



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201446810 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：103102769

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/00 (2006.01)

C08F2/02 (2006.01)

C08F2/38 (2006.01)

C08F2/40 (2006.01)

C08F2/01 (2006.01)

C08F20/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/31 日本

2013-017323

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：隅田將一 SUMIDA, MASAKAZU (JP)；山崎和広 YAMAZAKI, KAZUHIRO (JP)；
西谷晃 NISHITANI, AKIRA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：4 共 76 頁

(54)名稱

連續聚合裝置、聚合物組成物之製造方法及噴射閥

(57)摘要

在連續聚合裝置中，使用至少第一及第二反應裝置(10、20)。各反應裝置(10、20)具有供料口(11a、21a)與提取口(11b、21b)，第一反應裝置(10)之供料口(11a)連接於原料單體及聚合起始劑之供料源(1、3)，該提取口(11b)為藉由連接管路(15a)而連接於第二反應裝置(20)之供料口(21a)。連接管路(15a)為以匯流部，透過補充管路(15b)與噴射閥(50)而匯流。噴射閥(50)在全閉狀態下，具有能使至少包含原料單體之流體從補充管路(15b)流通至連接管路(15a)之間隙



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201446810 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：103102769

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/00 (2006.01)

C08F2/02 (2006.01)

C08F2/38 (2006.01)

C08F2/40 (2006.01)

C08F2/01 (2006.01)

C08F20/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/31 日本

2013-017323

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(JP)

日本

(72)發明人：隅田將一 SUMIDA, MASAKAZU (JP)；山崎和広 YAMAZAKI, KAZUHIRO (JP)；
西谷晃 NISHITANI, AKIRA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：4 共 76 頁

(54)名稱

連續聚合裝置、聚合物組成物之製造方法及噴射閥

(57)摘要

在連續聚合裝置中，使用至少第一及第二反應裝置(10、20)。各反應裝置(10、20)具有供料口(11a、21a)與提取口(11b、21b)，第一反應裝置(10)之供料口(11a)連接於原料單體及聚合起始劑之供料源(1、3)，該提取口(11b)為藉由連接管路(15a)而連接於第二反應裝置(20)之供料口(21a)。連接管路(15a)為以匯流部，透過補充管路(15b)與噴射閥(50)而匯流。噴射閥(50)在全閉狀態下，具有能使至少包含原料單體之流體從補充管路(15b)流通至連接管路(15a)之間隙

發明摘要

※申請案號：103102769

C08F2/00(2006.01)
C08F2/02(2006.01)
C08F2/38(2006.01)
C08F2/40(2006.01)
C08F2/01(2006.01)
C08F20/10(2006.01)

※申請日：103 年 01 月 24 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

連續聚合裝置、聚合物組成物之製造方法及噴射閥

【中文】

在連續聚合裝置中，使用至少第一及第二反應裝置(10、20)。各反應裝置(10、20)具有供料口(11a、21a)與提取口(11b、21b)，第一反應裝置(10)之供料口(11a)連接於原料單體及聚合起始劑之供料源(1、3)，該提取口(11b)為藉由連接管路(15a)而連接於第二反應裝置(20)之供料口(21a)。連接管路(15a)為以匯流部，透過補充管路(15b)與噴射閥(50)而匯流。噴射閥(50)在全閉狀態下，具有能使至少包含原料單體之流體從補充管路(15b)流通至連接管路(15a)之間隙

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

連續聚合裝置、聚合物組成物之製造方法及噴射閥

【技術領域】

[0001] 本發明為關於連續聚合裝置，即用來實施連續性聚合之裝置。又，本發明亦關於使用如此般連續聚合裝置所實施的聚合物組成物之製造方法。更，本發明亦關於噴射閥。

【先前技術】

[0002] 甲基丙烯酸酯系聚合物等的樹脂組成物，其係藉由將原料單體及聚合起始劑等連續地供料至反應裝置使聚合的連續聚合，由所製造的聚合物組成物而得到。作為如此般的連續聚合法，已知有使用溶劑(或分散媒，以下亦同)來進行連續聚合的連續溶液聚合法、或不使用溶劑來進行連續聚合的連續塊狀聚合法。

[0003] 在聚合物組成物之製造方法中為了實施連續聚合，已知有將 2 個反應裝置串聯連接使用的連續聚合裝置。專利文獻 1 中提案著一種製造方法，其係在前段的反應裝置進行大部份的聚合，在後段的反應裝置使聚合結束並同時除去聚合起始劑等，其中記載著將共聚單體的追加部份及因應所需的鏈轉移劑的追加部份通過延遲追加管路

