

연속 제조하는 전형적인 예로서는 폴리아세탈 수지의 제조를 들 수 있다. 3불화붕소, 5불화인, 4염화주석 및 과염소산 또는 그의 염이나 착염과 같은 양이온성 활성 중합촉매를 사용하여, 트리옥산을 산화에 탈렌등이나 환상 포르말등과 같은 환상 에테르와 단중합시킴으로써 폴리아세탈 수지를 제조하는 방법은 이미 잘 알려져 있고 공업적으로 실시되고 있다. 이와 같은 중합 또는 공중합반응에 있어서는 상기한 바와 같이 액상 단량체가 중·합반응이 진행함에 따라 단량체의 액체상태로부터 짧은 기간의 슬러리 상태를 거쳐 중합체의 고체상태로 되는 소위 상변화를 받는다. 더우기 희석제가 거의 존재하지 않는 소위 불록 중합 반응에 있어서는 반응속도가 대단히 높고, 따라서 상변화가 급격하고 극적이기 때문에 용이하게 제어를 행할 수 없다. 예컨대 만일 이와 같은 중합 또는 공중합반응이 정상(靜常)상태에서 수행되는 경우에는 큰 덩어리의 강인한 생성물이 단기간내에 또는 거의 순간적으로 얻어져서 후차적인 분쇄, 세정 및 정제단계에서의 취급이 대단히 어렵게 되는 결과가 초래되며, 중합열의 내측적은 온도제어를 거의 불가능하게 하여 중합체의 질을 열화시키고 중합전환율을 감소시킨다. 이와 같은 상황에서, 상기의 특수한 반응양상을 감안하여 큰 덩어리상의 중합 생성물의 생성을 방지함으로써 비교적 질이 안정된 미세과립의 중합체 생성물을 높은 효율로 제조하는 방법으로서 여러가지 발명이 제안되고 이루어져 왔다. 이와 같은 제안에 공통되는 기본생각은 교반용의 두 평행축을 갖는 구조의 압출기형 중합반응기를 이용하는 것이다.

폴리아세탈 수지의 제조를 위하여 두 평행축을 갖는 구조의 압출기형 반응기 사용안에 대하여 살펴보면, 이것은 특허공개공보 No.629/'72와 42145/'72의 2축 스크류형의 압출기 사용에 근거하는 발명과 그 다음에, 특허공개공보 No.84890/'76에 나타난, 스크류와 타원판상 패들을 조합 구성시킨 2축 혼합기를 이용하는 또 다른 발명에 그 동기를 가지며, 상기 발명에서는 패들형상이 여러가지로 교묘하게 수정되고 개선되어왔으며, 그 증거로서는 특허공개공보 No.86794/'78, 38313/'81 또는 32619-21/'83에 연이어 개시된 제안을 들 수 있다. 두 평행축이 동일방향으로 회전하는 형과 이들 축이 서로 상대하여 회전하는(다른 방향 회전)형이 사용될 수 있다. 이들 두 형은 유사한 기능을 가지나, 전자는 자체-세정성이 우수하다는 특징이 있는 반면, 후자에 대하여는 특허공개공보 No.40520/'82에 나타나 있는 바와 같이 전단력이 상변화에 대응하여 원하는 방향으로 전개된다는 진보성이 제안되었다. 현재 대부분의 폴리아세탈 수지의 공업적 제조는 이와같은 발명에 근거하는 제조방법에 의하여 수행된다.

본 발명이 해결하고자 하는 문제점은 다음과 같다.

