

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 6/06

(45) 공고일자 1999년03월20일
(11) 등록번호 특0168875
(24) 등록일자 1998년10월08일

(21) 출원번호	특1993-028651	(65) 공개번호	특1994-014454
(22) 출원일자	1993년12월17일	(43) 공개일자	1994년07월18일
(30) 우선권주장	7/992,619 1992년12월18일 미국(US)		

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크놀로지 코포레이션 카렌
엘. 존슨
(72) 발명자 미합중국 코넥티컷 06817-0001 댄버리 올드 릿지버리 로드 39
케니스 앤드류 닐센
미합중국 웨스트 버지니아 25303 찰스톤 스트래트포드 플레이스 108
제프리 조셉 리어
미합중국 웨스트 버지니아 25526 허리케인 서미트 릿지 118
존 니콜라스 아르기로포울로스
미합중국 웨스트 버지니아 25560 스코트 데포 미카엘 스트리트 35
알렉스 차-훼이 까우
미합중국 웨스트 버지니아 25314 찰스톤 이스트 릿지 로드 120
이병호, 최달용
(74) 대리인

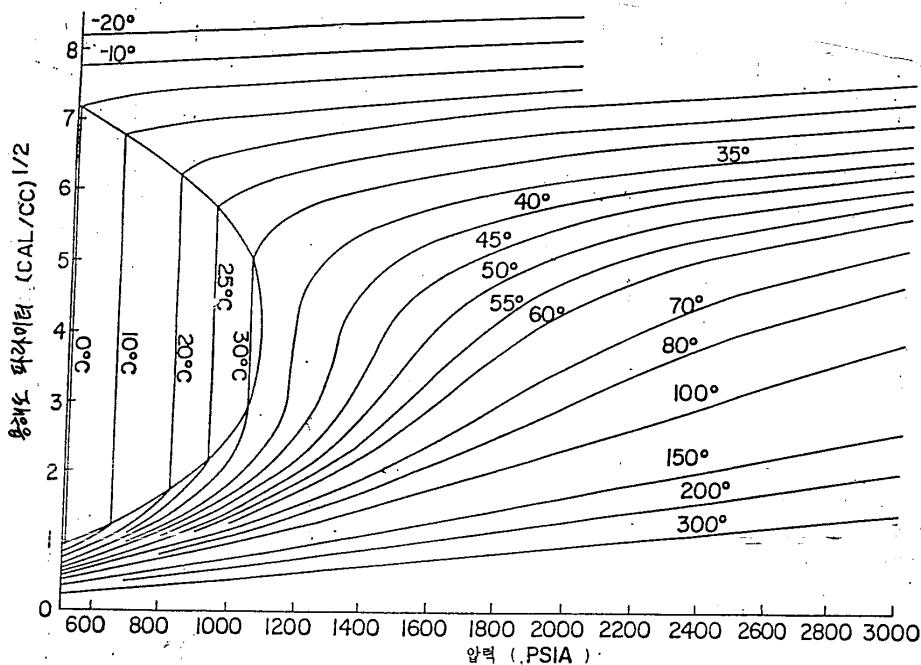
심사관 : 백영란

(54) 고형 중합체를 포함하는 용매-함유 조성물과 압축 유체를 혼합하는 방법

요약

본 발명은 압축 유체(예: 이산화탄소, 아산화질소 및 에탄)를 고농도의 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물(예: 피복 조성물)과 혼합시킴으로써 중합체의 침전을 방지할 수 있고, 따라서 혼합장치의 막힘을 방지할 수 있는 방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

고형 중합체를 포함하는 용매-함유 조성물과 압축 유체를 혼합하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 온도 및 압력의 함수로서 압축 이산화탄소의 용해도 파라미터를 제공하는 다이아그램이다.

제2도는 온도 및 압력의 함수로서 압축 에탄의 용해도 파라미터를 제공하는 다이아그램이다.

제3도는 일반적으로 압축 유체의 유동물 및 용매-함유 조성물을 함유하는 유동물이 혼합하여 혼합물을 형성하는 방법을 예시하는 흐름도이다.

제4도는 압축 유체와 용매-함유 조성물을 직접 혼합하기 위한 연속법 및 장치의 도식적 다이아그램이다.

제5도는 압축 유체(예: 이산화탄소)와 용매-함유 조성물(예: 피복 농축액)을 간접적으로 혼합하기 위한 연속법 및 장치의 도식적 다이아그램이다.

제6도는 27°C의 온도에서 입력 및 이산화탄소 농도의 함수로서, 시판되는 니트로셀룰로오즈 피복 농축액과 압축 이산화탄소의 혼합물에 대한 임계 버블 압력과 형성된 상의 수 및 형태를 예시한 상 다이아그램이다.

제7도는 50°C의 온도에서 입력 및 이산화탄소 농도의 함수로서, 시판되는 니트로셀룰로오즈 피복 농축액과 압축 이산화탄소의 혼합물에 대한 임계 버블 압력과 형성된 상의 수 및 형태를 예시한 상 다이아그램이다.

제8도는 50°C의 온도에서 입력 및 이산화탄소 농도의 함수로서, 메틸 아밀 케톤 용매중 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트 30%를 포함하는 용매-함유 조성물과 압축 이산화탄소의 혼합물에 대한 임계 버블 압력과 형성된 상의 수 및 형태를 예시한 상 다이아그램이다.

제9도는 50°C의 온도에서 입력 및 에탄 농도의 함수로서, 메틸 아밀 케톤 용매중 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트 30%를 포함하는 용매-함유 조성물과 압축 에탄의 혼합물에 대한 임계 버블 압력과 형성된 상의 수 및 형태를 예시한 상 다이아그램이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일반적으로, 일정 비율이 다수의 유체, 특히 용매-함유 조성물 및 점도 감소 희석제로서 사용되는 압축 유체를 효과적으로 혼합하는 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 원치 않는 고체의 침전과 이로인한 장치의 막힘(plugging)을 거의 방지하면서 수송가능한 혼합물을 형성하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다. 생성된 액체 혼합물은 그 다음에 수송가능하며 기재에 피복물로서 적용하는 바와 같이 분무 가능하다.

통상적으로, 낮은 분무 점도를 얻기에 필요한 용매에 대한 대체물로서 이산화탄소와 같은 환경적으로 허용되는 초임계 압축 유체를 사용함으로써 용매 방출을 현저히 감소시키면서 용매-함유 조성물을 분무하기 위한 신규한 분무 기술이 개발되어 왔다. 피복 조성물용로서, 80%까지의 용매 감소가 예시되어 왔는데, 이는 단지 필름 융합 및 균전화를 위해서만 충분한 용매가 사용되기 때문이다.

초임계 유체 분무법이 매우 성공적이긴 하나, 하나의 난점이 수반되는데, 이는 농축물이라 불리우는 재제 형화 조성물이 훨씬 더 높은 고체 농도를 갖고 결과적으로 희석 용매가 제거된 후에도 더욱 높은 점도, 통상적으로 800 내지 5,000 센티포이즈(centipoise) 이상을 갖는다는 점이다. 단지 농축액이 초임계 유체와 혼합되는 경우에만 점도가 낮아진다. 이는, 희석 용매를 함유하므로 낮은 고체 농도 및 저 점도를 갖는, 전형적으로 점도가 100 센티포이즈 이하인 통상의 조성물을 사용하는 것보다 물질 취급을 훨씬 어렵게 만든다. 그럼에도 불구하고, 각종 농축물이 높은 고체 농도로 제조되어 왔고 압축 이산화탄소를 사용하여 성공적으로 분무되어 왔다.

그런데, 예기치 않게도, 고 농도의 고형 중합체를 함유하는 몇몇 용매-함유 농축액, 이를테면 고 분자량의 중합체를 함유하는 몇몇 공기-건조 락커 피복 농축액에 대한 또 다른 난점이 발견되었는데, 이들 농축액들은 용매의 증발 후 경질피막을 형성할 수 있는 점이다. 이산화탄소 및 에탄 등의 압축 유체는, 때대로, 분무용 분무 용액을 제조하기 위해 농축액과 혼합시킬 경우 고형 중합체의 극심한 침전을 빈번하게 반복적으로 유발시킨다는 사실이 밝혀졌다. 고형 침전물은 혼합 장치를 막히게 하여 분무 작동을 차단시킨다. 셀룰로오즈 성 중합체(예:니트로셀룰로오즈 또는 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트)를 함유하는 피복 농축액이 특히 문제성이 있는 것으로 판명되었다. 이는 이러한 형태의 물질들을 사용하는 통상의 분무 작동 수행을 방해하고 있다.

막힘 문제점이 발견되었을 때, 중합체 침전은, 혼합 공정의 유체 역학, 말하자면, 점성 농축액 및 비점성 압축 유체가 물리적으로 접촉하는 방법 및 두 개의 유체가 함께 혼합되는 방법에 의해 유발되는 것으로 간주되었다. 그러므로, 혼합 공정의 유체 역학을 적절히 조절함으로써 침전을 적어도 허용가능한 정도로 감소시킬 수 있다고 생각되었다.

미합중국 특허 제 5,105,843호에서는 등중심(isocentric)의 난류가 적은 주입 장치에 대해 기술하고 있는데, 이 장치에 의해 이산화탄소는 농축물의 흐름으로 완전히 둘러싸인 유체의 코어로서 주입될 수 있으며, 따라서 2개의 유체간의 계면에서의 난류가 최소화 될 수 있고 바람직하게는 이산화탄소가 농축물에 용해함에 따라 바람직하게는 층류(laminar flow)로서 유지된다.

실로, 이들 혼합 장치는 주의깊게 조절된 조건하에서 침전을 감소시키고 막힘이 없는 상태의 작동을 지속시키는 것으로 밝혀졌다. 그런데, 이의 수행능은 일반적으로 실망적이다. 이들은 유속 및 기타 작동 조건의 변화 또는 혼란에 민감한 것으로 판명되었다. 종종 막힘은 방지되는 대신 단순히 지연만되기도 하여, 막힘은 장기간 작동시 심각한 문제를 초래한다. 또한, 유체 역학 원리가, 막힘이 발생하지 않게 하는 작동조건을 성공적으로 예측하지 못할 뿐만 아니라. 때때로 왜 막힘이 발생하는지에 대해서도 설명해주지 못한다. 따라서, 작동은 시행착오를 거친다.

그러므로, 신뢰성 있고, 혼합 장치의 특정 디자인에 구애받지 않고, 유속 변화에 민감하지 않으며, 침전량을 단순히 조절만 하는 것이 아니라 침전을 거의 감소 또는 제거시킬 수 있으며, 침전 및 막힘이 발생하지 않는 작동 조건을 예측할 수 있는, 용매-함유 농축액을 압축 유체와 혼합하는 개선된 방법이 필요하다.

본 발명에 의해서 실로 상술한 목적들을 이룰 수 있는 방법들이 판명되었다. 이산화탄소 및 에탄과 같은 압축 유체는 고 농도의 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물과, 거의 또는 전혀 침전을 발생시키지 않고 혼합할 수 있으며, 따라서 혼합 장치는 지속적인 작동하에 막힘없이 확실히 유지될 수 있다. 이 방법은 특별한 혼합 장치 디자인 또는 유체 역학을 필요로 하지 않으며 상술한 혼합 장치의 작동을 개선시킬 수 있다. 이 방법은 유속 변화 또는 혼란에 민감하지 않으며, 침전을 방지시키는 바람직한 작동 조건을 예측할 수 있다.

중합체 침전은 원칙적으로, 조성물 및 압축 유체가 혼합되는 열역학적 조건에 의해 그리고 심지어 혼합 공정의 유체역학에 의해 조절될 수 있는 것으로 본 발명에 의해 밝혀졌다.

또한, 상기한 특수 혼합 장치는 요구되지 않는다.

광범위한 양태에서, 본 발명은 (i) 액체 용액으로서 분무될 수 있는 고 농도의 하나 이상의 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물 및 (ii) 성분(i)에 가할 경우, 생성될 혼합물의 점도가 수송 가능할 정도로 되도록 하기에 충분한 양 이상의, 점도 감소 희석제로서의 하나 이상의 압축 유체[이때 압축 유체는 0°C 및 1 기압의 표준 조건(STP)에서 기체이다]를 가압하고, 비례배분하고, 혼합하여 혼합물을 생성하는 방법에 있어서, 압력 P에서 용매-함유 조성물 및 공급 온도가 T₁인 하나 이상의 압축 유체를 혼합하여 압력 P 및 온도 T₁에서의 하나 이상의 압축 유체가 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 4(cal/cc)^{1/2}이 되도록 함으로써 실질적으로 상기 고형 중합체의 원치않는 침전 및 잇따른 장치 막힘을 방지시킴을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

바람직한 양태에서, 용매-함유 조성물은 공급 온도 T₂를 갖고, 압축 유체 하나 이상은 압력 P 및 온도 T₂에서 또한 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 약 0.5 내지 약 4(cal/cc)^{1/2}의 용해도 파라미터를 갖는다. 더욱 바람직한 양태에서, 혼합 압력 P는 온도 T₁ 및 T₂에서 혼합물에 대한 임계 범위 압력 미만이다. 더욱 더 바람직한 양태에서, 혼합 압력 P는, 평형 상태에서의 용매-함유 조성물과 고 비율의 압축 유체 하나 이상의 혼합물이 온도 T₁ 및 T₂에서 액체상 및 고체상을 포함하는 혼합물을 형성하는 최소압 미만이다. 기타 바람직한 양태에서, 압축 유체는 이산화탄소, 이산화질소, 에탄, 에틸렌, 프로판, 또는 이의 혼합물이다.