而供料至後段的反應裝置。專利文獻 2 中提案著一種製造方法，其係在前段的反應裝置進行某程度的聚合，在後段的反應裝置添加溶劑並進行聚合，其中記載著依所須將追加的可共聚合的乙烯基化合物或鏈轉移劑，從追加原料用管路供料至後段的反應裝置。專利文獻 3 中提案著一種製造方法，其係將反應裝置設為兩段式，相對於聚合起始劑之半衰期，使在此等反應裝置中的平均滯留時間設定於指定範圍內，其中記載著可將原料組成物中的單體混合物供料至前段的反應裝置，亦可將其一部份側進料(side feed)至後段的反應裝置。尚，此等專利文獻 1~3 皆為關於連續溶液聚合法之發明。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1]日本特開平 01-172401 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 05-331212 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2004-211105 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0005] 近年，甲基丙烯酸酯系聚合物等的樹脂組成物之用途進一步擴大，對於聚合物組成物所要求之品質亦依用途而有所不同。有要求高品質的聚合物組成物(例如，耐熱性或熱穩定性等)的物性為優異，雜質混入少的聚

合物組成物)之情形，另一方面亦有要求品質不算高的聚合物組成物。然而，專利文獻 1~3 中所揭示的連續聚合裝置及聚合物組成物之製造方法，不適合於製造如此般品質為相異的聚合物組成物。

[0006] 本發明之目的為提供一新穎連續聚合裝置；及提供一聚合物組成物之製造方法，所述方法可使用如此般的連續聚合裝置而實施，且可製造品質相異的聚合物組成物。又，本發明之目的為提供可利用於如此般的連續聚合裝置的噴射閥。

[解決課題之手段]

[0007] 在將第一及第二反應裝置串聯連接使用的連續聚合裝置中，本發明團隊為針對以進行下述「情形 1」與「情形 2」之切換之運轉來予以檢討，情形 1：以第一及第二反應裝置之雙方使連續聚合的兩段式來得到聚合物組成物之情形(以下亦稱為兩段式聚合操作)；情形 2：僅以第一反應裝置的單段式連續聚合，將藉此所得到的組成物(中間組成物)，以不在第二反應裝置中聚合而連續通過之情形(以下亦稱為單段式聚合操作)。藉由以第一及第二反應裝置之雙方使連續聚合的兩段式聚合操作時，可製造高品質的聚合物組成物；藉由僅以第一反應裝置使連續聚合的單段式聚合操作時，可製造品質較低的聚合物組成物。如此般的「切換運轉」，專利文獻 1~3 中並未有考量。使用專利文獻 1~3 中所揭示的連續聚合裝置，為了

從兩段式聚合操作切換成單段式聚合操作時，認為要停止對於第二反應裝置的原料單體等之供料。但，在停止對於第二反應裝置之原料單體等之供料之期間，原料單體會滯留於往第二反應裝置之原料單體等之供料管路(補充管路)中，當場會聚合而引起供料管路之堵塞，即使欲再次切換成為兩段式聚合操作，由於供料管路之堵塞，而無法將原料單體等供料至第二反應裝置。又，為了從兩段式聚合操作切換成單段式聚合操作，亦認為能以不停止對於第二反應裝置之原料單體等之供料，而將除了原料單體以外的聚合抑制劑供料至第二反應裝置。然而，此情況時，從第一反應裝置供料至第二反應裝置的組成物(中間組成物)中會被添加大量的聚合抑制劑，藉由從第二反應裝置所提取的聚合物組成物，在最終所得的樹脂組成物會產生所謂著色之問題。

本發明團隊為對於一新穎連續聚合裝置，其係適合藉由切換運轉來製造品質相異的聚合物組成物之裝置經獨自深入研究之結果，遂而完成本發明。

[0008] 本發明為提供以下的[1]~[28]之發明。

[1].一種連續聚合裝置，其係至少包含第一及第二反應裝置，

各反應裝置具有供料口與提取口，

第一反應裝置之供料口連接於原料單體及聚合起始劑之供料源，

第一反應裝置之提取口為藉由連接管路而連接於第二

反應裝置之供料口，

連接管路以位於從第一反應裝置之提取口至第二反應裝置之供料口為止之間的匯流部，透過補充管路與噴射閥而匯流，

噴射閥在全閉狀態下，具有能使至少包含原料單體之流體從補充管路流通至連接管路之間隙。

[2].如前述[1]之連續聚合裝置，其中，噴射閥包含：插塞；具有收納插塞之空間的閥體；在該空間內支撐及操作插塞的軸，

前述間隙在全閉狀態下係形成於閥體之內壁面與插塞之表面之間。

[3].如前述[1]或[2]之連續聚合裝置，其中，噴射閥之全閉狀態的閥體內部容積為全開狀態的閥體內部容積的 1~30%。

[4].如前述[1]~[3]中任一項之連續聚合裝置，其中，補充管路係以可切換成原料單體及聚合起始劑之供料源、與原料單體及聚合抑制劑之供料源而連接著。

[5].如前述[1]~[4]中任一項之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置為槽型反應裝置，各反應裝置之提取口為位於各反應裝置之頂部。

