



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0111962
(43) 공개일자 2015년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/01 (2006.01) C08F 2/40 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/01 (2013.01)
C08F 2/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7022709
(22) 출원일자(국제) 2014년01월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/051159
(87) 국제공개번호 WO 2014/119432
국제공개일자 2014년08월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-017323 2013년01월31일 일본(JP)

(71) 출원인
스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
스미다 마사카즈
일본 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스
미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
야마자키 가즈히로
일본 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스
미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
니시타니 아키라
일본 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5방 1고 스
미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 연속 중합 장치, 중합체 조성물의 제조 방법 및 인젝션 밸브

(57) 요약

연속 중합 장치에 있어서, 적어도 제 1 및 제 2 반응 장치 (10, 20) 를 사용한다. 각 반응 장치 (10, 20) 는, 공급구 (11a, 21a) 와, 배출구 (11b, 21b) 를 갖고, 제 1 반응 장치 (10) 의 공급구 (11a) 는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원 (1,3) 에 접속되고, 그 배출구 (11b) 는, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 접속 라인 (15a) 에 의해 접속된다. 접속 라인 (15a) 은, 합류부에서, 보충 라인 (15b) 과 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 합류한다. 인젝션 밸브 (50) 는, 전폐 상태에 있어서, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인 (15b) 으로부터 접속 라인 (15a) 에 흘릴 수 있는 간극을 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08F 20/10 (2013.01)

C08J 5/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 제 1 및 제 2 반응 장치를 포함하고,

각 반응 장치는, 공급구와 배출구를 갖고,

제 1 반응 장치의 공급구는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원에 접속되고,

제 1 반응 장치의 배출구는, 제 2 반응 장치의 공급구에 접속 라인에 의해 접속되고,

접속 라인은, 제 1 반응 장치의 배출구로부터 제 2 반응 장치의 공급구까지의 사이에 위치하는 합류부에서, 보충 라인과 인젝션 밸브를 통해서 합류하고,

인젝션 밸브는, 전폐(全閉) 상태에 있어서, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인으로부터 접속 라인에 흘릴 수 있는 간극을 갖는, 연속 중합 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

인젝션 밸브가, 플러그와, 플러그를 수용하는 공간을 갖는 보디와, 플러그를 그 공간 내에서 지지 및 조작하는 샤프트를 포함하고,

상기 간극이, 전폐 상태에 있어서, 보디의 내벽면과 플러그의 표면 사이에 형성되는, 연속 중합 장치.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

인젝션 밸브의 전폐 상태에 있어서의 보디의 내부 용적이, 전개(全開) 상태에 있어서의 보디의 내부 용적의 1 ~ 30 % 인, 연속 중합 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

보충 라인이, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원과, 원료 모노머 및 중합 금지제의 공급원에, 전환 가능하게 접속되어 있는, 연속 중합 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

제 1 및 제 2 반응 장치가 조형(槽型) 반응 장치이며, 각 반응 장치의 배출구는, 각 반응 장치의 정부(頂部)에 위치하는, 연속 중합 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제 1 및 제 2 반응 장치가 완전 혼합형의 반응 장치인, 연속 중합 장치.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

제 1 및 제 2 반응 장치는, 각 반응 장치 내의 온도를 각각 검지하는 온도 검지 수단을 추가로 갖는, 연속 중합 장치.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
접속 라인이, 냉각 수단을 구비하는, 연속 중합 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
접속 라인이, 혼합 수단을 구비하는, 연속 중합 장치.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
제 2 반응 장치에 형성되는 다른 공급구가, 새로운 중합 개시제의 공급원에 접속되는, 연속 중합 장치.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
제 1 및 제 2 반응 장치는, 모두 연속 피상 중합을 실시하기 위해서 사용되는, 연속 중합 장치.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 연속 중합 장치를 사용하여,
상기 제 1 반응 장치에, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원으로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 1 반응 장치에 있어서 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중간 조성물을 제 1 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 제 1 중합 공정과,
그 중간 조성물이 제 1 반응 장치의 배출구로부터 접속 라인을 통과하여 제 2 반응 장치의 공급구에 이를 때까지의 사이에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 중간 조성물에 공급하는 원료 모노머 공급 공정과,
상기 제 2 반응 장치에, 상기 제 1 반응 장치의 배출구로부터 배출된 중간 조성물과 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 공급된 유체의 혼합물을, 제 2 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 2 반응 장치에 있어서 추가로 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중합체 조성물을 제 2 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 제 2 중합 공정을 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 개시제를 추가로 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
상기 중간 조성물이 제 1 반응 장치의 배출구로부터 접속 라인을 통과하여 제 2 반응 장치의 공급구에 이를 때까지의 사이에, 적어도 그 중간 조성물을 접속 라인의 냉각 수단에 의해 연속적으로 냉각시키는 중간 냉각 공정을 추가로 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,
제 2 반응 장치의 공급구에 있어서의 상기 혼합물의 온도는, 제 1 반응 장치의 배출구에 있어서의 중간 조성물의 온도보다 5 ~ 80 °C 낮은, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 기재된 연속 중합 장치를 사용하여,

상기 제 1 반응 장치에, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원으로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 1 반응 장치에 있어서 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중간 조성물을 제 1 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 중합 공정과,

그 중간 조성물이 제 1 반응 장치의 배출구로부터 접속 라인을 통과하여 제 2 반응 장치의 공급구에 이를 때까지의 사이에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 중간 조성물에 공급하는 원료 모노머 공급 공정과,

상기 제 2 반응 장치에, 상기 제 1 반응 장치의 배출구로부터 배출된 중간 조성물과 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 공급된 유체의 혼합물을, 제 2 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 2 반응 장치를 통과시켜, 중합체 조성물로서 제 2 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 통과 공정을 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

원료 모노머 공급 공정에 있어서, 인젝션 밸브가 전폐 상태로 사용되는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 금지제를 추가로 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 19

제 12 항에 있어서,

제 1 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 내의 온도, 및 제 2 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 2 반응 장치 내의 온도는 모두 120 ~ 180 ℃ 의 범위 이내인, 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제 12 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물로부터 얻어지는 성형체.

청구항 21

플러그와, 플러그를 수용하는 공간을 갖는 보디와, 플러그를 그 공간 내에서 지지 및 조작하는 샤프트를 포함하는 인젝션 밸브로서,

인젝션 밸브의 전폐 상태에 있어서, 보디의 내벽면과 플러그의 표면 사이에 간극이 형성되는, 인젝션 밸브.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

중합을 실시하기 위한 반응 장치에 사용되는, 인젝션 밸브.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 중합이 연속 중합인, 인젝션 밸브.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

중합을 실시하기 위한 반응 장치에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 공급하기 위해서 사용되는, 인젝션 밸브.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 개시제를 추가로 포함하는, 인젝션 밸브.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 금지제를 추가로 포함하는, 인젝션 밸브.

청구항 27

제 21 항에 기재된 인젝션 밸브를 구비하는 중합 장치.

청구항 28

제 27 항에 기재된 중합 장치를 사용하는 중합체 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 연속 중합 장치, 즉, 연속적으로 중합을 실시하기 위한 장치에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 그와 같은 연속 중합 장치를 사용하여 실시되는 중합체 조성물의 제조 방법에도 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 인젝션 밸브에도 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

메타크릴산에스테르계 폴리머 등의 수지 조성물은, 원료 모노머 및 중합 개시제 등을 연속적으로 반응 장치에 공급하여 중합시키는 연속 중합에 의해 제조되는 중합체 조성물로부터 얻어진다. 이러한 연속 중합법으로는, 용매 (또는 분산매, 이하도 동일) 를 사용하여 연속 중합하는 연속 용액 중합법이나, 용매를 사용하지 않고 연속 중합하는 연속 괴상 (塊狀) 중합법이 알려져 있다.

[0003]

중합체 조성물의 제조 방법에 있어서 연속 중합을 실시하기 위해서, 2 개의 반응 장치를 직렬 접속하여 사용한 연속 중합 장치가 알려져 있다. 특허문헌 1 에서는, 전단 (前段) 의 반응 장치로 중합의 대부분을 실시하고, 후단 (後段) 의 반응 장치로 중합을 완결시킴과 함께 중합 개시제 등을 제거하는 제조 방법이 제안되어 있고, 코모노머의 추가분 및 필요에 따라 연쇄 이동제의 추가분을, 지연 추가 라인을 통해 후단의 반응 장치에 공급하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 2 에서는, 전단의 반응 장치로 어느 정도 중합시키고, 후단의 반응 장치로 용매를 첨가하여 중합하는 제조 방법이 제안되어 있고, 필요하면, 추가의 공중합 가능한 비닐 화합물이나 연쇄 이동제를 추가 원료용 라인으로부터 후단의 반응 장치에 공급하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 3 에서는, 반응 장치를 2 단으로 하고, 이들 반응 장치에 있어서의 평균 체류 시간을 중합 개시제의 반감기에 대해 소정 범위 내로 설정하는 제조 방법이 제안되어 있고, 원료 조성물 중의 단량체 혼합물은 전단의 반응 장치에 공급될 수 있지만, 그 일부를 후단의 반응 장치에 사이드 피드해도 되는 것이 기재되어 있다. 또한, 이들 특허문헌 1 ~ 3 은, 모두 연속 용액 중합법에 관한 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평01-172401호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평05-331212호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-211105호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 최근 메타크릴산에스테르계 폴리머 등의 수지 조성물의 용도가 한층 확대되고, 중합체 조성물에 요구되는 품질도 용도에 따라 다양하다. 고품질의 중합체 조성물(예를 들어, 내열성이나 열 안정성 등의 물성이 우수하고, 불순물의 혼입이 적은 중합체 조성물)이 요구되는 한편으로, 그만큼 품질이 높지 않은 중합체 조성물도 요구되고 있다. 그러나, 특허문헌 1 ~ 3에 개시되어 있는 연속 중합 장치 및 중합체 조성물의 제조 방법은, 이와 같은 품질이 상이한 중합체 조성물을 제조하는 데에 적합하지 않다.

[0006] 본 발명의 목적은, 신규 연속 중합 장치를 제공하는 것, 및, 그와 같은 연속 중합 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 또한 품질이 상이한 중합체 조성물을 제조할 수 있는 중합체 조성물의 제조 방법을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 그와 같은 연속 중합 장치에 이용 가능한 인젝션 밸브를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 제 1 및 제 2 반응 장치를 직렬 접속하여 사용한 연속 중합 장치에 있어서, 제 1 및 제 2 반응 장치의 쌍방으로 연속 중합시켜 2 단으로 중합체 조성물을 얻는 경우(이하, 2 단 중합 조작이라고도 한다)와, 제 1 반응 장치만으로 1 단으로 연속 중합시키고, 이에 따라 얻어진 조성물(중간 조성물)을 제 2 반응 장치에 중합없이 연속적으로 통과시키는 경우(이하, 1 단 중합 조작이라고도 한다)로 전환하여 운전하는 것에 대하여 검토하였다. 제 1 및 제 2 반응 장치의 쌍방으로 연속 중합시키는 2 단 중합 조작에 의하면, 고품질의 중합체 조성물을 제조할 수 있고, 제 1 반응 장치만으로 연속 중합시키는 1 단 중합 조작에 의하면, 보다 품질이 낮은 중합체 조성물을 제조할 수 있다. 이러한 전환 운전은, 특허문헌 1 ~ 3에서는 고려되어 있지 않다. 특허문헌 1 ~ 3에 개시되어 있는 연속 중합 장치를 사용하여, 2 단 중합 조작으로부터 1 단 중합 조작으로 전환하려면, 제 2 반응 장치로의 원료 모노머 등의 공급을 정지하는 것이 생각된다. 그러나, 제 2 반응 장치로의 원료 모노머 등의 공급을 정지하고 있는 동안, 제 2 반응 장치로의 원료 모노머 등의 공급 라인(보충 라인)에 원료 모노머가 체류하고, 그 자리에서 중합하여 공급 라인의 폐색을 초래하여, 다시 2 단 중합 조작으로 전환하고자 해도, 공급 라인의 폐색 때문에 원료 모노머 등을 제 2 반응 장치에 공급할 수 없다. 또, 2 단 중합 조작으로부터 1 단 중합 조작으로 전환하는 데에, 제 2 반응 장치로의 원료 모노머 등의 공급을 정지하지 않고, 원료 모노머에 대하여 중합 금지제를 제 2 반응 장치에 공급하는 것도 생각된다. 그러나, 이 경우, 제 1 반응 장치로부터 제 2 반응 장치에 공급된 조성물(중간 조성물)에 다량의 중합 금지제가 첨가되어, 제 2 반응 장치로부터 배출되는 중합체 조성물로부터 최종적으로 얻어지는 수지 조성물이 착색되어 버린다는 문제가 발생할 수 있다.

[0008] 본 발명자들은, 신규 연속 중합 장치로서, 품질이 상이한 중합체 조성물을 전환 운전에 의해 제조하는 데에 적합한 장치를 독자적으로 예의 연구하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 본 발명은 이하의 [1] ~ [28]을 제공하는 것이다.

[0010] [1] 적어도 제 1 및 제 2 반응 장치를 포함하고,

[0011] 각 반응 장치는, 공급구와 배출구를 갖고,

[0012] 제 1 반응 장치의 공급구는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원에 접속되고,

[0013] 제 1 반응 장치의 배출구는, 제 2 반응 장치의 공급구에 접속 라인에 의해 접속되고,

[0014] 접속 라인은, 제 1 반응 장치의 배출구로부터 제 2 반응 장치의 공급구까지의 사이에 위치하는 합류부에서, 보충 라인과 인젝션 밸브를 통해서 합류하고,

[0015] 인젝션 밸브는, 전폐(全閉) 상태에 있어서, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인으로부터 접속 라인에 흘릴 수 있는 간극을 갖는, 연속 중합 장치.

[0016] [2] 인젝션 밸브가, 플러그와, 플러그를 수용하는 공간을 갖는 보디와, 플러그를 그 공간 내에서 지지 및 조작하는 샤프트를 포함하고,

[0017] 상기 간극이, 전폐 상태에 있어서, 보디의 내벽면과 플러그의 표면 사이에 형성되는, 상기 [1]에 기재된 연속 중합 장치.

[0018] [3] 인젝션 밸브의 전폐 상태에 있어서의 보디의 내부 용적이, 전개(全開) 상태에 있어서의 보디의 내부 용적

의 1 ~ 30 % 인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 연속 중합 장치.

