

公告本

208714

申請日期	81. 1. 17.
案 號	81100296
類 別	C09K3/00, C08L10/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

一、發明 名稱	中 文	加壓流體組合物及其製法
	英 文	"PRESSURIZED FLUID COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING SAME"
二、發明 人	姓 名	1. 約翰·尼古拉·阿吉羅波洛斯 2. 傑佛瑞·約瑟·李耳 3. 凱斯·羅克·何伊 4. 馬克·大衛·多諾胡
	籍 貫 (國籍)	均美國
	住、居所	1. 美國西維吉尼亞州史考特迪波市麥可街 35 號 2. 美國西維吉尼亞州唐巴爾市洛珊拉娜希爾路 344 號 3. 美國西維吉尼亞州聖奧班市馬克昆大道 839 號 4. 美國馬里蘭州艾利考特市哈姆拉克寇路 4568 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商永備聯合化學暨塑膠科技公司
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國康納體克州丹伯里市老山脊 39 號
	代表人 姓 名	

(請將說明書背面之注意事項再填寫本頁各欄)

五、發明說明 (1)

相關申請案

本申請案為申請人等 1990 年 10 月 16 日所提出待審中及共同讓渡的 US 專利申請案 S.N. 599,792 之追加案。

發明之簡述

能輸送的加壓流體組合物含聚合物具備增進的膨脹性與／或降低內聚能密度及一超臨界流體或近似超臨界流體，在標準溫度與壓力情況時係一氣體。

發明之背景

環境影響已刺激塗料工業設法減少油漆與潤飾作業中作溶劑用的揮發有機化合物之污染。許多重點放在減少發散有機溶劑蒸汽的新塗飾工技之開發。出現甚多技藝符合多數但非全部績效與實用要求，同時符合發散條件及管制。即 (a) 粉塗料，(b) 水性分散液，(c) 水性溶液，(d) 非水分散液，及 (e) 高固體組合物。每種技藝用於某些用途，各在特殊工業中發現適當範圍。但目前無一提供起始期盼的績效與實用性質。

例如粉用途雖提供超低發散有機蒸汽，常以光澤不良或光澤良好而嚴重橘皮，影像光澤不夠鮮明及薄膜均勻度不一等為特徵。顏料摻併常成問題以致聚合物-顏料組集混合物必須碾磨與擠壓後繼以低溫磨細。加之塗層線之變色常因施用設備及完成區之灰塵沾污而須徹底清洗。

水性塗料不能在高相對濕度情況下塗敷而無嚴重塗層缺陷。此等缺陷係因事實上在高濕度情況下水比聚結助劑的有機溶劑更慢蒸發而起。如所預期在含水分散液的情形

五、發明說明 (2)

中有機溶劑／聚結助劑之損耗干擾成膜作用產生不良光澤，均勻度劣及針孔等。而且水性塗料不及較習用的帶溶劑塗層能耐腐蝕性環境。

由有機溶劑以高固體塗敷的塗層避免粉狀及水性塗料之許多缺陷。此等溶劑系統中聚合物分子量常低，且必須於其塗敷後交聯塗層之反應官能。實際上此技藝符合產業塗覆作業績效要求之能力有限度。現有高固體系統難以塗敷於垂直表面而不流動與沈降塗料。其等常易陷口與針孔。若其反應性好則擱置壽命與使用期不良；若其有擱置安定性則常緩慢熟化及／或交聯或者必須高溫與能量以熟化。

用超臨界流體作輸送介質供表面塗料製造為衆所知。德國專利申請案 28 53 066 敘述超臨界態氣體作含固體或液體塗覆物質在溶解形式中的流體介質用。申請案特別提出以撒佈劑或反應性或不反應的裝飾整理塗覆多孔物體，即將多孔物體浸在超臨界流體內配合壓力降低以達成塗覆。最重要的多孔物體為多孔觸媒。申請人以織物作多孔物體特徵。

Smith 於 1986 年 4 月 15 日專利的 US 4,582,731 與 1988 年 3 月 29 日專利的 US 4,734,450 說明一種超臨界溶液包括一超臨界流體溶劑與一溶解的固體材料溶解質，將溶液噴霧產生“分子噴霧”。“分子噴霧”定義為“溶解質個別分子（原子）或極小團”的噴霧。Smith 的專利針對製成薄膜與細粉。薄膜用作表面塗層。

Lee 等 US 專利申請案 133,068 及 US 專利 4,923,720 發

五、發明說明 (3)

表液態噴霧塗敷塗料於底質之方法與裝置，儘量減少使用環境不宜的有機稀釋劑。塗敷程序包括製作一含塗料聚合物與一超臨界流體之液態混合物使該混合物之黏度充分適供噴霧塗敷，然後將液態混合物噴在底質上形成液態塗層。此申請與專利案說明液態混合物中至少加一項有機溶劑，然後噴霧。較佳超臨界流體為超臨界二氧化碳。方法採用一種裝置其中能摻混液態噴霧混合物的組份並噴霧於指定底質上。裝置含多重設施以供應至少一項聚合的塗料化合物，以供應至少一種有機溶劑及供應臨界二氧化碳流體，與形成此等組份的液態混合物之設施。此等設施與噴霧該液態混合物於底質上的設施聯合。裝置可含任一項該組份與／或該組份的液態混合物加熱用設施。US 專利申請案 133,068 號與美國專利第 4,923,720 號示範使用超臨界流體諸如超臨界二氧化碳流體在帶高黏性有機溶劑與／或高黏性非水分散液塗料組合物中作稀釋劑以稀釋組合物至液態噴霧法必要之塗敷黏度。彼等又證明此法通用於一切帶有機溶劑之塗料系統。

1990 年 1 月 17 日刊出的歐洲專利申請案 89 112823.3 導引一種液態塗料塗敷法與裝置其中用超臨界流體諸如超臨界二氧化碳以降低黏性塗料組合物至塗敷稠度使其得以實用作液態噴霧。噴霧塗料組合物於壓力下將組合物送過銳孔噴進底質周圍。

1990 年 1 月 17 日歐洲專利申請案 89 112856.3 指示用液態噴霧塗敷底質之方法與裝置，其中(1)用超臨界流體諸如超臨界二氧化碳作塗料配方的黏度降低稀釋劑，(2)加壓下

五、發明說明 (4)

送超臨界流體與塗料配方之混合物經銳孔入底質周圍形成液態噴霧，與(3)用相對底質的高電壓使液態噴霧帶電。

以上技藝充份證明超臨界流體作載體及黏度降低劑供輸送多種塗覆材料並有效將其噴霧於能塗覆的表面上同時減少塗覆所需的揮發性有機化合物 (VOC) 用量。

以往技術未曾提出聚合物應具備使超臨界或近似超臨界流體更能相容的屬性本質問題。現已確定聚合物結構對利用超臨界或近似超臨界流體之組合物的官能度之重要。聚合物結構及其與超臨界或近似超臨界流體的相容性之研究已證明某些聚合型構造在使用含有此等聚合物與超臨界或近似超臨界流體的組合物在多種用途中有獨特優點。

作塗料及其他用途適用的聚合物為具備在熱固型聚合物情況中分子量至少約 1,000 及在熱塑型聚合物情況中每分子含至少約 15 個鏈節之鏈 [註 1 — 較少鏈節數將使結構稱作齊聚物]。此等聚合物多數含具引入分子間與分子內吸引力 (諸如弱結合力，範圍自弱離子鍵至氫結合以減輕范德瓦爾斯力或吸引力) 之型式的官能度。此等力量能產生聚合物分子之密切填充。高度結晶聚合物為此項聚合物之極端實例，特別以可觀的溶劑抗性為特徵。其他此類聚合物具較低程度的分子間吸引力使聚合物不以結晶度為特徵，雖然如此，其鏈間之密切填充確實使其具足以降低聚合物之溶劑滲透的引力。

分子內力為存在於沿介於不同種類結構單位間之個別聚合物鏈的吸引力。舉例而言，許多適用的聚合物係含羧基與 / 或羧酸酯部份

五、發明說明 (5)

。此等部份與同一聚合物上多種其他部份締結弱鍵合關繫，於是沿鍵產生結構收縮阻止溶劑滲入聚合物主幹。曾經測定藉變更此等傳統的結構聯繫，可得到使用（或能用）超臨界流體載劑的更有效聚合物配方。