[6].如前述[1]~[5]中任一項之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置為完全混合型反應裝置。

[7].如前述[1]~[6]中任一項之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置進而具有分別檢測各反應裝置內之溫度的

溫度檢測手段。

[8].如前述[1]~[7]中任一項之連續聚合裝置，其中，連接管路具備冷卻手段。

[9].如前述[1]~[8]中任一項之連續聚合裝置，其中，連接管路具備混合手段。

[10].如前述[1]~[9]中任一項之連續聚合裝置，其中，設置於第二反應裝置的其他供料口為連接於新聚合起始劑之供料源。

[11].如前述[1]~[10]中任一項之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置皆使用於用來實施連續塊狀聚合。

[12].一種聚合物組成物之製造方法，其係使用前述[1]~[11]中任一項之連續聚合裝置並包含下述步驟，

第一聚合步驟：從原料單體及聚合起始劑之供料源起，經第一反應裝置之供料口而連續將原料單體及聚合起始劑供料至前述第一反應裝置，使在第一反應裝置中進行連續聚合，將因此得到的中間組成物經第一反應裝置之提取口而連續提取；

原料單體供料步驟：該中間組成物在從第一反應裝置之提取口通過連接管路至第二反應裝置之供料口為止之間，將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥而從補充管路供料至中間組成物；

第二聚合步驟：將從前述第一反應裝置之提取口所提取的中間組成物、與透過噴射閥而從補充管路所供料的流體之混合物，經第二反應裝置之供料口而連續供料至前述

第二反應裝置，使在第二反應裝置中進而進行連續聚合，將因此得到的聚合物組成物經第二反應裝置之提取口而連續提取。

[13].如前述[12]之聚合物組成物之製造方法，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合起始劑。

[14].如前述[12]或[13]之聚合物組成物之製造方法，其中，前述中間組成物在從第一反應裝置之提取口通過連接管路至第二反應裝置之供料口為止之間，至少進而包含藉由連接管路之冷卻手段來將該中間組成物連續冷卻的中間冷卻步驟。

[15].如前述[12]~[14]中任一項之聚合物組成物之製造方法，其中，第二反應裝置之供料口的前述混合物之溫度較第一反應裝置之提取口的中間組成物之溫度低 5~80°C。

[16].一種聚合物組成物之製造方法，其係使用前述[1]~[11]中任一項之連續聚合裝置並包含下述步驟，

聚合步驟：從原料單體及聚合起始劑之供料源起，經第一反應裝置之供料口而連續將原料單體及聚合起始劑供料至前述第一反應裝置，使在第一反應裝置中進行連續聚合，將因此得到的中間組成物經第一反應裝置之提取口而連續提取；

原料單體供料步驟：該中間組成物在從第一反應裝置之提取口通過連接管路至第二反應裝置之供料口為止之間，將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥而從補充管路供料至中間組成物；

通過步驟：將從前述第一反應裝置之提取口所提取的中間組成物、與透過噴射閥而從補充管路所供料的流體之混合物，經第二反應裝置之供料口而連續供料至前述第二反應裝置，使通過第二反應裝置而作為聚合物組成物經第二反應裝置之提取口而連續提取。

[17].如前述[16]之聚合物組成物之製造方法，其中，在原料單體供料步驟中，噴射閥係以全閉狀態使用。

[18].如前述[16]或[17]之聚合物組成物之製造方法，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合抑制劑。

[19].如前述[12]~[18]中任一項之聚合物組成物之製造方法，其中，藉由第一反應裝置之溫度檢測手段所檢測的第一反應裝置內之溫度、及藉由第二反應裝置之溫度檢測手段所檢測的第二反應裝置內之溫度皆為 120~180°C 之範圍以內。

[20].一種由聚合物組成物所得到的成形體，該聚合物組成物係藉由前述[12]~[19]中任一項之製造方法所得到。

[21].一種噴射閥，其係包含：插塞；具有收納插塞之空間的閥體；在該空間內支撐及操作插塞的軸，

噴射閥之全閉狀態下，在閥體之內壁面與插塞之表面之間形成有間隙。

[22].如前述[21]之噴射閥，其係使用於用來實施聚合的反應裝置。

[23].如前述[22]之噴射閥，其中，前述聚合為連續聚合。

[24].如前述[21]~[23]中任一項之噴射閥，其係使用於將

至少包含原料單體之流體供料至用來實施聚合的反應裝置。

[25].如前述[24]之噴射閥，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合起始劑。

[26].如前述[24]之噴射閥，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合抑制劑。

[27].一種聚合裝置，其係具備前述[21]～[26]中任一項之噴射閥。

[28].一種聚合物組成物之製造方法，其係使用前述[27]之聚合裝置。

[發明的效果]

