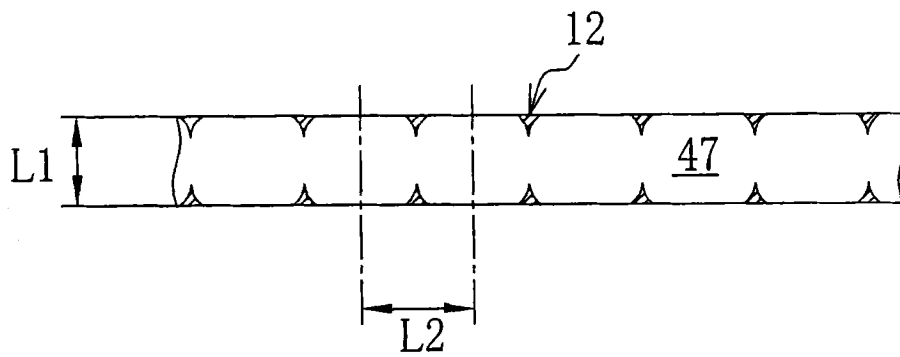


图 4C

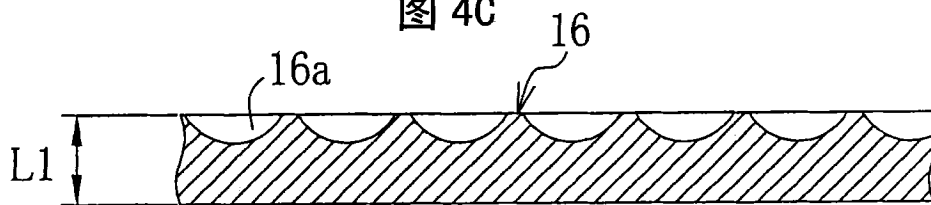


图 4D

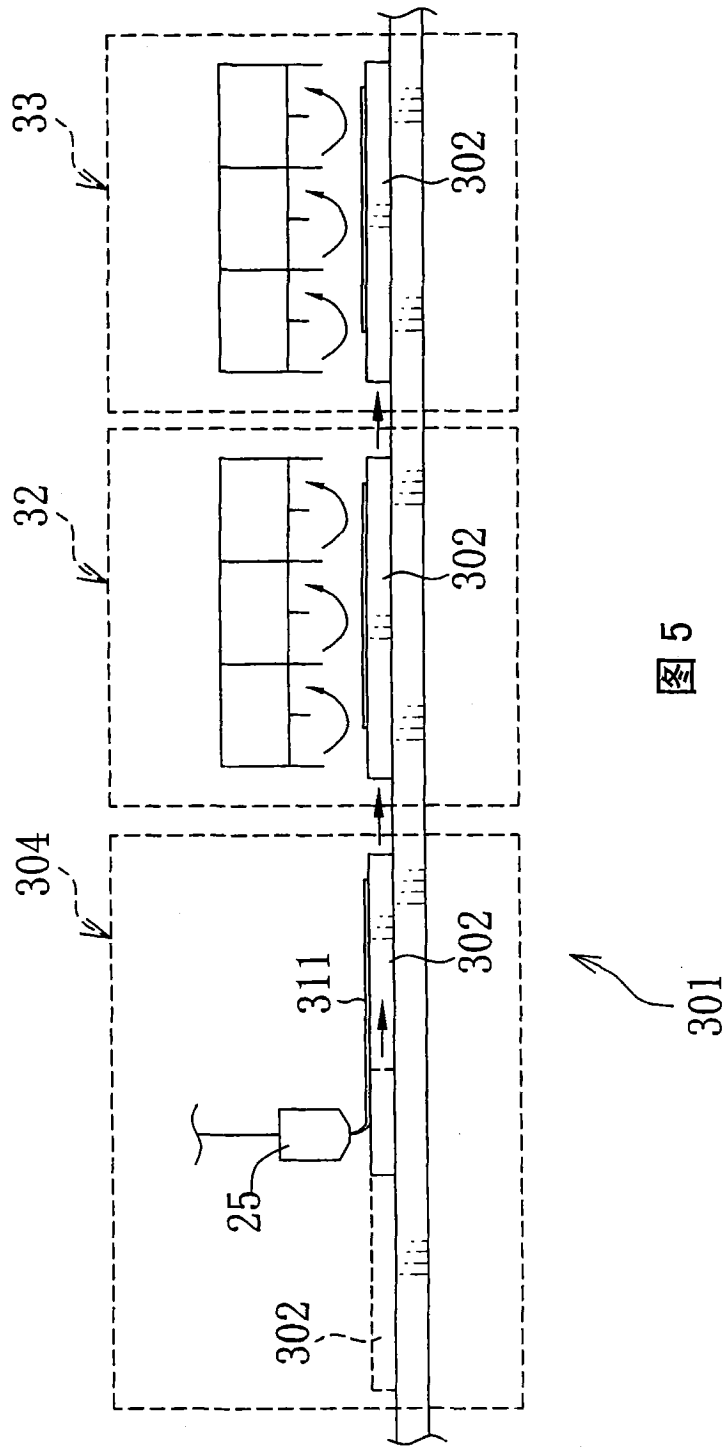


