

公 告 本

304975

申請日期	83. 01. 13.
案 號	83100224
類 別	09D ¹⁰ /02

Int. Cl⁶

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	混合壓縮流體及含固態聚合物之含溶劑組合物之方法
	英 文	METHOD FOR ADMIXING COMPRESSED FLUIDS WITH SOLVENT-BORNE COMPOSITIONS COMPRISING SOLID POLYMERS
二、發明 人	姓 名	1. 肯尼斯·安德烈·尼爾森 2. 傑佛瑞·約瑟·李耳 3. 約翰·尼可拉斯·艾吉羅波洛斯 4. 郭佳輝
	籍 貫 (國籍)	1-4 均美國
	住、居所	1. 美國西維吉尼亞州查理斯頓市史崔佛鎮108號 2. 美國西維吉尼亞州赫利根市桑蜜里基路118號 3. 美國西維吉尼亞州史考特狄波特市麥克街35號 4. 美國西維吉尼亞州查理斯頓市東里基路120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路39號
	代表人 姓 名	提莫茲·恩·比夏普

五、發明說明(1)

發明範圍

一般而言，本發明係關於有效混合多種成比例流體，特別是含溶劑組合物，與作為黏度降低稀釋劑之壓縮流體之範圍。更特定言之，本發明係針對經改良之方法，以形成可輸送之混合物，同時實質上避免固體之不期望的沈澱，及因而造成的裝置阻塞現象。然後可將所形成之液體混合物輸送及噴霧，例如將塗料塗敷至基材。

發明背景

已發展出關於以顯著降低溶劑洩出，以噴塗含溶劑組合物之新穎噴霧技術，其方式是使用環境上可接受之超臨界壓縮流體（例如二氧化碳），作為正常情況下必須用以獲得低噴霧黏度的溶劑之替代物。對塗料組合物而言，已証實溶劑降低高達80%，因為僅使用足供薄膜結合與平整之溶劑。

雖然此超臨界流體噴霧方法已經高度地成功，但產生之一項難題是，被稱為濃縮物之再調配組合物，具有較高固含量，且因此在免除稀釋溶劑後，具有較高黏度，典型上為800至5000厘泊或更高。僅在此濃縮物與超臨界流體混合時，才獲得低黏度。這使得物質處理上，比習用組合物更困難，該習用組合物中含有稀釋溶劑，且因而具有低固含量及低黏度，典型上低於100厘泊。雖然如此，已製造多種高固含量之濃縮物，然後成功地使用壓縮二氧化碳噴霧。

但是，很不幸地，對一些含溶劑之濃縮物而言，已發現

五、發明說明(2)

另一項難題，該濃縮物含有高濃度固態聚合物，例如一些含有高分子量聚合物之空氣乾燥型清漆塗料濃縮物，以致其會在溶劑蒸發後，形成硬塗層薄膜。

已發現有時候當壓縮流體（例如二氧化碳與乙烷）與此濃縮物混合以製備噴霧用之噴霧溶液時，經常且重複地造成固態聚合物之嚴重沈澱。此固態沈澱物會阻塞混合裝置，並使噴霧作業停止。已發現含有纖維素聚合物（例如硝基纖維素或醋酸丁酸纖維素）之塗料濃縮物，特別有問題。這已阻礙使用此等型式物料之商業噴霧作業之實施。

於發現此項阻塞問題時，一般認為聚合物沈澱係因混合程序之流體力學所造成，意即，因該黏稠濃縮物與不黏稠壓縮流體如何進行物理接觸，及此兩種流體如何混合在一起所造成。因此，一般認為可藉由適當控制此混合程序之流體動力學，而使沈澱現象降低，至少達可容許程度。

美國專利 5,105,843 揭示一種同心低亂流注射器裝置，藉此裝置可將二氧化碳，以完全被濃縮物流動所環繞之流體核芯進行注射，以致使在兩種流體間之界面上之亂流降至最低，並按期望地保持猶如此二氧化碳溶入濃縮物中之層狀流動。

事實上，已發現此等混合裝置，於小心控制條件下，確會降低沈澱作用，及延長無阻塞作業。但是，其性能一般而言已令人失望。已發現其對於流速及其他操作條件上之改變或擾動是很敏感的。阻塞現象經常只是被延後而非被阻止，以致對較長期操作而言，阻塞現象仍為一項嚴重問

五、發明說明(3)

題。再者，流體力學原理並未能夠成功地預測關於不會發生阻塞現象之操作條件，亦不能夠解釋為何阻塞現象有時會發生而有時又不會。因此，操作必須藉試誤法進行。

因此，顯然需要一種具有可信度的混合含溶劑濃縮物與壓縮流體之改良方法，其不依賴特殊設計之混合裝置，其對於流速變化不敏感，其可實質上降低或消除沈澱作用而非僅是緩和其量，且其可預測沈澱與阻塞不會發生之操作條件。

發明摘述

藉由本發明，已發現確實能夠達成上文所指目的之方法。可將壓縮流體（例如二氧化碳與乙烷）與含有高濃度固態聚合物之含溶劑組合物混合，僅有極少或無沈澱發生，以致此混合裝置可在長期操作期間，可信賴地保持無阻塞現象。此方法不需要特殊混合裝置設計或流體力學，且其可改良前述混合裝置之操作。其對流速改變或擾動不敏感，且其可預測關於防止沈澱之有利操作條件。

目前已發現聚合物沈澱，主要係藉由以混合組合物與壓縮流體之熱力學條件加以控制，較少藉混合程序之流體力學加以控制。事實上，前述特殊混合裝置是不需要的。

於本發明之最廣義具體實施例中，係針對一種加壓、分配、混合及形成下述混合物之改良方法，該混合物含有（i）一種含有高濃度至少一種固態聚合物之含溶劑組合物，其能夠以液體溶液形式進行噴霧，及（ii）至少一種壓縮流體作為黏度降低稀釋劑，當其加入（i）中時，其量為至

五、發明說明(4)

少足以使得該混合物之黏度，達適於輸送之程度，該壓縮流體於0℃溫度與一大氣壓標準條件(STP)下為氣體，其改良事項包括：

於壓力P下，將含溶劑組合物與至少一種壓縮流體混合在一起，其中至少一種壓縮流體具有進料溫度 T_1 ，以致至少一種壓縮流體，於壓力P與溫度 T_1 下，實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數約0.5至約 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，於是實質上避免該固態聚合物之不期望的沈澱作用，及因而造成的裝置阻塞現象。

於一項較佳具體實施例中，含溶劑組合物具有進料溫度 T_2 ，且至少一種壓縮流動，於壓力P與溫度 T_2 下，亦實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為約0.5至約 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。於一項更佳具體實施例中，混合壓力P係低於混合物在溫度 T_1 與 T_2 下之臨界氣泡壓力。於一項又更佳具體實施例中，混合壓力P係低於下述最小壓力，於此最小壓力下，含溶劑組合物與高比例至少一種壓縮流體之混合物，係於平衡下，在溫度 T_1 與 T_2 下，形成一種含有液相與固相之混合物。於另一項較佳具體實施例中，此壓縮流體為二氧化碳，一氧化二氮，乙烷，乙烯，丙烷或其組合。

於另一項具體實施例中，含溶劑組合物係包括含溶劑之塗料組合物。

於另一項具體實施例中，此固態聚合物具有溶解度參數大於約 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。於另一項具體實施例中，此固態

五、發明說明(5)

聚合物包括一種纖維素系聚合物，例如硝基纖維素聚合物。

於又另一項具體實施例中，係將含溶劑組合物與壓縮流體之混合物，於壓力下使混合物通過孔口形成噴霧劑，進行噴霧。

於本文中使用的“可輸送”一詞，係意謂提供具有足夠低黏度之含溶劑組合物與壓縮流體之混合物，以致使其能夠容易地被運送，藉任何方式從一個點流動至另一個點，例如藉泵送，藉由通過管件或導管，藉由通過過濾器，藉由通過孔口，而能夠被噴霧，及其類似方式。其並非意謂僅是取得此物料並將其放在容器中，以致使此容器之運送使該物料變成可輸送而已。

於另一具體實施例中，本發明係針對一種關於加壓、分配、混合及形成下述混合物之改良方法，該混合物含有 (i) 一種含有高濃度至少一種固態聚合物之含溶劑組合物，其能夠以液體溶液形式被噴霧，及(ii)至少一種壓縮流體，作為黏度降低稀釋劑，當其加入(i)中時，其量為至少足以使得該混合物之黏度，達適於輸送之程度，該壓縮流體於0℃溫度與一大氣壓標準條件(STP)下為氣體，其改良事項包括：

(1) 形成一種先質混合物，其方式是將此含溶劑組合物與一種由含溶劑組合物與至少一種壓縮流體所形成之循環混合物互相混合；及

(2) 將此先質混合物與至少一種壓縮流體，於壓力P下

五、發明說明(6)

混合在一起，其中至少一種壓縮流體具有進料溫度 T_1 ，以致使至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_1 下，實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為約 0.5 至約 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，於是實質上避免該固態聚合物之不期望的沈澱作用，及因而造成的裝置阻塞現象。

此處又一次，在一項較佳具體實施例中，此先質混合物具有進料溫度 T_2 ，且至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_2 下，亦實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為約 0.5 至約 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。於一項更佳具體實施例中，其混合壓力 P 係低於該混合物於溫度 T_1 與 T_2 下之臨界氣泡壓力。於一項又更佳具體實施例中，其混合壓力 P 係低於下述最小壓力，於此最小壓力下，含溶劑組合物與高比例至少一種壓縮流體之混合物，係於平衡下，在溫度 T_1 與 T_2 下，形成一種含有液相與固相之混合物。

附圖簡述

圖 1 為一圖形，以溫度與壓力之函數，顯示壓縮二氧化碳之溶解度參數。

圖 2 為一圖形，以溫度與壓力之函數，顯示壓縮乙烷之溶解度參數。

圖 3 為一流程圖，一般性地說明如何將壓縮流體之流動與含有含溶劑組合物之流動混合而形成混合物。

圖 4 為直接混合壓縮流體與含溶劑組合物之連續方法與裝置之示意圖。

圖 5 為間接混合壓縮流體（例如二氧化碳）與含溶劑組

五、發明說明(7)

合物（例如塗料濃縮物）之連續方法與裝置之示意圖。

圖6 為一相圖，於27℃溫度下，以壓力與二氧化碳濃度之函數，說明市售硝基纖維素塗料濃縮物與壓縮二氧化碳之混合物，所形成相之數目與型式及其臨界氣泡壓力。

圖7 為一相圖，於50℃溫度下，以壓力與二氧化碳濃度之函數，說明市售硝基纖維素塗料濃縮物與壓縮二氧化碳之混合物，所形成相之數目與型式及其臨界氣泡壓力。

圖8 為一相圖，於50℃溫度下，以壓力與二氧化碳濃度之函數，說明壓縮二氧化碳與含溶劑組合物（於甲基戊基酮溶劑中含有30% 醋酸丁酸纖維素）之混合物，所形成相之數目與型式及其臨界氣泡壓力。

圖9 為一相圖，於50℃溫度下，以壓力與乙烷濃度之函數，說明壓縮乙烷與含溶劑組合物（於甲基戊基酮溶劑中含有30% 醋酸丁酸纖維素）之混合物，所形成相之數目與型式及其臨界氣泡壓力。

發明詳述

吾人已發現，藉由使用本發明之方法，可將含有高濃度固態聚合物之含溶劑組合物，與壓縮流體（例如二氧化碳或乙烷）混合，而僅極少或無會阻塞混合裝置之固態聚合物沈澱現象。這是經由在已發現之溫度與壓力之熱力學條件下混合此等流體而達成，其中極少溶劑自含溶劑之聚合物中流失，其方式是在混合物與溶解程序期間，藉由橫越流體界面抽取而進入壓縮流體相中。因此，在流體界面處之含溶劑組合物之固含量，不會增加到足以造成聚合物沈

五、發明說明(8)

澱之高程度。再者，已發現在平衡下不會發生沈澱之條件，即使對於極度超過壓縮流體溶解度範圍之壓縮流體對含溶劑組合物之極高比例情況亦然。

應明瞭的是，於本文中使用的“壓縮流體”係為一種流體，其可呈其氣態、其液態、或其組合，或為一種超臨界流體，依下述而定：(i)其所接受之特定溫度與壓力，(ii)於該特定溫度下，流體之蒸氣壓力，及(iii)此流體之臨界溫度與臨界壓力，但在0℃溫度與一氣壓絕對壓力之標準條件(STP)下，其係呈氣態。於本文中使用的“超臨界流體”，係為一種在於或高於其臨界點之溫度與壓力下為流體者。

