

公告本

申請日期	Po. 6. 6
案 號	Po 113720
類 別	D05D 1/18

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

559574

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以液態二氧化碳作彎月面塗覆之方法及裝置
	英 文	METHOD AND APPARATUS FOR MENISCUS COATING WITH LIQUID CARBON DIOXIDE
二、發明 人	姓 名	1.魯賓 G. 卡伯尼爾 2.約瑟夫 M. 丹希莫 RUBEN G. CARBONELL JOSEPH M. DESIMONE 3.布瑞安 J. 諾維克 BRIAN J. NOVICK
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國北卡羅萊納州瑞林吉市哥福瑞路6105號 2.美國北卡羅萊納州查波希爾市克里斯特脊路7315號 3.美國北卡羅萊納州瑞林吉市傑卡林路2113號
	姓 名 (名稱)	1.美國北卡羅萊州立大學 NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY 2.美國北卡羅利那大學 UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL
代 表 姓 名	國 籍	均美國
	住、居所 (事務所)	1.美國北卡羅萊納州瑞林吉市哈拉迪郝爾路1號校園郵箱7003 2.美國北卡羅利那州教堂谷市拜紐哈爾路308號校園郵箱4105
	代 表 姓 名	1.大衛 溫木德 2.W. 馬克 克洛威爾 DAVID WINWOOD W. MARK CROWELL

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權美國 2000年06月07日 09/589,557 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀
面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

相關申請案相互參考

本申請案為已承認申請案第09/188,053號(歸檔於1999年11月6日)之部分接續，其揭示內容係全部以引用方式併於本文。

發明範疇

本發明係關於彎月面塗覆方法及裝置，其中藉由使用含塗料組分之二氧化碳液體排除需要使用揮發性有機溶劑攜載或溶解塗料。

發明背景

在"自由彎月面塗覆"下通常集合有三種彎月面塗覆方法：撤離法、排泄法及連續法。很多其它塗覆方法用彎月面在欲經塗覆基材上產生薄膜。此等包括輓塗覆、刮刀塗覆和槽式塗覆。

撤離塗覆(經常稱為浸塗)因其簡單和成本為用於實驗室和工業之最普通自由彎月面技術。連續塗覆因其較高產量而較為理想，但所包括複雜工程常常妨礙其應用。排泄法係基於與撤離法相同之原理，且在空間受到限制具有優勢，因為不需要機械提升機制。例如，參閱C.布令克(Brinker)等人，液體薄膜塗覆(Liquid Film Coating). 673-708[S. 齊斯勒(Kistler)和P.斯克威瑟(Schweizer)編輯, 1997]。

通常，自由彎月面塗覆為一種強溶劑法，且相當多使用環境有害溶劑。因此，需要減少或消除使用如VOCs之溶劑和如CFC、HCFC、HFC或PFC之溶劑和水性之新型自由彎月面塗覆方法及裝置。

五、發明說明(2)

發明概要

本發明一方面提供一種塗覆基材之方法。該方法包括，將基材之表面部分浸入包含至少一種塗料組分(為聚合性前體)之第一組，然後使基材自第一相撤入不同的第二相，以使至少一種塗料組分沉積於表面部分上；隨後使該基材經受足夠條件，以聚合該至少一種塗料組分及形成經聚合塗層。

本發明圖示和以下闡述之說明詳細解釋本發明前述和其它目的及方面。

圖示簡單說明

圖1為用於進行本發明之裝置圖解。

圖2為由本發明方法以自壓力容器每秒1.4磅/平方英寸之平均壓力釋放速率塗覆聚合物之第一玻璃片之剖面分析圖示。取樣以垂直方向跨該片進行。塗覆最大厚度為0.82微米；塗層最低厚度為0.10微米。水平和垂直兩軸均以微米表示。

圖3為圖1描述的同樣玻璃片之剖面分析圖示，其取樣以水平方向跨該片進行。塗層之最大厚度為0.41微米；塗層之最小厚度為0.13微米。水平和垂直二軸均以微米表示。

圖4為由本發明方法以自容器每秒0.89磅/平方英寸之平均壓力釋放速率塗覆聚合物之第二玻璃片之剖面分析圖示。取樣以垂直方向跨該片進行。注意平滑均勻表面，其具有0.14微米之最大厚度和0.13微米之最小厚度。水平和垂直二軸均以微米表示。

五、發明說明 (3)

圖5示意本發明之撤離或浸漬自由彎月面塗覆方法。

圖6示意本發明之槽式自由彎月面塗覆方法。

圖7示意本發明之連續撤離自由彎月面塗覆方法。

圖8示意本發明之連續塗覆方法，其中用刀片或刀當做塗料之計量元件，而不用自由彎月面塗覆方法之滯留線。

圖9顯示根據本發明之方法形成之(聚)甲基丙烯酸甲酯("PMMA")塗層，即用溶劑清洗後PMMA上面的水和PMMA上面的水。

較佳具體實施例詳細說明

現在以有關前述較佳具體實施例(包括各實例)描述本發明。此等具體實施例係用於說明本發明，而未象申請專利範圍界定那樣限制本發明。

可由本發明塗覆之基材包括(但不限於)固體基材、織物基材何纖維基材。所塗覆基材之表面部分可為基材整個表面或其任意區域，如基材一側、基材表面之主要或次要部分等。

固體基材或物件可為多孔性或無孔性，一般用金屬、半導體(如矽晶體)玻璃、陶瓷、石材、複合材料[一般用(如)碳纖維、玻璃纖維、開烏拉(kevlar)纖維等材料形成，且填以(如)環氧樹脂材料]、聚合物(如熱固和熱塑聚合物)(可以任何形式提供，如聚合物薄膜、模製物件等)、木料(如單板和膠合板)、紙料(包括但不限於卡紙板、波紋紙及層合物)等。此等固體基材可採取任何形式，包括電子元件(如電路板)、光學元件(如透鏡)、磁硬盤及照相軟片。多孔材料可

五、發明說明(4)

包括(例如)粉末、納顆粒、粗顆粒、纖維材料、生物分子等。微粒和金屬顆粒亦作為多孔材料包含。多孔材料可以多種形狀存在,如(無限制)球狀和非球狀。關於多孔基材,該基材可充當基質,可根據本發明之方法使塗料組分(包括聚合性前體)置於其上。然後可使聚合物性前體聚合,以使基材和經聚合塗層一起形成完整複合結構。

纖維為尚未形成織物材料之線性材料(具或不具有膠料)、包括天然和成纖維,如羊毛、棉、玻璃及碳纖維。該纖維可以任何形式,如細線、紗線、絲束等。

可由本發明方法塗覆之織物或紡織品包括用天然或合成纖維形成的織造(包括編織)和不織織物或紡織品及其它不織材料(如玻璃墊)。

亦可由本發明之方法塗覆壁紙和地毯(特別為地毯背面),例如對壁紙塗覆抗著色含氟聚合物塗層。

經蒸發載體溶液(二氧化碳與其它壓縮氣體或助溶劑)形成的塗覆厚度依賴所用特定塗層組分、所用基材、製程意圖等,但可在約5或10埃直到1或5毫米或更高變化。因此,本發明提供一種在基材上形成具5或10埃直到500或1,000埃厚度之均勻薄膜或層、具約500或1,000埃直到5,10或100微米厚度之均勻中等厚度膜或層以及具約10,100或200微米直到1或甚至5毫米厚度之均勻厚膜之裝置。通常,塗膜厚度傾向依賴一些因素,如(無限制)濃度、撤離速度及蒸發速率。

可由本發明塗於基材上之塗料組分包括接著劑(如乙烯-乙

五、發明說明 (5)

酸乙酯共聚物)、聚合物(如導電聚合物)、去光澤材料、光學塗料、減反射塗料、潤滑劑、低或高介電材料等。更特定言之，塗料組分可為聚胺甲酸酯、溶膠-凝膠前體、聚醯亞胺、環氧材料、聚酯、聚胺甲酸酯[如(但不限於)二異氰酸基甲苯、二異氰酸基苯基甲烷、1,6-二異氰酸基己烷等]、聚碳酸酯、聚醯胺、聚烯烴、聚苯乙烯、丙烯酸系膠乳環氧樹脂、諾沃萊克(酚醛清漆)樹脂(novolac resins)、瑞索(酚醛)樹脂(resole resins)、聚脲、聚脲-胺甲酸酯、聚糖(如纖維素和澱粉)等。按本發明意圖，"聚合性前體"指任何能夠經歷聚合之組分，包括(但不限於)單體、低聚物和聚合物。對於聚合物，本發明方法允許其聚合到更大程度。聚合性前體如丙烯酸系單體(例如，甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯)，亦可使用多官能小分子。亦可利用能夠化學交聯的多官能單體作為聚合性前體，如(無限制)雙酚A之二環氧甘油醚和二甲基丙烯酸乙二醇酯。用其形成的交聯塗料優勢為，它們能夠顯示耐溶劑性和耐磨性。也可用環氧官能化樹酯、含異氰酸酯之前體、脂類、脂肪酸和類似物作為前體。其它聚合性前體包括(無限制)含氟聚合物[如，全氟聚醚，聚(一氟三氟三氟乙烯)，聚四氟乙烯]、聚酯、矽酮樹脂[如，聚(二甲基矽氧烷)，聚(二甲氧基矽氧烷)，倍半矽氧烷，矽酸烷酯]、胺樹酯(脲甲醛，三吡樹脂)和聚(萘二甲酸乙二醇酯)。可利用以上任何混合物。液體所含的塗料組分量依賴方法特定目的、所需塗層厚度、基材等，但一般

