



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103930198 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201280056416. 4

(22) 申请日 2012. 11. 08

(30) 优先权数据

2011-252988 2011. 11. 18 JP

2012-049554 2012. 03. 06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/079584 2012. 11. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/073595 EN 2013. 05. 23

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 佐藤嘉记 山崎和广

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 郭煜 杨思捷

(51) Int. Cl.

B01J 19/18(2006. 01)

C08F 2/01(2006. 01)

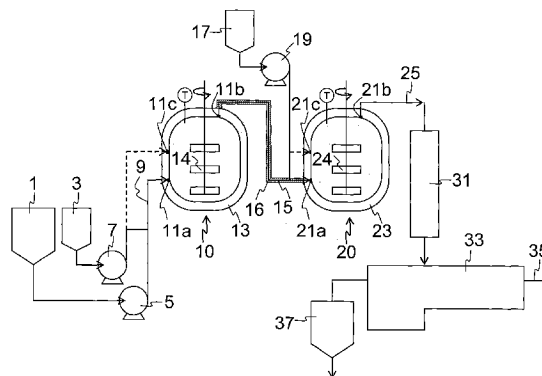
权利要求书1页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

生产聚合物组合物连续聚合设备和方法

(57) 摘要

本发明提供了能高效地生产适合于得到高品质树脂组合物的聚合物组合物的新型连续聚合物设备。在连续聚合设备中,至少使用了全混类型的第一反应器和全混类型的第二反应器(10, 20)。每一反应器(10, 20)配有供料口(11a, 21a)、出料口(11b, 21b)和用于检测反应器内温度的温度检测装置(T),其中所述第一反应器(10)的供料口(11a)连接到原料单体和聚合引发剂的供应源(1, 3),且第一反应器的出料口(11b)通过配有冷却装置(16)的连接管线(15)连接到第二反应器(20)的供料口(21a)。冷却装置(16)控制为使临近第二反应器的供料口(21a)处的连接管线内的温度低于第一反应器(10)内的温度。



1. 连续聚合设备,其至少包括全混类型的第一和第二反应器,
其中每个反应器配有供料口、出料口和用于检测反应器内温度的温度检测装置,
所述第一反应器的供料口连接到原料单体的供应源和聚合引发剂的供应源,
所述第一反应器的出料口通过配有冷却装置的连接管线连接到所述第二反应器的供料口。

2. 权利要求 1 所述的连续聚合设备,其中所述连接管线还配有混合装置。

3. 权利要求 1 或 2 所述的连续聚合设备,其中每个反应器的出料口位于该反应器的顶部。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的连续聚合设备,其中所述第二反应器的供料口或配设给所述第二反应器的另一供料口连接到额外的聚合引发剂的供应源。

5. 权利要求 1-4 中任一项所述的连续聚合设备,其中所述第一反应器和所述第二反应器用于进行连续本体聚合。

6. 使用权利要求 1-5 中任一项所述的连续聚合设备生产聚合物组合物的方法,其包括:

第一聚合步骤,其中将原料单体和聚合引发剂由所述原料单体的供应源和所述聚合引发剂的供应源通过所述第一反应器的供料口连续供料到所述第一反应器以在所述第一反应器中经历连续聚合,并将所得的中间组合物从所述第一反应器的出料口连续取出,

中间冷却步骤,其中在所述中间组合物通过所述连接管线从所述第一反应器的出料口输送到所述第二反应器的供料口的过程期间通过所述连接管线的冷却装置连续冷却所述中间组合物,和

第二聚合步骤,其中将经冷却的中间组合物通过所述第二反应器的供料口连续供料到所述第二反应器以在所述第二反应器中进一步经历连续聚合,并将所得的聚合物组合物从所述第二反应器的出料口连续取出。

7. 权利要求 6 所述的生产聚合物组合物的方法,其中在所述第二反应器供料口的中间组合物的温度比在所述第一反应器出料口的中间组合物的温度低 5-80℃。

8. 权利要求 6 或 7 所述的生产聚合物组合物的方法,其中通过所述第一反应器的温度检测装置检测到的所述第一反应器内的温度和通过所述第二反应器的温度检测装置检测到的所述第二反应器内的温度在 120-150℃ 的范围内。

9. 模制物品,其由通过权利要求 6-8 中任一项所述的方法生产的聚合物组合物制成。

生产聚合物组合物的连续聚合设备和方法

[0001] 本申请要求于 2011 年 11 月 18 日提交的日本专利申请第 2011-252988 号和于 2012 年 3 月 6 日提交的日本专利申请第 2012-049554 号的优先权和权益,它们的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种连续聚合设备,即用于连续进行聚合的设备。另外,本发明涉及通过使用该连续聚合设备进行的连续聚合生产聚合物组合物的方法。

背景技术

[0003] 诸如甲基丙烯酸酯聚合物的树脂组合物是通过连续聚合生产的,其中原料单体、聚合引发剂等被连续供应到反应器中以被聚合。对于这类连续聚合方法,已知有使用溶剂(或分散介质,其也适用于下文)进行连续聚合的连续溶液聚合方法,以及不使用溶剂进行连续聚合的连续本体聚合方法。

[0004] 通常,连续溶液聚合方法并不是有效率的方法,因为使用溶剂导致低生产率。相反,连续本体聚合方法具有能够高效地生产聚合物组合物的优点,因为该聚合的进行不需使用溶剂。然而,在实践中,连续本体聚合与连续溶液聚合相比存在很多问题,例如由于反应混合物的高粘度而难以进行反应控制,并且当反应器的内表面被冷却以从反应系统中去除热时,这会导致聚合物组合物以及由它得到的树脂组合物的品质变差。因此,提出了以下方法:其使用全混类型(complete mixing type)的反应器,用液体完全填充该反应器以从其中排除气相部分,并在没有朝向外部的热传递的绝热条件下进行连续本体聚合(专利文献 1)。此外,为确保这样的绝热条件,提出了如下的连续聚合设备:其控制原料单体的供应量和聚合引发剂的供应量以使反应器内的温度等于反应器外表面的设定温度(专利文献 2)。

[0005] 引用列表

专利文献

专利文献 1:JP 07-126308 A

专利文献 2:JP 2006-104282 A

专利文献 3:JP 01-172401 A

专利文献 4:JP 05-331212 A

专利文献 5:JP 2004-211105 A。

发明内容

[0006] 近年来,诸如甲基丙烯酸酯聚合物的树脂组合物的应用已被进一步拓展,对于更高效地生产高品质聚合物组合物(例如,具有优异的性质如耐热性和热稳定性且混有较少杂质的聚合物组合物)的需求日益增长。然而,已证实常规的连续聚合设备(专利文献 1 和 2)通常不足以满足此需求。

[0007] 本发明的目的是提供新型的连续聚合设备和生产聚合物组合物的方法,其中所述方法可通过使用这种连续聚合设备进行并且更高效地生产适合用于生产高品质树脂组合物的聚合物组合物。

[0008] 发明人考虑了组合使用至少两个全混类型的反应器来进行连续聚合。对于连续溶液聚合方法,已知有具有两级反应器的设备,例如在在前反应器 (former reactor) 中进行聚合的大部分并在在后反应器 (latter reactor) 中完成所述聚合,同时从在后反应器中去除聚合引发剂等量的设备 (专利文献 3); 以及在在前反应器中进行一定程度的聚合并向在后反应器中添加溶剂以进行聚合的设备 (专利文献 4)。然而,在这样的设备中,热从反应系统的去除通过回流冷却来进行 (将反应器中的原料单体等蒸发以从反应器中取出,并且在经历冷凝之后将其重新返回到反应器中)。特别是,在于较少量溶剂中或以高聚合比 (polymerization ratio) 进行聚合以提高生产率的情形中,反应体系中的混合物的粘度变得很高,这使得反应体系的局部或迅速冷却变得更容易,而这使得反应器内表面上的凝胶粘附和生长问题变得突出。因此,存在诸如凝胶化物质混入所得聚合物组合物中作为杂质的问题。另一方面,对于连续溶液聚合方法,提出了如下方法:其使用两级反应器,并将在这些反应器内的平均停留时间设定在基于聚合引发剂的半衰期 (half-life) 而给定的范围内 (专利文献 5)。然而,在用于该方法中的这类设备中,热从反应系统中的去除使用配置在反应器外表面的夹套进行。特别是,在于较少量溶剂中或以高聚合比进行聚合以提高生产率的情形中,需要使用配置在第二反应器外表面的夹套进行局部或迅速冷却以将第一反应器和第二反应器内的温度保持在相同温度以提高第二反应器中的聚合比,这导致在反应器内表面上的凝胶粘附和生长。因此,凝胶化物质混入聚合物组合物中作为杂质的问题不能得到解决,且所得树脂的品质通常不足。发明人已认真地考虑了能更高效地生产适合用于生产高品质树脂组合物的聚合物组合物的新型连续聚合设备,并最终完成了本发明。

[0009] 本发明提供了以下 [1] 至 [9]。

[0010] [1] 连续聚合设备,其至少包括全混类型的第一和第二反应器,

其中每个反应器配有供料口、出料口和用于检测反应器内温度的温度检测装置,

所述第一反应器的供料口连接到原料单体的供应源和聚合引发剂的供应源,

所述第一反应器的出料口通过配有冷却装置的连接管线连接到所述第二反应器的供料口。

[0011] [2] 上述 [1] 所述的连续聚合设备,其中所述连接管线还配有混合装置。

[0012] [3] 上述 [1] 或 [2] 所述的连续聚合设备,其中每个反应器的出料口位于所述反应器的顶部。

[0013] [4] 上述 [1]-[3] 中任一项所述的连续聚合设备,其中所述第二反应器的供料口或配设给所述第二反应器的另一供料口连接到额外的聚合引发剂的供应源。

[0014] [5] 上述 [1]-[4] 中任一项所述的连续聚合设备,其中所述第一反应器和所述第二反应器用于进行连续本体聚合。

[0015] [6] 使用上述 [1]-[5] 中任一项所述的连续聚合设备生产聚合物组合物的方法,其包括:

第一聚合步骤,其中将原料单体和聚合引发剂由所述原料单体的供应源和所述聚合引发剂的供应源通过所述第一反应器的供料口连续供料到所述第一反应器以在所述第一反

反应器中经历连续聚合,并将所得的中间组合物从所述第一反应器的出料口连续取出,

中间冷却步骤,其中在所述中间组合物通过所述连接管线从所述第一反应器的出料口到所述第二反应器的供料口的输送过程中通过所述连接管线的冷却装置连续冷却所述中间组合物,和

第二聚合步骤,其中将经冷却的中间组合物通过所述第二反应器的供料口连续供料到所述第二反应器以在所述第二反应器中经历连续聚合,并将所得的聚合物组合物从所述第二反应器的出料口连续取出。

[0016] [7] 上述 [6] 所述的生产聚合物组合物的方法,其中在所述第二反应器的供料口的中间组合物的温度比在所述第一反应器的出料口的中间组合物的温度低 5-80℃。

[0017] [8] 上述 [6] 或 [7] 所述的生产聚合物组合物的方法,其中通过所述第一反应器的温度检测装置检测到的所述第一反应器内的温度和通过所述第二反应器的温度检测装置检测到的所述第二反应器内的温度在 120-150℃ 的范围内。

[0018] [9] 模制品,其由通过上述 [6]-[8] 中任一项所述的方法生产的聚合物组合物制成。

[0019] 根据本发明,提供了一种新型的连续聚合设备。另外,根据本发明,提供了生产聚合物组合物的方法,其中所述方法可通过使用这种连续聚合设备进行并且更高效地生产适合用于得到高品质树脂组合物的聚合物组合物。

附图说明

[0020] 图 1 显示了本发明一实施方式的连续聚合设备的示意图。

[0021] 图 2 显示了在图 1 的实施方式中的连接管线上配设了冷却器的连续聚合设备的示意图。

[0022] 以下附图标记代表以下元件:

- 1 原料单体罐(原料单体的供应源)
- 3 聚合引发剂罐(聚合引发剂和,如果必要的话,原料单体的供应源)
- 5 泵
- 7 泵
- 9 原料供料管线
- 10 第一反应器
- 11a 供料口
- 11b 出料口
- 11c 另一供料口
- 13 夹套(温度调节装置)
- 14 搅拌器
- 15 连接管线
- 16 夹套(冷却装置)
- 17 聚合引发剂罐(额外的聚合引发剂和,如果必要的话,原料单体的供应源)
- 19 泵
- 20 第二反应器

- 21a 供料口
- 21b 出料口
- 21c 另一供料口
- 23 夹套（温度调节装置）
- 24 搅拌器
- 25 出料管线
- 31 预热器
- 33 脱挥发分挤出机 (devolatilizing extruder)
- 35 排出管线
- 37 回收罐
- 40 冷却器（冷却装置）
- T 温度传感器（温度检测装置）。

具体实施方式

[0023] 本发明的连续聚合设备包括至少两个反应器，且在每个反应器中进行连续聚合，例如连续本体聚合和连续溶液聚合中的任意聚合。当在所有反应器中进行连续本体聚合时，本发明的连续聚合设备应理解为连续本体聚合设备，而当在所有反应器中进行连续溶液聚合时，本发明的连续聚合设备应理解为连续溶液聚合设备。然而，本发明的连续聚合设备不限于此，而是可以为在一反应器（例如，至少一个在前反应器）中进行连续本体聚合且在另一反应器（例如，至少一个在后反应器）中进行连续溶液聚合的那些。