可作為本發明壓縮流體使用之化合物，包括（但不限於）二氧化碳，一氧化二氮，氫，乙烷，乙烯，丙烷，丙烯，氯三氯甲烷，單氟甲烷，及其混合物。

較佳情況是，此壓縮流體在含溶劑組合物中具有少許溶解度，且為環境上可相容的，其可以環境上可相容之方式經由處理而製成，例如藉由熱分解或灰化，或可容易地自噴霧環境回收，例如藉吸收或吸附。於本發明實作上，任何前述壓縮流體之利用性，係依所用之含溶劑組合物與溶劑，施加之溫度與壓力，及該壓縮流體之惰性與安定性而定。

由於環境可相容性、低毒性及高溶解度，故二氧化碳、乙烷及一氧化二氮，為本發明中之較佳壓縮流體。由於低成本、不可燃性、安定性及廣泛可取用性，故二氧化碳為

五、發明說明(9)

最佳壓縮流體。

於本文中使用的“含溶劑組合物”一詞，應明瞭係意謂未與壓縮流體混合之習用液態含溶劑組合物，物質，濃縮物，及配方。亦於本文中使用的片語“塗料組合物”，“塗料配方”及“塗料濃縮物”，應明瞭係意謂未與壓縮流體混合之液體組合物，包括習用塗料組合物，調配物及濃縮物。

於本文中使用的“溶劑”一詞，應明瞭係意謂未與壓縮流體混合之習用溶劑，且其在約25℃溫度與一氣壓絕對壓力之條件下，係呈液體狀態。

於本文中使用的“固態聚合物”一詞，應明瞭除了固態聚合物外，亦包括具有高分子量之聚合物，其具有極高黏度，意即足以阻塞裝置。

於本文中使用的“沈澱物”一詞，除了能夠阻塞裝置之固態沈澱物以外，亦包括極黏稠沈澱物。

於本文中使用的“高濃度”至少一種固態聚合物於含溶劑組合物中，其中“高濃度”一詞，係意謂該含溶劑組合物含有足夠高濃度固態聚合物，當在高壓下與高比例壓縮流體混合時，會造成沈澱。其未必意謂固態聚合物之絕對濃度必須很高。於一些情況中，相對較低濃度之固態聚合物，例如15至20重量%，係足夠高，以致在與壓縮流體混合時會造成沈澱。

可於本發明中使用的含溶劑組合物，通常係由下列物質組成(1)一種含有高濃度至少一種固態聚合物之非揮發性物

五、發明說明(10)

質部份，其能夠以液體溶液形式進行噴霧，與(2)一種溶劑部份，其中非揮發性物質部份係至少部份可溶或可分散於其中。可使用之含溶劑組合物實例，包括塗料，黏著劑，離型劑，添加劑配方，凝膠塗層，供結構或複合材料噴霧製造用之聚合體物質，包括薄膜，及其類似物。

此非揮發性物質部份，除了至少一種固態聚合物之外，亦可含有下列物質，例如其他聚合物，樹脂及蠟類；非揮發性有機化合物，例如有機顏料，除草劑，殺蟲劑，抗氧化劑，界面活性劑，紫外線吸收劑，增白劑及增塑劑；及非揮發性無機物質，例如無機顏料，顏料增量劑，填料，裝飾用金屬薄片，研磨料，固態無機化合物，化學藥劑及玻璃纖維。於本文中使用的“非揮發性物質部份”一詞，應明瞭係包括固體物質與液體物質，例如液態聚合，及於約25℃溫度下為非揮發性之其他高分子量化合物。一般而言，此非揮發性物質部份，係為已自該含溶劑組合物中蒸發溶劑部份後，此含溶劑組合物中所留下之部份。

一般而言，被分散於含溶劑組合物中之非揮發性物質，其中之分離固體，應具有足夠小之粒子大小，以保持分散狀態，意即防止沈澱，且易於通過噴霧孔口。

此固態聚合物通常為高分子量熱可塑性聚合物，但其亦可為熱固性物質及可交聯系統。此固態聚合物可與較低分子量非固態或液態聚合物併用。

對塗料應用而言，此含溶劑組合物經常包括空氣乾燥清漆塗料配方，且該一或多種固態聚合物係包括清漆聚合物

五、發明說明(11)

。但是，亦可使用含有至少一種固態聚合物之熱固性、可交聯及添加觸媒之塗料配方。

特定言之，此聚合物係包括基本乙烯系、丙烯酸系及苯乙烯系單體之乙烯系、苯乙烯系及共聚體；聚酯，不含油醇酸樹脂，醇酸樹脂，及其類似物；聚胺基甲酸酯，油改質之聚胺基甲酸酯及熱塑性胺基甲酸酯系統；環氧樹脂系統；酚樹脂系統；纖維素酯，例如其醋酸丁酸酯，醋酸丙酸酯，及硝基纖維素；胺基樹脂，例如尿素甲醛，三聚氰胺甲醛，及其他胺基塑料聚合物與樹脂物料；天然樹膠與樹脂；矽酮聚合物，例如聚二甲基矽氧烷與相關聚合物；橡膠系黏著劑，包括腈橡膠，其係為未飽和腈類與二烯類之共聚物，苯乙烯-丁二烯橡膠，熱可塑性橡膠，氯丁二烯橡膠或聚氯丁二烯橡膠等。

除了非揮發性物質部份外，亦於含溶劑組合物中採用溶劑部份。此溶劑可發揮多種功能，例如用以溶解固態聚合物及其他聚合物與成份，用以降低黏度，用以獲得適當流動特性等。於本文中使用时，溶劑部份係由基本上任何有機溶劑或非水性稀釋劑所組成，其與非揮發性物質部份至少可部份互混，以形成溶液或分散液。一般而言，該至少一種固態聚合物，係可溶於此溶劑部份中。對於一種所予非揮發性物質部份而言，為形成塗料配方所選擇之特定溶劑部份，係為熟諳此藝者所習知的。一般而言，至高約30重量%水，較佳為至高約20重量%水，亦可存在於此溶劑部份中，其條件是亦存在一種偶合溶劑。所有此種溶劑

五、發明說明(12)

部份，均適用於本發明中。

偶合溶劑為一種溶劑，非揮發性物質（例如聚合物）係至少部份可溶於其中。但是，最重要的是，此種偶合溶劑亦至少部份可與水相混。因此，此偶合溶劑係使得非揮發性物質部份，溶劑部份及水之可混合性，能夠達期望保持之單一液相程度，以致使此組合物可最佳地進行噴霧，及例如形成良好塗層。偶合溶劑為熟諳此藝者所習知的，且能夠符合前述特性之任何習用偶合溶劑，均適用於本發明。可使用之偶合溶劑包括（但不限於）乙二醇醚，丙二醇醚，及其化學與物理組合；內醯胺；環狀脲類；及其類似物。當水不存在於此含溶劑組合物中時，偶合溶劑即不必要，但仍可採用。

可存於典型含溶劑組合物，包括塗料組合物等，且可用於本發明中之其他溶劑，包括酮類，例如丙酮，甲基乙基酮，甲基乙基酮，甲基異丁基酮，甲基戊基酮，環己酮及其他脂族酮類；酯類，例如醋酸甲酯，醋酸乙酯，及其他烷基羧酸酯類；醚類，例如甲基第三-丁基醚，二丁基醚，甲基苯基醚及其他脂族或烷基芳族醚類；二元醇醚類，例如乙氧基乙醇，丁氧基乙醇，乙氧基2-丙醇，丙氧基乙醇，丁氧基2-丙醇及其他二元醇醚類；二元醇醚酯類，例如丁氧基乙氧基醋酸酯，3-乙氧基丙酸乙酯及其他二元醇醚酯類；醇類，例如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，戊醇及其他脂族醇類；芳族烴類，例如甲苯，二甲苯，及其他芳香烴物質或芳族溶劑之混合物；脂族烴類，例如VM&P（水漆

五、發明說明(13)

製造商 & 油漆匠) 溶劑油及礦油精，及其他脂肪烴物質或脂肪烴物質之混合物；及硝基烷類，例如2-硝基丙烷。已發現壓縮流體為含溶劑組合物（例如塗料配方）之良好黏度降低用稀釋劑。例如，考慮一種丙烯酸系濃縮物，其具有黏度為1340厘泊（25℃）。添加二氧化碳達30重量%濃度，會降低其黏度至25厘泊以下。

較佳情況是，含溶劑組合物與壓縮流體混合物之可輸送黏度，係低於約200厘泊，更佳係低於約100厘泊，且最佳係低於約50厘泊。

一般而言，對於壓縮流體產生足夠黏度降低作用以保持一種可輸送組合物而言，此壓縮流體（例如二氧化碳）較佳係具有在含溶劑組合物中之溶解度為至少約10重量%，以壓縮流體與含溶劑組合物之總重為基準，更佳為至少約15重量%，又更佳為至少約20重量%，且最佳為至少約25重量%。

一種物質或化合物溶解度參數之概念，係為熟諳溶解理論技藝者所習知的，且為熟諳調配合溶劑塗料組合物技藝者所常用的。例如，參閱Barton, A.F.M. 溶解度參數與其他內聚力參數之CRC手冊，CRC出版社，Baco Raton, Florida, 1983。溶解度參數是有用的，因為規則的溶解理論，預測具有類似或相同溶解度參數之物質，將互為可溶。此溶解度參數係定義為一種物質之內聚能密度之平方根，並描述此物質分子間之吸引力強度。此溶解度參數具有之單位為（每立方厘米之卡數）^{1/2}。內聚能為一種物質

五、發明說明(14)

之設定體積，於設定之溫度與壓力下，從一種設定之物理狀態，等溫膨脹至無限體積下之理想氣體狀態，所需要之能量變化。內聚能密度為此物質每單位體積之內聚能。於本文中使用时，應明瞭“溶解度參數”一詞，係指此溶解度參數亦常稱為整體溶解度參數或希耳得布然(Hildebrand)溶解度參數。

對於低壓下之飽和液體而言，其內聚能密度為其莫耳汽化能量除以其莫耳體積，因為低於一大氣壓之氣體膨脹能量，與該汽化能量比較，通常為可忽略。對正常液體而言，其溶解度參數一般對壓力不敏感，但隨著溫度而改變。因此，液體溶解度參數常指定在25℃參考溫度下。一些常用溶劑之溶解度參數，係示於下文：

7.3	己烷
7.6	VM & P溶劑油
8.1	松節油
8.7	醋酸丁酯
8.9	甲苯
9.0	3-乙氧基丙酸乙酯
9.0	甲基戊基酮
9.6	丙酮
9.9	乙二醇單丁基醚
10.0	環己酮
11.1	二乙二醇單甲基醚
11.4	異丙醇

五、發明說明(15)

11.6 正 - 丁 醇

12.8 乙 醇

14.5 甲 醇

關於溶劑混合物之平均溶解度參數，可以此等溶劑之體積分率平均為基礎，十分精確地計算而得。

聚合物之溶解度參數，通常不能直接度量，因為少數聚合物可在未分解下汽化。因此，聚合物溶解度參數，通常係以度量溶劑之相同方式進行測定，其中聚合物係以所有比例混合，於熱或體積上無改變，且無反應或其他特殊縮合作用。依此方式，已對許多聚合物測出溶解度參數。例如，參閱 Brandrup, J. 與 Immergut, E.H. 聚合物手冊，Wiley-Interscience, 1975, 1989。亦已發展出基團貢獻方法，以自分子結構預測聚合物溶解度參數。一般而言，聚合物溶解度參數值係隨著組成而改變，因此常依聚合物是如何製造而定。一些常用聚合物之溶解度參數，係示於下文：

15.6	纖維素
13.3	醋酸纖維素
11.9	醋酸丁酸纖維素
11.5	硝基纖維素
10.9	環氧樹脂
10.8	聚氧乙烯 VAGH
10.3	乙基纖維素
10.0	聚胺基甲酸酯

五、發明說明(16)

- 10.0 聚(氯乙烯-共-醋酸乙烯酯)
- 9.8 Acryloid B-66 丙烯酸系聚合物
- 9.6 聚醋酸乙烯酯
- 9.4 醇酸樹脂，中等油長度
- 9.2 聚(甲基丙烯酸甲酯)
- 9.1 聚苯乙烯
- 8.7 聚(甲基丙烯酸丁酯)
- 8.4 聚(丁二烯-共-苯乙烯)，90/10
- 8.0 聚乙烯
- 8.0 天然橡膠
- 7.3 聚(氧二甲基矽烷)
- 6.2 聚(四氟乙烯)