근래에 폴리아세탈 수지의 수요가 증가되고 있고, 특히 가열하의 안정성이 관련되는 수지의 질이 높을 것이 요구되고 있다. 이와 같은 이유로, 현재의 제조상태는 충분히 만족스러운 것은 아니다. 따라서 단위장치에 대한 중합체 수율 또는 중합전환율 상승을 실현시키고자 하는 노력과, 더 나아가서 안정화 처리의 효율을 증가시킴으로써 수정과 개선을 이루는 것이 요구되고 있다. 상기한 발명에서의 제안을 기본으로 하는 평행하는 2축 회전 교반형의 반응기를 사용하여, 회전축에 위치한 패들형상에 대한 여러가지 교묘한 설계와 또한 그들의 배치를 응용함으로써 폴리아세탈 수지를 제조하는 경우에는 확실히 실험실에서 사용하는 것과 같은 소규모 장치에서 높은 전환율로 비교적 미세 과립 중합체가 얻어진다. 그러나 장치의 규모를 증가시킴으로써 만족스러운 결과와 향상 얻어지는 것은 아니다. 미세과립이 아닌 새끼손가락과 같거나 보다 큰 크기를 갖는 조대(粗大)과립이라고 불릴 정도의 큰 입자 크기를 갖는 중합체의 수율은 증가하고, 장치 내벽 표면에 축적되는 중합체 스케일층의 두께가 증가하며; 그 결과 중합전환율이 감소하고 열전달 효율의 감소에 따르는 중합체질의 열화는 어느 정도 불가피하다는 상태가 전개된다.

특히 트리옥산의 과상(공)중합을 대단히 높은 반응 속도에서 수행하고, 형성된 중합체가 원료 단량체에 불용성이며; 따라서, 중합이 진행함에 따라 슬러리로부터 고체상태로의 급격한 변화가 일어나며, 그 결과 형성된 중합체 입자는 큰 덩어리를 이루게 되며; 그에 따라 반응열의 내적축적에 기인하여 중합체의 실질적인 온도가 상승하게 되어 중합체의 분해가 야기되며, 따라서 질이 저하하게 되는 것이다. 중합단계에서 중합체가 미세하게 분쇄되면 중합반응의 열축적을 피하게 됨에 따라 이와 같은 분해는 저지되며; 그 결과중합수율이 상승되고; 중합도의 하강이 적게 되고 공중합체내 불안정한 부분의 생성율이 적게 되며; 이와같은 이유로 후차적-단계가 다수 생략되고 양질의 트리옥산(공)중합체의 연속적 제조가 이루어진다. 그러나 상기의 발명은 여러가지 단점을 갖는다.

동일방향으로 회전하는 두 평행축을 갖는 형에 있어서는 패들사이의 니핑-인(nipping-in) 현상이 일어나서 미세 과립화상의 효과가 불충분하게 되고 반응시약의 혼합이 불충분하게 되며, 그외에도 큰 동력을 사용할 필요가 있게 된다.

렌즈형 패들이나, 상이한 방향으로 회전할 수 있는 축을 갖는, 현재까지 사용되어온 의-삼각형(pseudo-triangular) 패들을 사용하는 형에 있어서는 상기한 난점을 제거할 수 있으나, 이것은 패들사이의 거리가 최소인 경우에만 순간적으로 가능한 것이며, 다른 때는 큰 여유를 갖고 회전하고, 따라서 중합체가환을 형성하여 큰 덩어리를 만드는 많은 기회가 존재한다.

또한 스케일이 배럴의 내벽 표면에 축적되는 경향의 문제점이 있었다. 이와 같은 난점을 제거하기 위하여 이들의 팁(tip)에 예리한 스크레이퍼를 갖는 패들을 마련하고, 회전을 동일방향으로 한 것이 제안되었으며(특허공개공보 No.38313/'81 및 3262/'83); 이와 같은 형에 있어서는 패들 팁과 내측벽 사이에 설정된 간극을 극복하는 스크레이핑은 불가능하였다. 그 이유는 큰 용량의 반응장치에 있어서는 이와 같은 간극을 기계가공 방법으로 예정된 값까지 감소시키기 불가능한 때문이며, 또는 패들과 내측벽 및 짝지는 두 패들이 서로 접촉되는 때문이다. 따라서 이와 같은 패들은 스케일 제거수단으로서 불만스러운 뿐만 아니라, 다른유효수단도 사용할 수 없었다.

상기의 문제점을 해결하려는 방안을 설명하면 다음과 같다.

본 발명자들은 중합단계에 있어서 중합체의 미세분말화, 특히 패들의 형상에 대하여 연구한 결과 본 발명을 이루게 되었다.