- [0019] [4] 보충 라인이, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원과, 원료 모노머 및 중합 금지제의 공급원에, 전환 가능하게 접속되어 있는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0020] [5] 제 1 및 제 2 반응 장치가 조형 (槽型) 반응 장치이며, 각 반응 장치의 배출구는, 각 반응 장치의 정부 (頂部) 에 위치하는, 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0021] [6] 제 1 및 제 2 반응 장치가 완전 혼합형의 반응 장치인, 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0022] [7] 제 1 및 제 2 반응 장치는, 각 반응 장치 내의 온도를 각각 검지하는 온도 검지 수단을 추가로 갖는, 상기 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0023] [8] 접속 라인이, 냉각 수단을 구비하는, 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0024] [9] 접속 라인이, 혼합 수단을 구비하는, 상기 [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0025] [10] 제 2 반응 장치에 형성되는 다른 공급구가, 새로운 중합 개시제의 공급원에 접속되는, 상기 [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0026] [11] 제 1 및 제 2 반응 장치는, 모두, 연속 피상 중합을 실시하기 위해서 사용되는, 상기 [1] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치.
- [0027] [12] 상기 [1] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치를 사용하여,
- [0028] 상기 제 1 반응 장치에, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원으로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 1 반응 장치에 있어서 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중간 조성물을 제 1 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 제 1 중합 공정과,
- [0029] 그 중간 조성물이 제 1 반응 장치의 배출구로부터 접속 라인을 통과하여 제 2 반응 장치의 공급구에 이를 때까지의 사이에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 중간 조성물에 공급하는 원료 모노머 공급 공정과,
- [0030] 상기 제 2 반응 장치에, 상기 제 1 반응 장치의 배출구로부터 배출된 중간 조성물과 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 공급된 유체의 혼합물을, 제 2 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 2 반응 장치에 있어서 추가로 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중합체 조성물을 제 2 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 제 2 중합 공정을 포함하는, 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0031] [13] 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 개시제를 추가로 포함하는, 상기 [12] 에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0032] [14] 상기 중간 조성물이 제 1 반응 장치의 배출구로부터 접속 라인을 통과하여 제 2 반응 장치의 공급구에 이를 때까지의 사이에, 적어도 그 중간 조성물을 접속 라인의 냉각 수단에 의해 연속적으로 냉각시키는 중간 냉각 공정을 추가로 포함하는, 상기 [12] 또는 [13] 에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0033] [15] 제 2 반응 장치의 공급구에 있어서의 상기 혼합물의 온도는, 제 1 반응 장치의 배출구에 있어서의 중간 조성물의 온도보다 5 ~ 80 °C 낮은, 상기 [12] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0034] [16] 상기 [1] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 연속 중합 장치를 사용하여,
- [0035] 상기 제 1 반응 장치에, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원으로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 1 반응 장치에 있어서 연속 중합에 제공하고, 이에 따라 얻어지는 중간 조성물을 제 1 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 중합 공정과,
- [0036] 그 중간 조성물이 제 1 반응 장치의 배출구로부터 접속 라인을 통과하여 제 2 반응 장치의 공급구에 이를 때까지의 사이에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 중간 조성물에 공급하는 원료 모노머 공급 공정과,
- [0037] 상기 제 2 반응 장치에, 상기 제 1 반응 장치의 배출구로부터 배출된 중간 조성물과 보충 라인으로부터 인젝션 밸브를 통해서 공급된 유체의 혼합물을, 제 2 반응 장치의 공급구로부터 연속적으로 공급하고, 제 2 반응 장치를 통과시켜, 중합체 조성물로서 제 2 반응 장치의 배출구로부터 연속적으로 배출하는 통과 공정을 포함하는,

중합체 조성물의 제조 방법.

- [0038] [17] 원료 모노머 공급 공정에 있어서, 인젝션 밸브가 전폐 상태로 사용되는, 상기 [16] 에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0039] [18] 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 금지제를 추가로 포함하는, 상기 [16] 또는 [17] 에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0040] [19] 제 1 반응 장치의 온도 감지 수단에 의해 감지되는 제 1 반응 장치 내의 온도, 및 제 2 반응 장치의 온도 감지 수단에 의해 감지되는 제 2 반응 장치 내의 온도는, 모두 120 ~ 180 ℃ 의 범위 이내인, 상기 [12] ~ [18] 중 어느 하나에 기재된 중합체 조성물의 제조 방법.
- [0041] [20] 상기 [12] ~ [19] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물로부터 얻어지는 성형체.
- [0042] [21] 플러그와, 플러그를 수용하는 공간을 갖는 보디와, 플러그를 그 공간 내에서 지지 및 조작하는 샤프트를 포함하는 인젝션 밸브로서,
- [0043] 인젝션 밸브의 전폐 상태에 있어서, 보디의 내벽면과 플러그의 표면 사이에 간극이 형성되는, 인젝션 밸브.
- [0044] [22] 중합을 실시하기 위한 반응 장치에 사용되는, 상기 [21] 에 기재된 인젝션 밸브.
- [0045] [23] 상기 중합이 연속 중합인, 상기 [22] 에 기재된 인젝션 밸브.
- [0046] [24] 중합을 실시하기 위한 반응 장치에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 공급하기 위해서 사용되는, 상기 [21] ~ [23] 중 어느 하나에 기재된 인젝션 밸브.
- [0047] [25] 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 개시제를 추가로 포함하는, 상기 [24] 에 기재된 인젝션 밸브.
- [0048] [26] 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 중합 금지제를 추가로 포함하는, 상기 [24] 에 기재된 인젝션 밸브.
- [0049] [27] 상기 [21] ~ [26] 중 어느 하나에 기재된 인젝션 밸브를 구비하는 중합 장치.
- [0050] [28] 상기 [27] 에 기재된 중합 장치를 사용하는 중합체 조성물의 제조 방법.

발명의 효과

- [0051] 본 발명에 의하면, 신규 연속 중합 장치가 제공된다. 보다 상세하게는, 본 발명의 연속 중합 장치는, 2 단 중합 조작과 1 단 중합 조작으로 전환하여 운전하는 데에 적합하고, 이에 따라, 품질이 상이한 중합체 조성물을, 보충 라인의 폐색이나 중합체 조성물로부터 얻어지는 수지 조성물의 착색을 효과적으로 방지하면서 제조할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그와 같은 연속 중합 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 또한 품질이 상이한 중합체 조성물을 제조할 수 있는 중합체 조성물의 제조 방법도 제공된다. 또한, 본 발명에 의하면, 그와 같은 연속 중합 장치에 이용 가능한 (단, 이러한 용도에 한정되지 않는다) 인젝션 밸브도 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1 은, 본 발명의 하나의 실시형태에 있어서의 연속 중합 장치를 나타내는 개략도이다.
 도 2 는, 본 발명의 하나의 실시형태에 있어서의 연속 중합 장치에 있어서의 인젝션 밸브 및 그 근방의 개략 단면도로서, (a) 는 인젝션 밸브가 전폐 상태에 있을 때를 나타내고, (b) 는 인젝션 밸브가 전개 상태에 있을 때를 나타낸다.
 도 3 은, 도 1 의 실시형태에 있어서, 접속 라인에 재킷을 형성한 연속 중합 장치의 예를 나타내는 개략도이다.
 도 4 는, 도 1 의 실시형태에 있어서, 접속 라인에 냉각기를 형성한 연속 중합 장치의 예를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 본 발명의 연속 중합 장치는, 적어도 2 개의 반응 장치를 포함하고, 각 반응 장치에 있어서 연속 중합, 예를 들어 연속 과상 중합 및 연속 용액 중합 중 어느 것이 실시될 수 있다. 본 발명의 연속 중합 장치는, 모든 반응 장치에 있어서 연속 과상 중합이 실시되는 경우에는 연속 과상 중합 장치로서 이해되고, 모든 반응 장치에 있어서 연속 용액 중합이 실시되는 경우에는 연속 용액 중합 장치로서 이해된다. 그러나, 이들에 한정되지 않고, 본 발명의 연속 중합 장치는, 어떤 반응 장치 (예를 들어, 전단의 적어도 1 개의 반응 장치) 에서는 연속 과상 중합이 실시되고, 어떤 반응 장치 (예를 들어, 보다 후단의 적어도 1 개의 반응 장치) 에서는 연속 용액 중합이 실시되는 것이어도 된다.
- [0054] 이하, 본 발명의 하나의 실시형태에 대하여, 도 1 ~ 4 를 참조하면서 상세히 서술한다.
- [0055] 본 실시형태의 연속 중합 장치는, 적어도 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 를 포함한다. 이들 반응 장치 (10 및 20) 는, 연속 과상 중합 및 연속 용액 중합 등의 연속 중합을 실시할 수 있으면 특별히 한정된 것은 없고, 바람직하게는 연속 과상 중합을 실시하기 위해서 사용된다. 반응 장치 (10 및 20) 는, 예를 들어, 조형 반응 장치나 관형 반응 장치여도 되고, 바람직하게는 (연속) 조형 반응 장치이다. 또, 반응 장치 (10 및 20) 는, 완전 혼합형의 반응 장치인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 반응 장치 (10 및 20) 는, 모두 완전 혼합형의 (연속) 조형 반응 장치이며, 더욱 바람직하게는 연속 과상 중합을 실시하기 위해서 사용된다. 이하, 본 발명의 실시형태에 관하여, 반응 장치 (10 및 20) 로서 완전 혼합형의 (연속) 조형 반응 장치를 사용한 경우에 대하여 설명하지만, 본 발명에서 사용되는 반응 장치는 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 보다 구체적으로는, 제 1 반응 장치 (10) 는, 공급구 (11a) 와 배출구 (11b) 를 갖고, 바람직하게는 반응 장치의 외벽면의 온도를 조절하기 위한 온도 조절 수단으로서 재킷 (13) 과, 내용물을 교반하기 위한 교반기 (14) 를 추가로 갖는다. 마찬가지로, 제 2 반응 장치 (20) 는, 공급구 (21a) 와 배출구 (21b) 를 갖고, 바람직하게는 반응 장치의 외벽면의 온도를 조절하기 위한 온도 조절 수단으로서 반응 장치의 외벽면을 둘러싸는 재킷 (23) 과, 내용물을 교반하기 위한 교반기 (24) 를 추가로 갖는다. 배출구 (11b 및 21b) 는, 본 실시형태에 있어서 각 반응 장치의 정부에 위치하도록 형성되지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0057] 한편, 공급구 (11a 및 21a) 는, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 일반적으로는 각 반응 장치의 하방의 적절한 위치에 형성될 수 있다. 또한, 이들 반응 장치 (10 및 20) 는, 각 반응 장치 내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단으로서 온도 센서 (T) 를 각각 구비할 수 있다.
- [0058] 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 용적은, 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 제 1 반응 장치 (10) 의 용적과 제 2 반응 장치 (20) 의 용적을 다르게 함으로써, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 에서 평균 체류 시간을 효과적으로 다르게 할 수 있다.
- [0059] 교반기 (14 및 24) 는, 반응 장치 내를 실질적으로 완전 혼합 상태로 하기 위한 것이다. 이들 교반기는, 임의의 적절한 교반 날개를 구비하고 있어도 되며, 예를 들어, 미그 (MIG) 날개, 맥스 블렌드 날개 (등록상표, 스미토모 중기계 공업 주식회사 제조), 패들 날개, 더블 헤리컬 리본 날개, 풀존 날개 (등록상표, 주식회사 신코 환경 솔루션 제조) 등을 구비하고 있어도 된다. 반응 장치 내에서의 교반 효과를 증대시키기 위해서는, 반응 장치 내에 배플을 장착하는 것이 바람직하다. 그러나, 본 실시형태는 이것에 한정되지 않고, 바람직하게는 반응 장치 내를 실질적으로 완전 혼합 상태로 할 수 있는 한, 교반기 (14 및 24) 대신에 임의의 적절한 구성을 가질 수 있다.
- [0060] 반응 장치 (10 및 20) 는, 통상적으로 교반 효율이 높을수록 바람직하기는 하지만, 교반 조작에 의해 반응 장치에 여분의 열량을 가하지 않다는 관점에서는, 교반 동력은 필요 이상으로 크지 않은 쪽이 좋다. 교반 동력은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $0.5 \sim 30 \text{ kW/m}^3$ 이고, 보다 바람직하게는 $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$ 이며, 보다 더 바람직하게는 $1 \sim 15 \text{ kW/m}^3$ 이다. 교반 동력은, 반응계의 점도가 높아질수록 (또는 반응계 내의 중합체의 함유율이 높아질수록), 크게 설정하는 것이 바람직하다.
- [0061] 도시하는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 의 공급구 (11a) 는, 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원) (1) 및 중합 개시제 탱크 (중합 개시제 및 경우에 따라 원료 모노머의 공급원) (3) 에 각각 펌프 (5 및 7) 를 통해서, 원료 공급 라인 (9) 을 통해 접속되어 있다. 본 실시형태에 있어서, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원은, 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 이지만, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원의 수 및 원료 모노머 및 중합 개시제의 양태 (예를 들어, 혼합물의 경우에는 그 조성) 등은, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치 (10) 에 적절히 공급할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 본 실시형태에 필수는 아니지만, 제 1 반응 장치 (10) 에 다른 공급구 (11c) 가 형성되고, 이 공급구 (11c) 가, 예를 들어 도 1 에 점

선으로 나타내는 바와 같이, 중합 개시제 탱크 (3) 에 펌프 (7) 를 통해서 접속되어 있어도 된다. 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 는, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 접속 라인 (15a) 을 통해 접속된다. 제 2 반응 장치 (20) 의 배출구 (21b) 는, 배출 라인 (25) 과 이어져 있다. 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 가 직렬 접속된다. 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 와 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 사이의 접속 라인 (15a) 상에는 펌프가 존재하지 않는 것이 바람직하다.

[0062]

접속 라인 (15a) 은, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 까지의 사이에 위치하는 합류부에서, 보충 라인 (15b) 과 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 합류하고 있다. 본 실시 형태에 있어서, 보충 라인 (15b) 은, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (새로운 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원) (17a) 에 펌프 (19a) 를 통해서 접속되어 있고, 또한, 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (새로운 원료 모노머 및 중합 금지제의 공급원) (17b) 에 펌프 (19b) 를 통해서 접속되어 있다. 보충 라인 (15b) 에, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 및 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17b) 중 어느 것으로부터 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 공급할지는, 보충 라인 (15b) 보다 펌프측에 삽입된 밸브 (V) 에 의해 제어 가능하고, 이에 따라, 보충 라인 (15b) 이, 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원과, 원료 모노머 및 중합 금지제의 공급원에, 전환 가능하게 접속된다. 본 실시 형태에 있어서, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 는, 원료 모노머에 더하여 중합 개시제를 포함하고 있기 때문에, 새로운 중합 개시제의 공급원으로서 이해될 수 있지만, 새로운 중합 개시제의 공급원의 수 및 중합 개시제의 양태 (예를 들어, 혼합물의 경우에는 그 조성) 등은, 새로운 중합 개시제를 제 2 반응 장치 (20) 에 적절히 공급할 수 있는 한, 특별히 한정되지 않는다. 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 가, 도 1 에 실선으로 나타내는 바와 같이, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 에 펌프 (19a) 를 통해서, 인젝션 밸브 (50) 에 의해 접속 라인 (15a) 을 통해 접속되어 있어도 되고, 또한, 제 2 반응 장치 (20) 에 다른 공급구 (21c) 가 형성되고, 이 공급구 (21c) 가, 예를 들어 도 1 에 점선으로 나타내는 바와 같이, 중합 개시제 탱크 (17a) 에 펌프 (19a) 를 통해서 접속되어 있어도 된다. 그러나, 본 발명은 이러한 실시 형태에 한정되지 않고, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 로부터 보충 라인 (15a) 에 공급할 수 있으면 된다. 예를 들어, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 및 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17b) 와 이들에 부수하는 펌프 (19a 및 19b) 대신에, 원료 모노머를 포함하고, 또한, 중합 개시제 및 중합 금지제 모두 포함하지 않는 (공통의) 원료 모노머 탱크와 이것에 부수하는 펌프를 사용해도 된다.