图 5

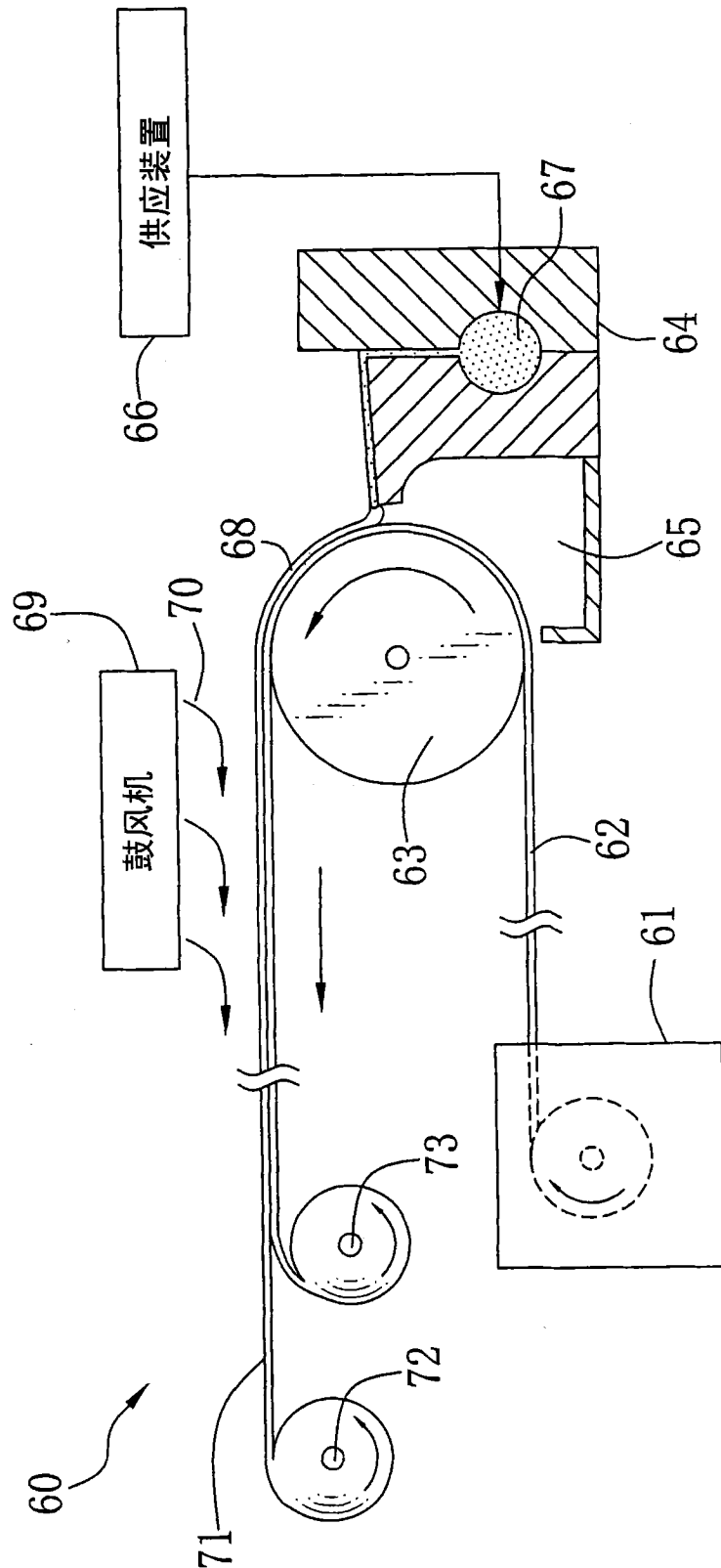


图 6