五、發明說明 (6)

自約0.001、0.01或0.1至10、20或40重量%(或更多，特別在下述熔融物情況下)。在一個具體實施例中，第一相中聚合性前體之重量百分比以第一相(如，二氧化碳)重量計可在0至20重量%範圍變化，更佳6重量%可使經聚合塗層化學交聯或物理交聯。

由本發明聚合性前體形成和聚合塗層中所含的聚合物和含聚合物材料及利用此等聚合物之應用很多，且為熟諳此藝者所熟悉。此等包括(無限制)，不飽和或飽和聚酯樹脂(如，線圈塗料、外殼塗料、汽車塗飾漆、重設備塗飾漆、家用器具、輻射體、辦公設備、鋼櫥、工具、農業、建築、自行車架、木材塗飾漆、粉末塗料、墨水黏合劑、電元件及類似)；醇酸(alkyd)聚酯樹脂(例如，建築塗料、海上用品塗料、底漆、木用清漆、空氣/烘箱塗料所用黏著劑、冰箱、汽車面漆及類似)；胺樹脂(如，膠水、浸紙、加熱/酸固化、模製、發泡體、織物、皮革、黏著劑、汽車、冰箱、洗滌機及類似)；酚醛材料(phenolics)(如，層合物、木材上膠(漿)、熔融粉末、絕緣、其它樹脂所用交聯劑、家具拋光、油漆、乾亮漆、染料黏著劑、球點墨、底漆、砂輪、增強樹脂、電子專業應用、油灰膩、抗腐蝕、食品包裝、金屬底漆及類似)；酮醛材料(如，密封化合物，可與其它材料一起使用)；聚異氰酸酯(汽車塗飾漆、飛機、重機械、面漆、塑性塗料、電子設備所用外殼塗飾漆、器具、標誌、壁襯、耐化學品、食品衛生設備、氣候穩定塑料、家具塗飾漆、裝飾塗料、地板材料和牆壁材料浸漬、

五、發明說明(7)

腐蝕保護、工業塗飾漆、線圈塗料、包裝塗料、電線絕緣及類似)；環氧材料(如，表面塗料、電和電子用品、模製化合物、復合物、黏著劑及類似)。可根據本發明形成上述之混合物。在各種具體實施例中，經聚合塗料之益處為，能夠依最終用途提供極佳性能，例如抗腐蝕、結構保護性、不濕性、硬度、抗劃傷、耐溶劑及其它性能。

可在形成經聚合塗層時使用各種交聯劑。例如，可在生成飽和或不飽和聚酯時使用交聯劑，如對甲苯磺酸，亦可使用其它酸性交聯劑[如(無限制)萘磺酸、烷基萘磺酸]、金屬鹽(包括二月桂酸二丁基錫、辛酸鋅)和三級胺。在形成經聚合塗層時，可在第一相中使用額外添加劑。此等添加劑包括(無限制)丙烯酸系或矽酮鏈段(例如，烷氧基矽氧烷和烷氧基聚矽氧烷)、苯乙烯、矽酮、胺甲酸酯、環氧材料及類似物。

可由熟諳此藝者已知的各種場內(如，分批、連續或半連續)或場外熟化技術使基材經過足夠聚合條件步驟。此等技術包括(但不限於)紫外/可見光、雷射、熱、電子束、x射線、微波、紅外(IR)和氧化/還原。可存在或缺少掩模或光刻進行熟化。可在不同處理條件下聚合。較佳溫度範圍係自約0°C至約1500°C，更佳自約25°C至約100°C。

亦可在引發劑存在下(第一相中提供)使聚和性前體熟化，其選擇為熟諳此藝者所熟悉。引發劑之實例包括(無限制)有機過氧化物。可用示範性有機過氧化物包括(例如)氫過氧化枯烯；過氧化甲基-乙基酮；過氧化苯甲醯；過氧化乙醯；

五、發明說明(8)

2,5-二甲基己烷-2,5-二過氧化氫；過苯甲酸第三丁酯；過酞酸第三丁酯；過氧化二枯基；2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧)己烷；2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧)己炔；雙(第三丁基過氧異丙基)苯；過氧化二-第三丁基；1,1-二(第三戊基過氧)環己烷；1,1-二(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷；1,1-二(第三丁基過氧)環己烷；2,2-二(第三-丁基過氧)丁烷；4,4-二(第三丁基過氧)戊酸正丁酯；3,3-二(第三戊基過氧)丁酸乙酯；3,3-二(第三丁基過氧)丁酸乙酯；過新癸酸第三丁酯；過二碳酸二(4-5丁基-環己脂)；過氧化月桂基；2,5-二甲基-2,5-雙(2-乙基-己醯基過氧)己烷；2-乙基過己酸第三戊酯；2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)；2,2'-偶氮雙(2,4-甲基丁腈)；及類似物。亦可使用光引發劑，其選擇為熟諳此藝者所熟悉。光引發劑之實例包括(無限制)安息香(benzoin)醚、苯偶醯二甲基乙縮酮、1-羥基環己基苯基酮、二苯甲酮及甲基噻噸酮(methyl thioxanthone)。較佳引發劑為偶氮雙異丁腈。

可使用不同量引發劑。與聚合性前體相比、引發劑較佳以約0.01至約10莫耳%之量使用。

第一相亦可包括其它組分，其實例闡述於美國專利第6,001,418號[頒予迪賽蒙(Desimone)等人]，其揭示內容全部以引用方式併於本文。其它示範性組分包括(無限制)一種或多種助溶劑及一種或多種載於第一相之化合物。載於第一相中的示範化合物包括(無限制)阻抗劑(如光阻劑、電子阻劑、x射線阻劑)、接著增強劑、減反射塗料及溶膠-凝膠

五、發明說明(9)

前體。阻抗劑(如光阻劑)亦可包含改良光刻性能之添加劑，包括溶解抑制劑、光化發酸劑及類似物。光化發酸劑係為化學放大阻抗工藝存在。該混合物可以任何物理形式存在，可為溶液、分散液和乳液，但該混合物較佳為溶液。在一個具體實施例中，該混合物可包括二氧化碳作為聚合產物之含氟聚合物，描述於美國專利第5,496,901號(頒予迪斯蒙)，其揭示內容全部以引用方式併於本文。

第一相可包含各種聚合性前體聚合時變得包含於經聚合塗層內之組分。換種說法，此等組分存在於經聚合塗層之結構內。此等組分之實例包括(無限制)生物物質，如，蛋白質(抗體、酶等)、肽、胺基酸、核酸、細胞物質、脂類、脂肪酸細菌、病毒等。

可用明確生物物質之實例可包括(無限制)抗-BaP抗體、纖維二糖脫氫酶、 β -葡萄糖苷酶、葡萄糖氧化酶/過氧化氫酶、抗壞血酸氧化酶、膽甾醇氧化酶 + 過氧化氫酶^{1^8 53 + 100}、膽甾醇氧化酶、膽甾醇酯酶、蔗糖轉化酶、肌酸肌酸酶 + 肌胺酸氧化酶 + 過氧化氫酶、肌酸肌酸亞胺水解酶、NADH脫氫酶、醇氧化酶 + 過氧化氫酶、葡糖氧化酶 + 過氧化氫酶、葡糖己糖(磷酸)激酶、 β -內醯胺酶、乳酸脫氫酶、乳酸氧化酶 + 過氧化氫酶、草酸氧化酶、草酸脫羧酶、焦磷酸酶、胰蛋白酶、脂蛋白脂肪酶、尿素酶、尿酸酶、澱粉酶、甜菜鹼、菠蘿蛋白酶、纖維素酶、脂肪酶、木瓜蛋白酶、普若酶(Prolase)、蛋白酶、肌動蛋白、腺苷脫胺酶、瓊脂酶、 β -清蛋白、牛血清、醇脫氫酶、醛縮

五、發明說明 (10)

