



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월17일
(11) 등록번호 10-1899630
(24) 등록일자 2018년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/01 (2006.01) B01J 19/18 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7013182
(22) 출원일자(국제) 2012년11월08일
심사청구일자 2017년09월27일
(85) 번역문제출일자 2014년05월16일
(65) 공개번호 10-2014-0100473
(43) 공개일자 2014년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/079584
(87) 국제공개번호 WO 2013/073595
국제공개일자 2013년05월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-252988 2011년11월18일 일본(JP)
JP-P-2012-049554 2012년03월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP1983021406 A
US4282339 A
KR1020080055818 A

(73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오구 신가와 2쵸메 27-1
(72) 발명자
사토 요시노리
싱가포르 189720 싱가포르 웨스트 게이트웨이 넘버 19-05 비치 로드 150 스미토모 케미컬 싱가포르 피티이 리미티드 씨/오
야마자키 가즈히로
일본 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 하승규

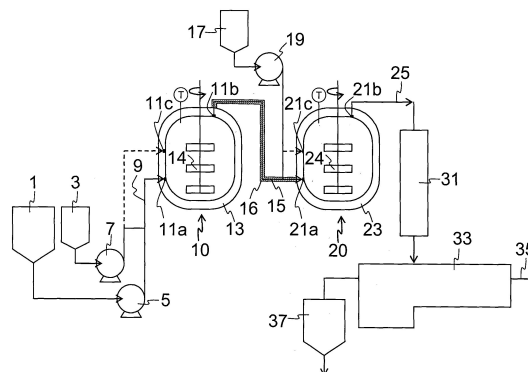
(54) 발명의 명칭 연속 중합 장치 및 중합체 조성물을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 고 품질의 수지 조성물을 얻는데 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있는 신규 연속 중합 장치를 제공한다.

연속 중합 장치에 있어서, 적어도, 완전 혼합 타입의 제 1 반응기 (10) 및 완전 혼합 타입의 제2 반응기 (20) 가 사용된다. 각각의 반응기들 (10, 20) 에는, 공급 포트 (11a, 21a), 유출 포트 (11b, 21b), 및 상기 반응기 내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단 (T) 이 구비되며, 제 1 반응기 (10) 의 공급 포트 (11a) 는 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원 (1, 3) 에 연결되고, 제 1 반응기의 유출 포트 (11b) 는 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 냉각 수단 (16) 이 구비된 연결 라인 (15) 을 통하여 연결된다. 상기 냉각 수단 (16) 은 제 2 반응기의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인의 온도가 제 1 반응기 (10) 의 온도보다 낮게 되도록 제어된다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

적어도, 완전한 혼합 타입의 제 1 반응기 및 제 2 반응기를 포함하는 메타크릴산 에스테르계 모노머의 연속 중합 장치로서,

상기 제 1 반응기 및 상기 제 2 반응기 각각에는 공급 포트, 유출 포트 및 상기 반응기내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단이 제공되고,

상기 제 1 반응기의 상기 공급 포트는 원료 모노머와 중합 개시제의 공급원들에 연결되고,

상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트는 냉각 수단 및 혼합 수단이 제공된 연결라인을 통하여 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트에 연결되는, 연속 중합 장치.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 반응기들 각각의 상기 유출 포트는 상기 반응기의 상부에 위치되는, 연속 중합 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트 또는 상기 제 2 반응기에 제공된 다른 공급 포트는 추가의 반응 개시제의 공급원에 연결되는, 연속 중합 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 반응기 및 상기 제 2 반응기는 연속 벌크 중합을 실시하는데 사용되는, 연속 중합 장치.

청구항 6

제 1 항 및 제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 연속 중합 장치를 사용함으로써 메타크릴산 에스테르계 중합체 조성물을 제조하는 방법으로서,

상기 제 1 반응기에서 연속 중합되도록 상기 제 1 반응기의 상기 공급 포트를 통하여 상기 원료 모노머로서 메타크릴산 에스테르계 모노머와 상기 중합 개시제의 공급원들로부터 상기 제 1 반응기로 메타크릴산 에스테르계 모노머와 중합 개시제를 연속적으로 공급하고, 그 결과로 생긴 중간 조성물이 상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트로부터 연속적으로 배출되는 제 1 중합 단계,

상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트로부터 상기 연결라인을 통하여 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트로의 상기 중간 조성물의 이동중 상기 연결라인의 상기 냉각 수단에 의해서 상기 중간 조성물을 연속적으로 냉각시키는 중간 냉각 단계, 및

상기 제 2 반응기에서 한층 더 연속 중합되도록 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트를 통하여 상기 제 2 반응기에 냉각된 상기 중간 조성물을 연속적으로 공급하고, 그 결과로 생긴 중합체 조성물이 상기 제 2 반응기의 상기 유출 포트로부터 연속적으로 배출되는 제 2 중합 단계를 포함하는, 중합체 조성물을 제조하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트에서의 상기 중간 조성물의 온도는 상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트에서의 상기 중간 조성물의 온도보다 5 ~ 80℃ 더 낮은, 중합체 조성물을 제조하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 반응기의 상기 온도 검지 수단에 의해서 검지된 상기 제 1 반응기내의 온도와 상기 제 2 반응기의 상기 온도 검지 수단에 의해서 검지된 상기 제 2 반응기내의 온도는 120 ~ 150℃ 의 범위내인, 중합체 조성물을 제조하는 방법.

청구항 9

제 6 항에 따른 중합체 조성물을 제조하는 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물로부터 제조되는 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2011년 11월 18일자로 출원된 일본 특허출원번호 제 2011-252988 호 및 2012년 3월 6일자로 출원된 일본 특허출원번호 제 2012-049554 호의 우선권 및 이익을 청구하고, 그 전체 내용은 본원에 원용된다.

[0002] 본 발명은 연속 중합 장치, 예를 들면, 중합을 연속으로 실시하는 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 연속 중합 장치를 사용함으로써 실시된 중합체 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 메타크릴산 에스테르계 중합체들과 같은 수지 조성물들은 원료 모노머, 중합 개시제 등이 반응기로 연속적으로 공급되어 중합되는 연속 중합에 의해서 제조된다. 이러한 연속 중합법으로서, 용매 (또는 분산 매체, 이하도 마찬가지로) 를 사용하면서 연속 중합을 실시하는 연속 용액 중합법 (continuous solution polymerization process) 과, 용매를 사용하지 않으면서 연속 중합을 실시하는 연속 벌크 중합법 (continuous bulk polymerization process) 이 공지되어 있다.

[0004] 일반적으로, 연속 용액 중합법은 용매의 사용으로 저 생산성을 초래하기 때문에 효율적이지 않다. 반대로, 연속 벌크 중합법은 용매를 사용하지 않으면서 중합이 실시되기 때문에 중합체 조성물을 효율적으로 제조할 수 있는 이점을 갖는다. 하지만, 실제로, 연속 벌크 중합은 연속 용액 중합과 비교하여, 반응 혼합물의 고 점도 때문에 반응 제어가 어렵고, 그리고 반응계로부터 열을 제거하기 위하여 반응기의 내부 표면이 냉각될 때, 이와 같이 중합체 조성물과, 이러한 중합체 조성물로부터 얻어진 수지 조성물의 품질이 떨어지게 되는 다양한 문제점을 갖는다. 따라서, 완전 혼합 타입의 반응기를 사용하고, 상기 반응기로부터 가스상 부분을 배제하기 위하여 상기 반응기를 액체로 완전히 충전하고, 그리고 외부로 또는 외부로부터의 열 전달이 없는 단열 상태에서 연속 벌크 중합을 실시하는 방법이 제안된다 (특허문헌 1). 또한, 이러한 단열 상태를 보장하기 위하여, 반응기의 외부 표면의 설정 온도와 반응기내의 온도가 동일하게 되도록 원료 모노머의 공급량과 중합 개시제의 공급량을 제어하는 연속 중합 장치가 제안된다 (특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : JP 07-126308 A
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : JP 2006-104282 A
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : JP 01-172401 A
(특허문헌 0004) 특허문헌 4 : JP 05-331212 A

(특허문헌 0005) 특허문헌 5 : JP 2004-211105 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 최근에, 메타크릴산 에스테르계 중합체들과 같은 수지 조성물들의 적용이 한층 더 확산되었고, 고 품질의 중합체 조성물 (예를 들면, 내열성 및 열안정성과 같은 우수한 성질을 갖고 불순물이 덜 혼입된 중합체 조성물) 을 더욱 효율적으로 제조하기 위한 요구도 증가하고 있다. 하지만, 종래의 연속 중합 장치 (특허문헌 1 및 2) 는 이러한 요구를 항상 충분히 충족시키지 못한다는게 입증되었다.
- [0007] 본 발명의 목적은 새로운 연속 중합 장치 및 중합체 조성물을 제조하는 방법을 제공하는데 있고, 이러한 방법은 이러한 연속 중합 장치를 사용함으로써 실시되고, 고 품질의 수지 조성물을 제조하기에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0008] 본 발명자는 연속 중합을 실시하는 것과 조합하여 완전 혼합 타입의 적어도 2 개의 반응기를 사용하는 것을 고려하였다. 연속 용액 중합법에 대하여, 대부분의 중합이 이전 스테이지의 반응기에서 실시되고, 이후 스테이지의 반응기로부터 중합 개시제 등을 제거하면서 중합이 이후 스테이지의 반응기에서 완료되는 것 (특허문헌 3) 과, 중합이 이전 스테이지의 반응기에서 어느 정도 실시되고, 용매가 이후 스테이지의 반응기에 첨가되어 중합을 실시하는 것 (특허문헌 4) 과 같은 2 개의 스테이지들로 된 반응기들을 구비한 장치들이 공지되어 있다.
- 하지만, 이러한 장치들에서, 반응계로부터 열의 제거는 환류 냉각 (반응기에서의 원료 모노머 등이 증발되어 반응기로부터 제거되고, 상기 원료 모노머 등이 냉각 응축된 후 다시 반응기로 리턴됨) 에 의해서 실시된다.
- 특히, 생산성을 증가시키기 위하여 더 적은 양의 용매에서 또는 고 중합비로 중합을 실시하는 경우에, 반응계에서의 혼합물의 점도는 높아지게 되고, 이는 반응계의 국부 또는 급속 냉각이 더 용이하게 발생되게 하여 반응기의 내부 표면상의 겔의 부착 및 성장이 두드러지게 한다. 결과적으로, 겔화 물질이 불순물로서 그 결과로 생긴 중합체 조성물에 혼입되는 문제가 있다. 다른 한편, 연속 용액 중합법에 대하여, 2 개의 스테이지들로 된 반응기들을 사용하고, 이들 반응기들에서의 평균 잔류 시간을 중합 개시제의 반감기에 근거하여 주어진 범위 내에서 설정하는 방법이 제안된다 (특허문헌 5). 하지만, 이 방법에서 사용된 이런 장치에서, 반응계로부터의 열의 제거는 반응기 외부 표면에 제공된 재킷을 사용함으로써 실시된다. 특히, 생산성을 증가시키기 위하여 더 적은 양의 용매에서 또는 고 중합비로 중합을 실시하는 경우에, 제 2 반응기에서 중합비를 증가시키도록 제 1 반응기 및 제 2 반응기내의 온도를 동일한 온도로 유지하기 위하여 제 2 반응기의 외부 표면에 제공된 재킷의 사용으로 인한 국부 또는 급속 냉각이 요구되고, 이는 반응기의 내부 표면에 겔이 부착되고 성장되게 한다. 결과적으로, 겔화 물질이 불순물로서 중합체 조성물에 혼입되는 문제가 해결될 수 없고, 그 결과로 생긴 수지의 품질은 항상 충분하지 않다. 본 발명자들은 고 품질의 수지 조성물을 제조하는데 적합한 중합체 조성물을 더 효율적으로 제조할 수 있는 새로운 연속 중합 장치를 진지하게 고려하였고, 마침내 본원 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원 발명은 하기의 [1] 내지 [9] 를 제공한다.
- [0010] [1] 적어도, 완전한 혼합 타입의 제 1 반응기 및 제 2 반응기를 포함하는 연속 중합 장치로서,
- [0011] 상기 제 1 반응기 및 상기 제 2 반응기 각각에는 공급 포트, 유출 포트 및 상기 반응기내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단이 제공되고,
- [0012] 상기 제 1 반응기의 상기 공급 포트는 원료 모노머와 중합 개시제의 공급원들에 연결되고,
- [0013] 상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트는 냉각 수단이 제공된 연결라인을 통하여 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트에 연결된다.
- [0014] [2] 상기 [1] 에 따른 연속 중합 장치에 있어서, 상기 연결라인에는 혼합 수단이 추가로 제공된다.
- [0015] [3] 상기 [1] 또는 [2] 에 따른 연속 중합 장치에 있어서, 상기 반응기들 각각의 상기 유출 포트는 상기 반응기의 상부에 위치된다.

- [0016] [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 따른 연속 중합 장치에 있어서, 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트 또는 상기 제 2 반응기에 제공된 다른 공급 포트는 추가의 반응 개시제의 공급원에 연결된다.
- [0017] [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 따른 연속 중합 장치에 있어서, 상기 제 1 반응기 및 상기 제 2 반응기는 연속 벌크 중합을 실시하는데 사용된다.
- [0018] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 따른 연속 중합 장치를 사용함으로써 중합체 조성물을 제조하는 방법으로서,
- [0019] 상기 제 1 반응기에서 연속 중합되도록 상기 제 1 반응기의 상기 공급 포트를 통하여 상기 원료 모노머와 상기 중합 개시제의 공급원들로부터 상기 제 1 반응기로 원료 모노머와 중합 개시제를 연속적으로 공급하고, 그 결과로 생긴 중간 조성물이 상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트로부터 연속적으로 배출되는 제 1 중합 단계,
- [0020] 상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트로부터 상기 연결라인을 통하여 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트로의 상기 중간 조성물의 이동중 상기 연결라인의 상기 냉각 수단에 의해서 상기 중간 조성물을 연속적으로 냉각시키는 중간 냉각 단계, 및
- [0021] 상기 제 2 반응기에서 한층 더 연속 중합되도록 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트를 통하여 상기 제 2 반응기에 냉각된 상기 중간 조성물을 연속적으로 공급하고, 그 결과로 생긴 중합체 조성물이 상기 제 2 반응기의 상기 유출 포트로부터 연속적으로 배출되는 제 2 중합 단계를 포함한다.
- [0022] [7] 상기 [6] 에 따른 중합체 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 상기 제 2 반응기의 상기 공급 포트에서의 상기 중간 조성물의 온도는 상기 제 1 반응기의 상기 유출 포트에서의 상기 중간 조성물의 온도보다 5 ~ 80℃ 더 낮다.
- [0023] [8] 상기 [6] 또는 [7] 에 따른 중합체 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 상기 제 1 반응기의 상기 온도 검지 수단에 의해서 검지된 상기 제 1 반응기내의 온도와 상기 제 2 반응기의 상기 온도 검지 수단에 의해서 검지된 상기 제 2 반응기내의 온도는 120 ~ 150℃ 의 범위내 이다.
- [0024] [9] 상기 [6] 내지 [8] 중 어느 하나에 따른 중합체 조성물을 제조하는 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물로부터 제조되는 성형품.
- [0025] 본 발명에 따르면, 새로운 연속 중합 장치가 제공된다. 또한, 본 발명에 따르면, 중합체 조성물을 제조하는 방법이 제공되며, 이 방법은 이러한 연속 중합 장치를 사용함으로써 실시될 수 있고, 고 품질의 수지 조성물을 얻기에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1 은 본 발명의 일 실시예의 연속 중합 장치의 개략도를 나타낸다.
- 도 2 는 도 1 의 실시예에서 냉각기가 연결라인에 제공된 연속 중합 장치의 개략도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명의 연속 중합 장치는 적어도 2 개의 반응기들을 포함하고, 그리고 임의의 연속 벌크 중합 및 연속 용액 중합과 같은 연속 중합은 상기 반응기들의 각각의 반응기에서 실시된다. 본 발명의 연속 중합 장치는 연속 벌크 중합이 모든 반응기들에서 실시되는 경우 연속 벌크 중합 장치로서 이해될 것이고, 연속 용액 중합이 모든 반응기들에서 실시되는 경우 연속 용액 중합 장치로서 이해될 것이다. 하지만, 본 발명의 연속 중합 장치는 이에 한정되지 않고, 연속 벌크 중합이 하나의 반응기 (예를 들면, 이전 스테이지의 적어도 하나의 반응기) 에서 실시되고 연속 용액 중합이 다른 반응기 (예를 들면, 이후 스테이지의 적어도 하나의 반응기) 에서 실시되는 것일 수도 있다.
- [0028] 이하에서, 본 발명의 하나의 실시예는 도 1 을 참조하여 상세하게 설명될 것이다.
- [0029] 이 실시예에서의 연속 중합 장치는, 적어도, 제 1 반응기 (10) 및 제 2 반응기 (20) 를 포함한다. 이들 반응기들 (10, 20) 은 모두 완전 혼합 타입의 반응기이고, 이 실시예에서 연속 벌크 중합을 실시하는데 사용된다.
- [0030] 보다 구체적으로, 제 1 반응기 (10) 에는 공급 포트 (11a) 및 유출 포트 (11b) 가 제공되고, 바람직하게는 반응기의 외부 표면의 온도를 조절하기 위한 온도 조절수단으로서 재킷 (13) 및 반응기 안에서 내용물을 교반하기 위한 교반기 (14) 가 추가로 제공된다. 유사하게, 제 2 반응기 (20) 에는 공급 포트 (21a) 및 유출 포트

(21b)가 제공되고, 바람직하게는 반응기의 외부 표면의 온도를 조절하기 위한 온도 조절수단으로서 반응기의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 및 반응기 안에서 내용물을 교반하기 위한 교반기 (24)가 추가로 제공된다.