一般而言，具有高溶解度參數之固態聚合物，當與壓縮流體混合時，易於形成沈澱物。具有溶解度參數高於約 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 之固態聚合物，可能具有形成沈澱物之顯著傾向。特定言之，已測出纖維素系固態聚合物，例如硝基纖維素聚合物與醋酸丁酸纖維素，易於形成沈澱物並阻塞裝置。其他聚合物型式，例如具有溶解度參數為約 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 或更高之聚氯乙烯聚合物與丙烯酸系聚合物，亦已經測出，會形成沈澱物。

關於壓縮流體之溶解度參數，可藉熟諳此藝者熟悉之程序，直接度量或計算自焓與體積數據或狀態方程式。壓縮氣體之溶解度參數，對溫度與壓力具有強烈依存性，尤其是在超臨界條件下為然。二氧化碳與乙烷之溶解度參數，

五、發明說明(17)

係以溫度與壓力之函數，個別示於圖1與2中。

此溶解度參數值通常係以類似流體密度之方式作改變。因此，此溶解度參數常可利用密度數據進行估計，而且對於液態壓縮氣體之溶解度參數值而言，係假設其溶解度參數比例大致與其密度比例相同。這常獲致10%以內之精確度。

本發明係提供關於將含有高濃度固態聚合物之含溶劑組合物與壓縮流體混合之方法，以實質上避免該固態聚合物之不期望沈澱作用，並藉以防止因沈澱所造成之裝置阻塞現象。此係一般性地說明於圖3中。將具有進料溫度 T_1 之壓縮流體流動A，與具有進料溫度 T_2 之含有含溶劑組合物之流動B，於壓力P下，在混合歧管100中混合，而產生混合物流動C。

混合歧管100可為用以混合或合併兩種流體流束，以產生第三種流體流束之任何適當裝置，例如混合丁形件，同心注射器，薄膜注射器等。例如，此混合丁形件可為一種含有管路或管件丁形件之 180° 混合丁形件，其中含溶劑組合物與壓縮流體，於此丁形件操作中，係以互相相反之方向饋入，而混合物係經過此丁形件之枝管流出。此混合丁形件亦可為一種含有管路或管件丁形件之 90° 丁形件，其中兩種流體之一，係饋至丁形件之行進方向，且另一流體係饋至此丁形件之枝管，而混合物則經過此丁形件之行進方向流出。亦可使用其他含有兩個入口及一個出口之管式混合器形式，例如混合“Y”型管，流出兩個平行進料

五、發明說明(18)

管進入一個較大管，或如在同心混合器中之同心進料管。此混合器亦可包括一種具有兩個入口及一個出口之小容器。但是，應按下述建造此容器，以致使此等流體具有短滯留時間，並致使此等流體經良好地摻合在一起，而不管其具有顯著不同密度與黏度，正如熟諳混合技藝者所顯而易見者。靜態混合或機械混合裝置，亦可用在此混合器中，或於此混合器後，以在需要時更佳地混合此等流動。亦可採用亂流產生裝置。熟諳混合技藝者得以顯見的是，可使用其他混合變異方式，例如具有多個進料入口或具有多個出口。此混合歧管之設計，對本發明實作並不重要，只要達成有效混合即可。

將壓縮流體與含溶劑組合物，於壓力 P 下，在混合歧管中混合。應明瞭的是，此壓力 P 係為壓縮流體與含溶劑組合物，實際上以物理方式接觸在一起而形成混合物之壓力。此混合壓力 P 通常係相應於來自混合歧管的混合物之出口壓力，其條件是該歧管出口不受壓縮，以產生顯著壓降。此混合歧管最好經設計，以允許混合物在實質上混合壓力 P 下流出。若流至此混合歧管之入口係經設計，使流體以顯著壓降越過入口（例如經過進料閥）進料，經過入口孔口而產生一種噴射或亂流流動，或壓縮流體藉擴散經過薄膜饋入，則應明瞭的是，於此流體已通過入口壓縮或薄膜後，混合壓力係相應於該混合歧管內之內部壓力。

此壓縮流體係以進料溫度 T_1 進行混合，而含溶劑組合物係以進料溫度 T_2 進行混合。應明瞭的是，進料溫度 T_1 與

五、發明說明(19)

T_2 係相應於流體最初開始實際物理接觸以形成混合物時，流體個別具有之溫度。此壓縮流體可為高度可壓縮性，故絕熱壓力改變，可藉由膨脹或收縮之功，而顯著地冷卻或加熱此壓縮流體。因此，若此混合歧管之入口被壓縮，以致當壓縮流體通過入口時，其會遭遇顯著壓降，故當其離開入口時，此壓縮流體具有比其進入入口前較低之溫度。於是，此壓縮流體之進料溫度 T_1 ，係為已通過入口後所得之較低溫度。溫度改變亦可能因熱損失或獲得而產生，例如當此流體從加熱器，經過未絕緣管件，流至混合歧管。

於壓縮流體與含溶劑組合物混合時，會伴隨著混合發生熱傳遞，故其個別溫度會趨近經良好混合的混合物之最終溫度。此混合物溫度，除了個別混合物溫度外，係依壓縮流體對含溶劑組合物之比例，其熱容量，及其混合熱而定。此混合作業通常係在接近絕熱條件下發生。若混合熱很小，則混合物溫度通常是在 T_1 與 T_2 之間。

壓縮流體與含溶劑組合物，一般可以直接或間接方式混合。於直接方法中，係將此兩種流體於一個步驟中混合，以形成期望之混合物。意即，於圖3中，流動A係完全為壓縮流體，且流動B係完全為含溶劑組合物。於間接方法中，係將此兩種流體於兩個步驟中混合，使用混合物之循環部份，形成期望之混合物。第一個步驟包括將含溶劑組合物與混合物之循環流動混合，以形成一種含有含溶劑組合物與壓縮流體之先質混合物。第二個步驟包括將壓縮流體與先質混合物混合而形成所期望之混合物。因此，於圖

五、發明說明(20)

3 中，流動 A 係完全為壓縮流體，且流動 B 為含有含溶劑混合物與壓縮流體之先質混合物。亦可使用將流體混合之其他組合方式，例如以兩種或多種流動混合此壓縮流體，或以兩種或多種流動混合含溶劑組合物。所有此等方法均可使用於本發明中。

一種可以期望比例，用以直接混合壓縮流體與含溶劑組合物之裝置，係示於圖 4 中。將得自汽缸 10 之壓縮流體，藉泵 15 加壓，例如 Haskel 8DSFD-25 型，達 1600 與 2000 psig 間之壓力，如壓力計 20 所示，然後藉壓力調節器 25，調節至期望之混合壓力，如壓力計 40 所示。質量流動計 30，例微動 D6 型，係度量經過止回閥 45 饋至混合歧管 100 而與含溶劑組合物混合之壓縮流體質量。藉加熱器 35，將壓縮流體加熱至期望之進料溫度 T_1 。含溶劑組合物係由槽桶 50 供應，且可藉供應泵（未示出）加壓到 200 至 1200 psi。藉精密齒輪泵，例如 Zenith HLB-5591 型，將其加壓與計量。藉壓力計 65 度量線上壓力。精密齒輪計 60，例如 AW 公司 ZHM-02 型，係度量經過止回閥 80 輸送至混合歧管之量。齒輪泵 55 之速度控制，係使用控制系統 90，例如 Zenith ZeDrive 速度控制系統 17 型，藉得自質量流動計 30 之輸入信號（虛線），以電子方式控制，以自動地獲得含溶劑組合物與壓縮流體之期望比例。計量速率係藉得自齒輪計 60 之回饋信號，以電子方式調整，以校正泵抽無效性。藉加熱器 70，將含溶劑組合物加熱至期望進料溫度 T_2 。進料壓力係由壓力計 75 顯示。止回閥 45 與 80 係確保壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

縮流體 A 與含溶劑組合物 B 之流動，於相同壓力 P 下，在混合歧管 100 中混合，而形成期望比例之混合物 C，將其在靜態混合器 110 中進一步混合，以形成經充分混合之混合物 120，以輸送至使用處所（未示出）。

一種可以期望比例，用以間接混合壓縮流體與含溶劑組合物之裝置，係示於圖 5 中。此裝置為一種經修改的 UNICARB[®] 系統供應單元，由 Nordson 公司製造，將含溶劑塗料濃縮物與壓縮二氧化碳分配、混合，加熱及加壓，以供塗料噴霧使用。此裝置已因加入壓縮流體加熱器 220 而被修改。雖然此裝置與混合方法，將以混合塗料濃縮物與二氧化碳為觀點加以描述，但應明瞭亦可使用其他含溶劑組合物與壓縮流體。

二氧化碳係由供應槽桶或汽缸 210 供應，藉空氣驅動泵 215 加壓，並於加熱器 220 中加熱。控制閥 225 係將已加熱之二氧化碳饋至混合歧管 100。控制閥 225 係以保持設定點程度下混合物 C 中二氧化碳濃度所需之速率，添加二氧化碳。控制閥 225 係藉控制器 290 控制，以回應得自電容電池 240 之信號（虛線），其係度量二氧化碳在混合物中之濃度。二氧化碳流動 A 流至混合歧管之進料溫度 T_1 ，係為由於冷卻作用所造成之溫度，該冷卻作用可二氧化碳流經控制閥 225 時，因二氧化碳被減壓而發生。加熱器 220 係設定為補償任何膨脹冷卻作用之溫度。

塗料濃縮物係由槽桶 250 供應，藉泵 255 加壓，並藉控制閥 260 饋至混合歧管 285，於此處將其與塗料濃縮物及

五、發明說明(22)

二氧化碳之循環混合物混合，而形成先質混合物流動B，藉空氣驅動之循環泵295加壓之。控制閥260係自動將塗料濃縮物加入循環流動中，以保持此循環中恆定壓力所需之速率進行。控制閥260係藉控制器290控制，以回應得自流動壓力傳動器280之信號（虛線）。為繪圖方便起見，控制器290係於圖5中顯示兩次。

將二氧化碳流動A與先質混合物流動B，於壓力P（藉壓力計230度量）下混合，而形成期望之混合物流動C，若忽視流動壓力損失，則其係在期望之噴霧壓力下。將混合物藉靜態混合器235進一步混合，並藉加熱器245加熱至期望之噴霧溫度，藉噴霧槍265進行噴霧作業。噴霧壓力係藉壓力調節器270保持恆定。選用之加熱器275，係用以將循環混合物之溫度，平衡加熱至適當溫度，以建立流動B流至混合歧管100之期望先質混合物進料溫度 T_2 。

吾人已發現，於混合或摻合程序期間，若壓縮流體係於溫度與壓力條件下混合，其中壓縮流體係實質上為一種氣體或一種超臨界流體，且具有低於約 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 之溶解度參數，則當壓縮流體與含有高濃度固態聚合物之含溶劑組合物混合時，可實質上避免會造成裝置阻塞之沈澱作用。在不希望受理論束縛下，吾人認為當壓縮流體為氣體或超臨界流體，且具有溶解參數低於約 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 時，此壓縮流體即不再作為該含溶劑組合物中所含溶劑之有效萃取劑，故於混合期間，從含溶劑組合物進入壓縮流體內之溶劑損失（此會造成沈澱）係實質上被避免。賦予溶

五、發明說明(23)

解度參數低於約 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 之溫度與壓力組合，可自圖 1 對二氧化碳及自圖 2 對乙烷測得。例如，二氧化碳於 50°C 溫度與 1600 psi 壓力下，具有溶解度參數為 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。其相應密度為 0.51 g/cc。乙烷於 50°C 溫度與 980 psi 壓力下，具有溶解度參數為 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。其相應密度為 0.205，低於二氧化碳密度。關於一氧化二氮之溶解度參數，預期係與二氧化碳類似，因其具有極接近之相同臨界條件與密度，且其具有相同分子量，故圖 1 可用以近似估計一氧化二氮之溶解度參數依存性。關於其他壓縮流體之溶解度參數依存性，可按前述進行度量、計算或估計。

依前文所述，於混合程序期間，壓縮流體之壓力係於混合壓力 P 下，保持實質上恆定。但是，壓縮流體之溫度，係從壓縮流體之進料溫度，改變至混合物之最後溫度。一部份壓縮流體亦可暫時被加熱或冷卻至接近含溶劑組合物之進料溫度。再者，當含溶劑組合物對壓縮流體之比例增加時，最後混合物溫度變得較接近含溶劑組合物之進料溫度。因此，於混合壓力 P 下，壓縮流體應具有溶解度參數低於約 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，較佳係低於約 $3.5(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，且更佳係低約 $3.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，於壓縮流體之進料溫度 T_1 下，且較佳係在含溶劑組合物之進料溫度 T_2 下。於較低溶解度參數值下，在混合期間，壓縮流體較不能夠從含溶劑組合物中萃取溶劑。