本發明

本發明指引一種新穎組合物包括加壓流體組合物及其製法。較詳言之本發明指引一種能輸送的聚合物-流體組合物，含

(I) 一種溶解的流體在 0 °C 與 1 氣壓之標準溫度與壓力 (STP) 時為氣體；及

(II) 一種熱塑型或能熱固的聚合物有

(a) 衆多部份在碳上帶一、二或三個取代的氟及在碳或矽上帶一、二或三個取代的甲基之分子間破裂作用特徵，其中該碳與矽為聚合物主結構骨架之一部份或者直接或間接地共價聯結其上，且共價鍵中各不超過約 12 個共價結合的原子連接於聚合物主結構內之原子，與

(b) 具性質有

(i) 增進膨脹性

(ii) 降低內聚能密度或

(iii) 兼具 (i) 與 (ii) 。

遂使更多流體 (I) 得以溶解於其中。

本發明方法敘述在一封閉耐壓容器內於預定溫度加壓並混合如前說明的一部份熱塑性或能熱固之聚合物與流體以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

(頁)

五、發明說明 (6)

造所須量的流體溶解於聚合物中而製得均相組合物。達到的壓力與溫度足夠產生自其所來的氣體之超臨界或近似超臨界流體。選擇的溫度及壓力與流體中氣體前身之臨界溫度及壓力相關。

本發明組合物可用以製造塗料、膠黏劑、模塑品、潤滑劑、脫模劑、第二或第三位油回收流動控制劑等。本發明組合物在許多情況中利用獨特聚合物之可提供某些有利性質如較高分子量及合宜官能度者。組合物容許使用含最低濃度聚結劑(後文說明)之聚合物系統,從而產生能力以製作許多含最少不必要 VOC 蒸發的有用與含各種聚合物之產物(即塗料、膠黏劑或模製品等)。

圖之簡述

圖 1 為有緊密分子間填充的傳統商品聚合物之示意說明。

圖 2 為有敞開分子間填充的聚合物之示意說明。

圖 3 為根據本發明的聚合物膨脹性與內聚能密度性質關聯之圖繪特徵。

發明之詳細說明

本發明指引組合物與製法提供熱塑性或能熱固的聚合物質(即於其使用溫度時係固體而在正常室溫如 25 °C 時典型為固體的材料)與一 STP 時係氣體之超臨界或近似超臨界流體以增進能相容之關係的混合。特佳流體為 CO₂。聚合物質由於沿其主幹或其主幹上側基之分子破裂作用,而使其具有比商業上採用的較傳統聚合物組合物或曾以可與超臨界或近似超臨界流體一起使用為特徵者,較敞開的鏈填充組態。於是使較

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

五、發明說明 (7)

多超臨界流體及近似超臨界流體得以進入聚合物溶液中。其結果本發明提供溶液能有較低黏度及比含超臨界流體或近似臨界流體的傳統聚合物組合物較佳的輸送能力。

經測定，此超臨界流體輸送系統與有機聚合型組合物間的增進相容性，係因於聚合型組合物內包含在聚合物中引進膨脹構造之結構組份而得。實現膨脹聚合型構造之普通模式為提供擴大填充聚合型分子所需空間的基群。於是擴大聚合物的佔據體積，從而使超臨界或近似超臨界的流體得以更有效滲透聚合物分子間之隙。膨脹的結構亦可含一種反安定化並沿聚合物鏈阻止配位及締合結構關係之形成的作用。由於產生此一擴大性即膨脹結構，遂獲致與超臨界或近似超臨界流體及本發明聚合物之較大相容能力。結果，超臨界或近似超臨界流體係獲得與聚合物之較高相容性，於是更有效提高可輸送之聚合型組合物之流度。

此複雜關係藉參考附圖包括圖 1 與 2 較易瞭解。圖 1 為聚合物分子 1 之圖解說明，各含衆多典型對稱地分佈的安定化（或緊密填充的）結構 2。安定化的結構 2 含撓性分子其中締合或配位作用存在諸如氫鍵合效應、范德瓦耳斯力與其他弱結合力用以吸引共存的聚合物分子於其本身，於是排除或阻止超臨界或近似超臨界流體滲進聚合物。此效應與由聚合物結構內交聯的或硬段部份發生之溶劑排除效應並無不同。圖 2 表現同一類聚合物其中安定化的聚合物經解除安定化即開放成衆多含解除安定化的側基單位 5 之解除安定化之聚合鏈 3。安定化的鏈斷裂後超臨界或近

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

五、發明說明 (8)

似超臨界的流體得以滲透聚合物，遂促進流體對聚合物及聚合物對流體之相容性。結果為聚合物溶液之黏度降低。解除安定化作用含二因素。其一涉及變更聚合物分子間的距離從而容許超臨界流體滲進膨脹的聚合物。另一為降低聚合物分子對本身的吸引力。如此亦使超臨界流體滲入聚合物。由於超臨界流體兼具液體與氣體之屬性，有潛力作多種程度滲入聚合物分子結構之能力，此潛力並不出現在傳統的液態溶劑／稀釋劑。舉例超臨界二氧化碳之擴散力比傳統液態溶劑／稀釋劑較大約100倍。因此本發明貢獻技術標準預料不到的溶解能量之潛力。

文內所用的已知術語“膨脹性”(“ E_x ”)用如下公式闡釋：

$$E_x = -\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

式內 β = 聚合物之壓縮係數

V = 比容 (單位如 cc/gm)

P = 壓力 (單位如巴)

T = 溫度， $^{\circ}\text{C}$

膨脹性能用下列一種或數種技術測定：(a) 測量非晶態純聚合物之壓縮係數；(b) 測量聚合物在溶劑內的壓縮係數；(c) 測量聚合物受二氧化碳之泡脹；或(d) 測量二氧化碳在聚合物內的部份克分子體積。

文內所用的已知術語“內聚能密度”(“CED”)用如下公式闡釋：

五、發明說明 (9)

$$CED = \frac{\Delta E}{V_m}$$

式內 V_m = 克分子體積 (單位如 cc/mol)

ΔE = 內能 (單位如卡)

內聚能密度係由聚合物之溶解度參數計算，能用如下技術測定：(a) 測量聚合物溶在溶劑內的特性黏度成溶劑的溶解度參數之函數；(b) 用逆相 HPLC；(c) 測量在多種溶劑內的溶解度；或(c) 自相互關係估計。

超臨界條件下的二氧化碳內聚能密度同樣闡釋，惟其計算用超臨界氣體相關於等溫膨脹的理想狀態之內能。根據 Allada [註 2 — Allada, "超臨界流體之溶解度參數," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1984, 23, 344-348.]

$$CED = \frac{(E^* - E)}{V_m}$$

式內 V_m = 超臨界或濃稠氣體在溫度 T 與壓力 P 時之克分子體積 (單位如 cc/mol)，

E = 內能 (單位如卡)，

E^* = 氣體經等溫膨脹至 "0" 壓力時之內能，其時分子間分離無限而分子內力為 0。

聚合物

本發明的聚合物組合物含聚合物之屬類典型為有機物，係由多種天然與合成來源衍生。例如聚合物可來自天然纖維素材料、蛋白質 (多肽與配糖朊)、天然橡膠、各種天然樹脂及樹脂質油、脂肪酸甘油酯、與類似物質。較大優

五、發明說明 (10)

勢的聚合物經合成地衍生，多類適用聚合型物質基本上無限。本發明用典型類合成聚合物舉例包括加聚物與縮聚物（包括其由開環反應及經異氰酸酯加成反應獲得者）。加聚物之範例為由丙烯酸酯（包括異丁烯酸酯）及其他含共軛羰基的構造（即馬來酸、酐與酯，富馬酸與酯，丙烯醛，異丁烯醛，甲基乙烯基甲酮等），乙烯基化物（即苯乙烯，氯乙烯，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，特戊酸乙烯酯等），環氧化物，異氰酸酯，烯烴類（包括 α -烯烴），烯丙基化合物等衍生者。縮聚物之範例為以多元羧酸、酐、酯及／或鹵化物與多元醇、多胺、多元硫醇等間的縮合反應為基礎者，酚屬組合物以酚屬化合物與醛類（如甲醛）之反應為基礎者，胺醛樹脂（如蜜胺或脲與甲醛之反應產物），多元羧酸、酐、酯與脂肪酸多甘油酯或此等甘油酯之氫化醇類的反應產物，以生成醇酸樹脂，環氧化物反應產物及聚尿烷等。