[0063]

인젝션 밸브 (50) 는, 도 2 의 (a) 및 (b) 에 나타내는 바와 같이, 플러그 (51) 와, 플러그 (51) 를 수용하는 공간을 갖는 보디 (52) 와, 플러그 (51) 를 그 공간 내에서 지지 및 조작하는 샤프트 (53) 를 구비한다. 샤프트 (53) 는 구동부 (도시하지 않음) 에 접속되고, 플러그 (51) 를 보디 (52) 내에서 지지하면서 조작 (도시하는 양태에서는 상하동) 가능하도록 되어 있다. 보디 (52) 에는, 도입구 (54) 와 유출구 (55) 가 형성되어 있다. 도입구 (54) 는, 보충 라인 (15b) 과 연통하고 있고, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가 보충 라인 (15b) 으로부터 보디 (52) 내에 도입 가능하도록 되어 있다. 한편, 유출구 (55) 는, 접속 라인 (15a) 과 연통하고 있고, 보디 (52) 에 도입된 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 접속 라인 (15a) 에 공급할 수 있도록 되어 있다. 보디 (52) 는, 예를 들어 도시하는 바와 같이 테이퍼부를 갖고, 샤프트 (53) 를 통해 플러그 (51) 를 조작함으로써, 플러그 (51) 가 보디 (52) 의 유출구 (55) 근방에 있어서 (후술하는 바와 같이 간극 (C) 을 남기고) 끼워맞춤 가능하게 되어 있다. 보디 (52) 와 샤프트 (53) 사이는 시일부 (56) 로 시일될 수 있다. 도 2 의 (a) 에 나타내는 바와 같이, 플러그 (51) 의 선단이 접속 라인 (15a) 의 내벽면과 실질적으로 면일 (面一) 이 될 때, 인젝션 밸브 (50) 는 전폐 상태에 있는 것으로 한다. 도 2 의 (b) 에 나타내는 바와 같이, 플러그 (51) 의 선단이 유출구 (55) 로부터 최대한 떨어진 위치에 있을 때, 인젝션 밸브 (50) 는 전개 상태에 있는 것으로 한다. 인젝션 밸브 (50) 는, 도 2 의 (a) 에 나타내는 전폐 상태에 있어서, 보디 (52) 의 내벽면과 플러그 (51) 의 표면 사이에 간극 (C) 을 갖고, 이 간극 (C) 을 통해 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가 보충 라인 (15b) 으로부터 접속 라인 (15a) 으로 흐를 수 있도록 되어 있다. 보디 (52) 의 내부 용적, 바꾸어 말하면, 보디 (52) 의 유체로 채워질 수 있는 내부 공간 (57) 의 체적은, 도 2 의 (a) 에 나타내는 전폐 상태와 도 2 의 (b) 에 나타내는 전개 상태 사이에서 변화한다. 전폐 상태에 있어서의 보디 (52) 의 내부 용적은, 전개 상태에 있어서의 보디 (52) 의 내부 용적의, 예를 들어 1 ~ 30 % 여도 되고, 바람직하게는 1 ~ 20 % 이다. 전폐 상태에 있어서의 보디 (52) 의 내부 용적을, 전개 상태에 있어서의 내부 용적의 1 % 이상으로 함으로써, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가 체류하여 (특히, 이 유체가 중합 개시제를 포함하는 경우에) 간극 (C) 을 폐색하는 것을 방지할 수 있고, 30 % 이하로 함으로써, (이 유체가 중합 금지제를 포함하는 경우이더라도) 최종적으로 얻어지는 수지 조성물이 착색되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

- [0064] 펌프 (5, 7, 19a, 19b) 는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 각 탱크 (1,3, 17a, 17b) 로부터의 유량을 일정량으로 설정 가능한 펌프인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 바람직하게는 다련식 왕복동 펌프를 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 2 련식 무맥동 정량 펌프, 3 련식 무맥동 정량 펌프 등의 무맥동 정량 펌프를 들 수 있다. 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 로의 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급량 (또는 공급 유량, 이하도 동일), 및 제 2 반응 장치 (20) 로의 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체 (본 실시형태에서는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 혼합물, 또는 원료 모노머 및 중합 금지제의 혼합물) 의 추가 공급량을 제어할 수 있다.
- [0065] 또, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 를 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 접속하는 접속 라인 (15a) 은, 접속 라인 (15a) 을 적어도 부분적으로 냉각시킬 수 있는 냉각 수단으로서, 접속 라인 (15a) 의 외벽면의 일부 또는 전부를 둘러싸는 재킷 (16) (도 3 중에 해칭으로 나타낸다) 이나, 도 4 에 나타내는 바와 같은 접속 라인 (15a) 의 일부를 치환한 냉각기 (40) 나, 냉매를 통과시키는 트레이스 배관 등을 구비하고 있어도 된다 (재킷을 구비하는 접속 라인은, 이중관으로서 이해된다). 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 및/또는 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 등에 따라, 접속 라인 (15a) 의 온도 (보다 상세하게는, 접속 라인 내의 온도) 를 보다 낮게 할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단으로서 온도 센서 (T) 를 구비하고 있기 때문에, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 이나 냉각기 (40) (냉각 수단) 는, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 이 온도 센서 (T) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 제어될 수 있다. 도 4 에 있어서는, 냉각기 (40) 는, 접속 라인 (15a) 에 임의의 적절한 양태로 형성되고, 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분은, 보온재 (도시하지 않음) 로 덮음으로써 보온해도 되고, 접속 라인 (15a) 의 외벽면을 둘러싸는 재킷 (도 4 에 나타내지 않고) 을 병용하여 냉각시켜도 된다. 이러한 냉각은, 2 단 중합 조작에 있어서 바람직하게 실시되지만, 1 단 중합 조작에 있어서 실시해도 된다.
- [0066] 또, 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 은, 접속 라인 (15a) 내의 온도 분포의 균일성을 높이고, 또, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물 (후술한다) 에 의한 접속 라인 (15a) 의 폐색을 억제할 수 있다는 점에서, 혼합 수단을 구비하는 것이 바람직하다. 혼합 수단은, 냉각 효율을 높인다는 점에서, 접속 라인 (15a) 의 냉각 부분에 구비하는 것이 바람직하다. 혼합 수단으로는, 예를 들어, 스태틱 믹서, 동적 혼합기 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 스태틱 믹서가 바람직하다. 스태틱 믹서는, 구동부를 필요로 하지 않는 믹서이며, 접속 라인 (15a) 에 임의의 적절한 양태로 형성된다. 예를 들어, 도 1 및 2 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 의 내부의 적절한 위치에 스태틱 믹서가 삽입되어 있어도 되고, 접속 라인 (15a) 의 일부 또는 전부를, 라인을 형성하는 스태틱 믹서로 치환해도 된다. 도 4 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분의 내부의 적절한 위치에 스태틱 믹서가 삽입되어 있어도 되고, 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분의 일부 또는 전부를, 라인을 형성하는 스태틱 믹서로 치환해도 된다. 스태틱 믹서로는, 예를 들어, 줄처·캠테크사 (Sulzer Chemtech Ltd) 제조의 「줄처 믹서」 등을 들 수 있으며, 예를 들어 SMX 형, SMI 형, SMV 형, SMF 형, SMXL 형 등의 줄처 믹서가 사용될 수 있다.
- [0067] 또, 도 4 의 실시양태에 있어서는, 냉각기 (40) 로서, 냉각 수단과 혼합 수단을 겸비하는 냉각기 (40) 를 형성해도 된다. 냉각 수단과 혼합 수단을 겸비하는 냉각기 (40) 로는, 동적 혼합 기능을 갖는 냉각기, 정적 혼합 기능을 갖는 냉각기를 들 수 있다. 동적 혼합 기능을 갖는 냉각기로는, 예를 들어, 실린더의 냉각이 가능한 스크루 혼합기 등을 들 수 있다. 정적 혼합 기능을 갖는 냉각기로는, 예를 들어, 스태틱 믹서 내장형 열 교환기 등을 들 수 있다. 스태틱 믹서 내장형 열 교환기로는, 전열 면적이 크고, 높은 냉각 능력이 얻어지는 점에서, 줄처·캠테크사 제조의 SMR 형 줄처 믹서가 바람직하게 사용된다. 냉각기 (40) 로서, 스태틱 믹서 내장형 열 교환기를 사용하는 경우에는, 접속 라인 (15a) 의 일부 또는 전부를, 라인을 형성하는 스태틱 믹서 내장형 열 교환기로 치환해도 된다.
- [0068] 도 1 을 참조하여 상기 서술한 각 부재는 적절히, 후술하는 제어 수단 (도시하지 않음) 에 접속되어, 그 동작이 제어 수단에 의해 제어 가능하도록 전체적으로 구성되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 재킷 (온도 조절 수단) (13 및 23) 에 대해 설정되는 반응 장치의 외벽면의 온도와, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T) 에 의해 검지되는 반응 장치 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 각각에 대해 일치하도록 (바꾸어 말하면, 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 각각에 있어서 단열 상태를 실현하기 위해서), 원료 모노머 및 중합 개시제의 제 1 반응 장치 (10) 로의 공급량을 펌프 (5 및 7) 의 동작을 조정하거나, 혹은 재킷 (13 및 23) 에 대해 설정되는 반응 장치의 외벽면의 온도를 조절할 수 있고, 또한, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체 (본 실시형태에서는, 원료 모노머 및 중합 개시제의 혼합물, 또는 원료 모노머 및 중합 금지제의 혼합물) 의 제 2 반응 장치 (20) 로의 추가 공급량을 펌프 (19a 및 19b) 의 동작을 조정할 수 있다. 또, 2 단

중합 조작으로 운전하는 경우, 바람직하게는 제 2 반응 장치 (20) 에서 원하는 중합률을 달성하면서, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 중합 온도가 지나치게 높아지지 않도록, 접속 라인 (15a) 을 덮는 재킷 (냉각 수단) (16) 에 대해 설정되는 접속 라인 (15a) 의 외벽면의 온도를 조정함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 할 수 있고, 도 4 에 있어서는, 접속 라인 (15a) 의 일부를 치환한 냉각기 (40) 의 설정 온도를 조정함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 할 수 있다. 접속 라인 (15a) 내의 온도는, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방 및 경우에 따라 그 밖의 지점에 있어서, 접속 라인 (15a) 내의 온도를 검지하는 온도 검지 수단에 의해 실제로 측정하는 것이 바람직하다. 그러나, 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 중합 반응 조건에 따라서는, 공급한 중합 개시제가 전부 소비되는 등의 요인으로, 배출구 (11b) 로부터 배출되는 중간 조성물 (후술한다) 의 중합 반응이 접속 라인 (15a) 내에서는 진행하지 않는, 즉, 접속 라인 (15a) 내에서 중합 반응열이 발생하지 않는 경우가 있으므로, 그와 같은 경우에는, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도는, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 실질적으로 동일 온도라고 생각해도 된다. 또, 그와 같은 경우에 있어서, 바람직하게는 접속 라인 (15a) 을 덮는 재킷 (16) 의 온도 또는 접속 라인 (15a) 의 일부를 치환한 냉각기 (40) 의 온도를 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도로 설정함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도가 되는 것으로 생각된다. 또한, 도 4 에 있어서, 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 이외의 라인 부분에, 그 주위를 둘러싸는 재킷이 형성되는 경우, 그 재킷을 병용함으로써, 접속 라인 (15a) 내의 온도를 조정해도 된다.

[0069] 재킷 (13 및 23) 은, 반응 장치 (10 및 20) 의 각각에 대해 대략 전체를 덮고 있고, 열매 (熱媒) 공급로 (도시하지 않음) 로부터 증기, 열수, 유기 열 매체 등의 열매를 도입함으로써, 반응 장치 (10 및 20) 를 적절히 가열 또는 보온한다. 재킷 (13 및 23) 의 온도는, 공급되는 열매의 온도 또는 압력에 의해, 적절히 조절할 수 있다.

[0070] 재킷 (13 및 23) 내에 도입된 열매는, 열매 배출로 (도시하지 않음) 로부터 제거된다. 또, 재킷 (13 및 23) 의 온도나 압력은, 열매 배출로 상에 형성된 온도 센서 (도시하지 않음) 등의 센서에 의해 검지된다. 온도 센서 등의 센서의 배치 지점에 대해서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 예를 들어, 열매 공급로 상이나, 재킷 (13 및 23) 내여도 된다. 접속 라인 (15a) 에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 재킷 (16) 은, 이들 재킷 (13 및 23) 과 동일한 구성을 갖는 것이어도 된다. 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 전형적으로는, 접속 라인 (15a) 은 이중관이어도 되며, 내측관의 내부 공간이 중간 조성물 (후술한다) 의 유로가 되고, 내측의 관과 외측의 관 사이의 공간은 열매의 유로 (재킷 (16)) 가 된다.

[0071] 반응 장치 (10 및 20) 내에서의 중합 반응 (반응 장치 (20) 내에서의 중합 반응에 대해서는, 2 단 중합 조작으로 운전하는 경우, 이하도 동일) 은, 생성하는 중합체의 품질을 일정하게 한다는 관점에서, 반응 장치 (10 및 20) 내에서 각각 중합 온도를 대략 일정하게 하여 실행하는 것이 요구된다. 그러므로, 상기 온도 조절 수단 (재킷 (13 및 23)) 은, 반응 장치 (10 및 20) 의 각각의 내온을 대략 일정하게 유지할 수 있도록, 미리 설정된 일정 온도로 제어된다.

[0072] 상기 온도 조절 수단 (재킷 (13 및 23)) 의 설정 온도는, 후술하는 제어 수단에 전달되고, 모노머 공급 수단 (펌프 (5, 19a, 19b)), 개시제 공급 수단 (펌프 (7, 19a)) 이나 정지제 공급 수단 (펌프 (19b)) 에 의한 공급 유량의 제어의 필요 여부를 판단하기 위한 데이터가 된다. 또, 상기 온도 조절 수단 (재킷 (13 및 23)) 의 설정 온도는, 상기 열매의 온도 또는 압력을 제어함으로써, 조절 가능하다.

[0073] 제어 수단으로는, 예를 들어, CPU, ROM, RAM 등을 구비하는 제어부 (도시하지 않음) 를 들 수 있다.

[0074] 제어부의 ROM 은, 펌프 (5, 7, 19a, 19b) 등을 제어하는 프로그램을 격납하기 위한 장치로서, 제어부의 RAM 은, 상기 프로그램을 실행하기 위해서, 온도 센서 (T) 로 검지된 반응 장치 (10 및 20) 내의 온도 데이터나, 재킷 (13 및 23) 의 설정 온도의 데이터, 및 존재하는 경우에는 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 설정 온도의 데이터를 일시적으로 격납하는 장치이다.

[0075] 제어부의 CPU 는, 상기 RAM 에 격납된, 반응 장치 (10 및 20) 내의 온도 데이터나, 재킷 (13 및 23) 의 설정 온도의 데이터에 기초하여, 상기 ROM 에 격납된 프로그램을 실행하여, 반응 장치 (10 및 20) 내로의 원료 모노머, 중합 개시제 및/또는 중합 금지제의 공급 유량을, 모노머 공급 수단 (펌프 (5, 19a, 19b)), 개시제 공급 수단

(펌프 (7, 19a)) 및/또는 정지제 공급 수단 (펌프 (19b)) 에 의해 제어시킨다. 또, 접속 라인 (15a) 에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 대해서는, 제어부의 CPU 는, 상기 RAM 에 격납된, 반응 장치 (10 및 20) 내의 온도 데이터나, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 설정 온도의 데이터, 그리고, 실제로 측정되는 경우에는 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방 및 그 밖의 지점에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도에 기초하여, 상기 ROM 에 격납된 프로그램 (상기 프로그램의 일부여도 되고, 상기 프로그램과 다른 프로그램이어도 된다) 을 실행하여, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 설정 온도를 조절할 수 있다.

[0076] 제어 수단 (제어부) 에 의한 제어의 일례를 이하에 나타낸다.

[0077] 2 단 중합 조작에 있어서는, 보충 라인 (15b) 과 펌프 (19b) 사이의 밸브 (V) 를 닫고, 보충 라인 (15b) 과 펌프 (19a) 사이의 밸브 (V) 를 열어, 인젝션 밸브 (50) 를 전개 상태로 제어한다. 1 단 중합 조작에 있어서는, 보충 라인 (15b) 과 펌프 (19a) 사이의 밸브 (V) 를 닫고, 보충 라인 (15b) 과 펌프 (19b) 사이의 밸브 (V) 를 열어, 인젝션 밸브 (50) 를 전폐 상태로 제어한다.

