

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08J 3/02  
C08J 3/21  
C09D 7/00

(45) 공고일자 1997년07월 14일  
(11) 공고번호 97-011709

(21) 출원번호	특1991-0023599	(65) 공개번호	특1992-0012378
(22) 출원일자	1991년12월20일	(43) 공개일자	1992년07월27일
(30) 우선권주장	7/631,680 1990년12월21일 미국(US) 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 캄파니 인코포레이티드 티모시 엔. 비숍 미합중국 코넥티컷 06817-0001 덴버리 올드 릿지버리 로오드 39		
(72) 발명자	케네쓰 앤드류 닐슨 미합중국 웨스트 버지니아 25303 찰스톤 스트라트포드 플레이스 108		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

**심사관 : 이재웅 (특허공보 제5122호)**

**(54) 수송가능한 조성물을 위한 점도 강하 희석제로서의 아임계성 압축액**

**요약**

내용없음

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

수송가능한 조성물을 위한 점도 강하 희석제로서의 아임계성 압축액

[도면의 간단한 설명]

제1도는 아임계성 압축 이산화탄소와 피복 제제와의 정확히 비례하는 혼합물을 분무용 제제로 제조하는 본 발명의 양태에 대한 도면이다.

제2도는 제1도에 기재된 장치의 보다 바람직한 양태의 도면이다.

제3도는 피복 혼합물을 분무하여 본 발명의 목적에 따른 양호한 분무화(atomization)를 수득하는 경우 기관상에 수득된 우각형(feathered) 감압 분무 패턴 피복층을 설명하는 도면이다.

제4도는 분무 상태가 우각형 감압 분무 패턴이 수득되도록 하는 경우, 예를들어, 분무 혼합물중 매우 낮은 아임계성 감압 유체의 농도를 야기시키는 물고기 꼬리 모양의 분무 패턴을 설명하는 도면이다.

제5a 내지 제5f도는 본 발명의 바람직한 분무 형태에 따른 우각형 감압 분무 패턴을 함유하는 실제로 분무화 되는 액체 분무의 광재생성(photoreproduction)에 관한 것이다.

제6a 내지 제6g도는 매우 소량의 아임계성 감압 유체를 사용하거나 사용하지 않으면서 분무되는 피복 조성물용 물고기 꼬리 모양의 액체-필름 분무 패턴을 함유하는 실제로 분무화되는 액체 분무의 광재생성에 관한 것이다.

제7a 내지 제7b도는 연장 시간 동안 축매된 반응 때문에 중합체 분자량이 증가하는 동안 우각형 감압 분무 패턴에서 물고기 꼬리 모양의 액체-필름 분무 패턴으로의 전이를 보여주는 실제로 분무화되는 액체 분무의 광재생성에 관한 것이다.

제8도는 우각형 감압 분무 또는 물고기 꼬리 모양의 액체-필름 분무 아임계적 감압 이산화탄소를 사용하여 생성되는 분무와 초임계적 이산화탄소를 사용하여 생성되는 분무와의 온도 윤곽을 비교한 것이다.

제9도는 피복 조성물중 이산화탄소 용해도를 상온에서 압력에 대한 함수로서 나타낸 도면이다.

제10도는 용해되는 아임계적 감압 이산화탄소의 농도를 증가시킴에 따른 피복 조성물의 점도 환원을 나타내는 도면이다.

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 하나 이상의 중합체성 화합물을 함유하는 조성물(통상적으로, 이러한 조성물은 기질 피복용 피복 조성물이다)을 수송할 수 있도록 하는, 조성물의 점도 강화와 관련된 분야에 관련되며, 특히, 본 발명은 피복 조성물을 분무시키기 위한 점도 강화 희석제 및 자동화제 또는 증진제로서 아임계성 압축 이산화탄소 또는 아임계성 압축 이산화질소와 같은 아임계성 압축액의 용도에 관한 것이다.

본 발명 이전의 미합중국 특허원 제418,820호(1989. 10. 4출원), 특허 제4,923,720호(1990. 5. 8사정) 및 특허원 제327,273호(1989. 3.22출원)에 기술된 선행 기술에서는, 피복물(예: 페인트, 락커, 에나멜 및 니스)의 액체 분무 적용을 오로지 점도 강화 희석제로서 유기 용매를 사용하여서만 수행하였다. 그러나, 환경에 대한 관심의 증가로, 페인트를 칠하는 작업 및 가공 작업으로부터 발생하는 오염을 적게하려고 노력하여왔다. 이러한 이유로, 유기 용매 증기의 방출을 감소시키는 새로운 피복 기술의 개발이 매우 강조되어 왔다. 수행 및 적용 적용조건을 모두는 아니나 대부분을 충족시키고 동시에 방출조건 및 조절을 충족시키는 많은 기술이 개발되었다. 여기에는; (a) 분말 피복물질, (b) 물-함유된 분산액, (c) 물-함유된 용액, (d) 비-수성 분산액 및 (e) 고-고체(high-solid) 피복물질이 있다. 이들 기술들은 각각 특정한 적용에 사용되며, 특수 산업에서 적소를 갖는다. 그러나, 현재는, 어떠한 것도 초기에 기대되었던 수행능 및 적용능을 제공하지 못하고 있다.

분말 피복물질은, 예를들어 유기 증기의 방출이 극히 적지만, 일반적으로 광택이 나쁘거나 굵은 오렌지 피일(peel)을 갖는 양호한 광택을 가지며, 영상 광택의 구별(DOZ) 및 필름 균일도가 나쁘게으로 특징지어진다. 더우기, 이러한 한정된 수행능이라도 얻기 위해서는 일반적으로 필름의 두께가 매우 두꺼워야하고/하거나 경화 온도가 높아야 한다. 분말 피복물의 안료화가 종종 어려워, 때때로 중합체-안료 복합체 혼합물의 밀링 및 압출에 이어서 저온 연마가 필요하다. 또한, 적용 장치 및 가공면적의 먼지 오염때문에 피복물의 색상 변화에 종종 완전한 청정이 요구된다.

다른 한편으로, 물-함유된 피복물질은 높은 상대적 습도의 조건하에서 심각한 피복 결점없이 적용시키기가 매우 어렵다. 이러한 결점은, 고습도의 조건하에서 응집 보조제의 유기 공용매보다 물이 보다 더 서서히 증발하고, 수성 분산액의 경우에서 예측되는 바와 같이, 유기 공용매/응집 보조제의 상실이 필름 형성을 방해한다는 사실로부터 발생한다. 광택 및 균일도의 불량과 핀 홀의 형성이 불행히도 자주 발생한다. 또한, 물-함유된 피복물질은 보다 통상적인 용매-함유된 피복물과 같이 부식성 환경에 견디지도 못한다.

고-고체 수준으로 유기 용매와 함께 적용된 피복물질은 분말 및 물-함유된 피복물질의 많은 함정을 피할 수 있다. 그러나, 이들 시스템에서는 중합체의 분자량이 감소되고, 피복물이 적용된 후 추가의 중합화 및 가교결합이 일어나도록 반응적 작용물이 삽입되거나 작용기가 증가된다. 이러한 타입의 피복에는 계속적으로 증가하는 조절 조건을 충족시키고, 여전히 최대의 정확한 피복물 수행 조건을 충족시켜야 한다. 그러나, 시판 피복 작동의 수행 조건을 충족시키기 위한 이러한 기술의 능력에는 한계가 있다. 본 고-고체 시스템은 피복물의 런닝(running) 및 새김(sagging)이 없이 수직 표면에 적용하기는 어렵다. 이들의 양호한 반응성은 갖는 경우, 종종 저장 수명 및 포트(pot) 수명이 나쁘다. 그러나, 이들이 적합한 저장 수명을 갖는 경우에는, 서서히 경화하고/하거나 가교결합하거나, 기질에 적합하게 피복시키기 위해서 고온이 요구된다.

명확하게, 필요한 것은 액체 분무로 일관되게 적용되는 상당한 고도의 점성 박층 중합체 및 피복 조성물에 사용될 수 있는 환경적으로 안전하고 비-오염성인 희석제이다. 이러한 희석제는 환경상의 문제를 만족할만한 수준까지 이끌어주면서 유기 용매-함유된 피복물의 최상의 적용 및 작용성을 이용 가능케 한다. 이러한 피복물 시스템은 작업장-적용된 및 필드-적용된 액체 분무 피복물 뿐만 아니라 공장-적용된 가공물의 요건을 충족시켜줄 수 있을 뿐만 아니라 환경상의 요구조건에 부합한다.

이렇게 요구되는 희석제는 앞서 언급된 관련 특허에서 찾아볼 수 있으며 이의 특허에 논의되고 있다. 이 특허에서는 액체 분무 기술에 필요한 적용 정도로 고정성 유기 용매-함유된 및/또는 고정성 비-수성분산 피복 조성물을 희석시키기 위한 희석제로서 초임계 이산화탄소 유체와 같은 초임계 유체를 사용하는 것을 교시하고 있다.

본원에서 사용된 용어 '초임계 유체'는 자체의 '임계점'에 있거나, 보다 높거나, 보다 약간 이하인 온도 및 압력에 있는 물질이다. 본원에서 사용된 용어 '임계점'은 한 물질의 액체상태와 기체상태가 서로 나타나는 전이점으로 그 물질의 임계 온도와 임계 압력의 조합을 가리킨다. '임계 온도'란 압력이 증가됨에 따라 가스가 액화될 수 없는 최상의 온도로 정의된다. '임계 압력'이란 임계 온도에서 두 상태의 출현을 일으키기에 충분한 압력으로서 정의된다.

본원에서 사용된 용어 '서브 임계 유체'란 자체의 '임계점' 보다 이하의 온도 및/또는 압력에 있는 물질을 의미한다. 이러한 임계 유체는 (i) 자체의 임계 온도보다 이하이면서 자체의 임계 압력보다는 이상일 수 있거나, (ii) 자체의 임계 압력보다 이하이면서 자체의 임계 온도보다는 이상일 수 있거나, (iii) 자체의 임계 압력 및 임계 온도보다 모두 이하일 수 있다.

피복중에 초임계 유체를 점성 감소 희석물로서 사용하면 상당히 성공적으로 만족시켜주며 휘발성 유기 화합물이 대기로 방출하는 것을 감소시키고자 하는 일차 목적을 효과적으로 달성할 수 있으면서 동시에 피복산업에 의해 요구되는 적용된 피복물의 엄격한 작용특성을 제공하는 한편 그럼에도 불구하고 그러한 점성 감소 희석물 효과가 임계점 이하의 상태에 있는 적합한 물질, 즉 서브 임계 유체로 수득될 수 있는지를 측정하고자 하는 열망이 대두되어 왔다. 특히, 고-고체 피복물에 사용된 고반응성 가교 피복 시스템 및 쌍-패키지 피복 시스템과 같은 고온 민감성 성분을 함유할 수 있는 피복물질이 있다는 실현에 의해 그러한 열망이 생겨났다. 그럼에 따라, 점성 감소 초임계 유체를 이의 초임계 상태로 유지시키는데 요구되는 온도로 그러한 성분을 적용시킬 필요가 없을 수 있다. 상당히 낮은 온도에서 분무함으로써 증가된 분무 온도에서 필요한 바와 같이 두 반응성분을 별도로 주입해야 하는 대신에 통상적인 단일-주입 피복 시스템을 사용하여 쌍-패키지 피복물을 분무할 수 있다.

이에 따라 가교 피복 시스템에서, 가열된 분무장치에서 때아닌 반응에 기인된 분무점도의 바람직하지 못한 증가가 예방되거나 최소화될 수 있다.

또한, 초임계 유체가 스프레이로부터 유리 가스로 팽창될 때 발생하는 냉각 효과를 상쇄시키기 위해 초임계 유체를 사용하는 스프레이에 대해서는 비교적 고온, 전형적으로 50 내지 60°C 또는 그 이상으로 가열하는 것이 통상적이다. 이것은 증가된 용적과 채류시간 때문에 색채 교환이나 고도로 반응성인 피복 시스템을 사용하는 스프레이 조작에 대해서 바람직하지 않은, 가열시킨 스프레이 혼합물의 순환 유동을 이용하거나, 또는 출발시동을 포함한 모든 시점에서 적절한 스프레이 온도를 유지하기 위해 특수하게 가열시키고 온도조절되는 스프레이 건 및 피드라인을 사용할 필요가 있다. 이것은 스프레이 조작중에 가동시키고 유지시켜야 할 장비의 양을 증가시키게 하며 이는 장비와 임금을 상승시키게 되고 이런점은 또한 장비의 고장 또는 온도 조절 실패로 인한 방해받기 쉽다. 더더욱, 상승된 온도에서 높은 증기압을 갖는 유기 용매의 일부분이 유체 피복상으로부터 제2의 초임계 유체 상으로 추출되는 것을 방지하기 위해 상승된 온도에서, 용해도 극한 이상의 과량의 초임계 유체 사용은 피해야만 한다. 이는 초임계 유체와 함께 바로 대기중으로 사라져버리는 추출된 용매의 소실로 인해 적절하게 분출되지 않는 열악한 품질의 피복물을 생성할 것이다. 일반적으로 초임계 유체를 사용하는 스프레이 적용은 용해도 극한점 또는 그 바로 하한점에서의 초임계 유체 농도를 사용하지 않음에, 비율이 신중하게 조절되어야 한다. 그러나, 낮은 스프레이 온도에서는 유기 용매가 훨씬 덜 휘발성이므로 유체 피복상으로부터는 훨씬 덜 추출된다. 따라서, 용해도 극한 이상의 충분히 과량의 아임계 유체로부터 생성될 수 있는 증가된 분무와 같은 장점이 활용될 수 있다.

그렇기 때문에, 일반적으로 스프레이시킬 특성의 피복 조성물에 따라서, 초임계 유체의 초임계 상태를 감소시키는 정도를 유지하는데 필요한 전형적으로 높은 압력에서 다시말해서, 유체의 초임계 압력 이상에서 및 상승된 온도에서 초임계 유체의 고용해도를 수득하기 위해 요구되는 전형적으로 여전히 높은 압력에서, 스프레이 피복 장비 특히 스프레이 건 노즐 팁에 대한 보다 많은 경험이 있어야만 한다. 게다가, 특히 안전상의 이유 때문에, 상기 방법의 모든 장점을 여전히 실현시키면서도 가능한한 낮은 압력에서 작업을 실시하는 것이 일반적으로 요구되는 점이다.

낮은 압력은 또한 저점도 스프레이를 생성하게 되며, 이는 피복 조성물을 기질상에 침착시킴에 있어서 높은 수송 효율을 수득하거나 정전기적 침착을 보다 효율적으로 만들기 위해 유리한 점이다. 또한 낮은 스프레이 속도는, 스프레이가 기질과 충돌함에 따라서 액체 피복물 중에 갇히게 되는 미세 기포의 양을 감소시킴으로써 피복물의 품질을 개선시킬 수 있는데, 이런 기포는 투명 피복물중에 바람직하지 않은 헤이즈를 발생시키거나 굵은중에 용매의 튀김(popping)을 조장할 수도 있다. 낮은 압력은 또한 막히기 쉽고 또 제작이 어려운 극단적으로 작은 구멍 사이즈를 사용하지 않아도 되는 낮은 스프레이 적용속도를 수득할 수 있게 해준다. 또한, 보다 낮은 압력에서 공기-보조 무공기 스프레이가 실시되어야 할 일반적 필요성이 있으며, 이 압력은 일반적으로 초임계 유체 압력보다 낮다.

본 발명에 의해서 상기의 필요성이 성취된다. 점도 감소 효과를 제공할 수 있으며, 아임계 조건에 있음으로써 환경적으로 바람직하지 않은 유기 용매의 사용을 최소화할 수 있으며 동시에 상기한 점도 감소 희석효과를 성취하는데 필요한 압력 및/또는 온도를 감소시키는 적절한 환경적으로 허용가능한 물질을 사용하여 분무를 증가시킬 수 있는 방법이 발견되었다.

특히, 본 출원인은 아임계적 압축 유체가 하나 또는 그 이상의 중합체 화합물을 함유하는 조성물(예: 피복 조성물)에 대해 점도 감소 희석제 및 분무 강화제로서 사용될 수 있음을 발견하였으며, 여기에서, 아임계적 압축 유체는 0°C 및 1기압의 표준 조건(STP)에 있다[단, 이런 조성물은 약 5,000 미만의 숫자 평균 분자량을 갖는 하나 또는 그 이상의 중합체 화합물을 함유한다]. 본 출원인은 또한 피복 조성물이 보다 높은 숫자-평균 분자량을 갖는 하나 또는 그 이상의 피복 조성물을 함유함을 발견하였다[단, 전체 중합체 화합물 총중량의 적어도 75중량%가 약 20,000 미만의 중량-평균 분자량을 갖는다]. 다음에 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 본 출원인들이 조성물중에 존재하는 중합체의 분자량이 결정적인 파라메타라는 것을 발견하게 되기까지, 아임계적 압축 유체를 사용하여 유체 혼합물을 분무하고자 하는 본인들의 시도는 일반적으로 성공적이지 못했다.

본원에서 사용되는 '압축 유체'란 특성의 온도에서 점도를 낮추어야 하고 유체의 증기압을 감소시켜야 하는 그러나, 0°C 및 1기압의 표준조건(STP)에서 가스 상태인, 조성물과 혼합시키게 되는 특성의 온도 및 압력에 따라서, 가스 상태, 유체 상태 또는 이들의 혼용상태일 수 있는 아임계 유체를 나타낸다.

본원에서 사용되고 있는 '피복 조성물' 및 '피복 제형'은 이들과 혼합된 아임계 압축 유체를 갖지 않는 통상적인 피복 제형을 나타내는 것으로 이해하면 된다. 본원에서 사용된 '유체 혼합물', '스프레이 혼합물' 및 '혼합된 피복 조성물'은 적어도 하나의 아임계 압축 유체를 갖는 피복 조성물 또는 피복 제형을 갖는 것으로 이해하면 된다.

물론 '피복 조성물'이란 단지 기질의 외관을 보호 및/또는 향상시키거나 또는 장식하기에 불과한 페인트, 락카, 에나멜 및 바니쉬 등의 피복물에 한정되지 않는 것으로 이해하면 된다. 실제로, 피복 조성물은 접착제로서 작용하거나 또는 방출제이거나, 윤활제, 청결제 또는 기타로서 작용하는 피복물을 제공할 수도 있다.

이런 피복 조성물은 또한, 비료, 잡초 제거제 및 기타가 분산된, 농경분야에서 전형적으로 활용되는 것도 포함할 수 있다. 이런 피복 조성물은 농산물(예: 과일 및 채소) 또는 약제 또는 외약품(예: 환제 및 정제)을 피복하는데 사용하는 것을 포함할 수도 있다. 피복 조성물의 특이적 성격은 이것이 아임계 압축 유체와 혼합될 수 있고 스프레이될 수만 있다면 본 발명에서 절대적인 것은 아니다.

보다 특히는, 가장 광범위한 양태에서, 본 발명의 방법은 폐쇄된 시스템중에서,

a) 적어도 하나 또는 그 이상의 유체 중합체 화합물의 첫번째 세트를 함유하는 조성물(여기에서, 하나 또는 그 이상의 유체 중합체 화합물의 숫자-평균 분자량은 약 5,000 미만이다) 및

b) 적어도 특정의 양중에서, (a)에 가할때 상기 혼합물의 점도가 수송하기에 적합한 점까지 되도록 하기에 충분한 적어도 하나의 아임계 압축 유체(여기에서, 아임계 압축 유체는 0°C 및 1기압의 표준 조건(STP)에서 가스이다)를 함유하는 유체 혼합물을 형성시킴을 특징으로 하여, 하나 또는 그 이상의 유체 중합체 화합물을 함유하는 조성물의 점도를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

또다른 양태에서, 필요한 경우, 조성물중에 5,000 이상의 숫자-평균 분자량을 갖는 또다른 추가의 하나 또는 그 이상의 중합체 화합물이 제공될 수 있다[단, 응집체중의 조성물내에 함유된 전체 중합체 화합물의 적어도 약 75중량%가 약 20,000 미만의 중량-평균 분자량을 갖는다].

본원에서 사용된 바와 같이 '수송가능한'이란 어떠한 수단(예:펌핑, 파이프 또는 도관을 통한 전달, 스프레이시킬 수 있는 구멍(orifice)을 통한 전달 및 기타)에 의해 한점으로부터 다른 곳으로 용이하게 수송될 수 있는 점도를 갖는 유체 혼합물을 의미하는 것으로서 제공된다. 이는 단지 유체 혼합물을 취하고 이를 용기에 담아 이 용기가 유체 혼합물을 수송가능하게 한다는 것을 의미하지는 않는다.

보다 바람직한 양태에서, 상기 주지된 방법은 또한 점도를 낮추고 그로써 액체 중합체를 필요로 하지 않을 목적을 보조하기 위해 유체 혼합물중에 활성 용매의 존재를 포함하기도 한다. 유체 중합체 이외의 중합체 또한 활용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 양태에서,

a) 폐쇄된 시스템중에서:

i) 기질상에서 피복을 형성할 수 있는 적어도 하나 또는 그 이상의 유체 중합체 화합물(여기에서 하나 또는 그 이상의 유체 중합체 화합물의 숫자 평균 분자량은 약 5,000 미만이다) 및

ii) 적어도 특정의 양중에서, (i)에 가할때 상기 혼합물의 점도가 스프레이 적용하기에 적합한 점까지 되도록 하기에 충분한 적어도 하나의 아임계 압축 유체(여기에서, 아임계 압축 유체는 0°C 및 1기압의 표준조건(STP)에서 기체이다)를 함유하는 유체 혼합물을 형성하고

b) 상기 유체 혼합물을 기질상에 스프레이시켜 실질적으로 상기 피복 제형의 조성물을 갖는 유체 피복물을 형성시킴을 특징으로 하여, 기질상에 피복물을 유체 스프레이 적용하는 방법이 기술되고 있다.

다시, 또다른 양태에서, 필요할 경우, 조성물중에 5,000 이상의 숫자 평균 분자량을 갖는 또다른 추가의 하나 또는 그 이상의 중합체 화합물이 제공될 수도 있다[단, 응집체중의 조성물내에 함유된 전체 중합체 화합물의 적어도 약 75중량%가 약 20,000 미만의 중량-평균 분자량을 갖는다]. 유체 중합체 이외의 중합체 또한 활용될 수 있다.

상기와 같은 유체 스프레이 적용방법의 다른 양태중에서, 하나 또는 그 이상의 중합체 화합물이 적어도 부분적으로 가용성이고 적어도 부분적으로 아임계 압축 유체와 혼용성인 적어도 하나의 활성 용매가 가해질 수 있다. 바람직한 양태중에서, 아임계 압축 유체는 이산화탄소일 수 있다. 또다른 양태에서도 유체 중합체 화합물이 요구되질 않는다.

물론 어떤 피복 조성물에 대해서도 분명히 적용가능 하지만, 본 발명은 특히 하이-솔리드(high-solid) 피복물의 적용에 특히 유용하다. 피복 제형기는 유기 용매 기원 피복물의 장점 즉 뛰어난 외관, 성능, 간편성 및 경제성을 유지하면서 스프레이 조작으로부터의 유기 용매 방출을 더 감소시켜야 하는 어려운 과제를 안고 있다. 수년후, 용매의 방출은 피복물을 적은 유기 용매와 제형화하여 감소시켰고 이로써 높은 솔리드 수준을 얻을 수 있게 되었다. 이것은 (1) 스프레이를 위해 낮은 점도를 유지하고자 중합체 분자량을 낮추고 (2) 적용후 솔리드 피복을 수득하기 위해 중합체 반응 작용성을 증가시킴으로써 성취되었다. 그러나, 이런 기술은 일반적으로 피복 품질을 더이상 손상시키지 않고 솔리드 수준이 증가됨으로써 바람직하게 되지 않는 제한적인 면에 접하게 된다. 하이-솔리드 피복은 일반적으로 전개와 흘러내림, 크레이터 형성 및 핀홀 형성, 빈약한 저장성 및 가교결합의 문제를 안고 있으며 이는 느리거나 또는 높은 온도를 필요로 하고 이 모든 문제는 대단히 낮은 분자량의 중합체 사용으로 인한 것이다.

본 발명에 의해, 본원에 기술된 방법중의 아임계 압축 유체의 사용은 유기 용매-기원의 피복물의 장점을 유지하면서 하이-솔리드 피복물의 신속한 용매를 대체할 수 있다. 따라서, 약 200 내지 약 3000cps범위의 점도를 갖는 보다 높은 솔리드 수준을 갖는 고품위 피복물이 재제형화될 수 있다(본원에서 언급된 모든 높은 점도는, 달리 언급이 없으면 25°C 및 1기압의 표준온도 및 압력하에서 측정된 것이다). 이미 휘발성 유기 화합물 조절 요건에 부합되는 하이-솔리드 피복물에 대해, 빠른 용매를 아임계 유체로 대체하면 상응하는 느린, 거친 용매를 고품위로 갖는 하이-솔리드 피복물이 재제형화될 수 있게 한다. 결국, 중합체 성분의 분자량은, 유기 용매-기원의 피복물의 장점 이상을, 다시 말해서 뛰어난 외관, 성능, 보관성 및 저온에서의 짧은 경화 시간을 획득하기 위해 증가시킬 수 있다.

본 발명은 조성물의 용매 분획(본원에서 이후에 정의됨) 중에 약 30중량% 미만, 바람직하게는 약 20중량% 미만의 물이 존재하는 경우 및 또한 피복 조성물중에 존재하는 중합체성 성분의 분자량이 앞서 간단히 기술한 바와 같은 특정 범위내에 있는 경우에만, 분무될 수 있는 피복 조성물에만 한정적으로 중요한 것은 아니다. 따라서, 공기가 없는 분무 기술로 통상적으로 분무되는 상기 언급한 물 한계 요구에 합치되고 또한 중합체성 성분의 분자량을 요구량으로 함유하는 어떤 피복 조성물도 또한 필수적으로 본 발명의 바람직한 양태로 분무될 수 있다.

일반적으로, 이러한 피복 조성물은 전형적으로 기관상에 피복을 형성시킬 수 있는 적어도 하나의 성분, 예를 들어, 접착제, 도료, 락커, 바니쉬, 성형 방출제, 화학제, 윤활제, 보호성 오일, 비-수성 청정제 등을 함유하는 고체 분획을 포함한다. 전형적으로, 적어도 하나의 성분은 피복제 분야에서 당해의 숙련자에게 널리 공지된 중합체성 성분이다.

본 발명의 고체 분획에서 사용되는 물질, 예를들어, 중합체는 일반적으로 이들이 적어도 하나의 아임계적 유체와 궁극적으로 혼합되는 경우 수반되는 온도 및/또는 압력을 지탱할 수 있어야만 한다. 이러한 적용가능한 중합체는 열가소성 또는 열경화성 물질을 포함하거나 가교 결합가능한 필름 형성 시스템일 수 있다.

특히, 중합체성 성분은 기재인 비닐, 아크릴 및 스티렌 단량체의 비닐, 아크릴, 스티렌 중합체 및 중간 중합체; 폴리에스테르, 오일-없는 알키드, 알키드 등; 폴리우레탄 2-팩키지 폴리우레탄, 오일-변형된 폴리우레탄 및 열경화성 우레탄 시스템; 에폭시 시스템; 페놀성 시스템; 아세테이트 부티레이트, 아세테이트 프로피오네이트 및 니트로셀룰로오스와 같은 셀룰로오스성 에스테르; 우레아 포름알데하이드, 말레아민 포름알데하이드와 같은 아미노 수지 및 기타 아미노플라스틱 중합체 및 수지 물질; 천연 고무 및 수지; 디엔, 스티렌-부타디엔 고무, 열가소성 고무, 네오프렌 또는 폴리클로로프렌 고무 등과 불포화 니트릴과의 공중합체인 니트릴 고무를 포함하는 고무-기재 접착제를 포함한다.

고체 분획에 함유될 수 있는 중합체성 화합물 이외에, 피복제로 전형적으로 사용될 수 있는 통상적 접착제가 또한 사용될 수 있다. 예를들어, 안료, 안료 확산제, 금속성 플레이크, 충전제, 건조제, 제포제 및 항-박피제, 습윤제, 자외선 흡수제, 가교-결합제 및 이의 혼합물이 본 발명의 방법으로 분무되는 피복 제형체서 모두 이용될 수 있다.

피복 조성물이 접착 조성물이거나 페인트, 래커, 니스 등이거나, 농업용 분무제이거나와 무관하게, 고체 분획이 하나의 매질에서 다른 매질로 이동되는 비히클로서 작용하기 위해, 고체 분획 뿐만 아니라, 용매 분획도 또한 피복 조성물내에 통상적으로 사용된다. 본원에서 사용된 것으로서, 용매 분획은 필수적으로 임의의 활성 유기 용매 및/또는 고체 분획과 적어도 부분적으로 혼합되어 용액, 분산액 또는 현탁액을 형성하는 비수성 희석제로 이루어져 있다. 본원에서 사용된 '활성 용매'는 고체 분획이 적어도 부분적으로 가용성인 용매이다. 진공 분무 기술로 적용하기 위한 특정 피복 조성물을 형성하기 위해 제공된 고체 분획에 대한 특징용매의 선택은 통상적이고, 당해 분야의 전문가들에게 잘 공지되어 있다. 일반적으로, 물 약 30중량% 이하, 바람직하게는 약 10중량% 이하가 용매 분획내에 존재할 수도 있으나, 커플링 용매도 또한 상기 제형내에 존재할 수 있다. 상기한 모든 용매 분획이 본 발명에 적합하다.

커플링 용매는 고체 분획중에서 사용된 중합성 화합물의 적어도 일부가 가용성인 용매이다. 그러나, 가장 중요하게, 상기한 커플링 용매는 또한 물에 대해서도 적어도 부분적으로 혼합성이다. 따라서, 커플링 용매는, 고체 분획, 용매 분획 및 물의 혼합성을, 단일상이 바람직하게 유지되어 조성물이 최적으로 분무되고 양호한 피복물이 형성될 정도로 만든다.

커플링 용매는 당해 분야의 전문가들에게 잘 공지되어 있으며, 상기한 특성에 부응할 수 있는, 즉 고체 분획의 중합성 성분이 적어도 일부가 가용성이고 물중에서 적어도 일부가 혼합성인 통상의 커플링 용매가 모두 본 발명에서 사용하기에 적합하다.

본 발명에서 사용할 수 있는 적용가능한 커플링 용매에는, 이로 제한되지 않으나, 에틸렌 글리콜 에테르, 프로필렌 글리콜 에테르; 이들의 화학적 및 물리적 혼합물; 락탐; 사이클릭 우레아 등이 포함된다.

특정 커플링 용매(가장 효과적인 것로부터 가장 비효과적인 것의 순서로 기재된)에는 부톡시 에탄올, 프로폭시 에탄올, 헥소시 에탄올, 이소프로폭시 2-프로판올, 부톡시 2-프로판올, 프로폭시 2-프로판올, 3급 부톡시 2-프로판올, 에톡시 에탄올, 부톡시 에톡시 에탄올, 프로폭시 에톡시 에탄올, 헥소시 에톡시 에탄올, 메톡시 에탄올, 메톡시 2-프로판올 및 에톡시 에톡시 에탄올이 포함된다. 또한 n-에틸-2-피롤리돈과 같은 락탐 및 디에틸 디에틸 우레아와 같은 사이클릭 우레아도 포함된다.

물이 피복제형내에 존재할 경우, 커플링 용매는 필수적이지는 않으나 여전히 사용할 수 있다. 통상의 피복제형내에 존재할 수 있으며 본 발명에서 사용할 수 있는 기타 용매, 특히 활성 용매에는 케톤(예:아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 옥사이드, 메틸 아밀 케톤, 사이클로헥산 및 기타 지방족 케톤); 에스테르(예:메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 알킬 카복실산 에스테르 등); 에테르(예:메틸 3급 부틸 에테르, 디부틸 에테르, 메틸 페닐 에테르 및 기타 지방족 또는 알킬 방향족 에테르); 글리콜 에테르(예:에톡시 에탄올, 부톡시 에탄올, 에톡시 2-프로판올, 프로폭시 에탄올, 부톡시 2-프로판올 및 기타 글리콜 에테르); 글리콜 에테르 에스테르(예:부톡시 에톡시 아세테이트, 에틸 3-에톡시 프로피오네이트 및 기타 글리콜 에테르 에스테르); 알콜(예:메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 아밀 알콜 및 기타 지방족 알콜); 방향족 탄화수소(예:톨루엔, 크실렌 및 기타 방향족 용매 또는 방향족 용매들의 혼합물); 지방족 탄화수소(예:VM P 나프타 및 주정 및 기타 지방족 용매 또는 지방족 용매들의 혼합물); 니트로 알칸(예:니트로프로판) 등이 포함된다. 용매 또는 용매 혼합물의 선택에 있어서 중요한 구조와 관련된 문제는 하기 문헌을 참고로 한다[Dileep et al., Ind. Eng. Chem.(Product Research and Development) 24, 162, 1985; 및 Francis, A. W., J. Phys. Chem. 58, 1099, 1954].

