(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 20/06
C08F 2/14

(45) 공고일자 2004년07월22일
(11) 등록번호 10-0427376
(24) 등록일자 2004년04월02일

(21) 출원번호 10-1996-0038048
(22) 출원일자 1996년09월03일

(65) 공개번호 10-1998-0002085
(43) 공개일자 1998년03월30일

(30) 우선권주장 96-157084 1996년06월18일 일본(JP)

(73) 특허권자 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고

(72) 발명자 구로카와 마사히로
일본국 가나가와켄 히라츠가시 히가시야와타 5-6-2 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이야 내

히구치 야스시
일본국 가나가와켄 히라츠가시 히가시야와타 5-6-2 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이야 내

구와하라 쇼지로
일본국 가나가와켄 히라츠가시 히가시야와타 5-6-2 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이야 내

히에다 신이치
일본국 가나가와켄 히라츠가시 히가시야와타 5-6-2 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이야 내

(74) 대리인 이후동

심사관 : 김장강

(54) 중합체의 제조방법

요약

본발명은 메틸메타크릴레이트 단독 또는 메틸메타크릴레이트와 알킬아크릴레이트와의 단량체혼합물을 메탄올을 용매로 한 용액중합법에 의해 연속중합하고, 얻어진 중합반응생성물을 복수의 벤트구를 갖는 압출기에 직접 공급하고, 벤트구에서 휘발분을 제거하면서 중합체를 연속적으로 제조하는 방법이다.
본발명에 의하면, 품질이 우수한 메타크릴계 중합체를 높은 생산성으로 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 실시예 1에서 이용한 장치의 개략도
제2도는 실시예 2에서 이용한 장치의 개략도
* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *
1,51 : 원료조합조 3,13,40,53,63,67,79,105 : 정량펌프
5,55,71 : 공급구 6 : 재킷부착 반응기
7,57,73 : 모터 8,58,74 : 교반축
9,59,75 : 교반날개 10,60,76 : 증기발출라인
11,36,61,77,101 : 콘덴서 12,62,78 : 환류라인
15 ; 가열기 17,82 : 제어밸브
18,84 : 압출기 19,85 : 제1벤트
20,83 : 중합반응생성물공급구 21,86 : 첨가제조합조
23,88 : 첨가물공급구 24,89 : 제2벤트
25,90 : 압출기다이 26,91 : 중합체스트랜드
27,92 ; 수조 28,93 : 펠리타이저
29,94 : 펠릿 38,103 : 수기(受器)
42,108 : 열교환기 44,109 : 진공장치
56 : 재킷부착 제1반응조 65 : 사이드피드원료조합조
69,98 : 밸브 72 : 재킷부착 제2반응조
97 : 증류탑

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본발명은 메타크릴계 중합체의 제조방법, 특히 성형재료 및/또는 압출시이트 원료로서 사용되는 메타크릴계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.
메타크릴계 중합체는 투명성, 내후성 및 외관에 있어서 우수한 성질을 갖기때문에, 명판, 간판이나 글레이징재료로서 사용될 뿐 아니라, 광학재료등으로서도 사용되고 있다.
종래, 성형재료 및/또는 압출시이트원료로서 사용되는 메타크릴계 중합체의 제조법으로서는 현탁중합법이 일반적으로 채용되고 있으나, 이 방법은 사용되는 현탁분산제등의 부재료가 중합체중에 혼입하기 때문에 고순도의 중합체는 얻기 어렵고 광학재료등의 용도에는 적합하지 않다. 또 중합체의 후처리공정은 여과 · 세정 · 건조의 복잡한 공정으로 구성되며, 대량의 배수처리를 수반하는 등 공업공정으로서도 문제점이 남아 있다.
메타크릴계 중합체의 제조법으로서는 그 밖에 괴상중합법이나 용액중합법등을 들 수 있다. 종래, 괴상중합법은 예를 들면 특공소36-3392호공보, 특공소36-19697호공보, 특공소38-4794호공보, 특공소38-13536호공보, 특공소40-3701호공보 및 특공소52-36155호공보등에 개시되어 있는 주형중합의 예비중합체의 제조에, 용액중합법은 특개소49-110786호공보, 특개소53-1280호공보 및 독일연방공화국특허 DEP 2161909.0호등에 개시되어 있는 도료용도등 비교적 저분자량의 중합체를 얻기 위한 제조에 사용되어 왔다.
최근, 성형재료 및/또는 압출시이트재료의 제조방법이며 현탁중합법의 결점을 개선하는 방법으로서 연속괴상중합법이나 연속용액중합법이 주목되고 있다. 이들 방법에 의하면, 현탁분산제등이 사용되지 않기 때문에 광학특성에 우수한 고품질수지의 제조가 가능하다.
연속괴상중합법으로서 예를 들면 특공소52-32665호공보에는 조형반응장치를 사용해서 비교적 낮은 단량체전화율로 중합시켜, 미반응단량체를 연속적으로 분리제거하는 연속괴상중합법이 제안되고 있다. 또한 특개평3-111408호공보에는 교반된 단일의 완전혼합형반응기 중에서 라디칼중합개시제의 반감기와 평균체류시간의 비를 특정하고, 조내의 중합개시제농도를 억제하는 특별한 반응조건을 채용한 연속괴상중합법이 제안되어 있다. 기타 특공소60-18694호공보, 특개평1-153702호공보등에 괴상중합법이 개시되어 있다.
그러나, 연속괴상중합법은「겔효과」라 불려지는 자동가속효과 때문에, 높은 단량체 전화율을 유지하면서 중합반응을 안정하게 제어하는 것은 대단히 어려워 중합체농도가 높은 최종중합물을 얻는 것은 곤란하다. 더욱이 미반응단량체의 잔존량이 많고, 이 미반응단량체의 회수,재사용과 중합체의 농축을 위해 탈휘공정에서 많은 에너지를 소비하지 않으면 안되고, 이 경우 중합체가 열이력을 받기 때문에 착 색이나 열화를 일으키기 쉽다고 하는 결점이 있다.
한편 연속용액중합법, 예를 들면 특공소55-7845호공보등에 나타난 바와 같이 용매로서 벤젠 혹은 알킬벤젠을 사용하는 용액중합법에 의하면, 용제에 의해 반응액의 점도가 감소하기 때문에 겔효과가 억제되고, 높은 단량체전화율로 안정한 중합반응이 가능하게 된다는 것이 알려져 있다. 또한 특개평2-208308호 공보에는 특정의 불활성용매를 이용하여 고순도의 메타크릴수지를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

또한 특개평1-201307호공보에는 1가의 알킬알코올과 벤젠 혹은 알킬벤젠으로된 혼합용매를 5중량%이상 30중량%미만 이용하여 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 단량체 혼합물의 용액중합을 행하는 방법이 나타나 있지만, 1가의 알킬알코올은 혼합용매중에서 5 50중량%를 점하는데 지나지 않고, 일반적인 벤젠 혹은 알킬벤젠을 용매로 하는 방법을 근본적으로 바꾼 것은 아니다. 기타 특공소40-22200호공보, 특개평5-287002호공보등에 용액중합법이 개시되어 있다.

이와 같은 연속용액중합법에 있어서도 성형재료 또는 압출시이트원료로 이용하기 위해서는 중합종료후에 중합액중에 잔존하는 미반응단량체 또는 용매등의 휘발분을 제거하는 탈휘공정이 불가결하다. 이와 같은 중합반응생성물로부터 휘발분을 제거하는 방법으로서는 중합반응생성물을 고온으로 가열하여 감압분위기하로 유도하여 휘발분을 증발분리하는 것이 일반적으로 행해지고 있고, 한번에 대량의 중합반응생성물을 처리할 수 있으므로 상업적규모에서의 대량 생산에 적합하다.

예를 들면 특공평7-119259호공보에는 적어도 40중량%이상의 벤젠, 톨루엔 또 는 알킬벤젠에서 선택된 용매를 함유하는 용액을 연속용액중합하기 위해 필요로 하고, 계내를 감압하로 유지하며, 2조의 반응기에서 중합을 행하면서 조중합물의 일부를 발출하고, 그 조중합물을 가열한 후 플러시탱크내로 유도하여 탈휘하고, 포말상표피의 발생을 억제하면서 용융중합체를 제조하고 첨가제를 가하여 펠릿화하는 공정이 개시되어 있다.

또한 특개평7-133303호공보, 및 특개평7-133311호공보에는 용매로서 메탄올을 이용하여 균일계를 유지하면서 연속용액중합을 행하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 중합공정의 후발포체등의 형태로 일단 빼낸 후 다시 압출기를 사용하여 공정에서 부형할 필요가 있고 공업적으로 해결해야 할 문제도 많이 존재한다.

이와 같은 연속용액중합법의 경우, 용매의 사용량 감소에는 한계가 있고 단량체 전화율을 높여 반응액중에 잔존하는 미반응체는 감소해도 용매를 함유한 잔존휘발분은 감소하지 않으며, 휘발분의 제거에 소비되는 에너지는 괴상중합법과 변함없는 경우도 있고, 또 중합체의 내열분해성의 저하나 용매 및 단량체 성분의 회수재사용의 방법이 번잡하게 되는 등의 문제점로 함유하고 있다.

내열분해성에 관하여, 메타크릴계 중합체의 열분해반응동안 말단이중결합에 인접하는 C-C단일결합에서 개시되는 소위 지퍼분해는 통상 230 270℃부근에서 발생하고 또한 100℃미만의 낮은 중합온도에서는 200℃이하에서 단열(斷裂)하는 열적으로 매우 약한 머리-머리결합이 잔존한다는 것이 보고되고 있다(K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, Polym. J., 1(5), 395(1986) 및 T. Kashiwagi, A. Inaba, E. Brown, K. Hatada, E. Masuda, Macromolecules, 19, 2160(1986)). 메타크릴계 중합 체의 내열분해성을 향상시키기 위해서는 이 지퍼분해와 머리-머리결합의 단열의 2개의 분해반응을 억제할 필요가 있고, 지퍼분해를 억제하기 위해서는 말단 이중결합을 갖는 중합체의 비율을 줄이고, 머리-머리결합의 단열을 억제하기 위해서는 중합온도를 100℃이상으로 설정하고 머리-머리결합의 생성을 억제하는 것이 각각 필요하다.