따라서 본 발명의 목적은, 상호 평행한 두 회전축과, 각개 회전축상에 위치한 다수의 패들과 각쌍의 패들이 회전함으로써 생기는 원주에 따르는 내벽 표면을 갖고 두 회전축과 공축의 2-원(圓) 형상인 단면을

맞는 배열로 구성되는 연속 교반-혼합장치를 사용하여 트리옥산의 중합체나 공중합체를 연속적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 상기 장치에는 배열 외주변상에 온도제어용 재킷이 마련되어 있고; 이 장치에서는 트리옥산, 촉매, 경우에 따르는 기타 공중합성 공단량체 및 첨가제와의 원료 혼합물을, 상기 회전축을 상호 상이한 방향으로 회전시킴으로써 교반하면서, 장치 일단에 있는 원료 공급구를 통하여 연속 공급하고, 미세 과립상태로 형성된 중합체나 공중합체를 장치 타단에 마련된 배출구를 통하여 취출하여, 중합 또는 공중합 반응이 수행되는 바, 이 방법의 특징은 서로 대항하는 패들의 조(組)가 상이한 방향으로 회전할 때 패들 각조 사이의 간극이 배열 내경의 3/100이하로 좁게 유지되어야 한다는 요건을 충족시키는 단면형상을 하는 1조 또는 2조 이상의 패들이 각개 샤프트상에 인접하여 위치하고, 상이한 방향으로의 회전은 상기 패들 회전축으로부터의 최원방부분과 배열의 내벽표면과 사이의 간극이 배열 내경의 3/100이하로 좁게 유지되도록 조정된다는 것이다.

이하에 본 발명 방법 수행에 사용되는 반응장치, 특히 본 발명의 특징인 패들을 첨부도면에 따라 상세히 기술하고자 한다;

제1도는 본 발명 방법을 수행함에 사용되는 반응장치의 개략 평면도로서 파선은 축과 패들의 위치를 나타내는 것이다. 이 반응장치에서 두 회전축(2), (2')는 서로 중첩하는 2-원 형상의 단면을 갖는 배열(1) 내에 서로 평행하게 위치되어 있고, 이를 두 회전축상에는 다수의 패들(3)이 위치되어 있다.

제2도는 상대 패들(3)의 1조가 상이한 방향으로 회전할 때 각개 패들의 위치변화를 (1), (2) 및 (3)으로 나타낸, 축방향에 대하여 직각으로 취한 개략 단면도이다.

제3도(1)과 (2)는 본발명 요건을 만족시키는 패들의 단면형상 구조를 나타내는 것이다,

이와 같이 본 발명에 따라 사용되는 패들의 특징은, 제2도에 도시된 바와 같이 의-원 또는 의-타원 형상의 단면을 갖는 패들이 배열(1)의 원형 내벽표면의 축중심으로부터 편심된 위치에 위치하며, 이 장치는 배열(1)의 내벽표면과 패들(3)의 회전축으로부터 최원방의 부분과의 사이에 실질적으로 일정한 간극 t 가 유지되도록, 또한, 서로 상면하는 패들이 그들 사이에 실질적으로 일정한 좁은 간극 t' 가 유지되게 하면서 상이한 방향으로 회전할 수 있도록 설계되어 있다는 것이다. 이와 같은 요건을 만족시키는 패들 형상의 특수예가 제3도(1)과 (2)에 따라 설명되어 있다.

축(2)의 축중심 0로부터 패들(3)의 최원방부까지의 거리를 a , 축중심 0로부터 패들(3)의 최근방까지의 거리를 b , 배열(1)과 패들(3)의 최원방부 사이의 간극을 t , 패들(3)들 사이의 간극을 t' , 배열(1)의 내측반경을 r , 축중심 0, 0'사이의 거리를 c 라고 가정한다면; $a=r-t$ 이고 $b=c-a-t'$ 이다.

설계기준은 편의상 $t=t'$ 이고, $t=t'$, $b=c-r$ 로 한다.

선 0-0'와 직각으로 교차하며 축중심 0를 통과하는 직선을 긋고 점 C와D는 $d = \frac{a+b}{2} = \overline{CO} = \overline{DO}$ 로 정의되도록 결정한다.