유출 포트들 (11b, 21b)은 이 실시예에서 반응기들의 각각의 반응기의 상부에 위치되고, 이에 한정되지 않는다. 다른 한편, 이 실시예는 이에 한정되지 않지만, 공급 포트들 (11a, 21a)은 일반적으로 반응기들의 각각의 반응기의 하부 부분의 적당한 위치에 위치될 수 있다. 이들 반응기들 (10, 20)의 각각의 반응기에는 반응기내의 온도를 검지하기 위한 온도 검지 수단으로서 온도 센서 (T)가 제공될 수도 있다.

[0031] 제 1 반응기 (10) 및 제 2 반응기 (20)는 서로 동일하거나 다른 내부 체적을 가질 수 있다. 제 1 반응기의 내부 체적과 제 2 반응기의 내부 체적을 서로 다르게 하면, 제 1 반응기 (10)와 제 2 반응기 (20)간의 평균 잔류시간의 차이가 효과적으로 구별될 수 있다.

[0032] 교반기들 (14, 24)은 반응기들에서 완전 혼합 상태를 실질적으로 얻기 위한 부재이다. 이들 교반기들은 임의의 적당한 교반 블레이드(들)를 가질 수 있고, 예를 들면, MIG 임펠러, MAXBLEND 임펠러 (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.에서 제조되어 상표등록됨), 패들 임펠러, 이중 나선 리본 임펠러, FULLZONE 임펠러 (Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.에서 제조되어 상표등록됨) 등의 블레이드들을 가질 수 있다. 반응기에서 교반효과를 증가시키기 위하여, 반응기에 배플(들)을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 하지만, 이 실시예는 이에 한정되는 것이 아니고, 완전 혼합 상태가 반응기들에서 실질적으로 얻어질 수 있는 한 교반기들 (14, 24) 대신에 임의의 적절한 구성도 가질 수 있다.

[0033] 일반적으로, 반응기들 (10, 20)은 이들 반응기들이 더 높은 교반 효율을 가질 때 더 바람직할 수 있다. 하지만, 교반 작동에 의해서 불필요한 양의 열이 반응기들에 부가되는 것을 회피한다는 관점에서, 교반 동력은 필요 이상으로 크지 않은 것이 바람직할 수 있다. 교반 동력은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.5 내지 20 kW/m³, 더 바람직하게는 1 내지 15 kW/m³이다. 반응계의 점도가 높아질수록 (또는 반응계의 중합체의 함유율이 높아질수록), 교반 동력은 더 높은 레벨로 설정하는 것이 바람직할 수 있다.

[0034] 도면들에 도시된 바와 같이, 제 1 반응기 (10)의 공급 포트 (11a)는 원료 공급라인 (9)을 통하여 각각 펌프들 (5, 7)을 경유하여 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원; 1) 및 중합 개시제 탱크 (중합 개시제의 공급원 및, 필요하다면, 원료 모노머의 공급원; 3)에 연결된다. 이 실시예에서, 원료 모노머의 공급원과 중합 개시제의 공급원은 각각 원료 모노머 탱크 (1)와 중합 개시제 탱크 (3)이다. 하지만, 원료 모노머와 중합 개시제가 제 1 반응기 (10)에 적당하게 공급될 수 있는 한, 원료 모노머의 공급원과 중합 개시제의 공급원의 수, 원료 모노머와 중합 개시제의 형태 (혼합물의 경우, 예를 들면, 혼합물의 조성) 등은 특별히 한정되지 않는다. 이 실시예에 필수적인 것은 아니지만, 다른 공급 포트 (11c)가 상기 제 1 반응기 (10)에 제공될 수도 있고, 이 공급 포트 (11c)가 도 1에서 점선으로 도시된 바와 같이 펌프 (7)를 경유하여 중합 개시제 탱크 (3)에 연결될 수도 있다. 제 1 반응기 (10)의 상기 유출 포트 (11b)는 연결라인 (15)을 통하여 제 2 반응기 (20)의 공급 포트 (21a)에 연결된다. 제 2 반응기 (20)의 유출 포트 (21b)는 유출라인 (25)까지 링크되어 있다. 따라서, 제 1 반응기 (10) 및 제 2 반응기 (20)는 직렬로 연결되어 있다. 제 1 반응기 (10)의 유출 포트 (11b)와 제 2 반응기 (20)의 공급 포트 (21a)사이의 연결라인 (15)상에는 펌프가 없는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명에서 필수적인 것은 아니지만, 제 2 반응기 (20)는 펌프 (19)를 경유하여 중합 개시제 탱크 (추가적의 중합 개시제의 공급원 및, 필요하다면, 원료 모노머의 공급원; 17)에 연결되는 것이 바람직하다. 이 실시예에서, 추가적의 중합 개시제의 공급원(들)은 중합 개시제 탱크 (17)이지만, 추가적의 중합 개시제가 제 2 반응기 (20)에 적당하게 공급될 수 있는 한, 추가적의 중합 개시제의 공급원(들)의 수, 중합 개시제의 형태 (혼합물의 경우, 예를 들면, 혼합물의 조성) 등은 특별히 한정되지 않는다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19)가 존재하는 경우, 제 2 반응기 (20)의 공급 포트 (21a)는 도 1에 도시된 바와 같이 연결라인 (15)을 통하여 펌프 (19)를 경유하여 중합 개시제 탱크 (17)에 연결될 수도 있거나, 또는, 이 공급 포트 (21c)가, 예를 들면, 도 1에서 점선으로 도시된 바와 같이 펌프 (19)를 경유하여 중합 개시제 탱크 (17)에 연결되도록 제 2 반응기 (20)에는 다른 공급 포트 (21c)가 제공될 수도 있다.

[0036] 펌프들 (5, 7) 및, 존재한다면, 펌프 (19)는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 이들 펌프는 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3)로부터의 유량과 중합 개시제 탱크 (17)로부터의 유량을, 존재한다면, 일정한 값으로 설정할 수 있다. 보다 구체적으로, 다련식 왕복동 펌프들 (multiple reciprocating pumps)이 바람직하고, 이련식 무맥동 정량 펌프 (duplicate pulsation-free controlled-volume pump)와 삼련식 무맥동 정량 펌프 (triplex pulsation-free controlled-volume pump)와 같은 무맥동 정량 펌프들이 더

바람직하다. 이들 펌프를 사용함으로써, 제 1 반응기 (10) 로의 원료 모노머와 중합 개시제의 공급량 (또는 공급유량, 이하도 마찬가지로) 및, 필요하다면, 제 2 반응기 (20) 로의 중합 개시제 (또는 원료 모노머 및 중합 개시제) 의 추가 공급량을 제어할 수 있다.

[0037] 또한, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 를 연결하는 연결라인 (15) 에는, 연결라인 (15) 을 적어도 부분적으로 냉각시킬 수 있는 냉각수단으로서, 예를 들면, 연결라인 (15) 의 외부 표면의 일부 또는 전체를 둘러싸는 재킷 (16)(도 1 에서 해칭으로 도시됨), 도 2 에 도시된 바와 같이 연결라인 (15) 의 일부가 대체된 냉각기 (40), 및/또는 냉각매체가 통과하는 트레이스 파이프 (재킷이 구비된 연결라인은 이중 파이프로서 이해됨) 가 제공된다. 그렇게 함으로써, 제 1 반응기 (10) 및/또는 제 2 반응기 (20) 의 온도 등에 따라 연결라인 (15) 의 온도 (보다 구체적으로, 연결라인의 내부의 온도) 는 더 낮아질 수 있다. 전술한 바와 같이, 제 1 반응기 (10) 에는 제 1 반응기 (10) 의 온도를 감지하기 위한 온도 감지 수단으로서 온도 센서 (T) 가 제공되기 때문에, 연결라인 (15) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40; 냉각수단) 는 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결라인 (15) 의 온도가 온도 센서 (T) 에 의해서 감지된 제 1 반응기 (10) 의 온도보다 낮도록 제어될 수 있다. 도 2 에서, 냉각기 (40) 는 임의의 적당한 구성으로 연결라인 (15) 에 제공되고, 연결라인 (15) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분은 열을 유지하는 레깅 (lagging)(도면들에 비도시) 으로 덮여질 수도 있거나, 또는 연결라인 (15) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (도 2 에 비도시) 은 냉각을 위해 조합하여 사용될 수도 있다.

[0038] 또한, 이 실시예에서 필수적인 것은 아니지만, 연결라인 (15) 에는 연결라인 (15) 의 온도분포가 더욱 균일하게 되고 연결라인 (15) 에서 관통하여 유동하는 중간 조성물 (후술됨) 에 의한 연결라인 (15) 의 폐색이 억제될 수 있다는 점에서 혼합수단이 제공되는 것이 바람직하다. 혼합수단은 냉각효율을 향상시킨다는 관점에서 연결라인 (15) 의 냉각 부분에 제공되는 것이 바람직하다. 혼합수단의 예로는, 예를 들면, 정적 믹서, 동적 믹서 등이 포함된다. 이들 중에서 정적 믹서가 바람직하다. 정적 믹서는 구동부재가 없는 믹서이고, 임의의 적당한 구성으로 연결라인 (15) 에 제공된다. 예를 들면, 도 1 에서, 정적 믹서는 적당한 위치에서 연결라인 (15) 에 삽입될 수도 있거나 또는 연결라인 (15) 의 일부 또는 전체는 라인을 구성하는 정적 믹서로 대체될 수도 있다. 도 2 에서, 정적 믹서는 적당한 위치에서 연결라인 (15) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분에 삽입될 수 있거나 또는 연결라인 (15) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분의 일부 또는 전체는 라인을 구성하는 정적 믹서로 대체될 수도 있다. 정적 믹서의 예로는, 예를 들면, "Sulzer 믹서" (Sulzer Chemtech Ltd. 에 의해서 제조) 등이 포함된다. 예를들면, SMX 타입, SMI 타입, SMV 타입, SMF 타입, 또는 SMXL 타입의 Sulzer 믹서가 사용될 수 있다.

[0039] 또한, 도 2 에 도시된 실시예에서, 냉각수단과 혼합수단을 조합한 냉각기가 냉각기 (40) 로서 제공될 수도 있다. 냉각수단과 혼합수단을 조합한 냉각기 (40) 의 예로는 동적 혼합 기능을 갖는 냉각기와 정적 혼합 기능을 갖는 냉각기가 포함된다. 동적 혼합 기능을 갖는 냉각기의 예로는, 예를 들면, 실린더를 냉각할 수 있는 스크류 믹서 등이 포함된다. 정적 혼합 기능을 갖는 냉각기의 예로는, 예를 들면, 내장형 정적 혼합기를 갖는 열교환기 등이 포함된다. 내장형 정적 혼합기를 갖는 열교환기로서, 바람직하게는 열전달 면적을 크게 하고 높은 냉각용량을 제공한다는 관점에서 SMR 타입의 Sulzer 믹서 (Sulzer Chemtech Ltd. 에 의해서 제조됨) 가 사용된다. 내장형 정적 믹서를 갖는 열교환기가 냉각기 (40) 로서 사용되는 경우에, 연결라인 (15) 의 일부 또는 전체는 라인을 구성하는 내장형 정적 믹서로 열교환기가 대체될 수도 있다.

[0040] 도 1 을 참조하여 전술한 부재들의 각각은 후술하는 제어 수단 (도면들에 비도시) 에 적당하게 연결되고 제어 수단이 그의 작동을 제어할 수 있도록 전체적으로 구성되는 것이 바람직하다. 그렇게 함으로써, 재킷들 (온도 조절 수단; 13, 23) 의 각각에 대해 설정된 반응기의 외부 표면의 온도가 제 1 반응기 (10) 및 제 2 반응기 (20) 의 각각에 대하여 온도 센서 (온도 감지 수단; T) 에 의해서 감지된 반응기내의 온도에 대응하도록 하기 위하여 (다시 말해서, 제 1 반응기 (10) 및 제 2 반응기 (20) 의 각각에서의 단일 상태를 달성하기 위하여), 제 1 반응기 (10) 로의 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급량들은 펌프들 (5, 7) 의 작동에 의해서 조절될 수 있거나, 또는 재킷들 (13, 23) 에 대해 설정된 반응기의 외부 표면의 온도가 조절될 수 있고, 또한, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우에, 제 2 반응기 (20) 로의 중합 개시제 (또는 원료 모노머 및 중합 개시제) 의 추가 공급량은 펌프 (19) 의 작동에 의해서 조절될 수 있다. 또한, 제 2 반응기 (20) 에서의 원하는 중합비를 달성하고 제 2 반응기 (20) 에서의 중합 온도가 너무 높아지는 것을 회피하기 위하여, 연결라인 (15) 을 덮는 재킷 (냉각수단; 16) 에 대해 설정된 연결라인 (15) 의 외부 표면의 온도를 조절함으로써 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결라인 (15) 의 온도가 온도 센서 (온도 감지 수단; T) 에 의해서 감지된 제 1 반응기 (10) 의 온도 보다 낮게 될 수 있다. 도 2 에서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a)

에 인접한 연결라인 (15)의 온도는 연결라인 (15)의 일부가 대체된 냉각기 (40)의 설정 온도를 조절함으로써 온도 센서 (온도 검지 수단; T)에 의해서 검지된 제 1 반응기 (10)의 온도 보다 더 낮게 될 수 있다. 연결라인 (15)의 온도는 연결라인 (15)의 온도를 검지하기 위한 온도 검지 수단에 의해서 제 2 반응기 (20)의 공급 포트 (21a)에 인접한 위치에서, 또는 경우에 따라서, 다른 위치에서 실질적으로 측정되는 것이 바람직하다. 하지만, 어떤 경우에, 제 1 반응기 (10)의 중합 반응 조건에 따라, 공급된 중합 개시제 전부가 소비되는 어떤 요인으로 인해, 유출 포트 (11b)로부터 배출된 중간 조성물 (후술됨)은 연결라인 (15)에서 중합반응이 진행되지 않게 되고, 다시 말해서, 중합 반응열이 연결라인 (15)에서 발생되지 않는다. 이런 경우에, 제 1 반응기 (10)의 유출 포트 (11b)에 인접한 연결라인 (15)의 온도는 온도 센서 (온도 검지 수단; T)에 의해서 검지된 제 1 반응기 (10)의 온도와 실질적으로 동일한 온도로서 고려될 수 있다. 또한, 이런 경우에, 제 2 반응기 (20)의 공급 포트 (21a)에 인접한 연결라인 (15)의 온도는 연결라인 (15)을 덮는 재킷 (16)의 온도 또는 연결라인 (15)의 일부가 대체된 냉각기 (40)의 온도를 제 1 반응기 (10)의 온도 보다 낮은 온도에서 설정함으로써 제 1 반응기 (10)의 온도 보다 낮게 되는 것이 고려된다. 도 2에서, 연결라인 (15)의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분에 이 부분을 둘러싸는 재킷이 제공되면, 연결라인 (15)의 온도는 재킷을 조합하여 사용함으로써 조절될 수도 있다.

[0041] 재킷들 (13, 23)은 열 매체 공급 루트 (도면에 비도시)로부터 스팀, 고온수, 유기 열매체 등을 도입함으로써 반응기들 (10, 20)을 적당히 가열하거나 반응기들의 열을 유지하기 위하여 반응기들 (10, 20) 각각의 전체를 거의 둘러싸고 있다. 재킷들 (13, 23)의 온도는 도입되는 열 매체의 온도 또는 압력으로 적당히 조절될 수 있다. 재킷들 (13, 23)내로 도입된 열 매체는 열 매체 방출 루트 (도면에 비도시)로부터 제거된다. 재킷들 (13, 23)의 온도 및/또는 압력은 열 매체 방출 루트에 위치한 온도 센서 (도면에 비도시)와 같은 센서에 의해서 검지된다. 온도 센서와 같은 센서의 위치 지점은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 열 매체 공급 루트 상이나 재킷들 (13, 23)내에 위치될 수도 있다. 냉각 수단으로서 연결라인 (15)에 제공된 재킷 (16)은 재킷들 (13, 23)의 구성과 동일한 구성을 갖는다. 이 실시예는 이에 한정되지 않지만, 연결라인 (15)은 일반적으로 이중 파이프일 수도 있고, 이중 파이프에서, 내부 파이프의 내부 공간은 중간 조성물 (후술됨)의 유동 경로이고, 내부 파이프와 외부 파이프 사이의 공간은 "열 매체 (재킷 (16))"의 유동 경로이다.