말단에 이중결합을 갖는 폴리머 및/또는 머리-머리결합을 갖는 폴리머는 열적으로 약하기 때문에 압출공정 및 사출성형시 등에 의해 열이력을 받을 때 적어도 일부가 열분해하는 것에서 실버스트릭스나 발포 등의 성형불량을 발생시키기도 하고, 분해생성물에 의해 악취가 생기는 등 실용상 문제가 되고 있다. 이로부터 압출공정을 거치기 전에 중합체의 내열분해성을 억제하는 것이 매우 중요하다.

예를 들면 특공평7-72213호공보에서 열분해지수 α라는 지수로 규정된 내열분해성이 양호한 메타크릴수지의 제조방법이 기재되어 있다. 또한 특개평3-294307호공보에서는 연속괴상중합법에 의해 제조되고 겔투과크로마토그래피(GPC) 및 핵자기 공명(NMR)을 이용하여 측정한 중합체말단 이중결합의 비율이 2.5중량%이하인 메타크릴수지가 기재되어 있다. 그러나 열분해지수 또는 말단 이중결합을 특정하기 위한 구체적인 제조조건에 대해서는 전혀 기술되어 있지 않다.

또한 특개평7-206904호공보, 특개평7-206905호공보, 특개평7-206906호공보 및 특원평7-57362호에는 열중량분석을 행했을 때의 열분해율에 기초하여 중합개시제, 연쇄이동제의 첨가량을 규정한 중합방법이 기재되어 있고 중합공정에서의 내열분해성의 향상이 시도되어 있지만, 탈휘공정에서 중합체가 착색한다는 등의 문제가 있다.

상기와 같이 해서 중합반응을 행함으로써 얻어진 중합체 조성물로부터 잔존단량체나 용매 등을 제거하는 방법의 일례로서, 특공소51-18393초공보, 특공소54-30428호공보, 특공소54-30670호공보, 특공소54-36182호공보 및 특공소55-50441호공보 등에 기재된 플러시탱크로 대표되는 탈휘장치, 특공소56-43242호공보에 기재된 나선관증발기를 거쳐 스크류식 증발기에서 최종적으로 휘발분을 제거하는 방법 또는 중합반응 생성물을 가열한 후 직접 벤트압출기 등에 공급하여 탈휘, 첨가물혼합, 부형 등 일련의 후처리공정을 일괄처리하는 공정이 제안되고 있다.

이와 같이 탈휘방법의 예로서, 예를 들면 특개소62-89710호공보에는 메타크릴계 중합반응생성물을 고온으로 가열하고, 상부에 공간이 있는 탈휘탱크에 유연낙하하여 휘발분을 제거한 후 벤트압출기에 공급하여 잔존휘발분을 1중량%이하로 낮추는 방법이 개시되어 있다.

또한 특공소52-17555호공보, 특공소51-29914호공보, 특개평5-17516호공보 및 특개평5-148311호공보에서는 괴상중합법 또는 용액중합법으로 제조한 메타크릴계 중합체조성물을 고온으로 가열하고, 세공을 통하여 대기압이하의 분위기로 유지된 탈휘압출기의 공급부 스크류에 직접 내뿜어 휘발분의 대부분을 분리회수하고, 나머지 휘발분을 250 290℃, 감압으로 유지된 하류측의 벤트에서 분리하는 방법이 보고되어 있다.

그러나 탈휘탱크안은 200℃이상의 고온으로 가열할 필요가 있고, 가열벽면 근방의 중합체가 장시간 체류하여 열화하고 품질저하를 초래할 염려가 있다. 또한 단량체 내지 알킬벤젠등은 중합체에 대하여 친화성이 강하고 더욱이 휘발성이 너무 높아지기 때문에, 이들 휘발분을 고농도로 함유하는 중합반응생성물을 직접처리하기 위해서는 다단벤트를 갖는 탈휘능력이 큰 압출기가 요구되며 압출기의 벤트부도 고온 및 고진공으로 유지할 필요가 있다. 이와 같은 조작환경에서, 공업적 공정으로서는 설비비용증가의 문제도 염려된다.

또한 특개평2-194004호공보에는 가압되어 용융상태의 중합반응생성물을 초임계상태의 유출가스와 혼합하고 이어서 감압함으로써 휘발분을 제거하는 방법이 기재되어 있다. 그러나 이와 같은 초임계상태를 공업적 연속공정에 적용하기 위해서는 장치의 내압을 높일 필요가 있고, 설비비용이 증가하는 등 문제점이 많다.
한편, 특공평6-86492호공보 및 특공평7-37482호공보에는 메탄올 등의 지방족 1가 알코올 또는 헥산 등의 지방족 탄화수소를 용매로 하고 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 단량체 혼합물의 라디칼중합을 행하고, 얻어진 중합체를 슬러리상으로 침전시켜 분리하는 방법이 개시되어 있지만, 단량체성분 20 70부에 대하여 용매 80 30부와 다량의 용매를 사용하는 것, 중합체를 분리하기 위해 침전 · 여과 · 건조공정이 필요하게 된 것 및 연속공정으로 하는 경우 슬러리상의 중합액을 균일하게 이송 · 처리할 필요가 있는 것등 공업적으로 해결해야 할 문제도 많이 존재한다.
또한 특개평7-133312호공보에서는 물/메탄올 혼합용매계에서 연속용액중합을 행한 후 얻어진 중합체를 냉각 · 압착하여 분리하는 방법이 나타나 있다. 그러나 압착한 후의 중합체를 다시 압출기로 부형하는 공정을 요하고 공정이 번잡하게 되는 것 때문에 공업공정으로서는 설비비용증가의 문제도 염려된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본발명의 목적은 종래법의 상기와 같은 문제점을 해결하고, 고품질의 메타크릴계 중합체를 안정하게 제어된 중합반응을 거쳐 경제적으로 유리하게 제조하는 방법을 제공하는 것에 있다.
본발명자들은 특정량의 메탄올을 용매로 하고 메틸메타크릴레이트 단독 또는 메틸메타크릴레이트와 알킬아크릴레이트로 이루어진 단량체성분 연쇄이동제 및 중합개시제로 이루어진 원료용액을 중합반응기에 연속적으로 공급하여 중합하고, 연속적으로 일부를 빼내어 얻는 중합반응생성물을 가열한 후 실질적으로 대기압하로 유지된 공급구에서 압출기의 스크류상에 공급함으로써 효율좋게 그 중합체조성물중의 휘발분의 대부분을 제거할 수 있고, 다시 하류측의 벤트에서 나머지 휘발분을 제거하여 압출하는 것에서 착색 등의 변질을 수반하지 않고 성형재료로서 사용가능한 고품질의 중합체를 안정하게 고생산성을 유지하면서 제조하여 얻을 수 있음을 밝혀내고 본발명을 완성했다.

발명의 구성 및 작용

즉 본발명은 메틸메타크릴레이트 단독 또는 메틸메타크릴레이트 75중량%이상과 알킬아크릴레이트 25중량%이하로 이루어진 단량체 혼합물 71 95중량부와, 용매(희석제)로서의 메탄올 29 5중량부와의 혼합물에 대하여, 중합온도에서의 반감기가 0.6 60분인 라디칼중합개시제를 0.1 160mmol／ℓ, 연쇄이동제를 0.1 370mmol／ℓ 공존시키고, 1기 또는 2기가 직렬로 접속된 중합반응조로 이루어 진 중합반응기에 있어서, 100 180℃의 중합온도에서 단량체 전화율이 55 93mol%가 되도록 그 메틸메타크릴레이트 단독 또는 그 단량체 혼합물의 연속중합반응을 균일용액상태에서 행하고, (2)그 중합반응기에서 빼낸 중합반응생성물을 130 270℃의 온도에서 배럴온도 170 270℃로 설정한 복수의 벤트구를 갖는 압출기에 직접공급하고, 그 때 그 압출기의 벤트에서 휘발분의 대부분을 분리회수하고, 다시 벤트부압력 1 400mmHg로 설정한 다른 적어도 1개 이상의 하류측의 벤트에서 나머지 휘발분을 제거하여 압출함으로써 제조된, 잔존 휘발분함량이 1중량%이하이고, 겔투과크로마토그래픽(GPC)로 측정한 중량평균분자량이 8만 20만의 범위이며, 또 열분해율이 3.0 중량%이하인 것을 특징으로 하는 중합체의 제조방법이며, 여기에서 말하는 열분해율은 80℃에서 24시간 건조시킨 시료를 이용하여 질소기류하 2℃/분, 30 450℃의 온도범위에서 시료를 승온하고 열중량분석을 행했을 때 전체감소중량에 대한 2℃/분, 30 300℃ 온도범위에서의 감소중량의 비율을 백분율로 나타낸 것이다.
본발명에서 용매로 사용하는 메탄올은 이하의 특징으로 갖는다.
(1) 메틸메타크릴레이트 및/또는 알킬아크릴레이트의 단량체성분에 대하여는 온도에 관계없이 완전히 용해되고, 메타크릴계 중합체에 대해서도 100℃이상의 온도에서 충분한 용해성을 가지며, 광범위한 농도범위에서 중합체용액의 균일성을 유지할 수 있고, 용액중합의 용매로서 적합하다.
(2) 알킬벤젠 등의 용매와 비교하여 메타크릴계 중합체의 농도가 동일해도 중합체용액의 점도가 저하한다.
(3) 용매를 함유한 중합반응생성물을 냉각하면 중합체에 대한 휘발분의 용해성이 급격히 저하하기 때문에 중합체와 분리되기 쉽고, 따라서 장치나 배관의 내벽으로의 중합체의 부착이 억제된다.
(4) 단량체성분보다도 비점이 낮기 때문에 중합반응기안의 기상부분 또는 환류라인에서는 액상보다도 메탄올 비율이 많게 되어 환류라인기벽등으로의 스케일부착을 억제할 수 있다.
(5) 비교적 비점이 낮고 휘발하기 쉬우며, 메타크릴계 및 아크릴계의 단량체에 대하여 저비점의 공비혼합물을 형성한다.
(6) 80℃이하에서는 메타크릴계 중합체를 거의 용해하지 않는다.
(7) 공업적 규모로 대량생산되고 있고, 값싸고 쉽게 입수가능하다.
이들 특징에 의해, 메탄올을 용매로 사용하는 것에서 용매 사용량의 감소나 중합액중의 중합체농도를 높인 상태에서 안정하게 운전을 행할 수 있게 된다. 또한 메탄올은 중합체용액으로부터의 분리가 용이하고, 공비혼합물을 형성하여 단량체성분의 증발을 촉진하기 때문에, 알킬벤젠을 사용한 용액중합방법과는 달리 얻어지는 제품중에는 메탄올이 거의 함유되지 않는다.
이상의 점에서 메탄올을 용매로 하는 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 단량체혼합물의 용액중합공정은 종래로부터의 알킬벤젠 등의 용매를 이용하는 방법과 비교하여 생산성의 향상이나 제조플랜트의 특히 탈휘공정이나 휘발분회수공정의 간략화가 도모되어 경제적으로 유리하게 메타크릴계 중합체를 제조하는 것이 가능하게 된다.
본발명은 공정순에 원료조합, 중합, 탈휘 및 휘발분회수의 각 공정으로 이루어져 있다. 이하, 이 공정순으로 설명한다.