다음에 $CD(=a+b)$ 를 장경으로 하고 $2 \times \overline{OB}(=2b)$ 를 단경으로 하여 반-타원을 그린다. 그 다음 축중심 0를 통과하는 선에 따라 상기 반-타원상의 임의의 점 E로부터 $\overline{EF} = a+b$ 의 거리에 점 F를 잡는다. 그러면 다른 반 \widehat{CAD} 의 형상은 점 F의 궤적을 그림으로써 형성될 것이다. 이와 같은 방법으로 패들 단면 CADB의 형상을 결정한다. 이 형상은 선 AB에 대하여 대칭적이며, 상대 패들 사이의 간극은 두 축이 상이한 방향으로 회전할 때 실질적으로 인정한 좁은 값 $t'=t$ 에 항상 유지될 수 있다.

본 발명의 패들 형상은 물론 상기한 구조예에 한정되지 않고 $t \neq t'$ 이거나 \widehat{CBD} 가 정확히 반-타원이 아닌 형상도 역시 포함된다.

본 발명에 따르면 상대 패들 사이의 간극이 항상 정확히 일정한 것은 아니며, 본 발명의 목적은, 간극이 배열 내경의 3/100보다 적게 유지되면, 항상 수행될 것이며, 제3도의 패들 단면형상으로부터의 이탈은 상기 범위내에서 허용된다. 여하간 필수요건은 상대 패들사이의 간극과 패들의 최원방부와 배열의 내벽사이와의 간극을 배열내경의 3/100범위내에 유지하면서 두 축을 서로 상이한 방향으로 회전시킨다는 것과, 상기간극들은 장치가 몇배로 확대되더라도 10mm를 초과하지 않는 것이 바람직하다는 것이다. 간극의 바람직한 크기는 배열내경의 2/100이하이고 5mm이하이다.

패들의 측면과 이에 인접하여 대항하는 다른 패들의 측면 사이의 간극도 역시 배열내경의 3/100이하 및 10mm이하이거나, 또는 바람직하게는 배열내경의 2/100이하 및 5mm이하이어야 한다.

상기와 같은 패들의 단면형상은 기본적으로 만족스러우나, 그 표면의 일부나 전체를 톱니모양, 또는 기어톱니 또는 파형을 갖도록 형성시키는 것도 역시 중합체의 미세 과립화에 유효하다.

또한 패들 배열을, 임의로 조합된 인접 패들의 장경으로 이루어진 180° , 90° , 45° 또는 -45° 등의 각도를 갖도록 할 수도 있다. 이웃하는 패들에 의하여 이루어지는 각도를 적당히 선택함으로써 내용물을 조정하거나 정제되게 남기는 적당한 효과를 얻을 수 있고, 그에 의하여 각 부분의 충전속도를 조절함으로써 미세 과립화를 더욱 수행할 수 있다.

본 발명 장치를 설계할 때에 더욱 주목할 조건은 배열내경($2r$)에 상대적인 축사이 거리(c)를 어떻게 조정할 것인가 하는 것이며, 이것은 축간거리(c)가 $1.3r \leq c \leq 1.8r$ 범위에 조정되는 것이 바람직하다는 것이다.

반응을 반응장치의 축이 수평에 대하여 10° 또는 그 이상으로 경사지는 구배를 갖도록 된 본 반응장치의 설계 상태대로 수행하면, 이것은 원료 장입으로부터 중합체 배출까지의 생성물 유동의 파동현상을 방지함에 유효하여, 조작을 안정화시키고 중합체의 질을 균일화하는데 유리하다.

본 발명 방법을 수행함에 있어서는, 트리옥산, 촉매, 필요에 따른 공단량체와 첨가제 등의 원료 혼합물을 연속 공급하고, 회전축은 정부에서 내향 회전되도록 서로 상이한 방향으로 회전시키며, 한편 반응온도는 배럴 외측에 마련된 재킷에 의하여, 또는 회전축에 약간의 가열매체를 통과시킴으로써 조절하고, 이로써 트리옥산의 중합이나 공중합을 연속적으로 수행한다.