於低於約 $0.5(\text{cal/cc})^{1/2}$ 之極低溶解度參數值之極限下

五、發明說明(24)

，由於低壓，高溫或兩者，故壓縮流體具有極低密度。此等條件無助於在含溶劑組合物中獲得壓縮流體之高溶解度。因此，在混合壓力 P 下，於壓縮流體之進料溫度 T_1 下及於含溶劑組合物之進料溫度 T_2 下，此壓縮流體應具有溶解度參數大於約 $0.5(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，較佳係大於約 $0.75(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，且更佳係大於約 $1.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。

已發現具有高溶解度參數之液體及超臨界流體，係為從含溶劑組合物中獲取溶劑之有效萃取劑，故於混合期間應避免之。因此，為了使一部份壓縮流體可能被液化（由於在操作條件中擾動之故，或不能夠明確地知道混合條件）之可能性降至最低，壓縮流體之進料溫度 T_1 與含溶劑組合物之進料溫度 T_2 ，較佳係高於壓縮流體之臨界溫度，更佳係高於此臨界溫度約 5°C 以上。

一般而言，本發明含溶劑組合物之非揮發性物質部份，例如聚合物，以及壓縮流體，當其與壓縮流體混合時及隨後例如供噴霧時，必須能夠忍受其所受到之溫度與壓力。

高溫會增加混合期間溶劑自含溶劑組合物進入壓縮流體中之揮發性損失。因此，壓縮流體之進料溫度 T_1 與含溶劑組合物之進料溫度 T_2 ，較佳係低於約 150°C ，更佳係低於約 100°C 。

雖然可使用 5000 psi 及較高之高混合壓力 P ，但混合壓力 P 較佳係低於約 3000 psi ，更佳係低於約 2000 psi 。極低壓力通常不能與含溶劑組合物中之高壓縮流體溶解度相容。因此，混合壓力 P 較佳係高於壓縮流體臨界壓力之約

五、發明說明(25)

50%。

當首次發展出使用超臨界流體（例如二氧化碳）之塗料噴霧應用之連續方法時，係使用一種 Graco 可變比例 Hydra-Cat™ 分配泵單元，泵送及分配塗料濃縮物與二氧化碳。其係使用兩個雙動活塞泵，於所予體積下，將流體分配在一起，該活塞泵係藉一種驅動活塞桿之移動柱，而一起進行工作。對二氧化碳使用一種四止回閥泵，因其係於壓力下供應。不久後發現，液態二氧化碳於環境溫度下之可壓性，係高到足以在被輸送之二氧化碳中造成顯著流動振盪與波動，即使其係在顯著高於其蒸氣壓以抑制空洞現象之壓力下供應亦然。這會造成在噴霧中，於二氧化碳濃度上之不令人滿意的振盪。已發現使用加熱器，以加熱在壓力下藉泵輸送之液態二氧化碳，以混合超臨界二氧化碳與塗料濃縮物，會造成很大流動振盪與不規則性，此係由於大為增加可壓性，以致此噴霧系統不能操作。為消除可壓性作用，已發現必須將此液態二氧化碳冷卻至低於 10℃ 之溫度，較佳係低於 0℃，以使二氧化碳變得不能壓縮。這亦會消除泵空洞現象，以致使二氧化碳供應，不必被加壓至高於其蒸氣壓。

此種操作經驗，導致前述分配系統之發展，示於圖 4 與 5 中，其已經由個別加入壓縮流體加熱器 35 與 220 而作修改。於圖 5 中之 Nordson 系統，係藉由替代控制二氧化碳在循環混合物中之度量濃度，而避免直接分配與計量其進料流速。雖然如此，兩種分配系統均教導吾人以較佳操作

五、發明說明(26)

模式，泵送與混合液態二氧化碳與塗料濃縮物。然後，藉由將混合物加熱至期望噴霧溫度，使二氧化碳成為超臨界流體稀釋劑。泵送液態二氧化碳，係為使空洞現象與可壓性問題降至最低之較佳方式，該問題會大為降低泵送效率或造成泵送作業完全停止。於實際作業上，此液態二氧化碳有時亦以兩階段加壓，使用位於二氧化碳供應處（未示於圖中）之升壓泵，以供應二氧化碳至主要進料泵。

此等分配與混合系統進行得很良好，直到使用硝基纖維素塗料濃縮物為止，後者會造成沈澱及混合丁形件阻塞問題。

於 Nordson 單元之商業化操作期間，於開始進行操作後，當沈澱作用開始造成二氧化碳注射器管中之部份阻塞時，為了延長操作，係增加對於控制閥 225 之二氧化碳進料壓力，以保持二氧化碳流動，直到此阻塞作用使操作停止為止。因此，將來自泵 215 之二氧化碳進料，設定為高壓，例如 2000 至 2200 psi 或更高，變成標準實作方式，即使在循環回路中之混合壓力較低亦然，例如 1200 至 1400 psi。吾人已發現，此種高進料壓力會幫助沈澱，因為越過控制閥 225 之此種大的壓降，會使二氧化碳因膨脹而冷卻，因此其係於較低溫度下，以液體形式混合，且因而具有較高溶解度參數。

當二氧化碳加熱器 220 首次裝在進料線上，為了在混合之前使二氧化碳溫熱時，常發現仍然會發生顯著沈澱現象。因高進料壓力所造成之越過控制閥 225 之大壓降，會因

五、發明說明(27)

膨脹而使已受熱之二氧化碳顯著冷卻，故當其與先質混合物混合時，其係為一種具有高溶解度參數之液體或超臨界流體。

因此，當操作圖5中所示之Nordson系統時，壓縮流體最好在加熱器220中加熱至比期望進料溫度更高之溫度，以補償越過控制閥225之膨脹冷卻作用。較佳情況是，越過控制閥225之壓降亦很低，較佳係低於約500 psi，更佳係低於約300 psi，且最佳為約200 psi，其條件是在所用之進料速率下，其會賦予適切操作情況。

已証實圖4與5中所示之分配系統，在使用已受熱二氧化碳下，會賦予良好操作情況，而不管其在來自泵之下游流動中有較高之可壓性。

吾人已進一步發現，在平衡下不會發生沈澱之混合條件，即使對於壓縮流體對含溶劑組合物之極高比例而言亦然，此種極高比例係大為超過壓縮流體之溶解度極限。

一種經度量之平衡相圖係示於圖6中，其中含溶劑組合物為一種市售硝基纖維素塗料濃縮物，而二氧化碳係為壓縮流體。此塗料濃縮物含有約38重量%硝基纖維素與醇酸樹脂固態聚合物，溶於溶劑混合物中。此相圖顯示關於涵蓋0至100%二氧化碳重量比之混合物，作為壓力之函數，所形成相之數目與型式，全部均在27℃恆溫下。實線邊界區域具有相同相數目與型式，惟諸相之組成與量，可隨著區域內之位置而改變。此等區域為：液相區域(L)；液相-氣相區域(LV)；液相-液相區域(LL)；液相-固相區域

五、發明說明(28)

(LS)；及液相 - 液相 - 氣相區域(LLV)。

於液相區域(L)中，二氧化碳係完全溶於塗料濃縮物中。於液相 - 氣相區域(LV)中，其係存在於低壓下，二氧化碳並未完全溶於塗料濃縮物中；其過量部份係形成一個氣相或富含氣態二氧化碳之相，此相幾乎完全為二氧化碳且含有極少溶劑蒸氣。一部份氣泡點壓力曲線，將液相與液相 - 氣相區域隔開。此氣泡點壓力為在某一設定二氧化碳程度下，其壓力自高壓下降時，形成蒸氣或氣態二氧化碳之第一個氣泡時之壓力。

在高於氣泡點曲線之壓力下，當二氧化碳濃度增加至高於其溶解度極限時，其為約47%，即進入液相 - 液相區域(LL)。一個液相為富含聚合物之相，由聚合物及已被二氧化碳飽和之溶劑所組成。另一個液相為富含二氧化碳之相，其主要為二氧化碳，但其可含有少量萃取自富含聚合物相之溶劑，高達約30%或更多。其通常含有相對較少聚合物，因二氧化碳為聚合物之非溶劑或極差溶劑。氣泡點壓力曲線，係鄰接此液相 - 液相區域之低壓端。於其下方為狹窄之液相 - 液相 - 氣相(LLV)區域。於此LLV區域中，未溶在富含液態聚合物相中之過量二氧化碳，係形成液相與氣相。當LLV區域內之壓力降低時，液態二氧化碳係被轉化成氣態二氧化碳。

吾人已發現固態聚合體沈澱物，僅在液相 - 固相區域(LS)中，於高二氧化碳濃度(高於約57%)下，及令人驚訝的是僅在高於氣泡點壓力曲線之壓力下形成。富含液態二

五、發明說明(29)

氧化碳之相，主要為二氧化碳，但含有萃取自富含聚合物相之足夠溶劑，故造成此富含聚合物相變成固體。此富含固態聚合物之相，通常含有少量溶解之二氧化碳。當在此LS區域內之二氧化碳含量增加時，會有更多溶劑萃取自固態聚合物相，直到在極高二氧化碳含量之極限下，液相含有基本上全部溶劑與二氧化碳，但極少聚合物時為止。

當壓力自液相-固相區域內降低時，吾人已發現沈澱物係在氣泡點壓力曲線處液化，意即當形成氣態二氧化碳氣泡時。在不希望受理論束縛下，咸信其發生係因二氧化碳氣泡含有極少溶劑所致。因此，形成此氣泡之富含液態二氧化碳相，變成相對較富含溶劑，其接著使富含聚合物相充滿足量溶劑而使其液化。當壓力降低時，藉由慢慢使體積膨脹，以保持恆定溫度，當抵達氣泡壓力時，此壓力仍為恆定，歷經一段時間，此時膨脹作用會產生更多氣體。當更多氣體形成時，會使較多溶劑再溶於聚合物相中，其會變成更多液體。於是，壓力再繼續隨著進一步膨脹而降低。同樣地，吾人已發現，當壓力自LLV局域增加時，此程序會逆轉。當最後氣泡溶入富含液態二氧化碳相中時，會造成自富含聚合物相中萃取出溶劑，而使富含液態聚合物相變成固體。

由於溫度係低於二氧化碳之臨界溫度，故氣泡點壓力曲線，係終止於100%二氧化碳極限中之二氧化碳蒸氣壓處（點CP）。

若將圖6中之二氧化碳與硝基纖維素塗料濃縮物，於壓

五、發明說明(30)

力 P 為 1300 psi，及進料溫度 T_1 與 T_2 為 27°C 下混合，則二氧化碳進料係相應於點 A ，且塗料濃縮物進料係相應於點 B 。若其依比例混合而獲得最後濃度為 30% 二氧化碳，則最後經充分混合之混合物，係相應於點 C 。因此，於混合期間，可認為塗料濃縮物係遵循恆定壓力軌道，從點 B 通過液相區域 (L) 至點 C 。但是，吾人已發現，可認為二氧化碳係遵循下述軌道，於進入液相區域 (L) 之前，係通過液相 - 固相區域 (LS) 與液相 - 液相區域 (LL)。因此，在將二氧化碳混入塗料濃縮物中之最初階段期間，因二氧化碳而使溶劑自塗料濃縮物中萃取出，故完全液態混合物僅在沈澱物完全再溶解後才會形成。但是，圖 6 係對平衡而言，其中混合時間並非一項因素。上述實驗結果証實，當從 LLV 區域越過氣泡點壓力至 LS 區域之壓力增加時，已溶解之聚合物會極迅速地沈澱，但當此壓力再一次降低時，該固態聚合物會液化得非常慢。因此，於混合程序期間，已沈澱聚合物之再溶解與該沈澱步驟相較，可能需要較多時間，故沈澱物會蓄積在沈澱區段中，並在流動中形成阻塞。

但是，圖 6 顯示若混合係在低於液相 - 固相區域之壓力下進行，則可避免沈澱。例如，若混合係在 800 psi 壓力 P 下進行，則二氧化碳進料係相應於點 D ，塗料濃縮物進料係相應於點 E ，且經充分混合之混合物係相應於點 F 。於是，二氧化碳混合軌道，係從點 D 至點 F ，經過液相 - 氣相 (LV) 區域至液相區域 (L)。其中對於固體形成並無驅