물론, 활성 용매로서 뿐만 아니라 커플링 용매로도 작용할 수 있는 용매들이 있으며, 하나의 용매가 두가지 목적을 모두 수행하는데 사용될 수 있다. 이러한 용매에는 예를들어 부톡시 에탄올, 프로폭시 에탄올 및 프로폭시 2-프로판올이 있다. 글리콜 에테르가 특히 바람직하다.

분무용으로 적용될 피복 제형내에 통상적으로 존재하는 적합한 보조제(예:경화제, 가소화제, 계면활성제 등)를 또한 본 발명에서도 사용할 수 있다.

아임계 압축 유체로 사용될 수 있는 화합물의 예는 표 1에 주어진다.

[표 1]

## 아임계 압축 유체의 예

화합물	비점(°C)	임계온도(°C)	임계압력(atm)	임계밀도(g/ml)
이산화탄소	-78.5	31.3	72.9	0.448
이산화질소	-88.56	36.5	71.7	0.45
암모니아	-33.35	132.4	112.5	0.235
크세논	-108.2	16.6	57.6	0.118
에탄	-88.63	32.28	48.1	0.203
프로판	-42.1	96.67	41.9	0.217
클로로트리 플루오로메탄	-31.2	28.0	38.7	0.579
모노플루오로메탄	-78.4	44.6	58.0	0.3

바람직하게는, 아임계 압축 유체는 분무 환경의 주위 온도를 넘는 임계 온도를 가지며 피복 조성물에 대해 상당한 용해성을 나타낸다.

더우기, 아임계 압축 유체는 환경적으로 적합한 것이 바람직하며 처리에 의해 환경적으로 적합하도록 만들 수 있거나 분무 환경으로부터 쉽게 회수할 수 있다. 예를들면, 이산화탄소는 환경 적합적이다. 이산화질소는 천연적 분해에 의해 환경에 적합하도록 만들 수 있거나 가열에 의해 열분해시켜 분자 질소 및 산소를 형성시켜 환경에 적합하도록 만들 수 있다. 에탄 및 프로판을 소각시켜 이산화탄소 및 물로 분해하여 환경에 적합하도록 할 수 있다. 암모니아는 주용해도가 높아 공기/물 세척함과 같은 흡수 방법에 의해 기류로부터 제거 및 회수할 수 있다. 흡착과 같은 다른 방법도 사용할 수 있다.

본 발명의 실시예에 있어서 상기 언급한 화합물의 아임계 압축 유체 및 점도 감소희석제로서의 유용성은 피복 조성물의 잔류 성분과 함께 적용 온도 및 압력 및 아임계 압축 유체의 불활성을 고려하여 사용된 특정용매 분획 및 중합체 화합물에 따라 달라질 것이다.

이들의 환경 적합성, 저독성, 비가연성, 주위 온도에서의 바람직한 물리적 특성 및 피복 조성물 중에서의 높은 용해도로 인하여 아임계 압축 이산화탄소 및 이산화질소는 본 발명의 실시예에 바람직하게 사용된다. 낮은 비용 및 광범위한 입수가능성으로 인해 아임계 압축 이산화탄소가 가장 바람직하다. 그러나, 상기 화합물 및 이의 혼합물의 사용은 본 발명의 범위내에서 고려되어야 한다. 예를들면 이산화질소가 이산화탄소보다 극성이 높고 상이한 용매 특성을 가지기 때문에 아임계 압축 이산화탄소 및 이산화질소의 혼합물이 유용할 수 있다. 아임계 압축 암모니아는 여전히 극성이 높으며 아임계 이산화질소와의 혼합물에서 비교적 적은 양으로도 일부 피복 조성물에서 높은 용해도를 얻는데 유용할 수 있다. 아임계 압축 암모니아는 아임계 압축 이산화탄소와 반응하는 경향이 있지만, 이는 일부 피복 조성물의 경우에 유용할 수 있다. 초임계 유체를 사용하여 피막을 분무 피복하기 위한 방법을 개발하는 동안 수득한 보다 중요한 발견은 초임계 유체가 점도 감소제로 작용할 뿐만 아니라, 새로운 무공기 분무 분무화 메카니즘에 의해 격렬한 감압 분무화를 일으킬 수 있다. 이는 무공기 분무 방법을 크게 개선시켜 질이 높은 피막을 형성될 수 있게 한다. 본 발명자들은 아임계 압축 유체가 이러한 감압화도 발생시킬 수 있음을 발견하였다.

무공기 분무 기술은 분무 오리피스를 통해 고압 강하를 사용하여 오리피스를 통해 피복 제형을 고속으로 촉진시킨다. 통상의 분무화 메카니즘은 널리 공지되어 있으며 문헌[참조:Dombroski, Noand Johns, W. R., Chemical Engineering Science 18:203, 1963]에 논의 및 설명되어 있다. 피복물질은 오리피스를 액체 필름으로서 빠져나와 주위 공기에 비해 높은 속도로 때문에 유도된 전단으로 인해 불안정해진다. 액체 필름에서 파(ware)가 성장하여 불안정해지고 마찬가지로 불안정해져 소적으로 부서지는 액체 필라멘트로 부서진다. 분무화는 액체는 함께 유지시키는 응집력 및 표면 장력이 액체를 부수는 전단 및 유체 관성력에 압도당하기 때문이다. 본 명세서에서, '액체-필름 분무화' 및 '액체-필름 분무'에는 이러한 통상의 메카니즘에 의해 분무 오리피스로부터 전부 또는 일부 연장되는 가시 액체 필름으로부터 분무가 일어나는 분무, 분무 팬(fan) 또는 분무 패턴을 말한다. 그러나, 액체-필름 분무화에서, 응집력 및 표면장력은 완전히 극복되지 않으며 분무, 특히 점성 피복 제형용 분무에 크게 영향을 미친다. 종래의 무공기 분무 기술은 거친 소적 및 결함이 있는 분무 팬을 형성시켜 질이 낮은 피복 필름을 피복하는 이들의 용도를 제한하는 것으로 알려져 있다. 점도가 높으면 분무 오리피스 내에서 일어나는 점성 손실을 증가시켜 분무화에 이용되는 에너지를 마소시키며, 전단 강도를 감소시킴으로써 팽창되는 액체 필름의 자연적 불안정성의 발달을 방해한다. 이는 분무화를 지연시켜 커다란 방울이 형성되도록 한다. 분무는 특징적으로 '테일링(tailing)' 또는 '피시테일(fishtail)' 분무 패턴(이라 언급된)을 형성시켜 균일한 피막을 입히기 곤란하게 한다.

초임계 유체를 사용하여 피막을 분무 피복하는데 있어서, 용해된 초임계 유체의 높은 통상의 피부 조성물과는 현저히 상이한 특성을 갖는 액체 분무 혼합물을 형성시킨다. 특히, 피복 조성물과 초임계 유체의 혼합물은 압축성이 높은, 즉, 압력의 변화에 따라 밀도가 현저하게 변하는 액체 분무 혼합물을 형성시키는 반면, 통상의 피복 조성물은 분무시 압축되지 않는 액체이다. 이론에 구애되려는 것은 아니지만, 초임계 이산화탄소와 같은 용해된 초임계 유체가 분무 혼합물이 노출을 떠나 급작스럽고 큰 압력 강하를 경험하면서 갑자기 지나치게 과포화됨으로써 격렬한 감압 분무화가 형성될 수 있는 것으로 믿어진다. 이는 이산화탄소의 기체화를 위한 강한 원동력을 발생시켜 분무화를 억제하고 유체 플로우를 피시테일형 분무도 결함시키는 응집력, 표면 장력 및 점성력을 압도한다. 분무화는 오리피스와 떨어진 곳에서 일어나는 통상의 경우와는 달리 바로 분무 오리피스에서 일어나기 때문에 상이한 분무화 메카니즘은 자명하다. 분무화는 주위 공기와의 전단으로 인한 액체 필름의 부서짐 때문에 아니라 용해된 초임계 유체의 높은 농도로 인해 발생하는 압축 분무 용액의 팽창력 때문

인 것으로 믿어진다. 따라서, 노즐로부터 나오는 필름을 보이지 않는다. 더우기, 분무는 응집력 및 표면 장력에 의해 결합되지 않기 때문에, 통상의 무공기 분무 보다 훨씬 넓은 각도로 노즐을 떠나 공기 분무와 같은 가장자리가 점차 가늘어지는 '페더드(feathered)' 분무를 형성시킨다. 이는 통상의 무공기 분무에서 전형적으로 나타나는 예각 팬 대신 둥근 포물선형 분무를 형성시킨다. 또한 분무는 전형적으로 동일한 분무 팁에 의해 형성되는 통상의 무공기 분무 보다 훨씬 넓은 팬 폭을 갖는다. 본 명세서에서, '감압 분무화' 및 '감압 분무'는 이미 언급한 특성을 가지며 분무 오리피스로부터 액체 필름이 정체 또는 부분적으로 연장되어 나오는 것이 보이지 않는 분무, 분무 팬 또는 분무 패턴을 말한다. 레이저 광 산란 측정 및 비교 분무 시험은 이 감압 분무화가 통상의 무공기 분무에 의해 형성된 거친 소적(70 내지 150 $\mu$ ) 대신 공기 분무시스템에서와 동일한 크기(20 내지 50 $\mu$ ) 범위의 미세 소적을 형성시킬 수 있음을 보여준다. 적합하게 제형된 피복 조성물의 경우, 소적 크기 범위 및 분포는 분무 피복과 통상적으로 관련된 오렌지 박리 및 다른 표면 결함을 최소화하는데 이상적이다. 이 미세 입자 크기는 용해된 초임계 유체가 분무 노즐로부터 짧은 거리내에서 소적으로부터 아주 급속하게 확산되도록 충분한 표면적을 제공한다. 따라서, 피막은 지지체에 부착되기 전에 사실상 초임계 유체를 함유하지 않는다.

초임계 유체를 사용하여 피복 조성물은 분무 피복하는 경험과 초임계 및 아임계 유체의 공지된 차이점은 본 기술 분야의 숙련가가 점도 감소제로서 아임계 유체를 사용하여 피복 조성물을 분무 피복하는 것은 불가능하며 유기 용매 사용을 감소시키는 효과적인 방법이 아님을 믿게하는 많은 이유를 제공하였다.

먼저 필요한 낮은 분무 정도를 얻기 위한 충분한 점도 감소는 몇가지 이유 때문에 가능하지 않을 것으로 믿어진다. 통상의 피복 조성물은 분무 피복 정도가 아주 낮다. 통상의 높은-고체 피막조차도 일부 피복 정도가 낮는데, 맑은 피막의 경우 통상 80cp이고 바탕 피막의 경우 35cp이다. 그러나 초임계 유체를 사용하여 피복되는 피복 조성물은 정도가 아주 높아, 통상 500 내지 300cp인데, 그 이유는 전부는 아닐지라도 대부분의 유기 용매가 분무 점도 감소를 위해 초임계 유체로 대체되었기 때문이다. 유기 용매 대신 효과적이기 위해서는, 아임계 유체를 사용하여 분무되는 피복 조성물이 동일한 높은 정도를 가져야 한다. 그러나 초임계 유체와 함께 통상 사용되는 가열된 분무에 있어서, 일부 점도 감소는 높아진 온도 때문이다. 예를들어, 25 $^{\circ}$ C의 주위 온도에서 100cp의 정도를 갖는 아크릴 피복 조성물은 50 $^{\circ}$ C의 분무 온도로 가열시 300cp의 정도를 갖는다. 초임계 이산화탄소를 거의 용해도 한계인 28중량%의 농도로 가하면 분무를 위한 정도가 30cp로 감소된다. 따라서, 초임계 이산화탄소는 정도를 300 내지 정도는 3배인 1000 내지 30cp로 감소시킨다. 피복 조성물을 가열하여 발생하는 점도 감소는 초임계 온도에서 상실된다. 더우기, 낮은 아임계 압력 때문에, 아임계 이산화탄소는 본 기술분야의 숙련가에 의해 낮은 용해도를 가질 것으로 기대되며, 따라서, 훨씬 높은 점도 감소를 달성할 필요로 하는 높은 용해도는 가능하지 않을 것이다. 이는 낮은 분무 정도를 얻기 위해 훨씬 많은 유기 용매의 사용은 필요로 할 것인데, 이는 유기 용매의 사용을 철저히 줄일 필요가 있는 것과는 상반된다.

두번째로, 몇몇 용도에서 아임계 유체 대신에 초임계 유체를 사용하면 주된 이유중의 하나는 초임계 유체가 압축성이 탁월하다는 사실이 공지되어 있기 때문이다. 따라서, 점도 감소제로서 비교적 압축성이 낮은 아임계 유체를 사용하면 훨씬 낮은 압축가능성이 있는 분무 혼합물을 제조할 수 있음이 본 분야의 전문가에 의해 알 수 있다. 이는 저압에서 낮은 용해도에 의해 혼합된다. 특히, 낮은 아임계 분무 온도는 분무 혼합물을 분무시키는 경우 달성된 초포화의 정도를 감소시키고, 아임계 유체의 가스질화를 위한 추진력을 감소시킨다.

그러므로, 본 분야의 전문가들에 의해 감압 팽창력이 정교한 액적 크기 및 고품질 피복물을 위해 필요한 강력한 분무를 수득하기에 불충분한 것으로 알려졌다. 커다란 액적을 함유하는 불량한 분무는 액적중의 용액으로부터 분산 및 유출시키는데 아임계 유체에 대해 필요한 시간을 충분히 증가시킨다. 이는 저압에서 낮은 분산력에 의해 혼합된다. 따라서, 피복물은 피복 조성물에 용해되어 남아 있는 아임계 유체로부터 형성 버블을 발포시키거나 축융시켜 피복시킨다.

세번째로, 초임계 유체를 사용하는 경우, 분무 혼합물을 분무로부터 유리 가스처럼 초임계 유체의 신속한 팽창을 야기시키는 커다란 냉각 효과를 없애는 온도로 가열할 수 있다. 이는 주위 온도 이하로 충분히 냉각시켜 분무를 계속하는 것이 필요하다. 전형적으로, 이는 50 내지 60 $^{\circ}$ C의 온도를 필요로 한다. 그러나, 주위 온도 또는 주의 온도 부근에서 분무시키는 경우, 커다란 냉각 효과는 사라지지 않음으로 분무는 매우 낮은 온도로 신속히 냉각시켜 수행한다. 이는 습윤 축합을 야기시키고 부드러운 접촉 고품질 피복물을 형성하는데 합체 및 유동이 불가능한 기판상에 매우 냉각되고 점성인 큰 액적이 부착되기 때문에 바람직하지 않다.

첫번째 분무 시험은 상기 기대에 접근하도록 점성을 감소시키는 희석제로서 아임계 유체를 사용하여 수행한다. 다수의 분무 시도에는 몇몇 상이한 피복 조성물을 적용시키고, 고온(50 내지 60 $^{\circ}$ C) 및 고압(1500 내지 1700psi)에서 초임계 이산화탄소를 사용하고, 유용한 분무물 및 유용한 피복물을 제조하는데 적합치 않은 주위온도 및 저압(800 내지 100psi)에서 아임계 이산화탄소를 사용하여 성공적으로 분무시킨다. 사실, 피복물은 점성 피복 조성물을 분무시키는 경우, 점성 감소제로서 아임계 이산화탄소를 가하지 않는 것 보다 아임계 이산화탄소를 가하는 것이 해롭다. 상기 시도들은 모두 제조되는 액체-필름 분무물 하에서 종결되고, 감압 분무는 행해지지 않는다. 상기 분무는 박막 접촉 버블-유리 부드러운 피복물을 사용하는 경우 기판상에 두꺼운 층의 발포체가 부착된다. 주위 정도가 100센티포이스(상기 언급된)인 아크릴성 피복 조성물을 사용하여 제조한 분무의 측정된 온도 프로필을 제8도에 나타냈다. 이는 구멍으로부터 약 0.5inch에서 분무를 일으키기 전에 액체 필름으로부터 대부분의 아임계 이산화탄소가 이미 확산된 것을 나타낸다. 액체 필름은 용해된 이산화탄소의 손실에 의해 주위 온도 이하 36 $^{\circ}$ C 온도로 신속히 냉각시킨다. 따라서, 분무는 매우 적절치 않은 조건하에서 일어난다. 액체 필름으로부터 이미 확산된, 아임계 이산화탄소에 의해 점성을 조금 감소시켰지만, 매우 낮은 온도에서 액체 필름은 사실상 피복 조성물의 정도를 증가시킨다. 따라서, 아임계 이산화탄소는 정도를 매우 낮은 수준을 감소시키는 것 대신에, 분무를 일으키는 경우 정도를 매우 높은 수준으로 증가시킨다. 이는 잔류 이산화탄소를 액적으로부터 확산시키기 위해 너무 크고 너무 냉

각된 매우 불량한 분무 및 커다란 액적 크기를 생성시킨다. 이 잔류 이산화탄소는 기관상에 부드러운 피복물 대신에 발포체층을 생성시킨다. 또한, 커다란 액적은 주위 대가를 분무내로 도입시켜 약간 가온되는 너무 큰 열량을 갖는다. 발포체 층은 주위 온도 이하 12°C 온도에서 부착시킨다. 또한 부착된 피복 조성물은 주위 온도에서 부착된 경우보다도 점성이 훨씬 커, 피복물의 합체 및 유동을 방해한다. 피복 조성물의 점도를 감소시키기 위해 유기 용매를 가하면 매우 불량한 액체-필름 분무가 개선된 감압 분무로 변화되지 않는다. 대신에, 발포체층은 기관상에서 더욱 쉽게 움직인다.

반대로, 제8도는 분무로부터 누출되는 이산화탄소의 냉각 효과에 오프셋하기 위해 분무 혼합물을 60°C로 가열하면서, 점성 감속제로서 초임계 이산화탄소의 동일한 농도로 분무시킨 동일한 피복 조성물에 대해 측정된 온도 프로필을 나타낸다. 이는 주위 온도 이하로 냉각시키지 않으면서, 1inch 구멍내에서 주위 온도로 냉각시킨 분무를 생성시킨다. 감압 분무는 목적인 바와 같이 박막 접촉 버블-유리 고품질 피복물을 생성한다.

추가된 분무 시도를 수행한 후까지도 아임계 이산화탄소와 같은 아임계 유체는 피복 조성물이 유리한 특성을 갖는 고품질 피복물을 적용시켜 점성 감속제 및 분무 향상제로서 충분히 사용할 수 있는 것으로 알려지지 않았다. 특히, 이는 피복 조성물이 (1) 충분히 낮은 수-평균 분자량을 갖는 1차 중합체 성분을 함유하고 (2) 고중량-평균 분자량을 갖는 비교적 소량의 중합체 성분을 함유하는 것이 발견되었고 필요하다. 또한, 다른 특성은 바람직하게 존재하는 것으로 발견되었고, 이는 나중에 서술될 것이다.

이론에 얽매이지는 않지만, 아임계 유체를 사용하여 피복 조성물을 분무시키기 위한 1차적인 조건은 형성된 분무 혼합물이 충분히 낮은 점착성과 관련된 특성(예, 신장성, 점성 및 표면 장력)을 갖고, 이들은 서로 액체 분무 혼합물과 결합하고 분무와 반대로, 점성 감속제로서 초임계 유체 대신에 아임계 유체를 사용하여 생성된 가스화에 대해 압축성이 감소되고 초포화 추진력이 감소되는 것을 보충한다. 즉, 조성물중의 점착성, 탄성, 표면장력 및 점도는 격렬한 분무를 생성시키고 고품질 피복물을 제조하기 위해 아임계 유체의 팽창력 감소가 극복되도록 충분히 낮아야 한다.

격렬한 감압 분무가 바람직하지만, 또한 격렬한 액체-필름 분무는 피복 조성물이 저 분자량이고, 바람직하게는 점도가 충분히 낮은 중합체를 함유하는 경우 점성 감속제로서 아임계 유체를 사용하여 허용되는 피복물을 제조할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이론에 얽매이지는 않지만, 허용되는 액체-필름 분무는 동일한 상황에서 아임계 유체를 사용하여 발생하고, 여기서 감소된 팽창력은 감압 분무를 발생시키기에 불충분하지만 아임계 유체의 가스화에 대한 추진력은 액체 필름중의 불안정성을 크게 나타내며, 분무는 분무 구멍으로부터 비교적 짧은 거리내에서 일어난다. 이는 충분한 양의 아임계 유체가 액체 필름에서 손실되기전과 냉각이 충분하게 일어나기 전에 발생된다. 이는 감압 분무하에서 보다 큰 액적 크기를 생성시키지만, 저 점도 피복 조성물은 분무 액적으로부터 및 부착된 피복물로부터 아임계 유체를 더욱 쉽게 배출시켜 상기에 대해 보충을 가할 수 있다.

고분자량 중합체는 중합체 분자량이 크고 중합체 쇠가 길기 때문에 분무를 위해 적절치 못하다. 따라서, 각각의 중합체 쇠는 쇠 얽힘과 같은 이러한 물리적 수단, 또는 수소 결합 또는 중합체 쇠상에 구성 그룹들 사이에 화합과 같은 이러한 화학적 수단에 의해 훨씬 큰 수의 다른 쇠와 상호작용을 할 수 있다. 또한, 긴 중합체 쇠는 그들 자체적으로 더욱 쉽게 상호 작용을 할 수 있고 응력하에 더욱 견고하고 수율이 적은 쇠를 제조하는 적합체를 형성한다. 이들 상호 작용은 분무 혼합물의 점착력이 크게 증가되도록 화합된 쇠의 네트워크(network)를 확장시킨다. 또한, 이들 상호 작용은 응력이 쉽게 분산되고 멀리 전파되지 않도록 정도를 크게 증가시킨다. 또한, 긴 중합체 쇠는 신장력, 즉, 중합체 쇠가 스프링처럼 원상태로 되는 작용에 의해 응력을 감소시킨 후 이의 최초 상태로 네트워크를 확장시키는 회복력을 생성시킨다. 초임계 유체의 높은 팽창력은 이들의 반발력을 극복할 수 있지만 아임계 유체의 약한 팽창력은 반발력을 극복할 수 있는 것이 작다.

반대로, 저분자량 중합체는 이들의 짧은 중합체 쇠를 갖고 있기 때문에 분무용으로 더욱 적합하다. 그러므로, 각각의 쇠는 소수의 다른 쇠들과 항상 상호 작용을 한다. 화합된 쇠의 네트워크는 편제되고 쉽게 분열된다. 쇠들은 그들 자체적으로 상호 작용이 적으므로 더욱 유연하다. 정도는 비교적 낮고, 응력은 분산되지 않으며 이들은 더욱 멀리 전파된다. 신장력은 약하거나 없다. 또한, 아임계 유체의 약한 팽창력은 이들의 약한 반발력을 극복할 수 있고 격렬한 분무를 생성시킨다.

중합체는 전형적으로 분자량의 분포를 갖고, 이는 통상 2가지 측정에 의해 특징이다: 수-평균 분자량 및 중량-평균 분자량, 레팅(Letting)  $W_i$ 는 분자량  $M_i$ 의 분포하게 중량 분획 'i'이고, 수-평균 분자량  $M_n$ 은 하기식(I)로 계산할 수 있고 중량-평균 분자량  $M_w$ 는 하기식(II)로 계산할 수 있다.

$$M_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i (W_i/M_i)} \quad (I)$$

$$= 1 / \left[ \sum_i (W_i/M_i) \right]$$

$$M_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \quad (II)$$

$$= \sum_i W_i M_i$$

상기 식에서, 첨미이션(Summation)은 분포하에 모든 중량 분획이다. 수-평균 분자량  $M_n$ 은 저분자량 말단의 분포에 의해 더욱 영향을 받고 중량-평균 분자량  $M_w$ 는 고분자량 말단의 분포에 의해 더욱 영향을 받는다. 또한,  $M_w/M_n$  비율은 분포의 길이로 측정한다.

수-평균 분자량은 주로 저분자량 중합체로 이루어진 피복 조성물에 대해 중량-평균 분자량 보다 분무성이 더욱 우수한 것으로 밝혀졌다. 저분자량 중합체는 짧은 중합체 쇠를 갖고, 이러한 말단 그룹은 쇠들 사이에 화합물을 형성하는데 고분자량 중합체보다 훨씬더 중요하고 점착력에 더욱 영향을 미친다. 또한, 분포중의 작은 중합체 쇠는 긴 쇠를 분리시키고 이들의 얽임 및 상호 작용을 최소화시킨다. 즉, 작은 쇠는 네트워크 형성을 감소시킨다. 이는 중합체의 중량-평균 분자량에 의한 것보

다 수-평균 분자량에 의한 것에 더욱 반발된다.

또한 중합체의 분자량이 초임계 이산화탄소와 같은 초임계 유체의 용해도에 영향이 있다는 것이 발견되었고, 또한 이러한 효과가 임계 이하의 유체에도 적용될 수 있다고 본다. 일정하게 잔존하는 다른 모든 인자와 함께, 측정치는 이산화탄소 용해도는 증가하는 분자량에 따라 약 15,000의 중량-평균 분자량까지는 비교적 빠르게 감소되고, 다음은 훨씬 더 느리게 감소된다. 이것은 이산화탄소가 고분자량 중합체 즉, 비교적 중합체 말단 그룹의 고농도인 경우 보다, 저분자량 중합체와 더 많은 상호작용을 한다는 것이다. 이것은 이산화탄소가 상호작용하므로써 중합체의 내부 새 단편 보다 말단 그룹을 더 많이 용매화한다는 것을 시사한다. 그러므로써 이산화탄소는 중합체가 저분자량인 경우 말단 그룹간의 상호작용을 방지하므로써 중합체 네트워크의 응집을 억제하는데 더 효과적이다. 또한 이 효과는 수평균 분자량에 의해 더 많이 반영된다.

특히, 제피 조성물이 5,000 미만인 수평균 분자량을 갖는 중합체 화합물을 하나 이상 함유하는 경우 임계 이하의 압축된 유체를 점도 감소 희석제로 이용할 수 있다는 것을 알았다. 바람직하게는, 수평균 분자량이 약 3,500 미만이다. 가장 바람직하게는, 수평균 분자량이 2,500 미만이다.

또한 제피 조성물이 상기에서 제공한 조성물중 약 20,000 미만의 중량-평균 분자량을 갖는 모든 중합체 화합물의 총 중량의 75중량% 보다 더 높은 수평균 분자량을 갖는 중합체 화합물을 제피 조성물이 추가적으로 하나 이상 함유하는 경우 임계 이하의 압축된 유체가 점도 감소 희석제로 이용될 수 있음을 알았다. 바람직하게는, 모든 중합체 화합물의 총중량의 80% 이상이 약 15,000 미만인 중량-평균 분자량을 갖는다. 가장 바람직하게는, 모든 중합체 화합물의 총중량이 85% 이상이 약 10,000 미만인 중량-평균 분자량을 갖는다. 고분자량 중합체 화합물이 저분자량 화합물로 충분히 희석되면, 그후 확장된 네트워크는 사실상 형성되지 않고 분무화(atomization)에 유해한 응집을 증가시키지 않는다.

효과적인 제피 조성물을 제공하기 위해서, 모든 중합체 화합물의 중량-평균 분자량이 전체로서 취해진 경우 5000 이상이어야 한다. 바람직하게는 모든 중합체 화합물의 중량-평균 분자량이 전체로서 취해진 경우 1,000 이상이어야 한다. 가장 바람직하게는, 모든 중합체 화합물의 중량-평균 분자량이 전체로서 취해진 경우 2,000 이상이어야 한다.

중합체 화합물의 저분자량으로 인해서, 중합체 시스템이 교차결합될 수 있거나 그렇지 않으면 반응 시켜서 집전시킨 후 중합체의 분자량을 증가시켜서 하드 코팅을 제공할 수 있는 것이 바람직하다. 이런 중합체 시스템은 가열에 의해, 촉매 또는 산소와 반응하거나 용매 손실 후 반응하는 공기 건조 시스템을 사용해서 가공된 중합체 시스템을 포함한다. 또한 통상적인 도료(high-solids) 코팅으로 사용되는 중합체 시스템 및 저분자량 교차 결합제를 이용한 중합체가 바람직하다. 바람직한 중합체는 아크릴, 폴리에스테르, 멜라민, 알키드, 에폭시, 우레탄, 우레아 포름알데하이드 및 비닐 및 이의 혼합물이 있다. 가장 바람직한 중합체 시스템은 임계 이하의 유체에 대해 높은 용해도를 갖는 것이다. 주형 방출 적용에 대해서는, 실리콘 중합체가 바람직한데, 예를들면, 폴리디메틸실록산 및 동류의 실리콘 중합체가 있다.

바람직한 분자량, 즉, 주위 온도 및 압력 조건에서 액체 상태인 중합체를 갖는 액체 중합체의 사용은 또한 본 발명의 영역내에 있고 실제로 바람직하다. 임계 이하의 압축된 유체와 액체 중합체(들)을 혼합해서, 생성된 혼합물의 정도는 쉽게 즉, 분무됨으로써 운반될 수 있는 점까지 감소된다. 이런 방법에서, 시스템으로부터 휘발성 유기 용매를 모두 제거시키므로써 활성 용매와 같은 그런 용매는 필요하지 않다.

조성물을 분무할 수 있게 하기 위해, 임계 이하의 압축 유체를 이용한 경우 그렇게 필요한 경우, 바람직한 점도 감소 희석 효과를 얻기 위해서 조성물중에 중요 변수로 함유된 하나 이상의 중합체 성분의 분자량에 더하여, 또한 임계 이하의 압축 유체를 함유한 조성물의 용해도 뿐만 아니라 또한 점도도 참작하는 것이 바람직하다.

따라서, 또한 제피 조성물 같은 조성물이 임계 이하의 압축 유체의 점도 감소 효과를 최대로 증가시키는 용해도 특성을 갖는 것이 바람직하고, 혼합된 제피 조성물을 분무해야되는 경우, 원하는 피막을 제공하는 용해도 특성을 갖는 것이 바람직하다. 그러므로, 임계 이하의 압축된 상태 및 분무하는 경우, 기질의 조건에서 조성물과 임계 이하의 압축된 유체의 용해도는 바람직하게 최적화되어야 한다.

이런 두가지 셋트의 조건에 대해 요구되는 용해도는 서로 완전히 대조적이다. 그러므로, 임계 이하의 압착유체와 제피 조성물을 혼합할 경우, 임계 이하의 압착 유체에 대한 용해도가 높은 조성물을 가지는 것이 바람직하고 이와 반대로, 혼합된 제피 조성물을 분무할 경우, 예를들면, 기질 주위에 존재하는 조건에서 유체에 대한 용해도가 가능한 낮은 것이 바람직하다.

따라서, 액체 혼합물중에 형성된 임계 이하의 압착 유체의 10중량% 이상의 조성물(분무 하기전)과의 혼합물의 온도 및 압력에서 하나 이상의 중합체 화합물을 함유하는 조성물은 임계 이하의 유체와 함께 전반적인 용해도를 갖는 것이 바람직하다. 바람직하게는 용해도가 혼합물중 임계 이하의 압착 유체의 약 15중량% 이상, 그리고 약 20 내지 70중량% 이상이 더욱 바람직하다. 가장 바람직하게는 약 25 내지 50중량%의 범위내이다.

9도는 임계 이하의 압착 이산화탄소(25°C) 및 임계 이상의 이산화탄소(60°C)로 분무하는 대표적인 2가지 온도에서 이산화탄소 용해도가 어떻게 압력을 증가시키는지 보여준다. 피막 조성물은 각각 낮은 1,670 및 410의 수평균 분자량을 갖는 아크릴 중합체(Acryloid<sup>™</sup> AT-954) 및 메라민 교차 결합체(Cymel<sup>™</sup> 323)을 함유한다. 피막 조성물은 75%의 높은 총 중합체 함량을 갖는다. 60°C의 임계 이상의 온도에서 용해도가 비교적 압력과 함께 직선상으로 증가하지만, 25°C의 임계 이하의 온도에서 용해도가 더 높고, 놀랍게도, 700 및 900psi의 사이 압력에서 뚜렷하게 증가한 다음 60°C 보다 더 높은 단계에서 안정 상태가 된다. 이것은 임계 이하의 이산화탄소가 임계 이상의 이산화탄소 보다 더 강

하게 중합체와 상호작용함을 나타내고, 그것은 정도 감소 및 강력한 감압적 분무화를 얻는데 바람직한 비교적 낮은 압력에 단계로 용해도를 증가한다. 종결된 정도 감소는 10도에서 용해된 임계 이하의 이산화탄소의 농도 함수로 나타낸다.