酶、胺基酸、氧化酶、D-胺基酸氧化酶、L-澱粉酶、 α -澱粉酶、 β -精胺酸酶、天冬醯胺酶、天冬轉胺酶、抗生物素蛋白、碳酸酐酶、羧酐酶A、羧酐酶B、羧酐酶Y、酪蛋白、 α 、過氧化氫酶、纖維素酶、膽甾醇酯酶、膽鹼酯酶、乙醯、膽鹼酯酶、丁醯、胰凝乳蛋白酶、克勞斯瑞培因(Clostripain)、膠原、膠原酶、伴刀豆球蛋白A、肌酸激酶、脫氧核糖核酸酶I、脫氧核糖核酸酶II、脫氧核糖核酸、DNA連接酶、T4 DNA聚合酶I、DNA聚合酶、葡聚糖酶(右旋糖酐酶)、硫辛醯胺脫氫酶(黃遞酶)、彈性(蛋白)酶、彈性蛋白、半乳糖氧化酶、半乳糖苷酶、 β -葡糖氧化酶、葡糖-6-磷酸脫氫酶、葡糖苷酶、 β 、葡糖苷酸酶、 β 、谷胺酸脫羧酶、甘油醛-3-磷酸脫氫酶、甘油脫氫酶、甘油激酶、血紅蛋白、己糖(磷酸)激酶、組蛋白、透明質酸、透明質酸酶、羥甾類脫氫酶、乳糖脫氫酶、乳糖脫氫酶、L-乳酸過氧化酶(L-Lactoperoxidase)、亮胺酸胺酐酶、脂肪酶、蟲熒光素酶、溶菌酶、蘋果酸脫氫酶、麥芽糖酶、黏蛋白、NAD酶、神經胺酸酶、硝酸還原酶、核酸酶、微球菌、核酸酶、S1、卵白蛋白、草酸脫羧酶、木瓜蛋白酶、果膠酶、胃蛋白酶、過氧化酶、酸性磷酸(酯)酶、鹼性磷酸(酯)酶、磷酸二酯酶I、磷酸二酯酶II、磷酸烯醇丙酮酸羧化酶、磷酸葡糖變位酶、磷酯酶A2、磷脂酶C、原(血)漿胺氧化酶、美州商陸抗病毒毒素、多核苷酸激酶、T4、多酚氧化酶、蛋白酶、S. 金魚草(S. aureus)、蛋白酶K、丙酮酸激酶、逆轉錄酶核糖核酸酶、核糖核酸酶T1、核糖核

五、發明說明 (11)

酸、RNA聚合酶、RNA聚合酶、T7、過氧化物歧化酶、胰蛋白酶、胰蛋白酶抑制劑、酪胺酸脫羧酶、尿素酶、尿酸酶、黃嘌呤氧化酶、AatII、AccI、AccIII、Acc 65 I、AccB7 I、Age I Alu I、Alw 26 I、Alw44 I Apa I、Ava I、Ava II、Ba1 I、BamH I、Ban I、Ban II、Bbu I、Bcl I、Bgl I、Bgl II、BsaMI、BsaO I Bsp1286 I、BsrBR I、BsrS I、BssH II、Bst71 I Bst98 I、BstE II、BstO I、BstX I、BstZ I、Bsu36 I、Cfo I Cla I Csp I Csp45 I、Del I Dpn I Dra I、EclHK I、Eco47 III Eco52 I、E72 I EcoICR I、EcoR I EcoR V、Fok I 4-Core(商標)緩沖包、Hae II、Hae III、Hha I Hinc II、Hind III、Hinf I Hpa I、Hpa II、Hsp92 I、Hsp92 II、Kpn I、Mbo I、Mbo II、Mlu I、Msp I MspAl I、Nae I、Nar I、Nci I、Nco I、Nde I、Nde II、NgoM I、Nhe I、Not I、Nru I、Nsi I、Ppo I(基因內區編碼的核酸內切酶)Pst I Pvu I Pvu II、Rsa I、Sac I、Sac II、Sal I、Sau3A I、Sau96 I、Sca I、Sfi I、Sgf I、Sin I、Sma I、SnaB I Spe I Sph I、Ssp I、Sty I、Vsp I、Xba I、Xho I、Xho II、Xma I、Xmn I、Pfu DNA聚合酶、Tf1 DNA聚合酶、Tf1 DNA聚合酶微型包(Mini Kits)、Tli DNA聚合酶Tth DNA聚合酶、DNA聚合酶、DNA聚合酶I、克蘭諾(Klenow)片段、負核酸外切酶、DNA聚合酶I、DNA聚合酶I大(克蘭諾)片段、DNA聚合酶I大(克蘭諾)片段微型包、T4 DNA聚合酶、SP6 RNA聚合酶、T3 RNA聚合酶、T7 RNA聚合酶、逆轉錄酶、T4 DNA連接酶、T4

五、發明說明(12)

RNA連接酶、T4多核苷酸激酶、核酸外切酶III、綠豆核酸酶、核糖核酸酶H、核糖核酸酶ONETM核糖核酸酶、RQ1核糖核酸酶、S1核酸酶、鹼性磷酸(酯)酶、瓊脂消化酶、氯霉素乙酰基轉移酶、RecA蛋白質、硫氧還蛋白、大腸埃希桿菌、重組拓撲異構酶I、核糖核酸酶抑制劑、YTS 109.8.1.1、YTS 111.4.2、YTS 148.3.2.1、YTS 154.7.7.10、YBM 29.2.1、YCTLD 45.1、YCTLD 160.101、YSM 46.7、YTS 121.5.2、YTS 166.2.16、YTS 191.1.2、YTS 177.9.6.1、YTA 3.1.2、YTS 169.4.2.1、YTS 105.18.10、YTS 156.7.7、YBM 15.1.6、YBM 6.1.10、YTS 213.1.1、YMSM 636.4、YBM 42.2.2、YW 62.3.20、YTS 165.1、YW 13.1.1、YBM 10.14.2、YBM 5.10.4、YTA 74.4.4、YTA 94.8.10、YLAG 77.5、YKIX 302.9.3、YKIX 322.3.2、YCATE 55.9.1、YKIX 490.6.4、YKIX 337.8.7、YKIX 716.13.2、YKIX 753.22.2、YKIX 739.46、YKIX 337.217、YKIX 334.2.4、YNB 46.1.8、YTH 30.15、YTC 182.20、YTC 141.1 HL、YTH 81.5、YFC 120.5、YFC 118.33、YTH 906.9 HL、YTH 913.12、YTH 24.5、YTH 80.103、YTH 66.9、YTH 34.5、YTH 53.1、YTH 71.3、YTH 8.18、YTH 862.2、L或R-鳥胺酸、L或R-精胺酸、L或R-L或Rysine(賴胺酸)、L或R-組胺酸、L或R-天冬胺酸、L或R-蘇胺酸、L或R-絲胺酸、L或R-GL或Rutamic acid(谷胺酸)、L或R-ProL或Rine(脯胺酸)、L或R-色胺酸、L或R-

五、發明說明 (13)

AL 或 Ranine(丙胺酸)、L 或 R-胱胺酸、L 或 R-GL 或 Rycine(甘胺酸)、L 或 R-VaL 或 Rine(纈胺酸)、L 或 R-甲硫胺酸、L 或 R-IsoL 或 Reucine(異亮胺酸)、L 或 R-酪胺酸、L 或 R-PhenyL 或 Ranine(苯丙胺酸)、L 或 R-卡尼汀(Carnitine)、L 或 R-半胱胺酸以及 R-NorL 或 Reucine(正亮胺酸)。

亦可使用上述之混合物。含生物物質之經聚合塗層優勢為，此等結構可起生物傳感器作用，即，可用表面檢測血漿血清和其它生物流體中代謝產物和藥物之濃度。

二氧化碳液體或超臨界流體可以任何適用形式，如溶液或雜相系統(例如，膠體、分散液、乳液等)。液態系統對此等溶液或雜相系統較佳。液體可為塗料組分之熔融物(例如，聚合物，如碳酸酯)，即經加熱熔融該組分，然後加入液體或超臨界二氧化碳減小黏度溶脹。超臨界流體較佳與此等熔融物一起使用。當用於在液體中形成溶膠-凝膠膜時，液體可包含遍及整個膠體分散液("溶膠")分佈的巨大聚集體或分子("凝膠")。

二氧化碳在標準壓力和溫度為氣體。因此，本發明自由彎月面塗覆方法的一個特徵為，二氧化碳系統作為液體提供到基材。這是必要的，因為液體必需在基材上擴展，揮發性組分必須自基材蒸發才能留下非揮發性成膜材料。在二氧化碳作溶劑時，自基材除去欲移除之化合物亦有必要防止二氧化碳蒸發太快。