기타 양태에서, 용매-함유 조성물은 용매-함유 피복 조성물을 포함한다.

기타 양태에서, 고형 중합체의 용해도 파라미터는 약 10(cal/cc)^{1/2}을 초과한다. 기타 양태에서, 고형 중합체는 셀룰로오즈 중합체(예: 니트로셀룰로오즈 중합체)를 포함한다.

또한, 기타 양태에서, 용매-함유 조성물과 압축 유체의 혼합물을 가압하여 오리피스(orifice)를 통해 분무시켜 분무물을 형성시킴으로써 분무한다.

본 명세서에서 사용된 용어 수송가능한이란 펌핑(pumping)에 의해, 파이프 또는 도관, 필터, 오리피스 등을 통과시킴으로써 한 지점에서 다른 지점으로 유동하게 함으로써 용이하게 운반될 수 있도록 용매-함유 조성물과 압축 유체의 혼합물에 충분히 낮은 점도를 제공하는 것을 의미한다. 이는 단순히 물질을 취하여 콘테이너 내에 두어 콘테이너의 운반으로 인해 물질을 수송할 수 있도록 한다는 의미가 아니다.

기타 양태에서, 본 발명은 (i) 액체 용액으로서 분무될 수 있는 고농도의 하나 이상의 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물 및 (ii) 성분(i)에 가할 경우, 생성될 혼합물의 점도가 수송가능할 정도로 되도록 하기에 충분한 이상 양의, 점도 감소 희석제로서의 하나 이상의 압축 유체[이때 압축 유체는 0°C 및 1 기압의 표준 조건(STP)에서 기체이다]를 가압하고, 비례배분하고, 혼합하여 혼합물을 생성하는 방법에 있어서, (1) 용매-함유 조성물을 용매-함유 조성물과 하나 이상의 압축 유체의 재순환 혼합물과 혼합시킴으로써 전구 혼합물을 형성하고; (2) 압력 P에서 전구 혼합물 및 공급 온도가 T₁인 하나 이상의 압축 유체와 혼합하여, 압력 P 및 온도 T₁에서 하나 이상의 압축 유체가 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 4(cal/cc)^{1/2}이 되도록 함으로써 실질적으로 상기 고형 중합체의 원치않는 침전 및 잇따른 장치 막힘을 방지시킴을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

또, 다른 바람직한 양태에서, 전구 혼합물은 공급 온도가 T₂이며 압력 P 및 온도 T₂에서 압축 유체 하나 이상은 또한 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 4(cal/cc)^{1/2}이다. 더욱 바람직한 양태에서, 혼합 압력 P는 온도 T₁ 및 T₂에서 혼합물에 대한 임계 범위 압력 미만이다. 더욱 더 바람직한 양태에서, 혼합 압력 P는, 평형 상태에서의 용매-함유 조성물과 고 비율의 압축 유체 하나 이상의 혼합물이 온도 T₁ 및 T₂에서 액체상 및 고체상을 포함하는 혼합물을 형성하는 최소압 미만이다.

본 발명자들은 본 발명의 방법을 사용함으로써, 고 농도의 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물을 압축 유체(예: 이산화탄소 또는 에탄)와 혼합할 때 고형 중합체를 거의 또는 전혀 침전시키지 않음으로써 혼합 장치의 막힘을 방지할 수 있다는 것을 밝혀내었다. 이는 혼합 및 용해 공정 동안 유체 계면을 가로지르는 추출에 의해 용매가 용매-함유 중합체로부터 압축 유체상으로 거의 손실됨이 없는 온도 및 압력의 열역학적 조건하에서 유체를 혼합시킴으로써 이루어진다. 그러므로, 용매-함유 조성물의 고체 농도는 유체 계면에서 중합체 침전을 유발시키기에 충분할 만큼 증가하지 않는다. 또한, 심지어, 압축 유체의 용해도 한계를 현저히 초과하는, 용매-함유 조성물에 대한 압축 유체의 비가 매우 높은 경우에도 평형 상태에서 침전이 발생하지 않는 조건이 밝혀졌다.

본 명세서에서 사용된 압축유체란 (i) 적용될 특정 온도 및 압력, (ii) 그 특정 온도에서의 유체 증기압 및 (iii) 유체의 임계 온도 및 임계압에 따라서, 기체 상태, 액체 상태, 또는 이의 혼합 상태일 수 있으나, 0°C의 온도 및 1 절대 기압의 표준 조건(STP)에서는 기체 상태인 유체 또는 초임계 유체로 간주되어야 한다. 본 명세서에서 사용된 초임계 유체란, 이의 임계점 또는 임계점 이상의 온도 및 압력에서 존재하는 유체이다.

본 발명에서 압축 유체로서 사용될 수 있는 화합물로는, 이에 제한되는 바는 아니지만, 이산화탄소, 아산화질소, 크세논, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 클로로트리플루오로메탄, 모노플루오로메탄, 및 이의 혼합물을 들 수 있다.

바람직하게는, 압축 유체는 용매-함유 조성물 중에서 적절한 용해도를 갖고 환경적으로 적합하거나, 열분해 또는 회화(incineration)와 같은 처리 방법에 의해 환경적으로 적합하게 할 수 있거나, 이를테면, 흡수 또는 흡착에 의해 분무 환경으로부터 용이하게 회수될 수 있다. 본 발명의 실행시 상술한 압축 유체의 활용성은 사용된 용매-함유 조성물 및 용매, 적용 온도 및 압력, 및 압축 유체의 불활성 및 안정도에 따라 다르다.

본 발명에서는 환경적 적합성으로 인해, 저 독성 및 고 용해도의 이산화탄소, 에탄 및 아산화질소가 바람직한 압축 유체이다. 이산화탄소가 가장 바람직한 압축 유체인데, 이는 낮은 단가, 비-난연성, 안정도 및 광범위한 입수용이성 때문이다.

본 명세서에서 사용된 용매-함유 조성물이란 압축 유체가 혼합되지 않은 통상의 액체 용매-함유 조성물, 물질, 농축액, 및 제형을 의미한다. 본 명세서에서 사용된, 피복 조성물, 피복 제형 및 피복 농축액이란 압축 유체가 혼합되지 않은 통상의 피복 조성물, 제형 및 농축액을 포함하는 액체 조성물을 의미한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 용매란 압축 유체가 혼합되지 않고 약 25°C의 온도 및 1 절대 기압 조건에서 액체 상태로 존재하는 통상의 용매를 의미한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 고형 중합체는 고형 중합체들 이외에, 이를테면, 장치를 막히게 하기에 충분할 정도로 점도가 매우 높은 고 분자량 중합체를 또한 포함하는 것으로 간주한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 침전물은 장치를 막히게 할 수 있는 고형 침전물 이외에 매우 점성인 침전물도 포함하는 것으로 간주한다.

본 명세서에서 사용된, 용매-함유 조성물 중 고형 중합체 하나 이상의 높은 농도란 용매-함유 조성물이 고압에서 고 비율의 압축 유체와 혼합될 경우 침전을 야기시키기에 충분히 높은 농도의 고형 중합체를 함유하는 것을 의미한다. 이는 고형 중합체의 절대 농도가 반드시 높아야 한다는 것을 의미하는 것은 아니다. 어떤 경우에, 고형 중합체의 농도가 이를테면 15 내지 20중량%와 같은 비교적 낮은 농도일지라도, 압축유체와 혼합시킬 경우 침전을 유발시키기에 충분히 높다.

본 발명에서 사용될 수 있는 용매-함유 조성물은 일반적으로 1) 액체 용액으로서 분무될 수 있는 고 농도의 고형 중합체 하나 이상의 함유하는 비휘발성 물질 분획과 2) 이러한 비휘발성 물질 분획이 적어도 부분적으로 용해되거나 또는 분산될 수 있는 용매 분획으로 구성되어 있다. 사용될 수 있는 용매-함유 조성물의 예로는 피복물, 접착제 이형제, 부가 제형, 겔 피막, 필름을 포함하여 구조물 또는 복합물의 분무 제작용 중합체 물질등이 있다.

하나 이상의 고형 중합체 이외에, 비휘발성 물질 분획은 기타 중합체, 수지 및 육스와 같은 물질; 유기 안료, 제초제, 살충제, 산화방지제, 계면활성제, 자외선 흡수제, 증백제 및 가소제와 같은 비휘발성 유기 화합물; 및 무기 안료, 안료 증량제, 충전제, 장식용 금속 박편, 연마제, 고형 무기 화합물, 화학제 및 유리 섬유와 같은 비휘발성 무기물질을 함유할 수 있다. 본 명세서에서 사용된, 비휘발성 물질 분획이란 약 25°C의 온도에서 비휘발성인 고형 물질 및 액상 물질(예: 액상 중합체) 및 기타 고분자량 화합물을 포함한다. 일반적으로, 비휘발성 물질 분획은 용매 분획을 용매-함유 조성물로부터 증발시킨 후 잔존하는 용매-함유 조성물의 분획이다.

일반적으로, 용매-함유 조성물중에 분산된 비휘발성 물질 분획중 분리 고체는, 분산 상태를 유지하기에, 즉 침전을 방지하고 분무 오리피스를 통해 용이하게 통과하기에 충분히 작은 입자 크기를 가져야 한다.

고형 중합체는 일반적으로 고 분자량 열가소성 중합체이나, 열경화성 물질 및 가교결합 가능한 시스템일 수도 있다. 고형 중합체는 저분자량 비-고형 또는 액상 중합체와 혼합하여 사용할 수 있다.

피복 적용을 위해, 용매-함유 조성물은 종종 공기-건조 락커 피복제형을 포함하며 하나 이상의 고형 중합체는 락커 중합체를 포함한다. 그런데, 고형 중합체 하나 이상을 함유하는 열경화성 피복 제형, 가교결합 가능한 피복 제형 및 촉매화 피복 제형을 사용할 수도 있다.

특히, 중합체로는 비닐, 아크릴계, 스티렌계, 및 기재 비닐, 아크릴계 및 스트レン계 단량체의 인터폴리머; 폴리에스테르, 오일-부재 알키드, 알키드 등; 폴리우레탄, 오일-개질된 폴리우레탄 및 열가소성 우레탄계; 에폭시계; 폐놀계; 셀룰로오즈계 에스테르(예: 아세테이트 부티레이트, 아세테이트 프로피오네이트 및 니트로셀룰로오즈); 아미노 수지(예: 우레아 프룸알데히드, 멜라민 포름알데히드, 및 기타 아미노폴리스트 중합체 및 수지 물질); 천연 고무 및 수지; 실리콘 중합체(예: 폴리디메틸실록산) 및 관련 중합체; 불포화 니트릴과 디엔의 공중합체인 니트릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 열가소성 고무, 네오프렌 또는 폴리클로로프렌 고무 등을 포함하는 고무계 접착제를 들 수 있다.

비휘발성 물질 분획 이외에, 용매 분획이 또한 용매-함유 조성물중에 사용된다. 용매는 여러 가지 작용을 할 수 있는데, 이를테면 고형 중합체 및 기타 중합체 및 성분들을 용해시키고, 점도를 감소시키고, 적절한 유동 특성을 제공하는 등의 역할을 할 수 있다. 본 명세서에서 사용된, 용매 분획은 비휘발성 물질 분획과 적어도 부분적으로 혼화가능하여 용액 또는 분산액을 생성할 수 있도록 하는 거의 모든 유기 용매 또는 비-수성 화석제로 이루어진다. 일반적으로, 고형 중합체 하나 이상은 용매 분획에 가용성이다. 소정의 비휘발성 물질 분획에 대한 특정 용매 분획을 선택하여 피복 제형을 형성하는 방법은 본 분야의 숙련

가에겐 익히 공지되어 있다. 일반적으로, 커플링 용매가 또한 존재한다는 조건하에서, 물 약 30중량% 이하, 바람직하게는 약 20중량% 이하의 물이 또한 용매 분획중에 존재할 수 있다. 이러한 모든 용매 분획이 본 발명에서 적합하다.

커플링 용매는 비휘발성 물질(예: 중합체)이 적어도 부분적으로 가용성인 용매이다. 그런데, 더욱 중요하게는, 그러한 커플링 용매는 또한 물과 부분적으로 혼화가능하다. 그러므로, 커플링 용매로 인해, 비휘발성 물질 분획, 용매 분획 및 물의 혼화도가, 조성물이 최적으로 분무되고, 예를 들어, 우수한 피복물이 형성될 수 있도록 단일 액체상이 바람직하게 유지되는 정도까지 가능하게 된다. 커플링 용매는 본 분야의 숙련가에게 익히 공지되어 있으며, 상술한 특성을 충족시킬 수 있는 통상의 커플링 용매가 본 발명에서 사용하기에 적절하다. 적용가능한 커플링 용매로는, 이에 한정되는 바는 아니지만, 에틸렌 글리콜 에테르, 프로필렌글리콜 에테르, 및 이의 화학적 및 물리적 배합물, 락탐, 환식 우레아 등을 들 수 있다. 용매-함유 조성물 중에 물이 존재하지 않는 경우, 커플링 용매는 반드시는 아니지만 역시 사용될 수 있다.