조성물을 단지 수송될 수 있게 하려면, 임계 이하의 압축 유체에 견지에서 본 용해도는 침착되어야 할 필요가 있는 모든 것이다. 그러나, 조성물을 분무할 경우, 일단 조성물을 기질과 접촉하게 되면, 제피때 남은 잔류 유체를 아주 적게 하기 위해 가능한 빨리 분무된 조성물을 통해 임계 이하의 압축 유체를 확산시키는 것이 바람직하다. 따라서, 물론 더 이상 압착되지 않는 유체(적어도 분무하기 전에 까지)는 조성물중 비-압착 상태에서 유체의 약 0.8중량% 미만의 제피 조성물 용해도를 가져야 한다. 바람직하게는, 유체의 용해도가 조성물중 약 0.6중량% 미만이다. 가장 바람직하게는, 유체가 약 0.4중량% 미만의 양으로 제피 조성물중에 용해되어야 한다. 본 발명에서 사용될때는, 비-압착 상태, 즉 기압에서 유체의 용해도는 25℃에서 유체의 1기압 절대 압력에서 측정된다.

조성물을 분무하려는 경우에는 출발 점도를 또한 바람직하게 고려해야 한다. 조성물은 정도가 약 4,000센티포이즈 미만, 바람직하게는 약 2,000센티포이즈 미만, 가장 바람직하게는 약 500 내지 약 1,500센티포이즈여야 한다. 액체 혼합물의 정도에 기여하는 주요인자는 그 안에 함유된 용매 분획의 양이 분명하다. 따라서, 조성물중에 존재하는 용매 분획기의 양은 목적하는 정도가 수득되도록 함께 고려해야 한다.

피복 조성물의 정도는 조성물이 일단 분무되면 기질에 대해 적당한 응집을 제공하기에 충분한 양으로 용매가 낮게 존재해야하며 임계 이하의 압축 유체 정도 희석제의 사용을 최대화하고 동시에 우수한 분무화 및 피막형성을 촉진하기 위해 용매 용량 감소를 허용하도록 충분히 높아야 한다.

피복 조성물의 정도는 또한 임계 이하 압축 유체를 가하는 경우에 임계 이하의 압축 유체의 충분한 양을 가하여 액체 혼합물이 분무 적용에 적합하도록 임계 이하 압축 유체의 조건하에 정도를 약 150 센티포이즈 미만으로 낮추는 것이 가능해야 한다. 더욱 바람직하게는, 혼합 피복 조성물은 약 100센티포이즈 미만, 바람직하게는 약 1 내지 약 75센티포이즈의 정도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 고체 분획, 용매 분획 및 임계 이하 압축 유체의 혼합물의 정도는 약 5 내지 약 50센티포이즈이다.

조성물이 분무되지 않고 펄핑등의 다른 수단에 의해 수송되는 경우 임계 이하 압축 유체는 액체 혼합물이 어떠한 수단으로도 쉽게 수송가능한 정도를 갖도록 하는 양으로 존재해야 한다.

용매 분획이 이용되는 경우, 액체 혼합물의 중합체성 성분은 일반적으로 중합체, 용매 분획 및 임계 이하 압축 유체의 총중량을 기준으로 10 내지 75중량%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 중합체 성분은 동일한 기준으로 약 20 내지 약 65중량%의 양으로 존재한다.

임계 이하 압축 이산화탄소 유체를 임계 이하 정도 감소 희석제로서 사용하는 경우에는 중합체, 용매 분획 및 임계 이하 유체의 총중량을 기준으로 약 10 내지 약 75중량%의 양으로 존재한다. 더욱 바람직하게는, 약 5센티포이즈 내지 약 50센티포이즈의 정도를 갖는 액체 혼합물을 제조하기 위해 동일기준으로 20 내지 60중량%의 양으로 존재한다.

액체 분무 혼합물에 존재하는 활성 용매의 불필요한 방출을 최소화하기 위해, 사용되는 활성 용매의 양은 액체 분무법에 의한 이의 적용을 허용하는 정도를 갖는 중합체성 화합물과 활성 용매의 혼합물을 제조하기 위해 요구되는 것보다 낮아야 한다. 다른 말로하면, 활성 용매(들)의 함유는 최소화하여 본 발명에 따른 임계 이하 압축 유체에 의해 제공되는 정도 희석 효과가 완전히 유용하도록 해야 한다. 일반적으로, 이는 중합체성 화합물과 활성 용매의 혼합물의 정도가 약 150센티포이즈 이상이 되는 것을 요구한다. 바람직하게는, 용매는 중합체(들), 용매(들) 및 임계 이하 유체의 총중량을 기준으로 약 0 내지 약 70중량%의 양으로 존재해야 한다. 가장 바람직하게는 용매는 동일한 기준으로 약 5 내지 약 50중량%의 양으로 존재한다.

일반적으로, 피복 조성물과 함께 정도 감소 희석제 및 분무화 증진제로서 사용되는 임계 이하 압축 유체의 온도 및 압력은 가능한한 낮아야하나, 목적하는 정도 감소 효과 및 목적하는 분무화와 스프레이 특성은 유지되어야 한다. 일반적으로, 온도는 임계 이하 압축 유체가 사용되는 압력과 무관하게 평형에서 약 0.1 이상의 기체밀도 대 액체 밀도비를 갖는 온도가 바람직하다. 압력이 임계 이하 압축 유체의 임계 압력보다 큰 경우에는 평형에서 기체밀도 대 액체밀도가 약 0.8 미만인 되게하는 온도가 바람직하다. 또는, 압력이 임계 이하 압축 유체의 임계 압력보다 작은 경우에 온도는 임계 이하 압축 유체의 임계온도 보다 약 20℃ 미만으로 높아야 한다.

더욱, 바람직하게는, 온도는 이용되는 압력과 무관하게 임계 이하 압축 유체가 평형에서 약 0.25 이상의 기체 밀도대 액체 밀도비를 갖는 온도가 이용된다. 압력이 임계 이하 압축 유체의 임계 압력보다 높은 경우, 온도는 평형에서 약 0.6 미만의 기체 밀도대 액체 밀도의 비를 갖도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 압력이 임계 이하 압축 유체의 임계 압력보다 작은 경우 온도는 임계 이하 압축 유체의 임계 온도보다는 10℃ 미만 높아야 한다. 이러한 온도에서, 임계 이하 압축 유체는 액체 및 기체상 모두에서 압축성이 매우 높다. 물론, 유체를 가열하거나 냉각하기 위해 사용되는 에너지가 적으면 적을수록 더 좋다. 가장 바람직하게는 임계 이하 압축 유체가 정도 감소 희석제 및 분무화 증진제로 사용되는 온도는 주위 온도 또는 주위 온도 근처이다. 유체가 일반적으로 혼합 조성물의 정도를 증가시키는 경향이 있기 때문에, 유체 냉각은 일반적으로 유리하지 않다. 유체의 과도한 가열도 또한 불필요한데, 조성물 성분의 잠재적인 열분해를 방지하기 위해 과도한 가열을 방지하는 것이 본 발명의 목적중의 하나이다.

임계 이하 압축 기체가 제공되는 압력은 가능한한 낮으며 선택된 온도 및 압력에서 목적하는 정도 감소효과를 제공하는 것이 가능하다. 이는 일반적으로 임계 이하 압축 유체와 혼합되는 조성 및 함유되는 활성용매의 양에 좌우된다.

조성물을 분무하는 경우, 임계 이하 압축 유체의 압력은 분무 압력과 같다. 이 분무 압력인 피복 조성물, 사용되는 임계 이하 압축 유체 및 임계 이하 압축 유체와 피복 조성물을 혼합하여 생성된 액

체 혼합물의 정도의 함수이다. 최소 분무 압력은 조성물이 분무되는 환경, 통상적으로 대기압 또는 대기압 근처보다 약 300psi 이상 커야한다. 일반적으로, 온도가 이러한 임계 이하 압축 유체의 임계 온도 이상인 경우, 압력은 임계 이하 압축 유체의 절대 임계 압력은 약 95% 미만이다. 온도가 이러한 임계 이하 압축 유체의 임계 온도 이하인 경우, 압력은 임계 이하 압축 유체의 절대 임계 압력의 약 600psi 미만이다. 바람직하게는, 분무압력은 임계 이하 압축 유체의 절대 임계 압력의 약 50 내지 약 90% 범위이다. 임계 이하 압축 유체가 임계 이하 압축 이산화탄소 유체인 경우, 바람직한 분무 압력은 약 500PSZa 내지 약 1020PSZa 사이이다. 가장 바람직한 분무 압력은 약 700 내지 약 970PSZa이다.

조성물을 분무하는 경우, 사용되는 분무 온도는 피복 조성물, 사용되는 임계 이하 압축 유체 및 액체 혼합물중의 임계 이하 압축 유체의 농도의 함수이다. 온도가 감소함에 따라 혼합 조성물의 정도는 일반적으로 증가하는 경향이 있다. 따라서, 최소 분무 온도는 혼합 피복 조성물이 상술한 바람직한 분무 특성을 취득하기 위해 요구되는 최대 정도를 갖는 온도이다. 최대 온도는 액체 혼합 성분이 그 온도에 존재하는 시간동안 상당히 열분해되지 않는 가장 높은 온도이다. 그러나, 기질이 유지되는 동일한 온도 또는 근처 온도(일반적으로 주위온도)가 가장 바람직하다.

주어진 온도 및 압력에서 유지되는 임계 이하 압축 유체는 상이한 온도 및 압력에 있는 조성물과 혼합될 수 있다. 혼합물의 생성된 온도 및 압력은, 필요한 경우 유체의 온도 감소 효과를 획득하기 위해 바람직한 상태를 제공하도록 조절할 수 있다. 따라서, 20°C의 온도 및 1000psi의 압력에서 유지된 임계 이하 압축 유체를 0°C 및 100psi 온도에서 조성물을 함유하는 폐쇄 챔버로 도입하는 경우에, 임계 이하 압축 유체로부터 목적하는 온도 감소 효과를 획득하기 위해 혼합물의 온도 감소를 획득하기 위해 혼합물의 압력을 증가시키는 것이 필요할 수 있다.

또는, 임계 이하 압축 유체로서 사용되는 재료는 한 세트의 온도 및 압력 조건에서 기체를 유지하는 동안 조성물에 도입한 후, 혼합물을 가열함으로써 목적하는 정도까지 가열하고/하거나 가압하여 기체를 임계 이하 압축 유체로서 제공하고 이의 수반되는 온도 감소 효과를 제공한다.

중합체, 임계 이하 압축 및 임의 활성 용매의 액체 혼합물을 기질상에 분무하여 액체 혼합물을 압력에 오리피스를 통해 액체 스프레이를 형성하기 위해 기질의 환경으로 통과시킴으로써 기질위에 액체 피복을 형성할 수 있다.

피복 조성물은 보통 액체 스프레이를 형성하기 위해 압력하에 오리피스를 통해 피복 조성물을 통과시켜 기질에 적용되며, 이는 기질을 채우며 액체 피막을 형성한다. 피복산업에서 3가지 유형의 오리피스 스프레이에 통상 사용된다: 즉, 에어 스프레이, 공기부재 스프레이 및 공기보조 공기부재 스프레이.

공기 분무시에는 액체 피복 제형을 비말로 분쇄시키고 비말을 기관내로 몰아내기 위하여 압착공기를 사용한다. 가장 통상적인 유형의 공기 노즐을 분무화를 유발시키기 위하여 피복 제형과 노즐의 고속 공기 외부와 혼합된 것이다. 보조 공기스트림을 사용하여 분무 형태를 변형시킨다. 피복 제형은 압력 강하가 비교적 없게 하면서 분무 노즐내의 액체 오리피스를 통하여 유도된다. 분무될 피복 제형의 정도와 특성에 따라서, 통상적으로 18psi 미만의 압력하의 시폰(Siphon) 또는 압력 공급물을 이용한다.

앞서 논의된 바와 같이, 무공 분무시에는 피복 제형물을 고속으로 오리피스내로 몰아내기 위하여 오리피스를 가로지르는 고압 강하물을 사용한다. 오리피스로부터 배출시, 고속 액체는 비말로 분쇄되고 공기내로 분산되어 액체 분무를 형성한다. 분무화 후에 충분한 운동량이 잔존하여 비말을 기관내로 운반시킨다. 분무팁의 윤곽을 잡아 통상적으로 환상 또는 타원 원추형 또는 평편한 팬 형태인 액체 분무의 형태를 변형시킨다. 교류 촉진제를 종종 분무 노즐내에 삽입시켜 분무화를 보조해준다. 분무압은 통상적으로 300 내지 5,000psi이다. 요구되는 압력은 유체 정도와 함께 증가된다.

공기-원조된 무공 분무는 공기 분무와 무공 분무 양태를 합한 것이다. 이러한 분무시에는 통상적으로 각 분무 유형이 자체적으로 발생하는 조건보다 더 온순한 조건하에서, 피복제형을 분무화하고 액체 분무의 형태를 이루기 위하여 압착공기 및 오리피스를 가로지르는 고압 강하물 모두를 사용한다.

일반적으로, 압착 공기압 및 공기 유량은 공기 분무의 경우보다는 더 낮다. 일반적으로, 액체 압력 강하는 무공 분무시 보다는 더 낮지만, 공기 분무시 보다는 더 높다. 액체 분무압은 전형적으로 200 내지 800psi이다. 요구되는 압력은 액체 정도와 함께 증가된다.

공기 분무, 무공 분무 및 공기-원조된 무공 분무는 피복제형을 가열시키거나 공기를 가열시키거나 또는 둘다를 가열시키면서 사용할 수도 있다. 가열로 인해 액체 피복 제형의 정도가 감소되고 분무화가 촉진된다.

오리피스는 액체 혼합물이 고압 영역(예:분무건 내부)으로부터 저압 영역(예:분무건의 전형적인 공기환경 및 기관 주위)내로 유동되고 있는 통상적이거나 정전성 분무건 상에서의 분무 노즐의 분무팁에서와 같은 벽 또는 하우징의 구멍 또는 개구이다. 오리피스는 가압 용기(예:탱크 또는 실린더)의 벽내의 구멍 또는 개구일 수도 있다. 오리피스는 혼합물이 방출되는 튜브, 파이프 또는 도관의 개구 말단일 수도 있다. 튜브, 파이프 또는 도관의 개구 말단을 제한하거나 부분적으로 차단시켜 개구 영역을 감소시킬 수 있다.

피복 제형물(예:페인트, 락커, 에나멜 및 와니스)을 통상적이고도 정전성인 무공 및 공기-원조된 무공분무시키는데 사용되고 있는 분무 오리피스, 분무 팁, 분무 노즐 및 분무건은 임계 이하 압축 유체와 혼합할때 피복용 또는 접착성 조성물을 분무시키는데 적합하다. 분무의 개폐를 작동시키는 밸브와 오리피스 사이에 고도한 유량 용적을 지니지 않는 분무건, 노즐 및 팁이 바람직하다. 더우기, 분무건, 노즐 및 팁은 사용된 분무압을 함유하도록 제조되어야만 한다.

임계 이하의 압축 유체와 혼합시킨 후에 피복용 또는 접착성 조성물을 분무하는데 사용할 수 있는 광범위한 분무 장치가 있다. 필수적으로, 통상적인 무공 및 공기-원조된 무공 분무장치로부터 정전

성 분무장치까지 어떠한 노즐 팁이라도 필수적으로 함유하는 모든 분무건을 사용할 수도 있다. 분무 장치의 선택은 고려된 적용분야에 따라서 좌우된다. 혼합된 액체 혼합물이 분무되는 오리피스에의 구성 재료는 사용된 고 분무압에 필요한 기계적 강도를 지녀야 하고, 유체 유량으로부터의 마모를 견디어 내는데 충분한 내마모성을 가져야 하며 접촉하게 되는 화학물질에 대해서 불활성이어야만 한다. 무공 분무 팁의 제조에 사용되는 어떠한 물질(예:탄화붕소, 탄화티탄, 세라믹, 스텐레스 강철 또는 황동)도 적합하며, 일반적으로 탄화텅스텐이 바람직하다.

액체 혼합물을 분무하는데 적합한 오리피스 크기는 일반적으로 직경이 약 0.004in 내지 약 0.072in 이어야 한다. 오리피스는 일반적으로 환상이 아니기 때문에, 언급되는 직경은 환상 직경과 동등하다. 적절한 선택은 목적하는 양의 액체 피복물을 공급해주고 피복물에 대한 적절한 분무화를 수행시켜 줄 오리피스 크기로 결정한다. 일반적으로, 저속에서는 보다 작은 오리피스가 바람직하고 고속에서는 보다 큰 오리피스가 바람직하다. 오리피스가 더 작을수록 더 미세하게 분무되지만 출력은 더 낮아진다. 오리피스가 더 클수록 출력은 커지지만 분무화가 저하된다. 더욱 더 미세한 분무화가 바람직하다. 따라서, 약 0.004in 내지 약 0.025in의 작은 오리피스 크기가 바람직하다.

분무 오리피스를 함유하는 분무 팁과 분무 팁을 함유하는 분무 노즐의 디자인은 중요하지 않다. 분무 팁과 분무 노즐은 오리피스 근처에 분무를 방해할지도 모르는 돌기를 갖지 말아야만 한다. 분무 팁과 노즐이 최소 내부 공극 공간을 가져서 분무를 명백하게 폐쇄시킬 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

분무 형태 또한 액체 혼합물을 분무시킬 수 있는데 중요하지 않다. 분무는 단면적이 환상 또는 타원형인 원추형태일 수 있거나 분무는 평편한 팬 형태일 수 있지만, 이들 형태에 제한되지는 않는다. 평편한 팬 형태이거나 단면적이 타원형인 원추형의 분무 형태가 바람직하다. 오리피스에서부터 기관까지의 거리는 일반적으로 약 4in 내지 약 24in이다.

액체 혼합물을 가압하여 오리피스내로 통과시키기 전에 액체 혼합물중의 교류 또는 교반된 유량을 촉진시켜 주는 장치 및 유동 디자인을 사용할 수도 있다. 이러한 기술로는 예비-오리피스, 확산기, 교류판, 제한기, 유동 분할기/배합기, 유동 충격기, 스크린, 배플, 날개 및 무공분무 및 공기-원조된 무공 분무시에 사용되는 기타 삽입물, 장치 및 유동네트워크의 사용을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

액체 혼합물을 오리피스내로 유동시키기 전에 여과시키는 것이 오리피스를 막을 수도 있는 미립자를 제거하는데 바람직하다. 이는 통상적인 고압 페인트 여과기를 사용하여 수행할 수 있다. 여과기를 견에서 또는 견 내에 삽입시킬 수도 있고 팁 스크린을 분무 팁에서 삽입시켜 오리피스가 막히는 것을 방지할 수 있다. 여과기 내로 통과하는 유량의 크기는 유리피스의 크기보다 작아야 하며 바람직하게는 상당히 작아야만 한다.

정전력을 사용하여 분무시 기관상에 침착되는 피복 조성물을 비율을 증가시킬 수 있다. 이는 통상적으로 이동 효율을 증가시키는 것으로서 지칭된다. 이는 기관에 비해 높은 전압을 사용하여 분무에 전기적 전하를 부여해줌으로써 수행된다. 이로써, 분무 비말과 기관사이, 침착되고자 하는 기관을 놓치게 할 수도 있는 비말을 유발시키는 전기적 반발력이 생겨나게 된다. 전력은 비말이 기관의 모서리와 뒷면 상에 침착될 수 있게 할 경우, 이러한 효과는 통상 랩 어라운드(wrap around)로서 지칭된다.

바람직하게는 기관은 접지되지만, 분무에 따라 반대 부호로 하전될 수도 있다. 기관은 분무에 따라 동일부호로 하전될 수 있지만, 접지에 대한 낮은 전압에서는 이것이 덜 유의한데, 이는 기관을 전기적으로 접지시키거나 반대 부호로 하전할 경우보다 분무와 기관사이의 전기적 반발력이 더 약해지기 때문이다. 기관을 전기적으로 접지시키는 것이 가장 안전한 작동 양상이다. 바람직하게는 분무액을 전기적 접지에 대해 네가티브(-) 하전시킨다. 분무액을 하전하는 방법은 중요하지 않지만 하전법은 유효하다.

이들 정전 하전법은 정전 분무 분야의 전문가에게는 널리 공지되어 있다.

전형적으로, 분무액이 오리피스에 근접해지는 동안 이는 신속하게 냉각되어 온도가 주위온도 이하로 급격히 하강한다. 주위 공기가 분무액 내로 혼입되면 분무액이 기관에 도달하기 전에 분무액은 거의 주위 온도로 가온되며, 단 이때 분무액은 제8도에 도시한 바와 같이 미세한 비말 크기를 갖는다. 비말이 침착될때 기관으로부터의 열을 흡수함으로써 비말은 추가로 가온된다. 이와 같이 분무액을 신속히 냉각시키는 것이 유의한데, 이는 통상적인 가열 무공 분무시의 용매 손실량과 비교해서 분무액중의 덜 활성인 용매가 증발되기 때문이다. 따라서, 피복 제형내에 더 많은 비율의 활성 용매가 보유되어 피복재가 기관상에 균질하게 피복되는 것을 도와준다.

액체 혼합물을 분무건내에 도입하기 전에 이를 온순하게 가열하거나, 분무건 자체를 가열하거나, 가열된 액체 혼합물을 분무건내로 순환시켜 분무온도를 유지시키거나 또는 이러한 방법들을 조합함으로써 주위온도 이상의 분무온도를 수득할 수 있다. 열 손실을 막아주고 목적하는 분무온도를 유지하기 위해서는 가열된 액체 혼합물을 분무건내로 순환시키는 것이 바람직하지만, 단 색변화 적용에는 사용하지 못한다.

혼합된 피복 조성물이 분무되는 환경 자체는 중요하지 않다. 그러나, 그러한 환경내의 압력은 액체 분무 혼합물의 임계 이하 압착 유체 성분을 압착상태로 유지시키는데 필요한 것보다는 낮아야만 한다. 바람직하게는, 혼합된 액체 피복 조성물을 대기압 조건하 공기중에서 분무시킨다. 기타 기체 환경, 예를들면, 산소함량이 감소되거나 불활성 기체(예:질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤, 크세논 또는 이들의 혼합물)를 갖는 공기를 사용할 수도 있다. 산소 또는 산소가 풍부한 공기는 바람직하지 않는데, 이는 산소는 분무액중의 유기성분을 가연성을 증진시키기 때문이다.

일반적으로, 액체 분무 비말은 평균 직경이  $1\mu$  이상인 형태로 생성된다. 이들 액체 비말은 고체 부분, 용매 부분 및 부제한적인(subcritical) 압축 유체를 포함한다. 바람직하게는, 이들 비말은 평균

직경이 약 10 내지 약 1000  $\mu$ 이다. 보다 바람직하게는, 이들 비말은 평균 직경이 약 15 내지 약 200  $\mu$ 이다. 가장 바람직하게는, 이들 비말은 평균 직경이 약 20 내지 약 100  $\mu$ 이다. 작은 분무 비말은 기질에 충격을 가하기 전에 분무 비말로부터 초제한적인(supercritical) 유체를 배출시키는 것이 바람직하다. 또한, 작은 분무 비말은 고급가공물을 생성시킨다.

본 발명의 방법은 분무액을 각종 기판에 가함으로써 피복시키는데 사용될 수 있다. 적합한 기질은, 예를들면, 제한적이지는 않지만 금속, 목재, 유리, 플라스틱, 주형 표면, 종이, 천, 세라믹, 벽돌(masonry), 돌, 시멘트, 아스팔트, 고무 및 복합재료, 의료용 알약 및 정제, 및 농업 관련 기질을 포함한다.

본 발명의 실행을 통해, 막은 경화된 막의 두께가 약 0.2 내지 약 10.0mils가 되도록 기질에 가할 수 있다. 바람직하게는, 막은 두께가 약 0.5 내지 약 8.0mils, 가장 바람직하게는 약 0.8 내지 약 4.0mils이다.

피복 조성물의 경화물이 피복된 기질상에 존재할 필요가 있는 경우, 활성화 및/또는 커플링제를 증발시키고, 열 또는 자외선을 가하는 것과 같은 통상적인 방법으로 수행할 수 있다.

압축 기체를 사용하여 분무액을 형성시키는데 도움을 주고/주거나 오리피스로부터 빠져나오는 형태를 조절할 수 있다. 보조 기체는 전형적으로 5 내지 50psi의 압력의 압축기체이지만, 감소된 산소 함량 또는 불활성 기체[예: 압축 질소, 이산화탄소, 헬륨, 아르곤, 크세논 또는 이의 혼합물]를 지닌 공기일 수 있다. 압축된 산소 또는 산소 중량된 기체는 산소가 분무액속의 유기 성분의 인화성 때문에 바람직하지 않다. 보조 기체는 바람직하게는 분무액의 각각의 측면에 대칭적으로 배열시켜서 균형을 이루는 하나 이상의 기체의 고속 제트와 같이 분무액 속으로 향한다. 보조 기체 제트는 바람직하게는 기체 오리피스 구조물로부터 빠져 나와 분무 팁(spray tip) 및/또는 노즐 속으로 공급된다. 보조 기체는 또한 액체 오리피스 주변 및 중심에 있는 동심원형 환이 분무 팁 또는 노즐 속의 구멍으로부터 빠져나와서 분무액 위를 덮는 기체의 중공-코어 고속 제트를 생성시키지만, 이것이 바람직하지 않은 보조 기체의 보다 큰 유동을 생성시키는 것은 아니다. 동심원형 환은 세그먼트로 분리되어 기체 유동 속도를 감소시킬 수 있으며, 이것은 원형이 아니라 타원형 분무액을 형성시킬 수 있다. 바람직하게는, 보조 기체는 가열시켜 분무액 속의 부제한적인 압축 유체 희석제의 급속한 냉각효과를 방해한다. 가열된 보조 기체의 바람직한 온도 범위는 약 35 $^{\circ}$ C 내지 약 90 $^{\circ}$ C이다.

또한, 부제한적인 유체에 의해 제공된 원자화 증진효과를 향상시키는 액체 혼합물에 가할 수 있는 첨가제가 존재하는 것도 밝혀졌다. 예를들면, 안료 및 기타 고체 입자형 첨가제[예:충전제]는 격렬한 감압성(decompressive) 원자화가 수득될 수 있는 조건 범위를 확장시키는 것으로 밝혀졌다. 예를들면, 원자화시키기 힘든 투명 피복물을 생성시키는 피복 조성물은 종종 안료를 피복 제형 속으로 혼합시킴으로써 원자화를 향상시킬 수 있다. 특히, 이산화탄소 안료는 저온에서의 원자화가 양호하고 안료가 없는 피복 제형을 기준으로 하는 것에 비해 달리 기대되는 것보다 많은 부제한적인 압축 이산화탄소를 분무 혼합물 속에 사용할 수 있도록 한다. 따라서, 이산화탄소가 바람직한 안료 물질이다.

상기한 바와 같이, 통상적인 무공기(airless) 분무 기술은 저질 피복 막을 적용함에 있어 이들의 유용성을 제한하는 결함 분무 팬을 생성시키는 것으로 공지되어 있다. 특징적으로, 액체-막 분무액은 '꼬리(tailing)' 또는 '어미(fishtail)' 분무 패턴을 형성시켜, 균일한 피복에 적용시키기에 힘든 면이 있다. 부제한적인 압축 유체[예:부제한적인 압축 이산화탄소]를 사용함으로써, 향상된 '깃털(feathered)' 무공기 분무 패턴을 형성시켜 본 발명의 바람직한 양태인 고급 균일 피복물이 가해지도록 할 수 있다. 이러한 적절한 원자화는 피복 혼합물이 분무됨에 따라 적합한 분무 조건이 유지되는 것을 나타내는 분무액의 형태와 패턴에 의해 쉽게 관찰할 수 있다. 특히, 관련된 미합중국 특허원 제327,273호(1989년 3월 22일 출원)에 기술된 바와 같이, 깃털형 분무 패턴은 피복 혼합물이 전형적인 어미 패턴과는 상이하게 수득되는 경우 분명하게 관찰된다.

분무된 피복 혼합물에서의 분무조건의 영향은 제5도 내지 제8도에 나타낸 광재생성에 생생하게 나타난다.

제6a도 내지 제6g도에서, 피복 혼합물은 각종 형태의 어미 분무 패턴이 형성되도록 하는 소정의 분무 온도 및 압력에서 부제한적인 압축 유체를 사용하지 않거나 사용하여 분무시킨다. 액체 막 속에서의 표면장력 및 고착력은 중심 보다는 분무 팬의 가장자리에서 보다 많은 액체가 집중되어, 조약하게 원자화된 피복물의 제트를 생성시킨다. 때때로, 제트는 분무액으로부터 분리되어 피복물의 분리 밴드(bands)를 부착시킨다. 다른 경우에는, 이들은 가장자리가 두꺼워져서 분무액의 중심보다는 상부 및 하부에 보다 많은 피복물이 부착되도록 한다. 이러한 결함들은 균일 피복물을 가하기 힘들도록 한다. 액체-막이 원자화가 일어나기 전에 분무 오리피스로부터 가시적으로 확장되는 경우 어미 분무 형태가 특성적으로 형성된다. 또한, 어미 분무액은 일반적으로 각이 진 형태이고, 비교적 팬 너비가 좁다. 즉, 팬 너비는 사용된 분무 팁의 팬 너비 등급보다 훨씬 크지 않다.

제6a도 및 제6b도는 부제한적인 압축 유체를 사용하지 않고 분무시키는 경우 2개의 고분자량 중합체를 포함하는 피복 조성물에 의해 생성된 어미 분무 패턴을 나타낸다. 제6a도는 수평균분자량이 24,750인 아크릴릭(Acryloid<sup>TM</sup> B-66)을 분무시킴으로써 형성된다. 피복 조성물은 중합체 함량 44%이고 점도는 1060센티포이즈이다. 분무 온도는 27 $^{\circ}$ C이고 압력은 1,000psi이다. 액체-막은 분무 오리피스로부터 비교적 원거리로 확장되며, 분무 패턴은 제트들 사이에 피복물이 거의 없는 분무액의 가장자리 및 중심에 주로 3개의 액체의 제트를 구성하는 분무 패턴으로 구성된다.

고분자량으로 인하여, 깃털형 분무 패턴은 초제한적인 이산화탄소를 사용하여 수득될지라도 부제한적인 압축 이산화탄소가 점도 감소 희석제로서 사용되는 경우에는 형성되지 않는다.

제6b도는 수평균분자량이 19,630으로 높은 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 중합체를 분무시킴으로써 형성된다. 피복 조성물은 중합체 함량이 30%이고 점도는 1,290센티포이즈이다. 분무 온도는 60 $^{\circ}$ C이고 압력은 400psi이다. 액체-막은 분무 오리피스로부터 가시적으로 확장되고 분무 패턴은 중심부

및 중간에 피복물이 거의 없는 2개의 분리된 측면 제트를 갖는다. 고분자량으로 인하여, 깃털형 분무 패턴은 부제한적인 압축된 이산화탄소가 점도 감소 희석제로서 사용되는 경우 당해 중합체가 매우 높은 이산화탄소 용해도를 갖고, 깃털형 분무 패턴이 초제한적인 이산화탄소를 사용하여 수득될 지라도 형성되지 않는다.

제6c도는 농도가 약 30%인 부제한적인 압축 이산화탄소를 사용하여 분무시키는 경우 수평균 분자량이 9,760으로 높은 니트로셀룰로오즈 중합체를 포함하는 피복 조성물에 의해 생성된 어미형 분무 패턴을 나타낸다. 피복 조성물은 니트로셀룰로오즈 함량이 25.5%이고 저분자량 알키드 중합체 함량은 29.5%이다. 점도는 500센티포이즈이다. 분무 온도는 30.5℃이고 압력은 1,000psi이다. 액체-막은 분무 오리피스로부터 가시적으로 확장되고 분무 패턴은 중심에서 보다 가장자리에서의 피복농도가 더 크다. 분무기는 팬 너비가 협소하고 각이 진 형태이다. 고분자량으로 인하여, 깃털형 분무 패턴은 부제한적인 압축 이산화탄소가 훨씬 높은 농도에서도 점도 감소 희석제로서 사용되는 경우 깃털형 분무 패턴이 초제한적인 이산화탄소를 사용하여 수득될 지라도 형성되지 않는다.