五、發明說明(31)

動力，即使混合並非在平衡下亦然，因其並未通過液相-固相區域。於混合物在點F下形成後，則可將其加壓點C，以供在1300 psi下使用。當然，亦可將此混合物加熱至較高溫度（例如50℃），以供噴霧。

吾人已更進一步發現，會形成固體之區域，可藉由使用較高混合溫度，而移置至較高壓力。圖7顯示與圖6中相同之系統，但在50℃溫度下度量。會形成固體之區域(LS)，已移置至約400 psi較高壓力處。因此，混合作業可在1300 psi下進行，且可避免會形成固體之區域。於圖7中二氧化碳進料係相應於點A，塗料濃縮物進料係相應於點B，而經良好混合之混合物係相應於點C。因此，二氧化碳混合軌道，係於進入液相區域(L)之前，通過液相-液相-氣相區域(LLV)與液相-氣相區域(LV)。然後可在與混合時相同溫度與壓力下，將如此形成之混合物噴霧。

由於在圖7中相圖之溫度，係高於二氧化碳之臨界溫度，氣泡點壓力曲線係終止在低於100%二氧化碳之點CP處，吾人已發現此點係相應於僅由塗料濃縮物之溶劑摻合物與壓縮流體所組成而未含聚合物之此系統臨界點。由於在LS區域中之固態聚合物相，具有極少溶劑，且液態二氧化碳相具有極少已溶解之聚合物，故在極高二氧化碳濃度之極限下，聚合物對氣泡壓力僅有極少作用。聚合物對氣泡壓力之漸減作用，可藉由當氣泡點壓力曲線鄰接LL與LS區域而非L區域時，此曲線是如何變平且以漸近線方式趨近點CP處之極限壓力而明瞭。度量顯示關於未具有聚合物之

五、發明說明(32)

溶劑摻合物與二氧化碳系統之氣泡壓力曲線，亦以漸近線方式趨近鄰接液相-固相區域之氣泡壓力曲線。

於本文中使用了“臨界氣泡壓力”一詞，應明瞭係意謂當壓縮流體濃度趨近100%極限時，關於混合物氣泡點壓力曲線之極限壓力。當溫度高於壓縮流體之臨界溫度時，臨界氣泡壓力通常係相應於由含溶劑組合物之溶劑摻合物與壓縮流體所組成之系統臨界點壓力。此係相應於圖7中點CP之壓力。當溫度等於壓縮流體之臨界溫度時，臨界氣泡壓力係相應於壓縮流體之臨界壓力。當溫度低於壓縮流體之臨界溫度時，臨界氣泡壓力係相應於壓縮流體之蒸氣壓力。此係相應於圖6中點CP之壓力。臨界氣泡壓力，係隨著此相圖系統之溫度而增加。

臨界氣泡壓力可經度量而得，或可自溶劑摻合物與壓縮流體之物理性質計算而得，藉熟諳此藝者已知之相關方法進行。例如，參閱Reid, R.C., Prausnitz, J.M., 及 Sherwood, T.K., 氣體與液體之性質，McGraw-Hill 圖書公司，1977，第145-148頁，關於從諸成份計算混合物臨界壓力之熱力學方法。其臨界溫度係與關於相圖所選擇之溫度相同。所選擇之計算方法，應經証實對於所用溶劑為正確者。

對於另一種纖維素系聚合物（醋酸丁酸纖維素），於30重量%固態聚合物含量已溶於甲基戊基酮溶劑中，經度量而得之相圖，係示於圖8中，於50℃溫度下，以二氧化碳作為壓縮流體。此相圖係針對此單一聚合物與單一溶劑

五、發明說明(33)

系統，較詳細地進行度量。除了上文在圖6與7中所提及之區域外，可顯見三個過渡區域：1)一個液相-液相-固相區域(LLS)，位於LL與LS區域之間；2)一個狹窄的液相-液相-固相-氣相區域(LLSV)，位於LLS與LLV區域之間；及3)一個狹窄的液相-固相-氣相區域(LSV)，位於LS與LLV區域之間。於LLSV與LSV過渡區域中所形成之固體，已發現係為一種透明凝膠狀沈澱物，其與LS區域中所形成之白色堅固沈澱物比較，係相當地較柔軟。於極高二氧化碳濃縮物處，亦顯示一個狹窄固相-氣相區域(SV)，其中混合物僅含有少數重量百分比之濃縮物。由於富含二氧化碳氣相，故溶劑會從濃縮物中蒸發出來，這會造成聚合物固化。在高於臨界氣泡點濃度(點CP)之極高二氧化碳濃度極限下，當壓力增加至高於臨界氣泡壓力時，未見及相轉移邊界，此時二氧化碳-溶劑蒸氣變成一種超臨界流體混合物(S/SCF)。

亦已對相同系統度量一個類似圖8之相圖，但在含溶劑組合物中，使用20重量%之較低固態聚合物含量。

所顯示之相圖，係針對與圖8相同之醋酸丁酸纖維素含溶劑組合物，但於圖9中係於50℃溫度下，使用乙烷作為壓縮流體。低於氣泡點壓力曲線之狹窄LLV區域邊界，並未度量，因此，未顯示此區域。當乙烷濃度增加至高含量時，氣泡點壓力曲線會趨近臨界氣泡壓力(點CP)。但是，此臨界氣泡壓力係顯著地低於圖8中以二氧化碳所獲得者，因為乙烷具有較低臨界壓力。

五、發明說明(34)

針對已以38重量%固含量溶於甲基戊基酮溶劑中之高分子量熱塑性固態丙烯酸系聚合物，以類似方式度量在高二氧化碳濃度下，具有液相-固相區域高於氣泡點壓力曲線之相圖。

已發現此臨界氣泡壓力，為對最低壓力之良好近似值，於該壓力下，固體係於相圖上形成。一般而言，若壓縮流體之混合軌道正好低於臨界氣泡壓力，則此軌道僅通過液相-固相區域之一部份。若混合壓力係在稍為較低壓力下，則液相-固相區域可能完全消失。再者，此臨界氣泡壓力通常為可信賴地計算自溶劑與壓縮流體之物理性質，其方式是在未包含聚合物與其他不能萃取的成份下，計算混合物在期望溫度下之臨界壓力。因此，通常不必度量高壓縮流體濃度下之氣泡點壓力曲線。

因此，為使壓縮流體之混合軌道，避免通過相圖上之液相-固相區域，故用以混合壓縮流體與含溶劑組合物之壓力 P ，較佳係低於壓縮流體進料溫度 T_1 下之混合物臨界氣泡壓力，且此壓力 P 亦低於含溶劑組合物進料溫度 T_2 下之混合物臨界氣泡壓力。更佳情況是，用以混合壓縮流體與含溶劑組合物之壓力 P ，係低於下述最低壓力，於此最低壓力下，在高比例壓縮流體下之混合物，當在溫度 T_1 與 T_2 下時，會形成一種含有液相與固相之混合物，其可測定自此系統之相應相圖。

雖然已描述本發明之較佳形式，但熟諳此藝者應明瞭的是，在未偏離其精神與範圍下，可採用與上文所示不同之

五、發明說明(35)

方法與裝置。

實例 1

將一種含溶劑組合物（其係為一種市售硝基纖維素塗料濃縮物）與壓縮流體，使用圖 5 中所示經修改之 Nordson UNICARB[®] 系統供應單元，進行間接混合。此塗料濃縮物含有約 38 重量 % 硝基纖維素與醇酸樹脂固態聚合物，已溶於溶劑混合物中。混合歧管 100 係裝在一個高壓窺鏡中，以觀察混合期間所形成沈澱物之程度。混合壓力 P，二氧化碳之進料溫度 T_1 ，及含有塗料濃縮物之先質混合物之進料溫度 T_2 ，二氧化碳之相應溶解度參數，及在此等進料條件下之臨界氣泡壓力，以及所見及沈澱物程度，係針對八組實驗混合條件，示於下表中。二氧化碳之進料溫度，係為考慮越過控制閥 225 之膨脹冷卻作用之溫度。

	混合壓力	進料溫度 (°C)		溶解度參數	
	P	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

五、發明說明(36)

	混合壓力	臨界氣泡壓力		沈澱物程度
	P	T ₁	T ₂	
#1	930 psi	975 psi	1420 psi	無
#2	1250 psi	1305 psi	1400 psi	無
#3	1320 psi	1240 psi	1385 psi	輕微
#4	1510 psi	1370 psi	1400 psi	輕微
#5	910 psi	790 psi	1385 psi	厚重
#6	1190 psi	830 psi	1385 psi	厚重
#7	1650 psi	1305 psi	1400 psi	嚴重
#8	1650 psi	845 psi	1385 psi	嚴重

於混合條件下 #1 與 #2 下，二氧化碳為氣體或超臨界流體，二氧化碳於溫度 T₁ 與 T₂ 下之溶解度參數，均具有低數值，低於 3.0 且高於 1.0 (cal/cc)^{1/2}，且其混合壓力 P 係低於溫度 T₁ 與 T₂ 之臨界氣泡壓力。於此等最佳條件下，無沈澱物形成。

於混合條件 #3 與 #4 下，二氧化碳為超臨界流體，二氧化碳於溫度 T₁ 與 T₂ 之溶解度參數，均具有低於約 4.0 且高於約 2.5 (cal/cc)^{1/2} 之數值。於條件 #3 下，混合壓力 P，係低於溫度 T₂ 下之臨界氣泡壓力，但高於溫度 T₁ 下之臨界氣泡壓力。於條件 #4 下，混合壓力 P 係高於 T₁ 與 T₂ 下之臨界氣泡壓力。於此等條件下，沈澱物係以輕微程度形成，其程度太低，以致於最後仍不會阻塞裝置。

比較上而言，於混合條件 #5 與 #6 下，其並非根據本發明者，於進料溫度 T₁ 下，二氧化碳為液體，其溶解度參數頗

五、發明說明(37)

高於 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，且混合壓力 P 係高於臨界氣泡壓力。於進料溫度 T_2 下，其溶解度參數具有低數值，且混合壓力 P 低於臨界氣泡壓力。於此等條件下，沈澱物係以厚重程度形成，充滿窺鏡，且最後會阻塞裝置。

於混合條件 #7 與 #8 下，其並非根據本發明者，於進料溫度 T_1 下，二氧化碳為液體，且於進料溫度 T_2 下，其為濃稠超臨界流體。於兩個進料溫度 T_1 與 T_2 下，溶解度參數係高於 $4.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，且混合壓力 P 係顯著地高於臨界氣泡壓力。於此等條件下，沈澱物係以嚴重程度形成，其會迅速阻塞裝置。

實例 2

使用圖 5 中所示之裝置，直接混合實例 1 中所用之硝基纖維素塗料濃縮物與壓縮二氧化碳。混合物 120 係流入循環回路中，此回路包括循環泵，加熱器，流經活塞型蓄積器，及高壓窺鏡。將具有 64 重量 % 高二氧化碳濃度之大量混合物，以恆定循環方式，沖洗經過此循環回路。其混合與回路壓力係保持正好低於氣泡點壓力，以致使混合物於約 60°C 溫度下，係在此相圖之液相 - 液相 - 氣相區域中。這顯示此混合物仍為真正流體並經良好分散，且無沈澱物形成，不管此整個回路裝置是否在此高二氧化碳程度下，而非正好在混合區域中。然後將混合物進料關閉，並藉供應壓縮氮氣至蓄積器，而使回路壓力慢慢增加。當壓力抵達氣泡點壓力時，所有聚合物迅速沈澱，脫離溶液並黏附至裝置上。

五、發明說明(38)

實例3

於商業化製造噴霧操作中，使用經改良之 Nordson UNICARB[®] 系統供應單元，將一種含溶劑組合物（其係為一種市售硝基纖維素塗料濃縮物）與壓縮二氧化碳間接混合。其混合壓力 P 為 1300 psi。二氧化碳之進料溫度 T_1 為 65°C ，且含有塗料濃縮物循環混合物之先質混合物之進料溫度為 59°C 。二氧化碳於兩種溫度下均為超臨界流體。二氧化碳具有溶解度參數值，於壓力 P 與溫度 T_1 下為 $1.8(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，而於壓力 P 與溫度 T_2 下為 $2.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。混合壓力 P 係低於溫度 T_1 下之臨界氣泡壓力 1640 psi，且低於溫度 T_2 下之臨界氣泡壓力 1540 psi。此等最佳混合條件，於商業化製造上，會產生長期、持續、無阻塞之噴霧單元操作。於使用本發明之前，噴霧單元之沈澱與阻塞現象，為一項持續存在之問題，其會頻繁地使噴霧單元操作停止，並使生產暫停。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