원료조합공정에서는 소정량의 단량체성분, 메탄올, 연쇄이동제 및 중합개시제를 혼합하여 중합반응기에 연속적으로 공급한다. 이때 휘발분회수공정에서 조성분석후 보내져 온 회수액에 필요한 만큼의 각 성분을 혼합하는 것도 가능하고, 이것에 의해 리사이클원료를 순환사용하는 것이 가능하게 된다.

본발명에서 사용되는 단량체성분은 메틸메타크릴레이트 단독 또는 메틸메타크릴레이트 75중량%이상과 알킬아크릴레이트 25중량%이하로 이루어진 단량체혼합물이며, 에틸렌등의 불포화지방족 탄화수소, 스티렌등의 불포화방향족 탄화수소, 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산 및 그 무수물 등의 불포화 카르본산, 염화비닐 등의 불포화염소화 탄화수소 및/또는 초산비닐과 같은 비닐에스테르는 본발명의 단량체 혼합물에는 실질적으로 함유되지 않는다.

알킬아크릴레이트는 알킬기가 탄소수 1 8인 알코올에서 유도된 아크릴산 에스테르이며, 예를 들면 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, i-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, i-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 및 n-옥틸아크릴레이트등을 들 수 있지만, 바람직한 것은 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 및 n-부틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된다. 이들은 단독, 혹은 2종이상 조합시켜 이용할 수 있는 메틸메타크릴레이트 75중량%이상과 메틸아크릴레이트 25중량%이하로 이루어진 단량체혼합물이 특히 바람직하게 이용된다.

메틸메타크릴레이트와 알킬아크릴레이트에서는 중합활성이 다르기 때문에 원료중의 단량체조성은 공중합조성과 반드시 일치하지는 않지만 양자의 관계는 오츠다카유키저, 「고분자합성의 화학」(1979, 화학동인)등에 기재된 방법으로 용이하게 결정할 수 있다.

본발명에서는 메탄올을 단량체성분 71 95중량부에 대하여 29 5중량부의 비율로 사용하는 것이 중요하다. 보다 바람직하게는 단량체성분 75 93중량부에 대하여 25 7중량부의 비율로 이용된다. 단량체성분이 71중량%미만에서는 생산성이 낮아 탈휘공정, 휘발분회수공정의 부하가 높게 되어 에너지적으로 이롭지 못하며, 더욱이 설정할 수 있는 분자량범위가 좁게 되고 또 얻어진 중합체의 내열분해성이 현저하게 저하한다. 역으로 95중량%를 초과하면 중합액의 점도가 증가하고, 괴상중합과 동일하게 중합을 안정하게 제어하는 것이 어렵게 된다.

본발명에 있어서 사용되는 중합개시제는 중합온도에서 분해하고 활성라디칼을 발생하는 것이면 좋지만, 평균체류시간의 범위내에서 필요한 중합율을 달성하는 것이 필요하며 중합온도에서의 반감기가 0.6 60분, 바람직하게는 1 30분을 만족하는 중합개시제가 선택된다. 예를 들면 디-t-부틸퍼옥사이드, 디-t-아밀퍼옥사이드, α,α'-아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-쿠밀퍼옥사이드, t-아밀쿠밀퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시(2-에틸헥사노에이트), t-아밀퍼옥시이소노나노에이트, t-헥실퍼옥시이소프로필카보네이트등을 들 수 있다. 반감기는 예를 들면 일본유지(주)「유기과산화물」 자료 제13판, 아토켐요시토미(주) 기술자료 및 와코준야쿠고교(주)「Azo Polymerization Initiators」등에 기재된 모든 정수등으로 간단히 구할 수 있다.

중합개시제는 단독 또는 2종이상 조합시켜 이용할 수 있고, 각 중합반응조에서 원하는 중합률을 얻기 위하여 필요한 양이 첨가된다. 중합개시제의 반감기에도 의하지만, 8만 20만정도의 중량평균분자량 및 55 93mol% 중합률을 얻기 위해서는 0.1 160mmol／ℓ가 바람직하고, 0.1 100mmol／ℓ가 보다 바람직하다. 분자량을 일정하게 한 경우에 개시제농도가 높게 되면 연쇄이동제농도를 낮게 하지 않으면 말단 이중결합을 갖는 폴리머의 생성율이 크게 되어 내열분해성이 현저하게 저하한다.

연쇄이동제로서는 중합반응을 저해하지 않고 원하는 분자량의 제품이 얻어지는 것이면 어떤 것이라도 좋고 메르캅탄류, α-메틸스티렌이량체등이 통상 이용된다. 메르캅탄류로서는 알킬기 또는 치환알킬기를 갖는 제1급, 제2급 및 제3급 메르캅탄, 예를 들면, 1-부탄티올, 2-부탄티올, 1-옥탄티올, 1-도데칸티올, 2-메틸-2-헵탄티올, 2-메틸-2-운데칸티올, 2-메틸-2-프로판티올, 메르캅토초산과 그 에스테르, 3-메르캅토프로피온산과 그 에스테르 혹은 2-메르캅토에탄올과 그 에스테르등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도, 2종이상 조합시켜 이용해도 좋다. 연쇄이동제는 원하는 분자량의 제품을 얻기 위해 필요한 양이 첨가되고, 0.1 370mmol／ℓ가 바람직하다. 연쇄이동제농도가 지나치게 낮으면 말단 이중결합을 갖는 폴리머의 생성율이 크게 되어 내열분해성이 현저하게 저하한다. 역으로 연쇄이동제농도가 지나치게 높으면 평균중량분자량이 8만미만으로 되어 필요한 기계적물성을 얻을 수 없다.

상기한 중합개시제, 연쇄이동제의 첨가량은 원하는 중합율, 분자량과 단량체농도, 용매농도, 중합온도, 평균체류시간 및 개시제효율등의 요소와의 사이에 중합속도론적관계에 의해 예를 들면 오츠 다카유키저, 「고분자합성의 화학」(1979, 화학동인) 및 이모토 다츠야, 리 스이츠저, 「중합반응공학」(1970, 일간공업신문사)등에 기재된 방법으로 계산하여 결정할 수 있다.

원료조합의 방식에는 배치식, 연속식등의 방법이 있으며 균일한 조합이 행해지는 것이면 어떠한 방식을 채용해도 좋다. 배치식에서는 원료조합조를 2기 내지 3기 설치하여 번갈아 바꾸면서 조합, 공급을 행하고, 연속식에서는 각 성분의 유량을 각각의 라인에서 소정량으로 자동제어한 후 혼합하여 반응기에 공급하는 것이 가능하다.

원료중의 용존산소는 단량체전화율이 불안정하게 되기도 하고 제품의 착색원인이 되기도 하므로 실질적으로 제거될 필요가 있다. 배치식의 경우는 원료조합조에 일정시간 질소등의 불활성가스를 통상의 버블링 또는 디스크아토마이저등에 의해 분산혼합하는 방법, 연속식의 경우는 원료용액과 불활성가스를 라인중에 설치한 인라인믹서로 혼합하고 기액분리하는 방법등이 통상 이용되며 용존산소가 실질적으로 제거된다.

이상과 같이 해서 조합된 원료용액은 불용물을 제거하여 중합반응기에 공급되며, 바람직하게는 필터로 여과한 후 중합반응기에 공급된다. 또한 원료용액을 냉각하여 공급하는 것으로 중합반응을 보다 안정하게 제어하는 것도 가능하다.