在一個具體實例中，二氧化碳液體由二氧化碳和作為塗

五、發明說明 (14)

料組分的含氟聚合物(氟代丙烯酸酯聚合物更佳)組成，以便用含氟聚合物或氟代丙烯酸酯聚合物塗覆基材。作為聚合產物揭示的此等混合物之實例描述於美國專利第5,496,901號(頒予迪斯蒙)，其揭示全部以參考方式併於本文。

在另一個具體實施例中，二氧化碳液體由二氧化碳和二氧化碳不溶聚合物組成，該聚合物作為塗料組分分散於二氧化碳形成雜相混合物(如膠體)，分散由應用剪切力(如用攪拌器攪拌)或加入界面活性劑進行，如美國專利第5,312,882號或第5,676,705號所揭示者，其揭示內容全部以參考方式併於本文。此技術能夠使基材用二氧化碳不溶聚合物塗覆。

在另一具體實施例中，第一相為包含上述液體或超臨界二氧化碳或以之溶脹的聚合物液態熔融物。因此，該第一相可為雜相或均相。對於不溶於二氧化碳但能夠用二氧化碳溶脹減少聚合物黏度之聚合物，該具體實施例特別有用。在此具體實施例中，第二相可為氣體或超臨界二氧化碳。

二氧化碳液體可包含黏度修飾劑(如締合聚合物)，以增加其黏度及改變表面塗覆厚度。可以增加二氧化碳液體黏度(至高約500或1000厘泊)之足夠量包含黏度修飾劑。

二氧化碳液體可包含界面張力修飾劑(如，界面活性劑)，以增加或減少界面張力(至高約正或負5達因/厘米)。用作此等界面張力修飾劑之界面活性劑應包含親CO₂基團和疏CO₂基團，且為技藝上所熟悉。例如，參閱美國專利第

五、發明說明 (15)

5,312,882號(頒予迪斯蒙等人)；美國專利第5,683,977號[頒予朱瑞勒(Jureller)等人]，其揭示內容全部以參考方式併於本文。

二氧化碳液體可包含比二氧化碳蒸發更慢的助溶劑[例如，醇、酮、(如環戊酮)、乙酸丁酯、二甲苯]。可將以此二氧化碳塗覆之基材自壓力容器移出，並在乾燥烘箱中乾燥。

塗覆方法之特殊細節依賴所用特定裝置。一般將此方法作為自由彎月面塗覆方法實現，如浸塗或撤離塗覆方法、槽塗法或排泄法。該方法可分為分批或連續方法。在自由彎月面塗覆方法中，一般使基材自液體撤入氣體環境，將黏性邊界層(在基材自由表面分成兩個部分)中的液體帶離。此兩部分之間為分界線，稱為滯留線。接近基材之液體部分在基材進一步自液體撤離時，在基材上形成最終薄膜，滯留線外側之液體部分由重力返回浴液。滯留線與計量元件(如刀片、刀或輓)相類似。因此，本發明可利用使用計量元件之方法，而不用滯留線，如下討論。在自由彎月面方法中，一般將基材以均勻速率自第一相撤到第二相(一般為實質垂直方向)，以形成均勻彎月面，並沿欲塗覆表面部分在基材上形成第一相材料之均勻薄膜。隨後，乾燥或除去第一相材料之溶劑部分，使塗料組分作為均勻薄膜沉積於基材表面部分上。或，乾燥或除去第一相之溶劑部分，形成起泡塗層，在塗層內留下連續或不連續微孔。這可由快速釋放壓力或升溫實現。

五、發明說明 (16)

以排泄作為撤離手段的本發明裝置之第一具體實施例顯示於圖1中。以下實例1詳細討論該圖。使用排泄方法時，該裝置可包括泵輸系統，連同排泄管線一起更精確控制排泄速率。

用於進行本發明的撤離或浸塗裝置在圖5中示意。容器50包含第一相液體或超臨界流體51(包括二氧化碳塗料組分)。在容器被填充時，基材52由夾53保持在溶液中。一旦將容器填充，即由牢固到容器上部且連到夾之電或機械脫離裝置將基材自溶液撤出，沿欲塗覆之表面部分形成彎月面55。

槽塗裝置顯示於圖6中。可將槽塗認作本發明連續撤離塗覆的一種類型。供料噴嘴充當容納液體或超臨界流體第一相51a(包括二氧化碳和塗料組分)之容器50a。基材52a由夾53a或其它運載裝置(桌、輸送帶、線軸裝配等)保持其欲經塗覆表面部分與液體相鄰。基材由電或機械牽拉裝置拉過液體或超臨界流體51a，沿欲塗覆之表面部分形成彎月面55a。

用於進行本發明的連續撤離或浸塗裝置顯示於圖7中。與圖5一樣，容器50b容納包含二氧化碳和塗料組分之液體或超臨界流體51b(充當第一相)。基材52b由輸送裝置保持在溶液中，輸送部件包括置於溶液液的滾軸54b。基材由輸送裝置連續自溶液撤離，沿欲塗覆表面部分形成彎月面55b。

在前述圖5-7之裝置中，可隨需要結合供料容器、供料和排泄管線、加熱器、壓力泵、致冷盤管、溫度和壓力轉換

五、發明說明 (17)

器、控制裝置、攪拌裝置及類似者，以控制第二相氣壓和第一相條件。

圖8之連續塗覆裝置60利用計量元件61，圖示為刀或刀片，但亦可為滾軸或任何其它適用計量元件。基材62連續自供應捲軸或線軸63移到接收捲軸或線軸64(一起充當基材供應裝置)。可使用任何其它基材供應裝置，如輸送機裝配、桌與監控元件及類似。高壓二氧化碳容器66將二氧化碳經管線67供到高壓塗料容器68，二氧化碳和塗料組分即在其中混合。塗料容器中可包括葉輪或其它混合裝置，亦可將塗料組分和其它成分所用供應管線包入塗料容器中。連接塗料容器之供料管線69將第一相供應到基材，並由計量元件61控制塗覆厚度。根據第一相為液體或超臨界流體，可在壓力容器之內或之外進行該製程，提供減壓室或擋板，提供空氣屏或類似物等。

構造該裝置一般應使基材自第一相撤入，包含(或基本上組成由)大於大氣壓力的二氧化碳氣氛。該氣氛可包含或進一步包含惰性氣體(如氮氣)。該氣氛可包含10至10,000磅/平方英寸壓力二氧化碳。其中進行塗覆的容器溫度和/或壓力控制較佳在該第一相和第二相之間提供保持二氧化碳差分壓/約10和400毫米汞柱間之氣壓。

對於固體物件，如金屬，石料、陶瓷、半導體件及類似物，可使用分批或連續撤離塗覆、排泄塗覆或利用計量元件的連續塗覆(圖8)。

對於纖維，則較佳使用連續浸塗。特佳將纖維作為纖維

五、發明說明 (18)

材料線軸提供，然後可將其展開進入第一相，連續撤入第二相，並隨後連續重捲，供以後使用。

對於織物、紙和木質基材，較佳使用連續浸塗或結合計量元件之連續塗覆。特佳將織物作為未修飾織物材料捲提供，然後可連續展開進入第一相，連續撤入第二相，隨後連續重捲，以用於後續修飾。可用類似方法處理壁紙或地毯。

雖然本發明用二氧化碳(為最佳)作液體描述，但可用在標準溫度和壓力(STP)為氣體而在增壓(即，超大氣壓)壓力為液體或超臨界流體之材料混合或代替流體中的二氧化碳液體。該液體在排放或釋放時較佳對大氣無害，且對人類、動物合植物沒有毒性。其它此類流體包括CO₂、在STP為氣體的氫氟烴(HFCs)和全氟烴(如，全氟丙烷和全氟環丁烷)、在STP為氣體的烴、多原子氣體、稀有氣體及其混合物。所用多原子氣體包括SF₆、NH₃、N₂O和CO。最佳反應流體包括CO₂、HFCs、全氟烴及其混合物。所用HFCs之實例包括已知對很多小有機化合物為良好溶劑者，尤其為包含1至5個碳原子之HFCs。明確實例包括1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、三氟甲烷及1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。亦可用兩種或多種前述之相容混合物作為流體。CO₂為最佳，在利用混合物之場合，混合物較佳包含至少約40或60% CO₂。

以下非限制實例對本發明作更詳細解釋。

五、發明說明 (19)

實例1

塗覆裝置及製備

本實驗系列之目的為確定是否能夠用二氧化碳作為自由彎月面塗覆溶劑。所用裝置顯示於圖1中。該裝置10包括上部高壓室11和下部高壓室12。管道為1/16英寸不銹鋼管道。磁性攪拌器13與置入下部室的攪拌棒結合使用。該裝置由支撐架20和可調節支座21支撐。基材由牢固到夾(clamp)的夾盤(chuck)保持在適當位置，且夾係連接至室內部。可包括壓力傳感器22和溫度傳感器，且亦由1/16英寸不銹鋼管道24，24a，24b，25連到各室(如短劃線所示)。