[0009] 藉由本發明可提供一新穎連續聚合裝置。更詳細而言，本發明之連續聚合裝置為適合於以進行兩段式聚合操作與單段式聚合操作之切換之運轉，藉此，可有效地防止補充管路之堵塞或由聚合物組成物所得到的樹脂組成物之著色，同時可製造品質相異的聚合物組成物。又，藉由本發明，亦可提供一聚合物組成物之製造方法，其係可使用如此般的連續聚合裝置而實施，且可製造品質相異的聚合物組成物的聚合物組成物之製造方法。更，藉由本發明，亦可再提供一噴射閥，其係可利用於如此般的連續聚合裝置(但，不限於如此般的用途)。

【圖式簡單說明】

[0010]

[圖 1]表示本發明之一實施形態中的連續聚合裝置之概略圖。

[圖 2]表示本發明之一實施形態中的連續聚合裝置的噴射閥及其附近的概略剖面圖，(a)示為噴射閥為全閉狀態之情形；(b)示為噴射閥為全開狀態之情形。

[圖 3]在圖 1 的實施形態中，表示將夾套設置於連接管路的連續聚合裝置之例之概略圖。

[圖 4]在圖 1 的實施形態中，表示將冷卻器設置於連接管路的連續聚合裝置之例之概略圖。

【實施方式】

[實施發明之的最佳形態]

[0011] 本發明之連續聚合裝置係至少包含 2 個反應裝置，在各反應裝置中可實施連續聚合，例如連續塊狀聚合及連續溶液聚合之任一者。本發明之連續聚合裝置，在全數的反應裝置中若為實施連續塊狀聚合時係理解作為連續塊狀聚合裝置；在全數的反應裝置中若實施連續溶液聚合時係理解作為連續溶液聚合裝置。但，不限定於此等，本發明之連續聚合裝置亦可為某反應裝置(例如，前段的至少 1 個反應裝置)為實施連續塊狀聚合，而某反應裝置(例如，更後段的至少 1 個反應裝置)為實施連續溶液聚合者。

[0012] 以下對於本發明之一實施形態，一邊參考圖 1

～ 4 一邊詳細說明。

[0013] 本實施形態的連續聚合裝置至少包含第一反應裝置 10 及第二反應裝置 20。此等反應裝置 10 及 20，只要能實施連續塊狀聚合及連續溶液聚合等連續聚合者即可，未特別特限定，較佳使用用來實施連續塊狀聚合。反應裝置 10 及 20，可例如為槽型反應裝置或管型反應裝置，較佳為(連續)槽型反應裝置。又，反應裝置 10 及 20，較佳為完全混合型反應裝置。又較佳為反應裝置 10 及 20 皆為完全混合型(連續)槽型反應裝置，更佳為使用用來實施連續塊狀聚合。以下，關於本發明之實施形態，以對於作為反應裝置 10 及 20 為使用完全混合型(連續)槽型反應裝置之情形進行說明，但在本發明所使用的反應裝置並不限定於此等。

[0014] 更具體而言，第一反應裝置 10 為具有供料口 11a 與提取口 11b，較佳進而具有作為用來調節反應裝置之外壁面溫度之溫度調節手段的夾套 13，與用來攪拌內容物的攪拌機 14。相同地，第二反應裝置 20 為具有供料口 21a 與提取口 21b，較佳進而具有作為用來調節反應裝置之外壁面溫度之溫度調節手段的夾套 23(其係包圍反應裝置之外壁面)，與用來攪拌內容物的攪拌機 24。提取口 11b 及 21b，在本實施形態中係以位置於各反應裝置之頂部之方式設置，但不限定於此。

另一方面，雖供料口 11a 及 21a 不為限定本實施形態者，但一般可設置於各反應裝置的下方的適當位置。更，

此等反應裝置 10 及 20，可分別具備作為檢測各反應裝置內之溫度之溫度檢測手段的溫度感應器 T。

[0015] 第一反應裝置 10 及第二反應裝置 20 之容積，可互為相同或相異。藉由使第一反應裝置 10 之容積與第二反應裝置 20 之容積相異，可使在第一反應裝置 10 與第二反應裝置 20 之平均滯留時間有效地相異。

[0016] 攪拌機 14 及 24 係用來使反應裝置內以實質上成為完全混合狀態者。此等攪拌機，可具備任意適當的攪拌翼，可具備例如：MIG 翼、Max blended wing(註冊商標，住友重機械工業(股)製)、槳翼、雙螺旋帶翼、Full zone wing(註冊商標，(股)Kobelco Eco-Solutions 製)等。為了增加在反應裝置內的攪拌效果，以在反應裝置內安裝擋板為宜。但，本實施形態並不限定於此，較佳只要能使反應裝置內實質上成為完全混合狀態，亦可具有任意適當的構成來取代攪拌機 14 及 24。