공중합의 경우에는, 에틸렌 옥시드, (1,3-디옥솔란, 디옥세판, 1,4-부탄디올포르말 및 기타 환상 에테르나 환상 포르말과 같은, 트리옥산의 공중합에 이용되는 잘 공지된 공단량체를 이용할 수 있다.

중합촉매로서는 트리옥산의 중합이나 공중합에 사용되는 잘 공지된 양이온성 중합촉매를 사용할 수 있고, 바람직하다고 거론되는 것에는 3불화붕소, 3불화붕소와 에테르와의 배위화합물, 트리플루오로메탄술폰산등이 포함된다.

그 외에도 기타 적당한 분자량 조정제와 기타 첨가물의 첨가도 가능하다.

반응장치 재킷내의 가열매체 온도는 60-120°C, 바람직하게는 60-110°C 범위에 있어야 한다. 내부온도를 장치의 모든 각개 부분에서 가열 조건에 상응하게 최적치에 유지하기 위하여는 재킷온도를 국부적으로 변화시키는 것도 역시 가능하고 바람직하다.

본 발명에 따르면, 반응의 실제온도를 현재까지 기술한 본 발명의 효과에 기준하여 원하는 수준에 조절하는 것이 가능하게 되었으며, 수율과 질 모두가 종래 방법보다 개선되었음이 확인되었다.

본 발명의 효과를 기술하면 다음과 같다.

본 발명의 각개 상대 패들쌍은 그들 사이에 적은 간극을 항상 유지하고 상이한 방향으로 회전하며, 따라서 정부에서 내향 회전하고, 더우기 패들과 내측벽 표면사이에서 적은 간극이 유지되면서 회전되게 설계되어있으며; 이와 같은 이유로 중합이 진행될때 원료 혼합물이 슬러리 상태로 있는 단계에서 이들 패들에 의하여 처리되는 방법으로 패들을 배열함으로써 중합체를 덩어리로 형성하기는 거의 불가능하다. 이것은 큰 덩어리의 중합체를 분쇄하기 때문에 이와 같은 조작은 별로 필요치 않다.

본 발명의 패들도 역시 배럴의 내측벽 표면상에 침착하는 중합체 크기를 감소시키며, 이에 의하여 자체 세정성을 개선시키게 된다. 그 이유는 본발명 패들의 단면형상이 큰 곡율을 가지며; 따라서 패들과 배럴사이의 간극에서의 패들과 중합체의 접촉면적이 크고, 이에 따라 패들과 중합체 사이의 접촉내성이 크며, 그결과 내측벽 표면상에 고착되는 스케일은 패들과 배럴 사이에 끼인 중합체를 통하여 벗겨지기 때문이다. 이와 같은 중합체 스케일 침착 방지효과는 중합반응이 신속하고 반응열의 제거가 곤란한, 상기 중합반응계와 같은 과상 중합이 수반되는 계에서 대단히 중요하다. 그 이유는 이와 같은 효과는 열전달 효과가 증진됨에 따라 중합체로부터의 열제거를 증진시킴으로써 분해를 방지하고 이에 따라 생성물 질을 높일 뿐만 아니라, 중합속도를 증가시키게 되는 때문이다.

상기한 바와 같이, 본 발명에 따라 사용되는 반응장치는, 첫째, 중합단계에서의 중합체의 응집과 이를 중합체의 미세과립화에 의하여 입자내 중합열의 축적을 방지하고, 둘째로 내측벽 표면상의 중합체 스케일의 축적을 방지함으로써 반응계 전체의 열제거 효율을 증진시키며, 이에 의하여 실질적인 중합체 온도를 제어함에 기여하고; 결과적으로 중합체 분해가 방지되어 중합체 수율과 중합도를 높이는 이점을 얻게 되며, 공중합에 있어서는 불안정한 부분의 비율이 감소되어 후차적인 안정화 단계에서의 부담을 경감시키는 등; 이와같은 방법으로 질의 증진에 있어서 많은 효과를 얻게 된다.

본 발명의 바람직한 구체에는 다음과 같다.