[0042] 반응기들 (10, 20)에서의 중합반응은 일정한 품질을 갖는 중합체를 얻는다는 관점에서 반응기들 (10, 20)의 각각에서 일반적으로 일정한 온도에서 진행할 것이 요구된다. 그러므로, 전술한 온도 조절 수단 (재킷들 (13, 23))은 반응기들 (10, 20)내부의 온도가 일반적으로 일정한 온도로 각각 유지될 수 있도록 사전에 설정된 일정한 온도에서 제어된다.

[0043] 전술한 온도 조절 수단 (재킷들 (13, 23))의 설정 온도는 모노머 공급 수단 (펌프 (5)) 및/또는 개시제 공급 수단 (펌프 (7) 및, 존재한다면, 펌프 (19))에 의한 공급 유량의 제어가 필요한지 여부를 결정하기 위한 데이터로서 사용되도록 후술되는 제어 수단에 전달된다. 전술한 온도 조절 수단 (재킷들 (13, 23))의 설정 온도는 전술한 열 매체의 온도 또는 압력을 제어함으로써 조절될 수 있다.

[0044] 제어 수단의 예로는, 예를 들면, CPU, ROM, RAM 등이 제공된 제어 유닛 (도면에서 비도시)이 포함된다.

[0045] 제어 수단의 ROM은 펌프들 (5, 7) 및, 존재한다면, 펌프 (19)등을 제어하는 프로그램을 저장하는 장치이다. 제어 수단의 RAM은 상기 프로그램을 실행하기 위하여 온도 센서 (T)에 의해서 검지된 반응기들 (10, 20)의 온도들의 데이터, 재킷들 (13, 23)의 설정 온도들의 데이터 및 연결라인 (15)등의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)의 설정 온도의 데이터를 임시로 저장하는 장치이다.

[0046] 제어 수단의 CPU는 상기 RAM에 저장된 반응기들 (10, 20)의 온도들의 데이터 및 재킷들 (13, 23)의 설정 온도들의 데이터와 같은 데이터에 근거하여 ROM에 저장된 프로그램을 실행하여 반응기들 (10, 20)로의 원료 모노머 및/또는 중합 개시제의 공급유량들이 모노머 공급 수단 (펌프 (5)) 및/또는 개시제 공급 수단 (펌프 (7) 및, 존재한다면, 펌프 (19))에 의해서 제어된다. 냉각수단으로서 연결라인 (15)에 제공된 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)에 대하여, 상기 RAM에 저장된 반응기들 (10, 20)의 온도들의 데이터 및 연결라인 (15)의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)의 설정 온도들의 데이터와 같은 데이터, 그리고, 실제로 측정하는 경우에, 제 2 반응기 (20)의 공급 포트 (21a)에 인접한 지점 또는 다른 지점에서의 연결라인 (15)의 온도에 근거하여 ROM에 저장된 프로그램 (상기 프로그램의 일부 또는 상기 프로그램 이외의 다른 프로그램 중의 어느 하나 일수도 있음)을 실행하여 연결라인 (15)의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)의 설정 온도가 조절될 수 있다.

[0047] 제어 수단 (제어 유닛)에 의한 제어에는 후술될 것이다.

- [0048] 온도 센서 (T) 에 의해서 검지된 반응기 (10) 의 온도가 온도 조절 수단으로서 재킷 (13) 의 설정 온도를 초과할 때, CPU 는 ROM 에서 프로그램을 실행하여, 예를 들면, 반응기 (10) 내로의 중합 개시제의 공급유량을 감소시키도록 펌프 (7) 를 제어한다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우에, 펌프 (19) 가 중합 개시제를 반응기 (20) 로 공급하여 중합을 실시하는 동안 온도 센서 (T) 에 의해서 검지된 반응기 (20) 의 온도가 온도 조절 수단으로서 재킷 (23) 의 설정 온도를 초과할 때, CPU 는 ROM 에서 프로그램을 실행하여, 예를 들면, 반응기 (20) 내로의 중합 개시제의 공급유량을 감소시키도록 펌프 (19) 를 제어한다. 이런 제어를 실행함으로써, 반응기들 (10 및/또는 20) 에서 발생된 중합열은 감소될 수 있고, 그렇게 함으로써 반응기들 (10 및/또는 20) 의 온도들이 낮아질 수 있다.
- [0049] 다른 한편, 반응기 (10) 의 온도가 재킷 (13) 의 설정 온도를 밑돌 때, CPU 는 ROM 에서 프로그램을 실행하여, 예를 들면, 반응기 (10) 내로의 중합 개시제의 공급유량을 증가시키도록 펌프 (7) 를 제어한다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 존재하는 경우에, 펌프 (19) 가 중합 개시제를 반응기 (20) 로 공급하여 중합을 실시하는 동안 반응기 (20) 의 온도가 재킷 (23) 의 설정 온도를 밑돌 때, CPU 는 ROM 에서 프로그램을 실행하여, 예를 들면, 반응기 (20) 내로의 중합 개시제의 공급유량을 증가시키도록 펌프 (19) 를 제어한다. 이런 제어를 실행함으로써, 반응기들 (10 및/또는 20) 에서 발생된 중합열은 증가될 수 있고, 그렇게 함으로써 반응기들 (10 및/또는 20) 의 온도들이 상승될 수 있다.
- [0050] 예를 들면, 반응기들 (10, 20) 에서의 중합 반응을 위한 펌프 (7) 및, 존재한다면, 펌프 (19) 에 대한 제어가 반응기들 (10, 20) 내로의 전체 공급유량을 현저하게 감소시키게 되면, 중합 개시제의 공급유량을 감소시키도록 펌프 (7) 및, 존재한다면, 펌프 (19) 를 제어할 뿐만 아니라, 동시에 원료 모노머의 공급유량을 증가시키도록 펌프 (5) 를 제어하는 것이 바람직하다.
- [0051] 또한, 다른 제어예로서, 다음의 제어가 언급된다. 다시 말해서, 온도 센서 (T) 에 의해서 검지된 반응기 (10) 의 온도가 온도 조절 수단으로서 재킷 (13) 의 설정 온도를 초과하면, 펌프 (5) 는 원료 모노머의 공급유량을 증가시키도록 제어되어 반응기 (10) 로의 중합 개시제의 상대적인 공급유량이 감소된다. 이런 제어를 실행함으로써, 반응기 (10) 의 온도가 또한 낮아질 수 있다.
- [0052] 원료 모노머의 공급유량과 중합 개시제의 공급유량의 비율은 생성된 중합체의 종류, 사용된 중합 개시제의 종류 등에 따라 적당하게 설정될 수 있다.
- [0053] 또한, 원료 모노머의 공급유량 및/또는 중합 개시제의 공급유량의 증가 또는 감소 정도는 생성된 중합체의 종류, 사용된 중합 개시제의 종류 등에 따라 적당하게 설정될 수 있다. 하지만, 개시제 공급 수단에 의해서 반응기들 (10, 20) 에 공급되는 것이 중합 개시제만이 아니고, 중합 개시제를 포함하는 원료 모노머인 경우, 중합 개시제의 공급유량을 제어하기 위하여 중합 개시제를 포함하는 원료 모노머 중의 중합 개시제의 함유율을 고려해야 한다.
- [0054] 또한, 다른 제어예로서, 냉각수단으로서 연결라인 (15) 에 제공된 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 대해서 다음의 제어가 언급된다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결라인 (15) 의 온도가 온도 센서 (T) 에 의해서 검지된 제 1 반응기 (10) 의 온도 이상일 때, CPU 는 ROM 에서 프로그램을 실행하여 더 낮은 온도에서 연결라인 (15) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 설정 온도를 조절하도록 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (도면에서 비도시) 와 연결된 장비를 제어하여, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결라인 (15) 의 온도가 제 1 반응기 (10) 의 온도보다 더 낮은 온도, 바람직하게는 5 ~ 80℃ 더 낮은 온도가 되게 한다. 연결라인 (15) 의 재킷 (16) 의 설정온도는 일반적으로 재킷 (16) 에서 유동되는 열 매체의 유량 및/또는 온도를 제어함으로써 조절될 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다. 연결라인 (15) 의 냉각기 (40) 의 설정온도는 일반적으로, 내장형 정적 믹서가 구비된 열교환기가 냉각기 (40) 로서 사용될 때, 내장형 정적 믹서를 구비한 열교환기에서 유동되는 열매체의 유량 및/또는 온도를 제어함으로써 조절될 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 바람직한 제어예로서, 다음의 제어가 실행될 수 있다. 제 2 반응기 (20) 의 온도 센서 (T) 에 의해서 검지된 제 2 반응기 (20) 의 온도가 제 1 반응기 (10) 의 온도 센서 (T) 에 의해서 검지된 제 1 반응기 (10) 의 온도 이상일 때, CPU 는 ROM 에서 프로그램을 실행하여 연결라인 (15) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (그리고, 냉각기 (40) 및 재킷이 조합하여 사용될 때, 재킷) 의 설정 온도를 조절하도록 전술한 바와 같이 적당하게 제어하여, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결라인 (15) 의 온도가 제 1 반응기 (10) 의 온도보다 더 낮은 온도, 바람직하게는 5 ~ 80℃ 더 낮은 온도가 되게 하거나, 또는 반응기 (10) 및/또는 반응기 (20) 에 대한 유량을 조절하도록 펌프들 (5, 7) 및, 존재한다면, 펌프 (19) 를 제어한다. 그렇게 함으로써, 제 1 반

응기내의 온도와 제 2 반응기내의 온도간의 온도차가 감소될 수 있다. 중합열이, 예를 들면, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 의 존재로 인하여, 제 2 반응기 (20) 에서 발생될 때, 연결라인 (15) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (그리고, 냉각기 (40) 및 재킷이 조합하여 사용될 때, 재킷) 의 설정 온도를 조절하는 것이 효과적이다.

[0056] 또한, 이 실시예에는 필수적인 것은 아니지만, 예열기 (31) 및 탈휘발 압출기 (33) 가 유출라인 (25) 의 하류에 위치될 수도 있다. 예열기 (31) 및 탈휘발 압출기 (33) 사이에 압력 조절 밸브 (도면에 비도시) 가 제공될 수도 있다. 탈휘발후에 압출물이 방출라인 (35) 으로부터 방출된다.

[0057] 예열기 (31) 로서, 점성 유체를 가열할 수 있는 한 임의의 적절한 히터가 사용될 수 있다. 탈휘발 압출기 (33) 로서, 단일 또는 다중 스크류 탈휘발 압출기가 사용될 수 있다.

[0058] 또한, 탈휘발 압출기 (33) 와 분리된 휘발 성분 (주로, 미반응 원료를 포함) 으로부터 분리되어 회수된 원료 모노머를 저장하는 회수 탱크 (37) 가 존재할 수도 있다.

[0059] 이어서, 이런 장치를 사용함으로써 실시되는 중합체 조성물을 제조하는 방법이 설명될 것이다. 이 실시예에서, 메타크릴산 에스테르계 모노머의 연속 중합을 실시하는 경우, 다시 말해서, 메타크릴산 에스테르계 중합체를 제조하는 경우는 예로서 설명될 것이지만, 본원 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] · 준비

[0061] 먼저, 원료 모노머, 중합 개시제 등이 준비된다.

[0062] 원료 모노머로서, 메타크릴산 에스테르계 모노머가 이 실시예에서 사용된다.

[0063] 메타크릴산 에스테르계 모노머의 예로는

[0064] - 메타크릴산 알킬 (알킬기의 탄소수가 1 내지 4 임) 단독, 또는

[0065] - 80 중량% 이상의 메타크릴산 알킬 (알킬기의 탄소수가 1 내지 4 임) 과 20 중량% 이하의 메타크릴산 알킬과 공중합 가능한 다른 비닐 모노머의 혼합물이 있다.

[0066] 메타크릴산 알킬 (알킬기의 탄소수가 1 내지 4 임) 의 예로는 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 이소부틸 등이 포함된다. 그 중에서, 메타크릴산 메틸이 바람직하다. 메타크릴산 알킬의 전술한 예는 단독으로 또는 이들 중 적어도 2 개의 조합으로 사용될 수도 있다.

[0067] 공중합가능한 비닐 모노머의 예로는 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1개 갖는 단관능 모노머들과 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 모노머들이 포함된다. 보다 구체적으로는, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1개 갖는 단관능 모노머들의 예로는, 예를 들면, 메타크릴산 벤질 및 메타크릴산 2-에틸헥실과 같은 메타크릴산 에스테르들 (단, 상기 메타크릴산 알킬 (알킬기의 탄소수가 1 내지 4 임) 제외); 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 프로필, 아크릴산 부틸 및 아크릴산 2-에틸헥실과 같은 아크릴산 에스테르들; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 무수 말레산 및 무수 이타콘산과 같은 불포화 카르복실산들 또는 이들의 산 무수물; 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-하이드록시프로필, 아크릴산 모노글리세롤, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 2-하이드록시프로필 및 메타크릴산 모노글리세롤과 같은 하이드록시기 함유 모노머들; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 디아세톤아크릴아미드 및 메타크릴산 디메틸아미노에틸과 같은 질소 함유 모노머들; 알릴 글리시딜 에테르, 아크릴산 글리시딜 및 메타크릴산 글리시딜과 같은 에폭시기 함유 모노머들; 스티렌 및 α-메틸 스티렌과 같은 스티렌계 모노머들이 포함된다. 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 모노머들의 예로는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 부탄 디올 디메타크릴레이트와 같은 글리콜들과 불포화 카르복실산들의 디에스테르들; 아크릴산 알릴, 메타크릴산 알릴 및 계피산 알릴과 같은 불포화 카르복실산 알케닐 에스테르들; 프탈산 디알릴, 말레인산 디알릴, 트리알릴 시아누레이트 및 트리아릴 이소시아누레이트와 같은 다염기산 폴리알케닐 에스테르들; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트와 같은 다가알코올들과 불포화 카르복실산들의 에스테르들; 및 디비닐 벤젠이 포함된다. 공중합가능한 비닐 모노머의 전술한 예는 단독으로 또는 이들 중 적어도 2 개의 조합으로 사용될 수도 있다.

[0068] 중합 개시제로서, 예를 들면, 라디칼 개시제가 이 실시예에서 사용된다.

- [0069] 라디칼 개시제의 예로는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 아조비스사이클로헥산니트릴, 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 디메틸 2,2'-아조비스이소부틸레이트 및 4,4'-아조비스-4-시아노바레틴산과 같은 아조 화합물들; 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 카프릴릴 퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드, 이소부틸 퍼옥사이드, 아세틸 사이클로헥실설폰일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸 퍼옥시네오헵타노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로 헥산, 1,1-디(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 이소부틸 퍼옥시디카보네이트, s-부틸 퍼옥시디카보네이트, n-부틸 퍼옥시디카보네이트, 2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트, 비스(4-t-부틸사이클로헥실) 퍼옥시디카보네이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸 부틸 퍼옥시-에틸헥사노에이트, 1,1,2-트리메틸 프로필 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트, t-아밀 퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥실 카보네이트, t-부틸 퍼옥시 알릴 카보네이트, t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸 부틸 퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트, 1,1,2-트리메틸 프로필 퍼옥시 이소프로필 모노카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸 부틸 퍼옥시 이소노나에이트, 1,1,2-트리메틸 프로필 퍼옥시-이소노나에이트 및 t-부틸 퍼옥시벤조에이트와 같은 유기 퍼옥사이드들이 포함된다.
- [0070] 이들 중합 개시제들은 단독으로 또는 이들 중 적어도 2 개의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [0071] 중합 개시제는 제조될 중합체의 종류와 사용된 원료 모노머의 종류에 따라 선택된다. 예를 들면, 본원 발명이 특별히 한정되는 것은 아니지만, 중합 개시제 (라디칼 개시제) 로서, τ/θ (-) 이, 예를 들면, 0.1 이하, 바람직하게는 0.02 이하, 더 바람직하게는 0.01 이하인 것이 사용될 수 있고, 여기서, τ (초) 는 중합 온도에서 중합 개시제의 반감기를 나타내고, θ (초) 는 반응기에서의 평균 체류시간을 나타낸다. τ/θ 의 값이 상기 값 이하이면, 중합 개시제가 반응기에서 충분히 분해 (나아가서는 라디칼을 발생시킴) 되기 때문에 중합 반응이 효과적으로 개시될 수 있다. 또한, 중합 개시제가 제 1 반응기 (10) 에서 충분히 분해되기 때문에, 연결라인 (15) 에서 중합 개시제가 분해되어 중합이 개시되는 것이 효과적으로 억제될 수 있고, 그 결과 중간 조성물이 연결라인 (15) 을 통과하는 동안 중간 조성물의 점도가 증가되는 것 및/또는 중간 조성물에 의한 연결라인 (15) 이 폐색되는 것이 효과적으로 회피될 수 있다.
- [0072] 중합 개시제 (라디칼 개시제) 의 공급량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 원료 모노머 (반응기 (10) 에 최종적으로 공급되는 원료 모노머) 에 대하여 0.001 내지 1 중량% 이다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 가 중합 개시제 탱크 (3) 및 펌프 (7) 에 부가되어 존재하는 경우에, 중합 개시제는 제 1 반응기 (10) 및 제 2 반응기 (20) 내로 별개로 공급될 수 있다. 중합 개시제 탱크 (17) 가 펌프 (19) 에 의해서 제 2 반응기 (20) 로 원료 모노머 및 중합 개시제의 혼합물을 공급할 때, 반응기 (10) 및 반응기 (20) 에 공급된 중합 개시제의 전체 공급량은 반응기 (10) 에 최종적으로 공급된 원료 모노머와 반응기 (20) 에 부가적으로 공급된 원료 모노머의 합에 대하여 상기 범위내가 된다.
- [0073] 진술한 원료 모노머와 중합 개시제에 더하여, 임의의 적당한 다른 성분(들), 예를 들면, 사슬 이동제, 몰드 이형제, 부타디엔 및 스티렌 부타디엔 고무 (SBR) 와 같은 고무상 중합체, 열안정제 및 자외선 흡수제가 사용될 수도 있다. 사슬 이동제는 제조된 중합체의 분자량을 조절하는데 사용된다. 몰드 이형제는 중합체 조성물로부터 얻어진 수지 조성물의 성형성 (또는 가공성) 을 향상시키는데 사용된다. 열안정제는 제조된 중합체가 열분해되는 것을 방지하는데 사용된다. 자외선 흡수제는 제조된 중합체가 자외선에 의해서 열화되는 것을 방지하는데 사용된다.
- [0074] 사슬 이동제에 대하여, 단관능 또는 다관능 사슬 이동제가 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 그 예로는 n-프로필 메르캅탄, 이소프로필 메르캅탄, n-부틸 메르캅탄, t-부틸 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, 2-에틸헥실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄 및 t-도데실 메르캅탄과 같은 알킬 메르캅탄들; 페닐 메르캅탄 및 티오크레졸과 같은 방향족 메르캅탄들; 에틸렌 티오글리콜과 같은 탄소수가 18 이하인 메르캅탄들; 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨 및 소르비톨과 같은 다가알코올들; 수산기를 티오글리콜산 또는 3-메르캅토프로피온산으로 에스테르화한 것, 1,4-디하이드로나프탈렌, 1,4,5,8-테트라하이드로나프탈렌, β -테르피넨, 테르피놀렌, 1,4-사이클로헥사디엔, 황화수소 등이 포함된다. 이들은 단독으로 또는 이들 중 적어도 2 개의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [0075] 사슬 이동제의 공급량은 사용된 사슬 이동제의 종류 등에 따라 변하기 때문에 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 메르캅탄들을 사용하는 경우, 원료 모노머 (반응기 (10) 에 최종적으로 공급된 원료 모노머) 에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 3 중량%, 더 바람직하게는 0.05 내지 1 중량% 이다.