제6d도 내지 제6f도는 수평균 분자량이 각각 3,270, 1,670 및 410인 2개의 아크릴 중합체(Acryloid™ AT-400 및 AT-954)와 가교제(Cyamel™ 323)의 혼합물을 포함하는 피복 조성물에 의해 생성된 어미형 분무 패턴을 나타낸다. 제6d도에서, 합한 중합체 함량이 67%이고 점도가 670센티포이즈인 피복 조성물을 28℃의 온도 및 1600psi의 압력에서 부제한적인 압축 유체를 사용하지 않고 분무시킨다. 액체 막은 가시적이고 분무 패턴은 각각의 측면에 제트가 있는 중심 부분으로 이루어진다. 분무기는 팬 너비가 협소하고 각이 진 형태이다.

제6e도는 28% 메틸 메틸 케톤 용매를 사용하여 희석시켜 부제한적인 압축 이산화탄소를 첨가하기 위해 저점도를 생성하는 동일한 피복 조성물을 나타낸다. 희석된 중합체 함량은 48%이다. 분무 온도는 23℃이고 압력은 300psi이다. 훨씬 적은 점도에도 불구하고, 분무액은 여전히 어미형 패턴 및 가시적 액체막을 갖는다. 2개의 측면 제트는 높은 중합체 농도 및 높은 점도에서 제6d도의 중심부분으로부터 멀리 분리된다.

제6f도에서, 제6d도와 동일한 피복 조성물은 28% 부제한적인 압축 이산화탄소를 사용하여 희석시켜 저점도를 수득한다. 분무 온도는 22℃이고 분무 압력은 1,000psi이다. 분무는 가시적 액체막을 지닌 어미형 팬패턴을 지니고 피복물의 농도는 중심보다는 가장자리에서 더 크다. 분무는 팬 너비가 협소하고 각이 진 형태이다. 제5a도에 나타낸 바와 같이 부제한적인 압축 이산화탄소 농도는 31%까지 증가시키고 분무 압력은 깃털형 분무 팬이 바람직하게 생성되도록 850psi까지 감소시킨다.

제6g도는 제6d도 내지 제6f도에 나타낸 바와 같이 수평균 분자량이 1,670으로 적고 동일한 가교제를 갖는 단일 아크릴릭 중합체(Acryloid™ AT-954)를 포함하는 피복 조성물을 피복시킴으로써 생성된 어미형 분무패턴을 나타낸다. 피복 조성물의 중합체 함량은 76%이고 점도는 1,100센티포이즈이다.

분무 혼합물은 임계 이하의 압축된 이산화탄소 농도는 약 29%이고, 분무 온도는 24℃이며 압력은 1600psi이다. 스프레이는 가시성 액체막을 갖고 중심보다 스프레이의 가장자리에 농도가 더 짙은 피복물을 갖는다. 스프레이는 폭이 좁은 각 진 모양의 팬(fan)이다. 동일한 이산화탄소 농도로 27℃로 온도를 증가시키고 압력을 감소시키면 중심이 균일하고 가장자리가 가는 보다 넓은 깃털 모양의 스프레이팬이 제조된다. 팬은 포물선 형태이고 액체막은 볼 수 없다.

본 발명의 바람직한 양태에 따르지 않지만 이의 영역내에 있는 제6a도와 제6g도와는 완전히 다르게, 제5a도 내지 제5f도는 충분한 농도의 부제한적인 압축 이산화탄소 및 적합한 분무 온도 및 적합한 분무 온도 및 압력을 사용하여 수득된 본 발명의 바람직한 깃털형 감압성 분무 패턴을 나타낸다. 분무는 일반적으로 포물선 형태이고, 가시적 액체 막이 없고, 가장자리가 가늘어진 비교적 균일한 팬을 지니며 팬 너비는 사용된 분무 팁의 팬 너비 등급보다 훨씬 크다. 제5a도 및 제5b도는 제6d도 및 제6f도에서 상기한 동일한 피복 조성물을 사용하여 생성된 깃털형 감압 분무를 나타낸다.

제5a도에서, 부제한적인 압축 이산화탄소 농도는 31%이고, 분무 온도는 21℃이며 압력은 850psi이다. 제5b도에서, 부제한적인 압축 이산화탄소의 농도는 30%이고, 분무 온도는 28%이며 압력은 950psi이다.

제5c도 및 제5d도는 수-평균 분자량이 3,270인 아크릴계 중합체(Acryloid™ AT-400) 및 상기 가교결합제를 함유하는 피복 조성물을 사용하여 수득한 깃털 모양의 감압 스프레이를 나타낸다. 제5c도는 중합체 함량이 60%이고 점도가 470센티포이즈인 등명한 피복 조성물을 나타낸다. 임계 이하의 압축된 이산화탄소 함량은 28%이고, 분무 온도는 36℃이며 분무 압력은 950psi이다. 제5d도는 총 고체 함량이 71%이고 점도가 1200센티포이즈인 백색의 피복 조성물을 나타낸다. 임계 이하의 압축된 이산화탄소 함량은 32%이고, 스프레이 온도는 23℃이며, 스프레이 압력은 900psi이다.

제5e도 및 제5f도는 수-평균 분자량이 1,670인 아크릴계 중합체(Acryloid™ AT-954) 및 상기 가교결합제를 함유하는 피복 조성물을 사용하여 수득한 깃털 모양의 감압 스프레이를 나타낸다. 제5e도는 중합체 함량이 79%로 높고 점도가 3,000센티포이즈로 높은 등명한 피복 조성물을 나타낸다. 임계 이하의 압축된 이산화탄소 함량은 28%이고, 분무 온도는 28℃이며 분무 압력은 900psi이다. 제5f도는 총 고체 함량이 81%로 높고 점도가 540센티포이즈인 백색의 피복 조성물을 나타낸다. 임계 이하의 압축된 이산화탄소 함량은 39%이고, 스프레이 온도는 24℃이며, 스프레이 압력은 900psi이다.

제6c도 및 제6f도는 도시된 형태의 어미상으로 기관을 분무함으로써 수득된 피복 침착 프로필의 특징은 제4도에 나타나 있다. 제4도에서, 피복물 입자의 도식적 표시는 스프레이 패턴의 가장자리가 중심보다 높은 농도의 입자를 함유함을 나타낸다. 다른 형태의 어미상 스프레이는 스프레이 패턴에서 분출 발생 및 위치에 따라 다른 프로필로 침착되지만, 스프레이가 매우 균일하지 못하게 침착되고, 전형적으로 무거운 침착영역이 가벼운 침착 영역에서 분리되는 공통적인 결점이 있다. 이는 충분히 가는 가장자리가 부족함과 더불어, 균일한 피복에 적용하기 어렵게 한다. 또한 어미상 스프레

이는 특징적으로 분무가 불량하고 비교적 포말크기가 커서 품질이 우수한 피복물에 적용하기가 어렵다.

이와 완전히 대조적으로, 적합한 농도의 임계 이하의 압축된 유체 및 압력 및 온도 조건으로 피복 혼합물을 분무하여 강력한 감압 분무를 수득하는 경우, 이러한 분무로 기관상에 피복된 깃털 모양의 스프레이 침착 패턴이 관찰되고, 이는 제3도에 도시하였다. 제3도는 스프레이 패턴의 중심보다 가장 자리에 고체 입자가 바람직하게 덜 함유된 것을 나타낸다. 실제로 깃털 모양의 스프레이 패턴은 전형적으로 넓은 중심부에 비교적 균일하게 피복 침착되고 가는 가장자리에 점진적으로 덜 피복 침착된다. 이 패더링(feathering)은 균일한 두께의 피복막을 제조하기 위해 근접한 분무된 피복층을 겹치는데 특히 바람직하다. 이는 고품질의 피복물에 적용하기 위해 무공기 분무 대신 공기 분무를 사용하는 중요한 이유중 하나이다.

따라서, 피복 조성물은 온도, 압력, 임계 이하의 압축된 유체량 등의 적합한 분무 조건에서 분무하여 우수한 분무로 고품질의 피복물을 수득하는가를 측정하기 위한 방법으로, 일반적으로 간단히 분무의 외관을 검사하는 것으로 충분하다. 제5도에서와 같이 깃털 모양의 분무가 관찰되면, 분무가 적합하다고 생각할 수 있다. 그러나, 어미상 패턴의 경우는, 일반적으로 분무가 불량한 것을 나타낸다.

주어진 피복 조성물 및 일정한 분무 온도 및 압력에 대해, 깃털 모양의 스프레이 패턴은 스프레이 혼합물 중의 임계 이하의 압축된 이산화탄소 농도가 전이농도를 초과할 경우 특징적으로 수득된다. 이산화탄소가 없는 경우, 압축할 수 없는 스프레이 용액의 점착 결합력, 표면장력 및 점도로 분무가 매우 불량한 액체막을 갖는 전형적인 어미상 스프레이 패턴이 수득된다. 이산화탄소 농도가 전이 수준 이하일 경우, 결합력은 임계이하의 압축된 이산화탄소의 팽창력을 초과하여, 어미상 스프레이 패턴이 지속되지만, 보다 균일하게 되고, 스프레이 팬이 보다 넓어지며, 가시성 액체막이 오리피스 쪽으로 밀려가고 스프레이 혼합물은 농도가 0에서 증가하면서 혼화성으로 된다. 중간-전이 농도일 경우, 팽창력과 결합력과 동등하여 스프레이 패턴을 조절할 수 없다. 가시성 액체막은 사라지고 분무는 스프레이 오리피스에서 발생한다. 놀랍게도, 전이 영역을 통해 농도가 증가하면서, 각이 진 평평한 어미상 스프레이 팬이 먼저 전형적으로 좁은 전이 타원형 또는 나팔꽃 모양의 비-평면형 스프레이로 줄어든 다음 격렬한 감압 분무로 생성된 훨씬 넓은 타원형의 평평한 깃털 모양의 스프레이 팬으로 크게 확장된다. 전이는 스프레이 형태에서 뿐만 아니라 크게 향상된 분무 및 피복물 침착에서도 볼 수 있다. 포말 크기가 훨씬 작아지고, 이는 점착 결합력이 임계 이하의 압축된 이산화탄소의 팽창력에 의해 완전히 극복되고, 피복 품질이 크게 향상된 것을 나타낸다. 이산화탄소 농도가 전이 영역 이상일 경우, 스프레이 팬은 완전히 깃털 모양이고, 전형적이고 훨씬 넓고 두꺼우며, 훨씬 큰 각도로 스프레이 오리피스에 존재한다. 농도가 높고 입자 크기가 감소될수록, 팬 너비가 증가하고 분무액이 보다 잘 압축될 수 있으며, 이는 분무 속도에 영향을 미친다. 임계 이하의 압축된 이산화탄소의 팽창력의 한가지 표시는 전형적으로 깃털 모양의 스프레이가 동일한 스프레이 팁에 의해 생성되는 통상적인 무공기 분무보다 팬 너비가 훨씬 크다는 것이다. 스프레이 팁을 통상적인 무공기 분무보다 훨씬 큰 각도로 하더라도, 통상적으로 행해지는 바와 같이 무공기 분무 팁을 평가하는 팬 너비를 변화시켜 좁은 너비부터 매우 넓은 너비의 팬을 수득할 수 있다.

주어진 피복 조성물에 대해, 일정한 농도의 임계 이하의 압축된 유체로 분무 온도를 증가시키고/시키거나 분무 압력을 감소시킴으로써 어미상 액체상 스프레이를 깃털 모양의 감압 스프레이로 전이시킨다. 온도 증가는 스프레이 오리피스에 존재하는 스프레이와 같이 임계 이하의 압축된 유체의 기화에 대한 추진력을 증가시키지만, 또한, 용해도는 감소시킨다. 그러므로, 최적 온도가 존재한다. 압력의 감소는 압축할 수 있는 스프레이 혼합물의 밀도를 감소시키고, 이는 점착력을 감소시키지만, 또한 용해도로 감소시킨다. 그러므로, 최적 압력이 존재한다. 일반적으로, 깃털 모양의 감압 스프레이를 수득하는데 필요한 임계 이하의 압축된 유체 농도, 온도 및 압력은 분무되는 피복 조성물의 특성에 좌우되고 실험적으로 결정된다.

또한 깃털 모양의 감압 스프레이를 수득하는 능력은 상기한 바와 같이 피복 조성물의 분자량 프로필에 좌우된다.

제7a도 및 제7b도는 피복 조성물중에서 발생하는 촉매된 가교결합 반응 및 기타 요인으로 인해 증가되는 중합체 시스템의 분자량에 따라 깃털 모양의 감압 스프레이가 어미상 액체막 스프레이로 전이될 수 있음을 나타낸다. 피복 조성물은 중합체 함량이 69%이고, 초기 알키드 수-평균 분자량이 1,980이며, 촉매를 가하기 전의 초기 점도가 1080센티포이즈인 등명한 공기-건조된 알키드-우레아 촉매된 전환 피복물이다.

제7a도는 임계 이하의 압축된 이산화탄소 농도 약 30%, 분무 온도 26°C, 분무 압력 900psi에 의해 반응후 어느 정도 진행된 후에 생성되는 깃털 모양의 감압 스프레이를 나타낸다.

제7b도는 반응 후 추가로 진행되어 생성되고 피복 조성물의 점도가 크게 증가된 것에서 알 수 있듯이 분자량이 실제로 증가된 어미상 액체막 스프레이를 나타낸다. 그러나, 어미상 스프레이를 점도를 원래 수준 이하로 감소시키기 위해 희석 용매를 가한 후에도 잔류한다. 이는 전이는 반응을 통해 증가하는 분자량에 의한 것이지 증가되는 점도에 의한 것이 아님을 나타낸다.

임계 이하의 주위온도에서 분무할 경우의 이점중 하나는 스프레이 혼합물이 용해도 한계 이상의 비교적 고농도의 과량의 임계 이하의 압축된 유체를 함유할 수 있어서, 승온에서 발생하는 바와 같이 침착된 피복물에서 흘러나와 역효과를 미치지 않고 2-상 스프레이 혼합물에 형성할 수 있다는 것이다. 주위온도에서, 피복 조성물중의 유기 용매는 임계 초과 유체를 분무할때 주로 사용되는 온도인 50 내지 60°C에서 보다 훨씬 덜 휘발성이다. 그러므로, 훨씬 적은 양의 용매가 액체 피복물상으로부터 추출되어 과량의 압축된 유동상으로 간다. 그러므로, 임계 이하의 압축된 유체는 깃털 모양의 스프레이를 수득하기 위해 용해도 한계를 초과하여 가해질 수 있다. 액체 임계 이하의 압축된 유체와 액체 스프레이 혼합물의 유액은 액체의 큰 밀도와 정착에 의한 상 분리를 덜 일으키고 보다 큰 팽창력 밀도를 가지므로, 기체상 임계 이하의 압축된 유체 분산액 보다 바람직할 수 있다.

이제 본 발명의 실시를 어떻게 수행할 것인가에 대해 제1도를 참조한다. 펌프, 가압, 계량, 분획, 가열 및 피복 조성물과 이산화탄소를 혼합하여 피복 조성물과 필수적으로 분무하기에 바람직한 비율로 존재하는 임계 이하의 압축된 이산화탄소를 포함하는 액체 혼합물을 생성시킬 수 있는 장치가 도시되어 있다. 하기 기술은 이산화탄소에 초점을 맞춘 것이지만, 이 물질 및 상기한 바와 같은 특정한 바람직한 적용에 적합한, 사용할 수 있는 임계 이하의 압축된 유체에 제한되는 것은 아니다.

특히 이산화탄소는 100으로 표시된 탱크 또는 실린더 등 어떤 적당한 출처로부터 액체로서 공급된다. 액체 이산화탄소는 이용되는 출처가 무엇이든 그 출처로부터 계속적으로 공급되는 것이 바람직하다. 실온에서 증기압 약 830psi의 액체 이산화탄소는 네개의 체크 밸브를 갖고 있는 이중작용 피스톤 펌프로 구제화되어 보여진 왕복 펌프 110에 주입된다.

본 발명에서, 액체 이산화탄소를 펌프하는데 사용되는 왕복 펌프는 고 주입 압력(high feed pressure)을 위해 바람직하게 고안된 것이다. 이 고 주입 압력이 펌핑 사이클(pumping cycle) 동안 방출 압력(outlet pressure)에 변화를 일으켜서는 안된다. 액체 이산화탄소는 통상 약  $-18^{\circ}\text{C}$  (0. F) 및 300psi 증기압의 벌크 및 실온, 증기압 830psi의 실린더에 보관된다. 따라서 주입 압력은 300에서 830psi까지 또 그 이상까지 변할 수도 있다. 몇몇 이중작용 펌프기들(사이클 동안 내내 방출하고 사이클의 흡입기 동안에도 펌프를 중지하지 않는 펌프들)은 일반적으로 저 주입 압력들을 위해 설계 고안된다. 고 주입 압력은 펌프안의 힘들에 영향을 미쳐서 펌핑사이클기 동안 방출압력을 변화시킬 수도 있기 때문이다.

그러므로 전형적인 이중작용 3단 체크 밸브 피스톤 펌프는 액체 이산화탄소를 펌핑하는데 사용하지 않는 것이 바람직하다. 그런 펌프는 바닥에 주입 체크 밸브, 상단에 방출 체크 밸브, 피스톤 머리에 위치한 체크밸브를 가지고 있고, 제3자는 피스톤이 아래로 움직일때 액체가 기저실(bottom compartment)에서 상부실(top camp)로 흐르게 한다. 피스톤이 내려갈때 주입 체크 밸브는 닫히고 유체는 피스톤의 체크 밸브를 통해 기저실에서 상부실로 흐르고 방출 체크 밸브를 통해 밖으로 흘러나간다. 피스톤의 단면적 반의 단면적을 갖고 있는 피스톤 막대가 펌프 실린더로 들어가서 이것의 총체적을 줄이기 때문이다. 피스톤이 위로 움직일때는, 피스톤이 체크 밸브는 닫히고 유체는 상부실로부터 방출 체크 밸브를 통해 흘러 나가면서 주입 체크 밸브를 통해 새로운 유체가 흘러들어와 기저실을 채운다. 이런 조작의 결과로 이 펌프는 피스톤이 올라갈때와 내려갈때의 방출 압력이 거의 같도록 저 주입 압력(100psi 이하가 전형적이다)을 위해 설계 고안됐다. 만일 이런 종류의 펌프가 액체 이산화탄소의 것과 같은 약 830psi의 고주입 압력으로 작동된다면 피스톤이 올라갈때의 방출압은 내려갈때의 방출압 보다 약 1900psi 더 높을 것이다. 이는 주입 압력이 피스톤의 상승시에는 펌핑작용을 돕지만 하강시에는 돕지 않기 때문이다. 이 압력 상승은 피스톤의 입구쪽의 면적이 출구쪽의 면적의 2배이기 때문에 주입압의 두배일 것이다.

따라서, 고 주입 압력을 수용할 수 있는 4개의 체크 밸브를 갖고 있는 이중작용 피스톤 펌프가 본 발명에서 액체 이산화탄소를 압축하는데 특히 적합하다. 이런 형의 펌프의 상부 및 기저실은 각각 입구와 출구의 체크 밸브들을 갖고 있다.

피스톤은 체크 밸브를 갖고 있지 않다. 피스톤 막대는 실린더의 양끝까지 뻗어서 양끝을 채우고 있다. 이 펌프의 구조와 작동은 상승 및 하강 방향으로 대칭이다. 그래서 방출압은 사이클의 양부분에서 같다. 피스톤이 위로 움직이면 유체가 상단 출구 체크 밸브를 통해 흘러나가고 동시에 하단 입구 체크 밸브를 통해 흘러들어온다. 피스톤이 아래로 움직이면 유체가 하단 출구 밸브를 통해 흘러나가고 상단 입구 체크 밸브를 통해 흘러들어온다.

펌프 110은 적당한 수단에 의해 운전될 수 있다. 공기 모터 112(10, 12 및 14도관들을 통해 공기를 공급받는다)가 필요한 펌프를 운행시키기 위해 사용되기도 한다. 순환 냉각계(도시되지는 않음)가 공동현상을 막기 위해 펌프를 냉각하는데 사용된다. 이산화탄소는 일반적으로 약 1500 내지 1700psi의 압력까지 펌프되고 나서 압력조절기(도시되지는 않음)를 사용하여 전형적인 공기없는 분무 총 적용(a typical airless spray gun application)을 위해 요구되는 분무 압력까지 압력이 낮춰진다. 피복 조성물은 압력 용기 114와 같은 어떤 적당한 출처원으로부터 계속 공급된다. 도면에서는 하나만 나타나 있지만 여러개의 용기들을 직렬 또는 병렬로 사용하여도 되고, 다른 것들은 원하는 계속적인 흐름을 제공하기 위해 방출된다고 이해된다. 이 피복 조성물은 앞에서 기술되어 있는 이중작용 3단 체크 밸브 왕복 피스톤 펌프인 펌핑 수단 116에 의해 먼저 펌프된다. 공기 모터 118(각각 10, 16 및 18도관을 통하여 압축공기가 공급된다)가 펌프를 운전하는데 이용될 수도 있다.

그런 왕복 펌프는 매우 능후하고 점도가 높은 및/또는 마멸성이 있는 피복 조성물이 사용될때 보조 펌프로 사용될 수도 있다. 그렇지 않으면 이 피복 조성물은 정밀 기어 펌프(precision gear pump) 126에 의해 직접펌프된다.

펌프 110에 의해 압축된 후 이산화탄소는 코리올리스 대량 유동 측정기 120(Coriolis mass flow meter)을 통과하여 도면 2에 관련하여 후에 기술되는 방식으로 대량 유동 속도(mass flow rate)가 측정된다. 이 측정된 대량 유동 속도는 전기 수용기 122에 의해 감지되어서 전기 비율 조절기 124에 전기 시그널로 보내진다. 전기 비율 조절기는 후에 논의될 것이다.

동시에, 피복 조성물은 이를 필요한 정확한 양을 전달할 수 있는 정밀 기어 펌프 126에 주입된다.

비율 조절기 124는 장치 122로부터 전기 신호를 받아 펌프 126의 속도를 조절하기 위해 거기에 신호를 보내도록 설계되어 있는 논리 회로(logic circuitry)를 갖고 있다. 펌프 126을 떠나는 피복 조성물의 양은 상당히 정확하게 대량 유동 측정기 120에 의해 측정된 이산화탄소의 양에 대해 미리 정해진 비율로 조절된다.

비율 조절기는 마이크로프로세서 128과 협동적으로 작용하는데 마이크로프로세서 128은 수용장치 122로부터 대량 유동 속도에 대한 정보를 받기도 하고 정밀 기어 측정장치 130으로부터 비율 조절기로 정보를 보낼 수도 있다. 정밀 기어 측정 장치 130에 피복 조성물이 기어 펌프 126으로 펌프된 후

지나간다.

측정기 130에 의해 측정된 유동 속도는 유동 피이드백 신호를 발생시키고 이것이 마이크로프로세서 128에 의해 전기적으로 수용된다. 마이크로프로세서는 측정기 130에 의해 측정된 실제 유동 속도와 피복 조성물과 이산화탄소의 미리 세워진 프로그램에 가해 요구되는 비율을 제공하는데 필요한 유동 속도와 비교하고 조절기 124에 적당한 전기적 지시들을 보내서 펌프 126의 속도를 필요한 만큼 조정해서 요구되는 유동 속도를 얻는다.

수학 능력이 있는 범용 물리력 자료 자동 기록기 135가 흐름 특성들에 관한 자료인쇄 및 계산들에 이용될 수 있다. 게다가 혼합 기체 조성물과 관련된 분무의 특 터지는 모양 때문에, 버스트 모션 신호조절 모듈 132도 1회의 단기 분무 폭발 또 연속 또는 짧은 간헐적인 분무 폭발등의 평가를 가능하게 하기 위해 선호 이용된다.

측정기 130을 통과한 후 피복 조성물은 필요하면 선택 가열기(optional heater) 134로 가열된다. 이 선택가열기는 조성물의 점도를 낮추어서 이산화탄소의 혼합을 돕기 위해 전기 고압 페인트 가열기가 바람직하다. 이 피복 조성물은 그후 유체 여과기 136에서 여과하여 입자들을 제거하고 혼합 다기관(mixing manifold) 138에 체크 밸브를 통해 주입되는 것이 바람직하다. 이 혼합 다기관 138에서 조성물을 꼭 적당한 비율로 이산화탄소와 혼합되고 그후 또 체크 밸브를 통과하고 혼합 다기관 138으로 들어간다.

피복 조성물과 이산화탄소가 혼합 다기관에서 정확한 비율로 합쳐진 후 일반적으로 도면에서 500으로 표시된 순환 고리로 들어간다. 이 순환고리는 계속 펌프하고 균일하게 혼합하고 선택적으로 피복 조성물과 이산화탄소의 혼합물을 가열하여 이산화탄소가 들어가서 잘 혼합되고 더우기 이제 혼합된 피복 조성물과 임계점 이하의 압축 이산화탄소의 액체 혼합물을 필요한 혼합물을 분무할 수 있는 분무 수단을 통해 순환시킨다.

특히, 일단 순환고리 500에 들어가면 혼합물은 일반적으로 먼저 좀더 균일한 혼합물을 만들게 도와주는 스테틱 믹서 140으로 더 혼합된다. 이 혼합물은 그후 선택 가열기 142를 통과하여 원하는 분무 온도를 얻게 된다.

피복 조성물 및 임계점 이하의 압축 이산화탄소로 된 다시 한번 여과되고 저 구손 싸이트 글라스 146을 통과하는데 이것은 혼합된 액체 혼합물의 상조건을 조사하는데 사용된다. 순환고리내의 순환 유동은 기어 펌프 148의 사용으로 이루어진다. 압력 경감 밸브 150은 계가 과압되는 것으로부터 보호하기 위해서 제공되는 것이 바람직하다.

밸브들을 적당히 여달음으로써 혼합된 액체 조성물은 도면에서 600으로 표시된 분무장치를 통과하게 된다. 이 장치는 필요시 공기없거나 정전기적 공기없는 분무총의 방아쇠를 잡아당김으로써 수동으로 조작되거나 왕복기(reciprocator)(도시하지 않음)에 올려놓은 분무기로 자동 조작될 수도 있다.

도면 2에 나타난 더 선호되는 구체물에서는 이산화탄소가 언 이산화탄소 주입계(도면에서 2로 표시)로부터 공급된다. 언 이산화탄소는 약 300psi로 먼저 최초의 가압을 위해 이산화탄소 주입계 2(하스켈 인코포레이션, 모델 AGD-15)에 위치한 공기에 의해 운전되는 이산화탄소 프라이머 펌프(도시 안됨)에 주입된다. 이산화탄소원 2와 프라이머 펌프 사이의 주입선은 절연되고 주입선 둘레에 싸인 코일을 통해 이산화탄소(약 1/2 lb/hr)를 흘려서 냉각시킨 채로 유지하는 것이 바람직하다.

서지탱크 9는 주입선에서 증가흐름의 오르내림을 돕기 위해 제공된다. 이산화탄소는 이제 약 1000 내지 약 1400psi 사이의 압력을 가지고 있고 인-라인 필터 8에 의해 여과된 후 이산화탄소 액체 펌프 10(하스켈 인코포레이션 모델 8DSFD-25)으로 약 1600에서 1800psi까지 가압된다. 이 액체 펌프는 단일 작용 펌프인데 공동현상을 피하려고 냉각함이 없이, 압축 상태의 액화 기체들을 펌프하기 위해 고안된 3방향 회전 스톱을 사용한다. 원한다면 단일 작용 펌프 축척기 43같은 축척기(이제 나타남) 또는 심지어 서지탱크 9 같은 다른 서지탱크에 의해서 일어나는 흐름의 오르내림을 감소시키는 것을 돕기 위해 이 펌프후 즉시 이용될 수 있다. 더우기, 네개의 체크 밸브들을 갖고 있는 이중작용 펌프를 원한다면 양자택일적으로 사용할 수 있다. 1회용 인-라인 필터 13을 통과한 후 압축된 이산화탄소 압력 조절기 15에 의해 분무를 위해 바람직한 지속적인 방출 압력까지 낮추어 조절된다.

가압 및 조절 후, 실제 질량 유동을 측정을 위해 이산화탄소를 코리올리스 메터 21(Coriolis meter 21, Micro Motion, Inc. 제조원 Model D6)를 통해 유동시킨다. 20에 평행하게 연결된 캐필러리 튜브(capillary tube, 1ft x 1/16in, OD) 및 체크 밸브(check valve(25psi))를 코리올리스 메터 앞쪽에 설치하여 다량의 이산화탄소 유동이 넘치는 것을 방지하고 액체 펌프 10이 작동될때 이산화탄소 유동율이 감소되도록 한다. 25에 연속하여 연결된 호크 글로벌 밸브(Hoke global valve) 및 캐필러리 튜브(capillary tube, 7ft x 1/16in, OD)는 초기 작동시 이산화탄소 유동을 조절하고 제안하는데 사용된다. 시스템을 가압한 후, 다른 호크 글로벌 밸브 26을 열어서 정상적 작동을 위해 이산화탄소 유동이 일정하게 되도록 한다. 압력 안전 밸브 12(Anderson Greenwood)를 과압력화로부터 이산화탄소 시스템을 보호하는데 사용한다.

피복 조성물을 도면 3에 나타난 일반적인 피복 공급 시스템으로부터 공급한다. 질소를 사용하는 어큐뮬레이터(accumulator) 14를 사용하여 특정의 압력 맥동을 상쇄시킨다. 이 피복 유동율을 정밀 기어 펌프<sup>18</sup>(precision gear pump 18, Zenith, Model HLB-5592)로 측정한다. 피복 공급 시스템 3으로부터 점성의 피복을 일반적으로 부스터 펌프(booster pump, 나타내지 않음)로서 가압하여 여과기 및 공급 라인을 통하여 제니트 메터링 펌프(Zenith metering pump)에 유동이 충분히 일어나도록 한다. 이와 같은 부스터 펌프에는 펌프 10과 유사한 하스켈 형 펌프(Haskel type pump)와 같은 액체 펌프가 포함될 수 있다. 제니트 펌프 18은 피복 조성물을 재순환 루프(loop)에 공급하기 위해 요구되는 결정적인 압력을 준다. 정밀 기어 메터 24(precision gear meter 24, AW Co., Model ZHM-02)를 피복 조성물의 유동을 측정에 사용한다. 제니트 펌프(Zenith pump)의 속도 요구는 마이크로 모션 리포트 일렉트로닉스 유니트 16(Micro Motion remate electronics unit 16)으로부터 유입 신호를 받는 제드 라이브 스피드 컨트롤 시스템 17(ZeDrive Speed Control System 17)에 의해 전기적으로 조절된다.

피복 계측율(coating metering rate)은 기어, 메터 24(gear meter 24)로부터 받은 피복 유동 피이드 백 신호(coating flow feedback signal)에 의해 전기적으로 조정된다. 따라서 목적인 이산화탄소 질량비는 두개의 공급물이 분기관 39(manifold 39)에서 순환 루프에 도입시 합해질때 유지된다. 다른 양태로서, 제니트 펌프(Zenith pump)를 전기적으로 조절하는 대신, 조절시스템 17로써 펌프에 연결된 펌프 공기 드라이브 시스템에 유용한 가압시킨 공기 양을 조절하는 공기 드라이브 조절 밸브(나타내지 않음)를 조정한다.

피복 조성물은 순환 루프에 도입되기 전에 임의의 히터 31(heater 31, Binks heater) 및 페인트 필터 32(paint filter 32, Binks paint filter)를 통해 유동된다. 압력 안전 밸브 29(pressure relief valve 29, Anderson HGreenwood)를 과압화로부터 피복 조성물 시스템을 보호하는데 사용한다.

다-채널 유동 컴퓨터 22(multi-channel flow computer 22, AW Co., Model EMO-1005)를 즉석 및 수적 유동을 계산/지시 모두에 사용한다. 수학 능력이 있는 몰리테크 데이터 로거 27(Molytek data logger 27)의 일반적인 목적은 두개 시스템의 특성 자료 인쇄 및 계산 함수를 제공하는 것이다.

피복 조성물 및 이산화탄소는 매니폴드 39(manifold 39)에서 합해져서 순환 루프에 도입되기 전에 정적믹서 40(static mixer 40, Binks)를 통과한다. 체크 밸브 36 및 37은 두 액체의 역 유동을 방지한다. 합해진 혼합물을 순환 루프 자체내 다른 정적 믹서 41(Binks)내에서 다시 합한다. 이 혼합물을 연속적으로 연결된 임의의 고압 히터(high pressure heater) 45 및 65 두개를 각각 통하여 순환 루프내에서 목적하는 온도로 가열되고 조절된다. 혼합물을 또한 두개의 필터 47 및 66을 통해 유동시키고 기어 펌프 61(gear pump 61, Zenith, Model HLB-5592)에 의해 루프내에서 순환시킨다. 필요한 경우, 분무를 대기 온도에서 수행시 분무 장치 100으로부터 믹서 40에서의 입구로의 루프의 회전 반환부를 제거할 수 있으면 순환은 필요치 않다.