可使二氧化碳由二氧化碳泵(未顯示)通過管線30，30a，30b及閥6和7填充各室。流體可自上部高壓室(基材室)11沿排泄管線31通過閥1排泄到底部高壓室(溶液室)12。在相反情況下，可使流體自溶液室12通過管線32閥2排泄到基材室11。液體放空時，可通過管線33和閥3放空室11。

壓力轉換器自森索泰克公司(Sensotec)獲得-型號#060-3147-01；溫度控制器自歐米伽公司(Omega)獲得-CN76000。閥1，2和3自高壓設備公司獲得(High Pressure Equipment Company)-型號# 15-11AF1。閥6/7和閥4/5自高壓設備公司獲得-型號# 15-15AF1。磁性攪拌器自LTE科技公司獲得(LTE Scientific)-產品目錄號#333-0160-0。二氧化碳源泵自依斯科公司獲得(Isco) - 260D注射泵和D系列控制器。二氧化碳氣體自國家特殊氣體公司獲

五、發明說明 (20)

得(National Specialty Gases)，基材(玻璃片)自VWR科學製品公司獲得(VWR Scientific Products)目錄號#48311-720。

使用時，將溶液裝置用熱水清洗，然後用丙酮徹底擦洗。擦洗後，用丙酮噴灑該室，並使之乾燥。淨化後，將該室用二氧化碳填加到900磅/平方英寸及清洗。清洗後，將該室加到1800磅/平方英寸壓力，並保持過夜，以溶解污染物。密封所有漏隙後，將系統清洗至氣氛條件。

用溫水清洗7塊玻璃片，用擦具擦乾。然後用丙酮清洗各片，同樣用擦具擦乾。最後用丙酮噴洗各片。清洗後，將片放在潔淨稱量船內，以使它們懸浮在表面上，並於室溫保持。

將裝置放入致冷機，直到使用為止，然後取出。用丙酮噴洗玻璃片，放入基材室內。稱取四個單獨聚[甲基丙烯酸1,1-二氫全氟辛酯](聚FOMA)試樣，用試樣(總重0.6047克)(以提供2重量%溶液)和機械攪拌器填配溶液室，將裝置返回到 $T=5.8^{\circ}\text{C}$ 製冷機。將該裝置自製冷機取出，溶液室填加到400磅/平方英寸表壓，然後抽空，以免損失聚合物。如此進行兩次。將基材室填充到2000磅/平方英寸表壓，抽空以清洗該裝置，再抽空清洗裝置和片，並將溶液室加到619磅/平方英寸表壓。然後用液態二氧化碳以720磅/平方英寸表壓加至溶液室上部入口，將裝置放回 $T=16.1^{\circ}\text{C}$ 製冷機。接通磁性攪拌器，將溶液保持過夜，以使聚合物溶解。用同樣溶液進行下述3個試驗。

五、發明說明 (21)

實例2

每秒1.4磅/平方英寸壓力釋放速率

將製冷機中裝置以 9.1°C 溫度和611磅/平方英寸表壓壓力用澄清 CO_2 和聚合物溶液填充。自製冷機取出裝置，倒置使液體泄到基材室。約2分鐘後關閉閥門，將裝置直立。將裝置放回製冷機，關閉壓力轉換器，並使系統穩定。一旦溶液頂部沒有波紋，即由開啓閥1和2開始排泄。1分6秒後，關閉排泄閥，將基材室孤立。打開上部室轉換器，以每秒1.4磅/平方英寸緩慢速率抽空。自該裝置移出玻璃片，將所有閥門關閉。檢測玻璃上的聚合物薄膜，如圖2和圖3所示。

實例3

每秒0.89磅/平方英寸壓力釋放速率

本實例基本上用與上述實例2相同之方法進行，且裝置中溶液與實例2所用相同。將各室平衡在 10.4°C 溫度和606磅/平方英寸壓力。溶液顯得渾濁，在開始排泄前使之變得澄清和穩定。經1分20秒進行排泄。關閉排泄閥後，使基材室孤立，以每秒0.89磅/平方英寸速率抽空。將玻璃片自該室移出。檢測玻璃片上的聚合物薄膜，如圖4所示。再次使用該聚合物溶液未得到塗覆片，明顯因為此等試驗所用溶液被稀釋。

實例4

塗覆及聚合甲基丙烯酸甲酯(MMA)

根據本發明將甲基丙烯酸甲酯(MMA)塗於基材上，並場

五、發明說明 (22)

內使之聚合。本實例用860磅/平方英寸壓力二氧化碳周溫進行。用與單體量相比為2.5莫耳%之偶氮雙異丁腈(AIBN)作為引發劑。使6重量% MMA(與二氧化碳重量相比)聚合，所得(聚)甲基丙烯酸具有約180埃厚度。

前述為本發明之說明，不應作為限制約束本發明。因此，本發明由以下申請專利範圍及其所包含等價意義界定。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 以液態二氧化碳作彎月面塗覆之方法及裝置)

一種塗覆基材之方法，其包括將基材之表面部分浸入含二氧化碳和塗料組分(包括聚合前體)之第一相；然後使基材自第一相撤離進入第二相，以使塗料組分沉積於表面部分上；接著使基材經受足夠條件，以聚合該聚合性前體及生成經聚合塗層。

英文發明摘要（發明之名稱： METHOD AND APPARATUS FOR MENISCUS COATING WITH LIQUID CARBON DIOXIDE)

A method of coating a substrate comprises immersing a surface portion of a substrate in a first phase comprising carbon dioxide and a coating component comprising a polymeric precursor; then withdrawing the substrate from the first phase into a distinct second phase so that the coating component is deposited on the surface portion; and then subjecting the substrate to conditions sufficient to polymerize the polymeric precursor and form a polymerized coating.

六、申請專利範圍

1. 一種塗覆基材之方法，其包括：
將基材之表面部分浸入包含至少一種聚合性前體之第一相；接著
使該基材自該第一相撤離進入不同的第二相，以使該至少一種聚合性前體沉積於該表面部分上；然後
使該基材經受足夠條件，以聚合該至少一種聚合性前體及形成經聚合塗層。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一相為液體或超臨界流體。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第二相為氣體。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一相為均相性。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一相為雜相性。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該基團為固態物件。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種聚合性前體係選自由丙烯酸系單體、多官能小分子、多官能單體、含異氰酸酯之前體、脂類、脂肪酸及其混合物組成之群。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該至少一種聚合性前體為甲基丙烯酸甲酯。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經受步驟係場內進行。

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經受步驟係場外進行。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一相進一步包括生物物質，且其中該生物物質係存在於該經聚合塗層內。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該生物物質係選自由蛋白質、肽、胺基酸、核酸、細胞物質、脂類、脂肪酸、細菌、病毒及其混合物質所組成之群。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包括多孔性材料、且其中該基材和該經聚合塗層係以整合複合結構形式存在。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該多孔性材料係選自由填料、粉末、纖維、微粒、金屬顆粒及其混合物所組成之群。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一相進一步包括黏度修飾劑。
16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第一相進一步包括界面張力修飾劑。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該撤離步驟係藉由使該基材自第一相撤離進入包含大於大氣壓的二氧化碳之氣氛進行。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該撤離步驟係藉由使該基材自該第一相撤離進入包含10至10,000磅/平方英寸壓力二氧化碳之氣氛進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該撤離步驟係藉由使該基材自第一相撤離進入包含二氧化碳之氣氛進行，該方法進一步包括以下步驟：

在該第一相和該氣氛之間保持約10和400毫米汞柱間的二氧化碳差分壓。

20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經聚合塗層包括至少一種選自由丙烯酸酯聚合物、環氧材料、聚異氰酸酯、聚胺甲酸酯、溶膠-凝膠前體、聚醯亞胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚烯烴、聚苯乙烯、丙烯酸系膠乳環氧樹脂、諾沃萊克樹脂、瑞索樹脂、聚脲、聚脲胺甲酸酯、聚糖、含氟聚合物、矽酮樹脂、胺樹脂、聚(萘二甲酸乙二醇酯)及其混合物組成之群之聚合物。

21. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該經受步驟係在引發劑存在下進行。

22. 一種塗覆基材之方法，其包括：

將基材之表面部分浸入包含液體或超臨界二氧化碳和至少一種聚合性前體之第一相；接著

使該基材自該第一相撤離進入不同的氣態第二相，以使該至少一種聚合性前體沉積於該表面部分上；然後

使該基材經受足夠條件，以聚合該至少一個聚合性前體及形成經聚合塗層。

23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該第一相為均相性。

24. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該第一相為雜相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 性。
25. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該基材為固態物件。
 26. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該至少一種聚合性前體係選自由丙烯酸系單體、多官能小分子、多官能單體、含異氰酸酯之前體、脂類、脂肪酸及其混合物所組成之群。
 27. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該至少一種聚合性前體為甲基丙烯酸甲酯。
 28. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該經受步驟係場內進行。
 29. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該經受步驟係場外進行。
 30. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該第一相進一步包括生物物質，且其中該生物物質係存在於該經聚合塗層內。
 31. 根據申請專利範圍第30項之方法，其中該生物物質係選自由蛋白質、肽、胺基酸、核酸、細胞物質、脂類、脂肪酸、細菌、病毒及其混合物所組成之群。
 32. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該基材包括多孔性材料、且其中該基材和該經聚合塗層係以整合複合結構形式存在。
 33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該多孔性材料係選自由填料、粉末、纖維、微粒、金屬顆粒及其混合材

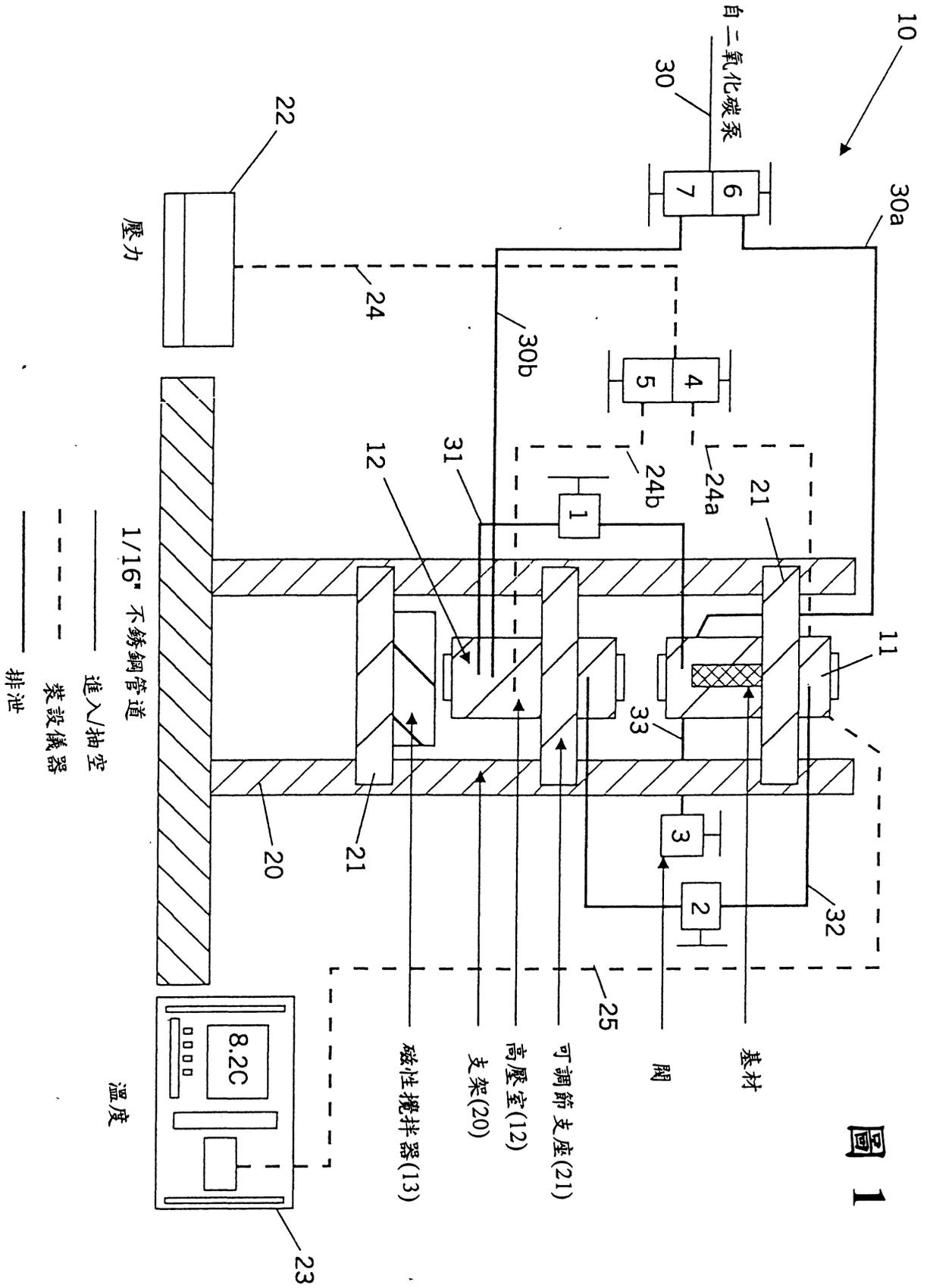
六、申請專利範圍

料所組成之群。

34. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該第一相進一步包括黏度修飾劑。
35. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該第一相進一步包括界面張力修飾劑。
36. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該撤離步驟係藉由使該基材自該第一相撤離進入包含大氣壓二氧化碳之氣氛進行。
37. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該撤離步驟係藉由使該基材自該第一相撤離進入包含10至10,000磅/平方英寸壓力二氧化碳之氣氛進行。
38. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該撤離步驟係藉由使該基材自該第一相撤離進入包含二氧化碳之氣氛進行，該方法進一步包括以下步驟：
在該第一相和該氣氛之間保持約10和400毫米汞柱間的二氧化碳差分壓。
39. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該經聚合塗層包括至少一種選自由丙烯酸酯聚合物、環氧材料、聚異氰酸酯、聚胺甲酸酯、溶膠-凝膠前體、聚醯亞胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚烯烴、聚苯乙烯、丙烯酸系膠乳環氧樹脂、諾沃萊克樹脂、瑞索樹脂、聚脲、聚脲胺甲酸酯、聚糖、含氟聚合物、矽酮樹脂、胺樹脂、聚(萘二甲酸乙二醇酯)及其混合物所組成之群。
40. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該經受步驟係在引發劑存在下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線