- [0076] 몰드 이형제의 예는 특별히 한정되지 않지만, 고급 지방산 에스테르들, 고급 지방족 알코올들, 고급 지방산들, 고급 지방산 아마이드들, 고급 지방산 금속염들 등이 포함된다. 몰드 이형제로서, 하나 이상의 종류의 몰드 이형제가 사용될 수도 있다.
- [0077] 고급 지방산 에스테르들의 예로는, 구체적으로는, 예를 들면, 라우린산 메틸, 라우린산 에틸, 라우린산 프로필, 라우린산 부틸, 라우린산 옥틸, 팔미트산 메틸, 팔미트산 에틸, 팔미트산 프로필, 팔미트산 부틸, 팔미트산 옥틸, 스테아린산 메틸, 스테아린산 에틸, 스테아린산 프로필, 스테아린산 부틸, 스테아린산 옥틸, 스테아린산 스테아릴, 미리스트산 미리스틸, 베헨산 메틸, 베헨산 에틸, 베헨산 프로필, 베헨산 부틸, 베헨산 옥틸과 같은 포화 지방산 알킬 에스테르들; 올레산 메틸, 올레산 에틸, 올레산 프로필, 올레산 부틸, 올레산 옥틸, 리놀레산 메틸, 리놀레산 에틸, 리놀레산 프로필, 리놀레산 부틸, 리놀레산 옥틸과 같은 불포화 지방산 알킬 에스테르들; 라우린산 모노글리세라이드, 라우린산 디글리세라이드, 라우린산 트리글리세라이드, 팔미트산 모노글리세라이드, 팔미트산 디글리세라이드, 팔미트산 트리글리세라이드, 스테아린산 모노글리세라이드, 스테아린산 디글리세라이드, 스테아린산 트리글리세라이드, 베헨산 모노글리세라이드, 베헨산 디글리세라이드, 베헨산 트리글리세라이드와 같은 포화 지방산 글리세라이드들; 올레산 모노글리세라이드, 올레산 디글리세라이드, 올레산 트리글리세라이드, 리놀산 모노글리세라이드, 리놀레산 디글리세라이드, 리놀레산 트리글리세라이드와 같은 불포화 지방산 글리세라이드들이 포함된다. 이들 중에서, 스테아린산 메틸, 스테아린산 에틸, 스테아린산 부틸, 스테아린산 옥틸, 스테아린산 모노글리세라이드, 스테아린산 디글리세라이드, 스테아린산 트리글리세라이드 등이 바람직하다.
- [0078] 고급 지방족 알코올들의 예로는, 구체적으로는, 예를 들면, 라우릴 알코올, 펄미틸 알코올, 스테아릴 알코올, 이소스테아릴 알코올, 베헤닐 알코올, 미리스틸 알코올, 세틸 알코올과 같은 포화 지방족 (지방성) 알코올들; 올레일 알코올, 리놀릴 알코올과 같은 불포화 지방족 (지방성) 알코올들이 포함된다. 이들 중에서, 스테아릴 알코올이 바람직하다.
- [0079] 고급 지방산들의 예로는, 구체적으로는, 예를 들면, 카프로산, 카프릴산, 카프린산, 라우린산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아린산, 아라키딕산, 베헨산, 리그노세린산, 12-하이드록시옥타데칸산과 같은 포화 지방산들; 팔미톨레산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 세토레인산, 에루스산, 리시놀레산과 같은 불포화 지방산들이 포함된다.
- [0080] 고급 지방산 아마이드들의 예로는, 구체적으로는, 예를 들면, 라우린산 아마이드, 팔미트산 아마이드, 스테아린산 아마이드, 베헨산 아마이드와 같은 포화 지방산 아마이드들; 올레산 아마이드, 리놀레산 아마이드, 에루신산 아마이드와 같은 불포화 지방산 아마이드들; 에틸렌-비스-라우릴산 아마이드, 에틸렌-비스-팔미트산 아마이드, 에틸렌-비스-스테아린산 아마이드, N-올레일 스테아르아מיד와 같은 아마이드들이 포함된다. 이들 중에서, 스테아린산 아마이드와 에틸렌-비스-스테아린산 아마이드가 바람직하다.
- [0081] 고급 지방산들의 금속염들의 예로는, 예를 들면, 상술한 고급 지방산들의 나트륨염들, 칼륨염들, 칼슘염들 및 바륨염들 등이 포함된다.
- [0082] 몰드 이형제의 사용량은 얻어질 중합체 조성물에 함유된 중합체의 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 1.0 중량부의 범위로 조절되는 것이 바람직하고, 0.01 내지 0.50 중량부의 범위로 조절되는 것이 더 바람직하다.
- [0083] 열안정제의 예로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 인계 열안정제 및 유기 디설파이드 화합물들이 포함된다. 이들 중에서 유기 디설파이드 화합물들이 바람직하다. 열안정제로서, 하나 이상의 종류의 열안정제가 사용될 수도 있다.
- [0084] 인계 열안정제의 예로는, 예를 들면, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스파이트, 2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]-N, N-비스[2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-디메틸에틸)디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀-6-일]옥시]-에틸]에탄아민, 디페닐 트리데실 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*tert*-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트 등이 포함된다. 이들 중에서, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*tert*-부틸페닐)옥틸포스파이트가 바람직하다.
- [0085] 유기 디설파이드 화합물들의 예로는, 예를 들면, 디메틸 디설파이드, 디에틸디설파이드, 디-*n*-프로필 디설파이드, 디-*n*-부틸 디설파이드, 디-*sec*-부틸 디설파이드, 디-*tert*-부틸 디설파이드, 디-*tert*-아밀 디설파이드, 디사이클로헥실 디설파이드, 디-*tert*-옥틸 디설파이드, 디-*n*-도데실 디설파이드, 디-*tert*-도데실 디설파이드 등이 포함된다. 이들 중에서, 디-*tert*-알킬 디설파이드가 바람직하고, 디-*tert*-도데실 디설파이드가 더 바람직하다.

- [0086] 열안정제의 사용량은 얻어질 중합체 조성물에 함유된 중합체에 대하여 1 내지 2,000 중량ppm 인 것이 바람직하다. 본 발명의 중합체 조성물로부터 성형품을 제조하기 위하여 중합체 조성물 (보다 구체적으로, 탈휘발후 수지 조성물) 의 성형시, 성형온도는 어떤 경우에 그 성형 가공성을 향상시키기 위하여 더 높은 온도로 설정된다. 이런 경우에 열안정제의 사용이 효과적이다.
- [0087] 자외선 흡수제의 종류들로서, 벤조페논계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 말론산 에스테르계 자외선 흡수제, 옥살아닐리드계 자외선 흡수제 등이 예시된다. 이들 자외선 흡수제는 단독으로 또는 이들의 적어도 2 개의 조합으로 사용될 수도 있다. 이들 중에서, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 말론산 에스테르계 자외선 흡수제 및 옥살아닐리드계 자외선 흡수제가 바람직하다.
- [0088] 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로는, 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-설폰산, 2-하이드록시-4-옥틸옥시벤조페논, 4-도데실옥시-2-하이드록시벤조페논, 4-벤질옥시-2-하이드록시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논 등이 포함된다.
- [0089] 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제의 예로는, 예를 들면, 2-시아노-3,3-디페닐 아크릴산 에틸, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산 2-에틸헥실 등이 포함된다.
- [0090] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 예로는, 예를 들면, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-펜틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-tert-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(3,4,5,6-테트라하이드로프탈이미딜메틸)페놀, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등이 포함된다.
- [0091] 말론산 에스테르계 자외선 흡수제에 대하여, 2-(1-아릴 알킬리덴)말로네이트들이 일반적으로 사용되고, 그 예로는 2-(p-메톡시벤질리덴)말론산 디메틸 등이 포함된다.
- [0092] 옥살아닐리드계 자외선 흡수제에 대하여, 2-알콕시-2'-알킬옥살아닐리드들이 일반적으로 사용되고, 그 예로는 2-에톡시-2'-에틸옥살아닐리드 등이 포함된다.
- [0093] 자외선 흡수제의 사용량은 얻어질 중합체 조성물에 함유된 중합체에 대하여 5 내지 1,000 중량ppm 인 것이 바람직하다.
- [0094] 원료 모노머 탱크 (1) 에서, 전술한 바와 같은 원료 모노머 (한 종료 또는 2 개 이상의 종류의 혼합물) (경우에 따라서 사슬 이동제와 같은 다른 성분(들)과 함께) 는 적당히 준비된다. 중합 개시제 탱크 (3) 에서, 전술한 바와 같은 중합 개시제 (경우에 따라서, 사슬 이동제와 같은 다른 성분(들)과 함께) 는 필요하다면 원료 모노머와 함께 적당히 준비된다. 중합 개시제 탱크 (3) 는 중합 개시제를 단독으로 또는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물의 형태로 저장할 수 있다 (경우에 따라서, 사슬 이동제와 같은 다른 성분(들)을 더 포함할 수 있다). 중합 개시제 탱크 (17) 를 사용하는 경우에, 중합 개시제 탱크 (17) 에서 전술한 바와 같은 중합 개시제 (경우에 따라서, 사슬 이동제와 같은 다른 성분(들)과 함께) 는 필요하다면 원료 모노머와 함께 적당히 준비된다. 중합 개시제 탱크 (17) 는 중합 개시제를 단독으로 또는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물의 형태로 저장할 수 있다 (경우에 따라서, 사슬 이동제와 같은 다른 성분(들)을 더 포함할 수 있다). 하지만, 중합 개시제 탱크 (17) 가 펌프 (19) 를 경유하여 저장 포트 (21c) 에 연결되는 경우에, 중합 개시제를 단독으로 저장하는 것은 중합 개시제가 반응기 (20) 에 단독으로 공급되기 때문에 반응기 (20) 에서 중합 반응이 국부적으로 진행될 우려가 있다. 그와는 반대로, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물의 형태로의 저장은 중합 개시제가 사전에 원료 모노머의 일부와 혼합되기 때문에 이런 우려를 해결할 수 있다.
- [0095] · 제 1 중합 단계
- [0096] 원료 모노머 및 중합 개시제는 원료 모노머와 중합 개시제의 공급원(들)로서 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 공급 포트 (11a) 를 통하여 제 1 반응기 (10) 로 연속적으로 공급된다. 보다 구체적으로는, 원료 모노머는 펌프 (5) 에 의해서 원료 모노머 탱크 (1) 로부터 연속적으로 공급되고, 중합 개시제 (바람직하게는, 중합 개시제와 원료 모노머의 혼합물, 이 혼합물은 여기서 중합 개시제로서 역시 간단히 언급됨) 는 펌프 (7) 에 의해서 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 공급되고, 이들은 공급 포트 (11a) 를 경유하여 제 1 반응기 (10) 내로 원료 공급라인 (9) 을 통하여 함께 합쳐진다. 또한, 중합 개시제는 도 1 의 점선으로 도시된 바와 같이, 펌프 (7) 에 의해서 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 공급 포트 (11c) 를 경유하여 제 1 반

응기 (10) 로 공급될 수도 있다.

- [0097] 제 1 반응기 (10) 에 중합 개시제를 공급하기 위하여, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물이 중합 개시제 탱크 (3) 에서 제조되어 공급될 때, 비율 A:B 은 80:20 내지 98:2 의 범위로 조절되는 것이 바람직하고, 여기서, A 는 원료 모노머 탱크 (1) 로부터의 원료 모노머의 공급 유량 (kg/h) 을 나타내고, B 는 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유율은 0.002 내지 10 중량% 임) 의 공급 유량 (kg/h) 을 나타낸다.
- [0098] 제 1 반응기 (10) 에 공급되는 원료 모노머와 중합 개시제의 온도는 특별히 한정되지 않는다. 하지만, 이것은 반응기에서 열 밸런스가 깨지게 함으로써 중합 온도를 변화시킬 수 있는 인자들 중의 하나이므로, 반응기 (10) 에의 공급전에 히터/냉각기 (도면에서 비도시) 에 의해서 적당히 그 온도를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0099] 전술한 바와 같이, 제 1 반응기 (10) 에 공급된 원료 모노머 및 중합 개시제는 연속 중합, 이 실시예에서 연속 벌크 중합 (다시 말해서, 용매가 없이 중합) 된다. 이 제 1 중합 단계는 단지 중합반응을 어느 정도 진행시켜야 하고, 중간 조성물은 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 로부터 연속적으로 배출된다.
- [0100] 제 1 중합 단계에서, 연속 중합은 반응기가 반응 혼합물로 충전되어 가스상이 실질적으로 존재하지 않는 상태 (이하 완전 충전 상태라고 함) 하에서 실시될 수 있다. 이것은 연속 벌크 중합에 특히 적합하다. 완전 충전 상태는 반응기의 내부 표면에 겔이 부착되어 성장하는 것과, 이 겔이 최종적으로 얻어진 중합체 조성물의 품질을 열화시키도록 반응 혼합물에 혼입되는 것과 같은 문제들을 사전에 방지할 수 있다. 또한, 완전 충전 상태는 반응기의 내부 체적 전체가 반응 공간으로서 사용될 수 있도록 함으로써 고 생산성이 얻어질 수 있다.
- [0101] 이 실시예에서와 같이 반응기의 상부에 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 를 위치시킴으로써, 완전 충전 상태는 제 1 반응기 (10) 로의 공급과 제 1 반응기 (10) 로부터의 배출을 연속적으로 실시함으로써 간편하게 실현된다. 이것은 유출 포트가 반응기의 상부에 위치되는 메타크릴산 에스테르계 모노머를 연속 중합하는데 적합하다.
- [0102] 또한, 제 1 중합 단계에서, 연속 중합은 단열상태 (반응기의 외부로 또는 반응기의 외부로부터의 열 전달이 실질적으로 없는 상태) 하에서 실시될 수도 있다. 이것은 연속 벌크 중합에 특히 적합하다. 단열상태는 겔이 반응기의 내부 표면에 부착되어 성장하는 것과, 이 겔이 최종적으로 얻어진 중합체 조성물의 품질을 열화시키도록 반응기 혼합물에 혼입되는 것과 같은 문제들을 사전에 방지할 수 있다. 또한, 단열상태는 중합 반응이 안정적이 될 수 있게 하고, 폭주 반응을 억제하는 자기 조절 특성을 유발할 수 있다.
- [0103] 단열상태는 제 1 반응기 (10) 의 내부의 온도와 그의 외부 표면 온도를 서로 일반적으로 동일하게 함으로써 실현될 수 있다. 보다 구체적으로, 이것은, 전술한 제어 수단 (도면에 비도시) 을 사용함으로써, 제킷 (온도 조절 수단; 13) 에 대해서 설정된 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면의 온도와 온도 센서 (온도 감지 수단; T) 에 의해서 감지된 제 1 반응기 (10) 의 온도가 서로 상응하도록 펌프들 (5, 7) 을 작동하여 제 1 반응기 (10) 로의 원료 모노머와 중합 개시제의 공급량들을 조절함으로써 실현될 수 있다. 반응기내의 온도보다 훨씬 더 높게 반응기의 외부 표면의 온도를 설정하는 것은 반응기 내로 여분의 열이 부가되기 때문에 바람직하지 않다. 반응기내의 온도와 반응기의 외부 표면의 온도차가 작을수록 더 바람직하다. 보다 구체적으로, $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 범위내로 온도차를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0104] 중합열 및 교반열과 같은 제 1 반응기 (10) 에서 발생된 열은 제 1 반응기 (10) 로부터 중간 조성물을 배출시 일반적으로 제거된다. 중간 조성물에 의해서 제거된 열의 양은 중간 조성물의 유량 및 비열과, 중합 반응의 온도에 의해서 결정된다.
- [0105] 제 1 중합 단계의 연속 중합의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 온도 (온도 센서 (T) 에 의해서 감지됨) 로서 이해된다. 제 1 중합 단계는, 예를 들면, 120 내지 150°C 범위의 온도에서, 더 바람직하게는 130 내지 150°C 범위의 온도에서 실시된다. 하지만, 반응기내의 온도는 반응기가 정상상태에 도달할 때까지 다양한 조건에 따라 변할 수 있다는 것을 알아야 한다.
- [0106] 제 1 중합 단계의 연속 중합의 압력은 제 1 반응기 (10) 의 압력으로서 이해된다. 이 압력은 반응기에서 원료 모노머의 가스가 발생하는 것을 방지하도록 반응기내의 온도에서 원료 모노머의 증기압 이상의 압력이고, 게이지 압력으로 일반적으로 약 1.0 내지 2.0MPa 이다.
- [0107] 제 1 중합 단계에서 연속 중합되는 기간은 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간으로서 이해된다. 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 중간 조성물로의 중합체의 생산성 등에 따라 설정될 수 있고, 특별히 한

정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 15분 내지 6시간이다. 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 펌프들 (5, 7) 을 사용함으로써 조절되어 제 1 반응기 (10) 로의 원료 모노머 등의 공급량 (공급 유량) 을 변경할 수 있다. 하지만, 평균 잔류 시간은 제 1 반응기 (10) 의 내부 체적에 대부분 좌우되기 때문에, 제 1 반응기 (10) 의 내부 체적과 제 2 반응기 (20) 의 내부 체적을 어떻게 설계하는지가 후술하는 바와 같이 중요하다.