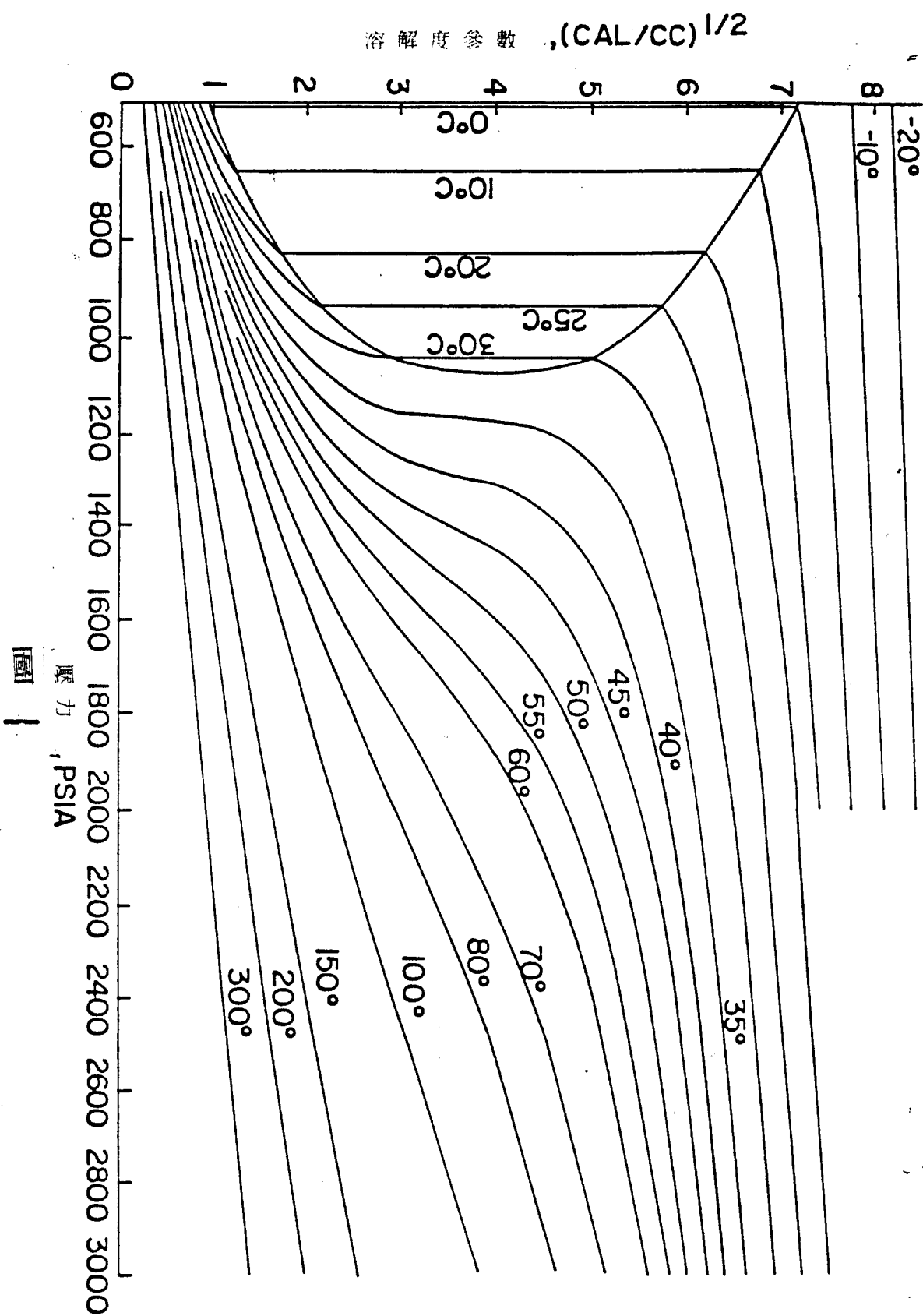
裝

訂

線

304975.