[0024] 在下文中，将参照图 1 对本发明的一个实施方式进行详细描述。

[0025] 本实施方式中的连续聚合设备至少包括第一反应器 10 和第二反应器 20。这些反应器 10 和 20 都是全混类型的反应器，并且在本实施方式中用于进行连续本体聚合。

[0026] 更具体而言，第一反应器 10 配有供料口 11a 和出料口 11b，优选还配有作为用于调节该反应器外表面温度的温度调节装置的夹套 13 和用于搅拌该反应器中的内容物的搅拌器 14。类似地，第二反应器 20 配有供料口 21a 和出料口 21b，优选还配有围绕反应器外表面的作为用于调节该反应器外表面温度的温度调节装置的夹套 23 和用于搅拌该反应器中的内容物的搅拌器 24。在本实施方式中，出料口 11b 和 21b 位于每个反应器的顶部，但不限于此。另一方面，供料口 11a 和 21a 通常可位于每个反应器下部的合适位置，不过本实施方式不限于此。这些反应器 10 和 20 中的每个可配有作为用于检测反应器内温度的温度检测装置的温度传感器 T。

[0027] 第一反应器 10 和第二反应器 20 可具有彼此相同或不同的内容积。使第一反应器的内容积与第二反应器的内容积彼此不同，可以有效地使第一反应器 10 和第二反应器 20 之间的平均停留时间不同。

[0028] 搅拌器 14 和 24 是用于在反应器中基本达到全混条件的部件。这些搅拌器可具有一个或多个任意合适的搅拌桨，例如，可具有 MIG 叶轮、MAXBLEND 叶轮（注册商标，Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 制造）、桨式叶轮（paddle impeller）、双螺旋带式叶轮（double helical ribbon impeller）、FULLZONE 叶轮（注册商标，Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd. 制造）等桨叶。为提高反应器中的搅拌效果，优选在反应器中配设一个或多个挡板。

然而,本实施方式不限于此,而是可具有替代搅拌器 14 和 24 的任何合适的构造,只要能在所述反应器中基本达到全混条件即可。

[0029] 通常,更优选具有较高搅拌效能的反应器 10 和 20。然而,考虑到避免因搅拌操作而向反应器中添加非必要量的热,优选搅拌功率不高于必需量。搅拌功率没有特别限制,但优选为 0.5 到 20 kW/m³,更优选 1 到 15 kW/m³。当反应体系的粘度变得更高时(或者当反应体系中聚合物的含量比(content ratio)变得更高)时,优选将搅拌功率设为更高水平。

[0030] 如附图所示,第一反应器 10 的供料口 11a 分别经由泵 5 和 7 通过原料供料管线 9 连接到原料单体罐(原料单体的供应源) 1 和聚合引发剂罐(聚合引发剂和,如果必要的话,原料单体的供应源) 3。在本实施方式中,原料单体和聚合引发剂的供应源分别是原料单体罐 1 和聚合引发剂罐 3。然而,原料单体和聚合引发剂的供应源数量、原料单体和聚合引发剂的形式(在混合物的情形中,例如,其组合物)等没有特别限制,只要原料单体和聚合引发剂可被适当地供料给第一反应器 10 即可。尽管对于本实施方式并非必需,但另一供料口 11c 可配设给第一反应器 10,且该供料口 11c 可经由泵 7 连接到聚合引发剂罐 3 上,如图 1 中的虚线所示。第一反应器 10 的出料口 11b 通过连接管线 15 连接到第二反应器 20 的供料口 21a。第二反应器 20 的出料口 21b 连接到出料管线 25 上。因此,第一反应器 10 和第二反应器 20 串联连接。优选在第一反应器 10 的出料口 11b 与第二反应器 20 的供料口 21a 之间的连接管线 15 上没有泵。

[0031] 虽然对本发明来说并非必需,但第二反应器 20 优选经由泵 19 连接到聚合引发剂罐(额外的聚合引发剂和,如果必要的话,原料单体的供应源) 17。在本实施方式中,额外的聚合引发剂的一个或多个供应源是聚合引发剂罐 17,但额外的聚合引发剂的供应源的数量、聚合引发剂的形式(在混合物的情形中,例如,其组合物)等没有特别限制,只要额外的聚合引发剂可被适当地供料给第二反应器 20 即可。在存在聚合引发剂罐 17 和泵 19 的情形中,第二反应器 20 的供料口 21a 可经由泵 19 通过连接管线 15 连接到聚合引发剂罐 17,如图 1 所示,或者第二反应器 20 可配有另一供料口 21c 以使得该供料口 21c 经由泵 19 连接到聚合引发剂罐 17,如例如图 1 中的虚线所示。

[0032] 泵 5 和 7 和,如果存在的话,泵 19 没有特别限制,但优选为如下的泵:该泵能够将来自原料单体罐 1 和聚合引发剂罐 3 的流率和,如果存在的话,来自聚合引发剂罐 17 的流率设为恒定值。更具体而言,优选多个往复泵,更优选平流容积控制泵(pulsation-free controlled-volume pumps),如双重平流容积控制泵和三重平流容积控制泵。通过使用这些,可以控制到第一反应器 10 的原料单体和聚合引发剂的供料量(或供料流率,其也适用于下文)和,如果必要的话,到第二反应器 20 的聚合引发剂(或原料单体和聚合引发剂)的额外供料量。

[0033] 此外,将第一反应器 10 的出料口 11b 连接到第二反应器 20 的供料口 21a 的连接管线 15 配有,例如,围绕连接管线 15 外表面的一部分或全部的夹套 16(如图 1 中的阴影线所示),替换连接管线 15 的一部分的冷却器 40(如图 2 所示),和/或作为能够至少部分冷却连接管线 15 的冷却装置的供冷却介质从其中通过的伴热管(trace pipe)(配有夹套的连接管线理解为套管(double pipe))。因此,取决于第一反应器 10 和/或第二反应器 20 等的温度,连接管线 15 的温度(更具体而言,连接管线内侧的温度)能够更低。如上所述,由于第一反应器 10 配有作为用于检测第一反应器 10 内的温度的温度检测装置的温度

传感器 T, 连接管线 15 的夹套 16 或冷却器 40 (冷却装置) 可控制为使得邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度低于由温度传感器 T 检测到的第一反应器 10 内的温度。在图 2 中, 冷却器 40 以任何合适的构造配设给连接管线 15, 且连接管线 15 上非冷却器 40 的管线部分可用绝缘材料 (lagging) 覆盖以保持热量 (附图中未示出), 或者可结合使用围绕连接管线 15 外表面的夹套 (在图 2 中未示出) 用于冷却。

[0034] 此外, 对于本实施方式来说并非必需, 但连接管线 15 优选配有混合装置, 在该混合装置中连接管线 15 内的温度分布可更均匀, 并且能够抑制流过连接管线 15 的中间组合物 (在下文中描述) 对连接管线 15 的阻塞。考虑到提高冷却效能, 混合装置优选配设给连接管线 15 的冷却部分。混合装置的例子包括, 例如静态混合器、动态混合器等。其中, 优选静态混合器。静态混合器是没有驱动部件的混合器, 并且以任何合适的构造配设给连接管线 15。例如, 在图 1 中, 静态混合器可在合适的位置插入到连接管线 15 中, 或者连接管线 15 的一部分或整体可用构成管线的静态混合器替换。在图 2 中, 静态混合器可在合适的位置插入到连接管线 15 上非冷却器 40 的管线部分中, 或者连接管线 15 上非冷却器 40 的管线部分的一部分或整体可用构成管线的静态混合器替换。静态混合器的例子包括, 例如“Sulzer 混合器” (Sulzer Chemtech Ltd. 制造) 等。例如, 可使用 SMX 型、SMI 型、SMV 型、SMF 型或 SMXL 型的 Sulzer 混合器。

[0035] 此外, 在图 2 所示的实施方式中, 可配设结合了冷却装置和混合装置的冷却器作为冷却器 40。结合了冷却装置和混合装置的冷却器 40 的例子包括具有动态混合功能的冷却器和具有静态混合功能的冷却器。具有动态混合功能的冷却器的例子包括, 例如能冷却料筒等的螺杆混合器等。具有静态混合功能的冷却器的例子包括, 例如具有嵌入式静态混合器等的热交换器等。作为具有嵌入式静态混合器的热交换器, 优选使用 SMR 型的 Sulzer 混合器 (Sulzer Chemtech Ltd. 制造), 因为其换热面积大并且能提供高冷却能力。在使用带有嵌入式静态混合器的热交换器作为冷却器 40 的情形中, 连接管线 15 的一部分或全部可用构成管线的带有嵌入式静态混合器的热交换器替换。

[0036] 优选上面参照图 1 所述的每个部件适当地连接到如下所述的控制装置 (在附图中未示出) 并形成整体以使该控制装置能控制它们的操作。因此, 为使对每个夹套 (温度调节装置) 13 和 23 所设定的反应器外表面温度对应于通过温度传感器 (温度检测装置) T 检测到的第一反应器 10 和第二反应器 20 中每一者的反应器内温度, (换言之, 为在第一反应器 10 和第二反应器 20 中的每一者中实现绝热条件), 可通过泵 5 和 7 的操作来调整到第一反应器 10 的原料单体和聚合引发剂的供料量, 或者可调节对夹套 13 和 23 所设定的反应器外表面温度; 而且, 在存在聚合引发剂罐 17 和泵 19 的情形中, 可通过泵 19 的操作调节到第二反应器 20 的聚合引发剂 (或原料单体和聚合引发剂) 的额外供料量。此外, 为在第二反应器 20 中实现所需的聚合比并避免第二反应器 20 内的温度过高, 可通过调节对覆盖连接管线 15 的夹套 (冷却装置) 16 所设定的连接管线 15 的外表面温度而使邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度低于温度传感器 (温度检测装置) T 所检测到的第一反应器 10 内的温度。在图 2 中, 通过调节替换连接管线 15 的一部分的冷却器 40 的设定温度, 邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度可变得低于温度传感器 (温度检测装置) T 所检测到的第一反应器 10 内的温度。优选连接管线 15 内的温度实际上在邻近第二反应器 20 的供料口 21a 的位置处或者根据情况可在其它位置处通过用于检

测连接管线 15 内的温度的温度检测装置测量。然而,在某些情形中,取决于第一反应器 10 内的聚合反应条件,由于某些原因,如所供应的所有聚合引发剂均已消耗,从出料口 11b 取出的中间组合物(在下文中描述)不会使聚合反应在连接管线 15 中继续进行,也就是说,在连接管线 15 中不产生聚合反应热。在这样的情形中,允许将邻近第一反应器 10 的出料口 11b 处的连接管线 15 内的温度视为与温度传感器(温度检测装置) T 所检测到的第一反应器 10 内的温度基本相同。此外,在这样的情形中,通过将覆盖连接管线 15 的夹套 16 的温度或者替换连接管线 15 的一部分的冷却器 40 的温度设定为低于第一反应器 10 内的温度,可认为邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度变得低于第一反应器 10 的温度。在图 2 中,当连接管线 15 的非冷却器 40 的管线部分配有围绕它的夹套时,连接管线 15 内的温度可通过组合使用该夹套来调节。

[0037] 夹套 13 和 23 分别围绕几乎整个反应器 10 和 20 以通过从热介质供给路径(在附图中未示出)引入蒸汽、热水、有机热介质等来适当地加热反应器 10 和 20 或保持它们的热量。夹套 13 和 23 的温度能用代引入的热介质的温度或压力进行适当地调节。引入夹套 13 和 23 的热介质从热介质排出路径(在附图中未示出)排出。夹套 13 和 23 的温度和/或压力通过位于热介质排出路径上的传感器如温度传感器(在附图中未示出)来检测。传感器如温度传感器的位置没有特别限制,但可位于,例如热介质供给路径上或夹套 13 和 23 中。配设给连接管线 15 作为冷却装置的夹套 16 可具有与夹套 13 和 23 相同的构造。尽管本实施方式不限于此,但连接管线 15 典型地可为套管,其中内管的内部空间是中间组合物(在下文中描述)的流动通路,内管和外管之间的空间是热介质的流动通路(夹套 16)。

[0038] 对于反应器 10 和 20 内的聚合反应,为得到具有恒定品质的聚合物,需要在反应器 10 和 20 的每一者中在大致恒温下进行。因此,上述温度调节装置(夹套 13 和 23)被控制在提前设定的恒温,以使反应器 10 和 20 内的温度可分别保持在大致恒定的温度。

[0039] 上述温度调节装置(夹套 13 和 23)的设定温度可传送到下文所述的控制装置,以用作确定是否有必要借助单体供料装置(泵 5)和/或引发剂供料装置(泵 7 和,如果存在的话,泵 19)对供料流率进行控制的数据。上述温度调节装置(夹套 13 和 23)的设定温度可通过控制上述热介质的温度或压力来调节。

[0040] 控制装置的例子包括,例如配有 CPU、ROM、RAM 等的控制单元(在附图中未示出)。

[0041] 控制装置的 ROM 是用于存储控制泵 5 和 7 以及,如果存在的话,泵 19 等的程序的器件。控制装置的 RAM 是用于临时存储温度传感器 T 所检测到的反应器 10 和 20 内的温度数据、夹套 13 和 23 的设定温度数据以及连接管线 15 的夹套 16 或冷却器 40 的设定温度数据等以执行上述程序的器件。