本發明組合物內適用的廣泛配合為其中含有供應充份分子間破裂作用的部份使其發揮增進膨脹性、減低內聚能密度或兩者兼備的性質。此等性質之影響為較大量的超臨界或近似超臨界流體能溶於聚合物。結果組合物內有較高濃度的增溶流體在聚合物中。圖3顯示圖解表列本發明在此等性質方面之較佳聚合物。象限(4)描述許多傳統工業聚合物之特徵，特別其在以往技術上所述使用與超臨界流體混合者。由於聚合物結構內加入降低聚合物 CED 及／或增進膨脹性的組份改變聚合物之性質，聚合物特性於是經象限

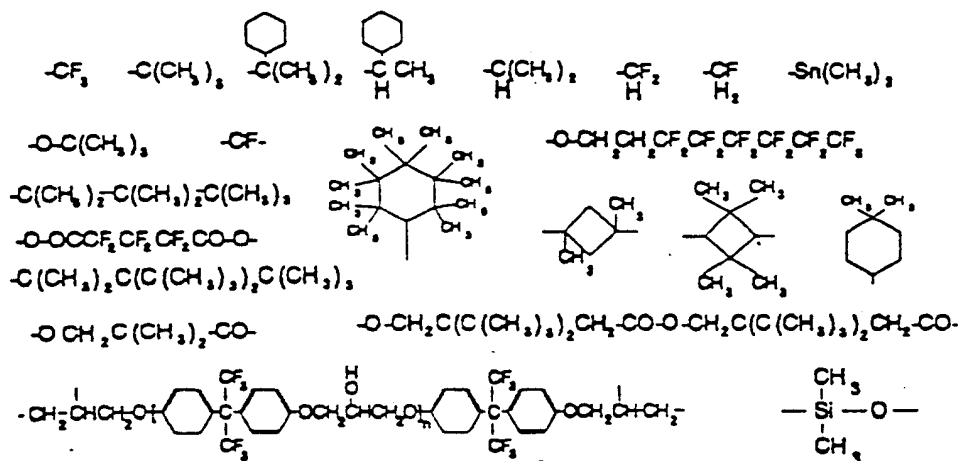
五、發明說明 (11)

(1) 至 (3) 描述。聚合物有 CED 與膨脹性特徵拉拔其進象限 (1) 者最佳，其餘二象限產生稍遜聚合物。

前文指出聚合物可係熱塑型或能熱固的。二型之適當聚合物為縮聚物（包括開環聚合型與尿烷）及／或加聚物。縮聚物可包括聚酯、聚尿烷、聚醯胺、聚矽氧烷、聚甲醛、聚氧化甲烯等。加聚物可包括丙烯型、乙烯型、及烯烴等類。開環聚合物包括環氧物及聚氧（C₁+）化烯等。選擇聚合物時聚合物種類並不重要。要點為聚合物的構造，不管類別，及其與超臨界或近似超臨界流體最終增溶能量。

如前指出，聚合物對超臨界流體及近似超臨界流體有由聚合物分子中分子間破裂作用引起之增溶效果。於本發明，破裂作用係由碳上一、二或三個取代的氟或者碳或矽上一、二或三個取代的甲基之破裂特性的一或多部份提供，其中該碳與矽直接或間接地共價連接於聚合物主構造的骨架，且聚合物主構造內自共價鍵連到一原子的共價結合原子不超過約 12 個。本發明係針對此等分子間破裂作用之應用，且並不限於用以達成此等作用之手段。實驗證據顯示，某些類之部份所可獲得之分子間破裂作用之品質係可使更多超臨界流體或近似超臨界流體得以滲入聚合物。直接或間接化學結合於聚合物主幹上的此等結構之多種範例如下：

五、發明說明 (12)



完成本發明組合物所含的多種聚合型結構組份可包括在均聚物與共聚物內無論聚合物係經加聚與／或縮聚反應得來。典型情況中係用傳統聚合反應技術製造聚合物，本文對聚合物的製法不作專利申請，但個案內在使用本發明聚合型組合物過程中就地製作之聚合物除外。

加聚物係由乙烯型不飽和單體之加聚反應製備，聚合反應能經自由基形成或離子型試劑誘起。自由基聚合作用係在整體相或在溶液內進行。能用鏈轉移劑控制聚合物的分子量。丙烯酸型聚合物之數均分子量係用聚苯乙烯作標準藉凝膠滲透色層分析術測定。

典型程序包括加料乙烯型不飽和單體（等），於其結構內加進降低聚合物的 CED 及／或增進其膨脹性的組份而更

五、發明說明 (13)

改，使聚合物的 CED 與／或膨脹性移動入圖 3 之象限(1)至(3)。含 CED 與膨脹性提升其進象限(1)的聚合物最佳，其他二象限產生較佳聚合物，但非優先可取。

典型程序包括加料乙烯型不飽和單體（等）與隨意鏈轉移劑於含溶劑的聚合反應器。自由基引發劑溶於溶劑中，與單體（等）分開加進聚合反應器。混合物加熱至約 80°-160 °C 歷 1-6 小時，然後煮燒 1-3 小時。如有需要於聚合作用完成後亦能蒸發溶劑以提高所得聚合物溶液之固體含量。

能用多種溶劑製備加聚物。適當溶劑為甲基乙基甲酮，甲基異丁基甲酮，甲基正戊基甲酮，醋酸乙酯，醋酸丁酯，丙酸丁酯，丙酸戊酯，3-乙氧基丙酸乙酯，乙二醇醋酸單乙醚，丙二酸醋酸單甲基醚，甲苯，與其他酮，酯，醚及烴溶劑。

以單體重量為基礎用約 1-5 % 重量的引發劑製備加聚物。適當自由基引發劑為偶氮雙異丁腈，偶氮雙（ γ -二甲基戊腈），過氧苯甲酸第三丁酯，過氧化二 t - 丁烷及過氧化苯醌等。

鏈轉移劑能用以控制加聚物之分子量。每 100 莫耳單體能用約 1-8 莫耳鏈轉移劑。典型鏈轉移劑為 2-巰基乙醇，3-巰基丙醇，丁硫醇，十二烷硫醇及 3-巰基丙酸丁酯等。

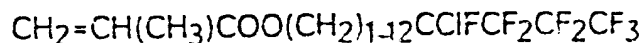
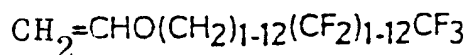
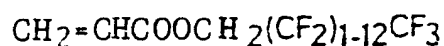
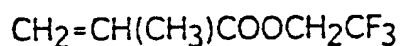
能隨便均聚或與其他乙烯型不飽和單體共聚產生在超臨界二氧化碳內增進溶解度的聚合物之特佳乙烯型不飽和單

五、發明說明 (14)

體，含氟取代的基、分枝烷基（較佳第三烷基）部份及甲基取代的矽烷基部份。

能用以製備加聚物的典型含氟乙烯型不飽和單體為：衣康酸單三氟乙酯，衣康酸雙三氟乙酯，馬來酸單三氟乙酯，異丁烯酸 2, 2, 2 - 三氟乙酯，異丁烯酸六氟異丙酯，異丁烯酸十五氟辛酯，丙烯酸 2, 2, 3, 3, 3 - 五氟丙酯，異丁烯酸全氟辛酯，異丁烯酸 1, 1, 2, 2 - 四氫全氟癸酯，丙烯酸 1, 1, 2, 2 - 四氫全氟十一烷酯，丙烯酸三氫全氟庚酯，三氟醋酸乙烯酯，七氟丁酸乙烯酯五氟苯乙烯，四氟乙烯，六氟丙烯，亞乙烯氟，氟乙烯，氯三氟乙烯，及全氟丙基乙烯基醚等。

含氟的乙烯型不飽和單體之特別例證如下，其中氟結合於不含羰基之碳原子上：



能用以製備加聚物的典型含矽之乙烯型不飽和單體為：

3 - 丙烯氧丙基甲基雙（三甲基矽氧）基甲矽烷，

3 - 異丁烯氧丙基五甲基乙矽氧烷，

3 - 異丁烯氧丙基三（三甲基矽氧）基甲矽烷，

異丁烯酸 2 - （三甲基矽氧）基乙酯，

五、發明說明 (15)