[0108] 전술한 바와 같이, 중간 조성물은 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 로부터 연속적으로 배출된다. 얻어진 중간 조성물은 생성된 중합체 및 미반응된 원료 모노머를 포함하고, 또한, 미반응된 중합 개시제, 중합 개시제의 분해물질 등을 포함할 수도 있다.

[0109] 이 실시예가 이에 한정되지 않지만, 중간 조성물의 중합율은, 예를 들면, 5 내지 80 중량% 이다. 중간 조성물의 중합율은 일반적으로 중간 조성물에서의 중합체의 함유율에 상당한다.

[0110] · 중간 냉각 단계

[0111] 전술한 바와 같이 얻어진 중간 조성물은 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 로부터 배출되고, 이어서 연결라인 (15) 을 통과하고, 공급 포트 (21a) 를 통하여 제 2 반응기 (20) 로 연속적으로 공급된다. 이 시간동안, 중간 조성물은 연결라인 (15) 에 제공된 냉각 수단인 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 의해서 연속적으로 냉각된다.

[0112] 또한, 본 발명은 필수적인 것은 아니지만, 연결라인 (15) 에 혼합 수단을 제공하는 것이 바람직하다. 혼합 수단을 제공함으로써, 연결라인 (15) 에서 유동하는 중간 조성물은 균일하게 혼합된다. 그 결과, 온도 분포가 균일해지는 경향이 있고, 중간 조성물에 의한 연결라인 (15) 의 폐색은 억제될 수 있다. 연결라인 (15) 에 혼합 수단이 제공되면, 연결라인 (15) 에는 정적 믹서 또는 동적 믹서가 제공될 수도 있거나, 또는 연결라인 (15) 에는 혼합 수단과 냉각 수단을 조합한 냉각기 (40) 가 제공될 수도 있다.

[0113] 냉각 정도는, 예를 들면, 전술한 제어의 바람직한 예에서 처럼, 제 1 반응기 (10) 와 제 2 반응기 (20) 의 온도차 등에 따라 변할 수도 있다. 냉각 정도는 제 2 반응기 (20) 에서의 원하는 중합 온도와 중합율에 따라 조절되고, 구체적으로는, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도가, 예를 들면, 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도 보다 5 내지 80℃ 더 낮은 온도가 되도록 냉각이 실시될 수 있다.

[0114] · 제 2 중합 단계

[0115] 제 2 중합 단계는 제 1 중합 단계에 이어서 직렬로 실시된다.

[0116] 전술한 바와 같이 연결라인 (15) 을 통과함으로써 냉각된 중간 조성물은 공급 포트 (21a) 로부터 제 2 반응기 (20) 로 공급된다. 그 다음에, 중간 조성물은 추가로 제 2 반응기 (20) 에서 연속 중합, 이 실시예에서 연속 벌크 중합된다. 이 제 2 중합 단계는 중합 반응이 원하는 중합율로 진행되도록 하고, 그리고 중합체 조성물 (또는 중합 시럽) 은 제 2 반응기 (20) 의 유출 포트 (21b) 로부터 연속적으로 배출된다.

[0117] 이하에서, 제 2 중합 단계는 제 1 중합 단계와 다른 점에 대하여 주로 설명될 것이고, 그리고 제 1 중합 단계에 대한 설명과 유사한 설명은 별도의 설명이 없는 한 적용될 것이다.

[0118] 이 실시예에 필수적인 것은 아니지만, 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제 탱크 (17) 및 펌프 (19) 를 사용하는 경우에, 추가의 (또는 새로운) 중합 개시제 (바람직하게는, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물) 는 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 펌프 (19) 에 의해서 연결라인 (15) 을 통하여 공급 포트 (21a) 또는 다른 공급 포트 (21c) 를 경유하여 제 2 반응기 (20) 로 공급됨으로써 추가의 중합 개시제는 중간 조성물에 첨가된다. 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 제 2 반응기 (20) 로 공급된 중합 개시제의 온도는 특별히 한정되지 않는다. 하지만, 이것은 반응기에서 열 밸런스가 깨지게 함으로써 중합 온도를 변화시킬 수 있는 인자들 중의 하나이므로, 반응기 (20) 에의 공급전에 히터/냉각기 (도면에서 비도시) 에 의해서 적당히 그 온도를 조절하는 것이 바람직하다.

[0119] 또한, 제 2 반응기에 중간 조성물을 공급하기 전에 냉각 수단으로서 연결라인 (15) 에 제공된 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 를 사용함으로써 제 1 반응기로부터 배출된 중간 조성물을 냉각하면, 중합열이 제 2 반응기 (20) 에서 발생되더라도, 제 2 반응기 (20) 에서 불균일한 온도 상태의 발생을 회피하면서 연속 중합을 실시할 수 있

고, 그리고 제 2 반응기 (20) 에서 더 낮은 온도를 유지하면서 높은 중합율을 달성할 수 있고, 다시 말해서 중합체의 생산성을 증가시킬 수 있다. 결과적으로, 더 우수한 열 안정성과 내열성을 갖는 중합체 조성물을 효율적으로 제조할 수 있다. 또한, 냉각 수단으로서 연결라인 (15) 에 제공된 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 를 사용함으로써 공급 온도를 조절함으로써 제 2 반응기 (20) 로의 중간 조성물의 공급 온도를 일정하게 유지하면, 제 2 중합 단계에서 더 안정적인 연속 중합을 실시할 수 있다.

[0120] 제 2 반응기 (20) 에 중합 개시제를 공급하기 위하여, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물이 중합 개시제 탱크들 (3, 17) 에서 제조되어 공급될 때, $A:(B1+B2)$ 비율은 80:20 내지 98:2 의 범위로, 그리고 B1:B2 비율은 10:90 내지 90:10 의 범위로 조절되는 것이 바람직하고, 여기서, A 는 원료 모노머 탱크 (1) 로부터의 원료 모노머의 공급 유량 (kg/h) 을 나타내고, B1 는 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유율은 0.002 내지 10 중량% 임) 의 공급 유량 (kg/h) 을 나타내고, B2 는 중합 개시제 탱크 (17) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유율은 0.002 내지 10 중량% 임) 의 공급 유량 (kg/h) 을 나타낸다.

[0121] 또한, 제 2 중합 단계에서, 연속 중합은 완전 충전 상태에서 실시될 수 있다. 이것은 연속 벌크 중합에 특히 적합하다. 완전 충전 상태는 반응기의 내부 표면에 겔이 부착되어 성장하는 것과, 이 겔이 최종적으로 얻어진 중합체 조성물의 품질을 열화시키도록 반응 혼합물에 혼입되는 것과 같은 문제들을 사전에 방지할 수 있다. 또한, 완전 충전 상태는 반응기의 내부 체적 전체가 반응 공간으로서 사용될 수 있도록 함으로써 고 생산성이 얻어질 수 있다.

[0122] 이 실시예에서와 같이 반응기의 상부에 제 2 반응기 (20) 의 유출 포트 (21b) 를 위치시킴으로써, 완전 충전 상태는 제 2 반응기 (20) 로의 공급과 제 2 반응기 (20) 로부터의 배출을 연속적으로 실시함으로써 간편하게 실현된다. 이것은 유출 포트가 반응기의 상부에 위치되는 메타크릴산 에스테르계 모노머를 연속 중합하는데 적합하다.

[0123] 또한, 추가로 제 2 중합단계에서, 연속 중합은 단열상태 하에서 실시될 수도 있다. 이것은 연속 벌크 중합에 특히 적합하다. 단열상태는 겔이 반응기의 내부 표면에 부착되어 성장하는 것과, 이 겔이 최종적으로 얻어진 중합체 조성물의 품질을 열화시키도록 반응기 혼합물에 혼입되는 것과 같은 문제들을 사전에 방지할 수 있다. 또한, 단열상태는 중합 반응이 안정적이 될 수 있게 하고, 폭주 반응을 억제하는 자기 조절 특성을 유발할 수 있다.

[0124] 단열상태는 제 2 반응기 (20) 의 내부의 온도와 그의 외부 온도를 서로 일반적으로 동일하게 함으로써 실현될 수 있다. 보다 구체적으로, 이것은, 전술한 제어 수단 (도면에 비도시) 을 사용함으로써, 재킷 (온도 조절 수단; 23) 에 대해서 설정된 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면의 온도와 온도 센서 (온도 검지 수단; T) 에 의해서 검지된 제 2 반응기 (20) 의 온도가 서로 상응하도록 펌프들 (5, 7), 그리고 존재한다면, 펌프 (19) 를 작동하여 제 2 반응기 (20) 로의 원료 모노머와 중합 개시제의 공급량들을 조절함으로써 실현될 수 있다. 반응기내의 온도보다 훨씬 더 높게 반응기의 외부 표면의 온도를 설정하는 것은 반응기 내로 여분의 열이 추가되기 때문에 바람직하지 않다. 반응기내의 온도와 반응기의 외부 표면의 온도차가 작을수록 더 바람직하다. 보다 구체적으로, $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 범위내로 온도차를 조절하는 것이 바람직하다.

[0125] 중합열 및 교반열과 같은 제 2 반응기 (20) 에서 발생된 열은 제 2 반응기 (20) 로부터 중간 조성물을 배출시 일반적으로 제거된다. 중합체 조성물에 의해서 제거된 열의 양은 중합체 조성물의 유량 및 비열과, 중합 반응의 온도에 의해서 결정된다.

[0126] 제 2 중합 단계에서의 연속 중합의 온도는 제 2 반응기에서의 온도로서 이해된다. 제 2 중합 단계는, 예를 들면, 120 내지 150°C 범위의 온도, 더 바람직하게는 130 내지 150°C 범위의 온도에서 실시된다. 제 2 중합 단계에서의 온도를 조절하여 제 1 중합 단계에서의 연속 중합의 온도와의 온도차가 10°C 내로 떨어지게 하는 것이 바람직하다. 제 2 중합 단계에서, 온도는 중합 반응에서 발생된 중합열에 의해서 증가될 수 있지만, 중간 냉각에 의해서 제 1 중합 단계와 제 2 중합 단계에서의 온도차가 감소될 수 있다. 결과적으로, 제 1 반응기에서 더 낮은 온도에서 중합이 실시될 때와 비교하여 열 안정성 및 내열성이 개선되므로, 중합이 제 2 반응기에서 더 높은 온도에서 실시된다.

[0127] 제 2 중합 단계의 연속 중합의 압력은 제 2 반응기 (20) 의 압력으로서 이해된다. 이 압력은 게이지 압력으로 일반적으로 약 1.0 내지 2.0MPa 이고, 제 1 중합 단계에서의 압력과 동일할 수도 있다.

[0128] 제 2 중합 단계에서 연속 중합되는 기간은 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간으로서 이해된다. 제 2

반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 중합체 조성물로의 중합체의 생산성 등에 따라 설정될 수 있고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 15분 내지 6시간이다. 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간에 대한 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간의 비율은 바람직하게는 9/1 내지 1/9, 더 바람직하게는 8/2 내지 2/8 이다. 제 2 중합 단계에서의 평균 잔류 시간은 제 1 중합 단계에서의 평균 잔류 시간과 동일할 수도 있지만, 서로 다른 것이 바람직하다. 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 펌프들 (5, 7) 및, 존재한다면, 펌프 (19) 를 사용함으로써 조절되어 제 2 반응기 (20) 로의 원료 모노머 등의 공급량 (공급 유량) 을 변경할 수 있다. 하지만, 평균 잔류 시간은 제 2 반응기 (20) 의 내부 체적에 대부분 좌우되기 때문에, 제 1 반응기 (10) 의 내부 체적과 제 2 반응기 (20) 의 내부 체적을 어떻게 설계하는지가 후술하는 바와 같이 중요하다.

[0129] 전술한 바와 같이, 중합체 조성물은 제 2 반응기 (20) 의 유출 포트 (21b) 로부터 연속적으로 배출된다. 얻어진 중합체 조성물은 생성된 중합체를 포함하고, 또한, 미반응된 원료 모노머, 미반응된 중합 개시제, 중합 개시제의 분해물질 등을 포함할 수도 있다.

[0130] 이 실시예가 이에 한정되지 않지만, 중합체 조성물의 중합율은, 예를 들면, 30 내지 90 중량% 이다. 중합체 조성물의 중합율은 일반적으로 중합체 조성물에서의 중합체의 함유율에 상당한다.

[0131] 중합율이 높아질수록, 중합체의 생산성은 더 높아지지만, 또한 중간 조성물로부터 중합체 조성물까지의 조성물의 점도도 높아져 더 큰 교반력을 필요로 하게 된다. 중합율이 낮아질수록, 중합체의 생산성은 더 낮아져 미반응된 원료 모노머의 회수 부담이 더 커지게 된다. 따라서, 목표 또는 가이드로서 적당한 중합율을 설정하는 것이 바람직하다.

[0132] 이 실시예에 따라, 제 2 반응기 (20) 에서 원하는 중합율과 낮은 중합 온도를 동시에 달성하기 위하여, 연결라인의 냉각 수단은 제 2 반응기의 공급 포트에 인접한 연결라인의 온도가 제 1 반응기내의 온도 감지 수단에 의해서 감지된 제 1 반응기내의 온도보다 더 낮게 되도록 제어됨으로써, 고 생산성과 함께 더 우수한 열 안정성 및 내열성을 갖는 중합체 조성물을 제조할 수 있다.

[0133] 일반적으로, 다음의 경향이 관찰된다: 더 높은 중합 온도, 얻어진 중합체의 더 낮은 규칙 배열성 (syndiotacticity), 최종적으로 얻어진 수지 조성물의 낮은 내열성. 그러므로, 고 내열성을 갖는 수지 조성물을 얻기 위하여 저온에서 중합을 실시하는 것이 바람직하다. 하지만, 연속 중합이 종래의 연속 중합 장치 (특허문헌 1 및 2) 의 사용으로 저온에서 단지 일 스테이지로 실시된다면, 원하는 중합율을 달성하는데 긴 시간이 요구된다. 그러므로, 더 긴 평균 잔류 시간을 실현하는데 더 큰 반응기, 더 나아가 더 큰 공간을 필요로 하므로 효율적이지 못하다. 게다가, 평균 잔류 시간이 필요로 하는 것보다 더 길게 되면, 다이머 및 트리머와 같은 올리고머의 생성이 증가되고, 그렇게 함으로써, 중합체 조성물로부터 얻어진 수지의 내열성이 저하될 우려가 있다.