어큐물레이터 43(accumulator 43, Tobul, Model 4, 7A30-4)을 루프 용량을 증가시키는데 사용할 수 있으며 또한 분무 시스템 100이 활성화될때 루프내 압력 맥동을 최소화 하는데 사용된다. 압력 안전 밸브 53 및 63(Anderson Greenwood)는 과압화로부터 루프를 보호하는데 사용된다. 사이트 글라스 50(Sight glass 50, Jerguson)을 루프내 혼합물을 관찰하고 상을 측정하는데 사용한다. 질량 유동 메터<sup>54</sup>(mass flow meter, Micro Motion Inc., Model D12)를 회전 루프내에서 액체 밀도 및 유동율을 모니터하는데 사용한다. 혼합된 액체 혼합물을 분무 시스템 100으로부터 기질상으로 분무한다.

[실시에]

[실시에 1]

고형분이 75.85%이고 점도가 1100센티포이즈(23C)이며 선명한 아크릴 피복이 수득되도록 하는 피복 제형을 Rohm & Haas Acryloid<sup>tm</sup> AT-954 수지로부터 제조하며, 이것에는 15% 메틸 아밀 케톤 용매에 용해된 85% 비휘발성 아크릴 중합체, 및 Amercian Cyanamid Cymel<sup>tm</sup> 323 수지를 함유하며, 수지와 용매인 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP) 및 아세톤과의 혼합 및 수지와 크실렌에 용해된 50% 유니온 카바이드 실리콘 계면활성제 L7605와의 혼합에 의해, 20% 이소부탄올 용매중에 용해된 80% 비휘발성 멜라민 중합체를 함유하는 교차-결합제이고, 하기 특성을 지닌다:

아크릴로이드(Acryloid) AT-954 10,500.0g 67.48%

사이멜(Cymel) 323 3,600.0g 23.14%

EEP 840.0g 5.40%

아세톤 560.0g 3.60%

크실렌 중 50% L7605 60.0g 0.38%

총 15,560.0g 100.00%

아크릴 및 멜라민 중합체는 하기 분자량을 가진다:

아크릴로이드 AT-954

분자량 6,070 평균분자량(Mw)

분자량 1,670 수평균분자량(Mn)

Mw/Mn 3.63

사이멜 323

분자량 490 평균분자량(Mw)

분자량 410 수평균분자량(Mn)

Mw/Mn 1.20

피복제형은 75.85%의 고형 단편 24.13%의 용매 및 계면활성제를 함유하며 하기 성분 조성을 가진다:

AT-954 중합체 8,925.0g 57.36%

사이멜 323 중합체 2,880.0g 18.51%

메틸 아밀 케톤 1,575.0g 10.12%

EEP 840.0g 5.40%

이소부탄올 720.0g 4.63%

아세톤 560.0g 3.60%

크실렌 30.0g 0.19%

L531030.0g 0.19%

총 15,560.0g 100.00%

고체 단편은 하기 조성을 가진다:

AT-954 중합체 8,925.0g 75.60%

사이멜 323 중합체 2,880.0g 24.40%

총 11,805.0g 100.00%

용매 단편은 하기 성분 및 상대적 증발비(부틸아세테이트=100기준)를 가진다:

용매	그램(g)	중량%	RER
아세톤	560.0g	15.03%	1440
이소부탄올	720.0g	19.33%	74
크실렌	30.0g	0.81%	70
메틸 아밀 케톤	1,575.0g	42.28%	40
EEP	840.0g	22.55%	11
총	3,725.0g	100.00%	

용매 단편은 상대적인 증발율에 의해 하기 용매 분포를 가진다:

<5065%

50 내지 10020%

101 내지 2500%

>25015%

피복 제형은 하기 특성을 가진다.

용매 성분 247g/l

상대적 증발비 29(부틸 아세테이트=100기준)

점도 1100센티포이즈(23C)

고체 중량 75.87%

액체 밀도 1023g/l

분무 실험에서는 6in×12in 크기의 Bonderite™ 37 연마된 24-gaug steel test panels를 사용한다.

이 시험 판넬을 분무, 착색, 및 직각 방향으로 굽는다. 피복 두께를 Microtest™ III Magnetic Coating Thickness Meter(Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, Florida)를 사용하여 측정한다.

피복 광택을 Macbeth™ Noro-Gloss 20-degree Glossmeter(Paul N. Gardner Company, Pompano Beach, Florida)를 사용하여 측정한다. 상의 피복 선명도(DOI)를 Model #300 Distinctness of Image Meter(Mechanical Design and Engineering Company, Burton, Michigan) Model #1792 Distinctness of Reflecten Image meter(ATI Systems, Medison Heights, Michigan)을 사용하여 측정한다.

분무 혼합물을 피복 제형과 목적하는 비의 압착된 이산화탄소를 합하고, 모두를 원하는 분무압이 되게 가압시켜 연속 방식으로 제조 및 분무한다. 분무 혼합물은 29.2중량%의 이산화탄소 성분으로 압착시킨다.

분무 혼합물을 9mil 구멍 크기, 40° 분무 회전 각, 및 7-in 판 회전 넓이를 가지는, 분무 시스템 팁(spraying systems tip) #400011과 분무 시스템 최소 용적 팁 삽입체(Spraying Systems minimum cavity Tip insert) #15153-NY가 장착된, Nordson A7A 진공 자동 분무 건(airless automatic spray gun)을 사용하여 분무한다. 분무 팁으로부터 파넬(panel)까지 거리는 12in이다. 파넬을 Model #310540 Automatic Test Panel Spray Unit(Spraymation, Fort Lauderdale, Florida)를 사용하여 분무한다.

분무 온도가 대기 온도와 동일하게 24.0°C이며 분무압이 1600psi일때, 어류 꼬리형 분무 형태가 분무 구멍으로부터 연장된 관측가능한 액체-필름으로부터 발생하는 자동화와 함께 제조된다. 분무 팬은 각이 있는 형태이며 9인치의 팬 넓이를 가진다. 900psi까지의 분무압 감소로 어류 꼬리형 및 깃털형 분무 사이에 전이되는 분무 형태가 수득된다. 900psi의 분무압에서 27.4°C까지의 분무 온도 감소는 포물선 형태이면서 매우 크게 각진 구멍이 남는 아주 넓은 완전히 깃털형의 편편한 분무 팬이 수득된다. 팬 넓이는 약 14인치이다.

27.4℃의 분무 온도에서, 압착된 이산화탄소는 증기압이 984psi이며 각각, 0.27 및 0.66g/cc의 평형 가스 및 액체 밀도를 갖는다. 따라서, 900psi의 분무압에서, 분무 혼합물에는 압착된 이산화탄소 가스와 혼합된 피복제형이 포함된다. 피복 혼합물은 선명한 단일-상 액체용액이다.

따라서, 압착된 모든 이산화탄소 가스는 피복 제형내에 용해된다.

패널을 상기 조건하에 3인치의 분무 인덱스 길이 및 다양한 분무 횡단율로 분무하여 다양한 두께의 피복물을 제조한다. 패널을 수분간 석광화시킨 후 125℃ 온도에서 30분 이상 오븐에서 굽는다. 구운 피복물은 하기 특성을 지닌다.

피복물 두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.0밀	90%	80%	48%
1.0밀	91%	80%	52%
1.4밀	91%	85%	56%
1.5밀	92%	85%	60%
1.8밀	92%	90%	68%
2.0밀	93%	90%	72%
2.5밀	95%	90%	73%
2.5밀	95%	90%	75%
3.0밀	94%	90%	76%
3.0밀	94%	92%	78%

패널을 또한 분무 온도 28.0℃ 및 분무압 900psi에서 분무한다. 이들 피복물은 하기 특성을 지닌다:

피복물 두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.1밀	90%	80%	53%
1.4밀	90%	85%	58%
1.7밀	94%	90%	67%
2.4밀	94%	90%	77%
3.5밀	94%	92%	79%

중합체성 피복물은 선명하고 우수한 외관을 갖는다. 이들은 상(image)의 고광택 및 고선명도를 갖게 하며 매우 평탄하다. 이들은 헤이즈(haze) 및 기포를 포함유하고 매우 두꺼운 피복물 조차 용매 포팅을 전개하거나 침하시키거나 이를 지나지 않는다.

#### [실시예 2]

고체 함량 74.77%이고 1340센티포이즈(23C)의 점도를 갖고 투명한 아크릴성 피복물을 수득케 하는 피복배합물을, 수지를 용매 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP) 및 메틸 아밀 케톤 및 크실렌중의 50% 계면성제 L7605와 하기 비율로 혼합함으로써 Acryloid™ AT-954 수지 및 Cymel™ 323 수지로부터 제조한다:

Acryloid AT-954 10,500.0g 66.50%

Cymel 323 3,600.0g 22.80%

EEP 840.0g 5.32%

메틸 아밀 케톤 789.5g 5.00%

크실렌중 50% L7605 60.0g 0.38%

총 15,789.5g 100.00%

아크릴성 중합체는 하기 분자량을 갖는다:

분자량 6,070 중량 평균 (Mw)

분자량 1,670 수 평균 (Mn)

Mw/Mn 3.63

피복 배합물은 하기 성분 조건으로 74.77% 고체 분획 및 25.23% 용매 및 계면활성제 분획을 함유한다:

AT-954 중합체 8,925.0g 56.53%

Cymel 323 중합체 2,880.0g 18.24%

메틸 아밀 케톤 2,364.5g 14.97%

EEP840.0g5.32%

이소부탄올720.0g4.56%

크실렌30.0g0.19%

L531030.0g0.19%

총 15,789.5g100.00%

고체 분획은 하기 조성을 갖는다:

AT-954 중합체8,925.0g75.60%

Cymel 323 중합체2,880.0g24.40%

총 11,805.0g100.00%

용매 분획은 하기 조성 및 상대 증발율을 갖는다(부틸아세테이트=100):

용매	그램	중량%	RER
이소부탄올	720.0g	18.21%	74
크실렌	30.0g	0.76%	70
메틸 아릴 케톤	2,364.5g	59.79%	40
EEP	840.0g	21.24%	11
총	3,954.5g	100.00%	

용매 분획은 상대 증발율에 의한 하기 용매 분포를 나타낸다.

50 미만 81%

50 내지 10019%

101 내지 2500%

250 이상

피복 배합물은 하기 특성을 지닌다:

용매 함량258g/ℓ

상대 증발율27(부틸 아세테이트=100)

점도1340cps(23C)

고체 중량74.77%

액체 밀도1021g/ℓ

분무 혼합물을 제조하고 피복 배합물을 바람직한 비율의 압착된 이산화탄소와 혼합함으로써(둘다 바람직한 분무압으로 가압됨) 연속 방식으로 분무한다. 분무 혼합물은 28 내지 30중량%의 압착된 이산화탄소 함량을 갖는다.

분무 혼합물을, 다수의 제조업체로부터의 다양한 무공기 분무 팁(tip) 및 다양한 크기의 오리피스 및 팬 폭 등급의 Nordson A7A 무공기 자동 분무총을 사용하여 분무압 900 내지 950psi로 주위온도(24-26°C)에서 또는 근처에서 분무한다. 분무 팁으로부터 패널까지의 거리는 12인치이다. 패널을 분무 자동 분무기를 사용하여 분무한다. 분무기는 모두 형태가 포물선형이고 매우 큰 각도로 오리피스를 방출하는 깃털형의 평평한 분무 팬이다. 패널을 수분간 선풍시킨 후 125°C의 온도에서 30분 이상 오븐에서 굽는다.

사용된 사용된 분무 온도에서, 압착된 이산화탄소는 하기 증기압 및 평형기체 및 액체 밀도를 갖는다.

온도	증기압	기체밀도	액체밀도
24C	908psi	0.23g/cc	0.72g/cc
25C	930psi	0.24g/cc	0.70g/cc
26C	951psi	0.25g/cc	0.69g/cc

따라서, 사용된 모든 분무온도 및 분무압의 조합에서, 분무 혼합물은 기체 및 액체가 함께 분출하는 평형조건에서 또는 이에 매우 근사한 상태에서 압착된 이산화탄소와 혼합된 피복 배합물을 함유한다. 분무 혼합물은 투명한 단일상 액체 용액이다. 따라서 기체 및 액체의 모든 압착된 이산화탄소 혼합물은 피복 배합물 중에서 용해된다.

분무온도 25°C 및 분무압 950psi에서, 상이한 두께를 갖는 피복물을 하기 분무 시스템 팁을 사용하여 분무한다.

1) 팁 #250004, 오리피스 크기 5밀, 팬 각 등급 25도, 팬 폭 등급 5인치, 및 2) 팁 #400006, 오리피

스 크기 6밀, 팬 각 등급 40도, 팬 폭 등급 6.5인치. 각각의 팁에는 최소 공동 삽입체(cavity insert) #15153-NY를 사용한다. 피복물은 하기 특성을 지닌다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1	0.3밀	70%	70%	33%
1	0.7밀	86%	80%	46%
1	1.2밀	91%	90%	70%
1	2.6밀	92%	90%	73%
2	0.3밀	40%	50%	12%
2	0.7밀	85%	75%	43%
2	1.1밀	91%	85%	58%
2	1.2밀	91%	85%	56%
2	2.0밀	94%	90%	73%

분무온도 25℃ 및 분무압 950psi 에서, 피복물을, 각각 7밀 오리피스 크기의 하기 분무 팁을 사용하여 분무한다:

1) 빈크스 팁(Binks tip) #9-0730, 팬 각 등급 25도 및 팬 폭 등급 5.5인치, 2) 노드슨 팁(Nordson tip) #0003-06(와동평판 4027-003을 갖는), 팬 각 등급 30도, 팬 폭 등급 6인치, 및 3) 빈크스 팁 #9-0740, 팬 각 등급 40도 및 팬 폭 등급 6.5인치 피복물은 하기 특성을 지닌다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1	0.4	47%	55%	18%
1	0.7	84%	70%	40%
1	1.0	91%	85%	57%
1	1.4	91%	85%	54%
1	1.6	93%	90%	75%
2	1.0	90%	80%	48%
2	1.3	92%	80%	53%
2	1.6	92%	90%	66%
3	0.4	64%	55%	18%
3	0.8	87%	80%	46%
3	1.4	92%	85%	60%
3	1.5	91%	85%	58%
3	1.8	93%	90%	76%

분무온도 24℃ 및 분무압 900psi에서, 피복물을, 각각 9밀 오리피스 크기를 갖는 하기 분무 팁을 사용하여 분무한다:

1) 인서트 #15153-NY를 갖는 분무 시스템 팁 #400011, 팬 각 등급 40도, 팬 폭 등급 7인치, 및 2) 그라코(Graco) 팁 #163-409, 팬 각 등급 50도, 팬 폭 등급 9인치, 피복물은 하기 특성을 지닌다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1	1.0밀	88%	80%	49%
1	1.6밀	93%	90%	74%
1	1.6밀	94%	90%	74%
2	1.1밀	88%	75%	45%
2	1.6밀	93%	90%	66%
2	2.5밀	94%	90%	73%

분무온도 26℃ 및 분무압 950psi에서, 팬 각 등급 40도, 팬 폭 등급 7인치인, 인서트 #15153-NY이 장착된 분무 시스템 팁 #400011을 사용하여 피복물을 분무한다. 피복물은 하기 특성을 지닌다:

피복물 두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
0.6밀	78%	65%	31%
1.3밀	91%	80%	51%
1.5밀	91%	85%	55%
1.8밀	94%	90%	72%
2.5밀	94%	85%	65%
3.0밀	95%	85%	62%

중합체성 피복물은 선명하고 매우 우수한 외관을 갖는다. 이들은 고광택 및 고선명도의 상을 갖는 평탄한 피복물이다. 이들은 헤이즈 및 기포를 비함유하며 매우 두꺼운 피복물조차 용매 팽창을 갖거나 전개하거나 침하시키지 않는다.

[실시예 3]

오리피스 크기가 9mil이고 팬 폭 등급이 7인인 팁 #309가 장착된 그라코(Graco) AA 3000 공기-보조 진공 자동 분무건을 사용하여 26°C의 온도 및 950psi의 압력하에서 실시예 2에서 사용된 피복 조성물 및 분무혼합물을 분무한다. 공기-비보조 및 공기-보조하에 상이한 기압에서 상이한 두께로 피복물을 분무한다. 피복물의 특성은 하기와 같다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	기압
0.9밀	83%	80%	47%	0psi
1.7밀	93%	85%	62%	0psi
2.3밀	88%	85%	55%	0psi
2.8밀	90%	80%	52%	0psi
3.4밀	95%	90%	76%	0psi
1.2밀	91%	80%	53%	10psi
2.0밀	93%	90%	72%	10psi
2.5밀	92%	90%	74%	10psi
3.0밀	94%	90%	70%	10psi
3.5밀	93%	90%	73%	10psi
1.5밀	92%	85%	55%	20psi
2.3밀	93%	90%	72%	20psi
3.3밀	94%	90%	75%	20psi
3.6밀	93%	90%	77%	20psi
2.4밀	94%	85%	65%	30psi
3.5밀	94%	85%	64%	30psi
3.8밀	92%	90%	69%	30psi
4.0밀	94%	90%	76%	30psi

중합체 피복물을 투명하고 외관이 양호하다. 이들을 광택도가 높고 상분리가 양호하다. 이들은 헤이즈(haze) 및 버블(bubble)이 없으며, 이동하거나 흐르지 않거나 용매가 팽창(popping)되지 않는다.

[실시예 4]

고체 함량이 68.75%이고 점도가 940cp(23C)이며, 투명한 아크릴계 피복물을 제공하는 피복 조성물은 아크릴로이드™ (Acryloid™) AT-904 수지 및 사이멜™ (Cymel™) 323 수지를 용매들, 즉 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 에틸 3-에톡시 프로피오네이트(EEP) 및 메틸 아밀 케톤, 및 크실렌에 용해시킨 50% 계면활성제 L7605와 하기 비율로 혼합시킴으로서 제조한다:

아크릴로이드 AT-95410,500.0g61.16%

사이멜 3233,600.0g20.97%

MIBK1,545.0g9.00%

EEP840.0g4.89%

메틸 아밀 케톤625.0g3.64%

크실렌중의 50% L760560.0g0.35%

합량17,170.0g100.00%

아크릴계 중합체의 분자량은 하기와 같다:

아크릴로이드 AT-954

분자량6,070중량 평균(Mw)

분자량1,670수 평균(Mn)

Mw/Mn3.63

피복제형은 하기와 같은 성분 조성의 고체 분획 68.75% 및 용매 및 계면활성제 분획 31.25%를 함유한다:

AT-954 중합체8,925.0g51.98%

사이멜 323 중합체2,880.0g16.77%

메틸 아밀 케톤2,200.0g12.81%

MIBK1,545.0g9.00%

EEP840.0g4.89%

이소부탄올720.0g4.19%

크실렌30.0g0.18%

L531030.0g0.18%

합량17,170.0g100.00%

고체 분획은 하기 조성을 갖는다:

AT-954 중합체8,925.0g75.60%

사이멜 323 중합체2,880.0g24.40%

합량11,805.0g100.00%

용매 분획은 하기 조성 및 상대 증발율(부틸아세테이트=100)을 갖는다:

용매	그램	중량%	RER
MIBK	1,545.0g	28.96%	162
이소부탄올	720.0g	13.50%	74
크실렌	30.0g	0.56%	70
메틸 아밀 케톤	2,200.0g	41.23%	40
EEP	840.0g	15.75%	11
합량	5,335.0g	100.00%	

용매 분획은 상대 증발율에 따라 하기와 같은 용매의 분포를 갖는다:

50 미만57%

50 내지 10014%

101 내지 25029%

250 이상0%

피복 제형은 하기와 같은 특성을 갖는다:

용매 함량312g/l

상대 증발율35(부틸 아세테이트=100)

점도940cp. (23C)

고체 함량68.75%

액체 밀도997g/l

둘다 목적하는 분무압으로 압축시킨, 피복 제형과 목적하는 비율의 압축 이산화탄소를 혼합시킴으로써 분무 혼합물을 제조하고 연속식으로 분무한다. 분무 혼합물의 압축 이산화탄소 함량은 26.6중량%이다.

오리피스 크기가 9mil이고 분무각 등급이 40°이며 팬 폭 등급이 7in인 Binks 팁 #9-0940 및 분무계 팁 삽입기 #15153-NY가 장착된 노드슨(Nordson) A7A 진공 자동 분무건을 사용하여 25.5°C의 온도 및 950psi의 압력하에서 상기 분무 혼합물을 분무한다. 분무 팁으로부터 패널(panel)에 이르는 길이는 12in이다. 분무용 자동분무기를 사용하여 패널에 분무한다.

25.5°C인 분무 온도에서, 압축 이산화탄소의 증기압을 940psi이고 평형 기체 및 액체 밀도는 각각

0.25g/cc 및 0.70g/cc이다. 따라서, 950psi의 1분무압에서, 분무 혼합물은 평형 상태에서 액체 영역상에 존재하는 압축 이산화탄소와 혼합된 상태로 존재하는 피복 제형을 포함한다. 분무 혼합물을 투명한 단일상 용액이다. 따라서, 모든 액상 압축 이산화탄소는 피복 제형중에 용해되어 있다.

분무 혼합물은 형태가 포물선형이고 매우 큰 각도로 오리피스를 통과하는 넓은 깃 모양의 편평한 분무 팬에 제공한다. 상기 팬의 폭은 약 12in이다. 패널에 분무하고 베이킹시킨 피복물의 특성을 하기와 같다:

피복 두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
0.5밀	72%	65%	29%
0.9밀	91%	80%	50%
1.0밀	92%	80%	55%
1.0밀	92%	80%	52%
1.1밀	90%	80%	47%
1.2밀	91%	80%	53%
1.4밀	95%	85%	62%

중합성 피복물은 투명하고 얇으며 유연하고 헤이즈 및 버블이 없으며 외관이 우수하고 광택도가 높다.

[실시에 5]

오리피스 크기가 9mil이고 팬 등급이 7in인 팁 #309가 장착된 그라코 AA 3000 공기-보조 진공 자동 분무건과 함께, 실시예 4에서 사용된 피복 조성물, 분무 혼합물 및 분무 조건을 이용한다. 약 14in의 팬 폭으로 분무시킨다. 피복물을 공기-비보조 및 공기-보조하에서 분무하는데, 이들의 특성은 하기와 같다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	기압
1.3	91%	85%	63%	0psi
1.5	93%	85%	63%	10psi
1.8	94%	80%	47%	10psi
2.2	93%	80%	52%	10psi
2.5	94%	80%	60%	10psi

중합성 피복물은 투명하고 유연하며 헤이즈 및 버블이 없고 외관이 양호하고 광택도가 높다.

[실시에 6]

고체 함량이 76.50%이고 점도가 1,800cp이며, 투명한 아크릴계 피복물을 제공하는 피복 조성물은 아크릴로이드<sup>tm</sup> AT-954 수지 및 사이멜<sup>tm</sup> 323 수지를 용매들, 즉 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP) 및 메틸 아밀 메톤 및 크실렌 중의 50% 계면활성제 L7605와 하기 비율로 혼합시킴으로써 제조한다:

아크릴로이드 AT-954 10,500.0g68.04%

사이멜 323 3,600.0g23.33%

EEP 840.0g5.44%

메틸 아밀 케톤 431.5g2.80%

크실렌 중의 50% L7605 60.0g0.39%

합량 15,431.5g100.00%

아크릴계 중합체의 분자량은 하기와 같다:

분자량 6,070 중량 평균(Mw)

분자량 1,670 수 평균(Mn)

Mw/Mn 3.63

피복제형은 하기와 같은 성분 조성의 고체 분획 76.50% 및 용매 및 계면활성제 분획 23.50%를 함유한다:

AT-954 중합체 8,925.0g57.84%

사이멜 323 중합체 2,880.0g18.67%

메틸 아밀 케톤 2,006.5g13.00%

EEP 840.0g5.44%

이소부탄올 720.0g 4.67%

크실렌 30.0g 0.19%

L531030.0g 0.19%

합량 15,431.5g 100.00%

고체 분획은 하기 조성을 갖는다:

AT-954 중합체 8,925.0g 75.60%

사이멜 323 중합체 2,880.0g 24.40%

합량 11,805.0g 100.00%

용매 분획은 하기 조성 및 상대 증발율(부틸아세테이트=100)을 갖는다:

용매	그램	중량%	RER
이소부탄올	720.0g	20.02%	74
크실렌	30.0g	0.83%	70
메틸 아밀 케톤	2,206.5g	55.79%	40
EEP	840.0g	23.36%	11
합량	3,596.5g	100.00%	

용매 분획은 상대 증발율에 따라 하기와 같은 용매의 분포를 갖는다:

50 미만 79%

50 내지 100 21%

101 내지 250 0%

250 이상 0%

피복 제형은 하기와 같은 특성을 갖는다:

용매 함량 241g/l

상대 증발율 26(부틸 아세테이트=100)

점도 1800cp

고체 함량 76.50%

액체 밀도 1025g/l

둘다 목적하는 분무압으로 압축시킨, 피복 제형과 목적하는 비율의 압축 이산화탄소를 혼합시킴으로써 분무 혼합물을 제조하고 연속적으로 분무한다. 분무 혼합물을 31중량%, 30중량% 및 29중량%의 압축 이산화탄소 함량으로 제조한다.

1) 빈크스 팁(Biniks tip) #9-0940을 갖는 노드슨(Nordson) A7A 자동 건(gun)을 사용하고 공기의 도움을 받지 않는 무공기 분무 및 2) 팁 #309를 갖는 그레이코(Graco) AA3000 자동 건을 사용하고 공기의 도움을 받는 무공기 분무와 비교하여 동일한 조건하에서 분무를 수행한다. 상기 두 팁을 오리피스 크기가 9mil이고 팬 폭 등급(fan width rating)이 7inch이다. 스프레이메이션(Spraymation) 자동 분무기를 사용하여 동일한 방식으로 판넬에 분무한다.

31%의 농도의 압축 이산화탄소를 사용할 경우, 24°C의 주위온도 및 900psi의 분무 압력에서 분무는 물고기 꼬리형 분무와 깃털형 분무의 중간이다. 분무온도를 27°C로 상승시킬 경우 팬 폭이 12 내지 14inch인 깃털형 포물선 모양의 분무가 발생한다. 상기 온도에서, 압축 이산화탄소는 증기압이 973psi이고 평형가스이며 액체 밀도가 각각 0.27 내지 0.67g/cc이다. 따라서, 분무 압력 900psi에서, 분무 혼합물은 압축 이산화탄소와 혼합된 피복 제형을 함유한다. 분무 혼합물중의 이산화탄소의 농도는 상기한 상태에 대한 용해도 한계점이다. 피복물에 대해 먼저 노드슨 건(공기 도움 없음)으로 이후에 그레이코 건(공기 도움 있음)으로 분무한다. 피복물은 하기의 특성을 갖는다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	공기압력
1	1.8mil	88%	80%	50%	0psi
2	1.8mil	90%	85%	64%	5psi
2	1.9mil	91%	90%	66%	15psi

공기의 도움을 받아 분무된 피복물은 현저히 우수한 외관을 갖는다.

분무압력 900psi에서 분무 온도를 28°C로 상승시키면 2상(phase) 분무 혼합물이 생성된다. 이 온도에서, 압축 이산화탄소는 증기압이 995psi이며 평형 가스이고 액체 밀도는 각각 0.28 및 0.65g/cc이다. 따라서, 분무 혼합물은 용해도 한계를 초과하는 압축 이산화탄소와 혼합된 피복 제형을 함유하

며, 따라서 가스 기포들이 액체 분무 혼합물중에 미세하게 분산된다. 피복물은 하기의 특성을 갖는다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	공기압력
1	1.8밀	90%	80%	49%	0psi
2	2.0밀	89%	85%	55%	5psi
2	2.0밀	90%	85%	63%	15psi

공기의 도움을 받아 분무된 피복물이 현저히 우수한 외관을 갖는다.

분무 온도 28℃ 및 분무 압력 900psi에서 이산화탄소 농도를 30%로 감소시키면, 용매 혼합물이 용해도 한계를 갖는 이산화탄소로 되돌아가며, 이는 단지 미량의 미세한 가스 기포에 의해 인지할 수 있다. 피복물은 하기의 특성을 갖는다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	공기압력
1	1.8밀	90%	80%	52%	0psi
2	1.8밀	90%	85%	55%	5psi
2	1.8밀	91%	85%	63%	15psi

공기의 도움을 받아 분무된 피복물의 현저히 우수한 외관을 갖는다.

분무 압력 900psi에서 이산화탄소의 농도를 30%로 감소시키고 분무 온도를 29℃로 상승시키면, 투명한 1상(phase) 분무 혼합물이 생성된다. 이 온도에서, 압축 이산화탄소는 기체 압력이 1017psi이며 평형 가스이고 액체 밀도는 각각 0.30 및 0.63g/cc이다. 따라서, 분무 혼합물은 상기 상태에서 용해도 한계 미만의 양의 압축 이산화탄소와 혼합된 피복 제형을 함유한다. 피복물은 하기의 특성을 갖는다:

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	공기압력
1	1.7밀	89%	80%	51%	0psi
2	1.9밀	92%	85%	59%	5psi
2	1.9밀	90%	85%	62%	15psi

공기의 도움을 받아 분무된 피복물이 현저히 우수한 외관을 갖는다.

[실시예 7]

아크릴로이드(Acryloid)™ AT-954 수지 및 사이멜(Cymel)™ 수지와 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP) 용매 및 크실렌중의 50% 계면활성제 L7605를 하기의 비율로 혼합하여 78.70%의 높은 고체 함량 및 3000cps의 높은 점도를 가지며 투명한 아크릴계 피복물을 제공하는 피복 제형을 제조한다:

아크릴로이드(Acryloid) AT-95410,500.0g70.00%

시멜(Cymel) 3233,600.0g24.00%

EEP840.0g5.60%

크실렌중의 50% L760560.0g0.40%

총량15,000.0g100.00%

아크릴계 중합체는 하기의 분자량을 갖는다:

중량 평균 분자량(Mw)6,070

수 평균 분자량(Mn)1,670

Mw/Mn3.63

피복 제형은 하기의 성분 조성을 가지며 78.70%의 고체 분획 및 21.30%의 용매 및 계면활성제 분획을 함유한다:

A-T954 중합체8,925.0g59.50%

시멜(Cymel) 323 중합체2,880.0g19.50%

메틸 에틸 케톤1,575.0g10.50%

EEP840.0g5.60%

이소부탄올720.0g4.80%

크실렌30.0g0.20%

L531030.0g0.20%

합량15,000.0g100.00%

고체 분획은 하기의 조성을 갖는다:

A-T954 중합체8,925.0g75.60%

시멜(Cymel) 323 중합체2,880.0g24.40%

총량11,805.0g100.00%

용매 분획은 하기의 조성 및 상대적인 증발비율(부틸 아세테이트=100)을 갖는다:

용매	그램	중량 %	RER
이소부탄올	720.0g	22.75%	74
크실렌	30.0g	0.95%	70
메틸 아밀 케톤	1,575.0g	49.76%	40
EFP	840.0g	26.54%	11
총량	3,165.0g	100.00%	

용매 분획은 하기의 상대적인 증발비율에 의해 하기의 용매 분포를 갖는다:

50 미만76%

50 내지 10024%

101 내지 2500%

250 이상0%

피복 제형은 하기의 특성을 갖는다:

용매 함량219g/l

상대적인 증발비율25(부틸 아세테이트=100)

점도3000cps

고체 중량78.70%

액체 밀도1030g/l

피복제형을 바람직한 비율의 압축 이산화탄소와 혼합하고 이들을 바람직한 분무압력으로 가압하여 분무 혼합물을 제조하고 연속 방식으로 분무한다. 1) 빈크스 팁 #0-0940을 갖는 노드슨 A7A 무공기 분무건 또는 2) 팁 #309를 갖는 크레이코 AA3000 공기 보조 무공기 분무건을 사용하여 분무한다. 상기 2개의 팁은 오리피스 크기가 9mil이고 팬 폭 등급은 7inch이다. 판넬에 스피레이이션 자동 분무기로 분무한다.