[0042] 控制装置的 CPU 根据存储在上述 RAM 中的数据,如反应器 10 和 20 内的温度数据和夹套 13 和 23 的设定温度数据,执行存储在 ROM 中的程序,从而通过单体供料装置(泵 5)和/或引发剂供料装置(泵 7 和,如果存在的话,泵 19)来控制到反应器 10 和 20 的原料单体和/或聚合引发剂的供料流率。对于配设给连接管线 15 作为冷却装置的夹套 16 或冷却器 40,控制装置的 CPU 根据存储在上述 RAM 中的数据,如反应器 10 和 20 内的温度数据和连接管线 15 的夹套 16 或冷却器 40 的设定温度数据、以及在实际测量的情形中在邻近第二反应器 20 的供料口 21a 位置处或其它位置处的连接管线 15 内的温度,执行存储在 ROM 中的程序(其可以是上述程序的一部分或不同于上述程序的其它程序),从而可以调节连接管线

15 的夹套 16 或冷却器 40 的设定温度。

[0043] 以下将描述通过控制装置(控制单元)进行控制的实例。

[0044] 当通过温度传感器 T 检测的反应器 10 内的温度超出作为温度调节装置的夹套 13 的设定温度时,所述 CPU 执行 ROM 中的程序以控制,例如,泵 7 以降低进入反应器 10 的聚合引发剂的供料流率。在存在聚合引发剂罐 17 和泵 19 的情形中,在泵 19 将聚合引发剂供料到反应器 20 以进行聚合的过程中,当通过温度传感器 T 检测到的反应器 20 内的温度超出作为温度调节装置的夹套 23 的设定温度时,所述 CPU 执行 ROM 中的程序以控制,例如,泵 19 以降低进入反应器 20 的聚合引发剂的供料流率。通过实施这样的控制,可减少反应器 10 和 / 或 20 中产生的聚合热,从而可降低反应器 10 和 / 或 20 内的温度。

[0045] 另一方面,当反应器 10 内的温度低于夹套 13 的设定温度时,所述 CPU 执行 ROM 中的程序以控制,例如,泵 7 以提高进入反应器 10 的聚合引发剂的供料流率。在存在聚合引发剂罐 17 和泵 19 的情形中,在泵 19 将聚合引发剂供料到反应器 20 以实施聚合的过程中,当反应器 20 内的温度低于夹套 23 的设定温度时,所述 CPU 执行 ROM 中的程序以控制,例如,泵 19 以提高进入反应器 20 的聚合引发剂的供料流率。通过实施这样的控制,可增加反应器 10 和 / 或 20 中产生的聚合热,从而可升高反应器 10 和 / 或 20 内的温度。

[0046] 例如,当通过泵 7 和,如果存在的话,泵 19 对反应器 10 和 20 中的聚合反应进行的控制导致进入反应器 10 和 20 中的总供料流率显著下降时,优选不仅控制泵 7 和,如果存在的话,泵 19 以降低聚合引发剂的供料流率,而且还同时控制泵 5 以提高原料单体的供料流率。

[0047] 此外,作为所述控制的另一实例,可提及以下控制。即,当通过温度传感器 T 检测到的反应器 10 内的温度超过作为温度调节装置的夹套 13 的设定温度时,控制泵 5 以提高原料单体的供料流率,从而降低进入反应器 10 的聚合引发剂的相对供料流率。通过进行这种控制,还能降低反应器 10 内的温度。

[0048] 原料单体的供料流率与聚合引发剂的供料流率之比可取决于所产生的聚合物种类、所用的聚合引发剂种类等来适当地设定。

[0049] 同样,原料单体的供料流率和 / 或聚合引发剂的供料流率的提高或降低的程度可取决于所产生的聚合物种类、所用的聚合引发剂种类等来适当地设定。然而,在通过引发剂供料装置供料到反应器 10 和 20 的不仅是聚合引发剂,而且还有包含聚合引发剂的原料单体的情形中,必需考虑在包含聚合引发剂的原料单体中的聚合引发剂的含量比以控制所述聚合引发剂的供料流率。

[0050] 此外,作为所述控制的另一实例,对于配设给连接管线 15 作为冷却装置的夹套 16 或冷却器 40,可提及以下控制。当邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度等于或高于通过温度传感器 T 检测到的第一反应器 10 内的温度时,所述 CPU 执行 ROM 中的程序以控制与夹套 16 或冷却器 40 相关联的设备(在附图中未示出)以调节连接管线 15 的夹套 16 或冷却器 40 的设定温度为较低温度,从而使邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度变为较低温度,优选比第一反应器 10 内的温度低 5-80℃。连接管线 15 的夹套 16 的设定温度通常可通过控制夹套中流动的热介质的流率和 / 或温度来调节,但并不特别局限于此。当使用带有嵌入式静态混合器的热交换器作为冷却器 40 时,连接管线 15 的冷却器 40 的设定温度通常可通过在带有嵌入式静态混合器的热交换器中流动

的热介质的流率和 / 或温度来调节,但并不特别局限于此。

[0051] 作为所述控制的优选实例,可进行以下控制。当通过第二反应器 20 的温度传感器 T 检测到的第二反应器 20 内的温度等于或高于通过第一反应器 10 的温度传感器 T 检测到的第一反应器 10 内的温度时,所述 CPU 执行 ROM 中的程序以如上所述地进行适当控制,以调节连接管线 15 的夹套 16 或冷却器 40 (以及,当组合使用冷却器 40 和夹套时,调节夹套)的设定温度,从而邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度变为较低温度,优选比第一反应器 10 内的温度低 5-80℃;或者控制泵 5 和 7 和,如果存在的话,泵 19 以调节到反应器 10 和 / 或反应器 20 的流率。因此,可减少第一反应器 10 内的温度和第二反应器 20 的温度之间的温度差。当在第二反应器 20 中产生聚合热时,例如由于聚合引发剂罐 17 和泵 19 的存在,调节连接管线 15 的夹套 16 或冷却器 40 (以及,当组合使用冷却器 40 和夹套时,调节夹套)的设定温度是有效的。

[0052] 另外,对于本实施方式并非必需,但预热器 31 和脱挥发分挤出机 33 可置于出料管线 25 的下游。在预热器 31 和脱挥发分挤出机 33 之间可配设有压力调节阀。脱挥发分之后的挤出物体可从排出管线 35 排出。

[0053] 作为预热器 31,可使用任何合适的加热器,只要其能加热粘性流体(viscous fluid)即可。作为脱挥发分挤出机 33,可使用单螺杆或多螺杆脱挥发分挤出机。

[0054] 此外,可存在回收罐 37 用于存储从借助脱挥发分挤出机 33 分离的挥发性组分(主要包括未反应原料)中分离和回收的原料单体。

[0055] 接下来,将描述使用该设备进行的生产聚合物组合物的方法。在本实施方式中,作为实例将描述进行甲基丙烯酸酯单体的连续聚合的情形(换言之,生产甲基丙烯酸酯聚合物的情形),不过本发明不限于此。

[0056] • 制备

首先,制备原料单体、聚合引发剂等。

[0057] 作为原料单体,在本实施方式中使用甲基丙烯酸酯单体。

[0058] 甲基丙烯酸酯单体的例子是:

- 单独的甲基丙烯酸烷基酯(其中的烷基具有 1 到 4 个碳),或
- 不少于 80 wt% 的甲基丙烯酸烷基酯(其中的烷基具有 1 到 4 个碳)与不多于 20 wt% 的能与前者共聚的其它乙烯基单体的混合物。

[0059] 甲基丙烯酸烷基酯(其中的烷基具有 1 到 4 个碳)的例子包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸异丁酯等。其中优选甲基丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸烷基酯的上述例子可单独使用或其中至少两种组合使用。

[0060] 可共聚的乙烯基单体的例子包括可自由基聚合的具有一个双键的单官能单体,以及可自由基聚合的具有两个或更多个双键的多官能单体。更具体而言,可自由基聚合的具有一个双键的单官能单体的例子包括,例如,甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸 2-乙基己基酯(除了上述的甲基丙烯酸烷基酯(其中的烷基具有 1 到 4 个碳)之外);丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯;不饱和羧酸或其酸酐,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、马来酸酐和衣康酸酐;含羟基单体,例如丙烯酸 2-羟乙基酯、丙烯酸 2-羟丙基酯、丙烯酸单甘油酯、甲基丙烯

酸 2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟丙基酯和甲基丙烯酸单甘油酯；含氮单体，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、双丙酮丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯；含环氧基团的单体，例如烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯；基于苯乙烯的单体，例如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。可自由基聚合的具有两个或更多个双键的多官能单体的例子包括，例如，不饱和羧酸与二元醇的二酯，例如乙二醇二甲基丙烯酸酯和丁二醇二甲基丙烯酸酯；不饱和羧酸烯基酯，例如丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯和肉桂酸烯丙基酯；多元酸多烯基酯，例如邻苯二甲酸二烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、氰脲酸三烯丙基酯和异氰脲酸三烯丙基酯；不饱和羧酸与多元醇的酯，例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；和二乙烯基苯。上述可共聚的乙烯基单体的例子可单独使用或以其中的至少两种组合使用。

[0061] 作为聚合引发剂，例如，在本实施方式中使用自由基引发剂。

[0062] 自由基引发剂的例子包括偶氮化合物，例如，偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈、偶氮二环己腈、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯乙烷)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯和 4,4'-偶氮双-4-氰基戊酸；有机过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化辛酰、过氧化 2,4-二氯苯甲酰、异丁基过氧化物、乙酰基环己基磺酰基过氧化物、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、过氧化二碳酸异丙酯、过氧化二碳酸异丁酯、过氧化二碳酸仲丁酯、过氧化二碳酸正丁酯、过氧化二碳酸 2-乙基己基酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化-2-乙基己酸 1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔戊酯、过氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯、过氧化烯丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异丙基单碳酸 1,1,2-三甲基丙酯、过氧化异壬酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异壬酸 1,1,2-三甲基丙酯和过氧化苯甲酸叔丁酯。

[0063] 这些聚合引发剂可单独使用或以其中的至少两种组合使用。

[0064] 聚合引发剂取决于待生产的聚合物的种类和所用的原料单体来选择。例如，尽管本发明没有特别限制，作为聚合引发剂（自由基引发剂），可使用具有如下 τ/θ (-) 的那些：例如，不大于 0.1，优选不大于 0.02，更优选不大于 0.01，其中 τ (秒) 表示聚合引发剂在聚合温度下的半衰期，且 θ (秒) 表示在反应器内的平均停留时间。当 τ/θ 的值不大于以上值时，可有效地引发聚合反应，因为聚合引发剂在反应器中被充分分解（因此产生自由基）。此外，由于聚合引发剂在第一反应器 10 中被充分分解，聚合引发剂在连接管线 15 中分解以引发聚合的情况被有效抑制了，因此能有效地避免中间组合物在通过连接管线 15 流通的过程中的粘度升高，和/或避免中间组合物阻塞连接管线 15。

[0065] 聚合引发剂（自由基引发剂）的供料量没有特别限制，但相对于原料单体（最终供料到反应器 10 的原料单体）通常为 0.001 到 1 wt%。在除了聚合引发剂罐 3 和泵 7 之外还存在聚合引发剂罐 17 和泵 19 的情形中，聚合引发剂可分别供料到第一反应器 10 和第二反应器 20。当聚合引发剂罐 17 通过泵 19 将原料单体与聚合引发剂的混合物供料到第二反应器 20 时，供料到反应器 10 和反应器 20 的聚合引发剂的总供料量相对于最终供料到反应

器 10 的原料单体与额外供料到反应器 20 的原料单体之和在上述范围内。

[0066] 除了上面所述的原料单体和聚合引发剂之外,可使用任何合适的其它组分,例如链转移剂、脱模剂、橡胶样聚合物例如丁二烯和丁苯橡胶(SBR)、热稳定剂和紫外吸收剂。链转移剂用于调节制得的聚合物的分子量。脱模剂用于改善由该聚合物组合物得到的树脂组合物的模压加工性(或加工性能)。热稳定剂用于防止制得的聚合物的热分解。紫外吸收剂用于防止制得的聚合物被紫外线分解。

[0067] 对于链转移剂,可使用单官能或多官能链转移剂。更具体而言,其例子包括烷基硫醇,例如正丙基硫醇、异丙基硫醇、正丁基硫醇、叔丁基硫醇、正己基硫醇、正辛基硫醇、2-乙基己基硫醇、正癸基硫醇和叔癸基硫醇;芳族硫醇,例如苯基硫醇和硫代甲酚;具有 18 个或更少个碳的硫醇,例如硫代乙二醇;多元醇,例如乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇和山梨糖醇;其中羟基被巯基乙酸或 3-巯基丙酸酯化的那些、1,4-二氢化萘、1,4,5,8-四氢化萘、 β -松油烯、萜品油烯、1,4-环己二烯、硫化氢等。这些可单独使用或以其中的至少两种组合使用。

[0068] 链转移剂的供料量没有特别限制,因为它取决于所用的链转移剂的种类等等而变。例如,在使用硫醇的情形中,它优选相对于原料单体(最终供料到反应器 10 的原料单体)为 0.01 到 3 wt%,更优选 0.05 到 1 wt%。