중합공정에 있어서 중합온도는 100 180℃, 바람직하게는 130 170℃, 보다 바람직하게는 135 165℃이다. 중합온도가 100℃미만에서는 용해성이 저하하여 중합체농도에 의해서는 중합액의 균일성을 유지할 수 없게 된다. 한편, 중합온도가 180℃를 초과하면 조작압력이 높게 되며 반응기의 제작비가 상승하여 경제적으로 불리하고, 다시 올리고

머류의 발생이 증대하여 착색의 원인이 되기 쉽고 중합체의 품질이 저하한다는 것이 보고되고 있다(이데 후미오, 고분자, 27권, 11월호, 819(1978)).
본발명에 있어서 단량체전화율은 55 93mol%, 바람직하게는 60 90mol%, 보다 바람직하게는 65 85mol%의 범위이다. 단량체전화율이 55mol%미만이 되면 탈휘공정, 휘발분회수공정의 부하가 증가하여 불리하게 된다. 또한, 단량체전화율을 93mol%이상으로 하기 위해서는 장시간의 체류시간이 필요하며 생산효율을 높이기 위해서는 대용량의 중합반응기가 필요하게 되고 또 얻어지는 중합반응생성물의 점도가 높게 되어 실용적이지 않다.
이들 단량체전화율의 범위에서는 용매농도에 의해 겔효과가 발현하는 것도 있다. 그러나 본발명의 방법에 의하면, 용매로서의 메탄올이 중합반응생성물의 점도를 저하시켜, 겔효과가 발현하는 중합율이 높아지기 때문에 결과로서 겔효과의 영향이 억제되어 안정한 상태에서 중합반응을 제어하는 것이 가능하다.
중합반응기는 1기 또는 2기를 직렬로 조합시킨 완전혼합형 중합반응조, 바람직하게는 1기의 완전혼합형 중합반응조로 이루어지고, 형상은 완전혼합되면 좋고 루프리액터등도 사용가능하지만 교반조가 바람직하게 이용된다.
중합반응조내에는 원료용액이 연속적으로 공급되며 실질적으로 완전혼합상태 가 되면 동시에 중합반응조내의 용액이 연속적으로 빠져 나온다. 교반조를 이용하는 경우, 교반날개로서는 일반적인 패들날개, 앵커날개도 사용하지만, 바람직하게는 더블헬리컬리본날개, 신코판텍(주)의 풀존날개, 미쓰비시주고교(주)의 선멜러날개 및 AR날개, 스미토모주기까이고교(주)의 맥스블렌드날개 및 수퍼블렌드날개등이 이용된다.
본발명에서의 평균체류시간은 중합반응조 1기에 대하여 통상 2 7시간, 바람직하게는 2.5 6시간, 보다 바람직하게는 3 5시간의 범위이다. 평균체류시간이 2시간미만에서 본발명의 단량체 전화율까지 중합반응을 행하면 발열량이 많아지기 때문에 반응의 안정한 제어가 곤란하게 되며 더욱이 중합개시제의 첨가량을 많게 하지 않으면 안되고 원하는 분자량을 얻기 위해서는 말단 이중결합을 갖는 폴리머의 생성율이 크게 되어 내열분해성이 현저하게 저하하고, 7시간을 초과하면 대용량의 중합반응조가 필요하게 되어 정제적으로 불리하게 된다.
2기의 직렬로 접속된 중합반응조에서 중합반응을 행하는 경우, 제2중합반응조에는 제1중합반응조에서 발출된 중간 중합반응생성물을 그대로 공급하는 것도 가능하고, 메틸메타크릴레이트 0 100중량%와 알킬아크릴레이트 100 0중량%로 이루어진 단량체혼합물 및/또는 메탄올을 함유하는 사이드피이드원료용액을 동시에 공급하는 것도 가능하다. 그 사이드피이드원료용액은 제1중합반응조에 공급되는 원료용액과 동일 조성이라도 좋고 달라도 좋다. 또한 사이드피이드원료의 적어도 일부가 휘발분회수공정에서의 리사이클원료라도 좋고, 연쇄이동제 및/또는 중합개시제가 사이드피이드원료용액에 함유되는 경우에는 제1중합반응조에 공급되는 원료용액 과 그 사이드피이드원료용액과 동일 종류라도 달라도 좋다. 또한 주원료에 대한 사이드피이드원료의 중량비는 특히 한정은 없지만 통상 30중량%이하, 바람직하게는 20중량%이하이다. 중합반응기에서 얻어진 중합체가 원하는 중합율, 평균분자량, 중합체의 공중합조성 및 내열분해성을 만족하는 것이면 좋다.
중합압력에 대해서는 특히 한정은 없고, 불활성가스로 가압하여 중합반응을 행하는 것도 가능하지만, 과잉의 압력은 각 중합반응조에 부착된 환류냉각기에서 메탄올을 주성분으로 하는 증기의 응축량이 적게 되어 열제거면에서 불리하게 되므로 통상은 중합온도에서의 중합반응생성물의 증기압부근에서 조작된다.
원료의 현열(顯熱)을 이용하는 방법, 열매체를 이응하여 반응액에서 전열제거하는 방법 및 반응액중의 메탄올이나 단량체성분의 증발잠열을 이용하여 중합열을 제거하는 방법등이 이용가능하지만 이들의 방법을 병용하는 것이 바람직하다. 본발명의 방법에서는 메탄올을 용매로 이용하기 때문에 괴상중합이나 알킬벤젠을 용매로 하는 용액중합법에 비하여, 동일용매중량농도로 증발잠열에 의한 제열량(除熱量)을 크게 할 수 있다. 또한 메탄올이 기상부에 함유됨으로써 괴상중합에 비해 환류반응기내에서 스케일부착등의 트러블을 억제하는 것이 가능하다. 그 결과 중합반응조내에 열교환기를 삽입하기도 하고 외부열교환기를 설치하여 순환펌프에 의해 반응액을 외부순환하기도 할 필요가 없게 되며, 반응기의 구조를 간략화할 수 있고, 다시 유틸리티원단위나 설비비용도 감소되어 경제적으로 유리하다.
본발명에서의 중합반응생성물은 중합체, 단량체성분 및 용매를 주성분으로 하고 중합시에 첨가한 중합개시제, 연쇄이동제 및 첨가제에 유래하는 성분을 함유 한다. 중합체농도는 39 90중량%, 바람직하게는 43 87중량%, 보다 바람직하게는 46 85중량%이며, 중합체농도가 90중량%를 초과하면 중합반응생성물이 고점도가 되며 배관중이나 가열기내의 이동 · 유통이 곤란하게 된다. 또한 중합체농도가 39중량%미만에서는 얻어지는 중합체중의 휘발분이 많게 되고, 다시 탈휘공정, 휘발분회수 공정의 부하가 높게 되어 생산효율도 저하하므로 실용적이지 않다. 그 중합반응생성물은 단량체성분을 통상 5 43중량%, 바람직하게는 8 38중량%, 보다 바람직하게는 10 33중량%의 범위로 함유한다. 단량체성분이 5중량%미만의 중합체조성물을 얻는 것은 현실적으로 곤란하고, 단량체성분이 43중량%를 초과하면 얻어지는 중합체중의 생산성이 악화되어 실용적이지 않다.
탈휘공정에서는 중합반응생성물은 균일하고 유동성이 있는 점도를 갖는 온도이상으로 탈휘직전까지 유지될 필요가 있으며, 휘발분의 조성에 따라 최적의 탈휘효과가 얻어지는 온도로 유지된다. 이 온도는 통상 130-270℃, 바람직하게는 135 250℃, 보다 바람직하게는 중합온도이다. 130℃미만에서는 용액점도가 높게 되고 중합반응생성물을 압출기에 소량적으로 운반하는 것이 곤란하게 되며, 270℃보다 높게 하면 이량체나 삼량체등 고비점물질의 생성량이 증가하여 바람직하지 않다.
또한 가열기내의 압력은 중합반응생성물중의 휘발분조성, 중합반응생성물의 온도 및 공급속도, 또 배관, 가열기 또는 노즐에 의한 압력손실등에 의존하지만 배관 및/또는 가열기등의 내압한도를 초과하지 않으면 지장이 없다.
그 중합반응생성물을 중합온도이상으로 가열하는 경우에는 열교환기가 사용 되며, 다관식열교환기 및 스태틱믹서형 열교환기등이 적합하다. 중합반응생성물의 열열화 및/또는 이량체나 삼량체등의 부생성물의 생성량의 증가를 피하기 위해, 가능한 한 단시간에 소정온도까지 균일하게 온도를 상승시킬 필요가 있고, 효율적으로 열교환되는 구조가 바람직하다. 가열한 중합반응생성물이 신속하게 압출기내에 공급되기 위해서 이 가열기는 가능한 한 그 압출기의 공급구에 접근하여 설치하는 것이 바람직하다.

중합반응생성물은 배관 및/또는 가열기의 출구에서 압력 및 유량조절용의 제어밸브를 거쳐 배럴온도 170 270℃, 바람직하게는 180 260℃, 보다 바람직하게는 190 250℃로 설정한 복수의 벤트구를 갖는 압출기에 직접공급된다. 제어밸브는 배관 및/또는 가열기측에서 압출기측에 걸쳐 압력차를 생기게 하는 것이고 배관 및/또는 가열기내를 가압하로 유지하고, 급격한 발포발휘가 배관 및/또는 가열기내까지 미치는 것을 방지하고 가열기의 열교환능력을 높이며, 휘발분의 증발분리를 촉진함과 동시에 유틸리티원단위의 감소에도 관계가 있다. 또한 배관내의 급격한 발포탈휘를 억제할 수 있기 때문에 압출기의 공급구에 중합반응생성물을 일정한 유량, 일정한 조성으로 공급하는 것이 가능하며, 압출기내에서 트러블의 원인이 되는 맥동을 억제하는 것이 가능하다.

제어밸브는 압력 및 유량조절을 위한 기능을 갖는 것이면 어떤 것이라도 좋고, 니들 밸브가 바람직하게 이용된다.

배관 및/또는 가열기의 공급구압력은 3 80kg/cm ^{2}, 바람직하게는 7 60kg/cm ^{2}로 유지되고, 이 조건에서 그 중합반응생성물이 효율적으로 탈휘된다. 그 공급구압력이 3kg/cm ^{2} 미만에서는 배관 및/또는 가열기내의 열교환능력이 저하하고 80kg/cm ^{2} 이상에서는 배관 및/또는 가열기의 내압을 높이지 않으면 안되고 제조비용이 높게되어 경제적으로 불리하게 된다.

그 압출기의 제1벤트의 내부 혹은 근방의 배럴에 배치된 공급구에서 그 압출기의 스크류상에 공급된 중합반응생성물은 제1벤트에서 전기 휘발분의 대부분을 분리회수하고 중합체는 스크류로 하류측에 이동시킨다.