[0078] 2 단 중합 조작 및 1 단 중합 조작에 있어서, 온도 센서 (T) 로 검지된 반응 장치 (10) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (13) 의 설정 온도를 초과할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (10) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키도록, 펌프 (7) 를 제어한다. 2 단 중합 조작에 있어서, 펌프 (19a) 에 의해 반응 장치 (20) 에 원료 모노머 및 중합 개시제를 공급하여 중합을 실시 중, 온도 센서 (T) 로 검지된 반응 장치 (20) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (23) 의 설정 온도를 초과할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (20) 내로의 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키도록, 펌프 (19a) 를 제어한다. 이러한 제어를 실행함으로써, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내에서 발생하는 중합열을 감소시킬 수 있고, 그 결과, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내의 온도를 저하시킬 수 있다.

[0079] 한편, 2 단 중합 조작 및 1 단 중합 조작에 있어서, 반응 장치 (10) 의 온도가 재킷 (13) 의 설정 온도를 하회할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (10) 내로의 중합 개시제의 공급 유량을 증가시키도록, 펌프 (7) 를 제어한다. 2 단 중합 조작에 있어서, 펌프 (19a) 에 의해 반응 장치 (20) 에 원료 모노머 및 중합 개시제를 공급하여 중합을 실시 중, 반응 장치 (20) 의 온도가 재킷 (23) 의 설정 온도를 하회할 때에는, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 예를 들어, 반응 장치 (20) 내로의 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급 유량을 증가시키도록, 펌프 (19a) 를 제어한다. 이러한 제어를 실행함으로써, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내에서 발생하는 중합열을 증가시킬 수 있고, 그 결과, 반응 장치 (10 및/또는 20) 내의 온도를 상승시킬 수 있다.

[0080] 또, 예를 들어, 2 단 중합 조작의 경우, 반응 장치 (10 및 20) 에서의 중합 반응에 있어서, 펌프 (7) 및 펌프 (19a) 를 제어한 결과, 반응 장치 (10 및 20) 내로의 총 공급 유량이 현저하게 감소하는 경우에는, 펌프 (7) 및 펌프 (19a) 를 제어하여 중합 개시제의 공급 유량을 감소시키는 것 뿐만 아니라, 동시에, 펌프 (5) 를 제어하여 원료 모노머의 공급 유량을 증대시키는 것이 바람직하다.

[0081] 또한, 다른 제어예로서, 이하에 나타내는 제어를 들 수 있다. 즉, 2 단 중합 조작 및 1 단 중합 조작에 있어서, 온도 센서 (T) 로 검지된 반응 장치 (10) 내의 온도가, 온도 조절 수단인 재킷 (13) 의 설정 온도를 초과할 때에, 펌프 (5) 를 제어하여 원료 모노머의 공급 유량을 증대시킴으로써, 반응 장치 (10) 내로의 중합 개시제의 상대적인 공급 유량을 감소시킨다. 이와 같은 제어에 의해서도, 반응 장치 (10) 내의 온도를 저하시킬 수 있다.

[0082] 원료 모노머의 공급 유량과 중합 개시제의 공급 유량의 비는, 생성하는 중합체의 종류, 사용하는 중합 개시제의 종류 등에 따라, 적절히 설정하면 된다.

[0083] 또, 원료 모노머의 공급 유량이나, 중합 개시제의 공급 유량을 증대 또는 감소시키는 정도에 대해서도, 생성하는 중합체의 종류, 사용하는 중합 개시제의 종류 등에 따라, 적절히 설정되는 것이다. 단, 개시제 공급 수단에 의해 반응 장치 (10 및 20) 내에 공급되는 것이, 중합 개시제 단독이 아니라, 중합 개시제를 포함하는 원료 모노머인 경우에는, 중합 개시제의 공급 유량은, 중합 개시제를 포함하는 원료 모노머 중에서의 중합 개시제의 함유 비율을 고려하여 제어할 필요가 있다.

[0084] 또한, 다른 제어예로서, 접속 라인 (15a) 에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 대해서는, 이하에 나타내는 제어를 들 수 있다. 2 단 중합 조작에 있어서, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구

(21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 온도 센서 (T) 로 검지된 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 이상의 온도인 경우, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도, 바람직하게는 5 ~ 80 ℃ 낮은 온도가 되도록, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 설정 온도를 보다 낮은 온도로 조절하도록, 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 의 관련 기기 (도시하지 않음) 를 제어한다. 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 의 설정 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 재킷 (16) 을 흐르는 열매의 유량 및/또는 온도를 제어함으로써 조절 가능하다. 접속 라인 (15a) 의 냉각기 (40) 의 설정 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 냉각기 (40) 로서 스테틱 믹서 내장형 열 교환기를 사용하는 경우에는, 일반적으로 스테틱 믹서 내장형 열 교환기를 흐르는 열매의 유량 및/또는 온도를 제어함으로써 조절 가능하다.

[0085] 바람직한 제어예로서, 이하에 나타내는 제어를 실시할 수 있다. 2 단 중합 조작에 있어서, 제 2 반응 장치 (20) 의 온도 센서 (T) 로 검지된 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 의 온도 센서 (T) 로 검지된 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 이상인 경우, 상기 CPU 에 의해 상기 ROM 내의 프로그램을 실행함으로써, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 근방에 있어서의 접속 라인 (15a) 내의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도보다 낮은 온도, 바람직하게는 5 ~ 80 ℃ 낮은 온도가 되도록, 적절히, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (및 냉각기 (40) 와 재킷을 병용하는 경우에는 그 재킷) 의 설정 온도를 조절하도록 상기 와 같이 제어하거나 반응 장치 (10) 및/또는 반응 장치 (20) 로의 공급 유량을 조정하도록 펌프 (5, 7, 19a) 를 제어하거나 해도 되고, 이에 따라, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도의 차를 작게 할 수 있다. 또, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서 중합열이 발생하는 경우에는, 접속 라인 (15a) 의 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) (및 냉각기 (40) 와 재킷을 병용하는 경우에는 그 재킷) 의 설정 온도를 조절하는 것이 효과적이다.

[0086] 또, 본 실시형태에 필수는 아니지만, 배출 라인 (25) 의 하류에는, 예열기 (31) 및 탈휘 압출기 (33) 가 배치될 수 있다. 예열기 (31) 및 탈휘 압출기 (33) 사이에는, 압력 조정 밸브 (도시하지 않음) 가 형성될 수 있다. 탈휘 후의 압출물은, 취출 라인 (35) 으로부터 취출된다.

[0087] 예열기 (31) 에는, 점성 유체를 가열할 수 있는 한, 임의의 적절한 가열기를 사용할 수 있다. 탈휘 압출기 (33) 에는, 스크류식의 단축 또는 다축의 탈휘 압출기를 사용할 수 있다.

[0088] 또한, 탈휘 압출기 (33) 로 분리되는 휘발성 성분 (주로 미반응의 원료 모노머를 포함한다) 으로부터 분리 회수한 원료 모노머를 저장하는 회수 탱크 (37) 가 존재해도 된다.

[0089] 다음으로, 이러한 장치를 사용하여 실시되는 중합체 조성물의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 실시형태의 중합체 조성물의 제조 방법은, 상기 서술한 연속 중합 장치를 사용하여, 2 단 중합 조작과 1 단 중합 조작으로 전환 가능하게 실시하는 것이다. 본 실시형태에서는, 일례로서, 메타크릴산에스테르계 모노머를 연속 중합하는 경우, 바꾸어 말하면, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 제조하는 경우에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

[0090] · 준비

[0091] 먼저, 원료 모노머, 중합 개시제 및 중합 금지제 등을 준비한다.

[0092] 원료 모노머로서, 본 실시형태에서는, 메타크릴산에스테르계 모노머를 사용한다.

[0093] 메타크릴산에스테르계 모노머로는, 예를 들어,

[0094] · 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 단독, 또는

[0095] · 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 80 중량% 이상과, 이것과 공중합 가능한 다른 비닐 단량체 20 중량% 이하의 혼합물

[0096] 을 들 수 있다.

[0097] 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 로는, 예를 들어, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산sec-부틸, 메타크릴산이소부틸 등을 들 수 있으며, 그 중에서도, 메타크릴산메틸인 것이 바람직하다. 상기 예시의 메타크릴산알킬은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0098] 공중합 가능한 비닐 단량체로는, 예를 들어, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1 개 갖는 단관능 단량체나, 라디

칼 중합 가능한 이중 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 1 개 갖는 단관능 단량체로는, 예를 들어, 메타크릴산벤질, 메타크릴산2-에틸헥실등의 메타크릴산에스테르류 (단, 상기 메타크릴산알킬 (알킬기의 탄소수가 1 ~ 4 인 것) 를 제외한다); 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실 등의 아크릴산에스테르류; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 카르복실산 또는 이들의 산 무수물; 아크릴산2-하이드록시에틸, 아크릴산2-하이드록시프로필, 아크릴산모노글리세롤, 메타크릴산2-하이드록시에틸, 메타크릴산2-하이드록시프로필, 메타크릴산모노글리세롤 등의 하이드록실기 함유 모노머; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 디아세톤아크릴아미드, 메타크릴산디메틸아미노에틸 등의 질소 함유 모노머; 알릴글리시딜에테르, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜 등의 에폭시기 함유 단량체; 스티렌, α -메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체를 들 수 있다. 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 2 개 이상 갖는 다관능 단량체로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부탄디올디메타크릴레이트 등의 글리콜류의 불포화 카르복실산디에스테르; 아크릴산알릴, 메타크릴산알릴, 계피산알릴 등의 불포화 카르복실산의 알케닐에스테르; 프탈산디알릴, 말레산디알릴, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드 등의 다염기산의 폴리알케닐에스테르; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 다가 알코올의 불포화 카르복실산에스테르; 디비닐벤젠을 들 수 있다. 상기 예시의 공중합 가능한 비닐 단량체는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0099] 중합 개시제로서, 본 실시형태에서는, 예를 들어 라디칼 개시제를 사용한다.

[0100] 라디칼 개시제로는, 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산니트릴, 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 디메틸2,2'-아조비스이소부틸레이트, 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 카프릴릴퍼옥사이드, 2,4-디클로르벤조일퍼옥사이드, 이소부틸퍼옥사이드, 아세틸시클로헥실술포닐퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시퍼발레이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디이소부틸퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트, 디-n-부틸퍼옥시디카보네이트, 비스(2-에틸헥실)퍼옥시디카보네이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-에틸헥사노에이트, 1,1,2-트리메틸프로필퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-아밀퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트, t-부틸퍼옥시알릴카보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트, 1,1,2-트리메틸프로필퍼옥시이소프로필모노카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시이소노나에이트, 1,1,2-트리메틸프로필퍼옥시-이소노나에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 유기 과산화물을 들 수 있다.

[0101] 이들 중합 개시제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0102] 중합 개시제는, 생성하는 중합체나 사용하는 원료 모노머의 종류에 따라 선정된다. 예를 들어, 본 발명을 특별히 한정하는 것은 아니지만, 중합 개시제 (라디칼 개시제) 는, 중합 온도에서의 중합 개시제의 반감기를 τ (초) 로 하고, 반응 장치에서의 평균 체류 시간을 θ (초) 로 하여, $\tau / \theta (-)$ 가, 예를 들어 0.1 이하이고, 바람직하게는 0.02 이하이며, 보다 바람직하게는 0.01 이하인 것을 사용할 수 있다. τ / θ 의 값이 이러한 수치 이하이면, 중합 개시제가 반응 장치 내에서 충분히 분해 (나아가서는 라디칼 발생) 되어, 중합 반응을 효과적으로 개시시킬 수 있다. 또, 중합 개시제가 제 1 반응 장치 (10) 내에서 충분히 분해되므로, 접속 라인 (15a) 내에서 중합 개시제가 분해되어 중합을 개시하는 것을 효과적으로 저감할 수 있고, 이 결과, 중간 조성물이 접속 라인 (15a) 을 통과하는 사이에 그 점도가 상승하거나, 중간 조성물에 의해 접속 라인 (15a) 이 폐색되거나 하는 것을 효과적으로 회피할 수 있다.

[0103] 중합 개시제 (라디칼 개시제) 의 공급량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 원료 모노머 (최종적으로 반응 장치 (10) 에 공급되는 원료 모노머) 에 대해 0.001 ~ 1 중량% 이다. 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 에 있어서 원료 모노머 및 중합 개시제의 혼합물을 사용하는 경우에는, 중합 개시제를, 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 로 나누어 공급할 수 있고, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 로부터 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 펌프 (19a) 에 의해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급하는 경우, 반응 장치 (10) 및 반응 장치 (20) 에 공급되는 중합 개시제의 합계 공급량이, 최종적으로 반응 장치 (10) 에 공급되는 원료 모노머와 반응 장치 (20) 에 새롭게 공급되는 원료 모노머의 합계량에 대해 상기 범위가 되도록 하면 된다.

- [0104] 중합 금지제로서, 본 실시형태에서는, 예를 들어 하이드로퀴논, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 하이드로퀴논모노메틸에테르 등의 페놀류; 페노티아진, 디페닐아민 등의 아민류; 디부틸디티오카르바미산구리 등의 구리염; 아세트산망간 등의 망간염; 니트로 화합물; 니트로소 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 사용하는 중합 금지제는, 제조하는 중합체 및 그 원료로서 사용되는 단량체에 따라 적절히 선택된다.
- [0105] 중합 금지제의 공급량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 원료 모노머를 포함하는 유체 (인젝션 밸브 (50) 에 공급되는 유체) 에 있어서의 중합 금지제의 함유 비율이 0.0002 ~ 0.2 중량% 가 되도록 설정될 수 있다. 이 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써, 반응 장치 (20) 에 공급되는 중합 금지제의 비율이 지나치게 높아지지 않아, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물이 착색되는 것을 효과적으로 회피할 수 있다. 또, 이 공급량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 인젝션 밸브 (50) 의 간극 (C) 에 있어서 원료 모노머가 중합하여 이것을 폐색하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0106] 상기 원료 모노머, 중합 개시제 및 중합 금지제에 더하여 임의의 적절한 다른 성분, 예를 들어 연쇄 이동제나, 이형제, 부타디엔 및 스티렌부타디엔 고무 (SBR) 등과 같은 고무상 중합체, 열 안정제, 자외선 흡수제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제는, 생성하는 중합체의 분자량을 조정하기 위해서 사용된다. 이형제는, 중합체 조성물로부터 얻어지는 수지 조성물의 성형성을 향상시키기 위해서 사용된다. 열 안정제는, 생성하는 중합체의 열 분해를 억제하기 위해서 사용된다. 자외선 흡수제는, 생성하는 중합체의 자외선에 의한 열화를 억제하기 위해서 사용된다.
- [0107] 연쇄 이동제로는, 단관능 및 다관능 중 어느 연쇄 이동제여도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, n-프로필메르캅탄, 이소프로필메르캅탄, n-부틸메르캅탄, t-부틸메르캅탄, n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, 2-에틸헥실메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄 등의 알킬메르캅탄; 페닐메르캅탄, 티오크레졸 등의 방향족 메르캅탄; 에틸렌티오글리콜 등의 탄소수 18 이하의 메르캅탄류; 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 트리펜타에리트리톨, 소르비톨 등의 다가 알코올류; 수산기를 티오글리콜산 또는 3-메르캅토프로피온산으로 에스테르화한 것, 1,4-디하이드로나프탈렌, 1,4,5,8-테트라하이드로나프탈렌, β-테르피넨, 테르피놀렌, 1,4-시클로헥사디엔, 황화수소 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0108] 연쇄 이동제의 공급량은, 사용하는 연쇄 이동제의 종류 등에 따라 상이하기 때문에, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 메르캅탄류를 사용하는 경우에는, 원료 모노머 (최종적으로 반응 장치 (10 또는 20) 에 공급되는 원료 모노머) 에 대해 0.01 ~ 3 중량% 인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 1 중량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0109] 이형제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 고급 지방산 에스테르, 고급 지방족 알코올, 고급 지방산, 고급 지방산 아마이드, 고급 지방산 금속염 등을 들 수 있다. 또한, 이형제는, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.
- [0110] 고급 지방산 에스테르로는, 구체적으로는, 예를 들어, 라우르산메틸, 라우르산에틸, 라우르산프로필, 라우르산부틸, 라우르산옥틸, 팔미트산메틸, 팔미트산에틸, 팔미트산프로필, 팔미트산부틸, 팔미트산옥틸, 스테아르산메틸, 스테아르산에틸, 스테아르산프로필, 스테아르산부틸, 스테아르산옥틸, 스테아르산스테아릴, 미리스트산미리스틸, 베헨산메틸, 베헨산에틸, 베헨산프로필, 베헨산부틸, 베헨산옥틸 등의 포화 지방산 알킬에스테르; 올레산메틸, 올레산에틸, 올레산프로필, 올레산부틸, 올레산옥틸, 리놀레산메틸, 리놀레산에틸, 리놀레산프로필, 리놀레산부틸, 리놀레산옥틸 등의 불포화 지방산 알킬에스테르; 라우르산모노글리세리드, 라우르산디글리세리드, 라우르산트리글리세리드, 팔미트산모노글리세리드, 팔미트산디글리세리드, 팔미트산트리글리세리드, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산디글리세리드, 스테아르산트리글리세리드, 베헨산모노글리세리드, 베헨산디글리세리드, 베헨산트리글리세리드 등의 포화 지방산 글리세리드; 올레산모노글리세리드, 올레산디글리세리드, 올레산트리글리세리드, 리놀레산모노글리세리드, 리놀레산디글리세리드, 리놀레산트리글리세리드 등의 불포화 지방산 글리세리드를 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아르산메틸, 스테아르산에틸, 스테아르산부틸, 스테아르산옥틸, 스테아르산모노글리세리드, 스테아르산디글리세리드, 스테아르산트리글리세리드 등이 바람직하다.
- [0111] 고급 지방족 알코올로는, 구체적으로는, 예를 들어, 라우릴알코올, 팔미틸알코올, 스테아릴알코올, 이소스테아릴알코올, 베헤닐알코올, 미리스틸알코올, 세틸알코올 등의 포화 지방족 알코올; 올레일알코올, 리놀릴알코올 등의 불포화 지방족 알코올을 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아릴알코올이 바람직하다.
- [0112] 고급 지방산으로는, 구체적으로는, 예를 들어, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산,

팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 리그노세르산, 12-하이드록시옥타데칸산 등의 포화 지방산; 팔미트레인산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 세토레인산, 에루크산, 리시놀산 등의 불포화 지방산을 들 수 있다.

[0113] 고급 지방산 아마이드로는, 구체적으로는, 예를 들어, 라우르산아מיד, 팔미트산아מיד, 스테아르산아מיד, 베헨산아מיד 등의 포화 지방산 아마이드; 올레산아מיד, 리놀레산아מיד, 에루크산아מיד 등의 불포화 지방산 아마이드; 에틸렌비스라우르산아מיד, 에틸렌비스팔미트산아מיד, 에틸렌비스스테아르산아מיד, N-올레일스테아로아מיד 등의 아마이드류를 들 수 있다. 이들 중에서도, 스테아르산아מיד나 에틸렌비스스테아르산아מיד가 바람직하다.

[0114] 고급 지방산 금속염으로는, 예를 들어, 상기 서술한 고급 지방산의 나트륨염, 칼륨염, 칼슘염, 바륨염 등을 들 수 있다.

[0115] 이형체의 사용량은, 얻어지는 중합체 조성물에 포함되는 중합체 100 중량부에 대해, 0.01 ~ 1.0 중량부가 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 0.50 중량부가 되도록 조정하는 것이 보다 바람직하다.

[0116] 열 안정제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 인계 열 안정제나 유기 디술파이드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유기 디술파이드 화합물이 바람직하다. 또한, 열 안정제는 1 종만이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다.

[0117] 인계 열 안정제로는, 예를 들어, 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, 디페닐트리테실포스파이트, 트리페닐포스파이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*tert*-부틸페닐)옥틸포스파이트, 비스(2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-*tert*-부틸페닐)옥틸포스파이트가 바람직하다.

[0118] 유기 디술파이드 화합물로는, 예를 들어, 디메틸디술파이드, 디에틸디술파이드, 디-*n*-프로필디술파이드, 디-*n*-부틸디술파이드, 디-*sec*-부틸디술파이드, 디-*tert*-부틸디술파이드, 디-*tert*-아밀디술파이드, 디시클로헥실디술파이드, 디-*tert*-옥틸디술파이드, 디-*n*-도데실디술파이드, 디-*tert*-도데실디술파이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 디-*tert*-알킬디술파이드가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 디-*tert*-도데실디술파이드이다.

[0119] 열 안정제의 사용량은, 얻어지는 중합체 조성물에 포함되는 중합체에 대해, 1 ~ 2000 중량 ppm 인 것이 바람직하다. 본 발명의 중합체 조성물로부터 성형체를 얻기 위해서 중합체 조성물 (보다 상세하게는, 탈휘 후의 수지 조성물) 을 성형할 때, 성형 효율을 높일 목적으로 성형 온도를 좀 높게 설정하는 경우가 있으며, 그와 같은 경우에 열 안정제를 배합하면 보다 효과적이다.

[0120] 자외선 흡수제의 종류로는, 예를 들어, 벤조페논계 자외선 흡수제, 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 말론산에스테르계 자외선 흡수제, 옥살아닐리드계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 자외선 흡수제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중에서도, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 말론산에스테르계 자외선 흡수제, 옥살아닐리드계 자외선 흡수제가 바람직하다.

[0121] 벤조페논계 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-술폰산, 2-하이드록시-4-옥틸옥시벤조페논, 4-도데실옥시-2-하이드록시벤조페논, 4-벤질옥시-2-하이드록시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0122] 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산에틸, 2-시아노-3,3-디페닐아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다.

[0123] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는, 예를 들어, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 5-클로로-2-(3,5-디-*t*-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3-*t*-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-*t*-펜틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-*t*-부틸-2-하이드록시페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-메틸-6-(3,4,5,6-테트라하이드로프탈이미딜메틸)페놀, 2-(2-하이드록시-5-*t*-옥틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

[0124] 말론산에스테르계 자외선 흡수제로는, 통상적으로 2-(1-아릴알킬리덴)말론산에스테르류가 사용되고, 예를 들어, 2-(파라메톡시벤질리덴)말론산디메틸 등을 들 수 있다.

[0125] 옥살아닐리드계 자외선 흡수제로는, 통상적으로 2-알콕시-2'-알킬옥살아닐리드류가 사용되고, 예를 들어, 2-에

특시-2'-에틸옥살아닐리드 등을 들 수 있다.

- [0126] 자외선 흡수제의 사용량은, 얻어지는 중합체 조성물에 포함되는 중합체에 대해, 5 ~ 1000 중량 ppm 인 것이 바람직하다.
- [0127] 원료 모노머 탱크 (1) 로, 상기 서술한 바와 같은 원료 모노머 (1 종 또는 2 종 이상의 혼합물) 를 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합 (調合) 한다. 또, 중합 개시제 탱크 (3) 로, 상기 서술한 바와 같은 중합 개시제를, 필요에 따라 원료 모노머와 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합한다. 중합 개시제 탱크 (3) 에는, 중합 개시제를 단독으로 저류해도 되고, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다) 의 형태로 저류해도 된다. 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 로, 상기 서술한 바와 같은 원료 모노머 및 중합 개시제의 혼합물을 (경우에 따라 연쇄 이동제 등의 다른 성분과 함께) 적절히 조합한다. 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 는, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 저류하는 것이면 되지만, 제 2 반응조 (20) 에서의 연속 중합을 촉진하기 위해서는, 이러한 유체는, 본 실시형태와 같이 원료 모노머 및 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 단, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 에 펌프 (19a) 를 통해서 공급구 (21c) 가 접속되는 경우에는, 본 실시형태와 같이, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물의 형태로 저류하면, 중합 개시제가 원료 모노머의 일부와 미리 혼합되어 있으므로, (예를 들어, 중합 개시제를 단독으로 반응 장치 (20) 에 공급한 경우와 같이) 반응 장치 (20) 에 있어서 국소적으로 중합 반응이 진행할 우려가 해소될 수 있다.
- [0128] (2 단 중합 조작)
- [0129] · 제 1 중합 공정
- [0130] 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원인 원료 모노머 탱크 (1) 및 중합 개시제 탱크 (3) 로부터, 원료 모노머 및 중합 개시제를 제 1 반응 장치 (10) 에 공급구 (11a) 로부터 연속적으로 공급한다. 구체적으로는, 원료 모노머 탱크 (1) 로부터 원료 모노머를 펌프 (5) 에 의해, 및, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 중합 개시제 (바람직하게는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물, 본 명세서에 있어서 간단히 중합 개시제라고도 한다) 를 펌프 (7) 에 의해, 원료 공급 라인 (9) 을 통해 하나가 되어, 제 1 반응 장치 (10) 에 공급구 (11a) 로부터 연속적으로 공급한다.
- [0131] 또, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터 중합 개시제를 펌프 (7) 에 의해, 도 1 에 점선으로 나타내는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 에 공급구 (11c) 로부터 공급해도 된다.
- [0132] 제 1 반응 장치 (10) 로의 중합 개시제의 공급에 있어서, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 중합 개시제 탱크 (3) 에 조합하여 공급하는 경우, 원료 모노머 탱크 (1) 로부터의 원료 모노머의 공급 유량 A (kg/h) 와, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B (kg/h) 의 비 A:B 는, 80:20 ~ 98:2 의 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.
- [0133] 제 1 반응 장치 (10) 로 공급되는 원료 모노머 및 중합 개시제의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응 장치 내의 열 밸런스를 무너뜨려, 중합 온도를 변동시키는 요인이 되는 것인 것이기 때문에, 적절히, 가열/냉각기 (도시하지 않음) 에 의해 반응 장치 (10) 에 공급되기 전에 온도 조절하는 것이 바람직하다.
- [0134] 이상과 같이 하여 제 1 반응 장치 (10) 에 공급된 원료 모노머 및 중합 개시제는, 연속 중합에, 본 실시형태에 있어서는 연속 과상 중합 (바꾸어 말하면, 용매없는 중합) 에 제공된다. 이 제 1 중합 공정은, 중합 반응을 도중까지 진행시키는 것이면 되고, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 중간 조성물이 연속적으로 배출된다.
- [0135] 제 1 중합 공정에 있어서, 연속 중합은, 반응 장치가 반응 혼합물로 채워져 실질적으로 기상이 존재하지 않는 상태 (이하, 「만액 상태」 라고 한다) 로 실시될 수 있다. 이것은, 연속 과상 중합에 특히 적합하다. 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 겔이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 겔이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 용적 전체를 반응 공간에 유효 이용할 수 있고, 따라서, 높은 생산 효율을 얻을 수 있다.
- [0136] 만액 상태는, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 를 본 실시형태와 같이 반응 장치 정부에 위치시킴으로써, 제 1 반응 장치 (10) 로의 공급 및 배출을 연속적으로 실시하는 것만으로 간편하게 실현할 수 있다. 반응

장치 정부에 배출구가 위치하는 것은, 메타크릴산에스테르계 모노머를 연속 중합하는 데에 특히 적합하다.

[0137] 또 제 1 중합 공정에 있어서, 연속 중합은, 단열 상태 (실질적으로 반응 장치의 외부로부터의 열의 출입이 없는 상태) 로 실시될 수 있다. 이것은, 연속 과상 중합에 특히 적합하다. 이 단열 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 젤이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 젤이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 단열 상태에 의해, 중합 반응을 안정화시킬 수 있고, 폭주 반응을 억제하기 위한 자기 제어성을 가져올 수 있다.

[0138] 단열 상태는, 제 1 반응 장치 (10) 의 내부의 온도와, 그 외벽면의 온도를 거의 동일하게 함으로써 실현할 수 있다. 구체적으로는, 상기 서술한 제어 수단 (도시하지 않음) 을 이용하여, 재킷 (온도 조절 수단) (13) 에 대해 설정되는 제 1 반응 장치 (10) 의 외벽면의 온도와, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T) 에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도가 일치하도록, 원료 모노머 및 중합 개시제의 제 1 반응 장치 (10) 로의 공급량을 펌프 (5 및 7) 의 동작을 조정함으로써 실현할 수 있다. 또한, 반응 장치의 외벽면의 온도를, 반응 장치 내의 온도에 비해 지나치게 높게 설정하면, 반응 장치 내에 여분의 열이 가해지기 때문에, 바람직하지 않다. 반응 장치 내와 반응 장치 외벽면의 온도차는 작을수록 바람직하고, 구체적으로는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 정도의 폭으로 조정하는 것이 바람직하다.

[0139] 제 1 반응 장치 (10) 내에서 발생하는 중합열이나 교반열은, 통상적으로 제 1 반응 장치 (10) 로부터 중간 조성물을 배출할 때에 가져가버린다. 중간 조성물이 가져가는 열량은, 중간 조성물의 유량, 비열, 중합 반응의 온도에 의해 정해진다.

[0140] 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 온도는, 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도 (온도 센서 (T) 로 검지된다) 로서 이해된다. 제 1 중합 공정은, 예를 들어 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 의 범위 이내의 온도에서, 바람직하게는 $130 \sim 175^{\circ}\text{C}$ 의 범위 이내의 온도에서 실시된다. 단, 반응 장치 내의 온도는, 정상 상태에 이를 때까지는 여러 조건에 따라 변동할 수 있는 것에 유의하기 바란다.

[0141] 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 압력은, 제 1 반응 장치 (10) 내의 압력으로서 이해된다. 이 압력은, 반응 장치 내에서 원료 모노머의 기체가 발생하지 않도록, 반응 장치 내의 온도에 있어서의 원료 모노머의 증기압 이상의 압력으로 되고, 통상적으로 게이지압으로 $1.0 \sim 2.0\text{ MPa}$ 정도이다.

[0142] 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합에 제공되는 시간은, 제 1 반응 장치 (10) 의 평균 체류 시간으로서 이해된다. 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 중간 조성물에 있어서의 중합체의 생산 효율 등에 따라 설정될 수 있는 것으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 15 분 \sim 6 시간이다. 제 1 반응 장치 (10) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 펌프 (5 및 7) 를 사용하여 제 1 반응 장치 (10) 로의 원료 모노머 등의 공급량 (공급 유량) 을 변경함으로써 조절할 수 있지만, 제 1 반응 장치 (10) 의 용적에 크게 의존하므로, 후술하는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 의 용적 및 제 2 반응 장치 (20) 의 용적을 어떻게 설계할지가 중요하다.

[0143] 이상과 같이 하여 중간 조성물이 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 연속적으로 배출된다. 얻어진 중간 조성물은, 생성한 중합체 및 미반응의 원료 모노머를 포함하고, 또한, 미반응의 중합 개시제, 중합 개시제 분해물 등을 포함할 수 있다.

[0144] 중간 조성물에 있어서의 중합률은, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 5 \sim 80 중량% 이다. 또한, 중간 조성물에 있어서의 중합률은, 대체로 중간 조성물 중의 중합체 함유율에 상당한다.

[0145] · 원료 모노머 공급 공정

[0146] 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 중간 조성물은, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 배출된 후, 접속 라인 (15a) 을 통해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급구 (21a) 로부터 연속적으로 공급된다.

[0147] 동시에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 공급원인 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 로부터, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 접속 라인 (15a) 에 연속적으로 공급한다. 구체적으로는, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 로부터 적어도 원료 모노머 (본 실시형태에 있어서는 원료 모노머 및 중합 개시제) 를 포함하는 유체를 펌프 (19a) 에 의해, 보충 라인 (15b) 및 인젝션 밸브 (50) 를 통해, 접속 라인 (15a) 에 연속적으로 공급하고, 이에 따라, 중간 조성물에 새로운 원료 모노머 (및 본 실시형태에 있어서는 새로운 중합 개시제) 가 첨가된다. 이 때, 인젝션 밸브 (50) 는, 도 2 의 (b) 를 참조하여 상기 서술한 전개 상태로 되어 있다.