피복 조성물 등을 포함하는 통상의 용매-함유 조성물총중에 존재할 수 있으며, 본 발명에서 사용될 수 있는 기타 용매로는 케톤(예: 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 사이클로헥산 온 및 기타 지방족 케톤), 에스테르(예: 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 및 기타 알킬 키복실산 에스테르), 에테르(예: 메틸 3급 에테르, 디부틸 에테르, 메틸 페닐 에테르 및 기타 지방족 또는 알킬 방향족 에테르), 글리콜 에티르(예: 에톡시 에탄올, 부톡시 에탄올, 에톡시 2-프로판올, 프로포시 에탄올, 부톡시 2-프로판올 및 기타 글리콜 에테르), 글리콜 에테르 에스테르(예: 부톡시 에톡시 아세테이트, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트 및 기타 글리콜 에테르 에스테르), 알코올(예: 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 아밀 알코올 및 기타 지방족 알코올), 방향족 탄화수소(예: 툴루엔, 크실렌, 및 기타 방향족 화합물 또는 방향족 용매의 혼합물), 지방족 탄화수소[예: VMP(Varnish Markers Painters)나프타 및 미네랄 스피리트, 및 기타 지방족 화합물 또는 이들 지방족 화합물의 혼합물], 및 니트로알칸(예: 2-니트로프로판)을 들 수 있다. 압축 유체는 피복 재형과 같은 용매-함유 조성물에 대해 우수한 점도 감소 희석제인 것으로 판명되었다. 예를 들어, 점도가 1,340 센티포이즈(25°C)인 아크릴계 농축물의 경우, 이산화탄소 30중량%를 가하면 점도는 25 센티포이즈 미만으로 감소한다.

바람직하게는, 용매-함유 조성물과 압축 유체의 혼합물의 수송가능한 점도는 약 200 센티포이즈 미만, 더욱 바람직하게는 약 100 센티포이즈 미만, 가장 바람직하게는 약 50 센티포이즈 미만이다.

일반적으로, 압축 유체를 사용하여 수송가능한 조성물을 유지하기에 충분한 점도 감소를 얻기 위해서, 이산화탄소와 같은 압축 유체는 용매-함유 조성물중의 용해도가 압축 유체의 용매-함유 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 약 10중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 15중량% 이상. 더욱 바람직하게는 약 20중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 25중량% 이상이다.

물질 또는 화합물의 용해도 파라미터 개념은 용해 이론 분야의 숙련가에게 익히 공지되어 있으며 용매-함유 피복 조성물을 제형화하는 분야의 숙련가에 의해 통상적으로 사용된다. 예를 들면, 하기 문헌을 참조 한다[참조: Barton, A.F.M., CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC, Press Baco Raton, Florida, 1993]. 통상의 용액 이론은, 유사하거나 또는 동일한 용해도 파라미터를 갖는 물질이 상호 가용성이라는 사실을 예견하기 때문에 용해도 파라미터는 유용하다. 용해도 파라미터는 물질의 응집 에너지 밀도의 제곱근 루트로서 정의되며 물질 분자들간의 인력을 말한다. 용해도 파라미터의 단위는 $(\text{cal}/\text{cc})^{1/2}$ 이다. 응집 에너지는 소정의 온도 및 압력에서 소정의 물리적 상태로부터 무한 용적의 이상 기체(ideal gas) 상태까지 물질의 소정의 용적을 등열 팽창시키는데 필요한 에너지 변화이다. 응집 에너지 밀도는 물질 단위 용적당 응집 에너지이다. 본 명세서에서 사용된, 용어 용해도 파라미터는 또한 통상적으로 총 용해도 파라미터 또는 힐데브란트(Hildebrand)용해도 파라미터로 불리우는 용해도 파라미터를 의미한다.

저압에서의 포화 액체의 경우, 응집 에너지 밀도는 기화의 물 에너지를 물 용적으로 나눈 것을 말하는데, 이는 1 기압 미만의 기체 팽창 에너지는 기화 에너지에 비해 일반적으로 무시해도 좋을 정도이기 때문이다. 통상의 액체의 경우, 용해도 파라미터는 일반적으로 압력에는 둔갑하나 온도에 따라 변화된다. 그러므로, 액체 용해도 파라미터는 통상적으로 25°C의 참조 온도에서 규정된다. 몇몇 통상의 용매의 용해도 파라미터는 하기와 같다:

- 7.3 헥산
- 7.6 VMP 나프타
- 8.1 터펜틴(Turpentine)
- 8.7 부틸 아세테이트
- 8.9 톨루엔
- 9.0 메틸 3-에톡시프로피오네이트
- 9.0 메틸 아민 케톤
- 9.6 아세톤
- 9.9 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르
- 10.0 사이클로헥산온
- 11.1 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르
- 11.4 이소프로판올
- 11.6 n-부탄올

12.8 에탄올

14.5 메탄올

용매 혼합물에 대한 평균 용해도 파라미터는 용매의 용적 분획의 평균을 근거로 하여 정확하게 계산할 수 있다.

중합체의 용해도 파라미터는 일반적으로 직접 측정할 수 없는데, 이는 분해되지 않고 기화할 수 있는 중합체는 거의 없기 때문이다. 그러므로, 중합체 용해도 파라미터는 일반적으로, 열 또는 용적의 변화 없이 그리고 반응 또는 기타 특정 결합 없이, 중합체가 모든 비율로 혼합된 용매의 용해도 파라미터와 동일한 것으로 측정된다. 이러한 방식으로 수 많은 중합체에 대한 용해도 파라미터가 측정되어왔다[참조 L Brandrup, J. and Immergut, E.H., Polymer Handbook, Wiley-Interscience, 1975, 1989]. 그룹 기여 방법 (Group contribution method)이 또한 개발되어 분자 구조로부터 중합체 용해도 파라미터를 예견하였다. 일반적으로, 중합체 용해도 파라미터치는 조성에 따라 다양하므로 종종 중합체 제조방법에 따른다. 몇몇 통상의 중합체의 용해도 파라미터는 다음과 같다.

15.6 세룰로오즈

13.3 세룰로오즈 아세테이트

11.9 세룰로오즈 아세테이트 부티레이트

11.5 니트로세룰로오즈

10.9 애폭시 수지

10.8 폴리비닐클로라이드 VAGH

10.3 에틸 세룰로오즈

10.0 폴리우레탄

10.0 폴리(비닐클로라이드와 비닐아세테이트의 공중합체)

9.8 아크릴로이드 B-66 아크릴계 중합체

9.6 폴리비닐아세테이트

9.4 알카드, 중유 길이

9.2 폴리(메틸 메타크릴레이트)

9.1 폴리스티렌

8.7 폴리(부틸 메타크릴레이트)

8.4 폴리(부타디엔과 스티렌의 공중합체), 90/10

8.0 폴리에틸렌

8.0 천연고무

7.3 폴리(옥시디메틸실릴렌)

6.2 폴리(테트라플루로오로에틸렌)

일반적으로, 용해도 파라미터가 높은 고형 중합체는 압축 유체와 혼합할 경우 용이하게 침전물을 형성할 수 있다. 용해도 파라미터가 약 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이상인 고형 중합체는 침전물을 형성하려는 경향이 현저하다. 특히, 세룰로오즈계 고형 중합체(예: 니트로세룰로오즈 중합체 및 세룰로오즈 아세테이트 부티레이트)는 침전물을 용이하게 생성하여 장치를 막히게 하는 것으로 판명되어 왔다. 용해도 파라미터가 약 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이상인 기타 중합체 형태(예: 폴리비닐클로라이드 중합체 및 아크릴계 중합체)가 또한 침전물을 형성하느 것으로 입증되었다.

압축 유체에 대한 용해도 파라미터는 직접 측정할 수 있거나 또는 본 분야의 숙련가에게 공지된 방법을 이용하여 엔탈피 및 용적 데이터 또는 상태 방정식으로부터 계산할 수 있다. 압축 기체의 용해도 파라미터는, 특히 초임계 조건에서, 온도 및 압력에 따라 크게 좌우된다. 이산화탄소 및 에탄의 용해도 파라미터는 온도 및 압력의 함수로서 각각 제1도 및 제2도에 제공한 바와 같다.

용해도 파라미터치는 일반적으로 유체의 밀도와 유사하게 변화한다. 그러므로, 용해도 파라미터는, 종종, 용해도 파라미터비가 밀도비와 거의 동일하다는 가정하에, 액상 압축 기체에 대한 용해도 파라미터치 및 밀도 데이터를 사용함으로써 추정할 수 있다. 이는 종종 10% 이내의 정확성을 제공한다.

본 발명은 고 농도 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물을 압축 유체와 혼합하여, 고형 중합체의 바람직하지 못한 침전을 실질적으로 억제함으로써, 침전에 의해 유발되는 장치의 막힘을 방지할 수 있는 방법을 제공한다. 이는 일반적으로 제3도에 예시되어 있다. 공급 온도가 T_1 인 압축 유체 A의 유동물을 공급 온도가 T_2 인 용매-함유 조성물 B의 유동률과 압력 P에서 혼합 매니폴드(manifold)(100)중에서 혼합하여 혼합물 C의 유동률의 얻는다.

혼합 매니폴드(100)는 2종류의 유체 흐름을 합하여 제3의 유체 흐름을 얻기에 적합한 장치일 수 있으며, 예를 들면 혼합 T자관, 등중심 주입기 및 막 주입기 등이 있다. 예를 들어 혼합 T자관은 용매-함유 조성물 및 압축 유체가 T자관의 노선에서 각각 서로 반대편에서 공급되며, 이때 혼합물은 T자관의 측관을 통해 방출되는 파이프 또는 T자형 도관을 포함하는 180° 의 혼합 T자관일 수 있다. 혼합 T자관은 또한 파이

프 또는 T자형 도관을 포함하는 90° T자관일 수도 있으며, 이때 두 유체중 하나는 T자관의 노선에서, 또 다른 하나는 T자관의 측관으로 공급되며, 이때 혼합물은 T자관의 노선을 통해 방출한다. 또한 2개의 유입구 및 1개의 유출구를 포함하는 기타 도관형 혼합기 형태가 사용될 수 있는데, 이를테면 혼합 Y관, 하나의 더 큰 관으로 배출되는 2개의 평행공급관, 또는 등중심 혼합기에서와 같은 동심 공급관을 들 수 있다. 혼합기는 또한 2개의 유입구 및 1개의 유출구가 있는 소형 용기를 포함할 수도 있다. 그러나, 혼합 기술 분야에 숙련가들에게는 명백한 바와 같이, 유체의 체류 시간이 짧고, 밀도 및 점도가 현저히 상이함에도 불구하고 유체가 함께 잘 혼합될 수 있는 용기가 고안되어야 한다. 또한 경우에 따라 유동률을 보다 잘 혼합할 수 있도록 정지 혼합 또는 기체 혼합 장치를 혼합기 중에 또는 혼합기 뒤에서 사용할 수도 있다. 또한 난류 발생 장치를 사용할 수도 있다. 다수의 공급 유입구 또는 다수의 유출구를 갖는 방법과 같이, 기타 다양한 혼합 방법이 사용될 수 있다는 사실이 혼합 기술 분야의 숙련가에겐 명백할 것이다. 효과적인 혼합이 수행된다면 혼합 매니폴드의 디자인은 본 발명의 실행에 있어서, 그리 중요하지 않다.

압축 유체 및 용매-함유 조성물을 압력 P에서 혼합 매니폴드 중에서 혼합시킨다. 압력 P는 압축 유체 및 용매-함유 조성물이 실제 물리적으로 함께 접촉하여 혼합물을 형성할 때의 압력이다. 혼합 압력 P는 일반적으로 혼합 매니폴드로부터 혼합물이 방출될 때의 압력에 상응할 것이나, 단 매니폴드 출구가 되어져서 압력이 현저히 강하되도록 해서는 안된다. 바람직하게는, 혼합 매니폴드는 혼합물이 혼합 압력 P에서 실질적으로 방출되도록 고안된다. 만약 혼합 매니폴드에 대한 유입구가, 예를 들어 공급 밸브, 제트형 또는 난류형 흐름을 얻기 위한 유입구 오리피스를 통해 유입구를 가로지르면서 압력이 현저히 낮아진 유체, 또는 막을 통해 확산 공급된 압축 유체를 공급하도록 고안된 경우, 혼합 압력은 유체가 유입구 수축기 또는 막을 통해 통과한 후 혼합 매니폴드내의 내부 압력과 상응한다고 이해된다.