그 공급구는 그 압출기의 제1벤트의 내부 혹은 근방의 배럴내의 어떤 위치에 설치해도 좋지만, 충분히 보온될 필요가 있다. 제1벤트의 내부에 부착한 경우는 압출기의 스크류에 접근시켜 플러시된 중합반응생성물을 직접 내뿜으면서 공급하는 것이 가능하다. 또한 제1벤트 근방의 배럴내에 설치하는 경우, 그 제1벤트에 대하여 하류측에 통상 설치된다. 그때 중합반응생성물은 그 압출기의 스크류에 수직 단면에서 보아 어떠한 방향에서 그 압출기 배럴에 공급하는 것도 가능하다.

압출기의 제1벤트내는 0.3 3기압, 바람직하게는 0.4 2기압의 범위의 대기압부근으로 유지된다. 메탄올의 비점이 비교적 낮기 때문에 대기압부근이라도 휘발분은 원활하게 회수된다. 제1벤트구 부근의 중합체조성물의 잔존휘발분 농도는 1 10중량%, 바람직하게는 1 6중량%로 유지된다.

그 중합반응생성물에서 휘발분을 제거하기 위해서 이용되는 압출기로서는 휘발분을 배기하기 위한 벤트구를 구비하고, 제1벤트에서 대부분의 휘발분이 제거된 중합체조성물을 혼련용융한 후 하류측의 벤트에서 나머지의 휘발분이 제거된 중합체조성물을 다이에서 압출하는 성능을 갖는 압출기이면 좋고, 통상은 일반적인 벤트구를 갖는 이축압출기가 이용된다. 또한 공급부에서 다이까지의 각 부분마다에 배럴온도를 설정할 수 있는 형태의 것이 바람직하게 사용된다. 압출기 각부의 온도는 제조되는 중합체 조성물의 품종 · 브랜드에 따라 설정되고, 배럴의 온도는 180 270℃, 바람직하게는 190 250℃로 유지된다. 또한 제1벤트중에서 대부분의 휘발분이 분리제거되므로 하류측의 벤트부는 특히 고진공으로 유지할 필요는 없지만, 하류측의 벤트의 압력은 1 400mmHg, 바람직하게는 5 200mmHg로 유지된다. 또한 하류측의 벤트가 복수설치되어 있는 경우, 예를 들면 하류측의 벤트가 2개 설치된 경우에는 제2벤트와 제3벤트가 동일 압력으로 유지되어도 좋고 다른 압력으로 유지되어도 좋지만 하류에 가까운 측의 벤트가 제1벤트에 가까운 측의 벤트보다도 낮은 압력으로 유지되는 것이 바람직하다.

필요에 따라 그 압출기를 이용하여 중합체조성물중으로의 자외선흡수제, 활제, 산화방지제, 염료, 안료, 대전방지제, 광확산제, 내충격성개량제, 난연제등의 첨가물의 조합을 행하는 것도 가능하다. 그 첨가제의 공급구는 중합반응생성물의 공급구와 동일해도, 그 중합반응생성물의 공급구 및/또는 제1벤트보다 하류측이라도 좋다.

이와 같이 해서 압출된 중합체는 펠리타이저등에 의해 가늘게 절단되고, 미반응단량체, 용매, 미반응중합개시제, 미반응연쇄이동제 및/또는 단량체에 유래하는 2량체 또는 3량체성분으로 이루어진 잔존휘발분이 통상 1중량%이하, 바람직하게 는 0.5중량%이하, 보다 바람직하게는 0.4중량%이하의 성형재료로서 사용가능한 중합체가 얻어진다. 얻어진 중합체는 성형재료 또는 압출시이트원료로 사용되기 때문에 GPC로 측정한 중량평균분자량은 통상 8만 20만, 바람직하게는 9만 16만인 것이 바람직하다. 중량평균분자량이 8만미만에서는 필요한 기계적물성을 얻을 수 없고 20만을 초과하면 용융점도가 높게 되어 사출성형 또는 압출성형을 행하는 것이 곤란하게 된다.

또한 얻어진 중합체의 열분해율은 3.0중량%이하, 바람직하게는 1.0중량%이하인 것이 필요하다. 단, 열분해율은 80℃에서 24시간 건조시킨 시료를 이용하여 질소기류하 2℃/분, 30 450℃의 범위에서 시료의 열중량분석을 행한 때 전체 감소중량에 대한 2℃/분, 30 300℃의 범위에서의 감소중량의 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 열분해율이 3.0중량%를 초과하면 사출성형시 또는 압출성형시에 열열화하고 착색이나 악취의 원인이 될 뿐만 아니라 제품중에 말단이중결합을 갖는 폴리머가 많이 잔존하기 때문에 실버스트릭스나 발포등 성형불량의 원인이 되고 바람직한 품질의 제품이 얻어지지 않는다.

휘발분회수공정에서는 탈휘공정에서 중합반응생성물로부터 증발분리한 휘발분을 통상 배출기, 송풍기, 진공펌프등의 배기장치로 콘덴서에 유도하고, 냉각 · 응축하여 회수한다. 이량체, 삼량체 또는 올리고머등의 단량체 유래의 부생물이나 미반응연쇄이동제등의 고비점물질은 제거할 필요가 있으며, 그때 그 휘발분을 콘덴서에 유도하여 일단 냉각 · 응축시킨 후 고비점물질을 고비점물질분리장치에서 분리 · 제거하는 방법이나 그 휘발분을 응축시키기 전에 그 고비점물질을 고비점분리장치 에서 분리 · 제거하고, 그후 콘텐서로 유도하여 냉각 · 응축하는 방법등이 사용가능하다. 고비점물질분리장치로서는 간략한 플러시탑, 데미스터 또는 일반적인 증류탑이 이용된다. 탑내에서의 중합을 방지하기 위해서 소량의 공기를 도입하여 탑정(塔頂)의 콘덴서에서 방출하는 것이 바람직하다. 고비점물질을 분리 · 제거한 회수액은 저장탱크로 보내지지만 이 저장탱크는 공기분위기로 하는 것이 바람직하다. 상기한 회수액은 조성분석후 원료조합공정 및/또는 사이드피이드원료조합조로 보내진다.

이상과 같이 본발명의 방법은 안정하게 제어된 운전이 가능하게 될 뿐만 아니라 간략화되고 중합체가 받는 열이력도 완화되며 오염원인이 되는 기기와의 접촉면적도 감소한다.

따라서 휘발분의 감압회수, 플러시탱크내의 진공유지 및 중합반응생성물의 유동성유지에 관계가 있는 에너지소비량이 절감되며, 진공장치, 응축기 및 압출기등의 설비능력도 낮아지는 것외, 특히 열열화나 오염을 꺼리는 중합체라도 착색을 억제하고 외관을 손상시키지 않고 처리할 수 있다는 이점이 있다. 이 결과 유틸리티원단위나 설비비용이 감소되어, 경제적으로 유리하게 고품질의 중합체를 제조할 수 있게 되었다.

본발명의 메탄올을 용매로 하는 메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하는 단량체의 연속용액중합공정에 의해, 생산성이 높고 더욱이 품질이 우수한 메타크릴계 중합체를 안정한 운전조건에서 제조하는 것이 가능하게 된 것의 공업적 의의는 크다.

다음에 실시예로써 본발명을 보다 상세하게 설명한다. 촉매활성등은 촉매성분과 그 제조법에 따라 다른 것이며, 본발명은 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

제1도는 교반조 1기를 갖춘 장치의 개략순서도이며 이것에 기초하여 설명한다. 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 메탄올, 1-도데칸티올, 디-t-부틸퍼옥사이드(160℃에서의 반감기 약12분)로 이루어진 새로운 원료액과 리사이클원료액을 원료조합조(1)에서 조합한다. 조합시의 조성은 메틸메타크릴레이트 96중량부, 메틸아크릴레이트 4중량부로 이루어진 단량체 혼합물 85중량%, 메탄올 15중량%, 1-도데칸티올 0.25중량%(10.8mmol／ℓ), 디-t-부틸퍼옥사이드 0.01중량%(0.5mmol／ℓ)였다. 조합된 원료는 조합조내에서 디스크아토마이저를 통해 30분간 송풍한 질소가스에 의해 탈산소된 후 라인(2)에서 정량펌프(3)을 이용하고 라인(4)를 거쳐 공급구(5)에서 재킷부착 반응조(6)에 평균체류시간이 5시간이 되도록 소정의 유량으로 연속적으로 공급한다. 재킷부착 반응조(6)에는 모터(7)에서 연장하는 교반축(8) 및 교반축(8)에 부착된 교반날개(9) 및 환류응축용 라인이 설치된다. 반응제어용에 설치된 환류냉각용 라인은 증기발출라인(10), 콘덴서(11) 및 환류라인(12)로 이루어지며, 증기발출라인(10)을 거쳐 콘덴서(11)에 공급되고 응축한 환류액체는 환류라인(12)를 거쳐 재킷부착 반응조(6)에 공급된다. 콘덴서(11)에는 압력조정밸브가 설치되어 있고, 재킷부착 반응조(6)내부를 약 15kg/cm ^{2} 로 유지하 기 위해 적당한 압력제어기로써 제어된다. 재키부착 반응조(6)의 재킷온도, 재킷부착 반응조(6)에 공급되는 원료용액의 온도, 환류냉각량 및 콘덴서(11)내의 압력을 제어하는 것에 의해 재킷부착 반응조(6)의 온도는 160℃로, 또한 중합율은 70mol%로 제어되고 반응조내에서 제조되는 중합체의 분자량 및 분자량분포도 정밀하게 제어된다. 이때 중합반응 생성물의 조성은 중합체 59.4중량%, 메틸메타크릴레이트 24.9중량%, 메틸아크릴레이트 0.7중량% 및 메탄올 15중량%였다. 재킷부착 반응조(6)내의 중합액의 일부는 라인(14)를 거쳐 연속적으로 정량펌프(13)에 의해 재킷부탁 반응조(6)내의 액면레벨이 일정하게 되는 유량으로 가열기(15)에 공급되고, 200℃까지 가열된다. 중합반응생성물의 열열화를 피하기 위해 가능한 한 단시간에 200℃까지 균일하게 온도상승된다. 가열한 중합반응생성물이 신속하게 압출기내에 공급되도록 가열기(15)는 가능한 한 압출기의 공급구(19)에 접근하여 설치된다.