[0069] 脱模剂的例子没有特别限制,但包括高级脂肪酸酯、高级脂肪醇、高级脂肪酸、高级脂肪酰胺、高级脂肪酸金属盐等。作为脱模剂,可使用其中的一种或多种。

[0070] 高级脂肪酸酯的例子具体包括,例如,饱和脂肪酸烷基酯,例如月桂酸甲酯、月桂酸乙酯、月桂酸丙酯、月桂酸丁酯、月桂酸辛酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、棕榈酸丙酯、棕榈酸丁酯、棕榈酸辛酯、硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸丙酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、硬脂酸十八醇酯、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、山嵛酸甲酯、山嵛酸乙酯、山嵛酸丙酯、山嵛酸丁酯、山嵛酸辛酯;不饱和脂肪酸烷基酯,例如油酸甲酯、油酸乙酯、油酸丙酯、油酸丁酯、油酸辛酯、亚油酸甲酯、亚油酸乙酯、亚油酸丙酯、亚油酸丁酯、亚油酸辛酯;饱和脂肪酸甘油酯,例如月桂酸单甘油酯、月桂酸二甘油酯、月桂酸三甘油酯、棕榈酸单甘油酯、棕榈酸二甘油酯、棕榈酸三甘油酯、硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯、山嵛酸单甘油酯、山嵛酸二甘油酯、山嵛酸三甘油酯;不饱和脂肪酸甘油酯,例如油酸单甘油酯、油酸二甘油酯、油酸三甘油酯、亚油酸单甘油酯、亚油酸二甘油酯、亚油酸三甘油酯。其中,优选硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯等。

[0071] 高级脂肪醇的例子具体包括,例如,饱和脂肪(或脂族)醇,例如月桂醇、棕榈醇、硬脂醇、异硬脂醇、山嵛醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇;不饱和脂肪(或脂族)醇,例如油醇、亚油醇。其中,优选硬脂醇。

[0072] 高级脂肪酸的例子具体包括,例如,饱和脂肪酸,例如己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、二十四烷酸、12-羟基十八酸;不饱和脂肪酸,例如棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、鲸蜡烯酸、芥酸、蓖麻油酸。

[0073] 高级脂肪酰胺的例子具体包括,例如,饱和脂肪酰胺,例如月桂酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、山嵛酰胺;不饱和脂肪酰胺,例如油酰胺、亚油酰胺、芥酰胺;酰胺,例如亚乙基-二-月桂酰胺、亚乙基-二-棕榈酰胺、亚乙基-二-硬脂酰胺、N-油烯基硬脂酰胺。

其中,优选硬脂酰胺和亚乙基-二-硬脂酰胺。

[0074] 高级脂肪酸金属盐的例子包括,例如,上述高级脂肪酸的钠盐、钾盐、钙盐和钡盐等。

[0075] 相对于待获得的聚合物组合物中所含的 100 重量份聚合物,脱模剂的使用量优选在 0.01 到 1.0 重量份的范围内调节,更优选在 0.01 到 0.50 重量份的范围内调节。

[0076] 热稳定剂的例子没有特别限制,但包括,例如磷基热稳定剂和有机二硫醚(disulfide)化合物。其中,优选有机二硫醚。作为热稳定剂,可使用其中的一种或多种。

[0077] 磷基热稳定剂的例子包括,例如,亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯、2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂环庚二烯(dioxaphosphepine)-6-基]氧基]-N,N-双[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂环庚二烯-6-基]氧基]-乙基]乙胺、二苯基三癸基亚磷酸酯、亚磷酸三苯基酯、2,2-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯等。其中,优选 2,2-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯。

[0078] 有机二硫醚化合物的例子包括,例如,二甲基二硫醚、二乙基二硫醚、二-正丙基二硫醚、二-正-丁基二硫醚、二-仲-丁基二硫醚、二-叔丁基二硫醚、二-叔-戊基二硫醚、二环己基二硫醚、二-叔-辛基二硫醚、二-正-十二烷基二硫醚、二-叔-十二烷基二硫醚等。其中,优选二-叔-烷基二硫醚,更优选二-叔-十二烷基二硫醚。

[0079] 相对于待获得的聚合物组合物中所含的聚合物,热稳定剂的使用量以重量计优选为 1-2,000 ppm。当模制聚合物组合物(更具体而言,脱挥发分后的树脂组合物)以由本发明的聚合物组合物制备模制品时,在某些情形中模制温度设定在较高温度以改善其模制加工性能。对于这类情形使用热稳定剂是有效的。

[0080] 对于紫外吸收剂的种类,可例举二苯甲酮类紫外吸收剂、氰基丙烯酸酯类紫外吸收剂、苯并三唑类紫外吸收剂、丙二酸酯类紫外吸收剂、草酰苯胺类紫外吸收剂等。这些紫外吸收剂可单独使用或以其中的至少两种组合使用。其中,优选苯并三唑类紫外吸收剂、丙二酸酯类紫外吸收剂和草酰苯胺类紫外吸收剂。

[0081] 二苯甲酮类紫外吸收剂的例子包括,例如,2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、4-癸氧基-2-羟基二苯甲酮、4-苄氧基-2-羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮等。

[0082] 氰基丙烯酸酯类紫外吸收剂的例子包括,例如,2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯等。

[0083] 苯并三唑类紫外吸收剂的例子包括,例如,2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-(3,5-二-叔-戊基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺基甲基)苯酚、2-(2-羟基-5-叔-辛基苯基)-2H-苯并三唑等。

[0084] 对于丙二酸酯类紫外吸收剂,通常使用 2-(1-芳基亚烷基)丙二酸酯,其例子包括

2-(对-甲氧基亚苄基)丙二酸二甲酯等。

[0085] 对于草酰苯胺类紫外吸收剂,通常使用 2-烷氧基-2'-烷基草酰苯胺,其例子包括 2-乙氧基-2'-乙基草酰苯胺等。

[0086] 相对于待获得的聚合物组合物中所含的聚合物,紫外吸收剂的使用量以重量计优选为 5-1,000 ppm。

[0087] 在原料单体罐 1 中,适当地准备如上所述的原料单体(一类或者两类或更多类的混合物)(根据情况与一种或多种其它组分如链转移剂一起)。在聚合引发剂罐 3 中,适当地准备如上所述的聚合引发剂,如果必要的话与原料单体一起,(根据情况与一种或多种其它组分如链转移剂一起)。聚合引发剂罐 3 可存储单独的聚合引发剂或作为原料单体与聚合引发剂的混合物形式的聚合引发剂(根据情况还可包含一种或多种其它组分如链转移剂)。在使用聚合引发剂罐 17 的情形中,在聚合引发剂罐 17 中,适当地准备如上所述的聚合引发剂,如果必要的话与原料单体一起,(根据情况与一种或多种其它组分如链转移剂一起)。聚合引发剂罐 17 可存储单独的聚合引发剂或作为原料单体与聚合引发剂的混合物形式的聚合引发剂(根据情况还可包含一种或多种其它组分如链转移剂)。然而,在聚合引发剂罐 17 经由泵 19 连接到供料口 21c 的情形中,存储单独的聚合引发剂会在反应器 20 中引起聚合反应局部进行的问题,这是因为聚合引发剂被单独供料到反应器 20 中。相反,以原料单体与聚合引发剂的混合物形式存储能解决该问题,这是因为聚合引发剂预先与一部分原料单体混合了。

[0088] • 第一聚合步骤

将原料单体和聚合引发剂通过供料口 11a 从作为原料单体供应源和聚合引发剂供应源的原料单体罐 1 和聚合引发剂罐 3 连续供料到第一反应器 10。更具体而言,原料单体通过泵 5 从原料单体罐 1 连续供料,并且聚合引发剂(优选原料单体与聚合引发剂的混合物,其在本文中也简称为聚合引发剂)通过泵 7 从聚合引发剂罐 3 供料,并且将它们汇合在一起通过原料供料管线 9 经由供料口 11a 进入第一反应器 10。同样,可将聚合引发剂从聚合引发剂罐 3 通过泵 7 经由供料口 11c 供料到第一反应器 10,如图 1 中虚线所示。

[0089] 为将聚合引发剂供料到第一反应器 10,当在聚合引发剂罐 3 中准备了原料单体与聚合引发剂的混合物并由其供料时,优选将 A:B 比调节到 80:20 至 98:2 的范围内,其中 A 代表来自原料单体罐 1 的原料单体的供料流率(kg/h),且 B 代表来自聚合引发剂罐 3 的原料单体与聚合引发剂的混合物(其中聚合引发剂的含量比为 0.002 到 10 wt%)的供料流率(kg/h)。

[0090] 供料到第一反应器 10 的原料单体和聚合引发剂的温度没有特别限制。然而,这是可能通过使反应器内失去热平衡而改变聚合物温度的因素之一,因此优选在供料到反应器 10 之前通过加热器/冷却器(在附图中未示出)适当调节该温度。

[0091] 如上所述供料到第一反应器 10 的原料单体和聚合引发剂经历连续聚合,在本实施方式中为连续本体聚合(换言之,不使用溶剂的聚合)。该第一聚合步骤仅使聚合反应进行到中途(partway),并从第一反应器 10 的出料口 11b 连续取出中间组合物。

[0092] 在第一聚合步骤中,连续聚合可在如下条件下进行:其中反应器用反应混合物充满,同时基本不存在气相(在下文中称为全填充条件)。这特别适合于连续本体聚合。全填充条件可预先防止如下问题:例如凝胶粘附到反应器内表面上并在其上生长,以及该凝胶

混入反应混合物中以致降低最终所得聚合物组合物的品质。此外,全填充条件使得反应器的全部内容积能被用作反应空间,并且由此可得到高生产率。

[0093] 通过如本实施方式中那样将第一反应器 10 的出料口 11b 置于反应器顶部,可通过向第一反应器 10 连续供料和从其中连续出料而简单方便地实现全填充条件。将出料口置于反应器顶部适合用于甲基丙烯酸酯单体的连续聚合。

[0094] 此外在第一聚合步骤中,可在绝热条件(基本没有朝向或来自反应器外部的热传递的条件)下进行连续聚合。这特别适合于连续本体聚合。绝热条件可预先防止以下问题:例如凝胶粘附到反应器内表面上并在其上生长,以及该凝胶混入反应混合物中以致降低最终所得聚合物组合物的品质。此外,绝热条件使得聚合反应能够变得稳定并且可为其带来抑制失控反应的自调节特性。

[0095] 绝热条件可通过使第一反应器 10 的内部温度与其外表面温度彼此大致相同来实现。更具体地,这可借助使用上述控制装置(在附图中未示出)通过操作泵 5 和 7 调节到第一反应器 10 的原料单体和聚合引发剂的供料量从而使对夹套(温度调节装置)13 所设定的第一反应器 10 外表面温度与温度传感器(温度检测装置)T 所检测到的第一反应器 10 内的温度彼此相应来实现。不优选设定反应器外表面的温度比反应器内的温度高很多,因为这会向反应器中加入额外量的热。反应器内的温度与反应器外表面的温度之间的差异越小越好。更具体而言,优选将温度差调节在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0096] 在第一反应器 10 中产生的热如聚合热和搅拌热通常在将中间组合物从第一反应器 10 中取出时被带走。中间组合物所带走的热量的量通过中间组合物的流率和比热以及聚合反应的温度来测定。

[0097] 第一聚合步骤中连续聚合的温度理解为第一反应器 10 内的温度(通过温度传感器 T 检测)。第一聚合步骤在,例如 $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行,更优选在 $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行。然而,应指出反应器内的温度可根据各种条件改变,直到其达到稳态(static state)。

[0098] 第一聚合步骤中的连续聚合的压力理解为第一反应器 10 内的压力。该压力是不低于原料单体在反应器内的温度下的蒸汽压的压力,以防止在反应器中产生原料单体的气体,并且通常为约 1.0 到 2.0 MPa 的表压。

[0099] 在第一聚合步骤中经历连续聚合的时间理解为在第一反应器 10 内的平均停留时间。第一反应器 10 内的平均停留时间可根据中间组合物中的聚合物的生产率等来设定,并且没有特别限制,但是,例如可为 15 分钟到 6 小时。第一反应器 10 内的平均停留时间可通过使用泵 5 和 7 改变到第一反应器 10 的原料单体等的供料量(供料流率)来调节。然而,由于平均停留时间很大程度上取决于第一反应器 10 的内容积,因此如下文所述重要的是如何设计第一反应器 10 的内容积和第二反应器 20 的内容积。

[0100] 如上文所述,将中间组合物从第一反应器 10 的出料口 11b 连续取出。所得的中间组合物包括生成的聚合物和未反应的原料单体,并且还可包括未反应的聚合引发剂、聚合引发剂的分解物质等。

[0101] 尽管本实施方式不限于此,但中间组合物中的聚合比为,例如 5 到 80 wt%。中间组合物中的聚合比通常对应于中间组合物中聚合物的含量比。

[0102] • 中间冷却步骤

将如上所述得到的中间组合物从第一反应器 10 的出料口 11b 取出,然后流通通过连接管线 15 并通过供料口 21a 连续供料到第二反应器 20。在此期间,通过作为配设给连接管线 15 的冷却装置的夹套 16 或冷却器 40 连续冷却中间组合物。