[0017] 反應裝置 10 及 20，通常以攪拌效率越高者越佳，但就所謂不因攪拌操作而使反應裝置增加多餘熱量之觀點而言，以攪拌動力不為過大者為宜。攪拌動力未特別限定，較佳為 $0.5 \sim 30 \text{ kW/m}^3$ ，更佳為 $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$ ，又更佳為 $1 \sim 15 \text{ kW/m}^3$ 。當反應系之黏度越高時(或反應系內聚合物之含有率越高時)，攪拌動力較佳設為越大。

[0018] 如圖所示般，第一反應裝置 10 之供料口 11a，係分別透過泵浦 5 及 7 並通過原料供料管路 9 而連接於原料單體罐(原料單體之供料源)1 及聚合起始劑罐(聚

合起始劑及視情況的原料單體之供料源)3。在本實施形態中，原料單體及聚合起始劑之供料源為原料單體罐 1 及聚合起始劑罐 3，原料單體及聚合起始劑之供料源之數量、及原料單體及聚合起始劑之樣態(例如混合物時，即該組成)等，只要能將原料單體及聚合起始劑適當地供料至第一反應裝置 10 即可未特別限定。雖然對於本實施形態而言非為必須，但第一反應裝置 10 亦可設置其他供料口 11c，而此供料口 11c，例如圖 1 中以虛線所示般，透過泵浦 7 而連接於聚合起始劑罐 3。第一反應裝置 10 之提取口 11b，係通過連接管路 15a 而連接於第二反應裝置 20 之供料口 21a。第二反應裝置 20 之提取口 21b 為與提取管路 25 銜接。藉此，第一反應裝置 10 與第二反應裝置 20 為串聯連接。第一反應裝置 10 之提取口 11b 與第二反應裝置 20 之供料口 21a 之間的連接管路 15a 上，較佳為不存在泵浦。

[0019] 連接管路 15a 以位於從第一反應裝置 10 之提取口 11b 至第二反應裝置 20 之供料口 21a 為止之間的匯流部，透過補充管路 15b 與噴射閥 50 而匯流。在本實施形態中，補充管路 15b 為透過泵浦 19a 而連接於兩段式聚合用原料單體罐(新原料單體及聚合起始劑之供料源)17a，且透過泵浦 19b 而連接於單段式聚合用原料單體罐(新原料單體及聚合抑制劑之供料源)17b。是否將從兩段式聚合用原料單體罐 17a 及單段式聚合用原料單體罐 17b 之任一之至少包含原料單體之流體供料至補充管路 15b，可藉由

較補充管路 15b 為更插入於泵浦側的閥 V 來控制，藉此，補充管路 15b 以可切換成原料單體及聚合起始劑之供料源、與原料單體及聚合抑制劑之供料源而連接著。在本實施形態中，由於兩段式聚合用原料單體罐 17a 為除了原料單體以外亦含有聚合起始劑，故可理解作為新聚合起始劑之供料源，但新聚合起始劑之供料源之數量、及聚合起始劑之樣態(例如混合物時，即該組成)等，只要能將新聚合起始劑適當地供料至第二反應裝置 20 即可，未特別限定。第二反應裝置 20 之供料口 21a，如圖 1 中以實線所示般，可透過泵浦 19a 並經噴射閥 50 通過連接管路 15a 而連接於兩段式聚合用原料單體罐 17a，更，第二反應裝置 20 所設置的其他供料口 21c，此供料口 21c 例如圖 1 中以虛線所示般，可透過泵浦 19a 而連接於聚合起始劑罐 17a。然而，本發明並不限定於如此般的實施形態，只要能將至少包含原料單體之流體經噴射閥 50 而從補充管路 15b 供料至補充管路 15a 即可。例如，亦可使用包含原料單體但皆不包含聚合起始劑及聚合抑制劑的(共通的)原料單體罐與附屬於其的泵浦，來取代兩段式聚合用原料單體罐 17a 及單段式聚合用原料單體罐 17b 與附屬於此等的泵浦 19a 及 19b。

[0020] 如圖 2(a)及(b)所示般，噴射閥 50 具備：插塞 51；具有收納插塞 51 之空間的閥體 52；在該空間內支撐及操作插塞 51 的軸 53。軸 53 為連接於驅動部(未示圖)，以在閥體 52 內可一邊支撐插塞 51 並一邊進行操作(圖示