가열기(15)의 출구는 라인(16)을 거쳐 제어밸브(17)을 통한 후 벤트압출기(18)의 제1벤트(19)보다 조금 하류측에 설치된 공급구(20)에 직결되어 있다. 제어밸브(17)에 의해 가열기(15)내 및 라인(16)의 압력 및 공급구(21)에서의 유량은 일정하게 되도록 제어되고, 가열된 중합반응생성물은 배럴온도 230℃의 벤트압출기(18)에 주입된다. 제1벤트(19)의 압력은 1.1기압으로 유지되어 있다.

벤트압출기(18)에 주입된 중합체조성물은 스크류에 의해 이송되면서 가열용융되고, TINUVIN P(일본치바가이기사제)는 첨가제조합조(21)에서 라인(22)를 거쳐 첨가물공급구(22)에서 공급된다. 용융혼련된 중합체는 200mmHg로 유지된 제2벤트(24)에서 다시 휘발분을 제거시킨후 다이(25)를 통해 연속적으로 압출되며, 다이(25)에서 압출된 스트랜드(26)은 수조(27)에서 냉각된후 펠리타이저(28)에서 펠릿(29)로 가공된다. 압출기(18)에 중합반응생성물을 주입할 때에 증발한 휘발분은 제1벤트(19)에서 라인(30)을 거쳐 배출되고. 압출기(18)내에서 분리한 휘발분은 제2벤트(24)에서 라인(25)를 거쳐 배출되고, 각각 증류탑(32)에 공급된다. 고비점물질이 밸브(33)를 거쳐 라인(34)에서 제거된 후, 메탄올 및 미반응단량체를 주성분으로 하는 증기는 라인(35)를 거쳐 콘덴서(36)에서 응축되고 라인(37)을 거쳐 수기(38)에 포집된다. 수기(38)에 포집된 응축액은 라인(39)를 거쳐 정량펌프(40)에서 라인(43)을 거쳐 원료공정에 리사이클되고 나머지 성분은 라인(41)을 거쳐 열교환기(42)를 통해 진공장치(44)에 보내진다. 이와 같이 해서 공정의 루프가 완성된다.

얻어진 중합체는 무색투명하며 가스크로마토그래피(GC)로 측정한 결과 잔존휘발분은 메틸메타크릴레이트 0.20중량%, 메틸아크릴레이트 0.01중량%, 메탄올은 50ppm이하였다. 얻어진 중합체를 ASTM D1238에 준하여 230℃, 하중 3.80kg의 조건으로 용융흐름속도(MFR)를 측정한 결과 1.7g/10min이고, 분자량분포를 GPC로 측정한 결과 평균중량분자량은 100,000이었다. 또한 세이코전자공업(주)제 RTG220 열중량분석장치를 이용하여 질소기류하에서 열중량분석을 행한 결과 열분해율은 0.7wt% 였다. 아부르그75t 사출성형기를 이용하여 얻어진 중합체를 100 ϕ × 3mm 원판으로 사출성형했다. 100쇼트성형하고 실버스트릭스, 발포등의 성형불량은 발생하지 않았다. 이 성형판을 닛폰덴쇼쿠제의 착색계로 측정한 결과 전체광선투과율은 93%, 투 과법에 의한 YI는 1.8이었다.

실시예 2

제2도는 직렬로 2기 접속된 교반조를 갖춘 장치의 개략순서도이며, 이것에 기초하여 설명한다. 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메탄올, 1-옥탄티올, 디-t-아밀퍼옥사이드(150℃에서의 반감기 약16분)로 이루어지는 새로운 원료액과 리사이클원료액을 원료조합조(51)에서 조합한다. 조합시의 조성은 메틸메타크릴레이트 90중량부, 에틸아크릴레이트 10중량부로 이루어지는 단량체혼합물 93중량%, 메탄올 7중량%, 1-옥탄티올 0.09중량%(5.3mmol／ℓ), 디-t-아밀퍼옥사이드 0.03중량%(1.0mmol／ℓ)였다. 조합된 원료는 라인(52)내에서 질소와의 향류치환에 의해 탈산소된 후 라인(52)에서 정량펌프(53)을 이용하고 라인(54)를 거쳐 공급구(55)에서 재킷부착 제1반응조(56)에 평균체류시간이 3시간이 되도록 소정의 유량으로 연속적으로 공급한다. 재킷부착 제1반응조(56)에는 모터(57)에서 연장하는 교반축(58) 및 교반축(58)에 부착된 교반날개(59) 및 환류냉각용 라인이 설치된다.

반응제어용에 설치된 환류냉각용 라인은 증기발출라인(60), 콘덴서(61) 및 환류라인(62)로 이루어지며, 증기발출라인(60)을 거쳐 콘덴서(61)에 공급되고 응축한 환류액체는 환류라인(62)를 거쳐 재킷부착 제1반응조(56)에 공급된다. 콘덴서(61)에는 압력조정밸브가 설치되어 있고, 재킷부착 제1반응조(56)내부를 약9 kg/cm ^{2} 로 유지하기 위해 적당한 압력제어기에 의해 제어된다. 재킷부착 제1반응조(56)의 재킷온도, 재킷부착 제1반응조(56)에 공급되는 원료용액의 온도, 환류냉각량 및 콘덴서(61)내의 압력을 제어하는 것에 의해, 재킷부착 제1반응조(56)의 온도는 150℃로, 또한 중합율은 65mol%로 제어되고 제1반응조내에서 제조되는 중합체의 중합율, 분자량 및 분자량분포를 정밀하게 제어한다. 재킷부착 제1반응조(56)내에서 재킷부착 제1반응조(56)내의 액면레벨(56)이 일정하게 되는 유량으로 정량펌프(63)을 이용하고 연속적으로 발출된 중간중합반응액은 사이드피이드원료조합조(65)에서 조합되고 탈산소된 후 라인(66)을 거쳐 공급되는 사이드피이드원료와 밸브(69)에서 혼합되고 라인(70)을 거쳐 공급구(71)에서 재킷부착 제2반응조(72)에 일정한 유량으로 연속적으로 공급된다. 사이드피이드원료의 조성은 메틸메타크릴레이트 80중량부, 에틸아크릴레이트 20중량부로 이루어지는 단량체혼합물 95중량%, 메탄올 5중량%, 1-옥탄티올 0.005중량%(0.3mmol／ℓ), 디-t-아밀퍼옥사이드 0.05중량%(2.0mmol／ℓ)이며 또 재킷부착 제1반응조(56)에서 발출된 중간중합반응액과 사이드피이드원료와의 중량비는 10 : 1 이다. 재킷부착 제2반응조(72)에는 모터(73)에서 연장하는 교반축(74) 및 교반축(74)에 부착된 교반날개(75) 및 환류냉각용 라인이 설치된다.

반응제어용에 설치된 환류냉각용 라인은 증기발출라인(76), 콘덴서(77) 및 환류라인(78)로 이루어지며, 증기발출라인(76)을 거쳐 콘덴서(77)에 공급되어 응축한 환류액체는 환류라인(78)을 거쳐 재킷부착 제2반응조(72)에 공급된다. 콘덴서(77)에는 압력조정밸브가 설치되어 있고, 재킷부착 제2반응조(72)내부를 약10 kg/cm ^{2} G로 유지하기 위해 적당한 압력제어기로 제어된다. 재킷부착 제2반응조(72)의 재킷온도, 재킷부착 제2반응조(72)에 공급되는 중간중합반응액의 온도, 환류냉각량 및 콘덴서(77)내의 압력을 제어하는 것에 의해, 재킷부착 제2반응조(72)의 온도는 150℃로, 또한 전체중합율은 90mol%로 제어되고 제2반응조내에서 제조되는 중합체의 중합율, 분자량 및 분자량분포를 정밀하게 제어한다. 이때 중합반응생성물의 조성은 중합체 83.9중량%, 메틸메타크릴레이트 8.7중량%, 에틸아크릴레이트 0.6중량% 및 메탄올 6.8중량%였다.

재킷부착 제2반응조(72)의 중합액의 일부는 연속적으로 정량펌프(79)에 의해 라인(80)을 거쳐 재킷부착 제2반응조(72)에서 평균체류시간이 4시간이 되도록 액면레벨을 유지하는 유량으로 라인(81)에 발출되고, 150℃로 유지된다. 중합반응생성물은 라인(81)을 거쳐 제어밸브(82)를 통한 후 압출기(84)의 제1벤트(85)보다 약간 하류측에 설치된 공급구(83)에 직결되어 있다. 제어밸브(82)에 의해 라인(81)내의 압력 및 공급구(83)에서의 유량은 일정하게 되도록 제어되고, 가열된 중합반응생성물은 배럴온도 240℃로 유지된 벤트압출기(84)내에 주입된다. 제1벤트의 압력은 0.8기압으로 유지되어 있다. 압출기(84)에 주입된 중합체조성물은 스크류에 의해 이송되면서 가열용융되고, 스테아린산모노글리세리드는 첨가제조합조(86)에서 라인(87)을 거쳐 첨가물공급구(88)에서 공급된다. 용융혼련된 중합체는 제2벤트(89)에서 다시 휘발분을 제거시킨 후 다이(90)을 통하여 연속적으로 압출되고, 다이(90)에서 압출된 스트랜드(91)은 수조(92)에서 냉각된 후 펠리타이저(93)에서 펠릿(94)로 가공된다. 압출기(84)에 중합반응생성물을 주입하는 때에 증발한 휘발분은 제1벤트(85)에서 라인(95)를 거쳐 배출되고, 압출기(84)내에서 분리한 휘 발분은 10mmHg로 유지된 제2벤트(89)에서 라인(96)을 거쳐 배출되고, 각각 중류탑(97)에 공급된다. 고비점물질이 밸브(98)을 거쳐 라인(99)에서 제거된 후, 용매 및 미반응 단량체를 주성분으로 하는 증기는 라인(100)을 거쳐 콘덴서(101)에서 응축되고 라인(102)를 거쳐 수기(103)에 포집된다. 수기(103)에 포집된 응축액은 라인(104)를 거쳐 정량펌프(105)에서 라인(106)을 거쳐 원료공정에 리사이클되고 나머지 성분은 라인(107)을 거쳐 열교환기(108)을 통해 진공장치(109)에 보내진다. 이와 같이 해서 공정의 루프가 완성된다.