[0103] 此外,对于本发明来说并非必需,但优选给连接管线 15 配设混合装置。通过配设混合装置,在连接管线 15 中流动的中间组合物被均匀混合。因此,温度分布趋于均一化,并且能抑制中间组合物对连接管线 15 的阻塞。当连接管线 15 配有混合装置时,连接管线 15 可配有静态混合器或动态混合器,或者连接管线 15 可配有结合了混合装置和冷却装置的冷却器 40。

[0104] 冷却程度可取决于第一反应器 10 内温度与第二反应器 20 内温度之间的差异等,例如,在上面所述的控制的优选实例中。冷却程度可取决于第二反应器 20 中所需的聚合温度和聚合比来进行具体调节,特别地可进行冷却使得在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度变为比在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度低,例如 5 到 80℃,的温度。

[0105] • 第二聚合步骤

第二聚合步骤与第一聚合步骤串联并在其后进行。

[0106] 随后,将如上所述通过经由连接管线 15 流通而冷却的中间组合物从供料口 21a 供料到第二反应器 20。然后,使中间组合物在第二反应器 20 中进一步经历连续聚合,在本实施方式中为连续本体聚合。该第二聚合步骤使聚合反应进行到所需聚合比,且将聚合物组合物(或聚合料浆)从第二反应器 20 的出料口 21b 连续取出。

[0107] 在下文中,将主要针对与第一聚合步骤的不同点来描述第二聚合步骤,而且除非另有解释,否则适用与第一聚合步骤类似的解释说明。

[0108] 尽管对本实施方式来说并非必需,但优选使用聚合引发剂罐 17 和泵 19。在使用聚合引发剂罐 17 和泵 19 的情形中,通过泵 19 将额外(或新鲜的)聚合引发剂(优选地,原料单体和聚合引发剂的混合物)从聚合引发剂罐 17 经过连接管线 15 经由供料口 21a 或另一供料口 21c 供料到第二反应器 20,由此将额外的聚合引发剂添加到中间组合物。从聚合引发剂罐 17 供料到第二反应器 20 的聚合引发剂的温度没有特别限制。然而,这是可能通过使反应器中失去热平衡而改变聚合物温度的因素之一,因此优选在供料到反应器 20 之前通过加热器/冷却器(在附图中未示出)适当调节该温度。

[0109] 此外,在将从第一反应器取出的中间组合物供料到第二反应器之前通过使用配设给连接管线 15 作为冷却装置的夹套 16 或冷却器 40 将其冷却,则即使在第二反应器 20 中产生聚合热,也可以进行连续聚合同时避免在第二反应器 20 中产生温度不均一的状态,和在第二反应器 20 中实现高聚合比同时保持低温,即提高聚合物的生产率。因此,可有效地生产具有优越的热稳定性和耐热性的聚合物组合物。此外,通过使用配设给连接管线 15 作为冷却装置的夹套 16 或冷却器 40 来调节供料温度而将到第二反应器 20 的中间组合物的供料温度保持恒定,可在第二聚合步骤中更稳定地进行连续聚合。

[0110] 为将聚合引发剂供料到第二反应器 20,当在聚合引发剂罐 3 和 17 中准备原料单体与聚合引发剂的混合物并由其供料时,优选将 A:(B1 + B2) 之比调节到 80:20 至 98:2 的范围内,并将 B1:B2 之比调节到 10:90 至 90:10 的范围内,其中 A 代表来自原料单体罐 1 的原料单体的供料流率(kg/h),B1 代表来自聚合引发剂罐 3 的原料单体与聚合引发剂混合物

(其中聚合引发剂的含量比为 0.002 到 10 wt%) 的供料流率 (kg/h), 且 B2 代表来自聚合引发剂罐 17 的原料单体与聚合引发剂混合物 (其中聚合引发剂的含量比为 0.002 到 10 wt%) 的供料流率 (kg/h)。

[0111] 同样, 在第二聚合步骤中, 连续聚合可在全填充条件下进行。这特别适合于连续本体聚合。全填充条件可预先防止如下问题: 例如凝胶粘附到反应器内表面上并在其上生长, 以及该凝胶混入反应混合物中以致降低最终所得聚合物组合物的品质。此外, 全填充条件使得反应器的全部内容积能被用作反应空间, 并且由此可得到高生产率。

[0112] 通过如本实施方式那样将第二反应器 20 的出料口 21b 置于反应器顶部, 可通过向第二反应器 20 连续供料和从其中连续出料而简单方便地实现全填充条件。将出料口置于反应器顶部适合于用于甲基丙烯酸酯单体的连续聚合。

[0113] 此外在第二聚合步骤中, 可在绝热条件下进行连续聚合。这特别适合于连续本体聚合。绝热条件可预先防止以下问题: 例如凝胶粘附到反应器内表面上并在其上生长, 以及该凝胶混入反应混合物中以致降低最终所得聚合物组合物的品质。此外, 绝热条件使得聚合反应能够变得稳定并且可为其带来抑制失控反应的自调节特性。

[0114] 绝热条件可通过使第二反应器 20 的内部温度与其外表面温度彼此大致相同来实现。更具体地, 这可借助使用上述控制装置 (在附图中未示出) 通过操作泵 5 和 7 以及, 如果存在的话, 泵 19 调节到第二反应器 20 的原料单体和聚合引发剂的供料量从而使对夹套 (温度调节装置) 23 所设定的第二反应器 20 外表面温度与温度传感器 (温度检测装置) T 所检测到的第二反应器 20 内的温度彼此相应来实现。不优选设定反应器外表面的温度比反应器内的温度高很多, 因为这会向反应器中加入额外量的热。反应器内的温度与反应器外表面的温度之间的差异越小越好。更具体而言, 优选将该温度差调节在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0115] 在第二反应器 20 中产生的热如聚合热和搅拌热通常在将聚合物组合物从第二反应器 20 中取出时被带走。聚合物组合物所带走的热量的量通过聚合物组合物的流率和比热以及聚合反应的温度来测定。

[0116] 第二聚合步骤中的连续聚合的温度理解为第二反应器 20 内的温度。第二聚合步骤在, 例如 120 到 150°C 范围内的温度进行, 更优选在 130 到 150°C 范围内的温度进行。优选调节第二聚合步骤内的温度, 使得它与第一聚合步骤中的连续聚合的温度之间的温度差在 10°C 以内。在第二聚合步骤中, 尽管聚合反应中产生的聚合热可使温度升高, 但是可通过中间冷却减少第一聚合步骤内的温度与第二聚合步骤内的温度之间的差异。因此, 与在第一反应器中在较低温度下进行聚合并随后在第二反应器中在较高温度下进行聚合时相比, 热稳定性和耐热性得到改善。

[0117] 第二聚合步骤中的连续聚合的压力理解为第二反应器 20 内的压力。该压力通常为约 1.0 到 2.0 MPa 的表压, 并且可等于第一聚合步骤中的压力。

[0118] 在第二聚合步骤中经历连续聚合的时间理解为在第二反应器 20 内的平均停留时间。第二反应器 20 内的平均停留时间可根据聚合物组合物中的聚合物的生产率等来设定, 并且没有特别限制, 但例如为 15 分钟到 6 小时。第二反应器 20 内的平均停留时间与第一反应器 10 内的平均停留时间之比优选为 $9/1$ 到 $1/9$, 更优选 $8/2$ 到 $2/8$ 。第二聚合步骤中的平均停留时间可等于第一聚合步骤中的平均停留时间, 但优选与其不同。第二反应器 20 内的平均停留时间可通过使用泵 5 和 7 以及, 如果存在的话, 泵 19 改变到第二反应器 20 的

原料单体等的供料量（供料流率）来调节。然而，由于平均停留时间很大程度上取决于第二反应器 20 的内容积，因此如下文所述重要的是如何设计第一反应器 10 的内容积和第二反应器 20 的内容积。

[0119] 如上所述，将聚合物组合物从第二反应器 20 的出料口 21b 连续取出。所得到的聚合物组合物包括生成的聚合物，并且还可包括未反应的原料单体、未反应的聚合引发剂、聚合引发剂的分解物质等。

[0120] 尽管本实施方式不限于此，但聚合物组合物中的聚合比为，例如 30 到 90 wt%。聚合物组合物中的聚合比通常对应于聚合物组合物中聚合物的含量比。聚合比越高，聚合物的生产率越高，而且从中间组合物到聚合物组合物的组合物粘度越高，导致搅拌所必需的功率越大。聚合比越低，聚合物的生产率越低，导致回收未反应原料单体的工作量（load）越大。因此，优选设定合适的聚合比作为目标或指导。

[0121] 根据本实施方式，为在第二反应器 20 中同时实现所需的聚合比和低聚合温度，控制连接管线的冷却装置以使邻近第二反应器的供料口处的连接管线内的温度低于第一反应器的温度检测装置所检测到的第一反应器内的温度，由此可以高生产率生产具有优越的热稳定性和耐热性的聚合物组合物。

[0122] 通常观察到以下趋势：聚合温度越高，所得聚合物的间同立构规正度越低，最终所得树脂组合物的耐热性越低。因此，优选在低温下进行聚合以得到具有高耐热性的树脂组合物。然而，如果连续聚合仅在一级（one stage）中在较低温度下使用常规连续聚合设备进行（专利文献 1 和 2），则需要很长时间来实现所需的聚合比。因此，需要更大的反应器，还有更大的空间以实现更长的平均停留时间，因此不是有效率的。此外，当平均停留时间比必需的长时，低聚物如二聚物和三聚物的生成会增多，因此出现降低由聚合物组合物得到的树脂的耐热性的问题。

[0123] 此外，聚合引发剂的量可取决于其它因素来设定，例如聚合温度、所需聚合比和平均停留时间等。聚合温度越低或平均停留时间越短，实现所需聚合比所需的聚合引发剂的量越大。然而，聚合引发剂的量越大，聚合物组合物中由不稳定的不饱和键组成并且聚合于此停止的末端部分（末端聚合物（terminal polymer））的剩余量越大，因而，最终所得的树脂组合物的热稳定性趋于降低。同时，聚合温度高得越多，聚合物组合物中由源于聚合引发剂的不饱和键组成并且聚合于此停止的末端部分（末端聚合物）的生成量越大，因而，最终所得的树脂组合物的热稳定性趋于降低。

[0124] 在本实施方式中，例如，连续聚合在给定范围（例如，120-150℃）内的温度下在第一聚合步骤中进行，随后连续聚合可进一步在与第一聚合步骤中相同范围（例如，120-150℃）内的温度下在第二聚合步骤中进行。具体而言，在位于第一反应器和第二反应器之间的连接管线中进行冷却步骤，并向第二反应器供料额外的聚合引发剂以缩小第一聚合步骤中的连续聚合的温度与第二聚合步骤中的连续聚合的温度之间的差异，由此可进行绝热聚合。因此，与在一级中在较低温度下进行连续聚合时相比，可在较小的空间中高效地进行连续聚合，并且与在一级中在较高温度下进行连续聚合时相比，可生产适合用于得到具有较高耐热性并包含较少杂质（如绝热聚合所产生的凝胶）的树脂组合物的聚合物组合物。

[0125] 此外，在本实施方式中，例如，在第一聚合步骤中经历连续聚合的时间可不同于在

第二聚合步骤中经历连续聚合的时间。具体而言,可通过设计反应器使第一反应器的内容积与第二反应器的内容积彼此不同来使第一反应器和第二反应器的平均停留时间不同。此外,可以通过将额外的聚合引发剂与原料单体一起添加到第二反应器来使第一反应器和第二反应器的平均停留时间不同。当通过控制第一反应器和第二反应器内的停留时间和聚合比使平均停留时间增大时,可减少供料到反应器的聚合引发剂的量,从而得到适合于调节树脂组合物整体的热稳定性的聚合物组合物,以得到具有高热稳定性的树脂组合物。

[0126] 如何设定第一聚合步骤和第二聚合步骤中每一者的聚合反应条件可根据生成的聚合物、所用的原料单体和聚合引发剂、所需的耐热性、热稳定性和生产率等而改变。

[0127] • 脱挥发分步骤

如上所述,除了生成的聚合物之外,从第二反应器 20 的出料口 21b 取出的聚合物组合物(聚合料浆)还可包括未反应的原料单体和聚合引发剂等。尽管本实施方式不限于此,这样的聚合物组合物优选经历,例如,脱挥发分过程以分离和回收原料单体。

[0128] 更具体而言,将聚合物组合物通过出料管线 25 转移到预热器 31。向预热器 31 中的聚合物组合物添加使主要由未反应原料单体组成的挥发性组分挥发所必需的热量的一部分或全部。然后,将聚合物组合物经由调压阀(在附图中未示出)转移到脱挥发分挤出机 33,并通过在该脱挥发分挤出机中至少部分去除挥发性组分,将剩余的挤出物体成形为丸粒并从排出管线 35 排出。从而,制得了丸粒形式的包含甲基丙烯酸酯聚合物的树脂组合物。

[0129] 作为转移上述聚合物组合物的方法,优选 JP 4-48802 B 中所述的方法。作为使用脱挥发分挤出的方法,优选在,例如,JP 3-49925 A、JP 51-29914 B、JP 52-17555 B、JP 1-53682 B、JP 62-89710 A 等中描述的方法。