압축 유체를 공급 온도 T_1 에서 혼합하고 용매-함유 조성물을 공급 온도 T_2 에서 혼합한다. 공급온도 T_1 및 T_2 는, 유체들이 혼합물을 형성하기 위해 처음 실제로 물리적으로 접촉될 때의 유체가 갖는 온도에 각각 상응한다고 이해된다. 압축 유체는 매우 압축 가능하여, 단열 압력 변화는 평창 또는 수축의 작용에 의해 압축 유체를 현저히 냉각 또는 가열시킬 수 있다. 그러므로, 혼합 매니폴드에 대한 유입구가 수축하여 압축 유체의 압력이 유입구를 통과할 때의 현저히 저하된다면, 압축 유체는 유입구로 들어가기 전보다 유입구를 빠져나올 때 온도가 더 낮아진다. 그때 압축 유체의 공급 온도 T_1 은 유입구를 통과한 후에 얻어진 더 낮은 온도이다. 온도 변화는 또한, 예를 들어 유체가 가열기로부터 혼합 매니폴드로 비단열 튜브를 통해 흐르는 경우 열 손실 또는 열음에 의해 일어날 수 있다.

압축 유체와 용매-함유 조성물이 혼합되면, 혼합 뿐만 아니라 열 전이가 발생하게 되어, 이들 각각의 온도는 잘 혼합된 혼합물의 최종 온도에 이르게 된다. 혼합물 온도는 용매-함유 조성물에 대한 압축 유체의 비율, 열 용량, 및 혼합 열에 따라 다르다. 일반적으로 거의 단열 조건하에서 혼합시킨다. 혼합 열이 적을 경우, 혼합 온도는 일반적으로 T_1 내지 T_2 이다.

일반적으로 압축 유체 및 용매-함유 조성물을 직접 또는 간접적으로 혼합시킬 수 있다. 직적법에서, 2종류의 유체를 1단계로 혼합하여 목적하는 혼합물을 생성한다. 즉, 제3도에서 유동물 A는 전적으로 압축 유체이고 유동물 B는 전적으로 용매-함유 조성물이다. 간접법에서, 혼합물의 재순환 부분을 사용함으로써 2종류의 유체를 2단계로 혼합하여 목적하는 혼합물을 생성한다. 제1단계는 용매-함유 조성물을 혼합물의 재순환 유동물과 혼합하여 용매-함유 조성물 및 압축 유체를 모두 함유하는 전구 혼합물을 생성시킴을 포함한다. 제2단계는 압축 유체를 전구 혼합물과 혼합시켜 목적하는 혼합물을 생성시킴을 포함한다. 그러므로, 제3도에서, 유동물 A는 전적으로 압축 유체이며 유동물 B는 용매-함유 혼합물 및 압축 유체 모두를 함유하는 전구 혼합물이다. 또한 유체를 혼합시키는 기타 배합법이 사용될 수도 있는데, 이를테면, 2개 이상의 유동물로서 압축 유체를 혼합하거나, 2개 이상의 유동물로서 용매-함유 조성물을 혼합시키는 방법이다. 그러한 모든 방법들을 본 발명에서 사용할 수 있다.

압축 유체와 용매-함유 조성물을 목적하는 비율로 직접 혼합시키기 위해 사용될 수 있는 장치를 제4도에 예시하고 있다. 실린더(10)에서 나온 압축 유체를 펌프(15)(예: Haskell 모델 80DSFD-25)에 의해, 압력 게이지(20)에 나타나는 바와 같이, 1,600 내지 2,000 psig의 압력으로 가압한 다음, 압력 게이지(40)에 나타나는 바와 같이 압력 조절기(25)에 의해 목적하는 혼합 압력으로 조절한다. 질량 유량 측정기(30)[예: Micro Motion 모델 06]은 용매-함유 조성물과 혼합시키기 위해 체크 밸브(45)를 통해 혼합 매니폴드(10)로 공급된 압축 유체의 질량을 측정한다. 압축 유체를 가열기(35)에 의해 목적하는 공급 온도 T_1 으로 가열한다. 용매-함유 조성물은 탱크(50)로부터 공급되며 공급 펌프(도면에 명시되어 있지 않음)에 의해 200 내지 1,200psi로 가압할 수 있다. 이를 가압하고 정밀 기어 펌프(55)[예: Zenith 모델 HLB-5592]를 사용하여 측정한다. 라인내의 압력을 압력 게이지(65)를 사용하여 측정한다. 정밀 기어 측정기(60)[예: AW 캠파니의 모델 ZHM-02]를 사용하여 체크 밸브(80)를 통해 혼합 매니폴드로 운반된 양을 측정한다. 기어 펌프(55)의 속도 명령을 질량 유량 측정기(30)로부터의 입력 신호(점선)에 의해 조절계(90)[예: Zenith ZeDrive 속도 조절계 모델 17]를 사용함으로써 전기적으로 조절하여 용매-함유 조성물 및 압축 유체의 목적하는 비율이 자동적으로 얻어지도록 할 수 있다. 펌핑(pumping) 비효율성을 보정하기 위하여 기어 측정기(60)로부터 나온 피드백 신호에 의해 측정 속도를 전기적으로 조절한다. 가열기(70)를 사용하여 용매-함유 조성물을 목적하는 공급 온도 T_2 로 가열한다. 공급 압력은 압력 게이지(75)에 의해 지시된다. 체크 밸브(45) 및 (80)는, 동일한 압력 P에서 압축 유체 A 및 용매-함유 조성물 B의 유동물을 혼합 매니폴드(100)중에서 혼합시켜 목적하는 비율의 혼합물 C를 형성하도록 하게 해주며, 이 혼합물을 정적 혼합기(110)중에서 더 혼합하여 잘 혼합된 혼합물(12)을 생성시키는데 이는 적용을 위해 운반된다(명시되어 있지 않음).

제5도에서는 압축 유체와 용매-함유 조성물을 목적하는 비율로 간접적으로 혼합시키는데 사용할 수 있는 장치를 예시하고 있다. 피복물을 분무 도포하기 위하여 용매-함유 피복 농축액을 압축 이산화탄소와 비례 배분하고, 혼합하고, 가열하고 가압시키기 위한 이 장치는 개질된 UNICARB® 시스템 서플라이 유닛(System Supply Unit)[제조원: Nordson Corporation]이다. 장치는 압축 유체 가열기(220)를 첨가함으로서 개질되었다, 해당 장치 및 혼합 방법이 피복 농축액과 이산화탄소를 혼합시키는 견지에서 기술되지만, 기타 용매-함유 조성물 및 압축 유체도 사용할 수 있다는 점을 명시한다.

이산화탄소를 공급 탱크 또는 실린더(210)로부터 공급하고, 공기-구동 펌프(215)를 사용하여 가압한 다음 가열기(220)를 사용하여 가열한다. 조절 밸브(222)는 가열된 이산화탄소를 혼합 매니폴드(100)로 공급한다. 조절 밸브(225)는 이산화탄소를 혼합물 C중 이산화탄소 농도를 지정된 수준으로 유지시키기 위해 필요한 속도로 자동적으로 가한다. 전기 용량 셀(240)로부터 나온 신호(점선)에 응하여 조절 밸브(225)는 조절기(290)에 의해 조절되는데, 이때 전기 용량 셀은 혼합물중 이산화탄소의 농도를 측정한다. 혼합 매니폴드로 유동하는 이산화탄소 유동물 A의 공급 온도 T_1 은 이산화탄소가 조절 밸브(225)를 통해 유동할 경우 압력이 감소할 때 발생할 수 있는 냉각에 따른 온도이다. 가열기(220)는 팽창 냉각을 보충하는 온도로 설정되어 있다.

피복 농축액은 탱크(250)로부터 공급되며, 펌프(255)에 의해 가압되어 조절 밸브(260)에 의해 혼합 매니폴드(285)로 공급되는데, 여기서 피복 농축액은 피복 농축액과 이산화탄소의 재순환 혼합물과 혼합되어 전구 혼합 유동물 B를 생성하고, 이를 공기-구동 순환 펌프(295)를 사용하여 가압한다. 조절 밸브(260)은 재순환시 일정한 압력을 유지시키는데 필요한 속도로 피복 농축액을 재순환 유동물에 자동적으로 가한다. 유동 압력 변환기(280)로부터 나온 신호(점선)에 응하여 조절 밸브(260)는 조절기(290)에 의해 조절된다. 도면의 편의상, 조절기(290)은 제5도에 두 군데 명시되어 있다.

이산화탄소 유동물 A 및 전구 혼합 유동물 B를, 압력 게이지(230)를 사용하여 측정한 바와 같은 압력 P에서 혼합하여 목적하는 혼합 유동물 C를 생성하고, 유동 압력 손실이 무시해도 좋을 정도면 이는 목적하는 분무압을 갖는 것으로 본다. 혼합물을 정적 혼합기(235)를 사용하여 더 혼합하고, 가열기(245)를 사용하여 가열하여 분무 건(265)에 의한 분무 적용시 목적하는 분무 온도를 갖도록 한다. 분무압은 압력 조절기(270)에 의해 일정하게 유지된다. 임의의 가열기(275)는, 혼합 매니폴드(100)로 유동하는 유동물(B)의 목적하는 전구 혼합물 공급 온도 T_2 를 얻기 위해 적절한 온도로 재순환 혼합물의 온도를 가열하기 위해 사용된다.

혼합 또는 블렌딩(blending) 공정시 압축 유체가 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 용해도 파라미터가 약 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만이 되도록 하는 온도 및 압력 조건하에서 압축 유체를 혼합할 경우, 고 농도의 고형 중합체를 함유하는 용매-함유 조성물과 압축 유체를 혼합시킬 경우 장지의 막힘을 유발하는 침전이 거의 방지됨이 판명되었다. 이론에 얹매일 필요 없이, 본 발명자는 압축 유체가 기체 또는 초임계 유체이고 용해도 파라미터가 약 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만인 경우, 압축 유체는 용매-함유 조성을 중에 함유된 용매를 추출하지 않게 되어, 혼합시 용매-함유 조성을로부터 압축 유체상으로의 용매손실(이는 침전을 유발시킨다)이 거의 방지된다. 약 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만의 용해도 파라미터를 제공하는 온도 및 압력의 조합은, 이산화탄소의 경우 제1도에서, 에탄의 경우 제2도에서 측정할 수 있다. 예를 들어, 이산화탄소는 50°C 의 온도 및 $1,600\text{psi}$ 의 압력에서 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 의 용해도 파라미터를 갖는다. 상응하는 밀도는 0.51g/cc 이다. 에탄의 용해도 파라미터는 50°C 의 온도 및 980psi 의 압력에서 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이다. 상응하는 밀도는 0.205 로서, 이산화탄소의 밀도보다 훨씬 낮다. 아산화질소에 대한 용해도 파라미터는 이산화탄소의 것과 유사한 것으로 예측되는데, 이는 이들의 임계 조건 및 밀도가 매우 흡사하고 분자량이 동일하기 때문인데, 그래서 제1도를 사용하여 아산화질소에 대한 대략적인 용해도 파라미터치를 측정할 수 있다. 기타 압축 유체에 대한 용해도 파라미터치는 상술한 바와 같이 측정하고 계산하거나 또는 예측할 수 있다.

상술한 바와 같이 혼합 공정시 압축 유체의 압력은 혼합 압력 P로 거의 일정한 상태이다. 그러나, 압축 유체의 온도는 압축 유체와 공급 온도로부터 혼합물의 최종 온도로 변화한다. 압축 유체중 몇몇은 용매-함유 조성을 공급 온도 근처로 일시적으로 가열 또는 냉각시킬 수 있다. 또한, 압축 유체에 대한 용매-함유 조성을의 비율이 높을수록, 최종 혼합물 온도는 용매-함유 조성을의 공급 온도에 더 근접해진다. 그러므로, 혼합 압력 P에서, 압축유체는, 압축 유체의 공급 온도 T_1 에서, 그리고 바람직하게는 용매-함유 조성을의 공급 온도 T_2 에서, 약 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만, 바람직하게는 약 $3.5(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만, 더욱 바람직하게는, 약 $3.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만의 용해도 파라미터를 가져야 한다. 더 낮은 용해도 파라미터치에서, 혼합시 압축 유체는 용매-함유 조성을로부터 용매를 훨씬 덜 추출할 수 있게 된다.

약 $0.5(\text{cal/cc})^{1/2}$ 미만의 극히 낮은 용해도 파라미터치의 한계에서, 압축 유체는 저압, 고온, 또는 이들 두 요인 모두에 기인하여 매우 낮은 밀도를 갖게 된다. 이들 조건들은 용매-함유 조성을 종 압축 유체의 고 용해도를 얻는데 도움이 되지 않는다. 그러므로, 혼합 압력 P에서, 압축 유체의 공급 온도 T_1 및 용매-함유 조성을의 공급 온도 T_2 에서, 압축 유체의 용해도 파라미터는 약 $0.5(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이상, 바람직하게는 약 $0.75(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이상, 더욱 바람직하게는 약 $1.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이상이다.