之樣態為上下移動)。閥體 52 中為形成有導入口 54 與流出口 55。導入口 54 與補充管路 15b 為連通，可將至少包含原料單體之流體從補充管路 15b 導入至閥體 52 內。另一方面，流出口 55 與連接管路 15a 為連通，可將導入至閥體 52 中的至少包含原料單體之流體供料至連接管路 15a。例如圖示所示般，閥體 52 為具有錐形部，藉由通過軸 53 來操作插塞 51，插塞 51 可在閥體 52 之流出口 55 附近(如後述般地殘留間隙 C)嵌合。閥體 52 與軸 53 之間，可以密封部 56 而密封。如圖 2(a)所示般，當插塞 51 之先端與連接管路 15a 之內壁面實質上成為一面時，係將噴射閥 50 設為全閉狀態者。如圖 2(b)所示般，當插塞 51 之先端為從流出口 55 位於最遠位置時，係將噴射閥 50 設為全開狀態者。噴射閥 50，如圖 2(a)所示的全閉狀態下，在閥體 52 之內壁面與插塞 51 之表面之間具有間隙 C，通過此間隙 C，可將至少包含原料單體之流體從補充管路 15b 流入連接管路 15a。閥體 52 之內部容積，換言之為能以流體充滿閥體 52 的內部空間 57 之體積，在圖 2(a)所示的全閉狀態與圖 2(b)所示的全開狀態之間為有變化。全閉狀態的閥體 52 之內部容積，只要是全開狀態的閥體 52 之內部容積的例如 1~30%即可，較佳為 1~20%。藉由將全閉狀態的閥體 52 之內部容積設為全開狀態的內部容積的 1%以上，可防止至少包含原料單體之流體之滯留(特別是此流體為包含聚合起始劑之情形)而堵塞間隙 C；藉由設為 30%以下，(即使此流體為包含聚合抑制劑之情形)亦可

有效防止最終所得到的樹脂組成物之著色。

[0021] 泵浦 5、7、19a、19b 未特別限定，較佳為可將來自於各罐 1、3、17a、17b 的流量設定為一定量之泵浦。具體而言，較佳舉例如多聯型往復式泵浦，更佳舉例如二聯型無脈動定量式泵浦、三聯型無脈動定量式泵浦等的無脈動定量式泵浦。藉此，可控制對於第一反應裝置 10 之原料單體及聚合起始劑之供料量(或供料流量，以下亦同)、及對於第二反應裝置 20 之至少包含原料單體之流體(本實施形態為原料單體及聚合起始劑之混合物、或原料單體及聚合抑制劑之混合物)之追加供料量。

[0022] 又，將第一反應裝置 10 之提取口 11b 與第二反應裝置 20 之供料口 21a 連接的連接管路 15a，作為可至少部份冷卻連接管路 15a 的冷卻手段，亦可具備如：包圍連接管路 15a 之外壁面之一部份或全部的夾套 16(圖 3 中以剖面線所示)、或如圖 4 所示般取代連接管路 15a 的一部份的冷卻器 40、或流通冷媒的追蹤配管等(具備夾套的連接管路可理解為雙層管)。藉此，因應第一反應裝置 10 及/或第二反應裝置 20 之溫度等，可使連接管路 15a 之溫度(更詳細而言，連接管路內之溫度)成為更低。如上述般，由於第一反應裝置 10 為具備溫度感應器 T 來作為檢測第一反應裝置 10 內之溫度的溫度檢測手段，故連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40(冷卻手段)，可使第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度，較藉由此溫度感應器 T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度

為低溫之方式來予以控制。在圖 4 中，冷卻器 40 可以任意適當的樣態設置於連接管路 15a，連接管路 15a 之冷卻器 40 以外的管路部份，亦可藉由以保溫材料(未示圖)被覆來進行保溫，亦可併用包圍連接管路 15a 之外壁面的夾套(未示於圖 4)來進行冷卻。如此般的冷卻，較佳於兩段式聚合操作中實施，亦可於單段式聚合操作中實施。

[0023] 又，雖然對於本發明而言非為必須，但就所謂提高連接管路 15a 內之溫度分布之均勻性，又，不因流經連接管路 15a 內的中間組成物(如後述)而可抑制連接管路 15a 之堵塞之點而言，連接管路 15a 較佳為具備混合手段。就所謂提高冷卻效率之點而言，混合手段較佳為具備於連接管路 15a 之冷卻部份。作為混合手段，列舉例如靜態混合機(static mixer)、動態混合機等，之中較佳為靜態混合機。靜態混合機為不需驅動部的混合機，可以任意適當的樣態設置於連接管路 15a。例如，在圖 1 及 2 中，靜態混合機可以插入連接管路 15a 內部的適當位置，亦可將連接管路 15a 之一部份或全部，以形成管路的靜態混合機來取代。在圖 4 中，靜態混合機亦可插入連接管路 15a 的冷卻器 40 以外的管路部份的內部的適當位置，亦可將連接管路 15a 的冷卻器 40 以外的管路部份之一部份或全部，以形成管路的靜態混合機來取代。作為靜態混合機，列舉例如 Sulzer Chemtech Ltd 製的「Sulzer mixer」等，可使用例如 SMX 型、SMI 型、SMV 型、SMF 型、SMX L 型等的 Sulzer mixer。