83100224

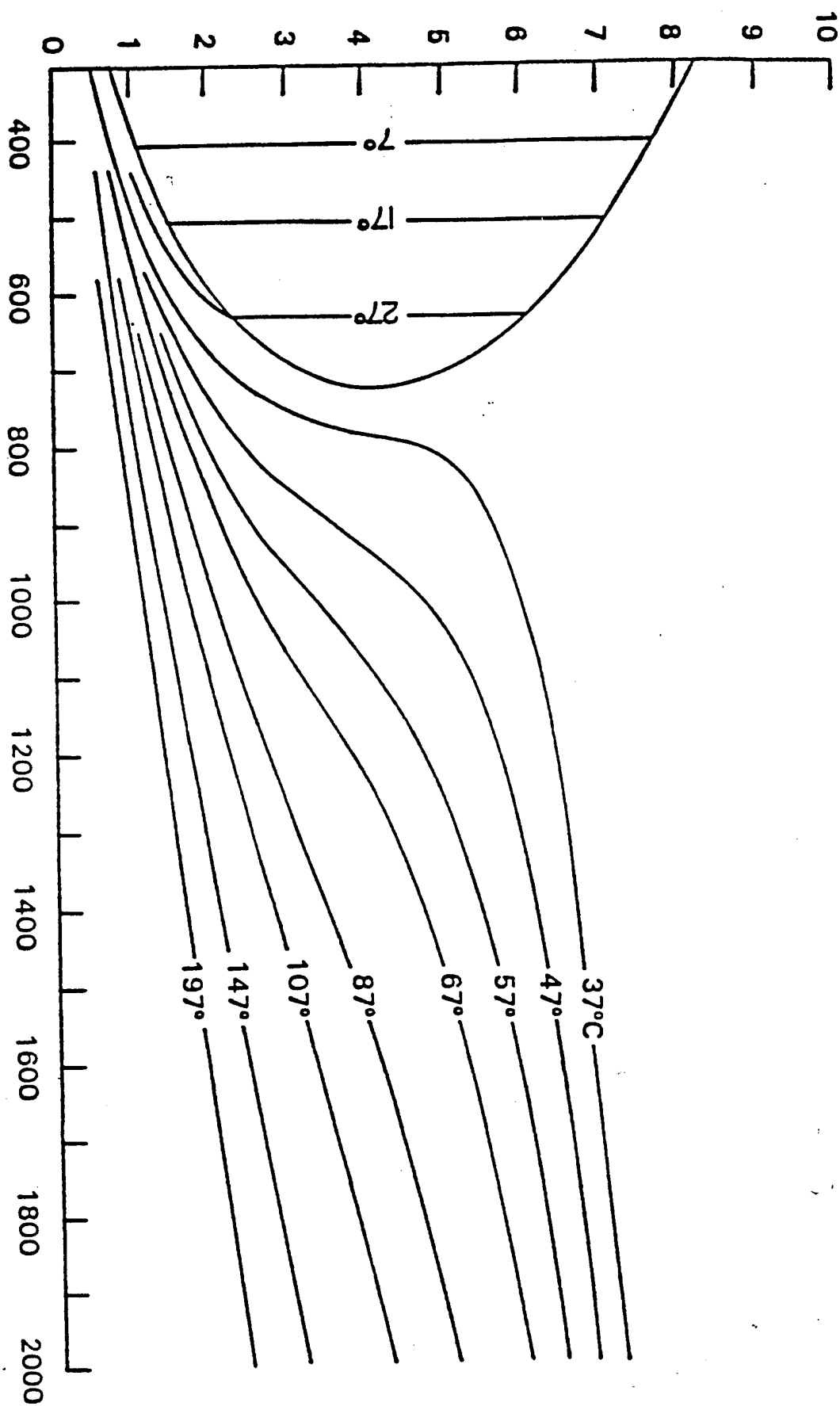


69054

304975

83100224

溶解度参数, (CAL/CC)^{1/2}



壓力, PSIA
2

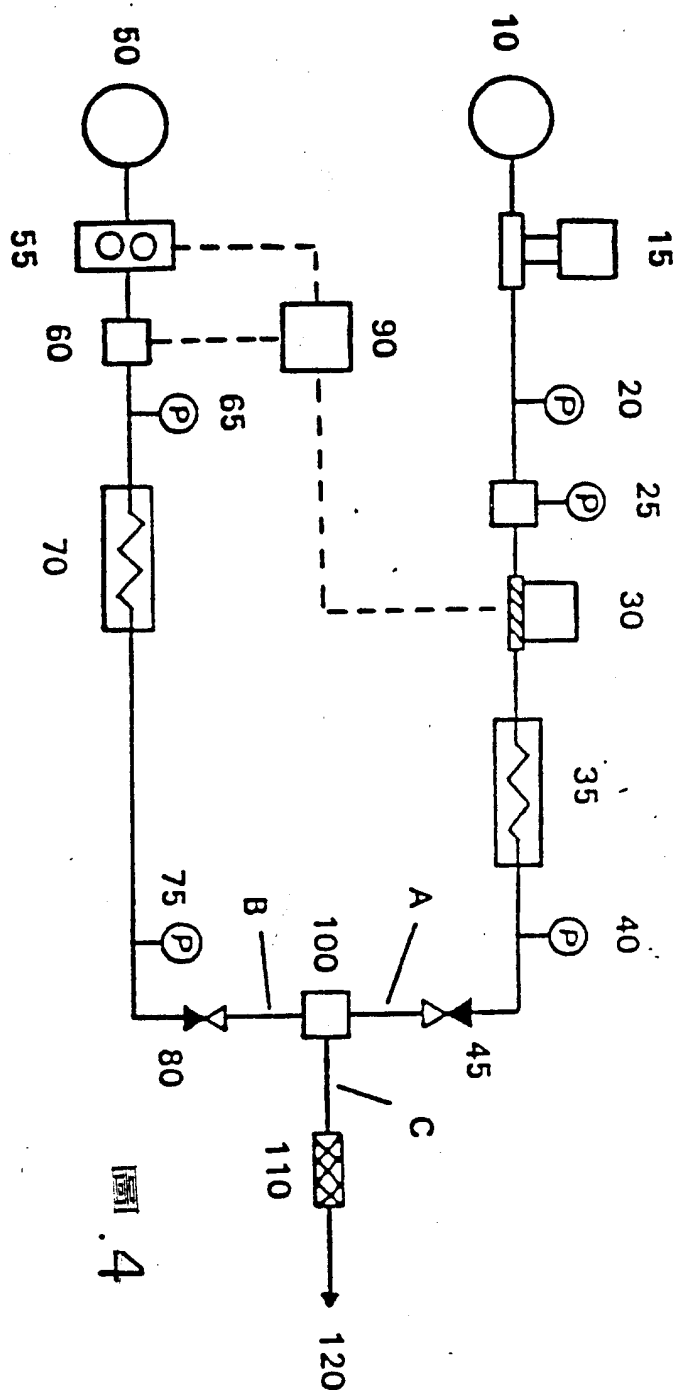


圖 4

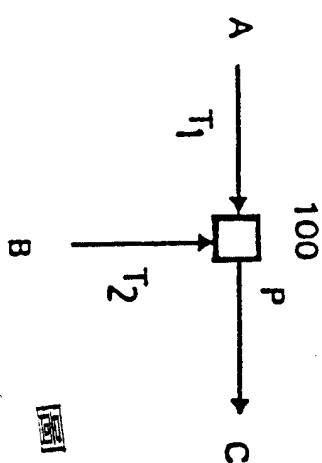
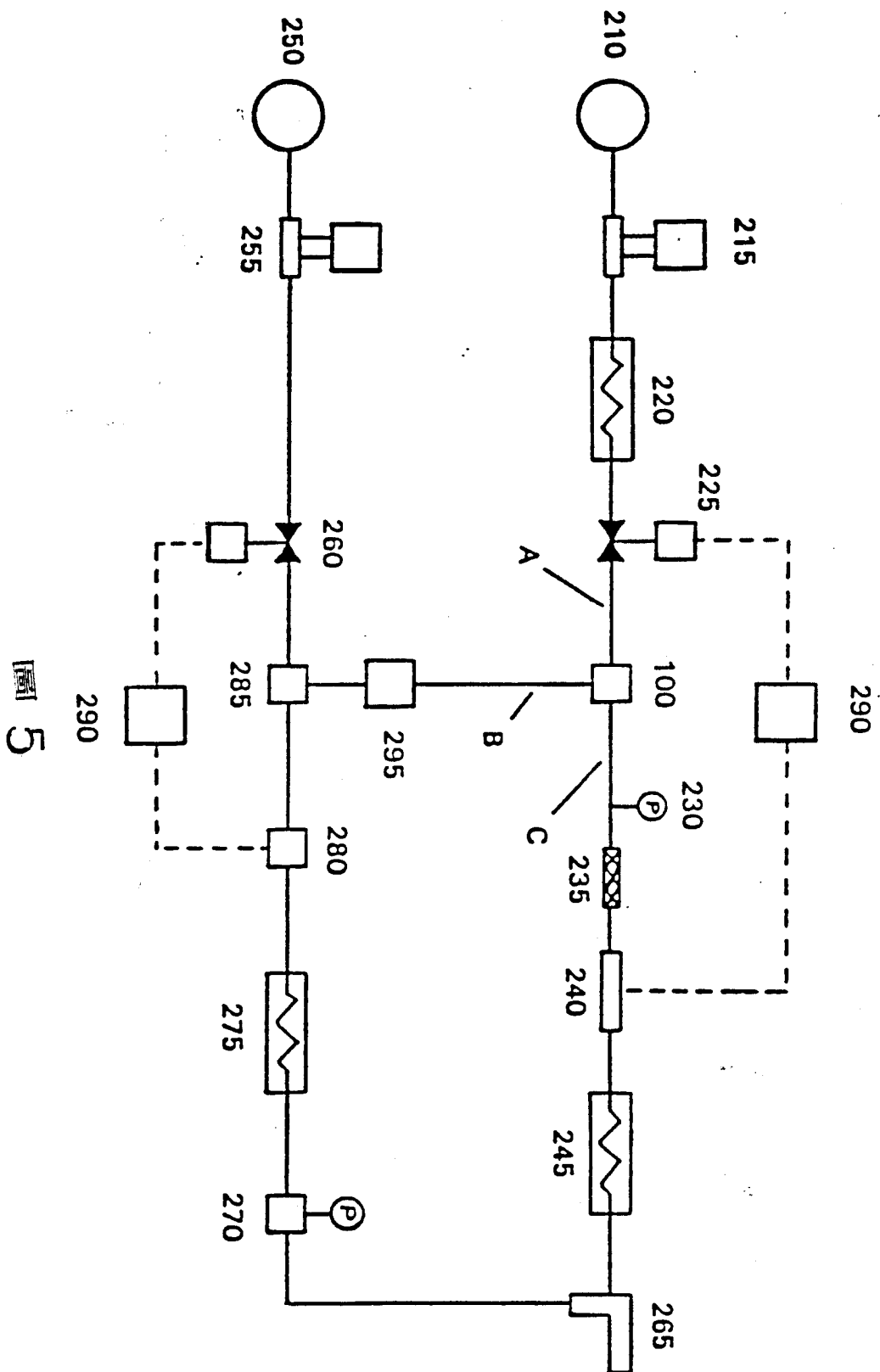
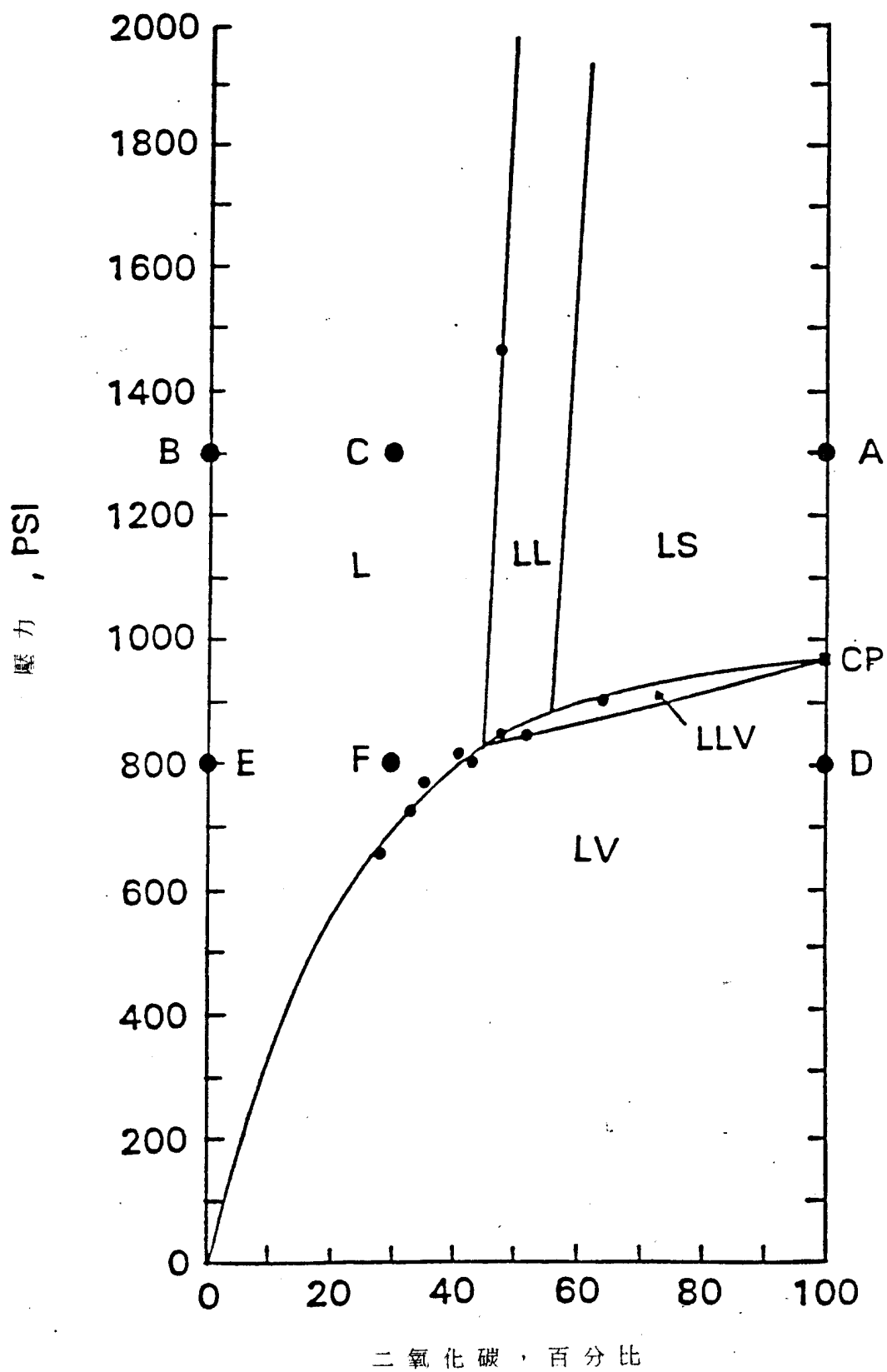


圖 3





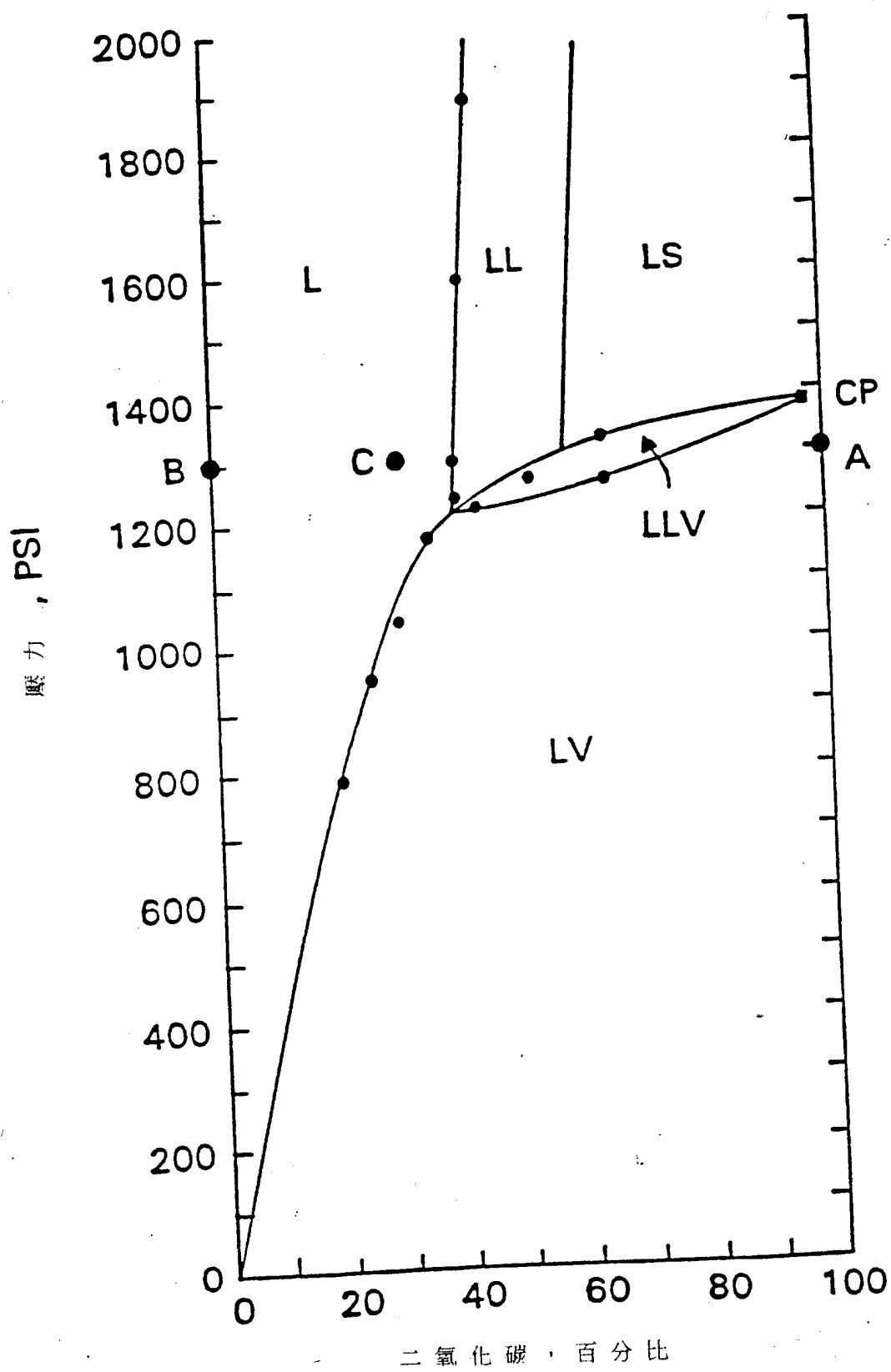
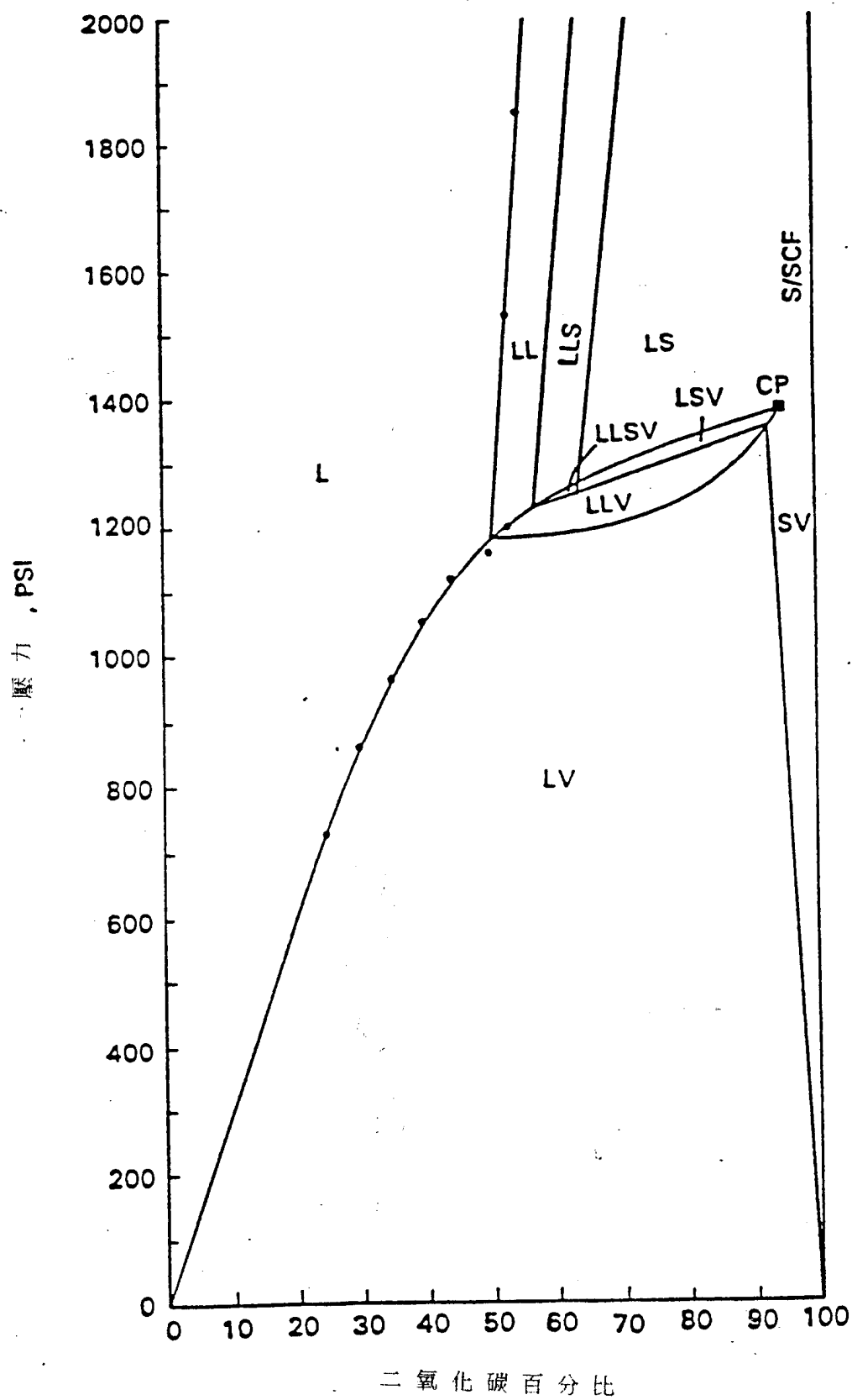