용해도 파라미터가 높은 액체 및 초임계 유체가 용매-함유 조성을로부터 용매를 추출하는데 효과적이며 판명되었으므로, 혼합시 이들을 피해야 한다. 그러므로, 몇몇 압축 기체가, 작동 조건하에서 혼란으로 인해 액화 될지도 모른다는 가능성 또는 혼합 조건을 엄밀히 파악하지 못하는 무능력을 최소화하기 위하여, 바람직하게는 압축 유체의 공급 온도 T_1 및 용매-함유 조성을의 공급 온도 T_2 는 압축 유체의 임계 온도 이상, 바람직하게는 상기 임계 온도보다 약 5°C 높은 온도이다.

일반적으로, 본 발명의 용매-함유 조성을의 비휘발성 물질 분획(예: 중합체) 및 압축 유체는, 이들이 압축 유체와 혼합시 및 그 이후의 공정, 이를테면 분무시에 적응받는 온도 및 압력을 견딜 수 있어야 한다.

혼합시 고온은 용매-함유 조성을로부터 압축 유체로의 용매의 휘발성 손실을 증가시킬 수 있다. 그러므로, 바람직하게는 압축 유체의 공급 온도 T_1 및 용매-함유 조성을의 공급 온도 T_2 는 약 150°C 미만, 더욱 바람직하게는 약 100°C 미만이다.

5,000psi 이상의 높은 혼합 압력 P이 사용될 수 있긴 하지만, 바람직하게는 혼합 압력 P는 약 $3,000\text{psi}$ 이하, 더욱 바람직하게는 약 $2,000\text{psi}$ 이하이다. 극히 낮은 압력은 일반적으로 용매-함유 조성을 압축

유체 용해도가 높을 시에 적합하지 않다. 그러므로, 바람직하게는 혼합 압력 P는 압축 유체의 임계 압력의 약 50% 이상이다.

초임계 유체(예: 이산화탄소)를 사용하는 피복물의 분무 도포에 대한 연속 방법이 처음 개발되었을 때, 피복 농축액 및 이산화탄소는 Graco Variable Ratio Hydra-Cat™ Proportioning Pump 유니트를 사용하여 펌핑 및 비례배분되었다. 이는 피스톤 로드(rod)를 구동시키는 이동성 빔(beam)에 의해 함께 작동되는 2개의 이중-작용피스톤 펌프를 사용함으로써 일정한 용적비에서 유체를 함께 비례배분한다. 4개의 체크-밸브 펌프가 이산화탄소의 경우에 사용되는데, 이는 가압하에 공급되기 때문이다. 주위 온도에서 액체 이산화탄소의 압축능은, 심지어 캐비테이션(cavitation)을 억제하기 위하여 이의 증가압 보다 훨씬 높은 압력에서 공급된다 하더라도, 운반되는 이산화탄소의 유량 변동을 크게 유발시키기에 매우 충분하다는 것이 밝혀졌다. 이는 분무시 이산화탄소 농도에서의 불만족스러운 변동을 유발한다. 초임계 이산화탄소를 피복 농축액과 혼합하기 위해 가압하에 펌프에 의해 운반된 액체 이산화탄소를 가열하기 위한 가열기를 사용하면, 압축능의 현저한 증가로 인해 훨씬 더 큰 유량 변동 및 불규칙성을 유발하게 되어 분무기는 작동할 수 없게 된다. 압축능 효과를 억제하기 위하여, 액체 이산화탄소를 10°C 미만, 바람직하게는 0°C 미만으로서 반드시 냉각시켜 이산화탄소를 비압축성이 되도록 해야 한다. 이는 또한 펌프 캐비테이션을 제거하여 이산화탄소가 증기압 이상으로 가압될 필요가 없도록 한다.

이러한 작동 경험을 통해, 압축 유체 가열기(35 및 220)를 각각 첨가함으로써 개질된, 제4도 및 제5도에 명시된 바와 같은 상술한 비례배분계를 개발하게 되었다. 제5도의 노르드슨(Nordson)계는 공급물 유량을 직접 비례배분하고, 측정하는 대신 순환 혼합물을 중 이산화탄소의 측정 농도를 조절한다. 그럼에도 불구하고, 이를 두 비례배분계는 바람직한 작동 방식으로서 액체 이산화탄소를 펌핑하고 피복농축액과 혼합하는 방법을 교시하고 있다. 그 다음 이산화탄소는 혼합물을 목적하는 분무 온도로 가열함으로써 초임계 유체 희석제로 된다. 펌핑 액체 이산화탄소는, 펌핑 효능을 현저히 감소시키거나 펌핑을 전적으로 멈추게끔 할 수 있는 캐비테이션 및 압축능 문제들을 최소화하기 위해 매우 바람직하다. 실제로, 액체 이산화탄소는, 또한, 이산화탄소를 1차 공급 펌프에 공급하기 위해 이산화탄소 공급부에 위치한 부스터(boosters) 펌프(도면에는 도시되지 않음)를 사용함으로써 때때로 2단계로 가압된다.

니트로셀룰로오즈 피복 농축액이 사용될 때까지 이들 비례배분 및 혼합계는 잘 수행되어 왔으나, 이 농축액은 침전 및 혼합 T자형 도관의 막힘 문제를 야기시키고 있다.

노르드슨 유니트의 통상의 작동시, 작동후에 침전으로 인한 이산화탄소 주입기 튜브내에서 부분 막힘이 유발하게 되므로, 작동을 지속시키기 위해 조절 밸브(225)에 대한 이산화탄소 공급 압력은, 막힘이 작동을 차단시킬 때까지 증가하여 이산화탄소 유동을 유지시킬 것이다. 그러므로, 심지어 순환 루프(loop)내의 혼합 압력이, 예를 들어 1,200 내지 1,400psi로 훨씬 낮음에도 불구하고 펌프(215)로부터의 이산화탄소 공급물을 고압, 이를테면 2,000 내지 2,200psi 이상으로 설정하는 것이 관행이 되었다. 본 발명자들은 조절 밸브(225)를 가로지르는 큰 압력저하는 이산화탄소를 팽창에 의해 냉각시키며, 따라서 이 이산화탄소는 더 낮은 온도에서 액체로서 혼합되며 따라서 용해도 파라미터는 더 높아지므로, 그러한 높은 공급 압력은 침전을 촉진시킨다는 것을 밝혀냈다.

혼합전 이산화탄소를 가온하기 위해 이산화탄소 가열기(220)를 공급 라인에 먼저 장착시킬 경우, 종종 침전이 심하게 발생한다는 사실이 판명되었다. 조절 밸브(225)의 통과후의 큰 압력 저하(이는 공급 압력이 높기 때문에 유발된다)는 가열된 이산화탄소를 팽창에 의해 현저히 냉각시키며, 따라서 이 이산화탄소는 전구 혼합물과 혼합시킬 경우 용해도 파라미터가 높은 액체 또는 초임계 유체가 된다.

그러므로, 제5도에 명시된 노르드슨계를 작동시킬 경우, 바람직하게는 압축 유체를 목적하는 공급 온도보다 높은 온도로 가열기(220)로 가열하여 조절 밸브(225) 통과 후의 팽창 냉각을 보충하게 한다. 바람직하게는 조절 밸브(225) 통과후 저하된 압력은 또한 낮으며, 바람직하게는 약 500psi 미만, 더욱 바람직하게는 약 300psi 미만, 가장 바람직하게는 약 200psi이며, 단 이는 사용된 공급 속도에서 적절한 작동을 제공하여야 한다.

제4도 및 제5도에 명시한 비례배분계는, 펌프로부터의 유동 하류에서의 압축능이 훨씬 더 높음에도 불구하고, 가열된 이산화탄소를 사용하여 우수하게 작동하는 것으로 입증되었다.

또한, 본 발명자들은 심지어 압축 유체의 용해도 한계를 현저히 초과하는, 용매-함유 조성물에 대한 압축 유체의 비율이 매우 높은 경우에도 평행 상태에서 침전이 발생하지 않는 혼합 조건을 밝혀내었다.

용매-함유 조성물이 통상의 니트로셀룰로오즈 피복 농축액이고 및 압축 유체가 이산화탄소인 경우에 측정된 평형상 다이아그램이 제6도에 명시되었다. 피복 농축액은 용매 혼합물 중에 용해된 알카드 고형 충합체 및 니트로셀룰로오즈 약 38중량%를 함유한다. 상 다이아그램은, 모두 27°C의 일정한 온도에서, 압력의 함수로서, 이산화탄소가 0 내지 100중량% 범위인 혼합물에 대해 형성된 상의 수 및 형태를 명시하고 있다. 실선은 동일한 상의 수 및 형태를 갖는 영역을 경계선으로 그은 것이며, 이때 상의 조성 및 양이 영역내의 위치에 따라 변할 수 있긴하다. 제6도의 영역에서, L은 액체 영역, LV는 액체-증기 영역, LL은 액체-액체 영역, LS는 액체-고체 영역, 그리고 LLv는 액체-액체-증기 영역을 나타낸다.

액체 영역(L)에서, 이산화탄소는 피복 농축액 중에 완전히 용해된다. 저압에서 존재하는 액체-증기 영역(Lv)에서, 이산화탄소는 피복 농축액에 완전히 용해되지 않으며, 이때 초과분은, 거의 완전히 이산화탄소이며 극소량의 용매 증기를 함유하는, 증기 또는 기체상의 이산화탄소-다량 함유 상을 형성한다. 버블 점 압력 곡선 부분은 액체 및 액체-증기 영역을 분리시킨다. 버블 점 압력이란, 특정의 이산화탄소 농도에서, 압력이 고압에서 저하됨에 따라서 증기 또는 기체상 이산화탄소의 제1 버블이 형성되는 압력을 말한다.

버블점 곡선 이상의 압력에서, 액체-액체 영역(LL)은, 이산화탄소 농도가 용해도 한계(약 47%) 이상으로 증가하게 됨에 따라 형성된다. 하나의 액체상은 중합체가 풍부한 상이며, 이는 이산화탄소를 포화된 용매 및 중합체로 구성되어 있다. 다른 액체 상은 이산화탄소가 풍부한 상인데, 이는 주로 이산화탄소상이나, 중합체가 풍부한 상으로부터 추출된 용매 상당량, 이를테면 약 30%까지 또는 그 이상을 함유할 수 있다. 통상적으로 이는 비교적 소량의 중합체를 함유하는데, 이는 이산화탄소가 중합체에 대해 비-용매 또는 극

히 미약한 용매로서 작용하기 때문이다. 버블점 압력 곡선은 액체-액체 영역의 최저 압력을 경계선으로 한다. 그 아래는 혼합액(LV) 영역이다. LLV 영역에서, 액체 중합체-다량 함유 상에 용해되지 않는 초과분의 이산화탄소는 액체 상 및 기체 상 모두를 형성한다. 압력이 LLV 영역내에서 낮아지게 되면, 액체 이산화탄소는 기체상 이산화탄소로 전환된다.

본 발명자들은 고형 중합체 침전물은, 단지 이산화탄소 약 57% 의 고농도에서, 놀랍게도 단지 버블점 압력 곡선 이상의 압력에서 액체-고체 영역(LS) 내에서만 생성된다는 사실을 밝혀내었다. 액체 이산화탄소-다량 함유 상은 주로 이산화탄소이나, 중합체-다량 함유 상으로부터 추출된 충분한 양의 용매를 함유하여 중합체-다량 함유 상이 고체가 되게 한다. 고형 중합체-다량 함유상은 일반적으로 극소량의 용해된 이산화탄소를 함유한다. 이산화탄소 농도가 LS 영역에서 증가하게 되면, 매우 높은 농도의 이산화탄소 농도 한계점에서 액체 상이 거의 모든 용매 및 이산화탄소를, 그러나 중합체는 거의 극소량을 함유할 때까지 고형 중합체 상으로부터 더 많은 양의 용매가 추출된다.

본 발명자들은 압력이 액체-고체 영역내에서 저하함에 따라, 기체상 이산화탄소 버블이 형성될 경우, 즉 버블점 압력 곡선에서 침전물은 액화된다는 것을 밝혀내었다. 이론에 얹매일 필요없이, 이러한 현상은 이산화탄소 기체 버블이 매우 극소량의 용매를 함유하기 때문에 일어나는 것으로 간주된다. 그러므로, 버블이 생겨나는 액체-이산화탄소 다량 함유상은 비교적 용매가 더 풍부하게 되며, 따라서, 이는 중합체-다량 함유 상이 이를 액화시키기에 충분한 용매를 갖도록 한다.

압력이 저하됨에 따라 일정 온도를 유지하기 위해 용적이 서서히 팽창됨으로써 버블 압력에 도달했을 경우, 압력은 일정기간 동안 일정하게 유지되며 이는 팽창으로 인해 더 많은 기체가 생성되기 때문이다. 기체가 더 형성될수록, 더욱 많은 용매가 중합체 상에 재용해되고, 이는 더욱 액체가 된다. 이어서 더 팽창하게 되면 압력은 다시 저하한다. 유사하게, 본 발명자들은 압력이 LLV 영역으로부터 증가하게 되면 공정은 역으로 진행한다는 것을 밝혀냈다. 최종 기체 버블이 액체 이산화탄소-다량 함유상에 용해됨에 따라 액체 중합체-다량 함유상은 고체가 되며, 이는 용매가 중합체-다량 함유상으로부터 추출되게끔 한다.