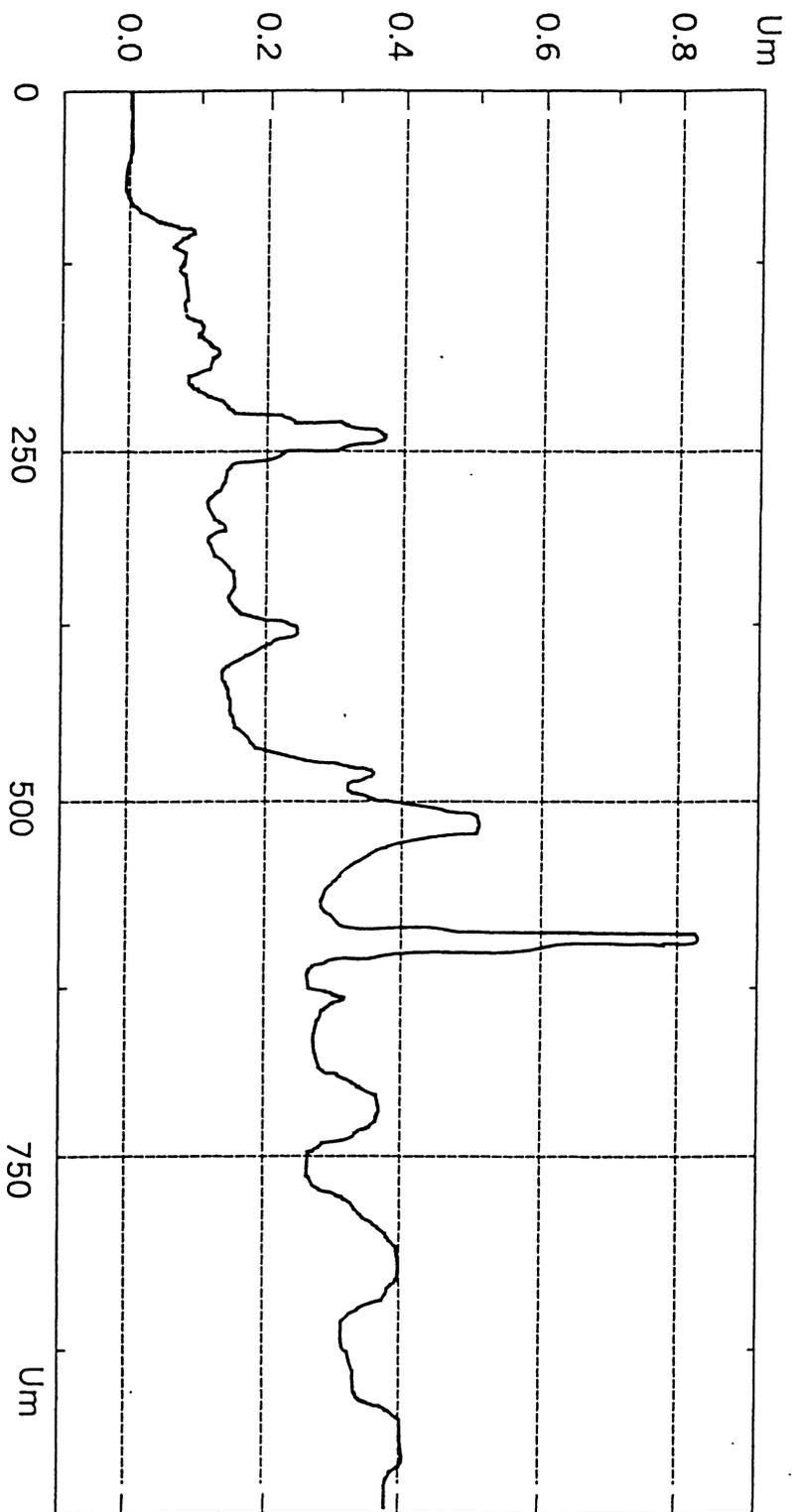


圖 2

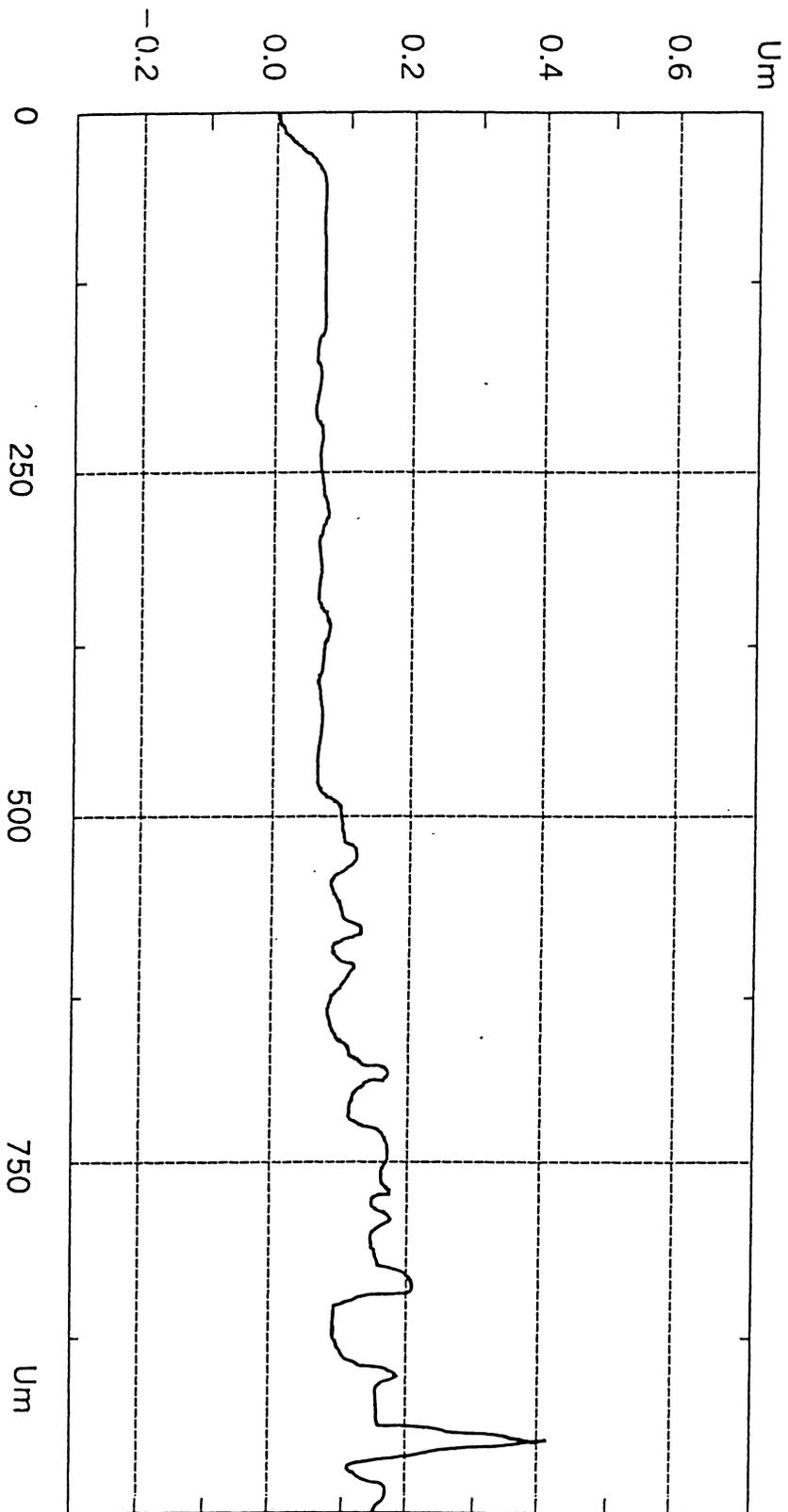


圖 3

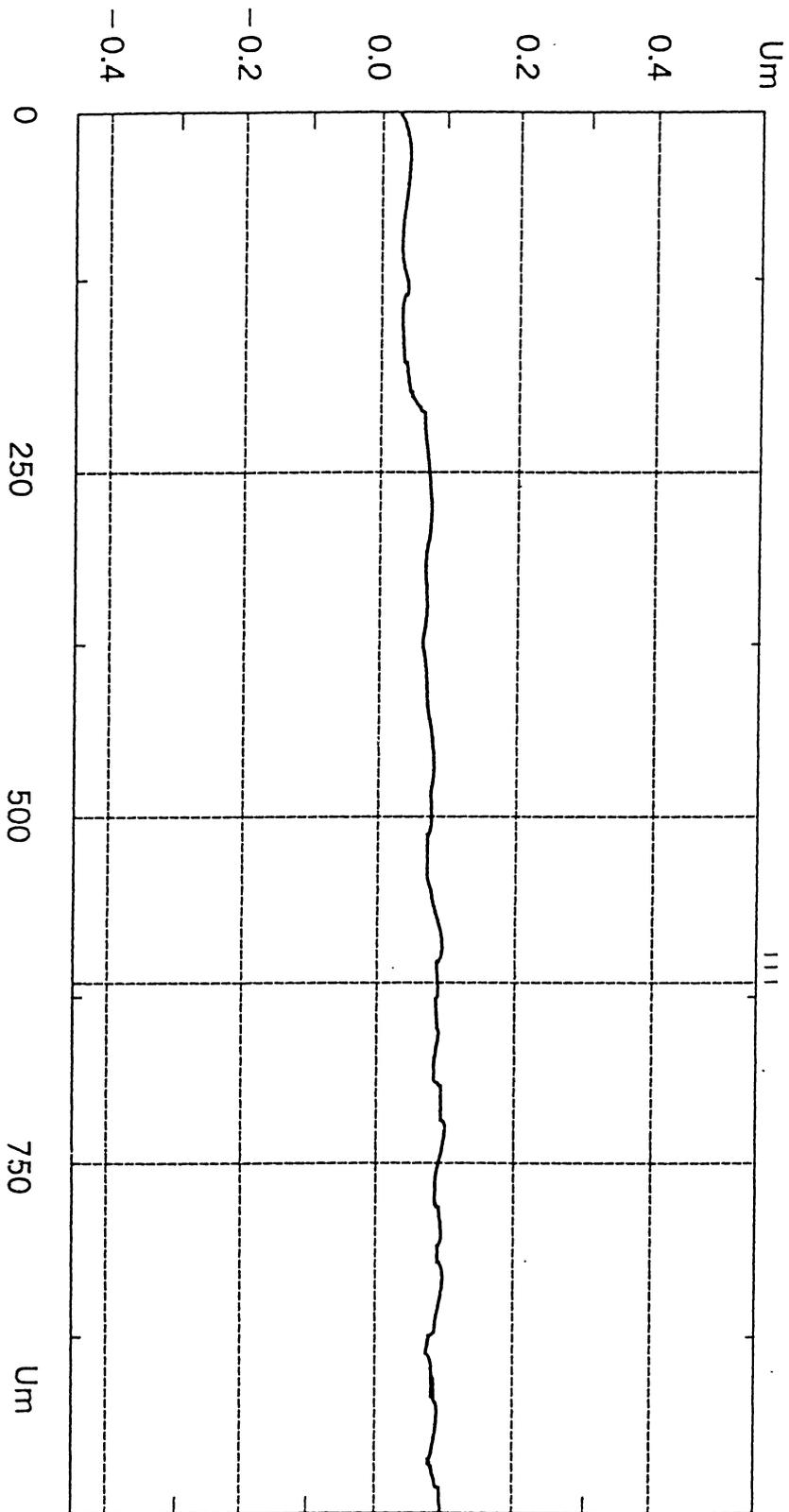


圖 4

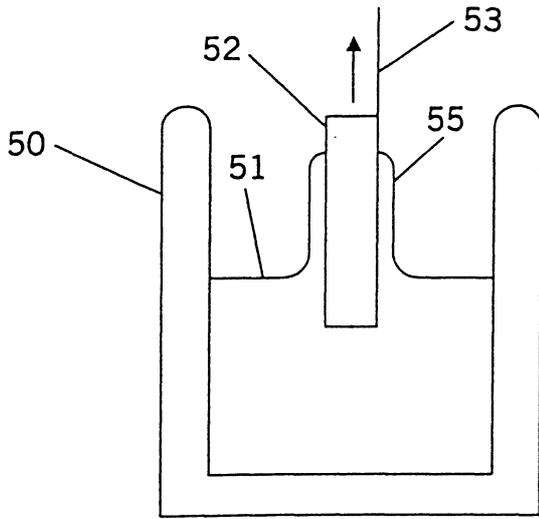


圖 5

圖 6