분무 온도 23.5℃ 및 분무 압력 1700psi에서 농도 28중량%의 이산화탄소를 사용하는 경우, 상기 두 분무건은 분무 오리피스로부터 확장되는 가시적 액체-필름으로부터 발생하는 애도마이제이션(atomization)에 의해 물고기 꼬리형 분무패턴을 발생시킨다. 분무팬은 각진 형태이며, 공기의 도움을 받거나 받지 않는, 노드슨 건에 대한 팬 폭은 7inch이고 그레이코 건에 대한 폭은 9inch이다. 분무 판넬은 두꺼운 발포체 층인 복복물을 생성시키며, 이것을 플래싱 및 베이킹에 의해 안정화 된다. 분무 압력을 1500psi로 감소시키는 경우 동일한 결과가 발생한다. 분무 압력을 1300psi로 감소시키는 경우 그레이코 건에 있어서는 동일한 결과가 발생하나 노드슨 건에 의한 분무는 물고기꼬리형 분무와 깃털형 분무의 중간이고 폭이 7inch인 삼지창모양의 분출 형태이고 가시적 액체 필름은 나타나지 않는다. 분무 압력을 1100psi로 감소시킬 경우 노드슨건에 의한 분출은 폭이 4inch로 좁아진다. 그레이코 건에 의한 분무는 상기한 바와 같은 중간 형태이며 공기의 도움을 받지 않는 경우 폭이 3inch로 좁아지나 압력 20psi의 공기의 도움을 받는 경우 폭이 8inch로 유지된다. 분무 압력을 900psi로 감소시키는 경우, 공기의 도움이 있는 경우와 없는 경우에 있어서, 노드슨건으로부터는 폭이 2inch인 2지창 형태의 분출이 생성되고 그레이코 건으로부터는 폭 1inch의 1지창 형태와 분출이 생성된다. 폭이 좁은 분출의 경우, 1) 농도 28%의 동일한 이산화탄소를 사용하고 분무 온도를 28로 상승시키거나 2) 분무 온도를 25℃로 상승시키고 이산화탄소 농도를 30%로 증가시킴으로써 분무 압력 900psi에서 폭이 넓은 깃털 모양의 분무로 전환시킬 수 있다.

28%의 이산화탄소 농도, 28℃의 분무온도 및 900psi의 분무압하에서, 노드슨(Nordson)총은, 오리피스의 각도가 상당히 커지도록 하며, 균질하고 제팅이 부재하는 포물선 형태의 넓은 깃모양의 편평한 분무팬을 제조한다. 팬의 폭은 12인치이다. 분무액 혼합물은 2가지 상을 함유한다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 995psi이고 평형 기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.28g/cc 및 0.65g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 용해도 한계치를 초월하는 이산화탄소 압축기체와 혼합된 피복물 제형을 함유하여, 기체 버블이 분무액 액체 혼합물에 미세하게 분산된다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다:

피복물 두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
2.3mil	87%	80%	52%

피복물은 매끄럽고 광택이 나며, 헤이즈 및 버블이 부재한다. 이 온도에서의 이산화탄소 증기압과 동일한 분무압을 1000psi까지 증압시킴으로써, 투명한 단일-상 분무액이 수득된다. 따라서, 분무 용액은 기체와 액체가 함께 존재하는 평형상태에서 존재하는 압축된 이산화탄소와 혼합된 피복물 제형을 함유한다. 기체와 액체와의 압축된 이산화탄소 혼합물 모두를 피복물 제형에 용해시킨다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다:

피복물 두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
2.3mil	92%	85%	64%
2.0mil	92%	90%	71%

피복물은 매끄럽고, 광택이 나며, 헤이즈 및 버블이 부재한다. 분무압을 1100psi까지, 1200psi까지, 1300psi까지, 이어서 1500psi까지 증압시킴으로써 계속 깃모양의 분무액이 제조되지만, 분산되기 전에 압력을 증압시킬때 오리피스로부터 멀리 연장되는 분무액이 중앙에 제팅이 나타난다. 이들 압력은 이 온도에서, 이산화탄소의 증기압을 초과해서, 분무 용액이 액에 이산화탄소와 혼합된 피복물 제형을 함유하게 된다. 1500psi의 압력에서, 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다:

피복물 두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
3.0mil	88%	90%	68%

피복물을 보다 낮은 압력에서 동일한 방법으로 분무하고, 따라서 피복물 두께는 보다 높은 압력에서의 큰 분무율로 인하여 두꺼워진다. 피복물은 매끄럽고, 광택이 나며, 헤이즈 및 버블은 부재한다. 그라코(Graco) 총을 이들 조건하에서 사용하지 않는다.

30%의 이산화탄소 농도, 25%의 분무온도 및 900psi의 분무압에서, 두 분무총은 오리피스의 각도가 상당히 커지도록 하고, 균질하고 제팅이 부재하는 포물선 형태의 넓은 깃모양의 편평한 분무팬을 제조한다. 팬의 폭은 노드슨 총에 대해서는 약 10in이고 그라코 총에 대해서는 약 14in이다. 분무액 혼합물은 투명한 단일-상 용액이다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 930psi이고 평형 기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.24g/cc 및 0.70g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 완전히 용해되는 이산화탄소 압축기체와 혼합된 피복물 제형을 함유한다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다.

건	피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI	공기압력
1	1.3mil	86%	75%	43%	0psi
2	1.9mil	86%	75%	42%	0psi
2	2.1mil	88%	80%	47%	10psi
2	1.9mil	89%	80%	47%	30psi

피복물은 매끄럽고, 광택이 나며, 헤이즈 및 버블이 부재한다.

#### [실시예 8]

고체함량이 81.44%로 상당히 높고 점도는 540센티포이즈(23℃)이며, 백색 아크릴계 피복물을 제공하는 착색된 피복물 제형은, 하기 비율로, 아크릴로이드 AT-954 수지 및 시멜 323 수지를 듀퐁

(Dupont) Ti-퓨어(pure<sup>tm</sup>) 960 이산화티탄 안료와 혼합하고, 용매를 메틸 아밀 케톤 및 아세톤과 혼합하고, 유니온 카바이드(Union Carbide) 실리콘 계면활성제 L7602와 혼합함으로써 수지로부터 제조한다:

아크릴로이드 AT-954 6,000.0g38.39%

시멜 323 2,036.5g13.03%

안료 6,000.0g38.39%

메틸 아밀 케톤 1,123.5g7.19%

아세톤 455.0g2.91%

L7602 계면활성제 14.0g0.09%

합계 15,629.0g100.00%

아크릴계 중합체의 분자량은 하기와 같다:

분자량 6,070 평균 중량(Mw)

분자량 1,670 평균수(Mn)

Mw/Mn 3.63

피복물 제형은 81.44%의 고체분획 및 18.56%의 용매 및 계면활성제 분획을 함유하며, 이때 성분 조성은 하기와 같다:

AT-954 중합체 5,100.0g32.63%

시멜 323 중합체 1,629.2g 10.42%

안료 6,000.0g 38.89%

메틸 아밀 케톤 2,023.5g 12.95%

아세톤 455.0g 2.91%

이소부탄올 407.3g 2.61%

L7602 14.0g 0.09%

합계 15,629.0g 100.00%

고체분획의 조성은 하기와 같다:

AT-954 중합체 5,100.0g 40.06%

시멜 323 중합체 1,629.2g 12.80%

안료 6,000.0g 47.14%

합계 12,729.2g 100.00%

용매분획의 조성 및 상대적인 증발률(부틸 아세테이트=100)은 하기와 같다:

용매	그램	중량 %	RER
아세톤	455.0g	15.75%	1440
이소부탄올	407.3g	14.11%	74
메틸 아밀 케톤	2,023.5g	70.12%	40
합계	2,885.8g	100.00%	

용매 분획은 상대적 증발률에 의한 용매의 분포가 하기와 같다:

50 미만 70%

50 내지 100 14%

101 내지 250 0%

250 이상 16%

피복물 제형의 특성은 하기와 같다:

용매 함량 259g/l

상대적 증발률 51(부틸 아세테이트=100)

점도 540센티포이즈(23C)

고체 중량 81.44%

액체 밀도 1395g/l

분무액 혼합물을 제조하고, 목적하는 비율의 압축된 이산화탄소와 피복물 제형을 혼합함으로써 연속적인 양태로 분무하고, 둘다 목적하는 분무압까지 가압한다. 분무액 혼합물의 고도로 압축된 이산화탄소 함량은 39중량%이고 조성은 하기와 같다:

고체 50%

이산화탄소 39%

유기 용매 11%

합계 100%

따라서, 분무액 혼합물은 유기 용매보다 3.5배 이상의 압축된 이산화탄소를 함유한다.

분무액 혼합물을 23°C 및 900psi의 분무압에서, 분무 시스템 팁 #400011을 구비하는 노드슨 A7A 자동 분무총을 이용하여 분무하고, 팁 삽입기 #15153-NY에 의한, 분무총의 오리피스 크기는 9mil이고, 분무 각도 등급은 40도이며, 팬의 폭 등급은 7in이다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 888psi이고 평형기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.22g/cc 및 0.73g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 평형 상태의 액체 측부상에 존재하는 압축된 이산화탄소와 혼합된 피복물 제형을 함유한다.

분무액은 오리피스의 각도가 상당히 커지도록 하는 포물선 형태의 깃모양의 편평한 분무 팬이다. 팬의 폭은 약 14in이다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.0mil	70%	75%	44%
1.6mil	74%	90%	72%

2.0밀	73%	85%	63%
2.5밀	78%	95%	82%
2.8밀	75%	95%	83%
3.9밀	71%	80%	50%

착색된 피복물은 균질하게 백색이며 상당히 양호한 외관을 나타낸다. 이들은 광택이 꽤 나며 영상 명확도도 높으면서, 상당히 매끄럽다. 이들은 헤이즈 및 버블이 부재하며, 상당히 두꺼운 피복물조차 러닝(running), 새김(sagging) 또는 용매 파핑(popping)되지 않는다.

또한, 피복물을 24℃의 주위 온도 및 900psi의 분무압에서 분무한다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 908psi이고 평형 기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.23g/cc 및 0.72g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 기체와 액체가 함께 존재하는 평형 상태 근처에 존재하는 압축된 이산화탄소와 혼합된 피복물 제형을 함유한다. 피복물의 특성은 하기와 같다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.1밀	73%	75%	48%
1.5밀	75%	85%	61%
1.6밀	80%	90%	71%
1.7밀	78%	85%	65%
1.8밀	79%	90%	72%
1.9밀	79%	90%	79%
1.9밀	79%	95%	81%
2.2밀	78%	85%	63%
2.2밀	79%	90%	73%
2.3밀	78%	85%	65%
2.3밀	78%	90%	73%
2.4밀	79%	90%	80%
2.4밀	78%	90%	78%
2.5밀	80%	95%	82%
2.6밀	79%	90%	77%
2.6밀	79%	90%	74%

착색된 피복물은 균질하게 백색이고 상당히 양호한 외관을 나타낸다. 이들은 광택이 꽤 나고 영상 명확도도 높으면서, 상당히 매끄럽다. 이들은 헤이즈 및 버블이 부재하며 러닝, 새김 또는 용매 파핑되지 않는다.

또한, 26℃의 주위 온도 및 900psi의 분무압력에서 분무한다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 950psi이고 평형 기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.25g/cc 및 0.69g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 이산화탄소 압축기체와 함께 혼합된 피복물 제형을 함유한다. 피복물의 특성은 하기와 같다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
0.9밀	70%	70%	39%
1.4밀	77%	85%	63%
1.7밀	77%	85%	69%
2.4밀	80%	90%	72%

착색된 피복물은 균질하게 백색이며 상당히 양호한 외관을 나타낸다. 이들은 광택이 꽤 나고 영상 명확도도 높으면서, 상당히 매끄럽다. 이들은 헤이즈 및 버블이 부재하며, 러닝, 새김 또는 파핑되지 않는다.

#### [실시에 9]

분무액에 대한 보다 높은 고체 함량 및 보다 높은 정도의 효과를 시험하기 위해, 아세톤 희석액을 함유하지 않는 실시에 8의 안료 함유된 피복물 샘플을 분무한다. 피복물 제형의 고체 함량은 83.89%로 상당히 높고, 점도는 1060 센티포이즈(23℃)이다. 고체 분획은 변화하지 않으며 용매 분획의 조성 및 상대적 증발율(부틸 아세테이트=100)을 하기와 같다.

용매	그램	중량 %	RER
이소부탄올	407.3g	16.76%	74
메틸 아밀 케톤	2,023.5g	83.24%	40
합계	2,430.8g	100.00%	

분무액 혼합물을 26°C의 주위온도 및 900psi의 분무 압력하에서 분무시킨다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 950psi이고 평형 기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.25g/cc 및 0.69g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 이산화탄소 압축기체와 혼합된 피복물 제형을 함유한다. 이산화탄소 함량은 28%로부터 39% 이하로 증진되고, 깃모양의 (feathered) 분무액을 전체 범위에 걸쳐서 제공한다. 분무액을 28% 농도로 핑거링(fingering)시키지만 39% 농도에서 균질하게 되며, 이때 분무액 혼합물의 조성은 하기와 같다:

고체51%

이산화탄소39%

용매10%

합계100%

따라서, 분무액 혼합물은 유기 용매보다 4배나 많은 압축된 이산화탄소를 함유한다. 판별에는 분무하지 않는다.

[실시에 10]

고체 함량이 66.73%이고 점도는 670센티포이즈이며, 투명한 아크릴계 피복물을 제공하는 피복물 제형은 롬 앤 하스(Rohm & Haas)로부터 아크릴로이드(Acryloid<sup>tm</sup>) AT-400 수지(이것은 25% 메틸 아밀 케톤 용매에 용해된 75% 비취발성 아크릴계 중합체를 함유한다); 아크릴로이드 AT-954 수지; 및 시멜(Cymel<sup>tm</sup>) 323수지로서 제조되며, 이때 수지를 용매들 메틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP), n-부탄올 및 메틸 에틸 케톤과 혼합하고, 또한 크실렌중 50% 계면활성제 L7605와 혼합함으로써 제조하며, 비율은 하기와 같다:

아크릴로이드 AT-4008, 150.6g50.04%

아크릴로이드 AT-9542, 397.2g14.72%

시멜 3233, 397.5g20.86%

EEP1, 111.3g6.82%

n-부탄올782.5g4.80%

메틸 아밀 케톤400.0g2.46%

크실렌중 50% L531048.8g0.30%

합계16,287.9g100.00%

아크릴계 중합체의 분자량은 하기와 같다:

아크릴로이드 AT-400

분자량9,280 평균 중량(Mw)

분자량3,270 평균 수(Mn)

Mw/Mn2.84

아크릴로이드 At-954

분자량6,070 평균 중량(Mw)

분자량1,670 평균 수(Mn)

Mw/Mn3.63

피복물 제형은 6.73%의 고체분획 및 33.27%의 용매 및 계면활성제 분획을 함유하며, 성분 조성은 하기와 같다:

AT-400 중합체6, 113.0g37.53g

AT-954 중합체2, 037.6g12.51g

시멜 323 중합체2, 718.0g16.69g

메틸 아밀 케톤2, 797.2g17.18g

EEP1, 111.3g6.82g

n-부탄올782.5g4.80g

이소부탄올679.5g4.17g

크실렌24.4g0.15g

L531024.4g0.15g

합계16,287.9g100.00g

고체 분획의 조성은 하기와 같다:

AT-400 중합체6,113.0g56.24g

AT-954 중합체2,037.6g18.75g

시멜 323 중합체2,718.0g25.01g

합계10,868.6g100.00g

용매 분획의 조성 및 상대적 증발률(부틸 아세테이트=100)은 하기와 같다:

용매	그램	중량 %	RER
이소부탄올	679.5g	12.60%	74
크실렌	24.4g	0.45%	70
n-부탄올	782.5g	14.50%	44
메틸 아밀 케톤	2,797.2g	20.60%	11
EEP	1,111.3g	20.60%	11
합계	5,394.9g	100.00%	

피복제형의 특성은 하기와 같다.

용매 함량336g/ℓ

상대적 증발률27(부틸 아세테이트=100)

점도670센티포이즈

고체 중량66.73%

액체 밀도1013g/ℓ

용매분획은 상대적 증발률에 의한 용매의 분포가 하기와 같다:

50 이상87%

50 내지 10013%

101 내지 2500%

250 이하0%

분무액 혼합물을 제조하고, 목적하는 비율의 압축된 이산화탄소와 피복물 제형과 혼합함으로써 연속적인 방식으로 분무하고, 이때 둘다 목적하는 분무압까지 가압한다. 빙크스 팁(Binks tip) #9-0940을 구비한 노드슨(Nordson) A7A 자동 분무총을 사용하여 분무액 혼합물을 분무하고, 분무총은 분무시스템 팁 삽입 #15153-NY를 사용하여 등급을 정한 오리피스 크기는 9mil이고 팬의 폭은 7in이다.

압축된 이산화탄소 함량이 27.8중량%인 분무액 혼합물은 26℃ 및 1600psi하에서, 분무 오리피스로부터 연장된 가시성 액체-필름으로부터 발생하는 아톰화(atomization)와 함께 어미상(fishtail) 분무 패턴을 제조한다. 분무 팬의 형태는 각을 이루며 팬의 폭은 7in이다. 분무용 판넬은 버블(bubble)에 의해 피복된 베이킹된(baked) 피복물, 및 포움(foam)으로 이루어진 액체 피복물을 제조한다. 분무액 점도는 캄브리지(Cambriage) 고압 점도계를 이용하여 측정할때 23센티포이즈이다.

이산화탄소 농도를 28.5%까지 온도를 28℃까지 상승시키고 압력을 1500psi까지 감압시킴으로서, 오리피스의 각도가 상당히 크도록 하며 포물선 형태인 넓은 깃모양의 편평한 분무팬을 제조한다. 팬의 폭은 약 11 내지 12in이다. 분무액은 오리피스로부터의 거리에 의해 분산된 팬의 중앙에 제팅(jetting)을 갖는다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 995psi이고 평형 기체 밀도 및 액체 밀도는 각각 0.28g/cc 및 0.65g/cc이다. 따라서, 분무액 혼합물은 액체 이산화탄소와 혼합된 피복제형을 함유하며, 이것은 완전히 용해된다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.2mil	79%	65%	30%
1.9mil	88%	80%	50%
2.0mil	90%	80%	49%

피복물은 매끈하고 광택이 나며 헤이즈(haze) 또는 버블이 부재한다.

압력을 1200psi까지 감압시킴으로써 제핑이 전혀 없는 깃모양의 psi액을 수득한다. 특성이 하기와 같은 피복물을 psi한다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.8밀	84%	70%	39%
2.2밀	89%	80%	49%

피복물은 매끄럽고 광택이 나며 헤이즈 또는 버블이 부재한다.

28°C에서 이산화탄소 농도를 29.6%까지 상승시키고 분무압을 1000psi까지 감압시킴으로써, 이산화탄소 액체와 기체가 함께 존재하는 평형상태에 또는 근처에 존재하는 단일-상(phase) 분무액 혼합물을 수득한다.

분무액은 깃모양이며, 제핑이 부재하면서 균질하다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다.

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.5밀	73%	65%	28%
1.7밀	83%	75%	42%
2.0밀	86%	75%	45%
2.3밀	88%	80%	52%
2.5밀	90%	85%	59%

피복물은 매끄럽고 광택이 나며 헤이즈 또는 버블이 부재한다.

압력을 950psi까지 감압시킴으로써, 이산화탄소 기체와 혼합된 피복 제형을 함유하는 단일-상 분무액 혼합물을 수득하며, 이것은 완전히 용해된다. 분무액 정도는 캄브릿지 고압 점도계를 이용하여 측정할때 19센티포이즈이다. 분무액은 깃모양이고 균질하다. 특성이 하기와 같은 피복물을 분무한다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
1.0밀	40%	-	-
1.1밀	48%	-	-
1.7밀	74%	-	-
1.9밀	78%	70%	33%
2.1밀	82%	70%	36%
2.2밀	85%	75%	42%
2.7밀	86%	80%	47%

피복물은 매끄럽고 광택이 나며 헤이즈 또는 버블이 부재한다.

또한, 29°C 및 900psi하에서 피복물을 분무하며, 이것은 이산화탄소 용해도 한계치에 근접한다. 피복물의 특성은 하기와 같다:

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
0.8밀	83%	70%	36%
1.1밀	92%	80%	51%
1.4밀	91%	80%	53%
1.8밀	92%	85%	59%

피복물은 매끄럽고 광택이 나며 헤이즈 또는 버블이 부재한다.

비교하기 위하여, 압축된 이산화탄소와 혼합하지 않으면서 피복물 제형을 분무한다. 28°C의 분무 온도에서, 이용한 최저의 분무압으로부터 최고의 분무압(1600psi)까지, 분무액은 분무 오리피스로부터 연장된 가시성 액체-필름으로부터 발생하는 아톰화와 함께 어미상 분무패턴을 갖는다. 분무팬의 형태는 각을 이루며, 분무액의 중앙부로부터 분리된 측부 제트를 갖는다. 분무액 침착 패턴은 상당히 비균질적이며, 분무된 액체 피복물은 공기 함몰부로부터 거품이 생긴다. 베이킹된 피복물을 공기 버블을 사용하여 피복시킨다.

비교를 위해, 피복 제형은 또한 압축된 이산화탄소와 배합하지 않고 증발 속도가 매우 높은 메틸 에틸 케톤 용매로 28중량%의 농도로 배합하여 분무하여 낮은 수준으로 점도를 감소시킨다. 시험된 모든 범위의 분무 온도(23-60°C) 및 압력(300 내지 1600psi)에서, 스프레이는 스프레이 오리피스로부터 연장된 가시가능한 액체 필름에 존재하는 물고기 꼬리모양의 분무 패턴을 나타낸다. 스프레이팬의 형태는 모가나 있고 스프레이의 중심 부위로부터 분리된 사이드 제트를 가진다. 분무 침착 패턴은 균질하고 피복물은 불량하다.

## [실시에 11]

실시에 10에서 사용된 피복 제형을 동일한 스프레이건 및 팁을 사용하나 21C 주위온도에서 분무한다. 상기 온도에서, 압착된 이산화탄소의 증기압은 846psi이고, 평형가스를 가지며 액체 밀도는 각각 0.20 및 0.76g/cc이다. 따라서, 피복 제형을 함유하는 분무 혼합물을 액체 이산화탄소와 배합한다.

약 28.2%의 이산화탄소 농도 및 1000 및 1600psi의 분무 압력에서, 분무 혼합물은 투명한 단일상 용액이며 스프레이 오리피스로부터 연장된 가시가능한 액체 필름에 분무시 물고기 꼬리모양의 분무 패턴을 나타낸다. 스프레이 팬의 형태는 모가나 있는 팬의 폭은 수인치이다. 분무 패턴은 발포체 및 발포체 버블을 덮은 베이킹(baking)된 피복물인 액체 피복물을 나타낸다. 케임브릿지 고-압 점도계를 사용하여 측정된 분무 점도는 23센티포이즈이다.

이산화탄소 농도가 31.5%이면 1600psi의 분무 압력에서 2-상 혼합물을 제공하며, 이는 용해 한계치의 과량의 액체 이산화탄소가 분무 혼합물중에 미세한 소적으로 분산되어 있음을 나타낸다. 스프레이는 물고기 꼬리 모양과 깃털 분무간의 전이상태로 존재하고, 팬의 평면으로부터 양면상에서 바깥쪽으로 퍼지므로 평평한 팬은 아니다. 투명하고, 평평하며 광택이 있고 실안개 및 발포체가 없는 피복물을 분무한다. 이들은 하기 특성을 가진다.

피복두께	20-도 광택
0.6밀	32%
1.2밀	60%
1.3밀	68%
1.6밀	63%

압력을 강하시키면 분무 폭이 증가되며 퍼지는 양이 감소된다.

이산화탄소의 농도를 36.0%로 증가시키면 2000psi의 고압에서조차 2개의 상을 가지는 분무 혼합물이 수득되며, 이는 저압에서 용해 한계치 이상의 과량의 액체 이산화탄소가 분무 혼합물중에 미세한 소적으로 분산되어 있음을 나타낸다. 2000psi에서, 분무 혼합물은 포물선 형태의 깃모양의 분무를 나타내나, 고압에서는 중심에서 분사된, 오리피스로부터 먼거리로부터 흩어진 분무를 나타낸다. 피복물은 두께가 1.3mil이고 광택도가 74%가 되도록 분무한다. 이는 투명하고, 평평하며 광택이 있으며 실안개와 발포체가 없는 상태로 존재한다.

압력을 1550psi로 감소시키면 스프레이의 분사량이 감소된다. 피복물은 두께가 1.0mil이고 광택도가 65%가 되도록 분무하고 실안개 및 발포체가 없는 상태로 존재한다. 압력을 900psi로 감소시키면 분산되지 않은 더 높은 팬의 깃모양의 분무가 제공된다. 피복물을 고압에서와 같이 동일한 방법으로 및 이의 두께가 0.5mil이 되도록 분무하며 이는 훨씬 더 낮은 분무 속도를 나타낸다.

## [실시에 12]

고체 함량이 62.32%이고 점도가 540센티포이즈이고 투명한 아크릴계 피복물을 제공하는 피복제형은 수지를 하기 특성의 용매 에틸 3-에톡시프로피오네이트(EEP), n-부탄올, 아세톤, 및 메틸 아밀 케톤 및 크실렌중의 50% 계면활성제 L7605와 혼합함으로써 Acryloid™ AT-400 수지, Acryloid™ AT-954 수지, 및 Cymel™ 323 수지로부터 제조한다.

아크릴로이드(Acryloid) AT-4008, 150.6g48.23%

아크릴로이드(Acryloid) AT-9542, 397.2g14.19%

시멜(Cymel) 3233, 397.5g20.10%

EEP1, 111.3g6.58%

n-부탄올782.5g4.63%

아세톤612.1g3.62%

메틸 아밀 케톤400.0g2.37%

크실렌중 50% L531048.8g0.29%

총16,900.0g100.00%

아크릴계 중합체의 분자량은 하기와 같다:

아크릴로이드(Acryloid) AT-400

분자량9,280 중량 평균(Mw)

분자량3,270 수 평균(Mn)

Mw/Mn2.84

아크릴로이드(Acryloid) At-954

분자량6,070 중량 평균(Mw)

분자량1,670 수 평균(Mn)

Mw/Mn3.63

피복 제형은 하기 성분 조성의 64.32%의 고휘 분획 및 35.68%의 용매 및 계면활성제 분획을 함유한다.

AT-400 중합체6, 113.0g36.17g

AT-954 중합체2,037.6g12.06g

시멜 323 중합체2,718.0g16.09g

메틸 아밀 케톤2,797.2g16.55g

EEP1, 111.3g6.58g

n-부탄올782.5g4.63g

이소부탄올679.5g4.02g

아세톤612.1g3.62g

크실렌24.4g0.14g

L531024.4g0.14g

총16,900.0g100.00g

고형 분획은 하기 조성을 가진다.

AT-400 중합체6, 113.0g56.24g

AT-954 중합체2,037.6g18.75g

시멜 323 중합체2,718.0g25.01g

총10,868.6g100.00g

용매 분획은 하기 조성 상대증발속도(RER)(부틸 아세테이트=100)를 가진다.

용매	그램	중량 %	RER
아세톤	612.1g	10.19%	1440
이소부탄올	679.5g	11.31%	74
크실렌	24.4g	0.40%	70
부탄알	782.5g	13.03%	44
메틸 아밀 케톤	2,797.2g	46.57%	40
EEP	1,111.3g	18.50%	11
총	6,007.0g	100.00%	

분말 제형은 하기 특성을 가진다.

용매 성분357g/ l

상대증발속도27(부틸 아세테이트=100)

점도540센티포이즈

고체 중량64.32%

액체 밀도1001g/ l

용매분획은, 상대적 증발률에 의한 용매의 분포가 하기와 같다:

50 이상78%

50 내지 10012%

101 내지 2500%

250 이하10%

분무 혼합물을 제조하고 분무 제형을 목적하는 분무압으로 가압시킨 목적하는 비율의 압착된 이산화탄소와 배합함으로써 연속적으로 분무한다. 분무 혼합물을 오리피스 크기가 9-mil이고 팬 등급이 7-인치인 분무 체계 팁 #400011, 팁 삽입제 #15153-NY를 사용하는 Nordson A7A 분무건을 사용하여 분무한다. 분무팁으로부터 판넬까지의 거리는 12인치이다. 분무화 자동 분무기를 사용하여 판넬에 분무한다.

분무 혼합물은 32.5중량%의 압착된 이산화탄소 성분을 가지며 28℃의 온도 및 900psi의 압력에서 분

무한다. 상기 온도에서, 압착된 이산화탄소의 증기압은 995psi이고 각각 0.28 및 0.65g/cc의 평형가스 및 액체 밀도를 가진다. 따라서, 분무 혼합물은 압착된 이산화탄소 가스와 배합된 피복 제형을 함유한다. 분무 혼합물은 상기 조건에서 이산화탄소 용매 한계치에 가깝다. 분무는 형태가 포물선이고 매우 큰 각도에서 오리피스로부터 떨어진 깃모양의 평평한 분무 팬이다. 팬 폭은 약 14인치이다. 하기 특성을 가진 피복물을 분무한다.

피복두께	20-도 광택	MDEC DOI	ATI DOI
0.7밀	69%	65%	30%
1.0밀	86%	70%	38%
1.3밀	88%	80%	52%

피복물은 평평하고 광택이 있으며 실안개 또는 발포체가 존재하지 않는다.

[실시예 13]

고체 함량이 70.76%이고 정도가 1200센티포이즈(23℃)이며 백색 아크릴계 피복물은 제공하는 도료 피복 제형은 하기 특성의 수지를 DyPont Ti-pure™ 960 이산화티탄 도료 및 용매 n-부탄올 및 메틸 아민 케톤과 혼합함으로써 Acryloid™ AT-400 323 수지로부터 제조한다:

아크릴로이드(Acryloid) AT-4006,000.0g38.86%

시멜 3231,883.7g12.20%

도료4,917.6g31.85%

n-부탄올1,426.7g9.24%

메틸 아민 케톤1,212.0g7.85%

총15,440.0g100.00%

아크릴계 중합체의 분자량은 하기와 같다:

분자량9,280 중량 평균(Mw)

분자량3,270 중량 평균(Mn)

Mw/Mn2.84

피복 제형은 하기 성분 조성의 70.76%의 고휘분획 및 29.24%의 용매 분획을 함유한다.

AT-400 중합체4,500.0g29.15%

시멜 323 중합체1,507.0g9.76%

도료4,917.6g31.85%

메틸 아민 케톤2,712.0g17.56%

n-부탄올1,426.7g9.24%

이소부탄올376.7g2.44%

총15,440.0g100.00%

고형 분획은 하기 조성을 갖는다.

AT-400 중합체4,500.0g41.19g

시멜 323 중합체1,507.0g13.80g

도료4,917.6g45.01g

총10,924.6g100.00g

용매 분획은 하기의 조성 및 상대 증발 속도(부틸 아세테이트=100)를 갖는다:

용매	그램	중량 %	RER
이소부탄올	376.7g	8.34%	74
n-부탄올	1,426.7g	31.60%	44
메틸 아민 케톤	2,712.0g	60.06%	40
총계	4,515.4g	100.00%	

용매 분획은 상대 증발 속도에 따라 하기의 용매 분포를 나타낸다.

<5092%

50 내지 1008%

101 내지 2500%

>2500%

피복물 제형은 하기 특성을 갖는다.

용매 함량376g/ℓ

상대 증발 속도43(부틸 아세테이트=100)

점도1,200센티포이즈(23C)

고체 중량70.76%

액체 밀도1286g/ℓ

분무 혼합물을 제조한 다음, 목적하는 분무압으로 가압시킨, 피복물 제형과 압축시킨 이산화탄소의 목적하는 분획을 혼합함으로써 연속 방식으로 분무한다. 분무 혼합물은 압축된 이산화탄소를 32중량%의 함량으로 함유하며 하기 조성을 갖는다.

고체48%

이산화탄소32%

유기 용매20%

총계100%

따라서, 분무 혼합물은 유기 용매보다는 압축된 이산화탄소를 60% 이상 함유한다.

분무 혼합물을 23.4℃의 주위 온도에서 9000psi의 분무압으로, 오리피스 크기가 9-밀이고 팬 너비 등급이 7-in인 분무 시스템 팁(tip) #400011과 팁 삽입물 #15153-NY가 장착되어 있는 노드슨(Nordson) A7A 자동 분무 총을 사용하여 분무한다. 상기 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기압은 896psi이고 평형 기체 및 액체 밀도는 각각 0.22 및 0.73g/cc이다. 따라서, 피복물 제형을 함유하는 분무 피복물을 이산화탄소 기체와 액체가 함께 존재하는 평형 상태 또는 거의 평형 상태에 있는 압축된 이산화탄소와 혼합한다.

분무 혼합물을 사용하고 포물선 형태를 갖으며 매우 큰 각도로 오리피스를 통과하는 깃털 모양의 편평한 분무 팬을 제공한다. 상기 팬의 너비는 약 7 내지 9in이다. 하기 특성을 갖는 피복물을 피복한다:

피복두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
0.9밀	63%	80%	46%
1.5밀	67%	80%	48%

착색된 피막은 외관이 평활하며 백색을 띤다. 이 피막에는 기포가 없으며, 또한 흘러 내리거나 처지지 않는다.