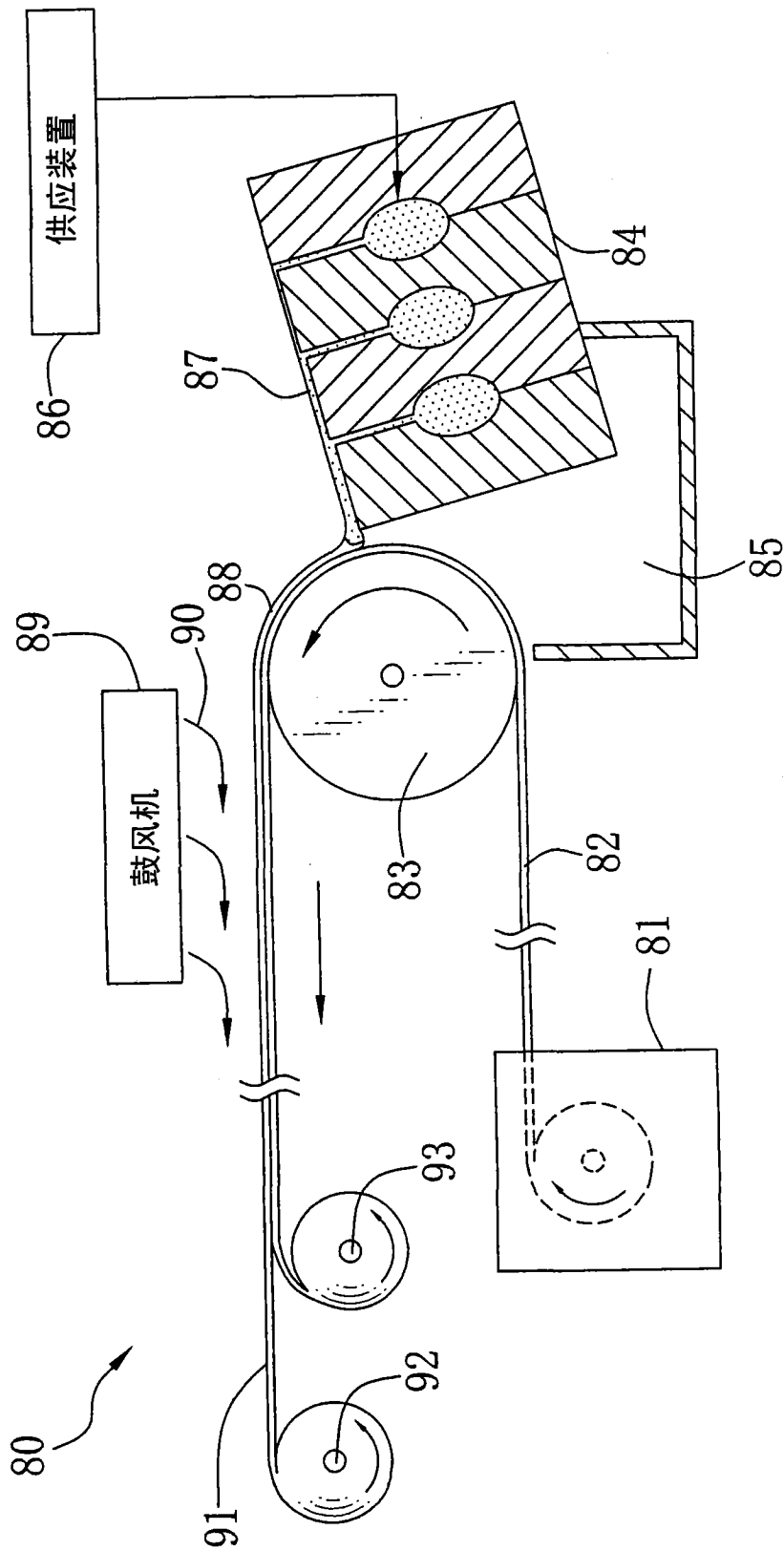


图7