[0024] 又，在圖 4 之實施樣態中，作為冷卻器 40，亦可設置兼具冷卻手段與混合手段的冷卻器 40。作為兼具冷卻手段與混合手段的冷卻器 40，舉例如具有動態混合機能的冷卻器、具有靜態混合機能的冷卻器。具有動態混合機能的冷卻器方面，列舉例如，可使圓筒冷卻的螺旋式混合器等。具有靜態混合機能的冷卻器方面，列舉例如內附靜態混合機型熱交換器等。作為內附靜態混合機型熱交換器，就導熱面積大且可得到高冷卻能力之點而言，較佳使用 Sulzer Chemtech Ltd 製的 SMR 型 Sulzer mixer。當作為冷卻器 40 為使用內附靜態混合機型熱交換器時，亦可將連接管路 15a 之一部份或全部，以形成管路的內附靜態混合機型熱交換器來取代。

[0025] 參考圖 1，上述各構件為適當連接於後述的控制手段(未示圖)，該動作較佳以能藉由控制手段來控制之方式來整體性構成。藉此，對於夾套(溫度調節手段)13 及 23 所設定的反應裝置之外壁面溫度，與藉由溫度感應器(溫度檢測手段)T 所檢測的反應裝置內之溫度，以對於第一反應裝置 10 及第二反應裝置 20 之分別使成為一致之方式(換言之，即實現在第一反應裝置 10 及第二反應裝置 20 之分別中的絕熱狀態)，可將原料單體及聚合起始劑之對於第一反應裝置 10 之供料量以泵浦 5 及 7 之動作來調整，或可對於夾套 13 及 23 調節所設定的反應裝置之外壁面溫度，更，可將至少包含原料單體之流體(本實施形態為原料單體及聚合起始劑之混合物、或原料單體及聚合抑

制劑之混合物)之對於第二反應裝置 20 之追加供料量以泵浦 19a 及 19b 之動作來調整。又，以兩段式聚合操作來運轉時，較佳以使用第二反應裝置 20 來達成所希望的聚合率之同時，使第二反應裝置 20 之聚合溫度以不成為過高之方式，藉由調整對於被覆連接管路 15a 的夾套(冷卻手段)16 所設定的連接管路 15a 之外壁面溫度，可使第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度成為較藉由溫度感應器(溫度檢測手段)T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度為低溫，在圖 4 中，藉由調整取代連接管路 15a 的一部份的冷卻器 40 之設定溫度，可使第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度成為較藉由溫度感應器(溫度檢測手段)T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度為低溫。連接管路 15a 內之溫度，在第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近及視情況的其他部位中，較佳藉由溫度檢測手段來實際測定連接管路 15a 內之溫度。但，依第一反應裝置 10 之聚合反應條件，因供料的聚合起始劑為全數被消耗等的因素，從提取口 11b 所提取的中間組成物(如後述)的聚合反應，在連接管路 15a 內為不會進行，即，在連接管路 15a 內有不會產生聚合反應熱之情形，故如此般之情形時，可認為第一反應裝置 10 之提取口 11b 附近的連接管路 15a 內之溫度，與藉由溫度感應器(溫度檢測手段)T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度，實質上為相同溫度。又，如此般之情形時，較佳將包覆連接管路 15a 的夾套 16 之溫度或取代連接管路 15a 的

一部份的冷卻器 40 之溫度設定較第一反應裝置 10 內之溫度為低溫，藉此可認為第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度會變得較第一反應裝置 10 內之溫度為低溫。尚，在圖 4 中，當對於連接管路 15a 的冷卻器 40 以外之管路部份設置包圍該周圍的夾套時，藉由併用該夾套，亦可調整連接管路 15a 內之溫度。

[0026] 夾套 13 及 23 為分別對於反應裝置 10 及 20 之略整體進行包覆，藉由從熱媒供料路(未示圖)導入蒸氣、熱水、有機熱媒體等的熱媒，使反應裝置 10 及 20 予以適當加熱或保溫。夾套 13 及 23 之溫度，可藉由所供料的熱媒之溫度或壓力而適當調節。

導入至夾套 13 及 23 內的熱媒，從熱媒排出路(未示圖)而除去。又，夾套 13 及 23 之溫度或壓力係藉由設置於熱媒排出路上的溫度感應器(未示圖)等的感應器來檢測。關於溫度感應器等之感應器之配置部位未特別限定，可例如配置於熱媒供料路上、或夾套 13 及 23 內。作為連接管路 15a 之可具備的冷卻手段的夾套 16，可與此等夾套 13 及 23 為具有相同構成。非為限定本實施形態之內容，但典型而言連接管路 15a 可為雙層管，使內側管的內部空間為中間組成物(如後述)之流路，而在內側之管與外側之管之間的空間，則為熱媒之流路(夾套 16)。