[0134] 또한, 중합 개시제의 양은 중합 온도, 원하는 중합율, 평균 잔류시간 등과 같은 다른 인자들에 따라 설정될 수 있다. 중합 온도가 낮아지거나 평균 잔류 시간이 짧아질수록, 원하는 중합율을 달성하기 위해서 요구되는 중합 개시제의 양이 더 많아지게 된다. 하지만, 중합 개시제의 양이 많아질수록, 불안정한 불포화 결합으로 이루어지고 중합이 중합체 조성물에서 정지 (말단 중합체) 되는 말단 부분의 잔존량이 더 많아져, 결과적으로, 최종적으로 얻어진 수지 조성물의 열 안정성이 낮아지는 경향이 있다. 또한, 중합 온도가 훨씬 더 높아질수록, 중합 개시제로부터 유도된 불포화 결합으로 이루어지고 중합이 중합체 조성물에서 정지 (말단 중합체) 되는 말단 부분의 발생량이 더 많아져, 결과적으로, 최종적으로 얻어진 수지 조성물의 열 안정성이 낮아지는 경향이 있다.

[0135] 이 실시예에서, 예를 들면, 연속 중합은 제 1 중합 단계에서 주어진 범위의 온도 (예를 들면, 120 내지 150℃) 에서 실시되고 나서, 연속 중합은 제 2 중합 단계에서 제 1 중합 단계와 동일한 범위의 온도 (예를 들면, 120 내지 150℃) 에서 추가로 실시된다. 구체적으로, 냉각 단계는 제 1 반응기와 제 2 반응기 사이의 연결라인에서 실시되고, 추가의 중합 개시제는 제 1 중합 단계에서의 연속 중합과 제 2 중합 단계에서의 연속 중합 간의 온도차가 감소하도록 제 2 반응기에 공급되고, 그리고 나서 단열 중합이 실시될 수도 있다. 결과적으로, 연속 중합은 저온에서 일 스테이지에서 실시될 때와 비교하여 더 적은 공간에서 효율적으로 실시될 수 있고, 그리고 더 높은 온도에서 일 스테이지에서 실시될 때와 비교하여 단열 중합에 의해서 생성된 겔과 같은 불순물을 더 적게 함유하고 더 높은 내열성을 갖는 수지 조성물을 얻는데 적당한 중합체 조성물을 제조할 수 있다.

[0136] 또한, 이 실시예에서, 예를 들면, 제 1 중합 단계에서 연속 중합되는 기간은 제 2 중합 단계에서 연속 중합되는

시간과 다를 수도 있다. 구체적으로, 제 1 반응기의 내부 체적과 제 2 반응기의 내부 체적이 서로 다르게 만들어지도록 반응기들을 설계함으로써 평균 잔류 시간에 있어서 제 1 반응기와 제 2 반응기는 구분될 수 있다.

또한, 제 2 반응기에 원료 모노머와 함께 추가의 중합 개시제를 첨가함으로써 평균 잔류 시간에 있어서 제 1 반응기와 제 2 반응기는 구분될 수 있다. 평균 잔류 시간이 증가될 때, 제 1 반응기와 제 2 반응기에서 잔류 시간과 중합율을 제어함으로써, 반응기에 공급될 중합 개시제의 양을 감소시킬 수 있고, 그렇게 함으로써 수지 조성물 전체의 열 안정성을 조절하기에 적합한 중합체 조성물을 얻어 열 안정성이 높은 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0137] 중합 반응 조건이 제 1 중합 단계와 제 2 중합 단계의 각각에 대해서 어떻게 설정되는지는 생성되는 중합체, 사용되는 원료 모노머와 중합 개시제, 원하는 내열성, 열 안정성 및 생산성 등에 따라 변할 수 있다.

[0138] · 탈휘발 단계

[0139] 전술한 바와 같이, 제 2 반응기 (20) 의 유출 포트 (21b) 로부터 배출된 중합체 조성물 (중합 시럽) 은 생성된 중합체 외에, 미반응된 원료 모노머 및 중합 개시제를 포함할 수도 있다. 이 실시예는 이에 한정되는 것은 아니지만, 이런 중합체 조성물은, 예를 들면, 탈휘발되어 원료 모노머를 분리하여 회수하는 것이 바람직하다.

[0140] 보다 구체적으로, 중합체 조성물은 유출 라인 (25) 을 통하여 예열기 (31) 로 전달된다. 예열기 (31) 에서의 중합체 조성물에는 미반응된 원료 모노머로 주로 구성된 휘발성분을 휘발하는데 필요한 열의 양의 일부 또는 전부가 부가된다. 그 다음에, 중합체 조성물은 압력 조절 밸브 (도면에 비도시) 를 경유하여 탈휘발 압출기 (33) 로 전달되고, 휘발성분은 탈휘발 압출기에서 적어도 부분적으로 제거되고, 잔부 압출물은 펠릿으로 형성되어 방출 라인 (35) 으로부터 방출된다. 그렇게 함으로써, 메타크릴산 에스테르계 중합체를 포함하는 수지 조성물은 펠릿의 형태로 제조된다.

[0141] 상기 중합체 조성물을 전달하는 방법으로서, JP 4-48802 B 에 기재된 방법이 바람직하다. 탈휘발 압출을 사용하는 방법으로서, 예를 들면, JP 3-49925 A, JP 51- 29914 B, JP 52-17555 B, JP 1-53682 B, JP 62-89710 A 등에 기재된 방법이 바람직하다.

[0142] 또한, 전술한 탈휘발 압출기에서 중합체 조성물의 탈휘발 중에 또는 그 후에, 필요하다면, 중합체 조성물 또는 압출물에는, 고급 알코올들 및 고급 지방산 에스테르들과 같은 윤활제들, 자외선 흡수제, 열 안정제, 착색제, 대전 방지제 등이 첨가되어 수지 조성물에 이들을 혼입할 수 있다.

[0143] 탈휘발 압출기 (33) 에서 제거된 휘발성분은 주로 미반응된 원료 모노머로 이루어지고, 하기의 불순물들을 포함한다: 예를 들면, 원료 모노머에 원래 포함된 불순물들, 필요하다면 사용되는 첨가제들, 중합 공정에서 생성하는 휘발성 부생성물(들), 다이머 및 트리머와 같은 올리고머, 중합 개시제의 분해물 등. 일반적으로, 더 많은 양의 불순물들은 얻어진 수지 조성물이 착색되게 하는데 이는 바람직하지 않다. 게다가, 탈휘발 압출기 (33) 에서 제거된 휘발성분 (주로 미반응된 원료 모노머로 이루어지고, 전술한 바와 같은 불순물들을 포함) 은 모노머 회수 컬럼 (도면에 비도시) 을 통하여 통과될 수 있고, 그리고 모노머 회수 컬럼에서 증류, 흡착 등에 의해서 처리되어 전술한 휘발 성분으로부터 불순물들이 제거될 수 있다. 그렇게 함으로써, 미반응된 원료 모노머는 고 순도로 회수될 수 있어 중합을 위한 원료 모노머로서 적당하게 재사용될 수 있다. 예를 들면, 연속 증류는 모노머 회수 컬럼에서 실시되어 모노머 회수 컬럼의 상부로부터 증류액으로서 고 순도로 미반응된 원료 모노머를 회수하여, 증류액이 회수 탱크 (37) 에 일단 저장된 후 원료 모노머 탱크 (1) 로 전달되어 회수되거나, 또는 회수 탱크 (37) 에 저장되지 않고 원료 모노머 탱크 (1) 로 전달되어 회수될 수도 있다. 다른 한편, 모노머 회수 컬럼에서 제거된 불순물들은 폐기물로서 처리될 수도 있다.

[0144] 회수된 원료 모노머가 회수 탱크 (37) 및/또는 원료 모노머 탱크 (1) 에서 중합 반응을 일으키는 것을 억제하기 위하여, 중합 억제제는 원료 모노머에 대하여, 예를 들면, 2 내지 8 중량ppm 의 비율로 회수 탱크 (37) 또는 원료 모노머 탱크 (1) 에서 존재하는 것이 바람직하고, 그리고 이것 이외에, 회수 탱크 (37) 또는 원료 모노머 탱크 (1) 에서 가스상의 산소농도는 2 내지 8 체적% 로 설정되는 것이 더 바람직하다. 회수된 원료 모노머가 장시간동안 회수 탱크 (37) 에서 저장되길 원한다면, 회수된 원료 모노머를, 예를 들면, 0 내지 5℃ 의 저온으로 저장하는 것이 바람직하다.

[0145] 이 실시예에서, 제 1 반응기와 제 2 반응기 모두가 연속 벌크 중합을 실시하는데 사용되는 연속 벌크 중합 장치가 설명된다. 하지만, 본 발명의 연속 중합 장치는 이에 한정되지 않고, 제 1 반응기와 제 2 반응기 중의 하나 또는 모두는 연속 용액 중합을 실시하는데 사용될 수도 있다. 이런 실시예에서, 용매가 용액 중합을

위해서 사용되기 때문에, 도 1 및 도 2 를 참고로 하여 전술된 연속 중합 장치와 유사한 구성에 부가하여, 연속 중합 장치에는 용매 탱크 및 이 용매 탱크에 연결된 공급 라인 및 펌프 (공급 수단) 가 제공되어 용액 중합을 실시하기 위한 소정의 반응기에 용매를 공급한다. 용매 탱크 및 이 용매 탱크와 연결된 공급 라인 및 펌프 (공급 수단) 는 특별히 한정되지 않고, 종래에 사용된 것과 유사한 것들이 사용될 수 있다. 용매는 원료 모노머 및/또는 중합 개시제와 함께 혼합된 후 용액 중합을 실시하기 위하여 소정의 반응기에 공급될 수도 있거나, 또는 용액 중합을 직접 실시하기 위하여 소정의 반응기에 공급될 수도 있다. 상기 소정의 반응기에 서, 중합 단계는, 용매가 중합 반응에 사용되는 것을 제외하고는, 도 1 및 도 2 를 참고로 하여 전술된 중합 단계와 유사하게 실시된다. 용매에 대하여, 용매는 용액 중합 반응 등의 원료 모노머에 따라 적당하게 선택되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 에틸 벤젠, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 알코올, 에틸 알코올, 옥탄, 데칸, 사이클로헥산, 데칼린, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 등이 포함된다. C:D 비율은, 예를 들면, 70:30 내지 95:5 이고, 바람직하게는, 80:20 내지 90:10 이지만, 이에 한정되지 않고, C 는 용액 중합을 실시하기 위한 소정의 반응기로의 원료 모노머의 공급 유량 (kg/h) 을 나타내고, D 는 이 소정의 반응기로의 용매의 공급 유량 (kg/h) 을 나타낸다.

[0146] 본 발명의 연속 중합 장치 및 중합체 조성물을 제조하는 방법은 본 발명의 실시예를 통하여 이하에서 상세하게 설명된다. 본 발명에 따르면, 새로운 연속 중합 장치가 제공되고, 이런 연속 중합 장치가 사용될 때, 중합은 적어도 제 1 반응기와 제 2 반응기를 사용함으로써 직렬로 적어도 2 개의 스테이지로 실시될 수도 있기 때문에, 각각의 제 1 중합 단계와 제 2 중합 단계 각각에서 중합 반응조건들, 구체적으로, 온도, 기간 (평균 잔류 시간), 중합 개시제의 양 (원료 모노머에 대한 중합 개시제의 비율) 등을 설정할 수 있다. 그러므로, 제 2 반응기에서 원하는 중합 온도 및 중합율에 따라, 연결라인의 냉각 수단이 제어되어 제 2 반응기의 공급 포트에 인접한 연결라인의 온도가 제 1 반응기내의 온도 감지 수단에 의해서 감지된 제 1 반응기내의 온도보다 낮게 되게 함으로써, 최종적으로 얻어진 수지 조성물에 함유된 중합체의 규칙 배열성을 제어하여 내열성과 열 안정성이 높은 수지 조성물을 얻는데 적합한 중합체 조성물을 더 효율적으로 제조할 수 있다.

[0147] 하지만, 본 발명은 전술한 실시예로 한정되지 않고, 다양한 변화가 이뤄질 수 있다. 예를 들면, 3개 이상의 반응기들이 직렬로 3개 이상의 스테이지들로 중합을 실시하는데 사용될 수도 있다. 또한, 본 발명의 중합체 조성물을 제조하는 방법은 본 발명의 연속 중합 장치를 사용함으로써 연속적으로 실시되는 것이 바람직하지만, 배치식으로 실시될 수도 있다.

[0148] 본 발명의 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물은 성형품용 재료로서 사용되는 것이 바람직하고, 여기서 얻어진 성형품은 내열성과 열 안정성이 높은 이점을 갖는다. 예를 들면, 본 발명의 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물 (보다 구체적으로는, 탈휘발후 수지 조성물) 은 단독으로, 또는 성형품을 제조하기 위하여 사출 성형 및 압출 성형과 같은 임의의 성형 공정에 따른 임의의 적당한 다른 성분(들)과 함께 성형된다. 본 발명의 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물은 사출 성형에 의해 성형품을 제조하는데 사용되는 것이 바람직하고, 성형성이 양호한 성형품을 제조하고 실버 스트레이크 (silver streaks) 가 발생하는 것을 방지할 수 있다. 특히, 메타크릴산 에스테르류 중합체를 포함하는 수지 조성물은 우수한 투명성을 갖기 때문에, 사출 성형에 의해서 수지 조성물로부터 제조된 성형품은 투명성이 높고, 실버 스트레이크 발생이 적고, 성형성이 우수하므로 다양한 타입의 액정 디스플레이용 백라이트 유닛의 부재로서 사용되는 도광판용 재료, 또는 리어 램프 커버, 헤드 램프 커버, 바이저, 메탈 패널 등과 같은 차량 부재들용 재료로서 이용되는 것이 바람직하다.

[0149] 사출 성형은 소정의 두께를 갖는 몰드를 적어도 본 발명의 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물로 용융상태로 충전되고 (사출하고), 뒤 이어 냉각시킴으로써 실시되고, 그 후에 그렇게 성형된 성형품은 몰드로부터 탈형된다. 보다 구체적으로, 성형품은, 예를 들면, 단독으로 또는 임의의 다른 적당한 성분과 조합하여 본 발명의 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물 (보다 구체적으로, 탈휘발후 수지 조성물) 을 호퍼로부터 성형기로 공급하고, 스크류를 후퇴시키고 회전시켜 성형기의 실린더안에서 수지 조성물을 측정하고, 실린더에서 수지 조성물을 용융시키고, 압력하에서 몰드 (예를 들면, 금속 몰드) 를 용융된 수지 조성물을 충전하고, 몰드가 충분히 냉각될 때까지 소정의 기간동안 압력을 유지하고, 몰드를 개방하여 몰드로부터 성형품을 취출함으로써 제조될 수 있다.

[0150] 따라서, 본 발명의 다른 양태에 따라, 본 발명의 방법에 의해서 제조된 중합체 조성물로부터 제조된 성형품이 제공된다. 중합체 조성물로부터 본 발명의 성형품을 제조하기 위한 조건 (예를 들면, 사출 성형의 경우, 성형재료를 용융하기 위한 온도, 성형재료가 사출되는 몰드의 온도, 몰드가 성형재료로 충전된 후에 유지되는 압력 등) 은 적당하게 설정될 수도 있고, 특별히 한정되지 않는다는 것을 알아야 한다.

- [0151] 실시예
- [0152] 본 발명의 중합체 조성물을 제조하는 방법의 실시예들은 하기에 도시되며, 본 발명은 이들 실시예들로 한정되지 않는다.
- [0153] (실시예 1)
- [0154] 이 실시예에서, 일반적으로, 연속 중합은 도 1 을 참고로 하여 전술한 바와 같은 실시예에 따른 2 개의 스테이지들로 실시되어 펠릿 형태의 중합체 조성물 (수지 조성물) 을 제조한다. 보다 구체적으로, 이것은 하기에 설명된다.
- [0155] 원료 모노머 혼합액 (1) 은 메틸 메타크릴레이트 98.606 질량부와, 메틸 아크릴레이트 0.987 질량부를 함께 혼합하고, 여기에 사슬 이동제로서 n-옥틸 메르캅탄 0.284 질량부와, 몰드 이형제로서 스테아릴 알코올 0.123 질량부를 첨가함으로써 제조되었다.
- [0156] 중합 개시제 혼합액 (1) 은 메틸 메타크릴레이트 99.790 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.210 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.
- [0157] 중합 개시제 혼합액 (2) 은 메틸 메타크릴레이트 99.880 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.120 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.
- [0158] 이 실시예에서 중합체 조성물을 제조하기 위하여, 도 1 에 도시된 장치가 사용되었다. 용량이 13 리터인 완전 혼합 타입의 반응기는 제 1 반응기 (10) 로서 사용되었고, 용량이 6 리터인 완전 혼합 타입의 반응기는 제 2 반응기 (20) 로서 사용되었다. 전술한 바와 같이 제조된 원료 모노머 혼합액 (1), 중합 개시제 혼합액 (1) 및 중합 개시제 혼합액 (2) 은 원료 모노머 탱크 (1), 중합 개시제 탱크 (3) 및 중합 개시제 탱크 (17) 각각에 충전되었다.
- [0159] 원료 모노머 혼합액 (1) 및 중합 개시제 혼합액 (1) 은 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 각각 원료 공급 라인 (9) 을 통하여 유동되어 제 1 반응기의 하부에 위치한 공급 포트 (11a) 를 통하여 제 1 반응기 (10) 에 연속적으로 공급되었다.
- [0160] 제 1 반응기 (10) 로의 원료 모노머 혼합액 (1) 과 중합 개시제 혼합액 (1) 의 공급은 이들 혼합액의 유량비가 19.2:1 이 되고, 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 64분이 되도록 실시되었다. 제 1 반응기 (10) 의 온도는 140℃ 였고, 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (13) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다. 이 연속 중합은 제 1 반응기 (10) 가 반응 혼합물 (혼합액) 으로 충전되고, 실질적으로 가스상이 존재하지 않는 상태 (완전 충전 상태) 하에서 실시되었다. t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트의 반감기 (τ) 는 140℃ 에서 14초이다.
- [0161] 제 1 반응기 (10) 의 반응 혼합물은 제 1 반응기 (10) 의 상부에 위치한 유출 포트 (11b) 로부터 중간 조성물로서 연속적으로 배출되었다. 이렇게 배출된 중간 조성물은 연결 라인 (15) 을 통하여 연속적으로 유동되어 제 2 반응기 (20) 의 하부에 위치한 공급 포트 (21a) 를 통하여 제 2 반응기 (20) 로 공급되었다. 연결 라인 (15) 에는 연결 라인의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (16) 이 제공되었다. 이 재킷 (16) 의 온도는 100℃ 로 설정되었다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인 (15) 의 온도, 다시 말해서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도는 105℃ 였다. 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 상기 온도, 즉 140℃ 로서 고려될 수 있다. 또한, 중합 개시제 혼합액 (2) 은 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 제 2 반응기 (20) 로 다른 공급 포트 (21c) 를 통하여 연속적으로 공급되었다.
- [0162] 제 2 반응기 (20) 로의 중간 조성물과 중합 개시제 혼합액 (2) 의 공급은 이들 중간 조성물과 중합 개시제 혼합액의 유량비가 24.7:1 이 되도록 실시되었다. 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 26분이었다. 제 2 반응기 (20) 의 온도는 140℃ 였고, 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다. 이 연속 중합은 제 2 반응기 (20) 가 반응 혼합물 (혼합액) 로 충전되고, 실질적으로 가스상이 존재하지 않는 상태 (완전 충전 상태) 하에서 실시되었다.