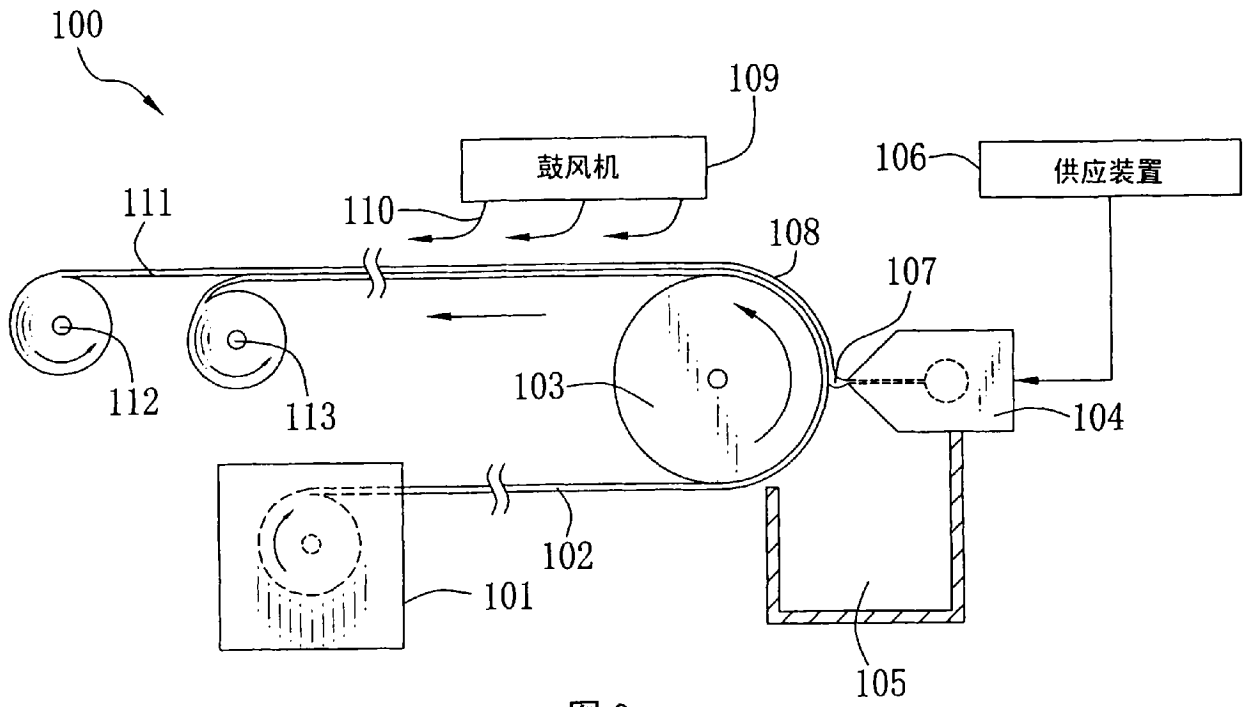


图 8



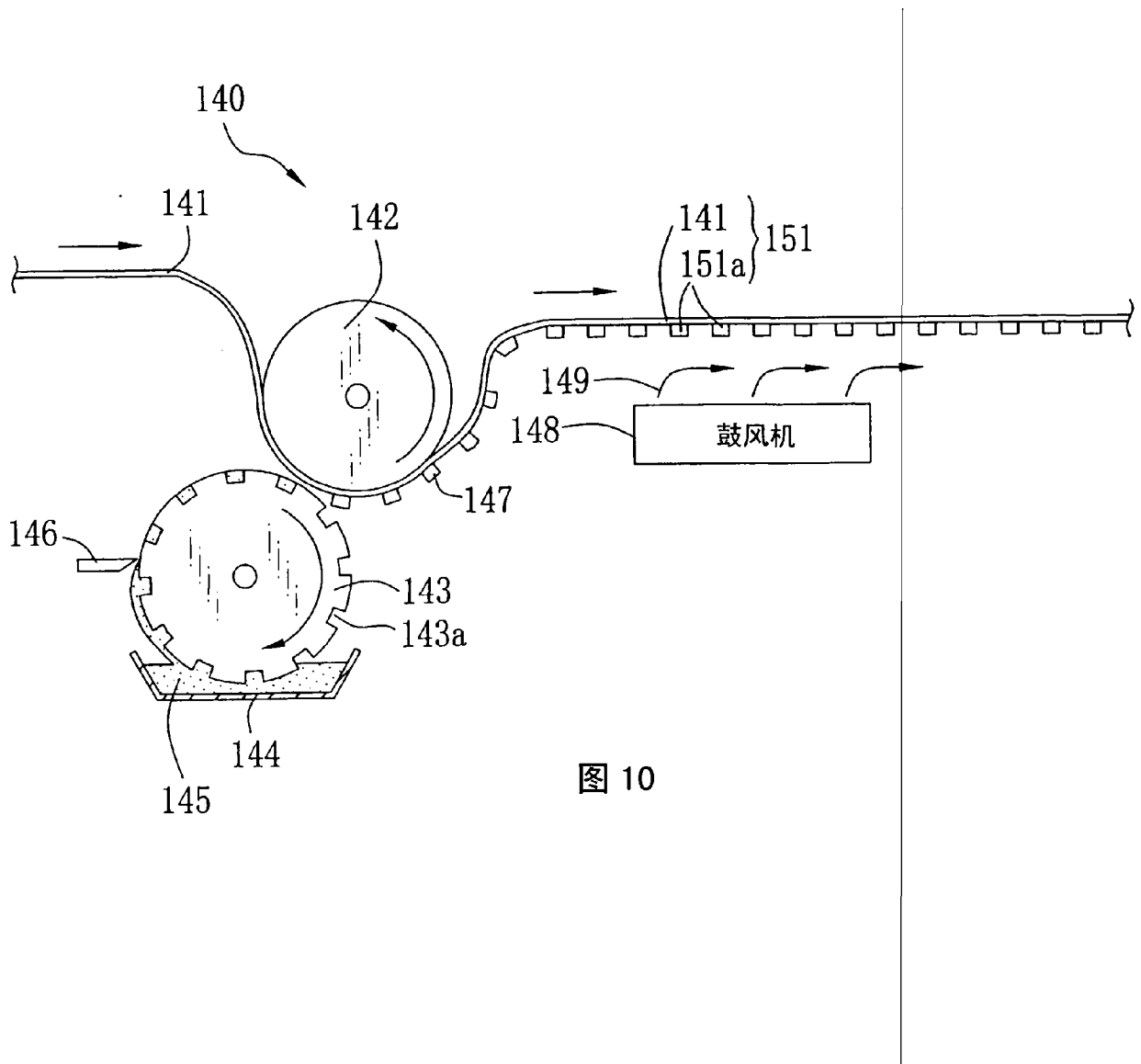