乙烯基三甲基甲矽烷，

乙烯基二乙基甲基甲矽烷，等。

能用以製備加聚物的含季碳原子之乙烯型不飽和單體為特戊酸乙烯酯，2，2-二甲基丁酸乙烯酯，異丁烯酸2，2-二甲基丙酯及異丁烯酸2，2-二甲基丁酯。

分子間破裂的單體能與多種其他乙烯型不飽和單體共聚產生在超臨界與近似超臨界的二氧化碳流體內增進溶解度之加聚物。能用的典型乙烯型不飽和單體為：異丁烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，異丁烯酸丁酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸2-乙基己酯，異丁烯酸2-乙基己酯，異丁烯酸十二烷酯，丙烯酸異癸酯，丙烯酸異冰片酯，異丁烯酸己酯，丙烯酸硬脂酯，苯乙烯，丙烯腈，異丁烯腈，丙烯醯胺，N-烷替及N，N-二烷替的丙烯醯胺與異丁烯醯胺如N-甲替丙烯醯胺，N，N-二甲替丙烯醯胺，N-甲替異丁烯醯胺及N，N-二甲替異丁烯醯胺等，N-乙烯替吡咯烷酮，及烷基取代的N-乙烯替吡咯烷酮例如甲基取代的N-乙烯替吡咯烷酮，烯丙基胺，氯乙烯，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，2-乙基己酸乙烯酯及新壬酸乙烯酯等。

官能性單體亦能與上述乙烯型不飽和單體共聚以製備加聚物供熱固塗料中使用。示範單體包括丙烯酸或異丁烯酸的單酯及至少有1個附加羥基的醇如單與多烷二醇。此等之範例為乙二醇單異丁烯酸酯，乙二醇單丙烯酸酯，二甘醇單異丁烯酸酯，二甘醇單丙烯酸酯，丙二醇單異丁烯酸酯，丙二醇單丙烯酸酯及二丙二醇單丙烯酸酯等。能用的其他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝訂線

五、發明說明 (16)

官能性單體包括丙烯酸，異丁烯酸，3-異丁烯氧丙基三甲氧基甲矽烷，N-(異丁氧甲)替丙醯胺，異丁烯酸及丙烯酸縮水甘油酯等。

本發明聚合物可包含小比例的二-或多官能基類諸如二乙烯基苯，乙二醇二丙烯酸酯或二異丁烯酸酯，丙二醇二丙烯酸酯或二異丁烯酸酯，及以下多元醇之丙烯酸酯或異丁烯酸酯，二乙醇胺，三乙醇胺，甘油，季戊四醇，丁二醇，二甘醇，三甘醇，四甘醇，甘露糖醇及山梨糖醇等。其他能用的交聯單體如N，N-亞甲替雙丙烯酸醯胺或異丁烯醯胺，磺化的二乙烯基苯，及二乙烯基矽。

單體或預聚合物材料之聚合反應亦能用例如有／無熟知的引發劑(等)及／或觸媒(等)存在中照射(U.V., X-射線，微波，或其他周知形式之輻射)完成。

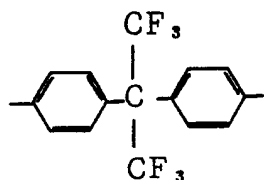
聚合製法中用照射作觸媒時單體成份可與超臨界或近似超臨界流體的氣體先質混合，混合物於適當超臨界流體或近似超臨界流體條件下加料入聚合反應塔(管)，典型自一種不妨礙輻射傳遞入塔內聚合作用區的材料製作者。玻璃如Pyrex者於用長波UV照射作觸媒時可係聚合反應塔之適宜材料。用上文列舉的其他型觸媒時聚合反應塔能由多種金屬如鋼、鋁、青銅、及各種合金等製作。能原地產生聚合反應供應本發明的聚合物與組合物。

關於縮合與開環聚合反應有多種聚合物適合本發明。例如氟化的聚酯與環氧化物及帶甲基取代的季碳原子(特別三甲基取代的季碳原子)之聚酯與環氧化物在本發明實務

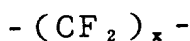
五、發明說明 (17)

中令人滿意。

特別合意者為由含氟的多官能單體與一或多項其他單體或與其本身縮合之反應產生縮聚物衍生的氟化縮聚物。如同加聚物一樣、縮聚物可係熱塑型或能熱固者。特別適宜的單體為其主結構內具有如下單位化學式者：



本發明聚合型組合物內所用縮聚物與開環聚合物中另一特別合宜結構組份為主要全氟化脂族部份其中氟係結合於非羰基碳原子者，例如：



式內 x 至少為 2，典型不大於 12。此項單位能係多元醇、多元胺、多異氰酸酯、多環氧化物、多元羧酸及多元硫醇等之一部份。典型情況中不如用全氟化共同反應劑滿意。較佳情況利用一種全氟化單體反應劑帶另一無此項全氟化作用者。

本發明指引使用超臨界流體在限定區或體積內輸送高聚合型固態組合物。本發明最佳用途為噴霧塗敷高聚合型固態組合物於固體底質。

本發明實務中特別合意的聚合物為塗料應用時常用或能

五、發明說明 (18)

改良供塗料運用者。本發明組合物之主要用途係供澱積塗料於底質上。前文提出聚合物對超臨界流體與近似超臨界流體之改進相容性。於是使能輸送的組合物極適供塗料實用及用聚合物作塗料。已知聚合物結構內摻入反應官能基如羥基、羧基、異氰酸基等在熱化聚合物中賦予改善績效。自較低分子量的丙烯型聚合物製成具可接受的物理性質之薄膜時聚合物常有羥基含量比傳統熱固組合物高約 2 至 3 倍。較高羥基含量提供加多的交聯位置，製成薄膜有優良物理性質相當於且常優於用傳統熱固丙烯型組合物之薄膜。塗層性質亦能藉提高聚合物分子量改進。官能度的增加及分子量的增大雖有助於改進如韌性及耐久性的功效，但減損超臨界流體或近似超臨界流體對聚合物的相容度。本發明提供一種機構以儘量減少此等負效果。聚合物結構內摻進分子間破裂部份加強相容性，於是本質上打銷以前所發現官能度及加大分子量的不利相容性影響。結果本發明得以使用較富官能度的較高分子量的聚合物以達成有優良績效的塗層比根據以往技術其他能完成者為佳而無損於超臨界或近似超臨界流體對聚合物之相容性。

下表 A 聯繫後文實例中數據以例證此點：

五、發明說明 (19)

表 A

實例	IMD*	反應官能	M_n	於丙酸戊酯 內約60%固 體之黏度	正常化飽和 點時CO ₂ 重 量%	正常化飽和 點時CO ₂ 重 量%之變動
1	0	0	2,331	129	42.2	0
2	0	0	3507	242	41.2	-1
3	0	0	4,618	846	39.4	-2.8
4	0	0	11,532	3,540	38.6	-3.6
5	0	15% -OH 單體	2,370	188	40.0	-2.2
6	0	15% -COOH 單體	1,469	1,630	31.8	-10.4
7	15% FMA	0	2,450	92	47.3	5.1
8	30% TSM	0	2,388	102	48.5	6.3
9	30% MPTS	0	2,757	70	49.7	7.5
19	25% FMA	15% -OH 單體	2,993	377	44.5	2.3

*IMD 指聚合物內所含分子間破裂作用部份。

五、發明說明 (20)

本發明計畫在聚合物成份內用聚結劑，其中聚合物於移出組合物及脫離超臨界流體或近似超臨界流體時有必要溶劑化或增韌聚合物。如前說明的溶劑及習用的增韌劑可摻入本發明組合物以協助聚合物塗敷時不與超臨界流體及近似超臨界流體聯合。

本發明包括經由超臨界流體之溶解於聚合物成份內或組合物與超臨界流體的混合物的分散液與懸浮液的黏度降低。

超臨界流體現象在文獻中多經考證，見 CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida 出版 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67 版，1986-1987 內 F-62 至 F-64 頁。在臨界點以上高壓時所得超臨界流體或“濃氣”能達到密度近似液態者並能有多少液體的性質。此等性質視流體成份、溫度及壓力而定。

超臨界流體之壓縮性於恰在臨界溫度以上時甚大，其時壓力小變動即產生超臨界流體密度大改變。技術上指出超臨界流體在較高壓力時之“似液體”功效產生大幅增進的增溶能力，與液體對照有較高擴散係數及擴大適用溫度範圍。高分子量化合物在其中超臨界流體用大溶劑類濃度之諸情況中常能溶於較低溫之超臨界流體內。超臨界流體連帶的一種有趣現象為高分子量溶解質之溶解度出現一種“閾壓”。壓力增加時溶解質的溶解度常隨僅升高小壓力而上升許多數量級。