2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 로부터 접속 라인 (15a) 으로 공급되는 적어도 원료 모노머를 포함하는

유체의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응 장치 내의 열 밸런스를 무너뜨려, 중합 온도를 변동시키는 요인이 되는 것인 것이기 때문에, 적절히, 가열/냉각기 (도시하지 않음) 에 의해 접속 라인 (15a) 에 공급되기 전에 온도 조절하는 것이 바람직하다.

[0148] 중간 조성물로의 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 공급에 있어서, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 중합 개시제 탱크 (3) 및 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 에 조합하여 공급하는 경우, 원료 모노머 탱크 (1) 로부터의 원료 모노머의 공급 유량 A (kg/h) 와, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B₁ (kg/h) 과, 중합 개시제 탱크 (17a) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B₂ (kg/h) 에 대해, 비 A : (B₁+B₂) 가 80 : 20 ~ 98 : 2 의 범위가 되고, 또한 비 B₁ : B₂ 가 10 : 90 ~ 90 : 10 의 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0149] 이상과 같이 하여, 중간 조성물이 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 접속 라인 (15a) 을 통과하여 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 이를 때까지의 사이에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 중간 조성물에 공급된다.

[0150] 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 이 냉각 수단으로서 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 를 구비하는 경우에는, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 배출된 중간 조성물은, 접속 라인 (15a) 을 통해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급구 (21a) 로부터 연속적으로 공급될 때까지의 동안, 단독으로, 또는 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 공급된 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체와 함께, 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 의해 연속적으로 냉각될 수 있다.

[0151] 또, 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단을 형성하는 것이 바람직하다. 혼합 수단을 형성함으로써, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물 (또는 중간 조성물과 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 혼합물) 이 균일하게 혼합되어, 온도 분포가 균일하게 되기 쉽고, 또, 중간 조성물 (또는 상기 혼합물) 에 의한 접속 라인 (15a) 의 폐색을 억제할 수 있다. 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단을 형성하는 경우에는, 접속 라인 (15a) 에 스테틱 믹서나 동적 혼합기를 형성해도 되고, 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단과 냉각 수단을 겸비하는 냉각기 (40) 를 형성해도 된다.

[0152] 냉각의 정도는, 예를 들어 상기 서술한 바람직한 제어예와 같이 제 1 반응 장치 (10) 내의 온도와 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도의 차 등에 따라 다양할 수 있고, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 원하는 중합 온도 및 중합물에 따라 조정되지만, 구체적으로는, 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 있어서의 혼합물의 온도가, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 에 있어서의 중간 조성물의 온도보다, 예를 들어 5 ~ 80 ℃ 낮아지도록 실시될 수 있다.

[0153] · 제 2 중합 공정

[0154] 제 2 중합 공정은, 제 1 중합 공정 후에 직렬적으로 실시되는 것이다.

[0155] 상기 서술한 바와 같이 하여, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 배출된 중간 조성물과 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 공급된 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 혼합물은, 접속 라인 (15a) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 에 공급구 (21a) 로부터 연속적으로 공급된다. 그리고, 이 혼합물은, 제 2 반응 장치 (20) 에서 추가로 연속 중합에, 본 실시형태에 있어서는 연속 피상 중합에 제공된다. 이 제 2 중합 공정은, 중합 반응을 원하는 중합률까지 진행시키는 것이며, 제 2 반응 장치 (20) 의 배출구 (21b) 로부터 중합체 조성물 (또는 중합 시럽) 이 연속적으로 배출된다.

[0156] 이하, 제 2 중합 공정에 대하여 제 1 중합 공정과 상이한 점을 중심으로 설명하고, 특별히 설명이 없는 한 제 1 중합 공정과 동일한 설명이 들어맞는 것으로 한다.

[0157] 본 발명에 필수는 아니지만, 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 로부터 펌프 (19a) 에 의해 공급되는 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체 (바람직하게는 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물) 의 일부를, 제 2 반응 장치 (20) 에, 다른 공급구 (21c) 로부터 공급해도 된다.

[0158] 중합 개시제 탱크 (17a) 로부터 제 2 반응 장치 (20) 로 다른 공급구 (21c) 로부터 공급되는 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응 장치 내의 열 밸런스를 무너뜨려, 중합 온도를 변동시키는 요인이 되는 것인 것이기 때문에, 적절히, 가열/냉각기 (도시하지 않음) 에 의해 반응 장치

(20)에 공급되기 전에 온도 조절하는 것이 바람직하다.

[0159] 또, 본 발명에 필수는 아니지만, 바람직하게는 접속 라인 (15a)에 냉각 수단으로서 구비되는 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)를 사용하여, 제 1 반응 장치로부터 배출된 중간 조성물, 혹은 이러한 중간 조성물과 보충 라인으로부터 공급되는 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 혼합물을 제 2 반응 장치에 공급하기 전에 냉각시킴으로써, 제 2 반응 장치 (20)에서 중합열이 발생해도, 제 2 반응 장치 (20)에 있어서 온도 불균일 상태가 발생하는 것을 회피하면서 연속 중합을 실시하고, 또한, 제 2 반응 장치 (20)내의 온도를 낮게 억제하면서, 높은 중합률을 달성할 수 있고, 즉 중합체의 생산성을 높게 할 수 있으며, 이 결과, 열 안정성 및 내열성이 우수한 중합체 조성물을 효율적으로 얻을 수 있다. 또, 접속 라인 (15a)에 냉각 수단으로서 구비될 수 있는 재킷 (16) 또는 냉각기 (40)를 사용하여, 상기 혼합물의 제 2 반응 장치 (20)로의 공급 온도를 조절함으로써, 그 공급 온도를 일정하게 유지함으로써, 제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합을 보다 안정적으로 실시할 수 있다.

[0160] 제 2 중합 공정에 있어서도, 연속 중합은 만액 상태로 실시될 수 있다. 이것은, 연속 과상 중합에 특히 적합하다. 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 겔이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 겔이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 만액 상태에 의해, 반응 장치의 용적 모두를 반응 공간에 유효 이용할 수 있고, 따라서, 높은 생산 효율을 얻을 수 있다.

[0161] 만액 상태는, 제 2 반응 장치 (20)의 배출구 (21b)를 본 실시형태와 같이 반응 장치 정부에 위치시킴으로써, 제 2 반응 장치 (20)로의 공급 및 배출을 연속적으로 실시하는 것만으로 간편하게 실현할 수 있다. 반응 장치 정부에 배출구가 위치하는 것은, 메타크릴산에스테르계 모노머를 연속 중합하는 데에 특히 적합하다.

[0162] 또 제 2 중합 공정에 있어서도, 연속 중합은, 단열 상태로 실시될 수 있다. 이것은, 연속 과상 중합에 특히 적합하다. 이 단열 상태에 의해, 반응 장치의 내벽면에 겔이 부착되어 성장한다는 문제나, 이 겔이 반응 혼합물에 혼입함으로써, 최종적으로 얻어지는 중합체 조성물의 품질이 저하된다는 문제가 발생하는 것을, 미연에 방지할 수 있다. 또한, 이 단열 상태에 의해, 중합 반응을 안정화시킬 수 있고, 폭주 반응을 억제하기 위한 자기 제어성을 가져올 수 있다.

[0163] 단열 상태는, 제 2 반응 장치 (20)의 내부의 온도와, 그 외벽면의 온도를 거의 동일하게 함으로써 실현할 수 있다. 구체적으로는, 상기 서술한 제어 수단 (도시하지 않음)을 이용하여, 재킷 (온도 조절 수단) (23)에 대해 설정되는 제 2 반응 장치 (20)의 외벽면의 온도와, 온도 센서 (온도 검지 수단) (T)에 의해 검지되는 제 2 반응 장치 (20)내의 온도가 일치하도록, 원료 모노머 및 중합 개시제의 제 2 반응 장치 (20)로의 공급량을 펌프 (5, 7, 19a)의 동작을 조정함으로써 실현할 수 있다. 또한, 반응 장치의 외벽면의 온도를, 반응 장치 내의 온도에 비해 지나치게 높게 설정하면, 반응 장치 내에 여분의 열이 가해지기 때문에, 바람직하지 않다. 반응 장치 내와 반응 장치 외벽면의 온도차는 작을수록 바람직하고, 구체적으로는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 정도의 폭으로 조정하는 것이 바람직하다.

[0164] 제 2 반응 장치 (20)내에서 발생하는 중합열이나 교반열은, 통상적으로 제 2 반응 장치 (20)로부터 중합체 조성물을 배출할 때에 가져가버린다. 중합체 조성물이 가져가는 열량은, 중합체 조성물의 유량, 비열, 중합 반응의 온도에 의해 정해진다.

[0165] 제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 온도는, 제 2 반응 장치 (20)내의 온도로서 이해된다. 제 2 중합 공정은, 예를 들어 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 의 범위 이내의 온도에서, 바람직하게는 $130 \sim 175^{\circ}\text{C}$ 의 범위 이내의 온도에서 실시된다. 제 2 중합 공정의 온도는, 제 1 중합 공정에 있어서의 연속 중합과의 온도차를 10°C 이내로 하는 것이 바람직하다. 제 2 중합 공정에 있어서, 중합 반응에 의해 발생하는 중합열에 의해 온도가 상승할 수 있지만, 바람직하게는 중간 냉각을 실시함으로써, 제 2 중합 공정에 있어서의 온도와 제 1 중합 공정에 있어서의 온도의 차를 작게 할 수 있고, 이 결과, 제 1 반응 장치로 저온에서 중합시킨 후에 제 2 반응 장치로 고온에서 중합시킨 경우와 비교하여, 열 안정성 및 내열성이 향상된다.

[0166] 제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합의 압력은, 제 2 반응 장치 (20)내의 압력으로서 이해된다. 이 압력은, 통상적으로 게이지압으로 $1.0 \sim 2.0 \text{ MPa}$ 정도이며, 제 1 중합 공정에 있어서의 압력과 동등해도 된다.

[0167] 제 2 중합 공정에 있어서의 연속 중합에 제공되는 시간은, 제 2 반응 장치 (20)의 평균 체류 시간으로서 이해된다. 제 2 반응 장치 (20)에 있어서의 평균 체류 시간은, 중합체 조성물에 있어서의 중합체의 생산 효율 등에 따라 설정될 수 있는 것으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 15 분 \sim 6 시간이다. 제 1 반응 장치 (10)에 있어서의 평균 체류 시간에 대한 제 2 반응 장치 (20)에 있어서의 평균 체류 시간의 비는, 9/1

~ 1/9 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8/2 ~ 2/8 이다. 제 2 중합 공정에 있어서의 평균 체류 시간은, 제 1 중합 공정에 있어서의 평균 체류 시간과 동등해 되지만, 그것과 상이한 것이 바람직하다. 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 평균 체류 시간은, 펌프 (5, 7, 19a) 를 사용하여 제 2 반응 장치 (20) 로의 원료 모노머 등의 공급량 (공급 유량) 을 변경함으로써 조절할 수 있지만, 제 2 반응 장치 (20) 의 용적에 크게 의존하므로, 후술하는 바와 같이, 제 1 반응 장치 (10) 의 용적 및 제 2 반응 장치 (20) 의 용적을 어떻게 설계할지가 중요하다.

[0168] 이상과 같이 하여 중합체 조성물이 제 2 반응 장치 (20) 의 배출구 (21b) 로부터 연속적으로 배출된다. 얻어진 중합체 조성물은, 생성한 중합체를 포함하고, 또한, 미반응의 원료 모노머, 미반응의 중합 개시제 및 중합 개시제 분해물 등을 포함할 수 있다.

[0169] 중합체 조성물에 있어서의 중합률은, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 30 ~ 90 중량% 이다. 또한, 중합체 조성물에 있어서의 중합률은, 대체로 중합체 조성물 중의 중합체 함유율에 상당한다. 이 중합률이 높을수록 중합체의 생산성이 높아지기는 하지만, 중간 조성물 ~ 중합체 조성물의 점도가 높아져, 큰 교반 동력이 필요해진다. 또, 중합률이 낮을수록 중합체의 생산성이 낮아져, 미반응의 원료 모노머를 회수하기 위한 부담이 커져 버린다. 따라서, 적절한 중합률을 목표 또는 기준으로 설정하는 것이 바람직하다.

[0170] 본 실시형태의 2 단 중합 조작에 의하면, 원하는 중합률을 달성하면서, 제 2 반응 장치 (20) 에 있어서의 중합 온도를 낮게 억제할 수 있도록, 바람직하게는 제 2 반응 장치의 공급구 근방에 있어서의 접속 라인 내의 온도가, 제 1 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록, 접속 라인의 냉각 수단을 제어하고 있으며, 이에 따라, 열 안정성 및 내열성이 우수한 중합체 조성물을 양호한 생산성으로 얻을 수 있다.

[0171] 일반적으로, 중합 온도가 높을수록 얻어지는 중합체의 신디오택티시티가 낮아져, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 내열성이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, 내열성이 높은 수지 조성물을 얻으려면, 저온에서 중합시키는 쪽이 바람직하다. 그러나, 연속 중합을 저온에서 1 단만으로 실시하면, 원하는 중합률을 달성하려면 장시간을 필요로 하기 때문에, 긴 평균 체류 시간을 실현하는 데에 큰 반응 장치, 나아가서는 큰 스페이스를 필요로 하여, 효율적이지 않다. 또, 평균 체류 시간이 필요 이상으로 길어지면, 다이머, 트리머 등의 올리고머의 생성량이 많아져, 중합체 조성물로부터 얻어지는 수지 조성물의 내열성이 저하될 우려도 있다.

[0172] 게다가, 중합 개시제의 양은, 중합 온도, 원하는 중합률 및 평균 체류 시간 등의 다른 조건에 따라 설정될 수 있고, 중합 온도가 낮을수록, 또, 평균 체류 시간이 짧을수록 원하는 중합률을 달성하려면 중합 개시제의 양이 많아지지만, 중합 개시제의 양이 많아질수록, 불안정한 불포화 결합으로 이루어지는 중합 정지 단부 (말단 폴리머) 가 중합체 조성물 중에 많이 잔존하므로, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 열 안정성이 낮아지는 경향이 있다. 또, 중합 온도가 지나치게 높아도, 중합 개시제에서 기인하는 불포화 결합으로 이루어지는 중합 정지 단부 (말단 폴리머) 가 중합 조성물 중에 많이 생성되게 되어, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물의 열 안정성이 낮아지는 경향이 있다.

[0173] 예를 들어, 본 실시형태에서는, 제 1 중합 공정에서 소정 범위의 온도 (예를 들어, 120 ~ 180 ℃) 에서 연속 중합시키고, 그 후, 제 2 중합 공정에서 제 1 중합 공정과 동등한 범위의 온도 (예를 들어, 120 ~ 180 ℃) 에서 추가로 연속 중합시킬 수 있다. 구체적으로는, 제 1 반응 장치와 제 2 반응 장치 사이의 접속 라인에서 냉각을 실시하고, 또한 제 2 반응 장치에 새로운 중합 개시제를 첨가함으로써, 제 1 중합 공정의 연속 중합의 온도와 제 2 중합 공정의 연속 중합의 온도의 차를 작게 한 다음에, 단일 중합을 실시할 수 있다. 이 결과, 연속 중합을 1 단으로 저온에서 실시한 경우에 비해 작은 스페이스에서 효율적으로 실시할 수 있고, 연속 중합을 1 단으로 고온에서 실시한 경우에 비해 내열성이 높고, 단일 중합에 의한 겔 등의 불순물이 적은 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[0174] 또 예를 들어, 본 실시형태에서는, 제 1 중합 공정에서 연속 중합에 제공되는 시간과, 제 2 중합 공정에서 연속 중합에 제공되는 시간을 다르게 할 수 있다. 구체적으로는, 제 1 반응 장치의 용적과 제 2 반응 장치의 용적이 상이하도록 설계함으로써, 제 1 반응 장치의 평균 체류 시간과 제 2 반응 장치의 평균 체류 시간을 다르게 할 수 있다.