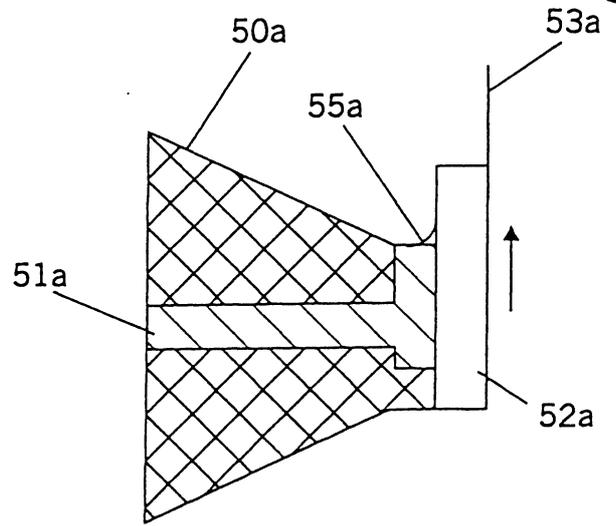
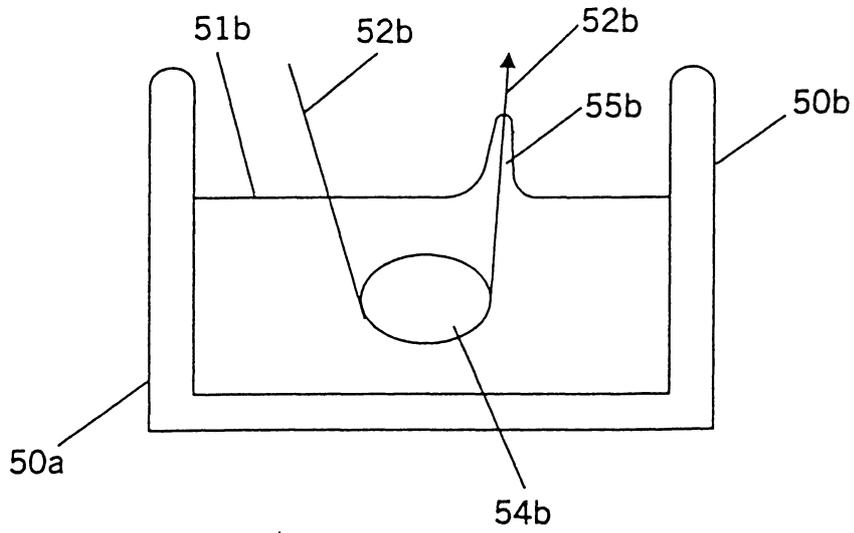


圖 7



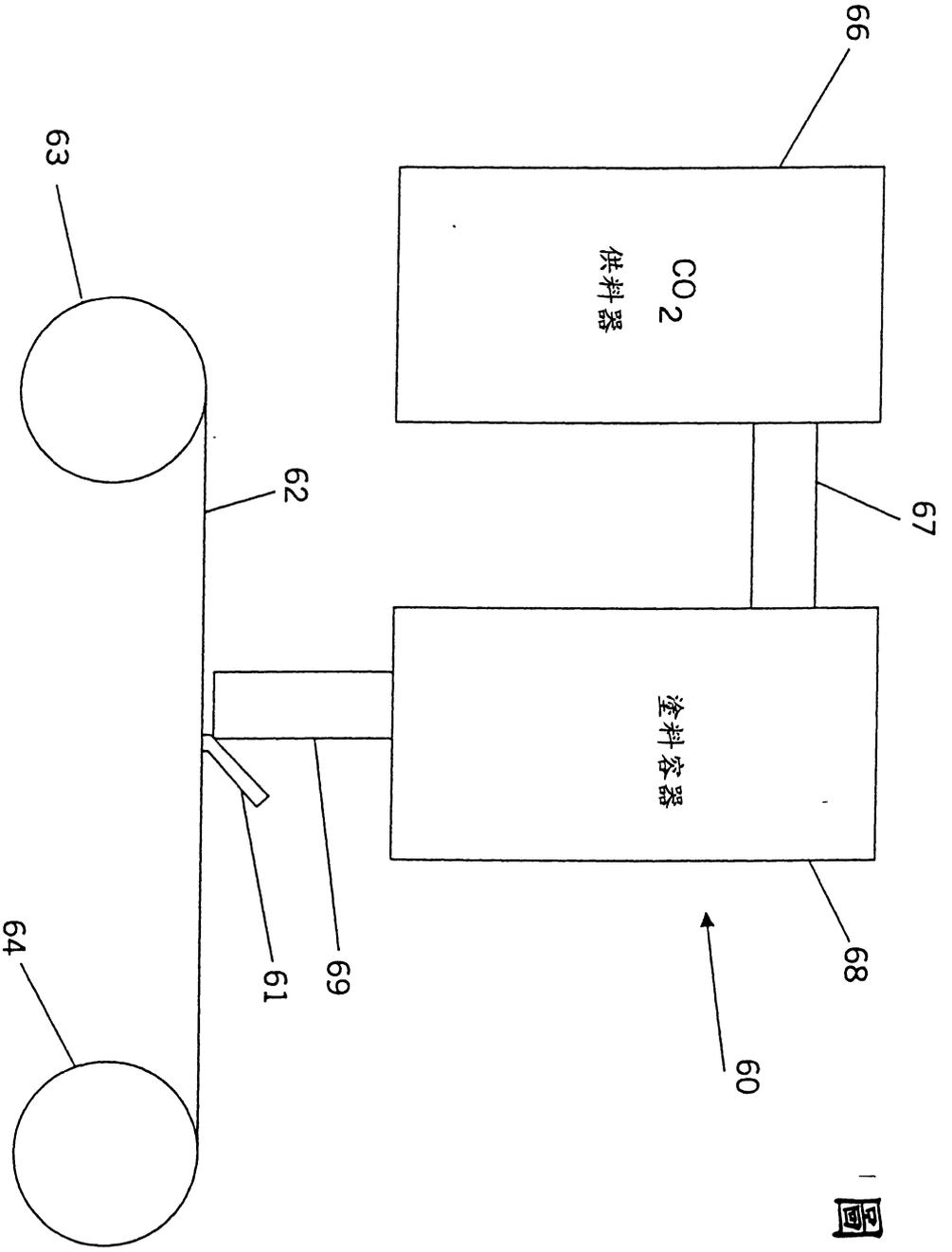
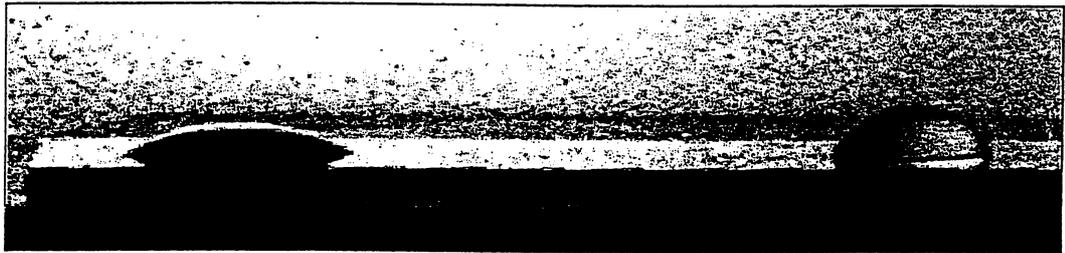


圖 8



用溶劑清洗後PMMA上的水

PMMA上的水

圖 9