圖 7



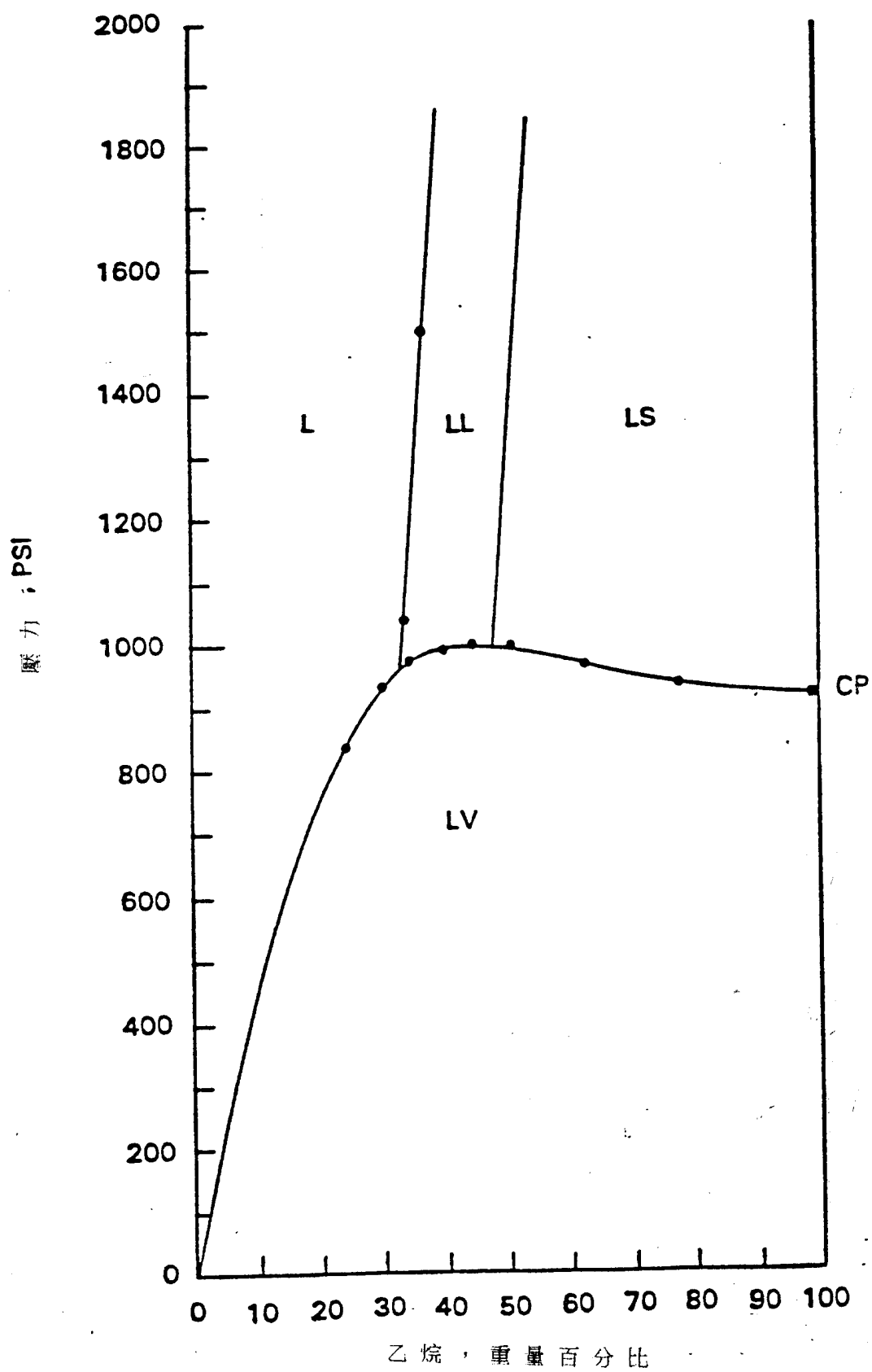


圖 9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

四、中文發明摘要(發明之名稱：混合壓縮流體及含固態聚合物之含溶劑組合物之方法)

84年7月4日 修正
補充

一種加壓、分配、混合及形成下述混合物之方法，該混合物含有(i)一種含有高濃度至少一種固態聚合物之含溶劑組合物，其能夠以液體溶液形式進行噴霧，及(ii)至少一種壓縮流體作為黏度降低稀釋劑，當其加入(i)中時，其量為至少足以使得該混合物之黏度，達適於輸送之程度，該壓縮流體於0℃溫度與一大氣壓標準條件(STP)下為氣體，其改良處包括：

於壓力P下，將含溶劑組合物及至少一種壓縮流體一起

英文發明摘要(發明之名稱："METHOD FOR ADMIXING COMPRESSED FLUIDS WITH SOLVENT-BORNE COMPOSITIONS COMPRISING SOLID POLYMERS")

In a method for pressurizing, proportioning, admixing, and forming an admixture of (i) a solvent-borne composition containing a high concentration of at least one solid polymer capable of being sprayed as a liquid solution and (ii) at least one compressed fluid as a viscosity reducing diluent, in at least an amount which when added to (i) is sufficient to render the viscosity of said admixture to a point suitable for being transportable, said compressed fluid being a gas at standard conditions of 0° Celsius temperature and one atmosphere pressure (STP), the improvement which

附註：本案已向

國(地區) 申請專利、申請日期：

案號：

美

1992.12.18 7-992,619

經濟部中央標準局印製

四、中文發明摘要(發明之名稱：

84年7月6日 修正
補充

與至少一種具有進料溫度 T_1 之壓縮流體混合，以致該至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_1 下，實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為 0.5 至 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，於是實質上避免該固態聚合物所不期望之沈澱作用，及因而造成之裝置阻塞現象。

英文發明摘要(發明之名稱：

comprises:

admixing the solvent-borne composition and the at least one compressed fluid together at pressure P , with the at least one compressed fluid having feed temperature T_1 , such that the at least one compressed fluid, at pressure P and temperature T_1 , is substantially a gas or a supercritical fluid and has a solubility parameter of 0.5 to $4(\text{cal/cc})^{1/2}$, thereby substantially avoiding undesirable precipitation of said solid polymer and consequential plugging of the apparatus.

附註：本案已向

國(地區)，申請專利，申請日期：

案號：

六、申請專利範圍

修正
84年9月26日
補充

1. 一種加壓、分配、混合及形成下述混合物之方法，該混合物含有 (i) 一種含有高濃度至少一種固態聚合物之含溶劑組合物，其能夠以液體溶液形式進行噴霧，及 (ii) 至少一種壓縮流體作為黏度降低稀釋劑，當其加入 (i) 中時，其量為至少足以使得該混合物之黏度，達適於輸送之程度，該壓縮流體於 0℃ 溫度與一大氣壓標準條件 (STP) 下為氣體，其改良處包括：

於壓力 P 下，將含溶劑組合物及至少一種壓縮流體一起與至少一種具有進料溫度 T_1 之壓縮流體混合，以致該至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_1 下，實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為 0.5 至 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，於是實質上避免該固態聚合物所不期望之沈澱作用，及因而造成之裝置阻塞現象。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含溶劑組合物具有進料溫度 T_2 ，且該至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_2 下，實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為 0.5 至 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該壓縮流體具有溶解度參數為 1.0 至 $3.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。
4. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中壓力 P 係低於混合物在溫度 T_1 與 T_2 下之臨界氣泡壓力。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中壓力 P 低於下述最小壓力，於此最小壓力下，含溶劑組合物與高比例至少一種壓縮流體之混合物，係於平衡下，當在溫度 T_1 與 T_2 下時，形成一種含有液相與固相之混合物。

(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

6. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中壓縮流體之進料溫度 T_1 與含溶劑組合物之進料溫度 T_2 ，係高於壓縮流體之臨界溫度，且低於 100°C 。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中壓縮流體係為二氧化碳，一氧化二氮，乙烷，乙烯，丙烷，或其組合。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中含溶劑組合物係包括一種含溶劑塗料組合物。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中固態聚合物具有大於 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 之溶解度參數。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中固態聚合物為一種纖維素系聚合物。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該纖維素系聚合物係為一種硝基纖維素聚合物。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括將該混合物噴霧，其方式是使混合物於壓力下通過孔口，而形成噴霧。
13. 一種加壓、分配、混合及形成下述混合物之方法，該混合物含有 (i) 一種含有高濃度至少一種固態聚合物之含溶劑組合物，其能夠以液體溶液形式進行噴霧，及 (ii) 至少一種壓縮流體作為黏度降低稀釋劑，當其加入 (i) 中時，其量為至少足以使得該混合物之黏度，達適於輸送之程度，該壓縮流體於 0°C 溫度與一大氣壓標準條件 (STP) 下為氣體，其改良處包括：
 - (1) 形成一種先質混合物，其方式是將該含溶劑組合物，與一種由含溶劑組合物與至少一種壓縮流體所組成之

六、申請專利範圍

循環混合物混合；及

(2) 於壓力 P 下，將該先質混合物與至少一種壓縮流體混合在一起，其中該至少一種壓縮流體具有進料溫度 T_1 ，以致該至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_1 下，實質上為氣體或超臨界流體，其具有溶解度參數為 0.5 至 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ ，於是實質上避免該固態聚合物之不期望沈澱作用，及因而造成之裝置阻塞現象。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該先質混合物具有進料溫度 T_2 ，且該至少一種壓縮流體，於壓力 P 與溫度 T_2 下，實質上為氣體或超臨界流體，並具有溶解度參數為 0.5 至 $4(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。
15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中壓縮流體具有溶解度參數為 1.0 至 $3.0(\text{cal/cc})^{1/2}$ 。
16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中壓力 P 係低於混合物在溫度 T_1 與 T_2 下之臨界氣泡壓力。
17. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中壓力 P 係低於下述最小壓力，於此最小壓力下，含溶劑組合物與高比例至少一種壓縮流體之混合物，係於平衡下，當在溫度 T_1 與 T_2 下時，形成一種含有液相與固相之混合物。
18. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中壓縮流體之進料溫度 T_1 與含先質混合物之進料溫度 T_2 ，係高於壓縮流體之臨界溫度，且低於 100°C 。
19. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中壓縮流體為二氧化碳，一氧化二氮，乙烷，乙烯，丙烷，或其組合。
20. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該含溶劑組合物

六、申請專利範圍

係包括一種含溶劑塗料組合物。

21. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中固態聚合物具有大於 $10(\text{cal/cc})^{1/2}$ 之溶解度參數。
22. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中固態聚合物為一種纖維素系聚合物。
23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該纖維素系聚合物係為一種硝基纖維素聚合物。
24. 根據申請專利範圍第13項之方法，其進一步包括將該混合物噴霧，其方式是使混合物於壓力下通過孔口，而形成噴霧。