- [0163] 제 2 반응기 (20) 의 반응 혼합물은 제 2 반응기 (20) 의 상부에 위치한 유출 포트 (21b) 로부터 중합체 조성물로서 연속적으로 배출되었다. 이렇게 얻어진 중합체 조성물은 유출 라인 (25) 을 통하여 연속적으로 유동되었고 200℃ 로 예열기 (31) 에서 가열되었고, 그리고 미반응된 원료 모노머와 같은 휘발성분은 벤트 장착 탈휘발 압출기 (33) 에 의해서 240℃ 에서 상기 중합체 조성물로부터 분리되었다. 탈휘발후 얻어진 수지 조성물은 용융상태로 압출되고, 물로 냉각되고 나서, 방출 라인 (35) 으로부터 방출된 펠릿들로 절단되었다. 따라서, 수지 조성물은 펠릿 형태로 제조되었다. 이 실시예의 조건은 표 1 에 나타나 있다.
- [0164] 중합율 (중량%) 은 원료 모노머 혼합액 (1) , 중합 개시제 혼합액 (1) 및 중합 개시제 혼합액 (2) 의 시간당 공급 중량과, 펠릿들의 시간당 제조 (방출) 중량으로부터 결정되었다. 또한, 제조된 펠릿들에 대하여, 열 안정성 (중량%) 및 내열성 (℃) 이 평가되었고, 환원 점도 (cm³/g) 가 후술되는 바와 같이 측정되었다. 그 결과는 표 2 에 나타나 있다.
- [0165] <열 안정성>
- [0166] TG-DTA 장치 ("TG-DTA 6300" Seiko Instruments Inc. 제조) 를 사용하여, 상기에서 제조된 펠릿들은 200 mL/min 의 질소 유동하에서 2℃/min 의 상승온도로 50 로부터 500℃ 까지 상승하는 온도에 노출되었고, 상기 펠릿들의 중량 변화가 측정되었다.
- [0167] 50℃ 의 지점에서 펠릿들의 중량에 근거하여, 그로부터 중량 손실이 결정되었다. 중량 손실율이 500℃ 의 지점에서 100 중량% 였다고 가정하면, 260℃ 로부터 300℃ 까지의 중량 손실율 (중량%) 이 계산되었다.
- [0168] 260℃ 로부터 300℃ 까지의 중량 손실율 (중량%) 은 열 안정성을 나타내고 있어 이 값이 작을수록, 불포화 말단으로부터 시작하는 열분해가 덜 발생하고, 다시 말해서 열 안정성이 더 우수하다는 것을 나타낸다.
- [0169] <내열성>
- [0170] DSC 장치 ("DSC6200" Seiko Instruments Inc. 제조) 를 사용하여, JIS K 7121 에 근거하는 시차주사 열량 분석법에 의해, 상기에서 제조된 펠릿들은 100 mL/min 의 질소 유동하에서 20℃/min 의 승온 속도로 150℃ 까지 승온되어 5분동안 유지되었고, 이어서 20℃/min 의 강온 속도로 -50℃ 까지 강온되어 1분동안 유지되었다. 이어서, 펠릿들은 10℃/min 의 승온 속도로 -50℃ 부터 215℃ 까지 승온되었고, 중간점 유리 전이온도 (T_{mg}) 가 결정되었다. 이것은 그 값이 클수록 내열성이 높아지는 것을 나타낸다.
- [0171] <환원 점도>
- [0172] ISO 1628-6 에 따라, 상기에서 제조된 펠릿들 0.5g 이 클로로포름에서 용해되어 50cm³ 의 용액이 제조되었고, 그 점도는 25℃ 에서 캐논-펜스케 점도계에 의해서 결정되었다.
- [0173] (비교예 1)
- [0174] 이 비교예에서, 일반적으로, 중합체 조성물은 제 1 반응기와 제 2 반응기 사이의 연결 라인에서 냉각없이 제조되었다. 보다 구체적으로, 중합체 조성물은, 하기의 사항을 제외하고는, 실시예 1 과 유사하게 펠릿의 형태로 제조되었다.
- [0175] 실시예 1 과 유사하게, 원료 모노머 혼합액 (1) 은 메틸 메타크릴레이트 98.606 질량부와, 메틸 아크릴레이트 0.987 질량부를 함께 혼합하고, 여기에 사슬 이동제로서 n-옥틸 메르캅탄 0.284 질량부와, 몰드 이형제로서 스테아릴 알코올 0.123 질량부를 첨가함으로써 제조되었다.
- [0176] 실시예 1 과 유사하게, 중합 개시제 혼합액 (1) 은 메틸 메타크릴레이트 99.790 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.210 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.
- [0177] 중합 개시제 혼합액 (2') 은 메틸 메타크릴레이트 99.860 질량부와, 실시예 1 에서 중합 개시제 혼합액 (2) 의 중합 개시제와는 다른 중합 개시제로서 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산 0.140 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.
- [0178] 이 비교예에서, 제 1 반응기 (10) 의 온도는 140℃ 였고, 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (13) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시예 1 과 유사하게, 제 1 반응기 (10) 로 공급된 원료 모노머 혼합액 (1) 과 중합 개시제 혼합액 (1) 의 유량비가 19.2:1 이었고, 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 64분임). 연결 라인 (15) 의 재킷 (16) 의 온도는 140

℃ 로 설정되었다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인 (15) 의 온도, 다시 말해서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도는 140℃ 였다. 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 상기 온도, 즉 140℃ 로서 고려될 수 있다. 또한, 제 2 반응기 (20) 의 온도는 175℃ 였고, 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 의 온도는 175℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시에 1 과 유사하게, 제 2 반응기 (20) 로 공급되는 중간 조성물과 중합 개시제 혼합액 (2') 의 유량비가 24.7:1 이었고, 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 26분임). 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산의 반감기 (τ) 는 175℃ 에서 7초이다. 이 비교예의 조건은 표 1 에 나타나 있다.

[0179] 따라서, 중합체 조성물은 펠릿 (수지 조성물) 의 형태로 제조되었다. 이 비교예에서, 실시예 1 과 유사하게, 중합율 (중량%) 은 원료 모노머 혼합액 (1), 중합 개시제 혼합액 (1) 및 중합 개시제 혼합액 (2') 의 시간당 공급 중량과, 펠릿들의 시간당 제조 (방출) 중량으로부터 결정되었다. 또한, 실시예 1 과 유사하게, 제조된 펠릿들에 대하여, 열 안정성 (중량%) 및 내열성 (℃) 이 평가되었고, 환원 점도 (cm³/g) 가 측정되었다. 그 결과는 표 2 에 나타나 있다.

[0180] (비교예 2)

[0181] 이 비교예에서, 일반적으로, 중합체 조성물은 제 1 반응기와 제 2 반응기 사이의 연결 라인에서의 냉각없이, 그리고 중합 반응의 진행을 억제하기 위하여 제 2 반응기에 중합 억제제를 첨가하여 제조되었다. 보다 구체적으로는, 중합체 조성물은, 다음의 사항을 제외하고는, 실시예 1 과 유사하게 펠릿의 형태로 제조되었다.

[0182] 실시예 1 과 유사하게, 원료 모노머 혼합액 (1) 은 메틸 메타크릴레이트 98.606 질량부와, 메틸 아크릴레이트 0.987 질량부를 함께 혼합하고, 여기에 사슬 이동제로서 n-옥틸 메르캅탄 0.284 질량부와, 몰드 이형제로서 스테아릴 알코올 0.123 질량부를 첨가함으로써 제조되었다.

[0183] 실시예 1 과 대략 유사하게, 중합 개시제 혼합액 (1) 은 메틸 메타크릴레이트 99.801 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.199 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.

[0184] 실시예 1 과 다르게는, 중합 개시제 혼합액 (2) 은 사용되지 않았다. 대신에, 50 질량ppm 의 농도에서 메틸 메타크릴레이트 중에 중합 억제제로서 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀을 포함하는 중합 개시제 혼합액 (1) 이 제조되었다.

[0185] 이 비교예에서, 제 1 반응기 (10) 의 온도는 140℃ 였고, 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (13) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시에 1 과 유사하게, 제 1 반응기 (10) 로 공급되는 원료 모노머 혼합액 (1) 과 중합 개시제 혼합액 (1) 의 유량비가 19.2:1 이었고, 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 64분임). 연결 라인 (15) 의 재킷 (16) 의 온도는 140℃ 로 설정되었다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인 (15) 의 온도, 다시 말해서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도는 140℃ 였다. 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 상기 온도, 즉 140℃ 로서 고려될 수 있다. 이 비교예에서, 중합 개시제 혼합액 (2) 대신에 중합 억제제 혼합액 (1) 이 중합 개시제 탱크 (17) 에 저장되었다. 중합 억제제 혼합액 (1) 은 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 다른 공급 포트 (21c) 를 통하여 제 2 반응기 (20) 로 연속적으로 공급되었다. 제 2 반응기 (20) 로의 중간 조성물과 중합 억제제 혼합액 (1) 의 공급은 이들의 유량비가 24.7:1 이 되도록 실시되었다. 또한, 제 2 반응기 (20) 의 온도는 140℃ 였고, 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시에 1 과 유사하게, 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 26분임). 이 비교예의 조건은 표 1 에 나타나 있다.

[0186] 따라서, 중합체 조성물은 펠릿 (수지 조성물) 의 형태로 제조되었다. 이 비교예에서, 실시예 1 과 유사하게, 중합율 (중량%) 은 원료 모노머 혼합액 (1), 중합 개시제 혼합액 (1) 및 중합 억제제 혼합액 (1) 의 시간당 공급 중량과, 펠릿들의 시간당 제조 (방출) 중량으로부터 결정되었다. 또한, 실시예 1 과 유사하게, 제조된 펠릿들에 대하여, 열 안정성 (중량%) 및 내열성 (℃) 이 평가되었고, 환원 점도 (cm³/g) 가 측정되었다. 그 결과는 표 2 에 나타나 있다.

표 1

		실시에 1	비교예 1	비교예 2
제 1 반응기	중합온도 (°C)	140	140	140
	중합 개시제의 반감기 τ (초)	14	14	14
	평균 잔류 시간 θ (초)	64x60	64x60	64x60
	τ/θ (-)	0.0036	0.0036	0.0036
제 2 반응기	중합온도 (°C)	140	175	140
	중합 개시제의 반감기 τ (초)	14	7	-
	평균 잔류 시간 θ (초)	26x60	26x60	26x60
	τ/θ (-)	0.0090	0.0045	-
연결라인의 온도 (°C)		105	140	140

[0187]

표 2

	실시에 1	비교예 1	비교예 2
중합율 (중량%)	59	56	44
환원점도 (cm ³ /g)	59.0	56.1	56.0
열 안정성 (중량%)	2.2	2.9	1.8
내열성 Tmg (°C)	117	115	116

[0188]

[0189]

표 2 에서 알 수 있는 바와 같이, 중합체의 분자량의 지표가 되는 중합율 및 환원 점도가 비교예 1 과 동일한 레벨로 유지되면서 실시예 1 은 비교예 1 보다 더 우수한 열 안정성 및 내열성을 갖는 중합체 조성물을 제조하였다. 또한, 비교예 2 는 실시예 1 보다 우수한 열 안정성을 갖는 중합체 조성물 (수지 조성물) 을 제조하였지만, 실시예 1 은 비교예 2 보다 우수한 중합율, 다시 말해서 높은 생산성을 갖는 중합체 조성물을 제조하였으므로, 실시예 1 은 중합체 조성물 (수지 조성물) 을 보다 효율적으로 제조할 수 있다.

[0190]

(실시에 2)

[0191]

이 실시예에서, 일반적으로, 도 1 을 참고로 하여 전술한 실시예에 따르면, 연속 중합은 2 개의 스테이지들로 실시되어 펠릿 형태의 중합체 조성물 (수지 조성물) 을 제조한다. 또한, 성형성을 평가하기 위하여, 제조된 펠릿들은 성형품으로 성형되었다. 보다 구체적으로, 이것은 하기에 설명된다.

[0192]

원료 모노머 혼합액 (2) 은 메틸 메타크릴레이트 92.2605 질량부와, 메틸 아릴레이트 7.145 질량부와, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.076 질량부를 함께 혼합하고, 여기에 사슬 이동제로서 n-옥틸 메르캅탄 0.375 질량부, 몰드 이형제로서 스테아린산 모노글리세라이드 0.121 질량부와 메틸 스테아레이트 0.013 질량부, 열 안정제로서 디-tert-도데실 디설파이드 0.0005 질량부 및 자외선 흡수제로서 디메틸 2-(p-메톡시벤질리덴)말로네이트 0.009 질량부를 첨가함으로써 제조되었다.

[0193]

중합 개시제 혼합액 (3) 은 메틸 메타크릴레이트 99.725 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.275 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.

[0194]

중합 개시제 혼합액 (4) 은 메틸 메타크릴레이트 89.099 질량부와, 메틸 아크릴레이트 10.8 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.101 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.

[0195]

이 실시예에서 중합체 조성물을 제조하기 위하여, 도 1 에 도시된 장치가 사용되었다. 용량이 13 리터인 완전 혼합 타입의 반응기는 제 1 반응기 (10) 로서 사용되었고, 용량이 6 리터인 완전 혼합 타입의 반응기는 제 2

반응기 (20) 로서 사용되었다. 전술한 바와 같이 제조된 원료 모노머 혼합액 (2), 중합 개시제 혼합액 (3) 및 중합 개시제 혼합액 (4) 은 원료 모노머 탱크 (1), 중합 개시제 탱크 (3) 및 중합 개시제 탱크 (17) 각각에 충전되었다.

[0196] 원료 모노머 혼합액 (2) 및 중합 개시제 혼합액 (3) 은 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 각각 원료 공급 라인 (9) 을 통하여 유동되어 제 1 반응기의 하부에 위치한 공급 포트 (11a) 를 통하여 제 1 반응기 (10) 에 연속적으로 공급되었다.

[0197] 제 1 반응기 (10) 로의 원료 모노머 혼합액 (2) 과 중합 개시제 혼합액 (3) 의 공급은 이들 혼합액의 유량비가 16.7:1 이 되고, 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 46분이 되도록 실시되었다. 제 1 반응기 (10) 의 온도는 140℃ 였고, 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (13) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다. 이 연속 중합은 제 1 반응기 (10) 가 반응 혼합물 (혼합액) 으로 충전되고, 실질적으로 가스상이 존재하지 않는 상태 (완전 충전 상태) 하에서 실시되었다.

[0198] 제 1 반응기 (10) 의 반응 혼합물은 제 1 반응기 (10) 의 상부에 위치한 유출 포트 (11b) 로부터 중간 조성물로서 연속적으로 배출되었다. 이렇게 배출된 중간 조성물은 연결 라인 (15) 을 통하여 연속적으로 유동되어 제 2 반응기 (20) 의 하부에 위치한 공급 포트 (21a) 를 통하여 제 2 반응기 (20) 로 공급되었다. 연결 라인 (15) 에는 연결 라인의 외부 표면을 둘러싸는 재킷이 제공되었다. 이 재킷 (16) 의 온도는 100℃ 로 설정되었다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인 (15) 의 온도, 다시 말해서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도는 105℃ 였다. 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 상기 온도, 즉 140℃ 로서 고려될 수 있다. 또한, 중합 개시제 혼합액 (4) 은 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 다른 공급 포트 (21c) 를 통하여 제 2 반응기 (20) 로 연속적으로 공급되었다.