[0175] 또, 제 2 반응 장치에 새로운 중합 개시제를 원료 모노머와 함께 첨가함으로써, 제 1 반응 장치의 평균 체류 시간과 제 2 반응 장치의 평균 체류 시간을 다르게 할 수 있다. 평균 체류 시간을 길게 한 경우, 반응 장치에 공급하는 중합 개시제의 양을 보다 줄일 수 있으므로, 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치에 있어서의 체류

시간 및 중합률을 제어함으로써, 수지 조성물 전체의 열 안정성을 조정하여, 열 안정성이 높은 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[0176] 제 1 중합 공정 및 제 2 중합 공정에서 중합 반응 조건을 각각 어떻게 설정할지는, 생성하는 중합체, 사용하는 원료 모노머 및 중합 개시제, 소망되는 내열성, 열 안정성 및 생산 효율 등에 따라 다를 수 있다.

[0177] · 탈휘 공정

[0178] 제 2 반응 장치 (20) 의 발출구 (21b) 로부터 발출된 중합체 조성물 (중합 시럽) 은, 상기 서술한 바와 같이, 생성한 중합체 외에, 미반응의 원료 모노머 및 중합 개시제 등을 포함할 수 있다. 이러한 중합체 조성물은, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 탈휘 등에 제공하여 원료 모노머를 분리 회수하는 것이 바람직하다.

[0179] 구체적으로는, 중합체 조성물을 발출 라인 (25) 을 통해 예열기 (31) 에 이송한다. 중합체 조성물은, 예열기 (31) 에서, 미반응의 원료 모노머를 주로 하는 휘발성 성분의 휘발에 필요한 열량의 일부 또는 전부가 부여된다. 중합체 조성물은, 그 후, 압력 조정 밸브 (도시하지 않음) 를 통해서 탈휘 압출기 (33) 에 이송되고, 탈휘 압출기로 휘발성 성분이 적어도 부분적으로 제거되고, 잔부의 압출물은 펠릿상으로 성형되어, 취출 라인 (35) 으로부터 취출된다. 이에 따라, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 포함하는 수지 조성물이 펠릿의 형태로 제조된다.

[0180] 상기 중합체 조성물의 이송 방법으로는, 일본 특허공보 평4-48802호에 기재된 방법이 적합하다. 또, 탈휘 압출기를 사용한 방법으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평3-49925호, 일본 특허공보 소51-29914호, 일본 특허공보 소52-17555호, 일본 특허공보 평1-53682호, 일본 공개특허공보 소62-89710호 등에 기재된 방법이 적합하다.

[0181] 또, 상기 탈휘 압출기로 중합체 조성물을 탈휘 압출할 때에, 또는 그 후에, 필요에 따라, 고급 알코올류, 고급 지방산 에스테르류 등의 미끄러짐제, 자외선 흡수제, 열 안정제, 착색제, 대전 방지제 등을, 중합체 조성물 또는 압출물에 첨가하여 수지 조성물에 포함시킬 수 있다.

[0182] 탈휘 압출기 (33) 로 제거된 휘발성 성분은, 미반응의 원료 모노머를 주성분으로 하고, 원료 모노머에 원래 포함되는 불순물, 필요에 따라 사용되는 첨가제, 중합 과정에서 생성되는 휘발성 부생성물, 다이머 및 트리머 등의 올리고머, 중합 개시제 분해물 등의 불순물 등을 포함한다. 일반적으로, 불순물의 양이 증가하면, 얻어지는 수지 조성물이 착색되므로 바람직하지 않다. 그래서, 탈휘 압출기 (33) 로 제거된 휘발성 성분 (미반응의 원료 모노머를 주성분으로 하고, 상기와 같은 불순물 등을 포함한다) 을 모노머 회수탑 (도시하지 않음) 에 통과시키고, 모노머 회수탑에서 증류나 흡착 등의 수단에 의해 처리하여, 상기 휘발성 성분으로부터 불순물을 제거해도 되고, 이에 따라, 미반응의 원료 모노머를 고순도로 회수할 수 있고, 중합용의 원료 모노머로서 적합하게 재이용할 수 있다. 예를 들어, 모노머 회수탑에서는, 연속 증류에 의해 모노머 회수탑의 탑 꼭대기로부터의 유출액 (留出液) 으로서 미반응의 원료 모노머를 고순도로 회수하고, 회수 탱크 (37) 에 저류하고 나서, 원료 모노머 탱크 (1) 에 이송하여 리사이클해도 되고, 회수 탱크 (37) 에 저류하는 일 없이, 원료 모노머 탱크 (1) 에 이송하여 리사이클해도 된다. 한편, 모노머 회수탑에서 제거된 불순물은, 폐기물로서 폐기될 수 있다.

[0183] 또한, 회수한 원료 모노머는, 회수 탱크 (37) 나 원료 모노머 탱크 (1) 에서 중합 반응이 진행하지 않도록, 회수 탱크 (37) 또는 원료 모노머 탱크 (1) 중에서 중합 금지제를, 예를 들어 원료 모노머에 대해 2 ~ 8 중량 ppm 의 비율로 존재시키는 것이 바람직하며, 게다가, 회수 탱크 (37) 나 원료 모노머 탱크 (1) 의 기상부의 산소 농도를 2 ~ 8 체적% 로 설정하면 보다 바람직하다. 또, 회수 탱크 (37) 에서 장기간에 걸쳐 보존하고자 하는 경우에는, 예를 들어 0 ~ 5 ℃ 의 저온에서 저류하는 것이 바람직하다.

[0184] 이상과 같이 하여, 2 단 중합 조작에 의해 중합체 조성물이 제조되고, 적절히 펠릿 형태의 수지 조성물이 얻어진다. 2 단 중합 조작에 의해 얻어지는 중합체 조성물 (또는 그것으로부터 얻어지는 수지 조성물) 은 높은 품질을 갖고, 예를 들어, 내열성이나 열 안정성 등의 물성이 우수하다.

[0185] (1 단 중합 조작)

[0186] · 중합 공정

[0187] 1 단 중합 조작에 있어서의 중합 공정은, 상기 서술한 2 단 중합 조작에 있어서의 제 1 중합 공정과 동일하게 하여 실시될 수 있다. 이 중합 공정은, 중합 반응을 원하는 정도까지 진행시키는 것이면 되고, 제 1 반응 장치 (10) 의 발출구 (11b) 로부터 중간 조성물이 연속적으로 발출된다. 중간 조성물에 있어서의 중합률은,

본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 5 ~ 80 중량% 이다.

[0188] · 원료 모노머 공급 공정

[0189] 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 중간 조성물은, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 배출된 후, 접속 라인 (15a) 을 통해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급구 (21a) 로부터 연속적으로 공급된다.

[0190] 동시에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 공급원인 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17b) 로부터, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 접속 라인 (15a) 에 연속적으로 공급한다. 구체적으로는, 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17b) 로부터 적어도 원료 모노머 (본 실시형태에 있어서는 원료 모노머 및 중합 금지제) 를 포함하는 유체를 펌프 (19b) 에 의해, 보충 라인 (15b) 및 인젝션 밸브 (50) 를 통해 접속 라인 (15a) 에 연속적으로 공급하고, 이에 따라, 중간 조성물에 새로운 원료 모노머 (및 본 실시형태에 있어서는 중합 금지제) 가 첨가된다. 이 때, 인젝션 밸브 (50) 는, 도 2 의 (a) 를 참조하여 상기 서술한 전폐 상태로 되어 있지만, 간극 (C) 에 의해, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가 접속 라인 (15a) 에 공급된다. 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17b) 로부터 접속 라인 (15a) 으로 공급되는 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 중합 온도를 변동시키는 요인이 되는 것인 것이기 때문에, 적절히, 가열/냉각기 (도시하지 않음) 에 의해 접속 라인 (15a) 에 공급되기 전에 온도 조절하는 것이 바람직하다.

[0191] 중간 조성물로의 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 공급에 있어서, 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물을 중합 개시제 탱크 (3) 에 조합하고, 원료 모노머와 중합 금지제의 혼합물을 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (17a) 에 조합하여 공급하는 경우, 원료 모노머 탱크 (1) 로부터의 원료 모노머의 공급 유량 A' (kg/h) 와, 중합 개시제 탱크 (3) 로부터의 원료 모노머와 중합 개시제의 혼합물 (중합 개시제의 함유 비율이 0.002 ~ 10 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B_1' (kg/h) 와, 중합 개시제 탱크 (17b) 로부터의 원료 모노머와 중합 금지제의 혼합물 (중합 금지제의 함유 비율이 0.0002 ~ 0.2 중량% 인 것.) 의 공급 유량 B_2' (kg/h) 에 대해, 비 $A' : (B_1' + B_2')$ 가 70 : 30 ~ 95 : 5 의 범위가 되고, 또한 비 $B_1 : B_2$ 가 30 : 70 ~ 95 : 5 의 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0192] 이상과 같이 하여, 중간 조성물이 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 접속 라인 (15a) 을 통과하여 제 2 반응 장치 (20) 의 공급구 (21a) 에 이를 때까지의 사이에, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 중간 조성물에 공급된다.

[0193] 이와 같이, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가, 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 중간 조성물에 공급됨으로써, 제 2 반응 장치 (20) 로의 보충 라인 (15b) 에 모노머가 체류하고, 그 자리에서 중합하여 보충 라인 (15b) 을 폐색시키는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본 실시형태와 같이, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가 중합 금지제를 포함하고 있음으로써, 보충 라인 (15b) 및 접속 라인 (15a) 의 합류부로부터 하류측의 부분에 있어서, 경우에 따라 접속 라인 (15a) 중에서 진행할 수 있는 중합을 신속하게 정지시킬 수 있다. 게다가, 전폐 상태에 있어서의 보디 (52) 의 내부 용적이, 전개 상태에 있어서의 보디 (52) 의 내부 용적의 1 ~ 30 % 이므로, 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체가 중합 금지제를 포함하고 있어도, 접속 라인 (15a) 에 공급되는 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체, 나아가서는 거기에 포함되는 중합 금지제의 공급 유량은 얼마 안되어, 중합체 조성물로부터 최종적으로 얻어지는 수지 조성물에 있어서, 중합 금지제에서 기인하는 착색을 효과적으로 저감할 수 있다.

[0194] 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 이 냉각 수단으로서 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 를 구비하는 경우에는, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 배출된 중간 조성물은, 접속 라인 (15a) 을 통해 제 2 반응 장치 (20) 에 공급구 (21a) 로부터 연속적으로 공급될 때까지의 동안, 단독으로, 또는 보충 라인 (15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 공급된 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체와 함께, 재킷 (16) 또는 냉각기 (40) 에 의해 연속적으로 냉각시켜도 된다.

[0195] 또, 본 발명에 필수는 아니지만, 접속 라인 (15a) 에 혼합 수단이 형성되어 있는 경우에는, 접속 라인 (15a) 내를 흐르는 중간 조성물 (또는 중간 조성물과 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 혼합물) 이 균일하게 혼합되어, 온도 분포가 균일하게 되기 쉽고, 또, 중간 조성물 (또는 상기 혼합물) 에 의한 접속 라인 (15a) 의 폐색을 억제할 수 있다.

[0196] · 통과 공정

[0197] 상기 서술한 바와 같이 하여, 제 1 반응 장치 (10) 의 배출구 (11b) 로부터 배출된 중간 조성물과 보충 라인

(15b) 으로부터 인젝션 밸브 (50) 를 통해서 공급된 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체의 혼합물은, 접속 라인 (15a) 으로부터 제 2 반응 장치 (20) 에 공급구 (21a) 로부터 연속적으로 공급된다. 그리고, 이 혼합물은, 제 2 반응 장치 (20) 를 통과하여, 중합체 조성물 (또는 중합 시럽) 로서 제 2 반응 장치 (20) 의 배출구 (21b) 로부터 연속적으로 배출된다.

[0198] 제 2 반응 장치 (20) 는, 접속 라인 (15a) 으로부터의 혼합물을 통과시킬 수 있는 한, 임의의 적절한 방법으로 사용된다. 제 2 반응 장치 (20) 는, 단열 상태로 되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 된다. 통과 공정에 있어서의 혼합물의 온도는, 제 2 반응 장치 (20) 내의 온도로서 이해되고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 120 ~ 180 ℃ 의 범위 이내의 온도일 수 있다. 통과 공정에 있어서의 압력은, 제 2 반응 장치 (20) 내의 압력으로서 이해되고, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 게이지압으로 1.0 ~ 2.0 MPa 정도이며, 중합 공정에 있어서의 압력과 동등해진다. 통과 공정에 필요로 하는 시간은, 제 2 반응 장치 (20) 의 평균 체류 시간으로서 이해되고, 특별히 한정되지 않고, 사용하는 연속 중합 장치 및 그 조작 조건에 따라 임의일 수 있지만, 예를 들어 15 분 ~ 6 시간이다.

[0199] 이상과 같이 하여 제 2 반응 장치 (20) 를 통과한 혼합물이 중합체 조성물로서 배출구 (21b) 로부터 연속적으로 배출된다. 얻어진 중합체 조성물은, 생성한 중합체를 포함하고, 또한, 미반응의 원료 모노머, 미반응의 중합 개시제 및 중합 개시제 분해물, 미반응의 중합 금지제 및 중합 금지제 분해물 등을 포함할 수 있다.

[0200] 중합체 조성물에 있어서의 중합률은, 중간 조성물에 있어서의 중합률과 동일한 정도일 수 있으며, 본 실시형태를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 5 ~ 80 중량% 이다.

[0201] · 탈휘 공정

[0202] 1 단 중합 조작에 있어서의 탈휘 공정은, 상기 서술한 2 단 중합 조작에 있어서의 탈휘 공정과 동일하게 하여 실시될 수 있다.

[0203] 이상과 같이 하여, 1 단 중합 조작에 의해 중합체 조성물이 제조되고, 적절히 펠릿 형태의 수지 조성물이 얻어진다. 1 단 중합 조작에 의해 얻어지는 중합체 조성물 (또는 그것으로부터 얻어지는 수지 조성물) 은, 통상적으로 2 단 중합 조작에 의한 경우보다 낮은 품질을 가지며, 예를 들어, 내열성이나 열 안정성 등의 물성에 있어서 떨어질 수 있다. 따라서, 동일한 연속 중합 장치를 사용하면서, 2 단 중합 조작에 의해 고품질의 중합체 조성물을 얻고, 1 단 중합 조작에 의해 저품질의 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 이와 같이 연속 중합 장치를 2 단 중합 조작과 1 단 중합 조작으로 전환하여 운전해도, 전폐 상태에 있어서 간극 (C) 을 갖는 인젝션 밸브 (50) 를 사용하고 있으므로, 보충 라인이 폐색하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다. 또, 1 단 중합 조작에 있어서, 원료 모노머에 더하여 중합 금지제를 첨가한 경우이더라도, 인젝션 밸브 (50) 를 전폐 상태 (단, 간극 (C) 을 갖는다) 로 하고 있으므로, 중합체 조성물에 포함되는 중합 금지제는 소량이 되고, 따라서, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물에 있어서 중합 금지제에서 기인하는 착색을 효과적으로 저감할 수 있다.