[0130] 此外,在于如上所述的脱挥发分挤出机中进行聚合物组合物的脱挥发分期间或之后,如果必要,可向聚合物组合物或挤出物体中添加润滑剂如高级醇和高级脂肪酸酯,紫外吸收剂,热稳定剂,着色剂,抗静电剂等,以将它们结合到树脂组合物中。

[0131] 在脱挥发分挤出机 33 中去除的挥发性组分主要由未反应原料单体组成,并且包括杂质;例如,原来包含在原料单体中的杂质,必要时使用的添加剂,聚合过程中产生的挥发性副产物,低聚物如二聚物和三聚物,聚合引发剂的分解物质等。通常较大量的杂质使所得的树脂组合物着色,这是不优选的。随后,在脱挥发分挤出机 33 中去除的挥发性组分(其主要由未反应原料单体组成,并且包括上述杂质)可流通通过单体回收塔(在附图中未示出),并在单体回收塔中通过蒸馏、吸附等方式处理以从上述挥发性组分中去除杂质。由此,可以高纯度回收未反应的原料单体,使得它可被合适地再用做聚合用的原料单体。例如,在单体回收塔中进行连续蒸馏以回收高纯度的未反应原料单体作为来自单体回收塔顶部的馏出物液体,在将其存储于回收罐 37 中之后可将其一次性转移和再循环回原料单体罐 1,或者可将其转移和再循环回原料单体罐 1 而不储存在回收罐 37 中。另一方面,在单体回收塔中去除的杂质可作为废物弃置。

[0132] 为防止所回收的原料单体在回收罐 37 和/或原料单体罐 1 中引起聚合反应,优选在回收罐 37 或原料单体罐 1 中存在聚合抑制剂,其相对于原料单体的比率以重量计为例如 2 到 8 ppm,更优选在此之外回收罐 37 或原料单体罐 1 内气相中的氧浓度设定为 2 到 8 体积%。如果需要将回收的原料单体在回收罐 37 中长时间储存,优选将其在低温,例如 0 到

5℃,下保存。

[0133] 在本实施方式中,描述了其中第一反应器和第二反应器均用于进行连续本体聚合的连续本体聚合设备。然而,本发明的连续聚合设备不限于此,第一反应器和第二反应器中的一者或两者可用于进行连续溶液聚合。在这样的实施方式中,由于使用溶剂进行溶液聚合,因而除了与上面参照图 1-2 所述的连续聚合设备的类似的构造之外,所述连续聚合设备还配有溶剂罐和与溶剂罐相关联的供料管线和泵(供料装置)以将溶剂供料到用以进行溶液聚合的特定反应器。溶剂罐和与溶剂罐相关联的供料管线和泵(供料装置)没有特别限制,可使用与常规使用的类似的那些。溶剂可在与原料单体和/或聚合引发剂混合之后供料到用以进行溶液聚合的特定反应器,或者可直接供料到用以进行溶液聚合的特定反应器。在上述特定反应器中,与上面参照图 1-2 所述的聚合步骤类似地进行聚合步骤,不同之处在于在聚合反应中使用溶剂。对于溶剂,其可根据溶液聚合反应的原料单体等来适当地选择,并且没有特别限制,但其例子包括甲苯、二甲苯、乙苯、甲基异丁基酮、甲醇、乙醇、辛烷、癸烷、环己烷、十氢化萘、醋酸丁酯、醋酸戊酯等。C:D 之比为,例如 70:30 到 95:5,优选 80:20 到 90:10,但不限于此,其中 C 代表到用以进行溶液聚合的特定反应器的原料单体的供料流率(kg/h),且 D 代表到该特定反应器的溶剂的供料流率(kg/h)。

[0134] 本发明的用于生产聚合物组合物的连续聚合设备和方法在上文中通过本发明实施方式作了详细描述。根据本发明,提供了一种新型连续聚合设备,且当使用该连续聚合设备时,由于聚合可通过使用至少第一和第二反应器而在串联的至少两级中进行,可分别设定第一聚合步骤和第二聚合步骤的每一者中的聚合反应条件,特别是温度、时间(平均停留时间)、聚合引发剂的量(聚合引发剂与原料单体之比)等。因此,取决于第二反应器中所需的聚合温度和聚合比,可控制连接管线的冷却装置以使邻近第二反应器的供料口处的连接管线内的温度低于通过第一反应器的温度检测装置检测到的第一反应器内的温度,从而可以控制最终所得的树脂组合物中所含的聚合物的间同立构规正度,以便更高效地生产适合用于得到具有高耐热性和热稳定性的树脂组合物的聚合物组合物。

[0135] 然而,本发明不限于以上实施方式,并且可作出多种变型。例如,可使用三个或更多个反应器以在串联的三级或更多级中进行聚合。此外,本发明的用于生产聚合物组合物的方法优选通过使用本发明的连续聚合设备连续进行,但其也可在间歇方法中进行。

[0136] 通过本发明方法制得的聚合物组合物优选用于模制品(模制品)的材料,且由其获得的模制品的优点在于具有高耐热性和热稳定性。例如,根据任何模制方法(例如注射模塑和挤压成型)将通过本发明方法制得的聚合物组合物(更具体而言,脱挥发分之后的树脂组合物)单独或者与任何合适的一种或多种其它组分一同模制以制造模制品。通过本发明方法制得的聚合物组合物优选用于通过注射模塑制造模制品,并且可制备具有良好模压加工性的模制品和防止银纹出现。特别是,由于包含基于甲基丙烯酸酯的聚合物的树脂组合物具有优越的透明度,通过注射模塑由其制成的模制品也具有高透明度、较少出现银纹且具有良好的模压加工性,因此它优选用于光导板(其用作各种类型的液晶显示器的背光单元的部件)或汽车部件(例如,尾灯罩、头灯罩、遮阳板、仪表盘等)的材料。

[0137] 注射模塑可通过如下方式进行:至少将熔融状态的通过本发明方法制得的聚合物组合物填充入(注入)具有特定厚度的模具中,然后冷却,随后将由此模制的物品从模具中

脱出。更具体而言,模制物品可通过例如以下方式制成:将通过本发明方法制得的聚合物组合物(更具体而言,脱挥发分之后的树脂组合物)单独或与任何其它合适的组分组合由料斗供料到制模机中,收起(retracting)并旋转螺杆以测量制模机料筒中的树脂组合物,在料筒中熔化所述树脂组合物,在压力下用熔融的树脂组合物填充模具(例如,金属模具),将压力保持一定时间,直到模具充分冷却,开启模具以从其中取出模制物品。

[0138] 因此,根据本发明的另一方面,还提供了由通过本发明方法制得的聚合物组合物制造的模制品。应指出用于由聚合物组合物制造本发明的模制物品的条件(例如,在注射模塑的情形中,熔化模制材料的温度、模制材料注入其中的模具的温度、在用模制材料填充模具后待保持的压力等)可适当设定,并且没有特别限制。

实施例

[0139] 本发明用于制备聚合物组合物的方法的实施例显示在下文中,不过本发明不限于这些实施例。

[0140] (实施例 1)

在该实施例中,总体而言,根据以上参照图 1 所述的实施方式,分两级进行连续聚合以生产丸粒形式的聚合物组合物(树脂组合物)。更具体地,在下文中对此进行解释说明。

[0141] 通过如下方式制备了原料单体混合液 1:将 98.606 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.987 质量份丙烯酸甲酯混合在一起,并向其中添加 0.284 质量份作为链转移剂的正-辛基硫醇和 0.123 质量份作为脱模剂的硬脂醇。

[0142] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 1:混合 99.790 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.210 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0143] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 2:混合 99.880 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.120 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0144] 为在本实施例中制备聚合物组合物,使用图 1 中所示的设备。使用容量为 13 升的全混类型的反应器作为第一反应器 10 和容量为 6 升的全混类型的反应器作为第二反应器 20。将如上制得的原料单体混合液 1、聚合引发剂混合液 1 和聚合引发剂混合液 2 分别装入原料单体罐 1、聚合引发剂罐 3 和聚合引发剂罐 17 中。

[0145] 原料单体混合液 1 和聚合引发剂混合液 1 分别从原料单体罐 1 和聚合引发剂罐 3 流动通过原料供料管线 9 流动,并通过位于第一反应器 10 下部的供料口 11a 连续供料到第一反应器 10。

[0146] 进行原料单体混合液 1 和聚合引发剂混合液 1 到第一反应器 10 的供料,使得它们的流率比为 19.2:1,且第一反应器 10 内的平均停留时间为 64 分钟。第一反应器 10 内的温度为 140℃,围绕第一反应器 10 外表面的夹套 13 的温度设定为 140℃,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合。该连续聚合在如下条件下进行:其中第一反应器 10 被反应混合物(混合液)充满,并且基本不存在气相(全填充条件)。过氧化-2-乙基己酸叔戊酯的半衰期(τ)在 140℃时为 14 秒。

[0147] 将第一反应器 10 内的反应混合物从位于第一反应器 10 顶部的出料口 11b 连续取出作为中间组合物。使由此取出的中间组合物连续流动通过连接管线 15,并通过位于第二反应器 20 下部的供料口 21a 供料到第二反应器 20。连接管线 15 配有围绕其外表面的夹套

16。该夹套 16 的温度设定为 100℃。邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度,即在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度为 105℃。将在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度视为与反应器 10 内相同的温度,即 140℃,是可以接受的。此外,将聚合引发剂混合液 2 由聚合引发剂罐 17 通过另一供料口 21c 连续供料到第二反应器 20。

[0148] 进行中间组合物和聚合引发剂混合液 2 到第二反应器 20 的供料,使得它们的流率比为 24.7:1。在第二反应器 20 内的平均停留时间为 26 分钟。第二反应器 20 内的温度为 140℃,且围绕第二反应器 20 外表面的夹套 23 的温度设定为 140℃,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合。该连续聚合在如下条件下进行:其中第二反应器 20 被反应混合物(混合液)充满,并且基本不存在气相(全填充条件)。

[0149] 将第二反应器 20 内的反应混合物从位于第二反应器 20 顶部的出料口 21b 连续取出作为聚合物组合物。使由此获得的聚合物组合物连续流动经过出料管线 25,在预热器 31 中加热到 200℃,并通过配有排气口(vent)的脱挥发分挤出机 33 于 240℃从其中分离出挥发性成分如未反应的原料单体。将脱挥发分之后得到的树脂组合物以熔融状态挤出,用水冷却,随后切割成丸粒,这些丸粒从排出管线 35 排出。由此,制得了丸粒形式的树脂组合物。该实施例中的条件如表 1 中所示。

[0150] 聚合比(wt%)由原料单体混合液 1、聚合引发剂混合液 1 和聚合引发剂混合液 2 的每小时供料重量,以及所述丸粒的每小时生产(排出)重量确定。此外,对于所制得的丸粒,如以下所解释说明地评估热稳定性(wt%)和耐热性(℃),并测量比浓粘度(cm^3/g)。其结果显示在表 2 中。

[0151] <热稳定性>

使用 TG-DTA 设备("TG/DTA 6300",Seiko Instruments Inc. 制造),将如上制得的丸粒在 200 mL/min 的氮气流下经受从 50℃到 500℃的升温,升温速率为 2℃/min,测量其重量变化。

[0152] 基于丸粒在 50℃时的重量,确定其重量损失。假定在 500℃时的重量损失率为 100 wt%,计算从 260℃到 300℃的重量损失率(wt%)。

[0153] 从 260 到 300℃的重量损失率(wt%)代表热稳定性,显示其值越小,自不饱和端起始的热降解越少发生,即热稳定性越好。

[0154] <耐热性>

使用 DSC 设备("DSC6200",Seiko Instruments Inc. 制造),根据 JIS K 7121 中提供的差示扫描量热法,使如上制得的丸粒在 100 mL/min 的氮气流下以 20℃/min 的升温速率升温到 150℃并保持 5 分钟,然后以 20℃/min 的降温速率降温到 -50℃并保持 1 分钟。然后,使它们以 10℃/min 的升温速率从 -50℃升温到 215℃,并测定中点(mid-point)玻璃化转变温度(T_{mg})。显示其值越大,耐热性越高。

[0155] <比浓粘度>

依照 ISO 1628-6,将 0.5 g 如上制得的丸粒溶解在氯仿中制成 50 cm^3 的溶液,用 Cannon-Fenske 粘度计于 25℃测量其粘度。

[0156] (对比例 1)

在该对比例中,总体而言,在位于第一反应器和第二反应器之间的连接管线中不进行

冷却的情况下制备了聚合物组合物。更具体而言,类似于实施例 1 制备了丸粒形式的聚合物组合物,不同之处在于以下几点。

[0157] 类似于实施例 1,通过如下方式制备了原料单体混合液 1:将 98.606 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.987 质量份丙烯酸甲酯混合在一起,并向其中添加 0.284 质量份作为链转移剂的正-辛基硫醇和 0.123 质量份作为脱模剂的硬脂醇。

[0158] 类似于实施例 1,通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 1:混合 99.790 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.210 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0159] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 2':混合 99.860 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.140 质量份作为聚合引发剂的 1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷,其不同于实施例 1 的聚合引发剂混合液 2 中的聚合引发剂。