온도는 이산화탄소에 대한 임계 온도 미만이기 때문에, 버블점 압력 곡선은 이산화탄소 100% 한계점에서 이산화탄소의 증기압(점 CP)에서 종결된다.

제6도에서 이산화탄소 및 니트로셀룰로오즈 피복 농축액을 1,300psi의 압력 P 및 27°C의 공급 온도 T₁ 및 T₂에서 혼합시킬 경우 이산화탄소 공급물은 점 A에 해당하고 피복 농축액 공급물은 점 B에 해당한다. 이들의 최종 이산화탄소 농도 30%를 제공하는 비율로 혼합시키는 경우, 잘 혼합된 최종 혼합물은 점C에 해당한다. 그러므로, 혼합 공정시, 피복 농축액은 점 B에서 액체 영역(L)을 통과하여 점 C로 가는 일정 압력 궤적을 따르는 것으로 간주된다. 그런데, 이산화탄소가 액체 영역(L)에 들어가기 전에 액체-고체 영역(LS) 및 액체-액체 영역(LL)을 통과하는 궤적을 따르는 것으로 간주될 수 있다는 사실이 판명되었다. 그러므로, 이산화탄소를 피복 농축액과 혼합시키는 초기 단계 동안, 이산화탄소에 의한 피복 농축액으로부터 용매 추출은 중합체 침전을 야기시키고, 따라서 단지 침전물이 완전히 재용해된 후에만 완전한 액체 혼합물이 생성된다. 그런데 제6도는 평형의 경우이며, 이때 혼합 시간은 요인이 아니다. 상술한 실험 결과치는, 압력이 LLV 영역에서 LS 영역까지의 버블점 압력을 거쳐 증가할 경우, 용해된 중합체는 매우 급속히 침전되며, 압력이 다시 저하될 경우, 고형 중합체는 훨씬 더 서서히 액화된다는 사실을 입증한다. 그러므로, 혼합 공정 동안 침전된 중합체의 재용해는 침전 단계보다 더 많은 시간을 요하며, 따라서 침전 물은 침전 영역에 축적되고 흐름을 막히게 한다.

그런데, 제6도는 액체-고체 영역 미만의 압력에서 혼합시키는 경우, 침전을 억제할 수 있다는 사실을 보여주고 있다. 예를 들어, 800psi의 압력 P에서 혼합시킬 경우, 이산화탄소 공급물은 점 D에 해당하며, 피복 농축액 공급물은 점 E에 해당하며 잘 혼합된 혼합물은 점 F에 해당한다. 그 다음 이산화탄소 혼합 궤적은 액체-증기 영역(LV)를 통해 액체 영역(L)으로 점 D에서 점 F로 통과한다. 비록 혼합이 평형 상태에 존재하지 않더라도, 고체 형성에 대한 구동력은 없는데, 그 이유는 이산화탄소 혼합 궤적이 액체-고체 영역을 통과하지 않기 때문이다. 혼합물을 F점에서 형성시킨 후, 이를 1,300psi에서 활용하기 위해 점 C로 가압할 수 있다. 물론, 혼합물을 또한 분무시키기 위해 더욱 고온, 이를테면 50°C의 온도로 가열할 수 있다.

또한, 고체 형성 영역은 더 높은 혼합 온도를 사용함으로써 보다 높은 압력으로 이동할 수 있다는 사실이 판명되었다. 제7도에는 제6도에서와 동일한 계를 나타내는데, 단 50°C의 온도에서 측정하였다. 고체 형성 영역(LS)은 약 400psi만큼 더 높은 압력으로 이동하였다. 그러므로, 1,300psi에서 혼합할 수 있으며, 고체 형성 영역은 피할 수 있다. 제7도에서 이산화탄소 공급물은 점A에 해당하며, 피복 농축액 공급물은 B 점에 해당하며, 혼합된 혼합물은 C점에 해당한다. 그러므로, 이산화탄소 혼합 궤적은, 액체 영역(L)에 들어가기 전, 액체-액체 증기 영역(LLV) 및 액체-증기 영역(LV)을 통과한다. 이렇게 하여 생성된 혼합물은 그 다음 혼합시와 동일한 온도 및 압력에서 분무될 수 있다.

제7도에서의 상 다이아그램의 온도는 이산화탄소의 임계 온도보다 높기 때문에, 버블점 압력 곡선은 100% 미만의 이산화탄소 농도에서 CP 점에서 끝나게 되는데, 이 CP 점은 중합체 없이 단지 피복 농축액 및 압축 유체의 용매 혼합물로 이루어진 계의 임계점에 해당한다는 것을 밝혀내었다. LS 영역 상에서의 고형 중합체 상은 매우 극소량의 용매를 함유하여, 액체 이산화탄소 상은 매우 극소량의 용해된 중합체를 지니고 있기 때문에, 중합체는 매우 높은 이산화탄소 농도의 한계점에서 버블 압력에 거의 영향을 미치지 않는다. 버블 압력상에서의 중합체의 강소 효과는, 곡선이 L 대신 LL 및 LS 영역에서 경계를 이을 경우, 버블점 압력 곡선이 CP 점에서 한계 압력을 어떻게 고르게 하고 비대칭적으로 접근하는지에 의해 입증할 수 있다. 이 측정은 또한 중합체 부재의 용매 혼합물 및 이산화탄소의 계에 대한 버블 압력 곡선이 또한 액체-고체 영역을 경계짓는 버블 압력곡선에 비대칭적으로 접근한다는 사실을 보여주고 있다.

본 발명에서 사용된, 임계 버블 압력이란 압축 유체 농도가 100%에 가깝게 접근하는 한계점에서 혼합물에 대한 버블점 압력 고선의 한계 압력을 의미한다. 온도가 압축 유체의 임계 온도 이상일 경우, 임계 버블 압력은 일반적으로 용매-함유 조성물과 압축 유체의 용매 혼합물로 이루어진 계의 임계 압력에 상응한다. 어느 제7도의 CP점의 압력에 상응한다. 온도가 압축 유체의 임계온도 미만인 경우, 임계 버블 압력은 압축 유체의 임계 압력에 상응한다. 온도가 압축 유체의 임계온도 미만인 경우, 임계 버블 압력은 압축 유체의 증기압에 상응한다. 이는 제6도의 CP점의 압력에 해당한다. 임계 버블 압력은 상 다이아그램

계의 온도가 증가함에 따라 증가한다.

임계 버블 압력은 측정될 수 있거나 또는 본 분야의 숙련가에게 공지된 관련 방법에 의해 용매 혼합물 및 압축 유체의 물리적 특성으로부터 계산할 수 있다. 예를 들어, 성분들로부터 혼합물의 임계 압력을 계산하는 열역학적 방법의 경우, 하기 문헌을 참조한다[참조: Reid, R. C., Prausnitz J.M., and Sherwood, T.K., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, 1977, paged 145-148]. 임계 온도는 상 다이아그램의 경우에서 선택한 온도와 동일하다. 선택한 계산법은 사용된 용매에 대해 정확해야 하므로 검증해야 한다.

메틸 아밀 케톤 용매 중에 용해된 고형 중합체 30중량% 농도에서, 기타 셀룰로오즈 중합체, 이를 테면 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트의 경우에 측정된 상 다이아그램은 제8도에 명시되어 있으며, 이때 50°C의 온도에서 압축 유체로서 이산화탄소가 제공되었다. 상 다이아그램은 단일 중합체 및 단일 용매-함유의 경우에 대해 보다 상세히 측정된다. 제6도 및 제7도에서 상술한 영역 이외에, 다음과 같은 3개의 전이 영역이 나타난다: 1) LL 및 LS 영역사이의 액체-액체-고체 영역(LLS); 2), LLS 및 LLV 영역사이의 좁은 액체-액체-고체-증기영역(LLSV); 및 3) LS 및 LLV 영역사이의 좁은 액체-고체-증기 영역(LSV), LLSV 및 LSV 전이 영역에서 형성된 고체는 투명한 결정체로 침전물인 것으로 판명되었으며, 이는 LS 영역에서 형성된 백색의 굳은 침전물보다 상당히 더 부드럽다. 좁은 고체-증기 영역(SV)은 또한 매우 고농도의 이산화탄소 농도에서 존재하는데, 이대 혼합물을 소량 중량%의 농축액을 함유한다. 이산화탄소 기체가 풍부하기 때문에, 용매는 농축액으로부터 증발하는데, 이는 중합체를 고화되도록 한다. 임계 버블점 농도(CP 점)이상의 매우 높은 이산화탄소 농도 한계점에서, 압력이 임계 버블 압력 이상으로 증가함에 따라, 상 전이 경계는 나타나지 않는데, 이는 이산화탄소-용매 증기가 초임계 유체 혼합물(S/SCF)이 되기 때문이다.

단 용매-함유 조성물중 고형 중합체의 농도는 20중량%로 더 낮은 경우의 제8도에서의 것과 유사한 상 다이아그램을 또한 동일한 계에 대해 측정한다.

제8도와 동일한 셀룰로오즈 아세테이트 부티레이트 용매-함유 조성물에 대한 상 다이아그램이 제9도에 명시되어 있는데, 단 압축 유체로서 50°C의 온도에서 에탄이 사용되었다. 버블점 압력 곡선 아래의 좁은 LLV 영역의 경계는 측정되지 않으므로 이 영역은 명시되어 있지 않다. 에탄 농도가 고 농도로 증가함에 따라 버블점 압력 곡선은 임계 버블 압력(CP점)에 근접하다. 그러나, 임계 버블 압력은 이산화탄소가 사용된 제8도에서 수득된 것보다 현저히 낮은데, 이는 에탄의 임계 압력이 훨씬 낮기 때문이다.

고농도 이산화탄소에서 버블점 압력 곡선 이상의 액체-고체 영역을 갖는 상 다이아그램은 38중량%의 고체 농도에서 메틸 아밀 케톤 용매에 용해된 고 분자량의 열가소성 고형 아크릴계 중합체의 경우와 유사하게 측정된다.

임계 버블 압력은 상 다이아그램 상에서 고체가 형성되는 최저압에 매우 근접하는 것으로 판명되었다. 일반적으로, 압축 유체의 혼합 궤적이 임계 버블 압력 바로 아래인 경우, 그 궤적은 단지 액체-고체 영역 일부만을 통과한다. 혼합 압력이 어느 정도 저압인 경우, 액체-고체 영역은 완전히 없어진다. 또한 임계 버블 압력은, 일반적으로, 중합체 및 기타 비추출 성분의 부재하에, 목적하는 온도에서, 혼합물의 임계 압력을 계산함으로써, 용매 및 압축 유체의 물리적 특성으로부터 확실히 계산될 수 있다. 그러므로, 고농도의 압축 유체에서 반드시 버블점 압력 곡선을 측정할 필요는 없다.

그러므로, 압축 유체의 혼합 궤적이 상 다이아그램 상의 액체-고체 영역을 통과하는 것을 피하기 위하여, 바람직하게는 압축 유체의 공급 온도 T_1 에서의 혼합물의 경우, 압축 유체 및 용매-함유 조성물이 혼합되는 압력 P는 임계 버블 압력 미만이며, 용매-함유 조성물의 공급 온도 T_2 에서의 혼합물인 경우, 압력 P는 또한 임계 버블 압력 미만이다. 더욱 바람직하게는, 압축 유체 및 용매-함유 조성물이 혼합되는 압력 P는, 고 비율의 압축 유체가 함유된 혼합물이 온도 T_1 및 T_2 에서 액체 상 및 고체 상을 포함하는 혼합물을 형성하는 최소 압력 미만이며, 이는 계에 상응하는 상 다이아그램으로부터 측정할 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태가 기술되었다 하더라도, 본 발명의 관전 및 범주를 벗어남이 없이 명시된 것과 상이한 방법 및 장치를 사용할 수 있다는 사실이 본 분야의 숙련가에겐 명확할 것이다.

[실시예 1]

통상의 니트로셀룰로오즈 피복 농축액인 용매-함유 조성물 및 압축 이산화탄소를 제5도에 명시한 개질된 노르드슨 UNICARB® 시스템 서플라이 유니트를 사용하여 간접 혼합한다. 피복 농축액은 용매 혼합물 중에 용해된 알카드 고체 중합체 및 니트로셀룰로오즈 약 38중량%를 함유하고 있다. 혼합 매니폴드(100)를 고압 투명 글라스내에 설치하여 혼합시 침전물이 형성되는 정도를 측정한다. 혼합 압력 P, 이산화탄소 공급 온도 T_1 및 피복 농축액을 함유하는 전구 혼합물의 공급 온도 T_2 , 상응하는 이산화탄소의 용해도 파라미터 및 이를 공급 조건에서의 임계 버블 압력 및 관찰된 침전 정도를, 실험 혼합 조건을 8가지로 설정하여 하기 표에 명시하였다. 이산화탄소의 공급 온도는 조절 밸브(225)를 통한 팽창 냉각을 고려한 온도이다.