이하에 본 발명을 구체예와 연관하여 설명할 것이나 본 발명이 이 구체예에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

제3(2)도에서 숫자로 표시한 크기가 a=73.5mm, b=49.5mm, d=61.5mm인 단면형상의 패들을 갖는 반응장치를 사용하여 트리옥산의 연속중합을 수행하였다. 이 장치의 배럴길이는 150mm이고 내경은 150mm이며 두 샤프트의 각각에는 38개의 패들이 위치되어 있다. 본 발명에 따라 사용되는 편심 디스크형 패들은 원료 공급구측으로부터 세어서 18번째와 28번째 패들 사이에 배열되어 있고, 인접 패들은 회전방향으로 모두 90° 변위되어 있다. 다른 장소에서는 렌즈형 패들을 사용하고, 전진 및 역진기구를 갖는 패들은 적당한 위치에 삼입 위치시킨다. 이들 패들은 배럴의 내측벽 표면으로부터 3mm의 간극이 유지되도록, 또한 상대 패들사이에도 3mm의 간극이 항상 유지되도록 설치한다.

원료공급구로부터, 2.5중량%의 산화에틸렌과 50Ppm(단량체 기준으로)의 3불화붕소를 함유하는 트리옥산을 공급하고, 60°C의 가온수를 재킷에 통과시킨다. 패들은 정부에서 내향으로 회전되고 지체시간이 약 2.3분 되도록 상이한 방향으로 회전시켰다. 배출구를 통하여 수집된 고체 과립물질은 20%의 미반응 트리옥산을 함유하였고, 로진-래믈러표(Rosin-Rammner chart)상의 입도분포에 의하여 결정한 평균입자직경 D_p 는 1.6mm이고, 입자직경이 5멧쉬 이상의 것은 3%이었다.

중합체가 배출구를 통하여 배출된 직후, 에틸아민의 0.1% 수용액으로 계를 처리하여 반응을 종결시켰다. 여과후 중합체를 가온수와 아세톤으로 세척한 다음 건조시켰다. 중합체의 알칼리 가수분해 공정으로 생성된 불안정한 부분의 비율은 1.2%이었고, 용융-지수치는 5.00이었다. 조작완수후 반응장치의 내측을 관찰한 결과, 본 발명의 편심 디스크형 패들이 배열된 장소에 상대하는 내측벽 표면부분에만 중합체 스케일이 얇게 국부적으로 침착하였다.

[비교실시예 1]

실시예에서 사용된 본 발명의 편심 디스크형 패들 대신에 렌즈형 패들을 사용하여(패들의 팁과 내측벽 표면사이의 간극은 3mm이었다), 실시예 1에서와 유사한 방법으로 중합반응을 수행하였다. 침체시간이

2.5분이어서 실시예의 경우와 거의 동일하였다. 배출구를 통하여 얻은 중간체는 28%의 트리옥산을 함유하였고, 로진-래물러표의 입도분포로 측정한 평균입경 DP^0 는 2.4mm이었고 5멧쉬이상의 입경을 갖는 것은 12%이었다. 중합체의 알칼리 가수분해로 얻은 불안정한 부분의 비율은 1.7%이었고 용융지수값은 6.8이었다. 조작을 완료한 후 반응장치의 내측을 관찰한 결과 내측벽 표면 거의 전체에 약 3mm 두께의 중합체 스케일이 침착하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