近似超臨界液體亦證實與超臨界流體相仿的溶解度特徵及其他適切性質。溶解質即使在較低溫時係固體，在超臨

五、發明說明 (21)

界溫度時可係液體。此外已證明流體即使在較低濃度常能大幅改變超臨界流體性質而大為提高有些溶解質的溶解度。此等演變認為屬於本發明文內所用的超臨界流體概念中。因此,文內所用“超臨界流體”乙辭,係指在其臨界溫度與壓力、或其上、或略低於其臨界溫度與壓力之化合物。

已知有作為超臨界流體用處的化合物之例子係如表 B 所示。

表 B

超臨界溶劑之例

化 合 物	沸 點 (°C)	臨界溫度 (°C)	臨界壓力 (atm)	臨界密度 (g/cm ³)
CO ₂	-78.5	31.3	72.9	0.448
NH ₃	-33.35	132.4	112.5	0.235
H ₂ O	100.00	374.15	218.3	0.315
N ₂ O	-88.56	36.5	71.7	0.45
氫	-108.2	16.6	57.6	0.118
氮	-153.2	-63.8	54.3	0.091
甲烷	-164.00	-82.1	45.8	0.2
乙烷	-88.63	32.28	48.1	0.203
乙烯	-103.7	9.21	49.7	0.218
丙烷	-42.1	96.67	41.9	0.217
戊烷	36.1	196.6	33.3	0.232
甲醇	64.7	240.5	78.9	0.272
乙醇	78.5	243.0	63.0	0.276
異丙醇	82.5	235.3	47.0	0.273
異丁醇	108.0	275.0	42.4	0.272
氯三氟甲烷	-31.2	28.0	38.7	0.579
一氟甲烷	-78.4	44.6	58.0	0.3
環己醇	155.65	356.0	38.0	0.273

五、發明說明 (22)

許多其他超臨界化合物在前述 CRC Handbook of Chemistry and Physics 內列舉。

由於二氧化碳成本低、毒性低及臨界溫度低，其係實際使用於本發明之較佳超臨界二氧化碳流體。由於許多相同原因，氧化二氮在本發明實務中係為一合宜之超臨界流體。但使用前述任一超臨界流體及其混合物亦應視為屬於本發明範圍內。

技術上曾對待超臨界二氧化碳之溶解本領類似低脂族烴者，結果可視超臨界二氧化碳為烴溶劑之替代〔註3—不過此一所謂相等之陳述不能擴及全部。如 McHugh 等在 Supercritical Fluid Extraction, Butterworths (出版者) Boston, MA, (1986) 第 156-7 頁中指出，一種流體氟烷基醚聚合物在超臨界二氧化碳內比在己烷中展現較佳溶解度。〕以超臨界二氧化碳取代烴溶劑除環境利益外亦有安全利益，因二氧化碳不易燃且無毒。

實例 1

二公升圓底燒瓶裝備機械攪拌器、溫度計、Friedrichs 凝縮器帶氮入口及二加料接管，瓶中加入 100 公克丙酸戊酯。加熱溶劑至 160 °C，用一 Therm-O-Watch 控制溫度。在 4 小時期間經由活塞泵加料 141 公克異丁烯酸甲酯與 159 公克丙烯酸丁酯之單體混合物。同時期內經由第二活塞泵加 11.0 公克過氧苯甲酸第三丁酯溶於 70.0 公克丙酸戊酯之混合物於瓶內。全部原料加畢後以 15.0 公克丙酸戊酯沖洗單體管線，任反應混合物於 150 °C 煮 30 分鐘。然後在瓶中加入溶於 15.0 公克丙酸戊酯內的 1.0 公克過氧苯甲酸

五、發明說明 (23)

第三丁酯，反應混合物於 150 °C 再熱 2 小時。所得丙烯型共聚物，於 59 % 重量固體時在 25 °C 有 129 厘泊之 Brookfield 黏度。經凝膠滲透色析術 (GPC) 用聚苯乙烯作參考測定分子量得 $M_n = 2331$ ， $M_w = 4339$ ，及聚合度分佈性 1.9。

實例 2

同實例 1 惟單體混合物包含 15.0 公克 1, 1, 2, 2 - 四氫全氟癸基異丁烯酸酯 (FMA)，134 公克異丁烯酸甲酯與 151 公克丙烯酸丁酯，反應溫度為 150 °C。所得三聚物於 58 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 98 厘泊。用 GPC 測定分子量得 $M_n = 2260$ ， $M_w = 5121$ 及聚合度分佈性 2.3。

實例 3

同實例 2 惟單體混合物包括 45.0 公克 FMA，119.8 公克異丁烯酸甲酯與 135.2 公克丙烯酸丁酯。所得三聚物於 57 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 92 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2450$ ， $M_w = 5228$ ，及聚合物分佈性 2.1。

實例 4

同實例 2 惟單體混合物包括 75.0 公克 FMA，105.8 公克異丁烯酸甲酯與 119.2 公克丙烯酸丁酯。所得三聚物於 55 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 57 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2431$ ， $M_w = 5070$ ，及聚合物分佈性 2.1。

實例 5

五、發明說明 (24)

同實例 2 惟單體混合物包括 150.0 公克 FMA，70.5 公克異丁烯酸甲酯與 79.5 公克丙烯酸丁酯。所得三聚物於 55 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 52 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2043$ ， $M_w = 3877$ ，及聚合物分佈性 1.9。

實例 6

同實例 2 惟單體混合物包括 300 公克 FMA。

實例 7

同實例 2 惟單體混合物包括 90.0 公克 3 - 異丁烯醯氧丙基三(甲氧)基甲矽烷(A-174)，98.7 公克異丁烯酸甲酯與 111.3 公克丙烯酸丁酯。所得三聚物於 56 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 148 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 1308$ ， $M_w = 6953$ ，及聚合物分佈性 5.3。

實例 8

同實例 2 惟單體混合物包括 90.0 公克 3 - 異丁烯醯氧丙基三(三甲基甲矽氧)基甲矽烷(MPTS)，98.7 公克異丁烯酸甲酯與 111.3 公克丙烯酸丁酯。所得三聚物於 58 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 70 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2757$ ， $M_w = 6370$ 及聚合物分佈性 2.3。

實例 9

同實例 2 惟單體混合物包括 98.7 公克異丁烯酸甲酯，111.3 公克丙烯酸丁酯與 90.0 公克異丁烯酸(三甲基甲矽烷基甲)酯(TSM)。所得三聚物於 57 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 102 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2388$ ， $M_w = 6335$ 及聚合物分佈性 2.6。

五、發明說明 (25)

實例 10

同實例 1 惟瓶中加料 100 公克丙二醇單甲基醚醋酸酯。單體原料包括 300 公克醋酸乙烯酯，引發劑進料包括 4.8 公克偶氮雙異丁腈 (AIBN) 溶於 70.0 公克丙二醇單甲基醚醋酸酯，反應溫度 115 °C。加畢進料並煮 30 分鐘後瓶中加 0.5 公克 AIBN 在 15.0 公克丙二醇單甲基醚醋酸酯中的溶液，反應混合物於 115 °C 再加熱 2 小時。所得乙烯基聚合物於 57 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 501 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 3120$ ， $M_w = 7156$ 及聚合物分佈性 2.3。

實例 11

同實例 10 惟單體原料包括 300 公克特戊酸乙烯酯。所得乙烯基聚合物於 59 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 249 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2765$ ， $M_w = 5270$ ，及聚合物分佈性 1.9。

實例 12

同實例 10 惟單體原料包括 300 公克新壬酸乙烯酯。所得乙烯基聚合物於 59 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 252 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2638$ ， $M_w = 5241$ ，及聚合物分佈性 2.0。

實例 13

— 1 公升圓底燒瓶裝配機械攪拌器、溫度計、Friedrichs 凝縮器、氮噴霧器與一加料漏斗，加料 234.2 公克 Shell 之 Epon 樹脂 829 (二對酚甲烷二縮水甘油基醚與觸媒)

五、發明說明 (26)

及 65.8 公克二對酚甲烷 (Bis-A)。以 Therm-O-Watch 控制溫度，加熱混合物至 110 °C，發生微散熱反應。逐漸升溫至 176 °C，反應混合物於此溫度保持 45 分鐘。隨後冷卻混合物至 130 °C，經加料漏斗滴加 200 公克之甲苯。所得二對酚甲烷樹脂於 59 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 264 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 803$ ， $M_w = 2594$ 及聚合物分佈性 3.2。