[0204] 또한, 본 실시형태에 있어서는, 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치 모두가 연속 피상 중합을 실시하기 위해서 사용 가능한 연속 피상 중합 장치에 대하여 설명하였다. 그러나, 본 발명의 연속 중합 장치는 이것에 한정되지 않고, 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치의 일방 또는 쌍방이, 연속 용액 중합을 실시하기 위해서 사용 가능한 것이어도 된다. 이러한 양태에 있어서는, 용액 중합을 위해서 용매가 사용되기 때문에, 연속 중합 장치는, 도 1 ~ 4 를 참조하여 상기 서술한 연속 중합 장치와 동일한 구성에 더하여, 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치에 용매를 공급하기 위해서, 용매 탱크 그리고 이것에 부수하는 공급 라인 및 펌프 (공급 수단) 를 추가로 구비한다. 이들 용매 탱크 그리고 이것에 부수하는 공급 라인 및 펌프 (공급 수단) 로는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 종래 이용되고 있는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 용매는, 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치에, 원료 모노머 및/또는 중합 개시제와 혼합한 다음에 공급해도 되고, 혹은, 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치에 직접 공급해도 된다. 상기 소정의 반응 장치에 있어서, 중합 공정은, 중합 반응에 용매가 사용되는 것 이외에는, 도 1 ~ 4 를 참조하여 상기 서술한 중합 공정과 동일하게 실시된다. 용매로는, 용액 중합 반응의 원료 모노머 등에 따라 적절히 설정되는 것으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 메틸이소부틸케톤, 메틸알코올, 에틸알코올, 옥탄, 데칸, 시클로헥산, 데칼린, 아세트산부틸, 아세트산펜틸 등을 들 수 있다. 용액 중합을 실시하는 소정의 반응 장치로의 원료 모노머의 공급 유량 C (kg/h) 와, 그 소정의 반응 장치로의 용매의 공급 유량 D (kg/h) 의 비 C:D 는, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 70:30 ~ 95:5 이며, 바람직하게는 80:20 ~ 90:10 이다.

[0205] 이상, 본 발명의 실시형태를 통해, 본 발명의 연속 중합 장치 및 중합체 조성물의 제조 방법에 대하여 상세히

서술하였다. 본 발명에 의하면, 신규 연속 중합 장치가 제공된다. 이러한 연속 중합 장치를 2 단 중합 조작에 의해 사용하면, 적어도 제 1 반응 장치 및 제 2 반응 장치를 사용하여 중합을 적어도 2 단으로 직렬적으로 실시할 수 있으므로, 제 1 중합 공정과 제 2 중합 공정에서 중합 반응 조건, 구체적으로는 온도, 시간 (평균 체류 시간) 및 중합 개시제 (원료 모노머에 대한 중합 개시제의 비율) 의 양 등을 개별적으로 설정할 수 있다.

제 2 반응 장치에 있어서의 원하는 중합 온도 및 중합률에 따라, 바람직하게는 접속 라인의 냉각 수단을 제어하여, 제 2 반응 장치의 공급구 근방에 있어서의 접속 라인 내의 온도가, 제 1 반응 장치의 온도 검지 수단에 의해 검지되는 제 1 반응 장치 내의 온도보다 낮은 온도가 되도록 함으로써, 최종적으로 얻어지는 수지 조성물에 포함되는 중합체의 신디오택티시티를 제어할 수 있고, 높은 내열성 및 열 안정성을 갖는 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 보다 효율적으로 제조할 수 있다. 또, 이러한 연속 중합 장치를 1 단 중합 조작으로 전환하여 사용할 수도 있고, 이에 따라, 2 단 중합 조작에 의해 얻어지는 중합체 조성물과 품질이 상이한 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

[0206] 또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않고, 각종 개변이 가능하다. 예를 들어, 3 개 이상의 반응 장치를 사용하여, 중합을 3 단 이상으로 직렬적으로 실시해도 된다. 또, 본 발명의 중합체 조성물의 제조 방법은, 바람직하게는 본 발명의 연속 중합 장치를 사용하여 연속적으로 실시되지만, 배치식으로 실시해도 된다.

[0207] 또, 본 발명의 다른 요지에 의하면, 도 2 를 참조하여 상기 서술한 인젝션 밸브 (50) 그 자체가 제공된다. 본 발명의 인젝션 밸브는, 상기 실시형태에 있어서는, 연속 중합 장치의 제 1 반응 장치 (10) 와 제 2 반응 장치 (20) 사이를 접속하는 접속 라인 (15a) 에 형성하여 사용했지만, 이것에 한정되지 않고, 중합 장치의 임의의 적절한 위치에 형성할 수 있다. 도 1, 3 ~ 4 를 참조하여, 인젝션 밸브 (50) 는, 제 1 반응 장치 (10) 및 제 2 반응 장치 (20) 의 적어도 일방에 관여하는 밸브로서 사용 가능하며, 예를 들어, 공급구 (11a 및/또는 21a) 에 형성해도 되고, 존재하는 경우에는 다른 공급구 (11c 및/또는 21c) 에 형성해도 된다. 본 발명의 인젝션 밸브는, 중합을 실시하기 위한 반응 장치, 바람직하게는 연속 중합을 실시하기 위한 반응 장치에 직접 또는 간접으로 적어도 원료 모노머를 포함하는 유체를 공급하기 위해서 사용 가능하다. 그러나, 본 발명의 인젝션 밸브의 용도는, 이러한 용도에 한정되지 않고, 인젝션 밸브가 적용될 수 있는 각종 용도에 폭넓게 이용 가능하다.

[0208] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물은 성형체의 재료로서 적합하게 이용될 수 있으며, 이에 따라 얻어진 성형체는 높은 내열성 및 열 안정성을 갖는다는 이점이 있다. 예를 들어, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물 (보다 상세하게는, 탈휘 후의 수지 조성물) 을, 단독으로, 또는 임의의 적절한 다른 성분과 함께, 사출 성형, 압출 성형 등의 임의의 성형 방법으로 성형하여, 성형체를 얻을 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물은, 사출 성형에 의해 성형체를 얻는 경우에 바람직하게 이용되며, 특히, 2 단 중합 조작에 의해 얻어지는 중합체 조성물은, 실버 스트릭스의 발생을 억제하고, 양호한 성형성으로 성형체를 얻을 수 있다. 특히, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 포함하는 수지 조성물은, 우수한 투명성을 갖고 있기 때문에, 이것을 사출 성형하여 얻어지는 성형체는, 투명성이 높고, 또한, 실버 스트릭스의 발생이 억제되고, 양호한 성형성을 갖기 때문에, 각종 액정 디스플레이의 백라이트 유닛의 부재 등에 사용되는 도광판이나, 테일 램프 커버, 헤드 램프 커버, 바이저 및 미터 패널 등의 차량용 부재로서 바람직하게 이용된다.

[0209] 사출 성형은, 적어도 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물을 용융 상태로 소정 두께의 형 (型) 에 충전 (사출) 하고, 이어서 냉각 후, 성형된 성형체를 탈형함으로써 실시할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물 (보다 상세하게는, 탈휘 후의 수지 조성물) 을 단독으로, 또는 임의의 적절한 다른 성분과 함께, 호퍼로부터 성형기에 투입하고, 스크루를 회전시키면서 후퇴시켜, 성형기의 실린더 내에 수지 조성물을 계량하고, 실린더 내에서 그 수지 조성물을 용융시키고, 용융한 수지 조성물을 압력을 가하면서 형 (예를 들어, 금형) 내에 충전하고, 형이 충분히 식을 때까지 일정 시간 보압 (保壓) 한 후, 형을 열어 성형체를 취출함으로써, 성형체를 제조할 수 있다.

[0210] 따라서, 본 발명의 다른 요지에 의하면, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 중합체 조성물로부터 얻어지는 성형체도 또한 제공된다. 또한, 본 발명의 성형체를 중합체 조성물로부터 제조할 때의 여러 조건 (예를 들어, 사출 성형의 경우, 성형 재료의 용융 온도, 성형 재료를 형에 사출할 때의 형 온도, 수지 조성물을 형에 충전한 후, 보압할 때의 압력 등) 에 대해서는, 적절히 설정하면 되고, 특별히 한정되지 않는다.

[0211] 산업상 이용가능성

[0212] 본 발명은, 메타크릴산에스테르계 폴리머를 포함하는 수지 조성물을 얻는 데에 적합한 중합체 조성물을 제조하는 데에 이용 가능하다.

부호의 설명

[0213]

- 1 : 원료 모노머 탱크 (원료 모노머의 공급원)
- 3 : 중합 개시제 탱크 (중합 개시제 및 경우에 따라 원료 모노머의 공급원)
- 5 : 펌프
- 7 : 펌프
- 9 : 원료 공급 라인
- 10 : 제 1 반응 장치
- 11a : 공급구
- 11b : 배출구
- 11c : 다른 공급구
- 13 : 재킷 (온도 조절 수단)
- 14 : 교반기
- 15a : 접속 라인
- 15b : 보충 라인
- 16 : 재킷 (냉각 수단)
- 17a : 2 단 중합용 원료 모노머 탱크 (새로운 원료 모노머 및 중합 개시제의 공급원)
- 17b : 1 단 중합용 원료 모노머 탱크 (새로운 원료 모노머 및 중합 금지제의 공급원)
- 19a, 19b : 펌프
- 20 : 제 2 반응 장치
- 21a : 공급구
- 21b : 배출구
- 21c : 다른 공급구
- 23 : 재킷 (온도 조절 수단)
- 24 : 교반기
- 25 : 배출 라인
- 31 : 예열기
- 33 : 탈휘 압출기
- 35 : 취출 라인
- 37 : 회수 탱크
- 40 : 냉각기 (냉각 수단)
- 50 : 인젝션 밸브
- 51 : 플러그
- 52 : 보디
- 53 : 샤프트
- 54 : 도입구

55 : 유출구

56 : 시일부

57 : 내부 공간

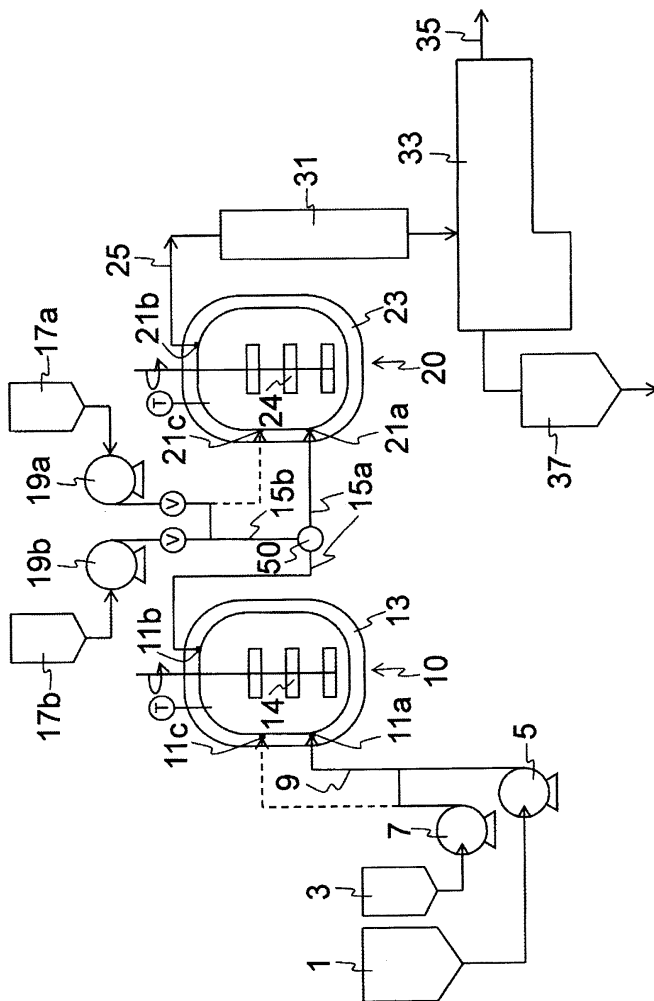
T : 온도 센서 (온도 감지 수단)

V : 밸브

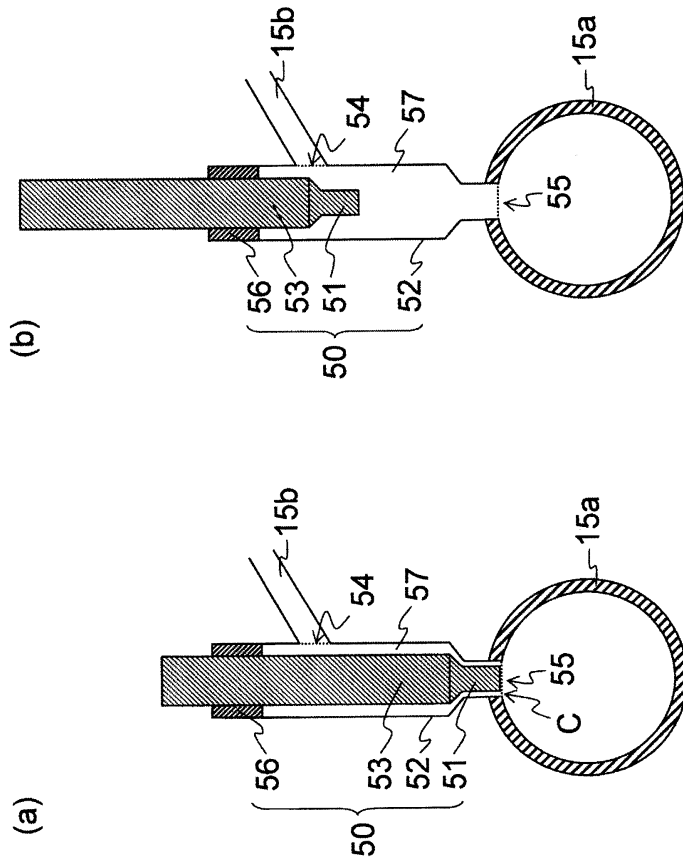
C : 간극

도면

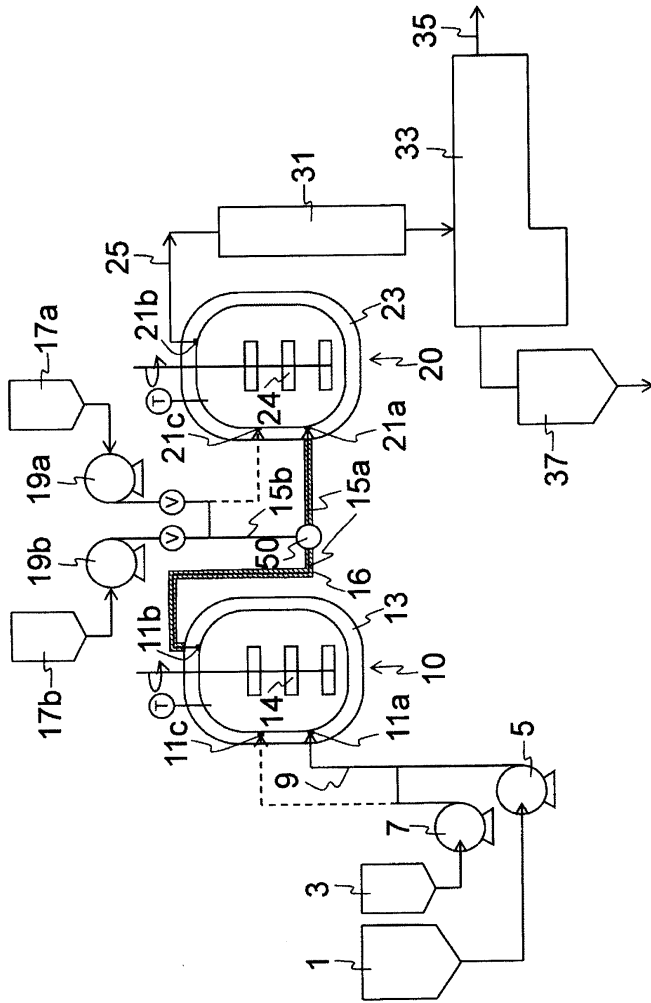
도면1



도면2



도면3



도면4