[0199] 제 2 반응기 (20) 로의 중간 조성물과 중합 개시제 혼합액 (4) 의 공급은 이들 중간 조성물과 중합 개시제 혼합액의 유량비가 18.3:1 이 되도록 실시되었다. 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 19분이었다. 제 2 반응기 (20) 의 온도는 140℃ 였고, 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다. 이 연속 중합은 제 2 반응기 (20) 가 반응 혼합물 (혼합액) 로 충전되고, 실질적으로 가스상이 존재하지 않는 상태 (완전 충전 상태) 하에서 실시되었다.

[0200] 제 2 반응기 (20) 의 반응 혼합물은 제 2 반응기 (20) 의 상부에 위치한 유출 포트 (21b) 로부터 중합체 조성물로서 연속적으로 배출되었다. 이렇게 얻어진 중합체 조성물은 유출 라인 (25) 을 통하여 연속적으로 유동되었고 200℃ 로 예열기 (31) 에서 가열되었고, 그리고 미반응된 원료 모노머와 같은 휘발성분은 벤트 장착 탈휘발 압출기 (33) 에 의해서 240℃ 에서 상기 중합체 조성물로부터 분리되었다. 탈휘발후 얻어진 수지 조성물은 용융상태로 압출되고, 물로 냉각되고 나서, 방출 라인 (35) 으로부터 방출된 펠릿들로 절단되었다. 따라서, 수지 조성물은 펠릿 형태로 제조되었다. 이 실시예의 조건은 표 3 에 나타나 있다.

[0201] 중합율 (중량%) 은 원료 모노머 혼합액 (2), 중합 개시제 혼합액 (3) 및 중합 개시제 혼합액 (4) 의 시간당 공급 중량과, 펠릿들의 시간당 제조 (방출) 중량으로부터 결정되었다. 또한, 제조된 펠릿들에 대하여, MFR (용융 질량 유량) 및 성형성이 후술되는 바와 같이 평가되었다. 그 결과는 표 4 에 나타나 있다.

[0202] <MFR>

[0203] JIS K 7210 에 근거하여, 제조된 펠릿들에 대하여, MFR 은 37.3 N 하중하에서 230℃ 에서 측정되었다.

[0204] <성형성>

[0205] 상기에서 제조된 펠릿들은 호퍼로부터 소정의 실린더 온도로 설정된 성형기로 공급되었고, 사출 성형은 이 성형기에서 실린더를 통하여 반복적으로 실시됨으로써, 성형품들은 순차적으로 제조되었다. 사출 성형 조건은 하기에 나타나 있다. 실린더 온도가 안정된 후, 연속 10 쇼트들 (사이클들) 의 사출 성형에 의해서 얻어진 순차적인 10개의 성형품들은 샘플들로서 취해졌고, 실버 스트레이크들 발생율은 이들 10개의 샘플들 중 실버 스트레이크가 발생된 샘플들을 카운트함으로써 결정되었다. 보다 구체적으로는, 성형품들은 눈으로 관찰되었고, 그리고 실버 스트레이크들이 성형품에서 관찰될 때 실버 스트레이크들의 발생이 인정되었다. 실버 스트레이크들의 발생율은 유사한 과정들에 따른 3개의 상이한 실린더 온도들에 대해 결정되었다.

- [0206] 금속몰드:
- [0207] 23 cm × 30.5 cm 의 직사각형 (평면도), 두께 0.8 mm
- [0208] 하나의 팬 게이트 (직사각형 평면의 길이방향 한 변에 위치됨)
- [0209] 게이트 폭 304 mm
- [0210] 성형기:
- [0211] 전동 사출 성형기 ("J450ELIII-890H" The Japan Steel Works, LTD. 제조)
- [0212] 실린더 온도:
- [0213] 노즐 헤드 온도 (성형 온도) 에서 300℃, 305℃, 310℃
- [0214] 호퍼측 온도:
- [0215] 220℃
- [0216] 성형 조건:
- [0217] 사출 압력 179 MPa
- [0218] 사출 속도 160 mm/초
- [0219] 금형 온도 80℃
- [0220] 사출 기간 0.4초
- [0221] 배압 15 MPa
- [0222] 스크류 회전속도 45 rpm
- [0223] 유지압력 45 MPa
- [0224] 유지압력시간 11초
- [0225] 성형 사이클:
- [0226] 100초(냉각 시간 70초 포함)
- [0227] 실린더내 체류 시간:
- [0228] 12분
- [0229] (비교예 3)
- [0230] 이 비교예에서, 일반적으로, 중합체 조성물은 제 1 반응기와 제 2 반응기 사이의 연결 라인에서 냉각없이 제조되었다. 보다 구체적으로, 중합체 조성물은, 하기의 사항을 제외하고는, 실시예 2 와 유사하게 펠렛의 형태로 제조되었다.
- [0231] 대략 실시예 2 와 유사하게, 원료 모노머 혼합액 (2) 은 메틸 메타크릴레이트 93.0835 질량부와, 메틸 아크릴레이트 6.375 질량부와, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.076 질량부를 함께 혼합하고, 여기에 사슬 이동제로서 n-옥틸 메르캅탄 0.322 질량부, 몰드 이형제로서 스테아린산 모노글리세라이드 0.121 질량부와 메틸 스테아레이트 0.013 질량부, 열 안정제로서 디-tert-도데실 디설파이드 0.0005 질량부 및 자외선 흡수제로서 디메틸 2-(p-메톡시벤질리덴)말로네이트 0.009 질량부를 첨가함으로써 제조되었다.
- [0232] 대략 실시예 2 와 유사하게, 중합 개시제 혼합액 (3) 은 메틸 메타크릴레이트 99.752 질량부와, 중합 개시제로서 t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.248 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.
- [0233] 중합 개시제 혼합액 (4') 은 메틸 메타크릴레이트 90.280 질량부와, 메틸 아크릴레이트 9.6 질량부와, 실시예 2 에서 중합 개시제 혼합액 (4) 의 중합 개시제와는 다른 중합 개시제로서 1,1-디(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산 0.120 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.

- [0234] 이 비교예에서, 제 1 반응기 (10) 의 온도는 140℃ 였고, 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (13) 의 온도는 140℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시에 2 와 유사하게, 제 1 반응기 (10) 로 공급된 원료 모노머 혼합액 (2) 과 중합 개시제 혼합액 (3) 의 유량비가 16.7:1 이었고, 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 46분임). 연결 라인 (15) 의 재킷 (16) 의 온도는 140℃ 로 설정되었다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인 (15) 의 온도, 다시 말해서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도는 140℃ 였다. 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 상기 온도, 즉 140℃ 로서 고려될 수 있다. 또한, 제 2 반응기 (20) 의 온도는 175℃ 였고, 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 의 온도는 175℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (제 2 반응기 (20) 로 공급되는 중간 조성물과 중합 개시제 혼합액 (4') 의 유량비가 18.3:1 이었고, 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 19분임). 이 비교예의 조건은 표 3 에 나타나 있다.
- [0235] 따라서, 중합체 조성물은 펠릿 (수지 조성물) 의 형태로 제조되었다. 이 비교예에서, 실시에 2 와 유사하게, 중합율 (중합%) 은 원료 모노머 혼합액 (2), 중합 개시제 혼합액 (3) 및 중합 개시제 혼합액 (4') 의 시간당 공급 중량과, 펠릿들의 시간당 제조 (방출) 중량으로부터 결정되었다. 또한, 실시에 2 와 유사하게, 이 비교예에서 제조된 수지 조성물이 성형되어 성형품들이 제조되었고, MFR (용융 질량 유량) 및 성형성이 평가되었다. 그 결과는 표 4 에 나타나 있다.
- [0236] (비교예 4)
- [0237] 이 비교예에서, 일반적으로, 중합체 조성물은 제 1 반응기와 제 2 반응기 사이의 연결 라인에서 냉각없이, 그리고 중합 반응의 진행을 억제하도록 제 2 반응기로 중합 억제제를 첨가하여 제조되었다. 보다 구체적으로, 중합체 조성물은, 하기의 사항을 제외하고는, 실시에 2 와 유사하게 펠릿들의 형태로 제조되었다.
- [0238] 대략 실시에 2 와 유사하게, 원료 모노머 혼합액 (2) 은 메틸 메타크릴레이트 95.0865 질량부와, 메틸 아크릴레이트 4.396 질량부와, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 0.076 질량부를 함께 혼합하고, 여기에 사슬 이동제로서 n-옥틸 메르캅탄 0.298 질량부와, 몰드 이형제로서 스테아린산 모노글리세라이드 0.121 질량부와, 메틸 스테아레이트 0.013 질량부, 열 안정제로서 di-tert-도데실 디설파이드 0.0005 질량부 및 자외선 흡수제로서 디메틸 2-(p-메톡시벤질리덴)말로네이트 0.009 질량부를 첨가함으로써 제조되었다.
- [0239] 중합 개시제 혼합액 (3') 은 메틸 메타크릴레이트 99.767 질량부와, 실시에 2 에서 중합 개시제 혼합액 (3) 의 중합 개시제와는 다른 중합 개시제로서 1,1-디(t-부틸페옥시)사이클로헥산 0.233 질량부를 혼합함으로써 제조되었다.
- [0240] 실시에 2 와 다르게는, 중합 개시제 혼합액 (4) 은 사용되지 않았다. 대신에, 50 질량ppm 의 농도에서 메틸 메타크릴레이트 중에 중합 억제제로서 2,4-디메틸-6-t-부틸페놀을 포함하는 중합 개시제 혼합액 (2) 이 제조되었다.
- [0241] 이 비교예에서, 제 1 반응기 (10) 의 온도는 175℃ 였고, 제 1 반응기 (10) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (13) 의 온도는 175℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시에 2 와 유사하게, 제 1 반응기 (10) 로 공급되는 원료 모노머 혼합액 (2) 과 중합 개시제 혼합액 (3') 의 유량비가 16.7:1 이었고, 제 1 반응기 (10) 에서의 평균 잔류 시간은 46분임). 연결 라인 (15) 의 재킷 (16) 의 온도는 175℃ 로 설정되었다. 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에 인접한 연결 라인 (15) 의 온도, 다시 말해서, 제 2 반응기 (20) 의 공급 포트 (21a) 에서의 중간 조성물의 온도는 175℃ 였다. 제 1 반응기 (10) 의 유출 포트 (11b) 에서의 중간 조성물의 온도는 제 1 반응기 (10) 의 상기 온도, 즉 175℃ 로서 고려될 수 있다. 이 비교예에서, 중합 개시제 혼합액 (4) 대신에 중합 억제제 혼합액 (2) 이 중합 개시제 탱크 (17) 에 저장되었다. 중합 억제제 혼합액 (2) 은 중합 개시제 탱크 (17) 로부터 다른 공급 포트 (21c) 를 통하여 제 2 반응기 (20) 로 연속적으로 공급되었다. 제 2 반응기 (20) 로의 중간 조성물과 중합 억제제 혼합액 (2) 의 공급은 이들의 유량비가 18.3:1 이 되도록 실시되었다. 또한, 제 2 반응기 (20) 의 온도는 175℃ 였고, 제 2 반응기 (20) 의 외부 표면을 둘러싸는 재킷 (23) 의 온도는 175℃ 로 설정되어, 연속 중합이 실질적으로 열전달이 없는 단열상태하에서 실시되었다 (실시에 2 와 유사하게, 제 2 반응기 (20) 에서의 평균 잔류 시간은 19분임). 이 비교예의 조건은 표 3 에 나타나 있다.
- [0242] 따라서, 중합체 조성물은 펠릿 (수지 조성물) 의 형태로 제조되었다. 이 비교예에서, 실시에 2 와

유사하게, 중합율 (중량%) 은 원료 모노머 혼합액 (2) , 중합 개시제 혼합액 (3') 및 중합 억제제 혼합액 (2) 의 시간당 공급 중량과, 펠릿들의 시간당 제조 (방출) 중량으로부터 결정되었다. 또한, 실시예 2 와 유사하게, 이 비교예에서 제조된 수지 조성물이 성형되어 성형품들이 제조되었고, MFR (용융 질량 유량) 및 성형성이 평가되었다. 그 결과는 표 4 에 나타나 있다.

표 3

		실시예 2	비교예 3	비교예 4
제 1 반응기	중합온도 (°C)	140	140	175
	중합 개시제의 반감기 τ (초)	14	14	7
	평균 잔류 시간 θ (초)	46x60	46x60	46x60
	τ/θ (-)	0.0051	0.0051	0.0025
제 2 반응기	중합온도 (°C)	140	175	175
	중합 개시제의 반감기 τ (초)	14	7	-
	평균 잔류 시간 θ (초)	19x60	19x60	19x60
	τ/θ (-)	0.0123	0.0061	-
연결라인의 온도 (°C)		105	140	175

[0243]

표 4

		실시예 2	비교예 3	비교예 4
중합율 (중량%)		55.1	57.5	55.9
MFR (g/10 min)		11	11	11
성형성 (실버 스트레이크 발생율 (%))	300°C	0	0	0
	305°C	0	0	30
	310°C	0	30	100

[0244]

[0245]

표 4 로 부터 알 수 있는 바와 같이, 비교예 3 및 비교예 4 에 대하여 중합율이 동일한 레벨로 유지되었고 MFR (성형 조건을 결정하는 지표로 주어짐) 이 동일한 레벨로 유지되면서, 실시예 2 는 보다 높은 온도 (300°C 보다 높은 성형 온도, 예를 들면, 305°C 이상, 또한, 310°C 이상) 에서 성형될 때도 비교예 3 및 비교예 4 보다 더 우수한 성형성 (성형품들에서의 더 낮은 실버 스트레이크들 발생율을 갖는 중합체 조성물을 제조하였다).

[0246]

산업상 이용가능성

[0247]

본 발명은 메타크릴산 에스테르계 중합체(들)을 포함하는 수지 조성물을 얻기에 적당한 중합체 조성물을 제조하는데 사용될 수 있다.

부호의 설명

[0248]

- 1 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원)
- 3 중합 개시제 탱크 (중합 개시제의 공급원 및, 필요하다면, 원료 모노머의 공급원)
- 5 펌프
- 7 펌프
- 9 원료 공급라인

10 제 1 반응기

11a 공급 포트

11b 유출 포트

11c 다른 공급 포트

13 재킷 (온도 조절 수단)

14 교반기

15 연결라인

16 재킷 (냉각수단)

17 중합 개시제 탱크 (추가적 중합 개시제의 공급원 및, 필요하다면, 원료 모노머의 공급원)

19 펌프

20 제 2 반응기

21a 공급 포트

21b 유출 포트

21c 다른 공급 포트

23 재킷 (온도 조절 수단)

24 교반기

25 유출라인

31 예열기

33 탈휘발 압출기

35 방출라인

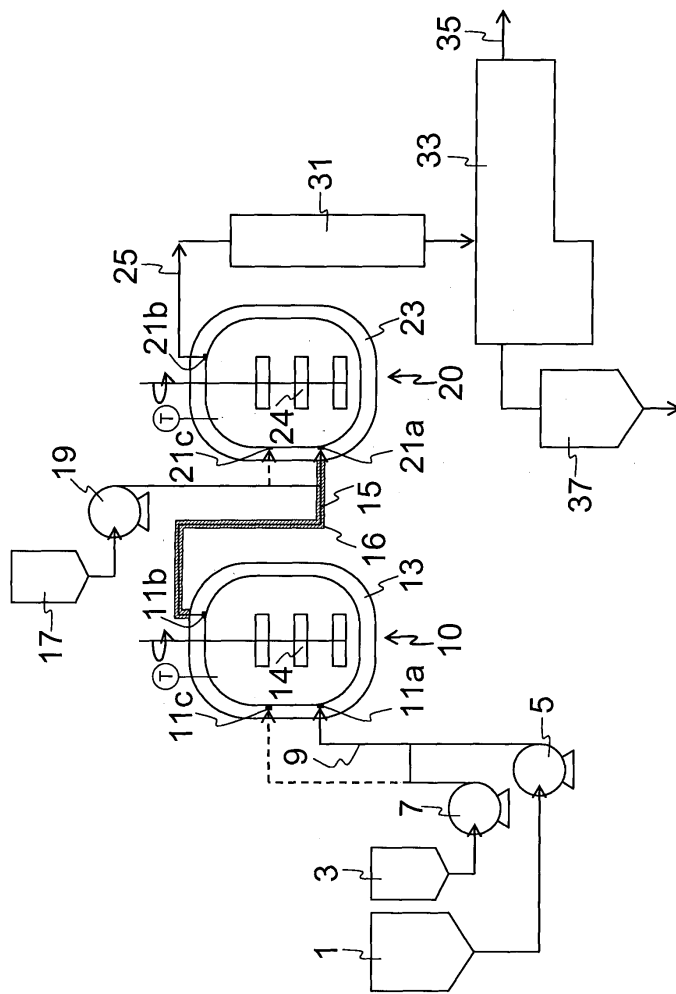
37 회수탱크

40 냉각기 (냉각수단)

T 온도센서 (온도 검지 수단)

도면

도면1



도면2