오리피스 크기가 9밀이고 팬 너비 등급이 6-in인 노드슨 플랫폼 분무 팁 #016-013을 교반 플레이트 #029-012와 함께 사용한다. 상기 공정을 통해 너비가 약 6 내지 7in인 보다 좁은 깃털 모양의 분무 팬을 제조한다. 피막이 두께 1.7밀 및 광택도 64%를 갖도록 분무한다.

또한, 분무 혼합물을 26.7℃의 주위 온도 및 900psi의 분무압으로, 동일한 노드슨 A7A 분무총 분무 시스템 팁 #400011을 사용하여 분무한다. 상기 온도에서, 압축된 이산화탄소의 기체압은 966psi이며, 평형 기체 및 액체 밀도는 각각 0.26 및 0.68g/cc이다. 따라서, 분무 혼합물은 압축된 이산화탄소 기체와 혼합된 피복물 제형을 함유한다.

분무 혼합물을 사용하여 포물선 형태를 갖으며 매우 큰 각도로 오리피스를 통과하는 깃털 모양의 편평한 분무 팬을 제공한다. 상기 팬 너비는 약 7 내지 9in이다. 하기 특성을 갖는 피복물을 분무한다.

피복두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
0.5밀	50%	-	-
0.9밀	64%	75%	44%
1.2밀	62%	75%	42%
1.3밀	75%	75%	34%
1.6밀	63%	75%	40%

분무압을 1200psi로 증가시켜 보다 폭이 좁으며 중앙에 일정한 거리를 두고 분포한 약간의 분출구를 갖는 깃털 모양의 분무기를 제조한다. 하기 특성을 갖는 피복물을 분무한다.

피복두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
1.5밀	70%	85%	55%

착색된 피막의 외관은 평활하며 광택이 있는 백색이다. 이 피막에는 기포가 존재하지 않으며, 또한 처지거나 흘러내리지 않는다.

이산화탄소의 농도를 28중량% 이하로 감소시켜 모가 난 형태의 물고기 꼬리 모양의 분무기를 제조한다. 상기 공정을 통해 발포된 액체 피복물 및 기포로 피복된 베이킹된 피복물을 제조한다.

#### [실시예 14]

고체 함량이 60.00%이고 점도가 470센티포이즈(23C)이며 투명한 아크릴성 피복물을 제공하는 피복물 제형을 아크릴로이드™ AT-400 수지 및 시멜™ 323 수지와 용매 메틸 아밀 케톤 및 n-부탄올을 하기 비율로 혼합하여 제조한다:

아크릴로이드 AT-4008,694.0g60.00%

시멜 3232,718.0g18.75%

메틸 아밀 케톤2,453.0g16.93%

n-부탄올626.0g4.32%

총계14,491.0g100.00%

아크릴성 중합체는 하기의 분자량을 갖는다:

분자량9,280 중량 평균(Mw)

분자량3,270 수 평균(Mn)

Mw/Mn2.84

피복물 제형은 하기의 성분 조성을 갖는다:

AT-400 중합체6,520.5g45.00%

시멜 323 중합체2,174.4g15.00%

메틸 아밀 케톤4,626.5g31.93%

n-부탄올626.0g4.32%

이소부탄올543.6g3.75%

총계14,491.0g100.00%

피복물 제형의 용매 함량은 394g/ℓ 이다.

분무 혼합물을 제조한 다음, 각각 목적하는 분무압으로 가압시킨 피복물 제형과 압축된 이산화탄소의 목적하는 양을 혼합하여 연속 방식으로 분무한다. 오리피스 크기가 9-밀이고 팬 너비 등급이 7-in인 빙크스(Binks) 팁 #9-0940를 갖는 분무 시스템 팁 삽입물 #15153-NY를 사용하는 노드스 A7A 자동 분무총을 사용하여 분무한다.

분무 혼합물중의 압축된 이산화탄소 함량은 28.2중량%이며, 분무 패턴의 변화를 관찰하기 위해 다양한 온도에서 950psi의 압력에서 분무한다. 증기압이 950psi인 경우, 압축된 이산화탄소의 평형 온도는 26℃이며, 평형 기체 및 액체 밀도는 각각 0.25 및 0.69g/cc이다. 따라서, 분무 혼합물은 상기 온도 이하에서 액체인 이산화탄소 및 상기 온도 이상에서 기체인 이산화탄소와 혼합된 피복물 제형을 함유한다.

24℃의 주위 온도에서, 분무기는 물고기 꼬리 형태의 분무기와 깃털 모양 분무기의 중간 상태로 존재한다. 36℃ 이하의 전이 상태를 유지하여 포물선 형태의 균일하고 편평한 넓은 깃털 모양의 분무기를 제조한다. 팬의 너비는 약 16in이다.

#### [실시예 15]

고체 함량이 55.00%이고 220센티포이즈(23℃)의 낮은 점도를 갖으며, 투명한 아크릴성 피복물을 제공하는 피복물 제형을 아크릴로이드™ AT-400 수지 및 시멜™ 323 수지와 용매 메틸 아밀 케톤 및 n-부탄올을 하기의 비율로 혼합하여 제조한다:

아크릴로이드 AT-4008,694.0g55.00%

시멜 3232,718.0g17.19%

메틸 아밀 케톤3,771.0g23.85%

n-부탄올626.0g3.96%

총계15,809.0g100.00%

아크릴성 중합체는 하기의 분자량을 갖는다:

분자량9,280 중량 평균(Mw)

분자량3,270 수 평균(Mn)

Mw/Mn2.84

피복물 제형은 하기의 성분 조성을 갖는다:

AT-400 중합체 6,520.5g 41.25%  
 시멜 323 중합체 2,174.4g 13.75%  
 메틸 아밀 케톤 5,944.5g 37.60%  
 n-부탄올 626.0g 3.96%  
 이소부탄올 543.6g 3.44%  
 총계 15,809.0g 100.00%

피복물 제형의 용매 함량은 436g/l 이다.

분무 혼합물을 제조한 다음, 각각 목적하는 분무압으로 가압시킨 피복물 제형과 압축된 이산화탄소의 목적하는 양을 혼합하여 연속 방식으로 분무한다. 오리피스 크기가 9-밀이고 팬 너비 등급이 7-in인 링크스(Binks) 팁 #9-0940를 갖는 분무 시스템 팁 삽입물 #15153-NY를 사용하는 노드슨 A7A 자동 분무총을 사용하여 분무한다.

분무 혼합물 중의 압축된 이산화탄소 함량은 28.2중량%이며, 분무 패턴의 변화를 관찰하기 위해 다양한 온도에서 950psi의 압력에서 분무한다. 증기압이 950psi인 경우, 압축된 이산화탄소의 평형 온도는 26°C이며, 평형 기체 및 액체 밀도는 각각 0.25 및 0.69g/cc이다. 따라서, 분무 혼합물은 상기 온도 이하에서 액체인 이산화탄소 및 상기 온도 이상에서 기체인 이산화탄소와 혼합된 피복물 제형을 함유한다.

24°C의 주위 온도에서, 분무기는 물고기 꼬리 형태의 분무기와 깃털 모양 분무기의 중간 상태로 존재한다. 36°C 이하의 전이 상태를 유지하여 포물선 형태의 균일하고 편평한 넓은 깃털 모양의 분무기를 제조한다. 팬의 너비는 약 12in이다.

스프레이에서 온도 변화에 따른 압력 감소의 효과를 관찰하기 위해, 스프레이 혼합물을 800psi 압력으로 분무한다. 주위 온도 25.7°C에서 쌍곡선 유형을 갖는 넓고 균일하고 편평한 모양의 스프레이를 제조한다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소는 증기 압력 945psi를 갖고 평형 기체 밀도는 0.25g/cc이고 평형 액체 밀도는 0.69g/cc이다. 따라서, 이산화탄소 기체와 함께 혼합된 피복물 제형을 함유하는 분무 혼합물은 완벽하게 용해된다. 그 다음 환류 플레이트 #029-01를 사용하여 9-밀 오리피스 크기 및 6-인치 팬 너비 등급을 갖는 노드슨(Norson) 플레이트 스프레이 팁 #016-013을 사용하여 분무 혼합물을 분무한다. 이것은 쌍곡선 유형 및 약 6 내지 7인치 너비를 갖는 좁은 모양의 스프레이 팬을 생성시킨다.

그다음 그라코(Graco) 미세 후처리 팁 #163-416(이것은 커다란 16-밀 오리피스 사이즈 및 9-인치 팬 너비 등급을 갖는다)을 사용하여 스프레이 혼합물을 분무한다. 이것은 쌍곡선 형 및 약 14 내지 16인치 너비의 매우 넓은 모양의 스프레이를 생성시킨다.

[실시예 16]

아크릴로이드™ AT-400 수지 및 Cymel™ 323 수지를 용매인 메틸 아밀 케톤 및 n-올과 함께 하기 비율로 혼합함으로써 고체 함량이 65.01%이고 점도가 940센티포이즈이며 투명한 아크릴계 피복물은 제공하는 피복물 제제를 제조한다:

아크릴로이드 AT-400 8,694.0g 65.01%  
 시멜 323 2,718.0g 20.32%  
 메틸 아밀 케톤 1,336.0g 9.99%  
 n-부탄올 626.0g 4.68%  
 총계 13,374.0g 100.00%

아크릴성 중합체는 하기의 분자량을 갖는다:

분자량 9,280 중량 평균(Mw)

분자량 3,270 수 평균(Mn)

Mw/Mn 2.84

피복물 제형은 하기의 성분 조성을 갖는다:

AT-400 중합체 6,520.5g 48.75%  
 시멜 323 중합체 2,174.4g 16.26%  
 이소부탄올 543.6g 4.07%  
 n-부탄올 626.0g 4.68%  
 메틸 아밀 케톤 3,509.5g 26.24%  
 총계 13,374.0g 100.00%

피복물 제형의 용매 함량은 394g/l 이다.

피복물 제형을 상이한 농도에서 초임계 압축 이산화탄소와 혼합하고 온도 및 압력에서 분무한다. 시도된 모든 초임계 분무 조건은 물고기 꼬리형 액체-필름 스프레이를 제조한다. 의장된 감압 스프레이는 이러한 높은 고체 함량에서 수득될 수 없다.

[실시에 17]

특수한 라이크홀드(Reichhold) 알키드 수지(이것은 25% 메틸 아밀 케톤 용매중에서 75% 알키드 중합체를 함유한다), 및 아메리칸 시안아미드 비틀(American Cyanamid Beetle)<sup>™</sup> 80수지(이것은 96% 부틸화된 우레아-포름알데히드 중합체 및 4% n-부탄올을 함유한다)를 용매 n-부탄올 및 아조메틱 100과 및 유니온 카바이드 계면활성제 SILWET<sup>™</sup> L-7500과 함께 하기 비율로 혼합함으로써 고체 함량이 69.43%이고 점도가 1080센티포아즈(23C)이고 투명한 대기-건조 알키드-우레아 촉매화 전환 피복물을 제공하는 피복물 제제를 제조한다.

라이크홀드 알키드 10,000.0g 66.20%

비틀 803,111.8g 20.60%

n-부탄올 1,057.4g 7.00%

아로메틱 100 906.3g 6.00%

SILWET L-7500 30.2g 0.20%

총계 15,105.7g 100.00%

알키드 중합체는 하기 분자량을 갖는다:

분자량 15,830 중량 평균(Mw)

분자량 1,980 수 평균(Mn)

Mw/Mn 8.00

피복물 제제는 고체 분획 69.43% 및 용매 및 계면활성제 분획 30.57%를 함유하고, 하기 성분 조성을 갖는다:

라이크홀드 알키드 7,500.0g 49.65%

비틀 802,987.3g 19.78%

메틸 아밀 케톤 2,500.0g 16.55%

n-부탄올 1,181.9g 7.82%

방향족 100 906.3g 6.00%

SILWET L-7500 30.2g 0.20%

총계 15,105.7g 100.00%

고체 분획은 하기 조성을 갖는다:

라이크홀드 알키드 7,500.0g 71.52%

비틀 802,987.3g 28.48%

총계 10,487.3g 100.00%

고체 분획은 하기 조성 및 상대 증발 속도를 갖는다(부틸 아세테이트=100):

용매	그램	Wt. %	RER
n-부탄올	1,181.9g	25.76%	44
메틸 아밀 케톤	2,500.0g	54.49%	40
방향족 100	906.3g	19.75%	20
총계	4,588.2g	100.00%	

피복물 제형은 하기 특성을 갖는다:

용매 함량 304그램 / ℓ

2.54lb/gal ]

상대 증발 속도 34(부틸 아세테이트=100)

점도 1080센티포아즈

중량 고체 69.43%

액체 밀도 996그램 / ℓ

용매 분획은 상대 증발 속도로 하기 용매 분포를 갖는다:

&lt;50100%

50 내지 1000%

101 내지 2500%

&gt;2500%

분무하기 전에, 아메리칸 시안아미드 시캣트(American Cyanamid Cycat<sup>™</sup> 4040) 촉매 0.4%를 피복물 제형과 혼합하여 가교결합 반응을 개시한다. 분무 혼합물을 제조하고 피복물 제형을 이산화탄소의 목적하는 비율과 혼합함으로써 연속 유형으로 분무하고, 이를 목적하는 분무압으로 압축시킨다. 링크(Binks) 팁 # 400011(이것은 9-mil 오리피스 크기 및 7-인치 팬 넓이 등급을 갖는다)과 함께 노드슨(Nordson) A7A 자동 분무건을 사용하고, 팁 주입구 #15153-NY를 사용하여 분무 혼합물을 분무시킨다. 스프레이 팁으로부터 패널까지의 거리는 12인치이다. 스프레이화 자동 분무기를 사용하여 패널을 분무한다.

스프레이 혼합물을 압축 이산화탄소 함량이 30중량%이며 주위 온도 25.8°C 및 압력 900psi에서 분무시킨다. 이 온도에서, 압축된 이산화탄소의 증기 압력은 947psi이고 평형 기체 밀도는 0.25g/cc이고 평형 액체 밀도는 0.69g/cc이다. 따라서, 분무 혼합물은 압축 이산화탄소 기체와 혼합된 피복물 제형을 함유하며, 이것은 완벽하게 용해된다.

분무기는 쌍곡선 유형이며 매우 커다란 각도로 오리피스에서 유지되는 의장된 편평한 스프레이팬이다. 팬 넓이는 약 11 내지 12인치이다. 약 2시간 기다린 후, 피복물을 1시 30분 동안 분무시키고 이것은 하기 특성을 갖는다:

피복물 두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
0.7mil	71%	65%	28%
1.0mil	85%	70%	37%
1.2mil	83%	70%	34%
1.5mil	91%	80%	46%

피복물은 유연하고, 광택성이며, 우수한 외양을 갖는다. 이들은 헤이즈(haze) 또는 버블을 함유하지 않는다.

피복물을 분무한 후 오래지 않아서, 피복물 제형의 정도를 측정하고 촉매를 가할 경우, 중합체 시스템의 분자량을 증가시키는 촉매화된 가교-결합 반응(이것은 스프레이를 약화시킨다)으로 인해 점도가 1080센티포이즈에서 1800센티포이즈로 증가함을 발견한다. 그 다음 피복물을 아세톤으로 희석시켜 점도를 500센티포이즈로 하고 850psi에서 계속 분무시킨다.

하기 특성을 갖는 피복물을 분무시킨다:

피복물 두께	20-도 광택도	MDEC DOI	ATI DOI
0.6mil	60%	-	-
1.0mil	80%	70%	36%
1.0mil	87%	70%	37%
1.5mil	90%	80%	45%

피복물은 유연하고, 광택성이며, 우수한 외양을 갖는다. 이들은 헤이즈 또는 버블을 함유하지 않는다. 바로 후에, 촉매화 반응으로 인해 피복물 제형의 분자량이 연속적으로 증가함으로써 의장된 분무기를 약화시키고 마침내 스프레이 오리피스로부터 확장된 액체-필름으로부터 발생하는 원자화로 인해 각 물고기 꼬리 스프레이 유형으로 전이한다.

[실시에 18]

고체 함량이 100%이고 점도가 375센티포이즈(23°C)이며 주형 금속 물품과 같이 탈금형 적용을 위해 사용되는 투명한 액체 피복물을 제공하는 피복물 제형은 액체 실리콘 중합체 폴리디메틸실록산(Specialty Systems, Rochester Hills, Michigan)이다. 중합체의 개선된 중량-평균 분자량은 약 100 내지 20000이다.

약 30% 농도에서 액체 중합체를 압축된 이산화탄소와 혼합함으로써 스프레이 혼합물을 제조한다. 스프레이 혼합물을 21°C 온도 및 825psi 압력에서 분무한다. 이것은 액체-필름형 원자화 및 스프레이 팁으로부터 12인치 거리에서 약 8인치 넓이로 균일한 각 스프레이 팬을 생성한다. 각 유형이지만, 스프레이는 상대적으로 균일한 피복물 침착을 생성하며 액체 피복물의 두께는 약 2mil이며 이것은 피복물 필름에서 버블 및 홀을 함유하지 않고 탈금형 적용에 적합하다.

그 다음 스프레이 혼합물에서 압축된 이산화탄소 농도는 21°C 온도 및 800psi 압력에서 약 40%로 증가한다. 이것은 스프레이를 각 스프레이 유형 및 의장된 쌍곡선 스프레이 유형내로 도입시킨다. 그 다음 압축된 이산화탄소 농도를 약 50%로 증가시킨다. 이것은 약 12 내지 14인치의 팬 넓이를 갖는

넓고 균일한 의장의 감압 스프레이 유형을 생성시킨다.

스프레이는 피복물 필름에서 버블 및 홀을 함유하지 않고 탈금형 적용에 적합한 1mil 미만 내지 2mil 이상의 두께를 갖는 균일하고 얇은 액체 피복물을 생성시킨다.

[실시예 19]

고형분 함량이 55.00%이고 점도가 1870 센티포이즈이며 투명한 공기 건조된 알키드-우레아 니트로셀룰로즈 락커 코팅물을 제공하는 코팅물 제형은 30% 이소프로판올 용매로 습윤시킨 고체 니트로셀룰로즈 분말을 70% 함유하는 헤르쿨레스(Hercules) 등급 R5-18-25 니트로셀룰로즈 및 25% 메틸 아밀 케톤 용매중의 비휘발성의 단쇄 코코넛 오일 알키드를 75% 함유하는 라이크홀드 백코졸<sup>™</sup> (Reichhold Beckosol<sup>™</sup>) 알키드수지 용액 C09195-02로부터 고체 중합체 및 수지 용액과 용매로서 메틸 아밀 케톤, n-부탄올 및 디옥틸프탈레이트, 및 계면활성제로서 실웨트<sup>™</sup> (SILWET<sup>™</sup>) L-7500을 다음 비율로 혼합하여 제조한다.

니트로셀룰로즈 3,825.0g 25.50%

라이크홀드 알키드 4,425.0g 29.50%

메틸 아밀 케톤 4,785.0g 31.90%

n-부탄올 1,260.0g 8.40%

디옥틸 프탈레이트 690.0g 4.60%

실웨트 L-7500 15.0g 0.10%

총계 15,000.0g 100.00%

니트로셀룰로즈 및 알키드 중합체의 분자량은 다음과 같다:

니트로셀룰로즈

분자량 25,725 중량 평균 (Mw)

분자량 9,760 수 평균 (Mn)

Mw/Mn 2.64

알키드 중합체

분자량 19,040 중량 평균 (Mw)

분자량 2,050 수 평균 (Mn)

Mw/Mn 9.29

코팅물 제형은 고형분 분획 55.00%, 용매 45.00% 및 계면활성제 부획을 다음의 성분 조성으로 함유한다:

니트로셀룰로즈 2,677.5g 17.85%

라이크홀드 알키드 3,318.8g 22.12%

메틸 아밀 케톤 5,891.2g 39.28%

이소프로판올 1,147.5g 7.65%

n-부탄올 1,260.0g 8.40%

디옥틸 프탈레이트 690.0g 4.60%

실웨트 L-7500 15.0g 0.10%

총계 15,000.0g 100.00%

고형분 분획의 조성은 다음과 같다:

니트로셀룰로즈 2,677.5g 44.65%

라이크홀드 알키드 3,318.8g 55.35%

총계 5,996.3g 100.00%

용매 분획의 조성과 상대 증발 속도(부틸 아세테이트=100)는 다음과 같다:

용매	g	중량 %	RER
이소프로판올	1,147.5g	12.76%	288
n-부탄올	1,260.0g	14.02%	44
메틸 아밀 케톤	5,891.2g	65.54%	40
디옥틸 프탈레이트	690.0g	7.68%	<1
총계	8,988.7g	100.00%	

코팅물 제형의 특성은 다음과 같다:

용매 함량 443g/l

상대 증발 속도 <10(부틸 아세테이트=100)

점도 1080센티포이즈

고형분 중량 55.00%

액체 밀도 984g/l

용매 분획의 상대 증발 속도에 의한 용매 분포는 다음과 같다:

<5087%

50 내지 1000%

101 내지 2500%

>25013%

분무 혼합물을 제조하고 코팅물 제형과 바람직한 비율의 압축 이산화탄소를 혼합하여 연속적으로 분무하고, 여기에서 둘다 바람직한 분무압으로 압축된다. 오리피스 크기가 9mil이고 팬의 너비 등급이 10 내지 12인치인 팁 #04001 부착된 노드슨 모델 SCF-MI 핸드 스프레이 건(Nordson Model SCF-MI hand Spray gun)을 사용하여 분무한다.

분무 혼합물의 압축된 이산화탄소 함량은 약 28중량%이고 약 25°C의 주위 온도 및 950psi의 압력에서 분무한다. 이에 의해 기포간 가득찬 코팅물을 생성하는, 액체 필름이 긴 좁은 어미상(fashtail) 분무제가 생성된다. 이어서 코팅물 조성물을 메틸 아밀 케톤을 사용하여 1000센티포이즈의 점도로 희석시켜도 여전히 어미상 액체 필름 분무제가 생성되고, 이는 이산화탄소 농도 증가에 변화를 주지 않는다. 코팅물 조성물을 아세톤을 사용하여 500센티포이즈의 점도로 희석시키면, 처음에는 이산화탄소 농도가 36%이고, 이어서 농도가 더욱 높아진다. 이에 기인하여 어미상 액체 필름 분무제로부터 우모상 분무제로 전이될 수 없다. 산포가 불량하므로 코팅물을 계속해서 기포로 가득차 있다. 교란 촉진제를 포함하여 분무 혼합물의 가열, 압력 저하 및 상이한 분무 노출의 사용에 의해 기포로 가득찬 코팅물을 전이시키거나 제공할 수 없게 된다. 이는 코팅물 조성물의 수 평균 분자량이 임계압 이하로 압축된 이산화탄소를 사용하는 분무에 너무 높다는 것을 시사한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

밀폐 시스템중에 a) 수 평균 분자량(Mn)이 약 5,000 미만인 하나 이상의 중합체성 액체 화합물의 제1셋트를 함유하는 조성물; 및 b) (a)에 가하는 경우 혼합물의 점도를 그들을 수송하기에 적합한 점이 되게 하기에 충분한 양 이상의 하나 이상의 아임계 압축 유체(여기서, 아임계 압축 유체는 0°C 및 1기압의 표준 조건(STP)에서 가스이다)를 포함하는 액체 혼합물을 형성시킴을 특징으로 하여, 하나 이상의 중합체성 액체 화합물을 함유하는 조성물의 점도를 저하시켜 그들을 수송 가능하게 하는 방법.

### 청구항 2

a) 밀폐 시스템중에 i) 수 평균 분자량(Mn)이 약 5,000 미만인 하나 이상의 중합체성 액체 화합물의 제1셋트; 및 ii) (i)에 가하는 경우 혼합물의 점도를 그들을 수송하기에 적합한 점이 되게 하기에 충분한 양 이상의 하나 이상의 아임계 압축 유체(여기서, 아임계 압축 유체는 0°C 및 1기압의 표준 조건(STP)에서 가스이다)를 포함하는 액체 혼합물을 형성시키고; b) 생성된 액체 혼합물을 기질 위에 분무하여 그 위에 실질적으로 피복 제제의 조성물을 함유하는 액체 피복물을 형성시킴을 특징으로 하여, 기질위에 피복물을 액체 분무 적용하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1셋트의 하나 이상의 중합체성 화합물의 수 평균 분자량(Mn)이 약 3,500 미만인 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 중합체성 화합물의 제2셋트가 조성물중에 함유되고 조성물 중의 제1 및 제2셋트의 중합체성 화합물 75중량% 이상의 중량 평균 분자량이 제1셋트의 하나 이상의

중합체성 액체 화합물과 제2셋트의 하나 이상의 중합체성 화합물의 합한 중량을 기준으로 하여 약 20,000 미만인 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물(a)가 형성된 액체 혼합물중의 약 10중량% 이상의 아임계 압축 유체의 하나 이상의 아임계 압축 유체와 가용성인 방법.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, (a)와 (b)의 혼합물의 정도가 약 150cps 미만인 방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 액상 혼합물에 하나 이상의 활성 용매(c)를 가하는 단계를 추가로 포함하는 방법(여기서, 하나 이상의 중합체성 화합물(a)는 적어도 부분적으로 가용성이고 아임계 압축 유체(b)와 적어도 부분적으로 비혼화성이며, 용매는 (a)와 (b)의 정도를 약 150cps 이상 약 4,000cps 이하가 되게 하는 양으로 존재한다.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 아임계 압축 유체가 이산화탄소를 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, (a), (b) 및 (c)의 혼합물의 정도가 약 150cps 미만인 방법.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 액체 혼합물이 아임계 압축 유체의 액체 밀도에 대한 가스의 밀도의 비가 약 0.1 이상이 되게 하는 온도에서 형성되는 방법.

#### 청구항 11

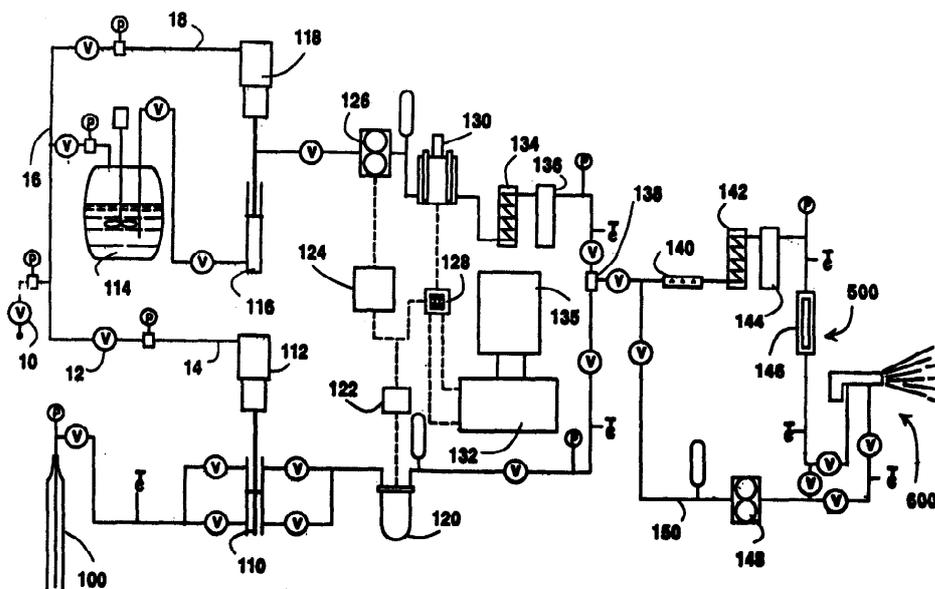
제1항 또는 제2항에 있어서, 액체 혼합물이 압력이 아임계 압축 유체의 임계 압력 이상인 경우 아임계 압축 유체의 액체 밀도에 대한 가스 밀도의 비가 약 0.8 미만이 되게 하는 온도에서 형성되는 방법.

#### 청구항 12

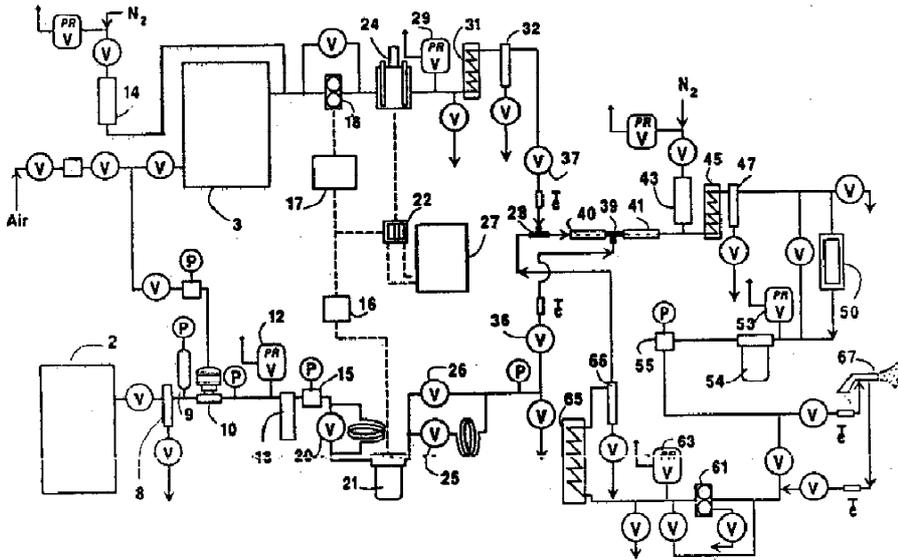
제1항 또는 제2항에 있어서, 액체 혼합물이 온도가 아임계 압축 유체의 임계 온도 이상인 경우에 아임계 압축 유체의 순수 임계 압력의 약 95% 미만인 압력에서 형성되는 방법.