實例 14

同實例 13 惟瓶中加料 221.1 公克 Epon 樹脂 829 與 84.2 公克 2, 2 - 雙 (4 - 羥基) 基六氟丙烷 (Bis-AF)。所得氟化二對酚甲烷樹脂於 59 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 244 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 663$ ， $M_w = 2582$ 及聚合物分佈性 3.9。

實例 15

同實例 13 惟瓶中加料 216.7 公克 Epon 樹脂 829 與 105.8 公克二對酚甲烷，反應溫度於 176 °C 保持 90 分鐘。冷卻至 140 °C 後經加料漏斗加 215 公克二甲苯與 100 公克丙二醇甲基醚醋酸酯之混合物於瓶中。所得二對酚甲烷樹脂於 50 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 1670 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 4163$ ， $M_w = 8292$ 及聚合物分佈性 2.0。

實例 16

同實例 15 惟瓶中加料 178.6 公克 Epon 樹脂 829 與 125.3 公克 Bis-AF。冷至 140 °C 後經加料漏斗在瓶內加 235 公克二甲苯與 117.5 公克丙二醇單甲基醚醋酸酯之混合物。

五、發明說明 (27)

所得氯化的二對酚甲烷樹脂於 50 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 2720 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 6315$, $M_w = 16639$, 及聚合物分佈性 2.6 。

實例 17

— 0.5 公升圓底燒瓶裝配機械攪拌器、溫度計、蒸餾頭帶凝縮器及氮噴霧器，加料 150.0 公克戊二酸二乙酯、79.0 公克 1, 4 - 丁二醇與 0.5 公克氧化二丁基錫。混合物於氮噴霧下加熱至 160 °C 並於此溫度保持 2 小時。隨後緩升反應溫度至 220 °C，保持其溫度以迄頂部不再餾出乙醇。所得聚酯為白色腊狀固體，有羥當量 1212 。

實例 18

用實例 17 相同程序惟加料包括 150.0 公克六氟戊二酸二乙酯、50.2 公克 1, 4 - 丁二醇與 0.4 公克氧化二丁基錫。反應期間由 1, 4 - 丁二醇環化亦產生少量四氫呋喃。所得聚酯係一澄清琥珀色液體。

實例 19

用實例 1 的條件惟單體混合物含 84.6 公克異丁烯酸甲酯，94.5 公克丙烯酸丁酯，45 公克丙烯酸 2 - 羥乙酯與 75 公克 FMA；引發劑進料含 11 公克過氧苯甲酸第三丁酯在 70 公克丙酸戊酯內。反應溫度 135 °C，後引發劑含 1 公克過氧苯甲酸第三丁酯在 15 公克丙酸戊酯中。

所得共聚物於 58 % 重量固體時在 25 °C 之 Brookfield 黏度為 377 厘泊。GPC 測定分子量得 $M_n = 2998$, $M_w = 12,483$ 及聚合物分佈性 4.164。共聚物在 1600 psi 與 60 °C 時有

五、發明說明 (28)

CO₂ 飽和點 44.5 %。

* * *

CO₂ 在實例中聚合物內的溶解度係用前引 McHugh 等第 73-76 頁資料描述的壓力管設計測定，惟觀察室有 260 ml 容積，以筒型加熱器加熱。觀察室內加已知量聚合物材料及 CO₂，等溫提高室內壓力以迄全部聚合物溶化。此時觀察室內呈現透明單流體相。隨後緩慢降壓以迄混合物澄清度自透明變混濁。此時室內呈現二相，記錄此壓力。CO₂ 濃度較高時單相與二相間的轉移稱作白點。白點解釋為觀察室之內容物變白（不透明）且於壓力繼續減低時保持白色之條件。混合物經歷白點時即其經 CO₂ 飽和。此等物理性質經前引 McHugh 等資料第 75 頁記述特徵。飽和點用幾種 CO₂ 濃度測定，然後規度化至 1600 psi 使能作不同聚合物間的比較，結果報告於以下諸表內。

表 1

氟化丙烯型聚合物
氟含量對 CO₂ 溶解度之影響

實例編號	聚合物成份	CED	1600 psi 與 60°C 時之 CO ₂ 重量%
1	47 % MMA / 53 % BA	92.5	43.2
2	5 % FMA / 45 % MMA / 50 % BA	86.1	45.1
3	15 % FMA / 40 % MMA / 45 % BA	75.7	47.3
4	25 % FMA / 35 % MMA / 40 % BA	67.6	52.0
5	50 % FMA / 23.5 % MMA / 26.5 % BA	53.1	57.0
6	100 % FMA	37.8	62.9

五、發明說明 (29)

下表說明聚合物溶液經蒸發溶劑濃縮後對聚合物內 CO₂ 溶解之影響。表內顯示用實例 4 與 6 中聚合物之結果。

表 2

氟化丙烯型聚合物
固體量對 CO₂ 溶解度之影響

實例編號	聚合物成份	1600 psi 與 60°C 時之 CO ₂ 重量%	總固體%
4	25 % FMA / 35 % MMA / 40 % BA	52.0	55.02
4	25 % FMA / 35 % MMA / 40 % BA	42.5	70.45
4	25 % FMA / 35 % MMA / 40 % BA	36.7	81.20
6	100 % FMA	62.9	57.0
6	100 % FMA	41.3	90.0
6	100 % FMA	29.2	100.0

表 3

含矽的丙烯型聚合物

實例編號	聚合物成份	CED	1600 psi 與 60°C 時之 CO ₂ 重量%
1	47 % MMA / 53 % BA	92.5	43.2
7	30 % A-174 / 33 % MMA / 37 % BA	92.5	42.2
8	30 % MPTS / 33 % MMA / 37 % BA	79.6	49.7
9	30 % TSM / 33 % MMA / 37 % BA	85.0	48.5

五、發明說明 (30)

表 4

乙烯型聚合物

實例編號	聚合物成份	CED	1600 psi 與60°C 時之CO ₂ 重量%	
1	47% MMA/53% BA	92.5	43.2*	43.5**
10	100% 醋酸乙烯酯	98.0	45.4*	47.8**
11	100% 特戊酸乙烯酯	82.4	48.2*	51.6**
12	100% 新壬酸乙烯酯	---	39.3*	44.6**

* 樹脂在丙酸戊酯中

** 樹脂在丙二醇單甲基醚醋酸酯中

表 5

環氧型聚合物

實例編號	聚合物成份	M _n	1600 psi 與60°C時 總固體% 之CO ₂ 重量%	
13	78% Bis-A/22% Epon 829	803	60.0	17.0
14	72% Bis-AF/28% Epon 829	663	60.0	21.7
15	67% Bis-A/33% Epon 829	4163	50.0	9.9
16	59% Bis-AF/41% Epon 829	6315	50.0	19.5

五、發明說明 (31)

表 6
聚 酯 聚 合 物

實例編號	聚 合 物 成 份	總 固 體 %	1600psi 與 60°C 時之 CO ₂ 重量 %
17	1, 4 - 丁二醇 / 特戊酸二丁酯	70	26.6
18	1, 4 - 丁二醇 / 六氟戊二酸二乙酯	70	40.0

(請先閱讀請背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱:加壓流體組合物及其製法)

敘述一種能輸送的聚合物-流體組合物及其製法。組合物含:

(I) 一項溶解的流體在 0 °C 與 1 氣壓的正常溫度及壓力之標準情況 (STP) 時係氣體; 與

(II) 一項熱塑性或能熱固的聚合物有

(a) 衆多部份有在碳上帶一、二或三個取代的氟及在碳或矽上帶一、二或三個取代的甲基之分子間破裂作用特徵, 其中該碳與矽為聚合物主結構骨架之一部份或者直接或間接地共價聯結其上, 且共價鍵中各不超過約 12 個共價結合的原子連接於聚合物主結構內之原子, 與

英文發明摘要(發明之名稱: PRESSURIZED FLUID COMPOSITION AND PROCESS FOR MAKING SAME)

A transportable polymer-fluid composition and process for making the same is described. The composition comprises

(I) a dissolved fluid which at normal temperature and pressure at standard conditions of 0°C. and one atmosphere (STP) is a gas; and

(II) a thermoplastic or thermosettable polymer having

(a) a plurality of moieties with the intermolecular disruption characteristics of mono, di or tri substituted fluorine on carbon and mono, di or tri substituted methyl on carbon or silicon, in which said carbon and silicon are a part of, or are directly or indirectly covalently attached to, the skeleton of the polymer's main structure, and are each no more than about 12 covalently bonded atoms from the covalent linkage to an atom in the main structure of the polymer, and

附註: 本案已向 美 國(地區) 申請專利。申請日期: 1990. 10. 16. 案號: 7-599,792
1991. 5. 14. 7-699,702

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(b) 具性質有

- (i) 增進膨脹性，
- (ii) 降低內聚能密度或
- (iii) 兼具(i)與(ii)。

遂使更多流體(I)得以溶於其中。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(b) the properties of

- (i) enhanced expansivity,
 - (ii) reduced cohesive energy density or
 - (iii) both (i) and (ii),
- thereby allowing more fluid (I) to be dissolved therein.