[표 1]

혼합 조건	혼합 압력 P	공급 온도 (°C)		용해도 파라미터 (cal/cc) ^{1/2}	
		T ₁	T ₂	T ₁	T ₂
1	930 psi	27°	52°	2.0	1.3
2	1250 psi	45°	51°	2.5	2.1
3	1320 psi	41°	50°	3.9	2.5
4	1510 psi	49°	51°	3.7	3.4
5	910 psi	18°	50°	6.5	1.2
6	1190 psi	20°	50°	6.7	2.0
7	1650 psi	45°	51°	4.8	4.1
8	1650 psi	21°	50°	6.9	4.2

[표 2]

혼합 조건	혼합 압력 P	임계 버블 압력		침전 정도
		T ₁	T ₂	
1	930 psi	975 psi	1,420 psi	없음
2	1250 psi	1,305 psi	1,400 psi	없음
3	1320 psi	1,240 psi	1,385 psi	약간
4	1510 psi	1,370 psi	1,400 psi	약간
5	910 psi	790 psi	1,385 psi	많음
6	1190 psi	830 psi	1,385 psi	많음
7	1650 psi	1,305 psi	1,400 psi	매우 많음
8	1650 psi	845 psi	1,385 psi	매우 많음

혼합 조건 1번 및 2번에서, 이산화탄소는 기체 또는 초임계 유체이며, 온도 T 및 T 모두에서의 이산화탄소의 용해도 파라미터는 3.0미만 및 1.0(cal/cc) 초과의 값을 갖고, 혼합 압력 P는 온도 T 및 T 모두에서의 임계 버블 압력 미만이다. 가장 바람직한 조건에서, 침전물은 형성되지 않는다.

혼합 조건 3번 및 4번에서, 이산화탄소는 초임계 유체이며, 온도 T 및 T 모두에서의 이산화탄소의 용해도 파라미터는 약 4.0미만 및 약 2.5(cal/cc) 초과의 값을 갖는다. 조건 3번에서, 혼합 압력 P는 온도 T에서의 임계 버블 압력 보다 낮고 온도 T에서의 임계 버블 압력보다 높다. 조건 4번에서, 혼합 압력 P는 온도 T 및 T에서의 임계 버블 압력 보다 높다. 이를 조건하에서 침전물은 경미한 정도로 형성되어 장치를 막히게 할 염려가 없다.

대조적으로, 본 발명에 따른 조건이 아닌 혼합 조건 5번 및 6번에서는, 공급 온도 T에서, 이산화탄소는 액체이며, 용해도 파라미터는 약 4.0(cal/cc) 보다 훨씬 높고, 혼합 압력 P는 임계 버블 압력보다 높다. 공급 온도 T에서, 용해도 파라미터치는 낮고 혼합 압력 P는 임계 버블 압력 미만이다. 이를 조건하에서 침전물은 상당한 양으로 형성되어 투명 글라스를 충전시켜 결국 장치를 막히게 할 것이다.

본 발명에 따른 조건이 아닌 혼합 조건 7번 및 8번에서는, 공급 온도 T에서, 이산화탄소는 액체이며, 공급 온도 T에서 이는 조밀한 초임계 유체이다. 공급 온도 T 및 T에서, 용해도 파라미터는 약 4.0(cal/cc) 보다 높고 혼합 압력 P는 임계 버블 압력보다 현저히 높다. 이를 조건하에서 침전물은 매우 상당한 양으로 형성되며 따라서 장치는 급격히 막히게 된다.

[실시예 2]

제5도에 예시한 장치를 사용하여, 압축 이산화탄소가 포함된 실시예 1에서 사용한 니트로셀룰로오즈 피복 농축액을 직접 혼합한다. 순환 펌프, 가열기, 플로우-쓰로우 피스톤형 완충기(flow-through piston-type accumulator), 및 고압 투명 글라스로 구성된 순환 루프내로 혼합물(120)을 흐르게 한다. 64중량%의 고농도의 이산화탄소를 갖는 상당량의 혼합물을 지속적으로 순환시키는 순환 루프를 통해 퍼어징(purging) 한다. 혼합 및 루프 압력은 버블점 압력 바로 아래에서 유지시키면, 약 60°C의 온도에서 혼합물은 상당히 액체-액체-증기 영역에 존재한다. 이는, 바로 혼합 영역에서가 아니라 고농도의 이산화탄소에서 루프 장치를 완전하게 유지시킴에도 불구하고, 혼합물이 매우 유동성으로 유지되어 침전물 형성 없이 잘 분산됨을 입증한다. 그 다음 혼합물 공급을 차단하고 압축 질소를 완충기에 적응시킴으로써 루프 압력을 서서히 증가시킨다. 압력이 버블점 압력에 도달할 경우, 모든 중합체는 급속히 침전되며 용액으로부터 떨어져 장치에 들러 붙는다.

[실시예 3]

통상의 분무 작동하에서, 개질된 노르드슨 UNICARB[®] 시스템 서플라이 유니트를 사용하여 통상의 니트로 셀룰로오즈 피복 농축액은 용매-함유 조성물 및 압축 이산화탄소를 간접 혼합한다. 혼합 압력 P는 1,300psi이다. 이산화탄소 공급 온도 T_1 은 65°C이고 피복 농축액 및 재순환 혼합물을 함유하는 전구 혼합물의 공급 온도는 59°C이다. 이산화탄소는 양쪽 온도 모두에서 초임계 유체이다. 이산화탄소의 용해도 파라미터치는 압력 P 및 온도 T_1 에서 $1.8(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이며 압력 P 및 온도 T_2 에서 $2.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이다. 혼합 압력 P는 온도 T_1 에서 임계 버블 압력 1,640psi 미만이며, 온도 T_2 에서 임계 버블 압력 1,540psi 미만이다. 통상의 제조시 이들 가장 바람직한 혼합 조건은 분무 유니트를 장기간에 걸쳐 지속적으로 막힘없이 작동하도록 한다. 본 발명이 활용되기 전, 분무 유니트의 침전 및 막힘은 분무 유니트의 작동을 종종 차단시키고 공정을 중단케 하는 크나큰 문제점이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) 액체 용액으로서 분무가능한 고형 중합체 하나 이상을 고농도로 함유하는 용매-함유 조성물과 (ii) 점도 감소 희석제로서의 하나 이상의 압축 유체[이때 성분(i)에 가해질 성분(ii)의 양은 성분(i)과 (ii)의 혼합물의 점도가 수송될 수있기에 적절한 정도가 되도록 하기에 충분한 양 이상이며, 압축 유체는 0 °C 및 1 기압의 표준 조건(STP)에서 기체이다]를 가압하고, 비례배분하고, 혼합하여 이들의 혼합물을 생성하는 방법에 있어서, 압력 P에서 용매-함유 조성물과 공급 온도가 T_1 인 하나 이상의 압축 유체를 혼합하여, 압력 P 및 온도 T_1 에서 하나 이상의 압축 유체가 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이 되도록 함으로써 실질적으로 고형 중합체의 원치 않는 침전을 방지하여 장치 막힘을 방지함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 용매-함유 조성물의 공급 온도가 T_2 에서, 압력 P 및 온도 T_2 에서 하나 이상의 압축 유체가 또한 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 이의 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ 인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 압축 유체의 용해도 파라미터가 약 1.0 내지 약 $3.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 압력 P가 온도 T_1 및 T_2 에서 혼합물의 임계 버블 압력보다 낮은 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 압력 P가 온도 T_1 및 T_2 에 있어서, 용매-함유 조성물과 높은 비율의 하나 이상의 압축 유체와의 혼합물이 평형 상태에서 액체 상과 고체 상을 포함하는 혼합물을 형성할 때의 최소압보다 낮은 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 압축 유체의 공급 온도 T_1 과 용매-함유 조성물의 공급 온도 T_2 가 압축 유체의 임계 온도보다 높고 약 100°C 미만인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 압축 유체가 이산화탄소, 아산화질소, 에탄, 에틸렌, 프로판 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 용매-함유 조성물이 용매-함유 피복 조성물인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 고형 중합체의 용해도 파라미터가 약 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 이상인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 고형 중합체가 셀룰로오즈계 중합체인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 셀룰로오즈계 중합체가 니트로 셀룰로오즈 중합체인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 혼합물을 가압하여 오리피스를 통과시킴으로써 분무시켜 분무물을 형성하는 단계를 추가

로 포함하는 방법.

청구항 13

(i) 액체 용액으로서 분무가능한 하나 이상의 고형 중합체를 고농도로 함유하는 용매-함유 조성물과 (ii) 점도 감소 희석제로서의 하나 이상의 압축 유체[이때 성분(i)에 가해질 성분(ii)의 양은 성분(i)과 (i)의 혼합물의 점도가 수송될 수 있기에 적합한 정도가 되도록 하기에 충분한 양 이상이며, 압축 유체는 0°C 및 1 기압의 표준 조건(STP)에서 기체이다]를 가압하고, 비례배분하고, 혼합하여 이들의 혼합물을 생성하는 방법에 있어서, (1) 용매-함유 조성물을 용매-함유 조성물과 하나 이상의 압축 유체의 재순환 혼합물과 혼합시킴으로써 전구 혼합물을 생성하고, (2) 압력 P에서 전구 혼합물과 공급 온도가 T₁인 하나 이상인 압축 유체를 혼합하여, 압력 P 및 온도 T₁에서 하나 이상의 압축 유체가 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 4(cal/cc)^{1/2}으로 되도록 함으로써 실질적으로 상기 고형 중합체의 원치 않는 침전을 방지하여 장치의 막힘을 방지함으로 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 전구 혼합물의 공급 온도가 T₂이고, 압력 P 및 온도 T₂에서 하나 이상의 압축 유체가 실질적으로 기체 또는 초임계 유체이며 이의 용해도 파라미터가 약 0.5 내지 약 4(cal/cc)^{1/2}인 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 압축 유체의 용해도 파라미터가 약 1.0 내지 약 3.0(cal/cc)^{1/2}인 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 압력 P가 온도 T₁ 및 T₂에서 혼합물의 임계 버블 압력보다 낮은 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 압력 P가 온도 T₁ 및 T₂에 있어서, 용매-함유 조성물과 높은 비율의 하나 이상의 압축 유체와의 혼합물이 평형 상태에서 액체 상과 고체 상을 포함하는 혼합물을 형성할 때의 최소압보다 낮은 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 압축 유체의 공급 온도 T₁ 및 전구 혼합물의 공급 온도 T₂가 압축 유체의 임계 온도보다 높고 약 100°C 미만인 방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 압축 유체가 이산화탄소, 아산화질소, 에탄, 에틸렌, 프로판 또는 이의 혼합물인 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 용매-함유 조성물이 용매-함유 피복 조성물인 방법.

청구항 21

제13항에 있어서, 고형 중합체의 용해도 파라미터가 약 10(cal/cc)^{1/2}이상인 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 고형 중합체가 셀룰로오즈계 중합체인 방법.

청구항 23

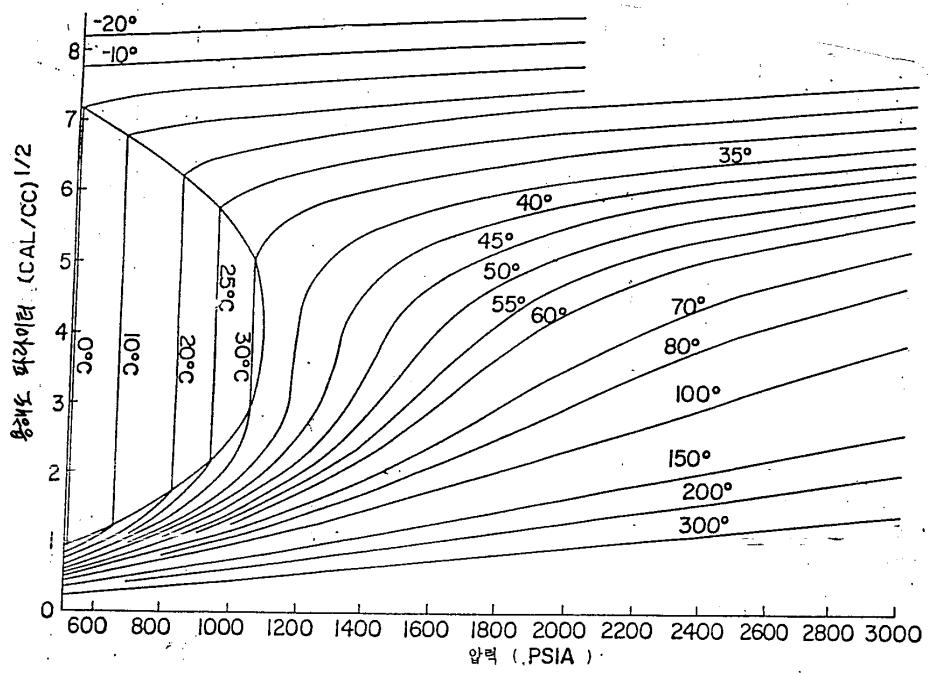
제22항에 있어서, 셀룰로오즈계 중합체가 니트로 셀룰로오즈 중합체인 방법.