얻어진 중합체는 무색투명하며 GC로 측정한 결과 잔존휘발분은 메틸메타크릴레이트 0.14중량%, 에틸아크릴레이트 0.11중량%, 메탄올은 50ppm이하였다. 얻어진 중합체를 ASTM D1238에 준하여 230℃, 하중 3.8kg의 조건으로 MFR을 측정한 결과 11.0g/10min이며, 분자량분포를 GPC로 측정한 결과 평균중량분자량은 110,000이었다. 또한 세이코전자공업(주)제 RTG220열중량분석장치를 이용하여 질소기류하에서 열중량분석을 행한 결과 열분해율은 0.9wt%였다. 아부르그75t 사출성형기를 이용하여 얻어진 중합체를 100 ϕ × 3mm원판에 사출성형했다. 100쇼트성형하고 실버스트릭스, 발포등의 성형불량은 발생하지 않았다. 이 성형판을 닛폰덴쇼쿠제의 색차계로 측정한 결과 전체광선투과율은 93%, 투과법에 의한 YI는 1.2였다.

실시예 3

제1도의 장치를 이용하여 폴리메틸메타크릴레이트 60.0부, 메틸메타크릴레이트 25.6부, 메틸아크릴레이트 1.1부 및 메탄올 13.3부로 이루어지는 혼합물 4.5kg을 재킷부착 반응조(6)에 가하여 150℃로 가열하고 균일하게 용해했다. 이 혼합물 을 1kg/h로 라인(14)를 거쳐 연속적으로 정량펌프(13)에 의해 발출하여 가열기(15)에 공급하고, 150℃를 유지하면서 라인(16)을 거쳐 제어밸브(17)을 통해 배럴온도 220℃로 설정된 벤트압출기(18)에 공급했다. 제어밸브(17)에 의해 가열기(]5) 도입부의 압력은 25kg/cm ^{2} G로, 라인(16)의 압력 및 공급구(21)에서의 유량은 일정하게 되도록 제어되고 제1벤트(19)의 압력은 1.1기압으로 유지했다.

벤트압출기(18)에 주입된 중합체조성물은 스크류에 의해 이송되면서 가열용융되고, 15mmHg로 유지된 제2벤트(24)에서 다시 휘발분을 제거시키고, 다이(25)를 통해 압출되고, 수조(27)에서 냉각후 펠릿(29)로서 빼냈다.

제1벤트부근에서 샘플링한 중합체중에는 잔존휘발분으로서 메틸메타크릴레이트 3.82%, 스티렌 4.43%가 함유되었다. 또한 펠릿중의 잔존휘발분은 메틸메타크릴레이트 0.11%, 스티렌 0.13%, 전체광선투과율은 92%, 무색투명하고 양호한 외관을 나타냈다.

실시예 4　22, 비교예 1　2

메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 또는 n-부틸아크릴레이트를 코모노머로서 함유하는 원료에서 얻은 공중합체를 함유하는 중합체용액혼합몰을 조제하고 실시예 3과 동일한 방법으로 탈휘하고, 펠릿상의 중합체를 얻었다. 원료조성,

가열온도, 공급속도, 탈휘 · 압출조건, 얻어진 중합체 펠릿의 잔존휘발분 및 전체광선투과율은 표 1 4에 나타내고 있다.

[표 1]

실시예 번호	4	5	6	7	8	9
사용코모노머	MA	MA	MA	MA	MA	MA
중합체중의 조성(%)	4	4	4	4	4	4
사용용매	Me	Me	Me	Me	Me	Me
중합반응생성물조성(%)						
중합체	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
MMA	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
코모노머	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
용매	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
중합반응생성물공급온도(℃)	150	150	150	150	150	150
공급속도(kg/hr)	1..0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
가열기출구온도(℃)	190	190	190	190	170	210
가열기입구내압(kg/cm^2)	25	35	25	20	15	30
벤트압출기로의 공급방법	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
제1벤트내압(기압)	1.0	1.0	1.4	0.6	1.0	1.0
압출기공급구의 잔존휘발분(%)						
MMA	4.20	4.70	4.90	2.40	5.60	3.00
코모노머	0.12	0.14	0.14	0.07	0.16	0.09
용매	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
압출기배럴온도(℃)	230	230	230	230	230	230
제2벤트진공도(mmHg)	150	150	150	150	150	150
압출펠릿						
잔존휘발분(%)						
MMA	0.33	0.36	0.37	0.23	0.41	0.27
코모노머	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
용매	ND	ND	ND	ND	ND	ND
전체광선투과율(%)	93	93	93	93	93	93

[표 2]

실시예 번호	10	11	12	13	14	15
사용코모노머	MA	MA	MA	MA	MA	MA
중합체중의 조성(%)	4	4	4	4	4	4
사용용매	Me	Me	Me	Me	Me	Me
중합반응생성물조성(%)						
중합체	60.0	60.0	60.0	60.0	50.0	70.0
MMA	25.6	25.6	25.6	25.6	35.2	20.5
코모노머	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5	0.9
용매	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	8.6
중합반응생성물공급온도(℃)	150	150	150	150	150	150
공급속도(kg/hr)	1..0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
가열기출구온도(℃)	190	190	190	200	190	190
가열기입구내압(kg/cm^2)	25	35	20	25	27	15
밴트압출기로의 공급방법	(B)	(B)	(B)	(B)	(A)	(A)
제1밴트내압(기압)	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0
압출기공급구의 잔존휘발분(%)						
MMA	4.10	4.60	2.30	3.60	5.20	2.10
코모노머	0.12	0.13	0.07	0.11	0.15	0.06
용매	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05
압출기배럴온도(℃)	230	230	230	230	230	230
제2밴트진공도(mmHg)	150	150	150	150	150	150
압출펠릿						
잔존휘발분(%)						
MMA	0.33	0.36	0.23	0.30	0.39	0.22
코모노머	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
용매	ND	ND	ND	ND	ND	ND
전체광선투과율(%)	93	93	93	93	93	93

[표 3]

실시예 번호	16	17	18	19	20	21
사용코모노머	MA	MA	MA	EA	BA	MA
중합체중의 조성(%)	4	9	4	4	4	4
사용용매	Me	Me	Me	Me	Me	Me
중합반응생성물조성(%)						
중합체	40.6	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
MMA	28.2	24.3	25.6	25.6	25.6	25.6
코모노머	1.2	2.4	1.1	1.1	1.1	1.1
용매	30.0	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
중합반응생성물공급온도(℃)	150	150	150	150	150	150
공급속도(kg/hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
가열기출구온도(℃)	190	190	150	190	190	190
가열기입구내압(kg/cm^2)	30	25	20	25	25	25
벤트압출기로의 공급방법	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
제1벤트내압(기압)	0.9	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0
압출기공급구의 잔존휘발분(%)						
MMA	2.50	3.40	3.60	4.10	4.20	4.10
코모노머	0.04	0.24	0.11	0.14	0.18	0.12
용매	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04
압출기배럴온도(℃)	230	230	230	230	230	230
제2벤트진공도(mmHg)	100	150	150	150	150	150
압출펠릿						
잔존휘발분(%)						
MMA	0.18	0.29	0.40	0.33	0.33	0.33
코모노머	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
용매	ND	ND	ND	ND	ND	ND
전체광선투과율(%)	93	93	93	93	93	93

[표 4]

실시예, 비교예 번호	실 22	비 1	비 2
사용코모노머	MA	MA	MA
중합체중의 조성(%)	4	4	4
사용용매	Me	TOL	없음
중합반응생성물조성(%)			
중합체	60.0	60.0	71.0
MMA	25.6	25.6	27.8
코모노머	1.1	1.1	1.2
용매	13.3	13.3	0.0
중합반응생성물공급온도(℃)	150	150	150
공급속도(kg/hr)	1.0	1.0	1.0
가열기출구온도(℃)	190	190	190
가열기입구내압(kg/cm^2)	24	8	7
벤트압출기로의 공급방법	(A)	(A)	(A)
제1벤트내압(기압)	1.0	1.0	1.0
압출기공급구의 잔존휘발분(%)			
MMA	4.20	9.50	9.70
코모노머	0.12	0.28	0.28
용매	0.05	4.98	ND
압출기배럴온도(℃)	230	230	230
제2벤트진공도(mmHg)	150	150	150
압출펠릿			
잔존휘발분(%)			
MMA	0.33	1.16	1.18
코모노머	0.01	0.03	0.03
용매	ND	0.60	ND
전체광선투과율(%)	93	93	93

[주 1] 표중의 약호는 다음의 것을 나타낸다.

MMA : 메틸메타크릴레이트　　EA : 에틸아크릴레이트

MA : 메틸아크릴레이트　　BA : n-부틸아크릴레이트

Me : 메탄올　　TOL : 톨루엔

(A) 중합반응생성물을 압출기공급구에서 직접 벤트압출기내에 주입하는 방법

(B) 중합반응생성물을 공급구에 설치한 노즐을 통해 스크류를 향해 플러시하는 방법

[주 2] ND는 가스크로마토그래피의 검출한계(0.01%) 이하를 나타낸다.