图 10

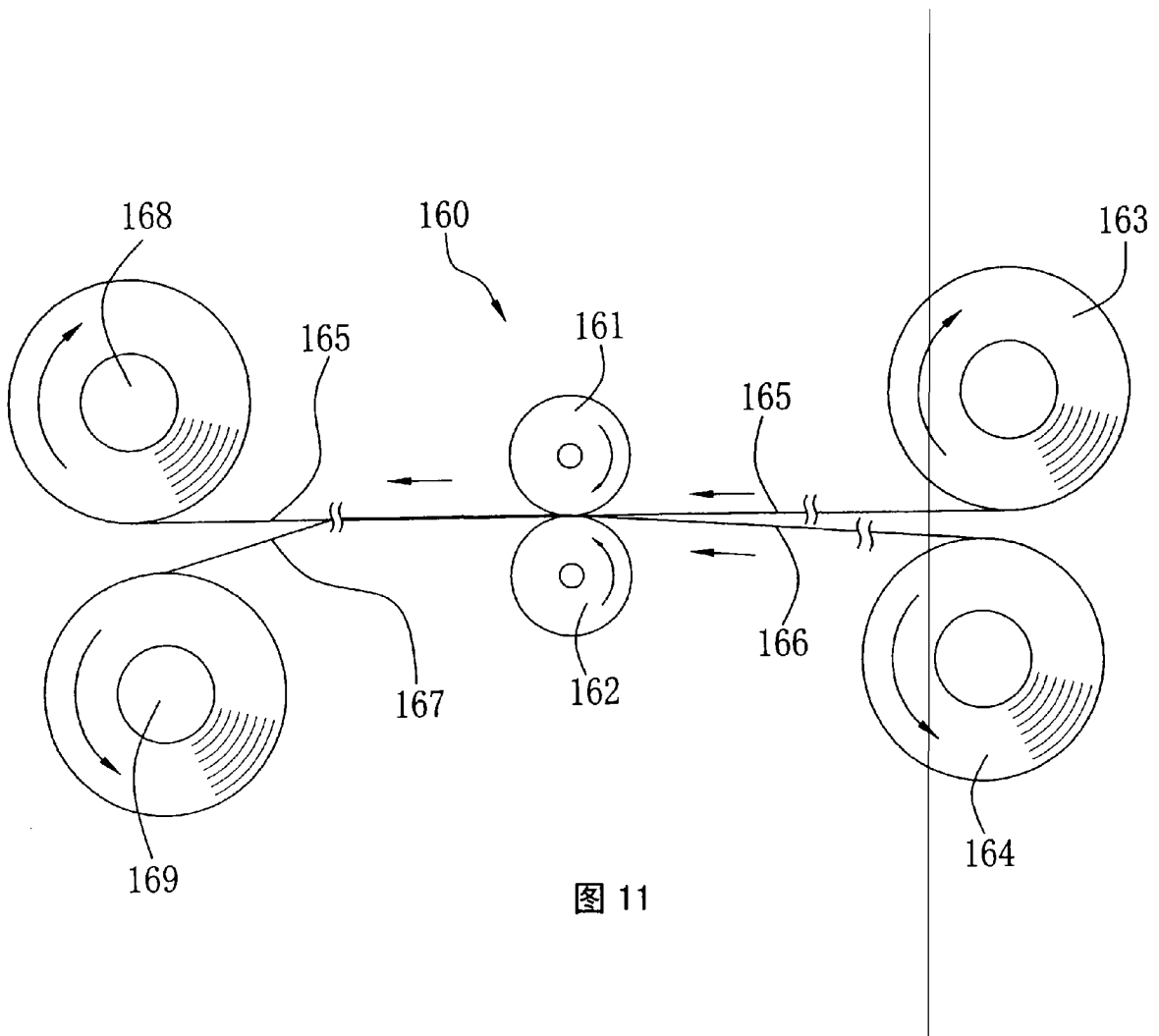


图 11