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

公告本

208714

208714

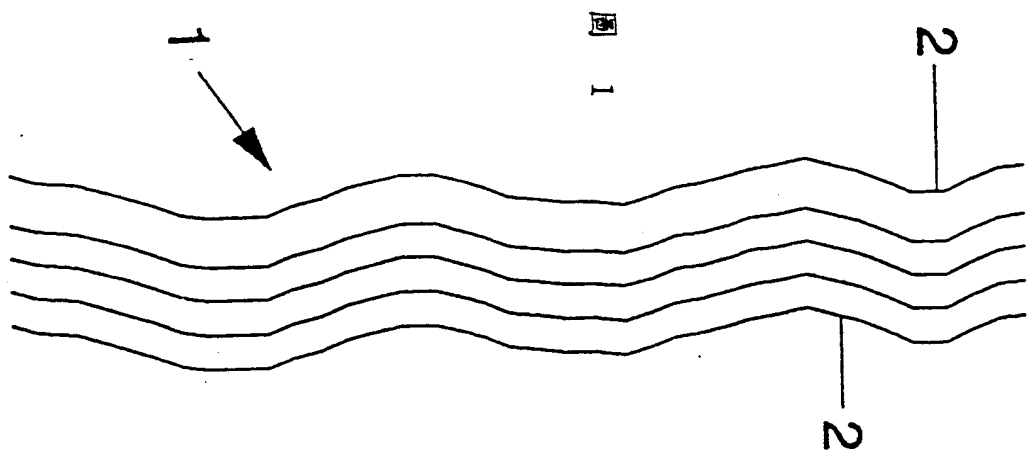


圖 1

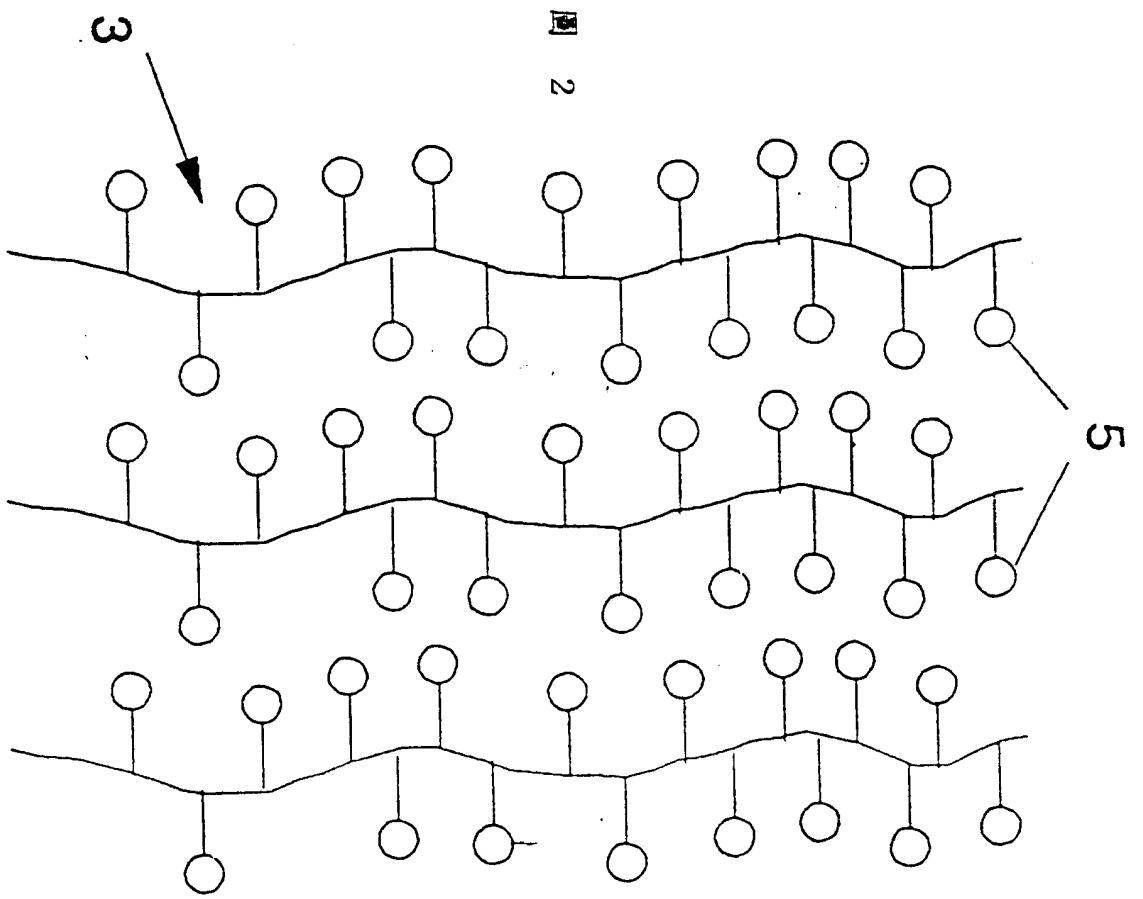
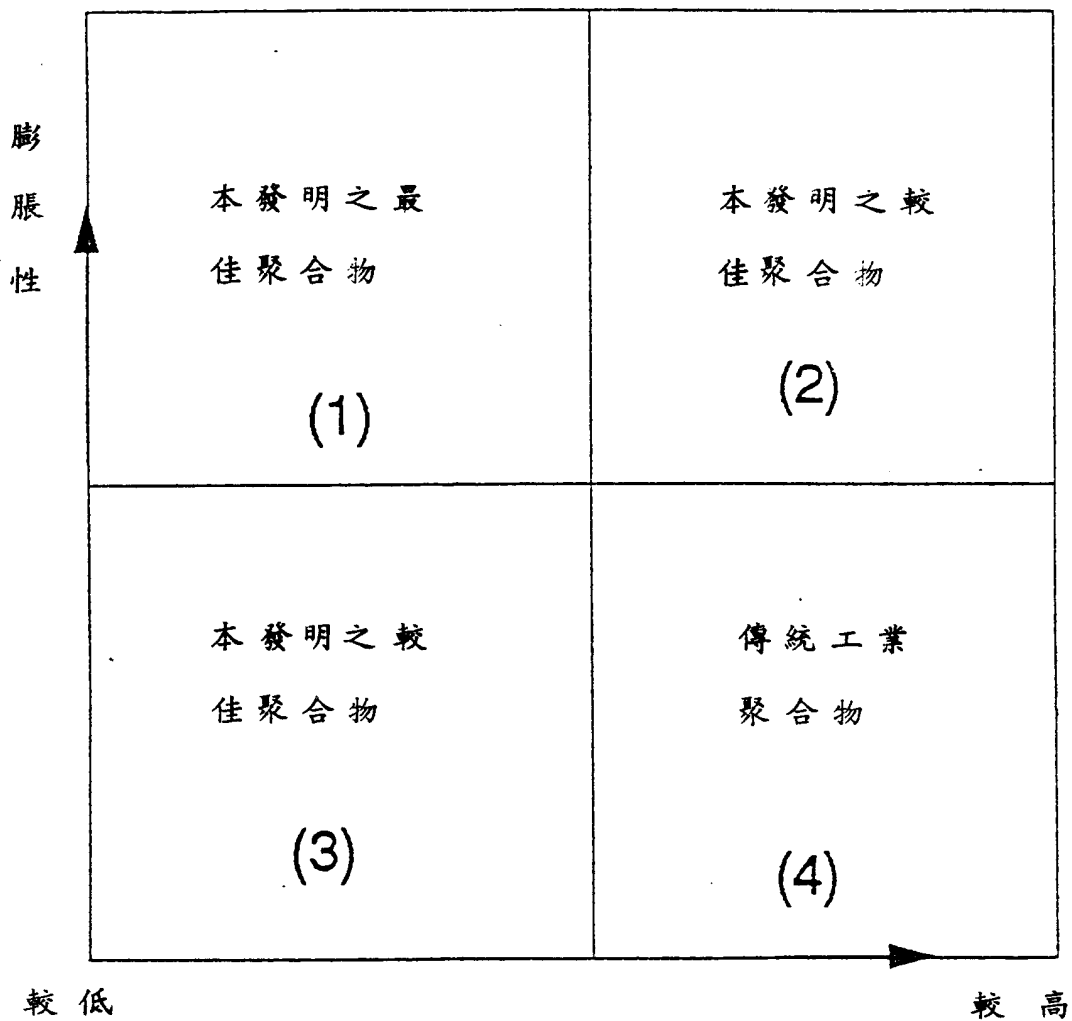