[0160] 在该对比例中,第一反应器 10 内的温度为 140℃,且围绕第一反应器 10 外表面的夹套 13 的温度设定为 140℃,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合(类似于实施例 1,供料到第一反应器 10 的原料单体混合液 1 和聚合引发剂混合液 1 的流率比为 19.2:1,且第一反应器 10 内的平均停留时间为 64 分钟)。连接管线 15 的夹套 16 的温度设定为 140℃。邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度,即在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度为 140℃。将在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度视为与第一反应器 10 内相同的温度,即 140℃,是可接受的。此外,第二反应器 20 内的温度为 175℃,且围绕第二反应器 20 外表面的夹套 23 的温度设定为 175℃,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合(类似于实施例 1,供料到第二反应器 20 的中间组合物和聚合引发剂混合液 2' 的流率比为 24.7:1,且在第二反应器 20 内的平均停留时间为 26 分钟)。1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷的半衰期(τ)在 175℃时为 7 秒。该对比例中的条件如表 1 所示。

[0161] 由此,制备了丸粒形式的聚合物组合物(树脂组合物)。在该对比例中,类似于实施例 1,聚合比(wt%)由原料单体混合液 1、聚合引发剂混合液 1 和聚合引发剂混合液 2' 的每小时供料重量和所述丸粒的每小时生产(排出)重量确定。此外,类似于实施例 1,对于制得的丸粒,评估热稳定性(wt%)和耐热性(℃),并测量比浓粘度(cm^3/g)。其结果显示在表 2 中。

[0162] (对比例 2)

在该对比例中,总体而言,在位于第一反应器与第二反应器之间的连接管线中不进行冷却,并且向第二反应器添加聚合抑制剂以抑制聚合反应进行的情况下,制备了聚合物组合物。更具体而言,类似于实施例 1 制备了丸粒形式的聚合物组合物,不同之处在于以下几点。

[0163] 类似于实施例 1,通过如下方式制备了原料单体混合液 1:将 98.606 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.987 质量份丙烯酸甲酯混合在一起,并向其中添加 0.284 质量份作为链转移剂的正-辛基硫醇和 0.123 质量份作为脱模剂的硬脂醇。

[0164] 大致类似于实施例 1,通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 1:混合 99.801 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.199 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0165] 不同于实施例 1,不使用聚合引发剂混合液 2。替代地,制备了如下的聚合抑制剂混合液 1:其包含在甲基丙烯酸甲酯中的浓度为以质量计 50 ppm 的作为聚合抑制剂的

2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚。

[0166] 在该对比例中,第一反应器 10 内的温度为 140℃,且围绕第一反应器 10 外表面的夹套 13 的温度设定为 140℃,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合(类似于实施例 1,供料到第一反应器 10 的原料单体混合液 1 和聚合引发剂混合液 1 的流率比为 19.2:1,且第一反应器 10 内的平均停留时间为 64 分钟)。连接管线 15 的夹套 16 的温度设定为 140℃。邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度,即在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度为 140℃。将在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度视为与第一反应器 10 内相同的温度,即 140℃,是可接受的。在该对比例中,替代聚合引发剂混合液 2 将聚合抑制剂混合液 1 储存在聚合引发剂罐 17 中。将聚合抑制剂混合液 1 由聚合引发剂罐 17 通过另一供料口 21c 连续供料到第二反应器 20。进行中间组合物和聚合抑制剂混合液 1 到第二反应器 20 的供料,使得它们的流率比为 24.7:1。此外,第二反应器 20 内的温度为 140℃,且围绕第二反应器 20 外表面的夹套 23 的温度设定为 140℃,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合(类似于实施例 1,在第二反应器 20 内的平均停留时间为 26 分钟)。该对比例中的条件显示在表 1 中。

[0167] 由此,制备了丸粒形式的聚合物组合物(树脂组合物)。在该对比例中,类似于实施例 1,聚合比(wt%)由原料单体混合液 1、聚合引发剂混合液 1 和聚合抑制剂混合液 1 的每小时供料重量以及所述丸粒的每小时生产(排出)重量确定。此外,类似于实施例 1,对于所制得的丸粒,评估了热稳定性(wt%)和耐热性(℃),并测量了比浓粘度(cm^3/g)。其结果显示在表 2 中。

表 1:

		实施例1	对比例1	对比例2
第一反应器	聚合温度(℃)	140	140	140
	聚合引发剂的半衰期 τ (秒)	14	14	14
	平均停留时间 θ (秒)	64×60	64×60	64×60
	τ/θ (-)	0.0036	0.0036	0.0036
第二反应器	聚合温度(℃)	140	175	140
	聚合引发剂的半衰期 τ (秒)	14	7	-
	平均停留时间 θ (秒)	26×60	26×60	26×60
	τ/θ (-)	0.0090	0.0045	-
连接管线内的温度(℃)		105	140	140

表 2:

	实施例1	对比例1	对比例2
聚合比 (wt%)	59	56	44
比浓粘度 (cm ³ /g)	59.0	56.1	56.0
热稳定性 (wt%)	2.2	2.9	1.8
耐热性 Tmg (°C)	117	115	116

[0168] 从表 2 中可见,实施例 1 所生产的聚合物组合物(树脂组合物)的热稳定性和耐热性优于对比例 1,而聚合比和作为聚合物分子量指征的比浓粘度保持在与对比例 1 相同的水平。此外,尽管对比例 2 所生产的聚合物组合物(树脂组合物)的热稳定性优于实施例 1,但实施例 1 所生产的聚合物组合物显示出优于对比例 2 的聚合比,即具有高生产率,因此实施例 1 能更高效地生产聚合物组合物(树脂组合物)。

[0169] (实施例 2)

在该实施例中,总体而言,根据以上参照图 1 所述的实施方式,分两级进行连续聚合以生产丸粒形式的聚合物组合物(树脂组合物)。此外,为评估其模压加工性,将制得的丸粒模制为模制品。更具体而言,在下文中对此进行解释说明。

[0170] 通过如下方式制备了原料单体混合液 2:将 92.2605 质量份甲基丙烯酸甲酯、7.145 质量份丙烯酸甲酯和 0.076 质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯混合在一起,并向其中添加 0.375 质量份作为链转移剂的正-辛基硫醇、作为脱模剂的 0.121 质量份硬脂酸单甘油酯和 0.013 质量份硬脂酸甲酯、0.0005 质量份作为热稳定剂的二-叔-十二烷基二硫醚和 0.009 质量份作为紫外吸收剂的 2-(对-甲氧基亚苄基)丙二酸二甲酯。

[0171] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 3:混合 99.725 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.275 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0172] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 4:混合 89.099 质量份甲基丙烯酸甲酯和 10.8 质量份丙烯酸甲酯,以及 0.101 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0173] 为在本实施例中制备聚合物组合物,使用了如图 1 所示的设备。使用容量为 13 升的全混类型的反应器作为第一反应器 10,并使用容量为 6 升的全混类型的反应器作为第二反应器 20。将如上制得的原料单体混合液 2、聚合引发剂混合液 3 和聚合引发剂混合液 4 分别装入原料单体罐 1、聚合引发剂罐 3 和聚合引发剂罐 17。

[0174] 原料单体混合液 2 和聚合引发剂混合液 3 分别从原料单体罐 1 和聚合引发剂罐 3 流动通过原料供料管线 9,并通过位于第一反应器 10 下部的供料口 11a 连续供料到第一反应器 10。

[0175] 进行原料单体混合液 2 和聚合引发剂混合液 3 到第一反应器 10 的供料,使得它们的流率比为 16.7:1,且第一反应器 10 内的平均停留时间为 46 分钟。第一反应器 10 内的温度为 140°C,且围绕第一反应器 10 外表面的夹套 13 的温度设定为 140°C,使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合。该连续聚合在如下条件下进行:其中第一反应器 10 被反应混合物(混合液)充满,并且基本不存在气相(全填充条件)。

[0176] 将第一反应器 10 内的反应混合物从位于第一反应器 10 顶部的出料口 11b 连续取出作为中间组合物。使由此取出的中间组合物连续流动通过连接管线 15, 并通过位于第二反应器 20 下部的供料口 21a 供料到第二反应器 20。连接管线 15 配有围绕其外表面的夹套。该夹套 16 用于设定在 100℃。邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度, 即在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度为 105℃。将在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度视为与第一反应器 10 内相同的温度, 即 140℃, 是可接受的。此外, 聚合引发剂混合液 4 由聚合引发剂罐 17 通过另一供料口 21c 连续供料到第二反应器 20。

[0177] 进行中间组合物和聚合引发剂混合液 4 到第二反应器 20 的供料, 使得它们的流率比为 18.3:1。在第二反应器 20 内的平均停留时间为 19 分钟。第二反应器 20 内的温度为 140℃, 且围绕第二反应器 20 外表面的夹套 23 的温度设定为 140℃, 使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合。该连续聚合在如下条件下进行: 其中第二反应器 20 用反应混合物 (混合液) 充满, 并且基本不存在气相 (全填充条件)。

[0178] 将第二反应器 20 内的反应混合物从位于第二反应器 20 顶部的出料口 21b 连续取出作为聚合物组合物。使由此得到的聚合物组合物连续流动通过出料管线 25 并在预热器 31 加热到 200℃, 并通过配有排气口的脱挥发分挤出机 33 于 240℃ 从其中分离出挥发性组分如未反应的原料单体。将脱挥发分之后得到的树脂组合物以熔融状态挤出, 用水冷却, 然后切割成丸粒, 该丸粒从排出管线 35 排出。由此, 制得了丸粒形式的树脂组合物。该实施例中的条件显示在表 3 中。

[0179] 聚合率 (wt%) 由原料单体混合液 2、聚合引发剂混合液 3 和聚合引发剂混合液 4 的每小时供料重量以及所述丸粒的每小时生产 (排出) 重量确定。此外, 对于制得的丸粒, 如下面所解释说明地评估了 MFR (熔体质量流率) 和模压加工性。其结果显示在表 4 中。

[0180] <MFR>

依照 JIS K 7210, 对于制得的丸粒, 于 230℃ 在 37.3 N 的载荷下测量 MFR。

[0181] <模压加工性>

将如上制得的丸粒由料斗供料到设定在特定料筒温度的制模机, 并通过该制模机中的料筒反复进行注射模塑, 从而逐一制造模制物品。注射模塑的条件如下所示。在料筒温度变得稳定之后, 选取通过相继的十次 (十个周期) 注射模塑依次得到的十个模制物品作为样品, 并通过对在这十个样品中显示出现银纹的样品计数来测定银纹出现率。更具体而言, 对模制物品进行肉眼观测, 并且当在模制物品中观察到银纹时认定出现银纹。根据类似的工序, 对于三种不同的料筒温度测定银纹出现率。

[0182] 金属模具:

23 cm × 30.5 cm 的矩形 (平面视图), 厚度为 0.8 mm;

一个扇形浇口 (在平面中位于矩形的长边);

浇口宽度 304 mm;

制模机:

电伺服驱动注模机 ("J450ELIII-890H", The Japan Steel Works, LTD. 制造);

料筒温度:

喷头温度 300℃、305℃、310℃ (模制温度);

料斗侧温度：

220℃；

模制条件：

注射压力 179 MPa；

注射速度 160 mm/秒；

金属模具温度 80℃；

注射时间 0.4 秒；

背压 15 MPa；

螺杆转速 45 rpm；

保压压力 45 MPa；

保压时间 11 秒；

模制周期：

100 秒（包括 70 秒的冷却时间）；

在料筒中的停留时间：

12 分钟。

[0183] （对比例 3）

在该对比例中，总体而言，在位于第一反应器和第二反应器之间的连接管线中不进行冷却的情况下制备了聚合物组合物。更具体而言，类似于实施例 2 制备了丸粒形式的聚合物组合物，不同之处在于以下几点。

[0184] 大致类似于实施例 2，通过如下方式制备了原料单体混合液 2：将 93.0835 质量份甲基丙烯酸甲酯、6.375 质量份丙烯酸甲酯和 0.076 质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯混合在一起，并向其中添加 0.322 质量份作为链转移剂的正-辛基硫醇、作为脱模剂的 0.121 质量份硬脂酸单甘油酯和 0.013 质量份硬脂酸甲酯、0.0005 质量份作为热稳定剂的二-叔-十二烷基二硫醚和 0.009 质量份作为紫外吸收剂的 2-(对-甲氧基亚苄基)丙二酸二甲酯。

[0185] 大致类似于实施例 2，通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 3：混合 99.752 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.248 质量份作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔戊酯。

[0186] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 4'：混合 90.280 质量份甲基丙烯酸甲酯和 9.6 质量份丙烯酸甲酯，以及 0.120 质量份作为聚合引发剂的 1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷，其不同于实施例 2 的聚合引发剂混合液 4 中的聚合引发剂。

[0187] 在该对比例中，第一反应器 10 内的温度为 140℃，且围绕第一反应器 10 外表面的夹套 13 的温度设定为 140℃，使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合（类似于实施例 2，供料到第一反应器 10 的原料单体混合液 2 和聚合引发剂混合液 3 的流率比为 16.7:1，且第一反应器 10 内的平均停留时间为 46 分钟）。连接管线 15 的夹套 16 的温度设定为 140℃。邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度，即在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度为 140℃。将在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度视为与第一反应器 10 内相同的温度，即 140℃，是可接受的。此外，第二反应器 20 内的温度为 175℃，且围绕第二反应器 20 外表面的夹套 23 的温度设定为 175℃，使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合（供料到第二反应器 20 的中间组合物和聚