### 도면

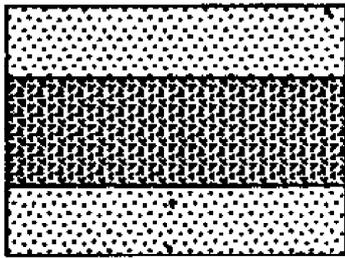
#### 도면1



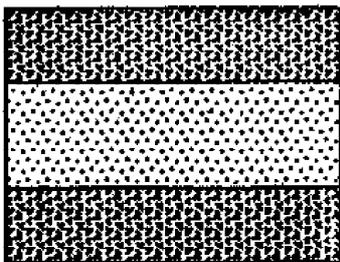
도면2



도면3



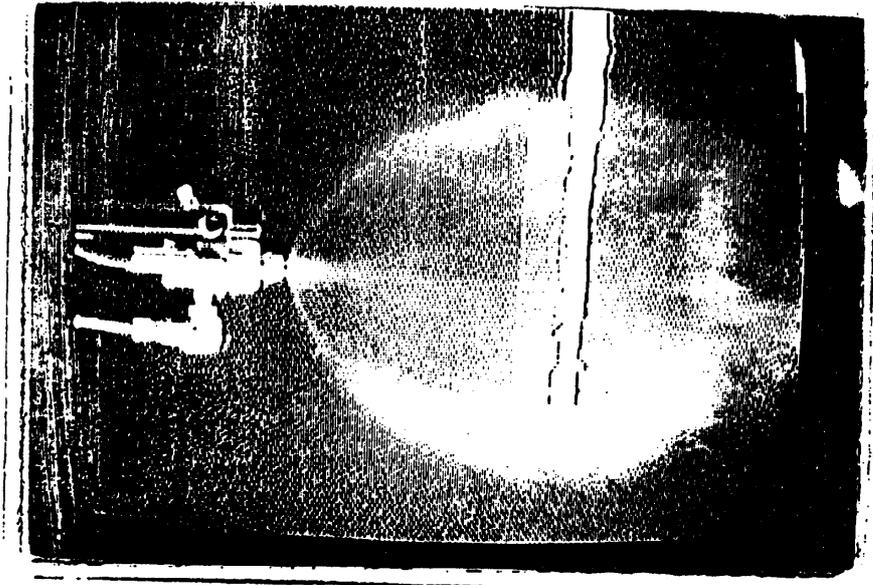
도면4



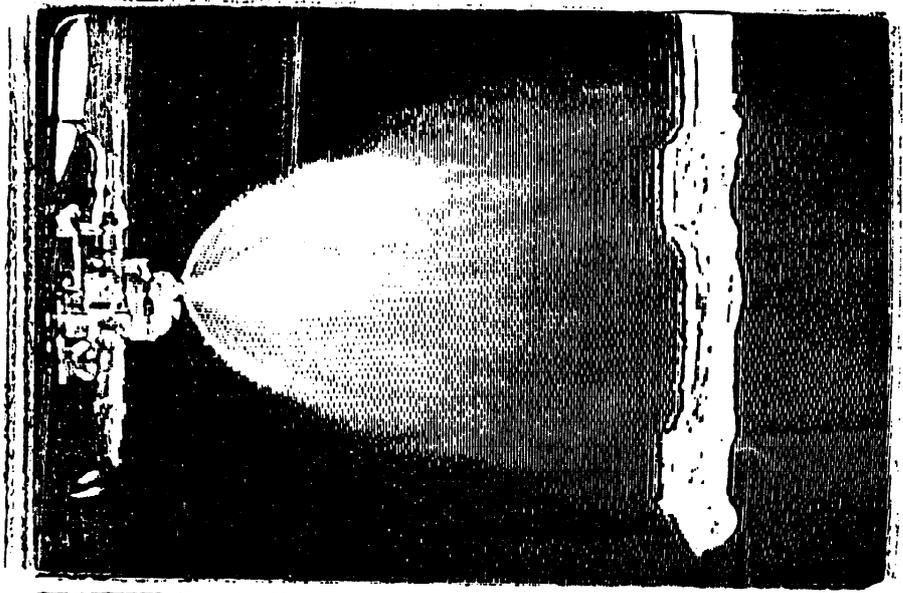
도면5a



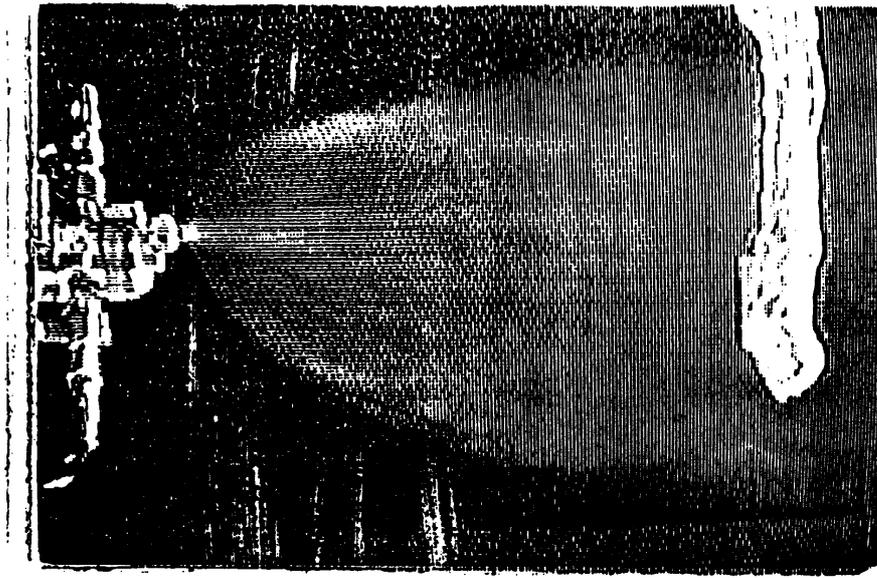
도면5b



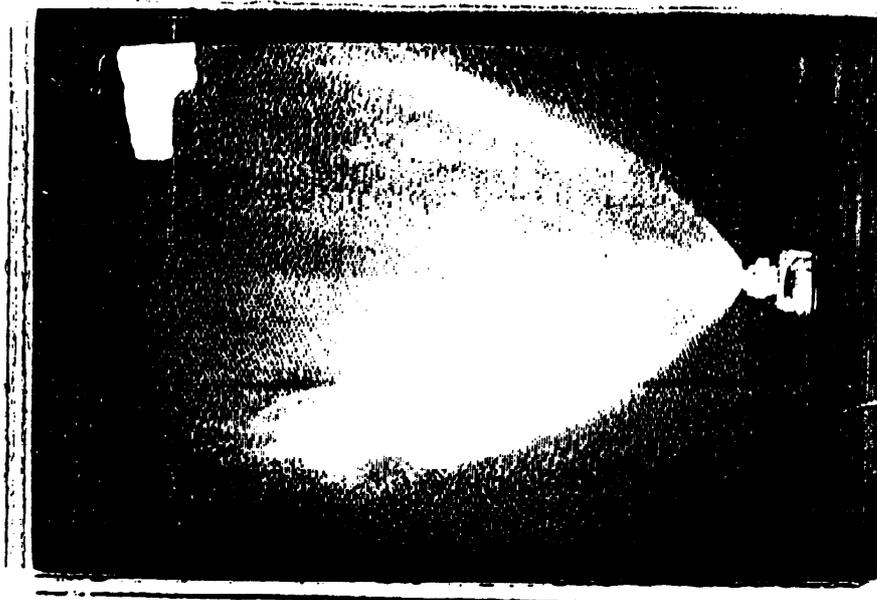
도면5c



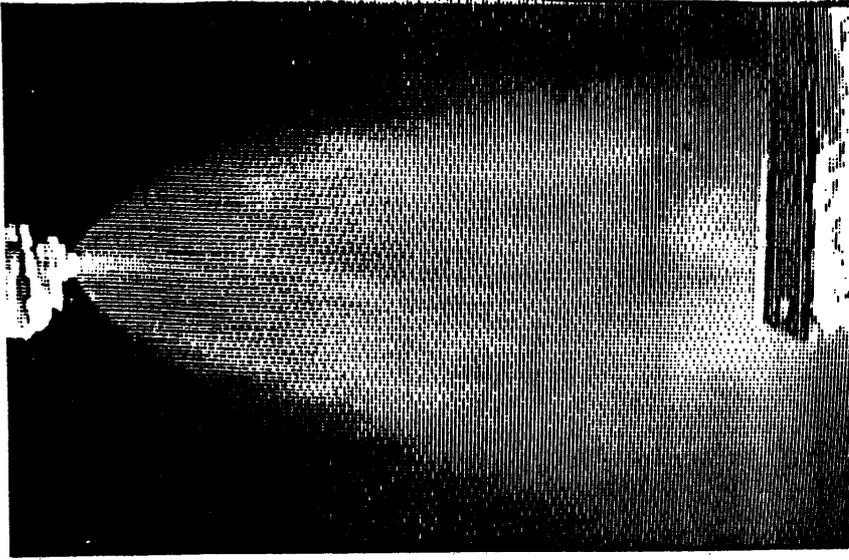
도면5d



도면5e



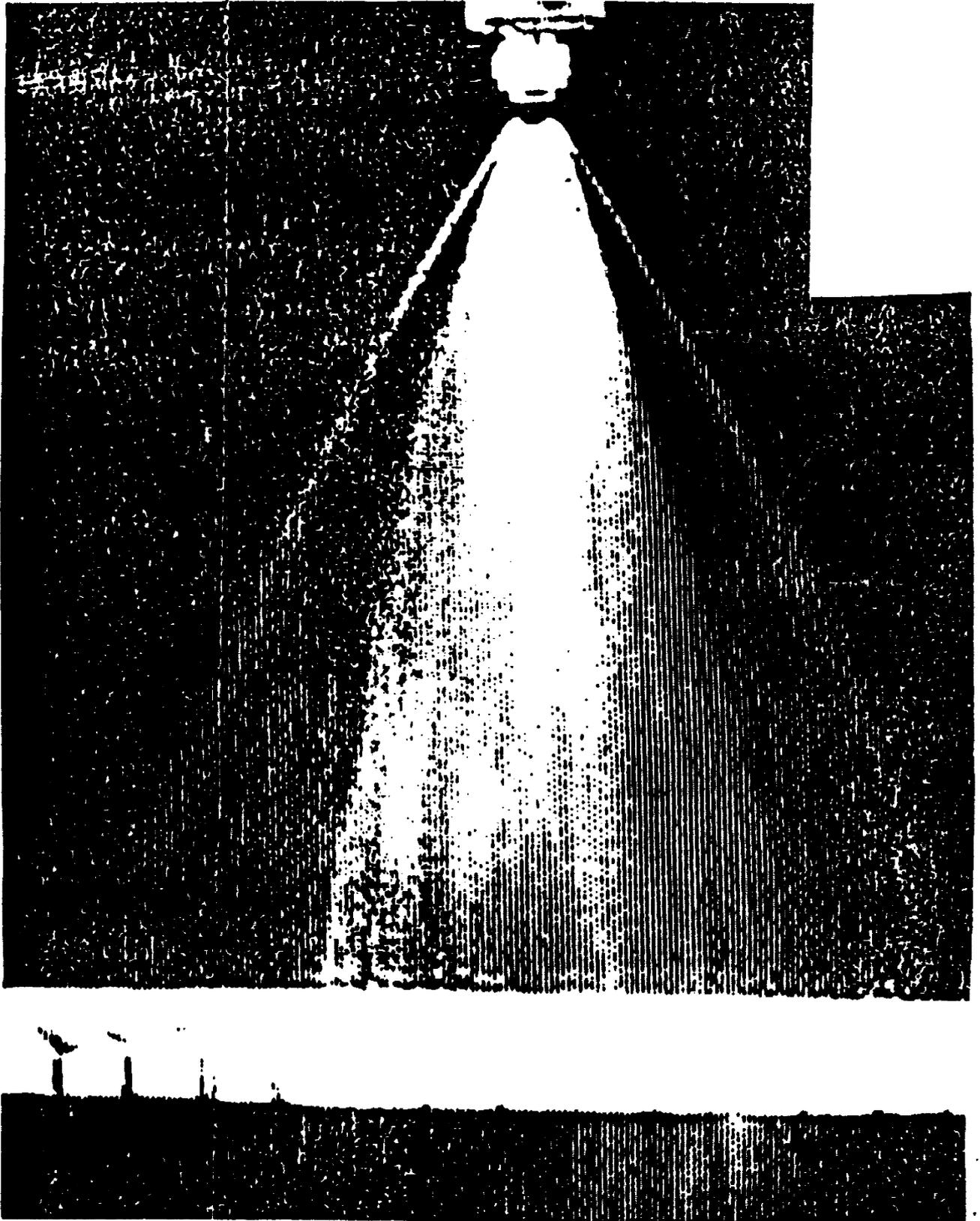
도면5f



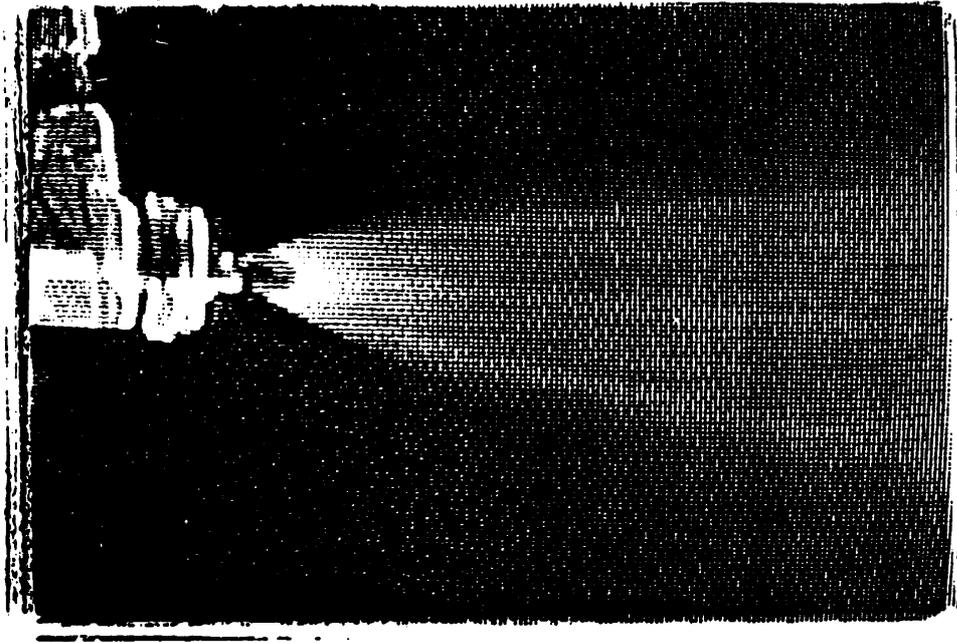
도면6a



도면6b



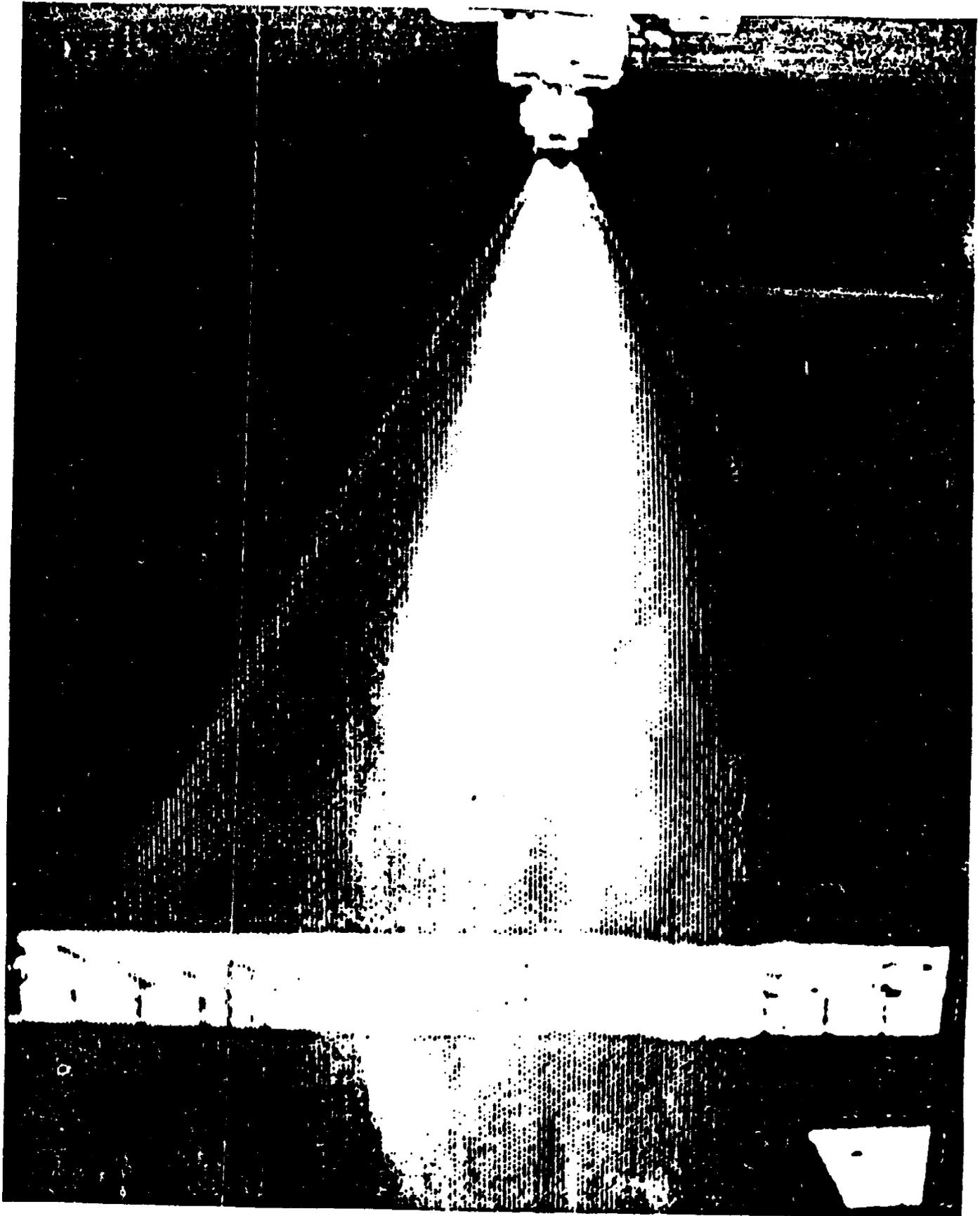
도면6c



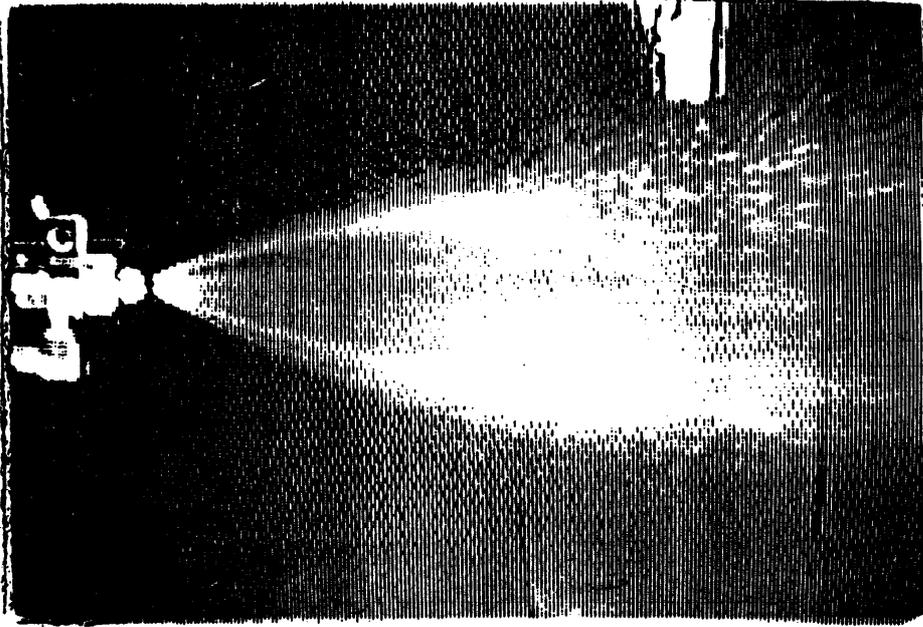
도면6d



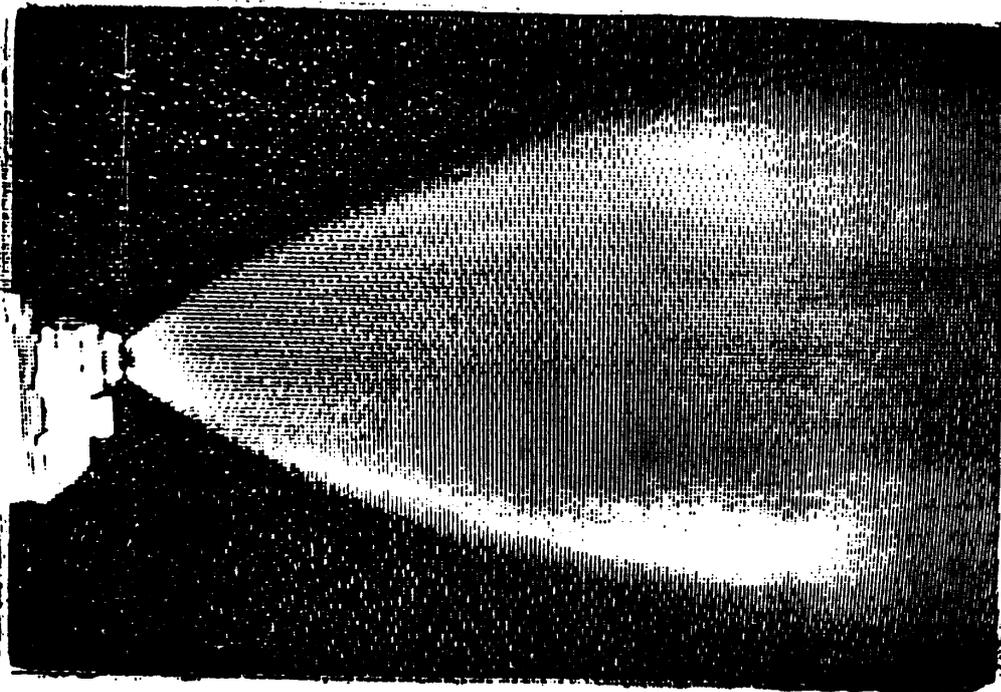
도면6e



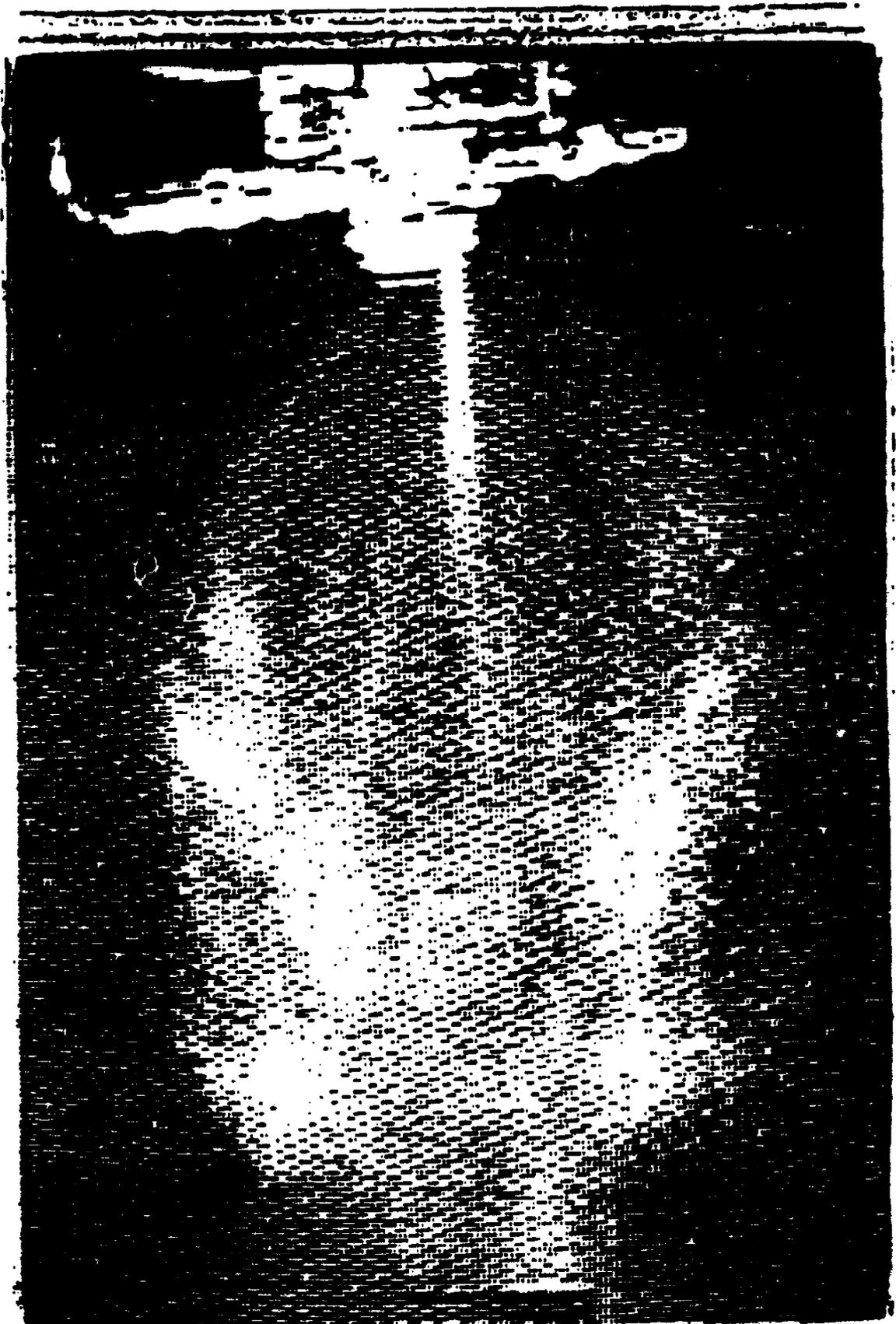
도면6f



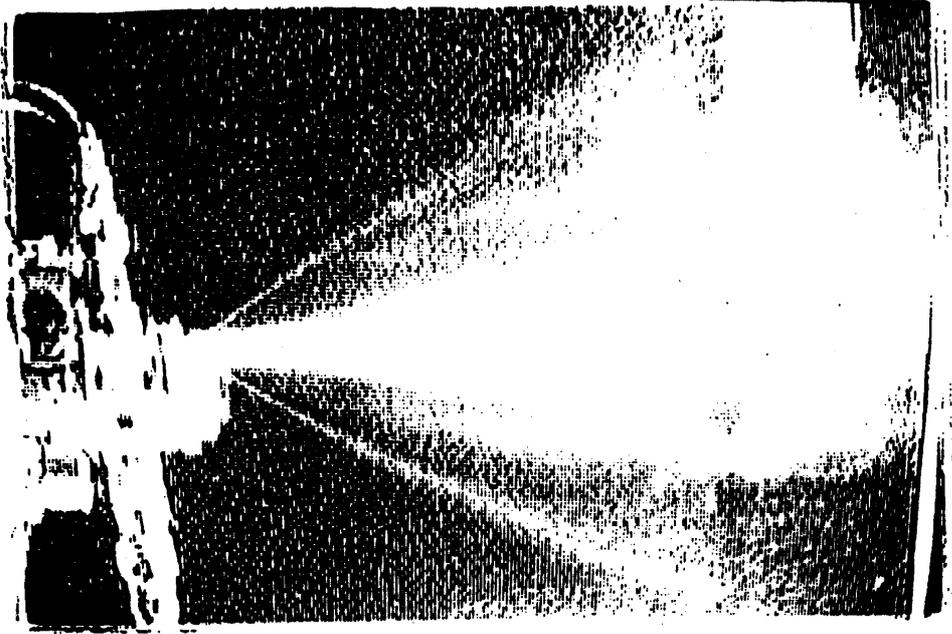
도면6g



도면7a

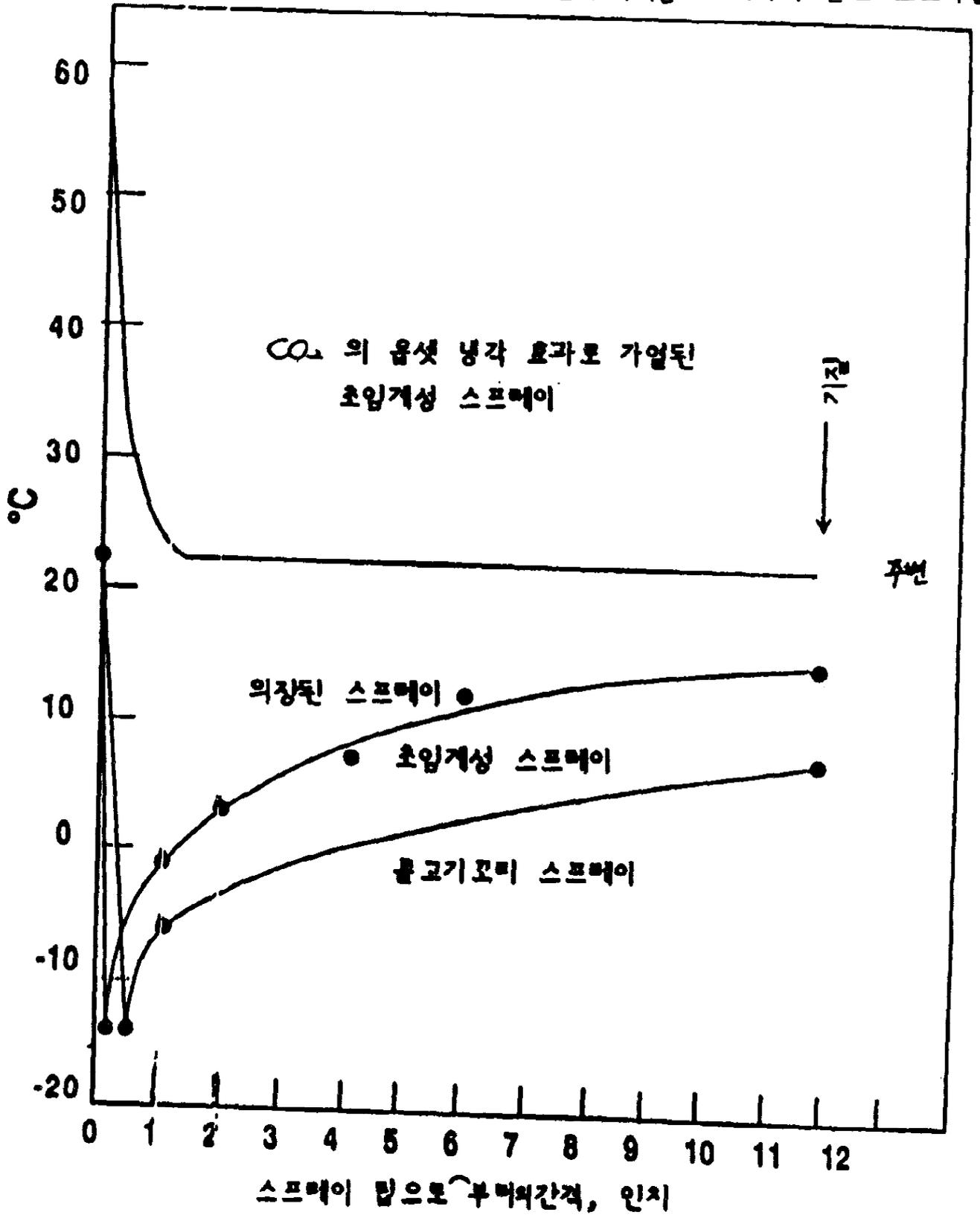


도면7b



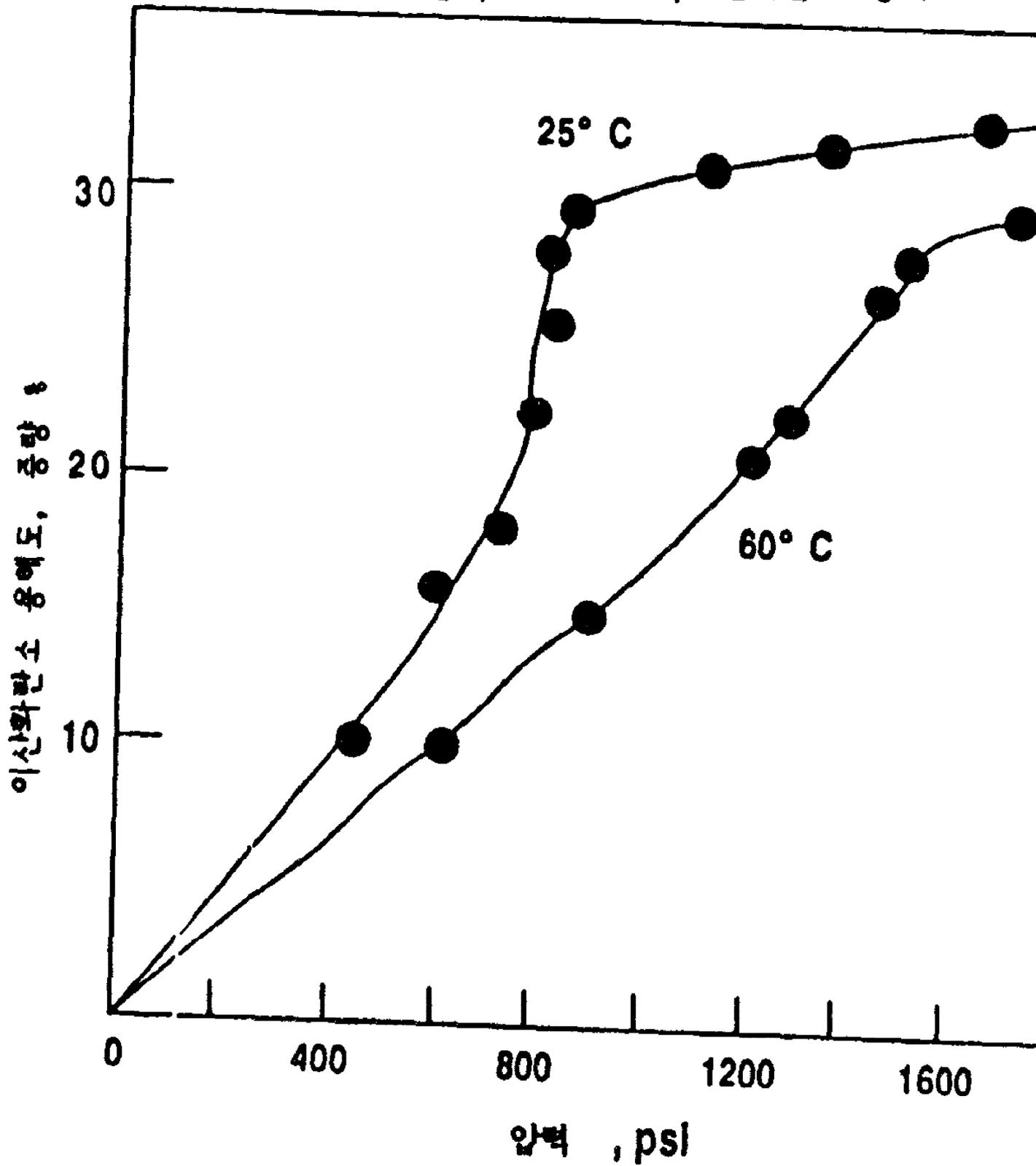
도면8

스프레이 팁으로부터 거리와 함수에 대한 스프레이의 온도 프로파일



도면9

일정한 온도에서 압력의 함수로서 이산화탄소 용해도



도면 10