청구항 24

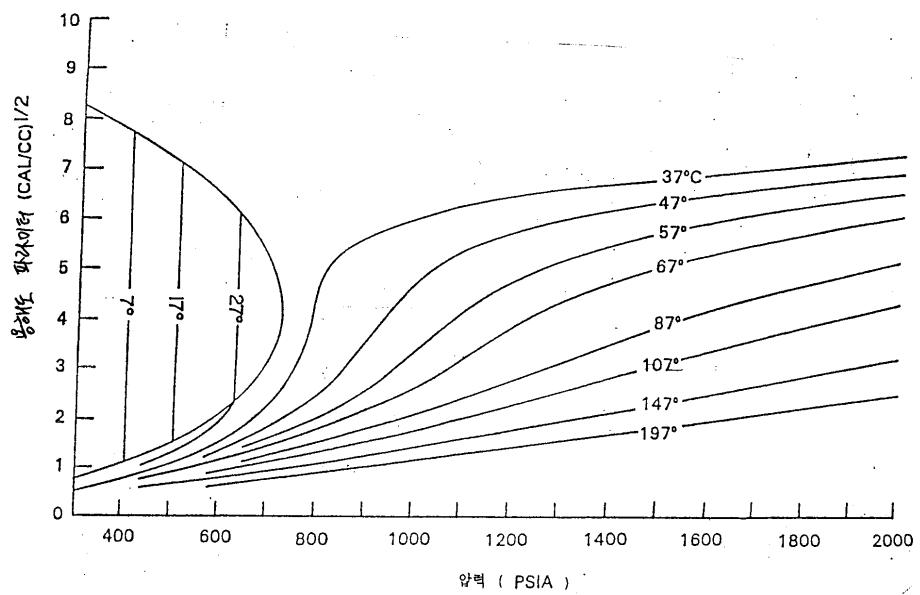
제13항에 있어서, 혼합물을 가압하에 오리피스를 통과시킴으로써 분무시켜 분무물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

도면

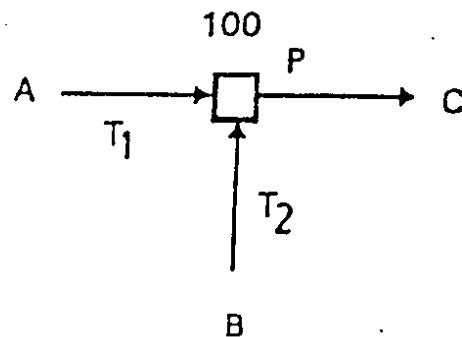
도면1



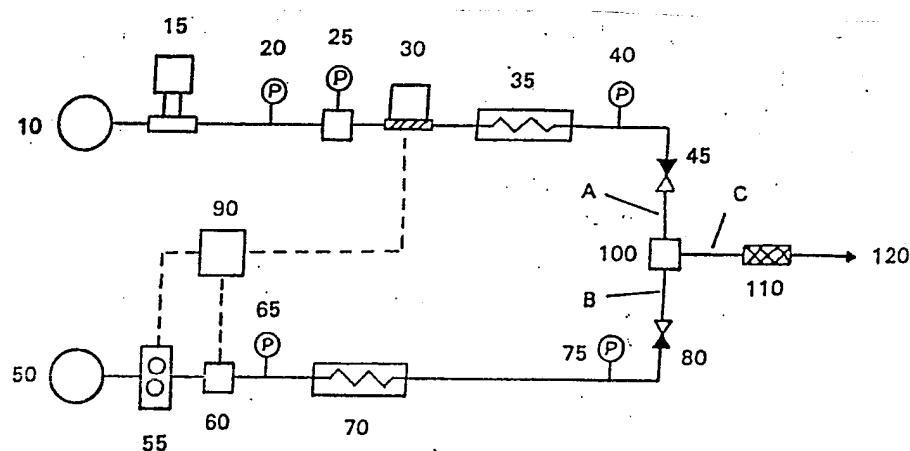
도면2



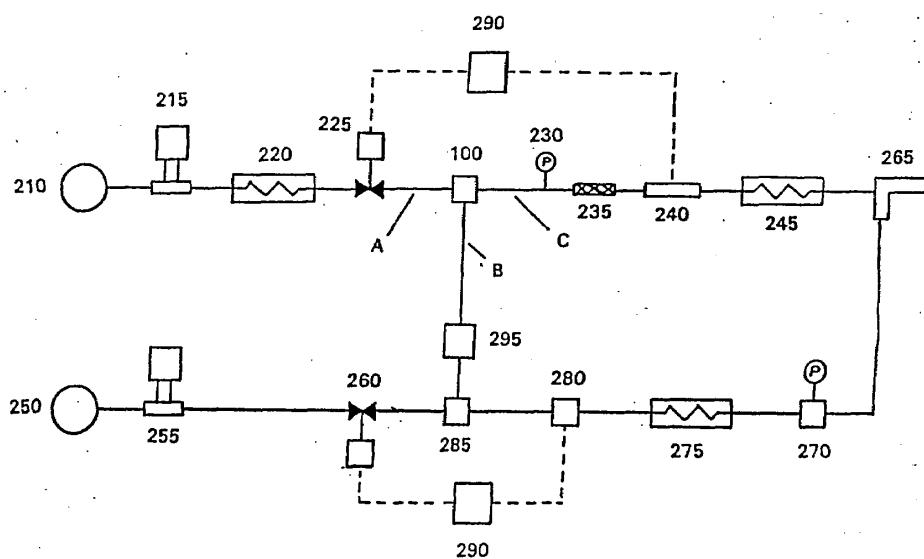
도면3



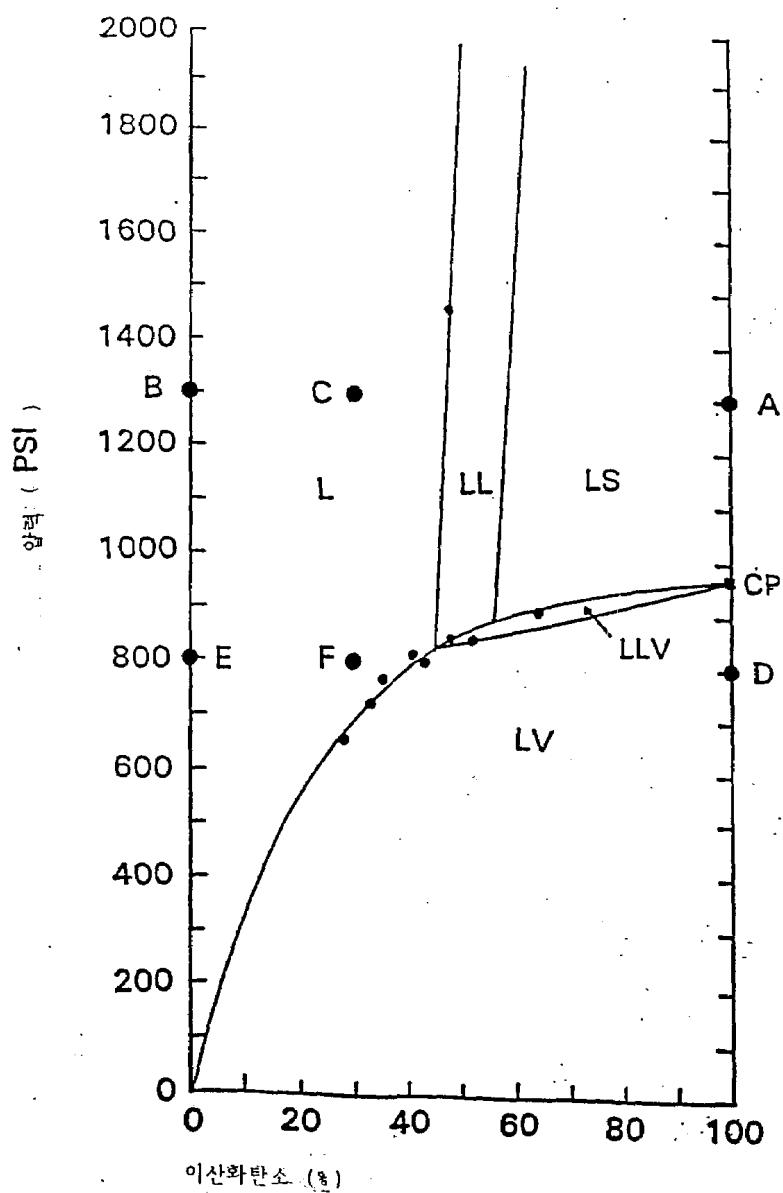
도면4



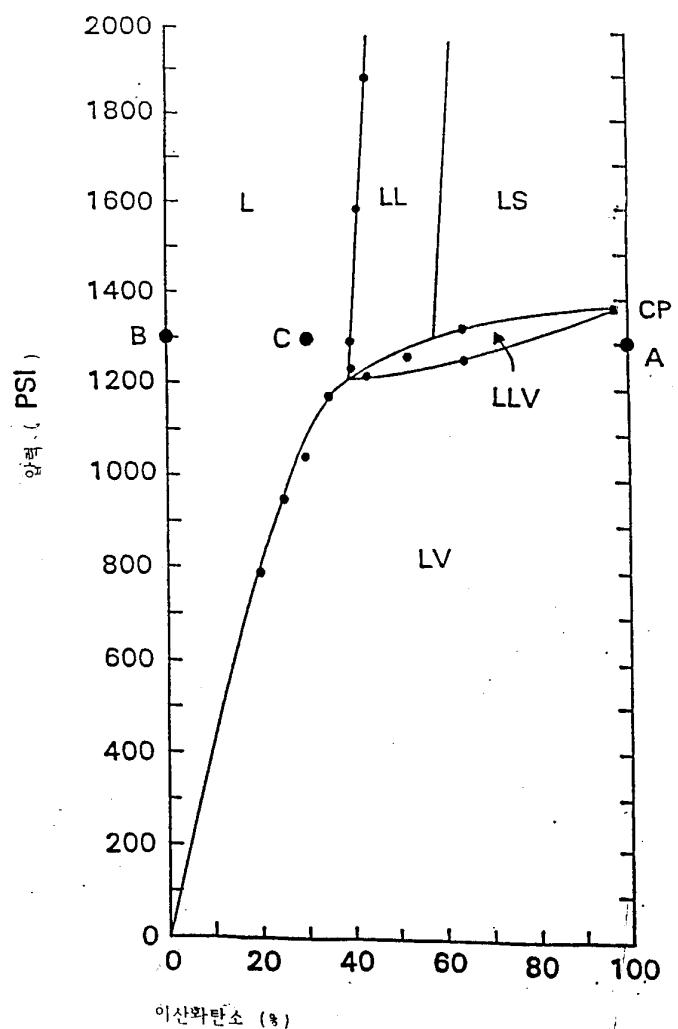
도면5



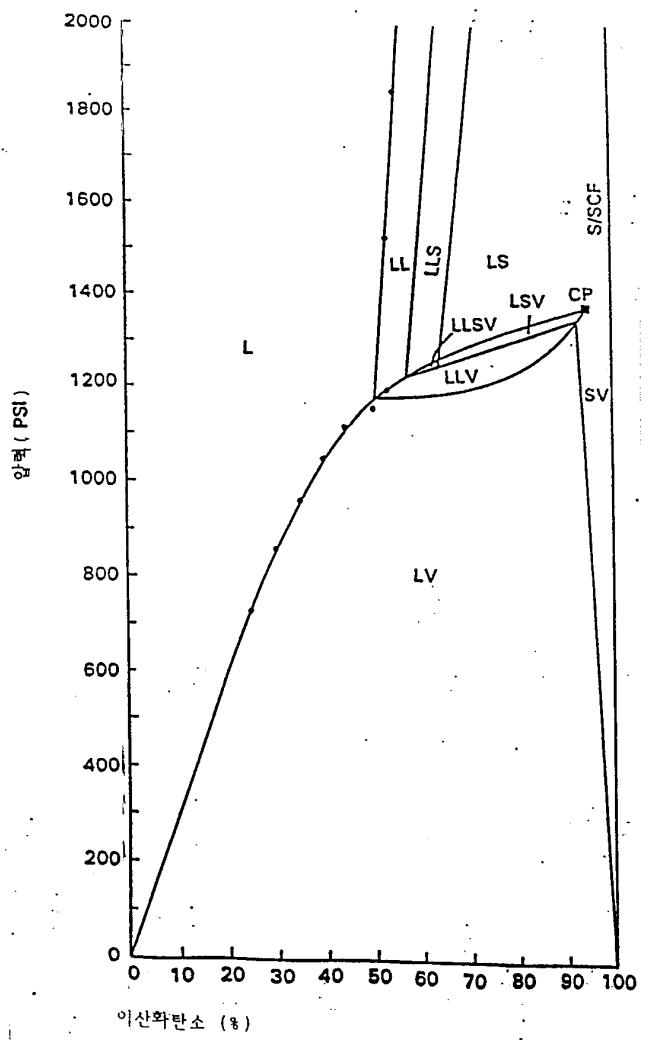
도면6



도면7



도면8



도면9