圖 2

圖 3

較高



內聚能密度

六、申請專利範圍

1. 一種能輸送的聚合物 - 流體組合物，其係含

(I) 一項溶解的超臨界或近似超臨界流體，其在 0℃ 與 1 氣壓的正常溫度及壓力之標準情況 (STP) 時係氣體；與

(II) 一項熱塑性或能熱固的聚合物有

(a) 衆多部份有在碳上帶一、二或三個取代的氟及在碳或矽上帶一、二或三個取代的甲基之分子間破裂作用特徵，其中該碳與矽為聚合物主結構骨架之一部份或者直接或間接地共價聯結其上，且共價鍵中各不超過約 12 個共價結合的原子連接於聚合物主結構內之原子；與

(b) 具性質有

(i) 增進膨脹性，

(ii) 降低內聚能密度或

(iii) 兼具 (i) 與 (ii)，

遂使更多流體 (I) 得以溶於其中。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之能輸送的聚合物 - 流體組合物，其中 (II) 係熱塑性聚合物。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之能輸送的聚合物 - 流體組合物，其中 (II) 能熱固化的聚合物。

4. 根據申請專利範圍第 2 項之能輸送的聚合物 - 流體組合物，其中熱塑性聚合物係丙烯型聚合物。

5. 根據申請專利範圍第 3 項之能輸送的聚合物 - 流體組合物，其中能熱固化的聚合物係丙烯型聚合物。

6. 根據申請專利範圍第 2 項之能輸送的聚合物 - 流體組合

六、申請專利範圍

物,其中熱塑性聚合物係乙烯型聚合物。

7. 根據申請專利範圍第3項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中能熱固化的聚合物係乙烯型聚合物。

8. 根據申請專利範圍第1項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)係環氧聚合物。

9. 根據申請專利範圍第1項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)係聚酯。

10. 根據申請專利範圍第1項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)係含矽聚合物。

11. 根據申請專利範圍第1項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)係含氟聚合物。

12. 根據申請專利範圍第1項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)含一、二或三個取代甲基在碳或矽上。

13. 根據申請專利範圍第12項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)含一、二或三個取代甲基在碳上。

14. 根據申請專利範圍第12項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中(II)含一、二或三個取代甲基在矽上。

15. 根據申請專利範圍第11項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中含氟聚合物含氟在碳上之單取代作用。

16. 根據申請專利範圍第11項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中含氟聚合物含氟在碳上之雙取代作用。

17. 根據申請專利範圍第11項之能輸送的聚合物 - 流體組合物,其中含氟聚合物含氟在碳上之三取代作用。

18. 根據申請專利範圍第13項之能輸送的聚合物 - 流體組合物。

六、申請專利範圍

物,其中(II)之碳上含單取代的甲基。

19. 根據申請專利範圍第13項之能輸送的聚合物-流體組合物,其中(II)之碳上含二取代的甲基。

20. 根據申請專利範圍第13項之能輸送的聚合物-流體組合物,其中(II)之碳上含三取代的甲基。

21. 根據申請專利範圍第14項之能輸送的聚合物-流體組合物,其中(II)之碳上含單取代的甲基。

22. 根據申請專利範圍第14項之能輸送的聚合物-流體組合物,其中(II)之碳上含二取代的甲基。

23. 根據申請專利範圍第14項之能輸送的聚合物-流體組合物,其中(II)之碳上含三取代的甲基。

24. 一種製作能輸送的聚合物-流體組合物之方法,其係包括在預定溫度加壓混合

(I) 溶解的超臨界或近似超臨界流體,其在0℃與1氣壓標準條件(STP)之正常溫度及壓力時為氣體;及

(II) 一份熱塑性或能熱固的聚合物有

(a) 衆多部份有在碳上帶一、二或三個取代的氟及在碳或矽上帶一、二或三個取代的甲基之分子間破裂作用特徵,其中該碳與矽為聚合物主結構骨架之一部份或者直接或間接地共價聯結其上,且共價鍵中各不超過約12個共價結合的原子連接於聚合物主結構內之原子;與

(b) 具性質有

(i) 增進膨脹性,

六、申請專利範圍

(ii) 降低內聚能密度或

(iii) 兼具 (i) 與 (ii) ,

(III) 在密閉耐壓容器內直到聚合物內溶解所需量流體而製得均相組合物。

25. 根據申請專利範圍第 24 項之方法,其中達到的壓力及溫度足夠產生一由其中衍生的超臨界或近似超臨界之流體。
26. 根據申請專利範圍第 25 項之方法,其中所選溫度及壓力與氣體先質係與流體的臨界溫度及壓力有關。
27. 根據申請專利範圍第 24 項之方法,其中溶解的流體係二氧化碳。
28. 根據申請專利範圍第 25 項之方法,其中溶解的流體係二氧化碳。
29. 根據申請專利範圍第 1 項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
30. 根據申請專利範圍第 2 項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
31. 根據申請專利範圍第 3 項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
32. 根據申請專利範圍第 4 項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
33. 根據申請專利範圍第 5 項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
34. 根據申請專利範圍第 6 項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。

208714

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

35. 根據申請專利範圍第 7 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
36. 根據申請專利範圍第 8 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
37. 根據申請專利範圍第 9 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
38. 根據申請專利範圍第 10 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
39. 根據申請專利範圍第 11 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
40. 根據申請專利範圍第 12 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
41. 根據申請專利範圍第 13 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
42. 根據申請專利範圍第 14 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
43. 根據申請專利範圍第 15 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
44. 根據申請專利範圍第 16 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
45. 根據申請專利範圍第 17 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。
46. 根據申請專利範圍第 18 項之能運送的聚合物 - 流體組合物, 其中溶解的流體 (I) 係超臨界流體或近似超臨界流體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

208714

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

47. 根據申請專利範圍第19項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)係超臨界流體或近似超臨界流體。
48. 根據申請專利範圍第20項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)係超臨界流體或近似超臨界流體。
49. 根據申請專利範圍第21項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)係超臨界流體或近似超臨界流體。
50. 根據申請專利範圍第22項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)係超臨界流體或近似超臨界流體。
51. 根據申請專利範圍第23項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)係超臨界流體或近似超臨界流體。
52. 根據申請專利範圍第29項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
53. 根據申請專利範圍第30項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
54. 根據申請專利範圍第31項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
55. 根據申請專利範圍第32項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
56. 根據申請專利範圍第33項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
57. 根據申請專利範圍第34項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
58. 根據申請專利範圍第35項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。

六、申請專利範圍

59. 根據申請專利範圍第36項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
60. 根據申請專利範圍第37項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
61. 根據申請專利範圍第38項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
62. 根據申請專利範圍第39項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
63. 根據申請專利範圍第40項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
64. 根據申請專利範圍第41項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
65. 根據申請專利範圍第42項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
66. 根據申請專利範圍第43項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
67. 根據申請專利範圍第44項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
68. 根據申請專利範圍第45項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
69. 根據申請專利範圍第46項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
70. 根據申請專利範圍第47項之能運送的聚合物 - 流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。

208711

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

71. 根據申請專利範圍第48項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
72. 根據申請專利範圍第49項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
73. 根據申請專利範圍第50項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)為二氧化碳。
74. 根據申請專利範圍第51項之能運送的聚合物-流體組合物,其中溶解的流體(I)係超臨界流體或近似超臨界流體。
75. 根據申請專利範圍第1項之能運送的聚合物-流體組合物,其中聚合物(II)在其使用溫度時係固體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線