상호 평행하는 두 회전축과, 각개 회전축상에 위치한 다수의 패들과, 패들이 회전함에 따라 각개 패들에 의하여 그려지는 원형 표면에 따르는 내측벽 표면을 가지며, 두 회전축과 동심이며 서로 중첩하는 2원형상의 단면을 갖는 배열로 구성되는 연속 교반-혼합장치를 사용하고, 이 장치에는 온도제어 재킷이 장비되어 있으며 또한 이 장치에는 트리옥산과, 촉매와, 경우에 따르는 기타 공중합성 공단량체 및 첨가제와의 원료혼합물이 장치의 일단에 위치한 원료공급구를 통하여 연속 공급되고, 다음 이 원료혼합물은 상기한 회전축을 서로 상대방방향으로 회전시킴으로써 교반되면서 중합 또는 공중합 반응을 받고, 그후 트리옥산의 중합체나 공중합체는 장치의 타단에 위치한 배출구를 통하여 미세과립으로서 취출되는, 트리옥산의 중합체나 공중합체의 연속 제조방법에 있어서; 서로 상면하는 패들의 한쌍이 그들의 회전축 주위로 상이한 방향으로 회전할때 그들의 사이의 간극이 항상 배열 내경의 3/100이하로 좁게 유지되어야 한다는 요건을 만족시키는 단면형상의 패들이 1조 또는 2조나 그 이상으로 각개 축상에 서로 인접하여 위치하고, 상이한 방향으로의 회전은 상개 패들의 회전축으로부터 최원방부와 배열의 내측벽과 사이의 간극이 항상 배열내경의 3/100이하로 좁게 유지되게 하는 상태로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 트리옥산의 중합체나 공중합체의 연속 제조방법.

청구항 2

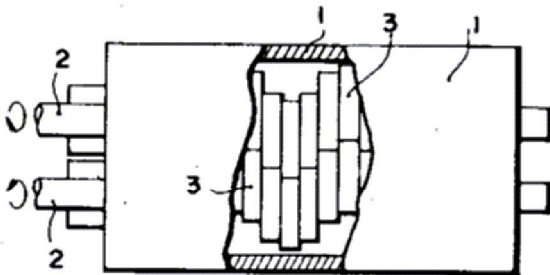
제 1항에 있어서, 사용된 패들이, 패들의 회전축 중심에서 양분되는 길이(a+b)를 장경으로 하고 $2 \times b$ 를 단경으로 하는 반-타원을 그려서 이루어지는 형상과, 다음에 상기 반-타원을 사용하여 상기 반-타원상의 점으로부터 그의 축중심을 통하여 a+b(이때 a는 패들의 축중심으로부터의 최원방 지점의 거리이며, b는 패들의 축중심으로부터의 최단지점의 거리이다.)의 거리에 걸친 직선에 따르는 점들의 궤적으로 이루어지는 단면형상을 갖는 것을 특징으로 하는, 연속 제조방법.

청구항 3

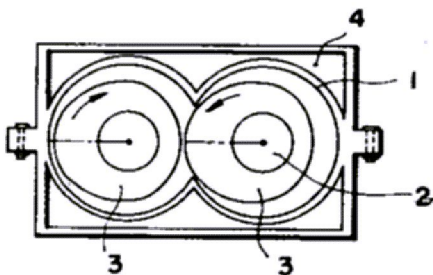
제 1항 또는 제 2 항에 있어서, 패들표면의 일부나 전체에 미세 파형이 마련된 것을 특징으로 하는, 연속 제조방법.

도면

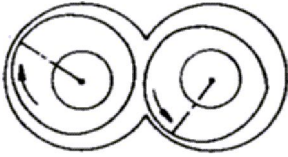
도면1



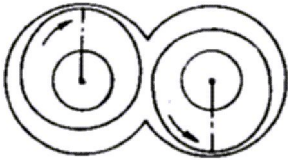
도면2a



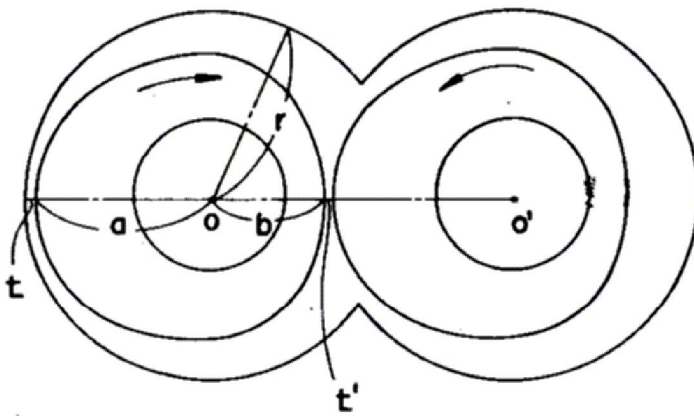
도면2b



도면2c



도면3a



도면3b