발명의 효과

본발명은 특정량의 메탄올을 용매로 하고, 메틸메타크릴레이트 단독 또는 메틸메타크릴레이트와 알킬아크릴레이트로 이루어진 단량체성분, 연쇄이동제 및 중합개시제로 이루어진 원료용액을 중합반응기에 연속적으로 공급하여 중합하고, 연속적으로 일부를 빼내어 얻은 중합반응생성물을 가열한 후, 실질적으로 대기압하로 유지된 공급구에서 압출기의 스크류상에 공급함으로써, 효율좋게 그 중합체조성물중의 휘발분의 대부분을 제거할 수 있고, 다시 하류측의 벤트에서 나머지 휘발분을 제거하여 압출하는 것에서 착색 등의 변질을 수반하지 않고 성형재료로서 사용가능한 고품질의 중합체를 안정하게 고생산성을 유지하면서 제조하여 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(1)메틸메타크릴레이트 단독 또는 메틸메타크릴레이트 75중량%이상과 알킬아크릴레이트 25중량%이하로 이루어지는 단량체혼합물 71 95중량부와, 용매로서의 메탄올 29 5중량부와의 혼합물에 대하여 중합온도에서의 반감기가 0.6 60분인 라디칼중합개시제를 0.1 160mmol／ℓ, 연쇄이동제를 0.1 370mmol／ℓ 공존시켜, 1기 또는 2기가 직렬로 접속된 중합반응조로 이루어진 중합반응기에 있어서, 100 180℃의 중합온도에서 단량체전화율이 55 93mol%가 되는 상기 메틸메타크릴레이트 단독 또는 상기 단량체혼합물의 연속중합반응을 균일 용액상태에서 행하고, (2)상기 중합반응기에서 발출된 중합반응생성물을 130 270℃의 온도에서, 배럴온도 170 270℃로 설정한 복수의 벤트구를 갖는 압출기에 직접공급하고, 그때 그 압출기의 제1벤트에서 휘발분의 대부분을 분리회수하고. 다시 벤트부압력 1 400mmHg로 설정한 다른 적어도 1개 이상의 하류측의 벤트에서 나머지 휘발분을 제거하고 압출하는 것에 의해 제조된, 잔존휘발분함량이 1중량%이하이며, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정한 중량평균분자량이 8만 20만의 범위이며, 또한 열분해율이 3.0중량%이하인 것을 특징으로 하는 중합체의 제조방법.

청구항 2.
제1항에 있어서, 중합반응조에서의 중합온도가 130 170℃인 중합체의 제조방법.

청구항 3.
제1항에 있어서, 중합반응조에서의 평균체류시간이 2 7시간인 중합체의 제조방법.

청구항 4.
제1항에 있어서, 중합반응조가 1기인 중합체의 제조방법.

청구항 5.
제1항에 있어서, 중합반응생성물을 135 250℃의 온도에서, 압출기의 공급구에서 그 압출기의 스크류상에 공급하는 중합체의 제조방법.

청구항 6.
제1항에 있어서, 알킬아크릴레이트가 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 및 n-부틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이상인 중합체의 제조방법.

청구항 7.
제1항에 있어서, 중합온도에서의 반감기가 1 30분이며 또 라디칼중합개시제의 농도가 0.1 100mmol/ℓ 인 것을 이용하는 중합체의 제조방법.

청구항 8.
제1항에 있어서, 얻어진 중합체의 열분해율이 1.0중량%이하인 중합체의 제조방법.

청구항 9.
제5항에 있어서, 중합반응생성물을 제어밸브를 거쳐 압출기에 공급하는 중합체의 제조방법.

청구항 10.
제1항에 있어서, 당해 중합반응생성물을 탈휘하는 때에,
(가)중합반응생성물을 열교환기등의 가열기에서 120 270℃로 가열하고
(나)그 중합반응생성물을 0.3 3기압으로 유지된 그 압출기의 제1벤트의 내부 혹은 근방의 배럴에 설치된 공급구에서 그 압출기의 스크류에 방출하는 중합체의 제조방법.

청구항 11.
제1항에 있어서, 당해 중합반응생성물이 단량체 5 55중량% 및 용매 5 65중량%를 함유하는 것인 중합체의 제조방법.

청구항 12.
제1항에 있어서, 당해 중합반응생성물을, 0.5 1.5기압으로 유지된 그 압출기의 제1벤트의 내부 혹은 근방의 배럴에 설치된 공급구에서 그 압출기의 스크류상에 방출하는 중합체의 제조방법.

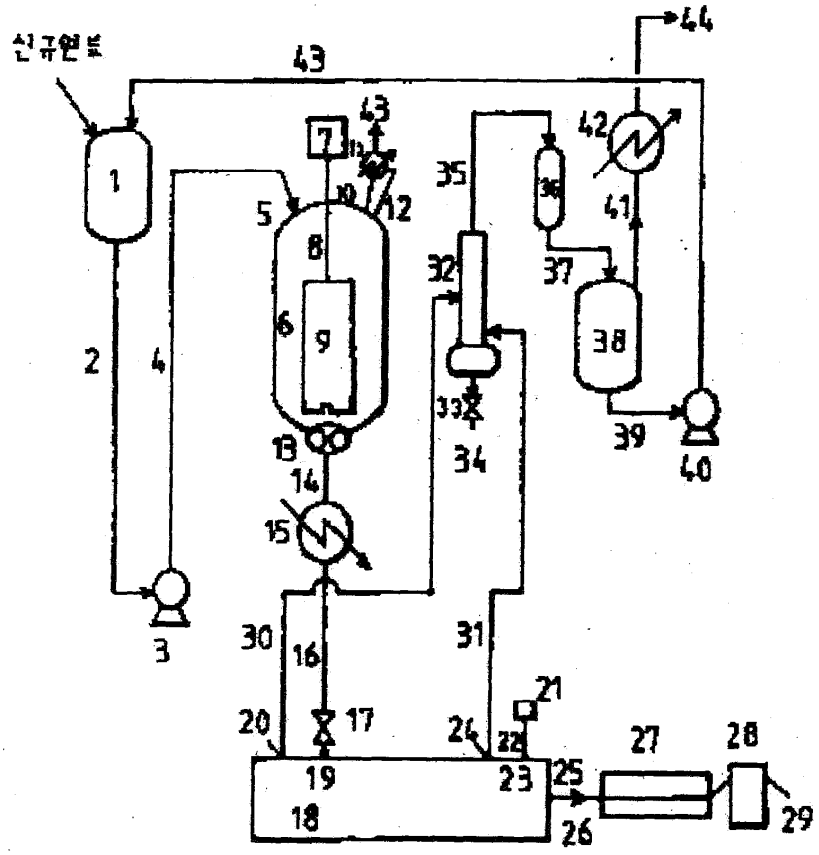
청구항 13.
제1항에 있어서, 당해 중합반응생성물을 그 압출기의 스크류상에 공급할 때 노즐을 사용하고, 그 노즐이 니들밸브, 벤트플러그 및 스트랜드다이에서 선택된 것인 중합체의 제조방법.

청구항 14.
제1항에 있어서, 당해 중합반응생성물을 그 압출기의 제1벤트근방의 배럴에 설치된 공급구에서 그 압출기내에 주입하는 것에 의한 중합체의 제조방법.

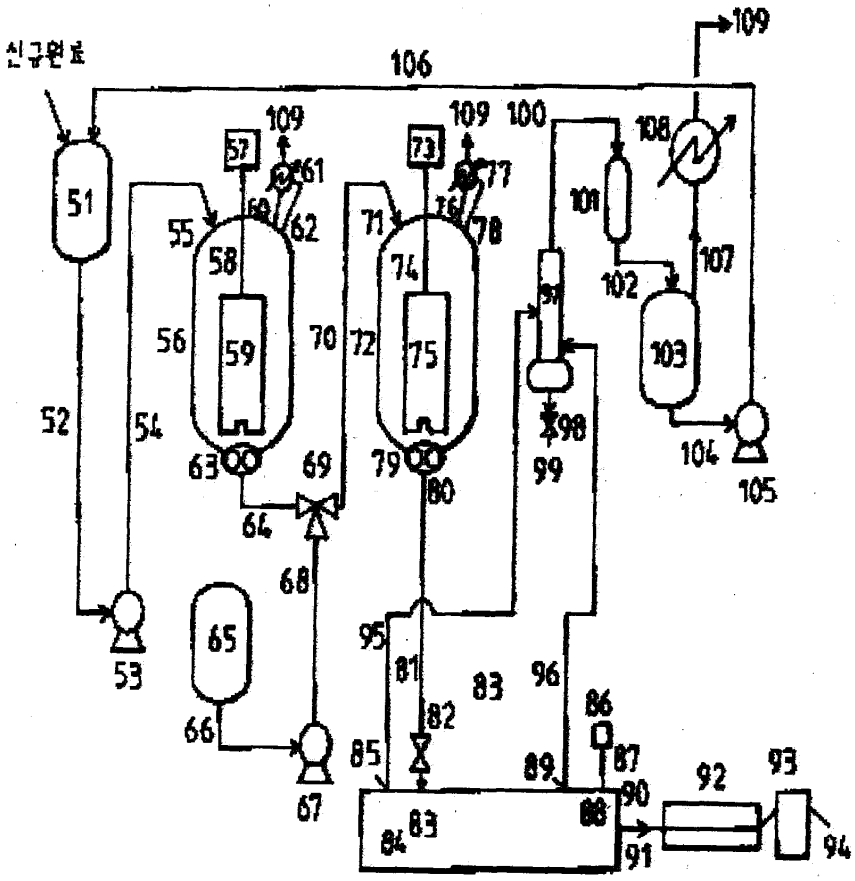
청구항 15.
제1항에 있어서, 당해 중합반응생성물을 그 압출기의 공급구에 설치한 노즐을 통해 그 압출기의 스크류를 향해 플러시하는 것에 의한 중합체의 제조방법.

도면

도면1


신규원료
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44

도면2


신규원료
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109