合引发剂混合液 4' 的流率比为 18.3:1, 且第二反应器 20 内的平均停留时间为 19 分钟)。该对比例中的条件显示在表 3 中。

[0188] 由此, 制备了丸粒形式的聚合物组合物(树脂组合物)。在该对比例中, 类似于实施例 2, 聚合率(wt%) 由原料单体混合液 2、聚合引发剂混合液 3 和聚合引发剂混合液 4' 的每小时供料重量, 以及所述丸粒的每小时生产(排出)重量确定。此外, 类似于实施例 2, 对该对比例中制得的树脂组合物进行模制以制造模制品, 并评估了 MFR (熔体质量流率) 和模压加工性。其结果显示在表 4 中。

[0189] (对比例 4)

在该对比例中, 总体而言, 在位于第一反应器和第二反应器之间的连接管线中不进行冷却, 并且向第二反应器添加聚合抑制剂以抑制聚合反应进行的情况下, 制备了聚合物组合物。更具体而言, 类似于实施例 2 制备了丸粒形式的聚合物组合物, 不同之处在于以下几点。

[0190] 大致类似于实施例 2, 通过如下方式制备了原料单体混合液 2: 将 95.0865 质量份甲基丙烯酸甲酯、4.396 质量份丙烯酸甲酯和 0.076 质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯混合在一起, 向其中添加 0.298 质量份作为链转移剂的正-辛基硫醇、作为脱模剂的 0.121 质量份硬脂酸单甘油酯和 0.013 质量份硬脂酸甲酯、0.0005 质量份作为热稳定剂的二-叔-十二烷基二硫醚和 0.009 质量份作为紫外吸收剂的 2-(对-甲氧基亚苄基)丙二酸二甲酯。

[0191] 通过如下方式制备了聚合引发剂混合液 3': 混合 99.767 质量份甲基丙烯酸甲酯和 0.233 质量份作为聚合引发剂的 1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷, 其不同于实施例 2 的聚合引发剂混合液 3 中的聚合引发剂。

[0192] 与实施例 2 不同, 不使用聚合引发剂混合液 4。替代地, 制备了如下的聚合抑制剂混合液 2: 其包含在甲基丙烯酸甲酯中的浓度为以质量计 50 ppm 的作为聚合抑制剂的 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚。

[0193] 在该对比例中, 第一反应器 10 内的温度为 175°C, 且围绕第一反应器 10 外表面的夹套 13 的温度设定为 175°C, 使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合(类似于实施例 2, 供料到第一反应器 10 的原料单体混合液 2 与聚合引发剂混合液 3' 的流率比为 16.7:1, 且在第一反应器 10 内的平均停留时间为 46 分钟)。连接管线 15 的夹套 16 的温度设定为 175°C。邻近第二反应器 20 的供料口 21a 处的连接管线 15 内的温度, 即在第二反应器 20 的供料口 21a 的中间组合物的温度为 175°C。将在第一反应器 10 的出料口 11b 的中间组合物的温度视为与第一反应器 10 内相同的温度, 即 175°C, 是可接受的。在该对比例中, 替代聚合引发剂混合液 4 将聚合抑制剂混合液 2 储存在聚合引发剂罐 17 中。将聚合抑制剂混合液 2 通过另一供料口 21c 由聚合引发剂罐 17 连续供料到第二反应器 20。进行中间组合物和聚合抑制剂混合液 2 向第二反应器 20 的供料, 使得它们的流率比为 18.3:1。此外, 第二反应器 20 内的温度为 175°C, 且围绕第二反应器 20 外表面的夹套 23 的温度设定为 175°C, 使得在基本没有热传递的绝热条件下进行连续聚合(类似于实施例 2, 在第二反应器 20 内的平均停留时间为 19 分钟)。该对比例中的条件如表 3 中所示。

[0194] 由此, 制备了丸粒形式的聚合物组合物(树脂组合物)。在该对比例中, 类似于实施例 2, 聚合率(wt%) 由原料单体混合液 2、聚合引发剂混合液 3' 和聚合抑制剂混合液 2 的每小时供料重量, 以及所述丸粒的每小时生产(排出)重量确定。此外, 类似于实施例 2, 对

该对比例中制成的树脂组合物进行模制以制造模制物品,并评估了 MFR (熔体质量流率) 和模压加工性。其结果如表 4 中所示。

表 3:

		实施例2	对比例3	对比例4
第一反应器	聚合温度(°C)	140	140	175
	聚合引发剂的半衰期 τ (秒)	14	14	7
	平均停留时间 θ (秒)	46×60	46×60	46×60
	τ/θ (-)	0.0051	0.0051	0.0025
第二反应器	聚合温度(°C)	140	175	175
	聚合引发剂的半衰期 τ (秒)	14	7	-
	平均停留时间 θ (秒)	19×60	19×60	19×60
	τ/θ (-)	0.0123	0.0061	-
连接管线内的温度(°C)		105	140	175

表4:

		实施例2	对比例3	对比例4
聚合比(wt%)		55.1	57.5	55.9
MFR (g/10分钟)		11	11	11
模压加工性 (银纹出现率) (%)	300°C	0	0	0
	305°C	0	0	30
	310°C	0	30	100

[0195] 由表 4 中可知,相比对比例 3 和 4,实施例 2 制得的聚合物组合物具有更好的模压加工性(模制物品中的银纹出现率更低),甚至是在较高温度(高于 300°C 的模制温度,例如 305°C 或更高,进一步例如 310°C 或更高)下模制的时候,同时聚合率保持在与对比例 3 和 4 相同的水平,并且 MFR (其可给出确定模制条件的指征)也保持在相同的水平。

[0196] 工业实用性

本发明可用于生产适合用于得到包含一种或多种甲基丙烯酸酯聚合物的树脂组合物的聚合物组合物。

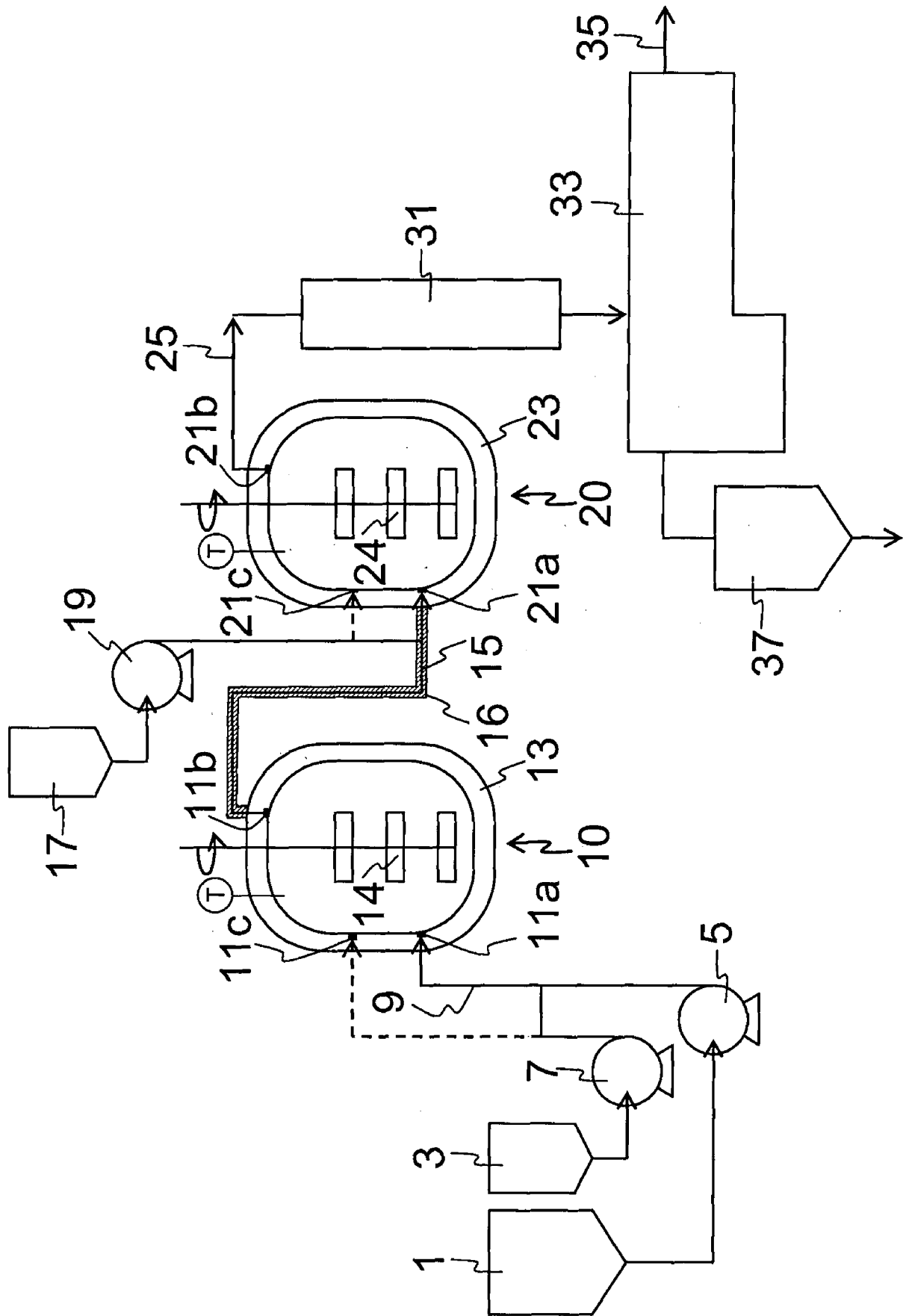


图 1

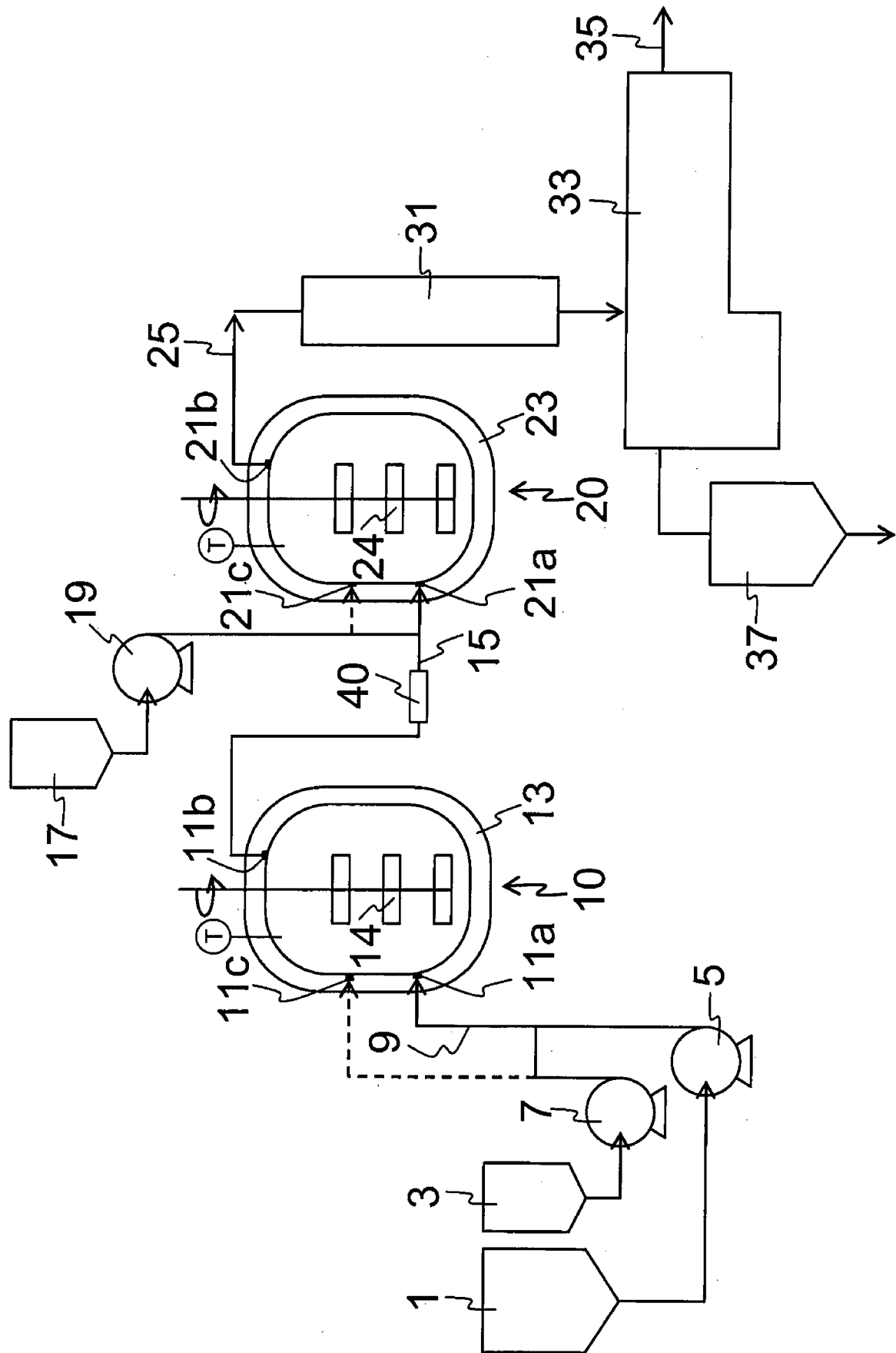


图 2