[0027] 在反應裝置 10 及 20 內的聚合反應(關於在反應裝置 20 內的聚合反應為以兩段式聚合操作來運轉之情形，以下亦同)，就所謂使生成的聚合物之品質成為一定

之觀點而言，要求著在分別的反應裝置 10 及 20 內以大約一定的聚合溫度來實行反應。因此，以分別的反應裝置 10 及 20 之內溫可保持大約一定之方式，來將上述溫度調節手段(夾套 13 及 23)控制在已事先設定的一定溫度。

上述溫度調節手段(夾套 13 及 23)之設定溫度會被傳遞至後述的控制手段，以成為用來判斷是否藉由單體供料手段(泵浦 5、19a、19b)、起始劑供料手段(泵浦 7、19a)或停止劑供料手段(泵浦 19b)的供料流量來控制的數據。又，上述溫度調節手段(夾套 13 及 23)之設定溫度，可藉由控制上述熱媒之溫度或壓力來調節。

[0028] 作為控制手段，列舉具備有例如 CPU、ROM、RAM 等的控制部(未示圖)。

控制部的 ROM 為用來儲存控制泵浦 5、7、19a、19b 等的程式之裝置，且控制部的 RAM 係為了執行上述程式而暫時儲存下述數據之裝置：以溫度感應器 T 所檢測的反應裝置 10 及 20 內之溫度數據、或夾套 13 及 23 之設定溫度之數據、及存在時的連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40 之設定溫度之數據。

[0029] 控制部的 CPU 為儲存於上述 RAM 中，基於反應裝置 10 及 20 內之溫度數據、或夾套 13 及 23 之設定溫度之數據，來執行儲存於上述 ROM 的程式，將對於反應裝置 10 及 20 內之原料單體、聚合起始劑及/或聚合抑制劑之供料流量，以藉由單體供料手段(泵浦 5、19a、19b)、起始劑供料手段(泵浦 7、19a)及/或停止劑供料手段

(泵浦 19b)來予以控制。又，對於作為連接管路 15a 之可具備的冷卻手段的夾套 16 或冷卻器 40，控制部的 CPU 為基於儲存於上述 RAM 的反應裝置 10 及 20 內之溫度數據、或連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40 之設定溫度之數據、及實際所測定時的第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近及其他部位的連接管路 15a 內之溫度，來執行儲存於上述 RAM 的程式(可為上述程式之一部份，亦可為與上述程式為其他的程式)，可調節連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40 之設定溫度。

[0030] 以下為表示藉由控制手段(控制部)的控制之一例。

在兩段式聚合操作中，關閉補充管路 15b 與泵浦 19b 之間的閥 V，開起補充管路 15b 與泵浦 19a 之間的閥 V，將噴射閥 50 控制為全開狀態。在單段式聚合操作中，關閉補充管路 15b 與泵浦 19a 之間的閥 V，開起補充管路 15b 與泵浦 19b 之間的閥 V，將噴射閥 50 控制為全閉狀態。

[0031] 在兩段式聚合操作及單段式聚合操作中，當以溫度感應器 T 所檢測的反應裝置 10 內之溫度超過溫度調節手段的夾套 13 之設定溫度時，藉由以上述 CPU 來執行上述 ROM 內的程式，例如，以減少對於反應裝置 10 內的聚合起始劑之供料流量之方式，來控制泵浦 7。在兩段式聚合操作中，藉由泵浦 19a 來將原料單體及聚合起始劑供料至反應裝置 20 以實施聚合之中，當以溫度感應器 T

所檢測的反應裝置 20 內之溫度超過溫度調節手段的夾套 23 之設定溫度時，藉由以上述 CPU 來執行上述 ROM 內的程式，例如，以減少對於反應裝置 20 內的原料單體及聚合起始劑之供料流量之方式，來控制泵浦 19a。藉由執行如此般的控制，可減少在反應裝置 10 及/或 20 內所產生的聚合熱，其結果，可降低反應裝置 10 及/或 20 內之溫度。

[0032] 另一方面，在兩段式聚合操作及單段式聚合操作中，當反應裝置 10 之溫度低於夾套 13 之設定溫度時，藉由以上述 CPU 來執行上述 ROM 內之程式，例如，使對於反應裝置 10 內之聚合起始劑之供料流量增加之方式，來控制泵浦 7。在兩段式聚合操作中，藉由泵浦 19a 來將原料單體及聚合起始劑供料至反應裝置 20，在實施聚合之中，當反應裝置 20 之溫度低於夾套 23 之設定溫度時，藉由以上述 CPU 來執行上述 ROM 內之程式，例如，使對於反應裝置 20 內之原料單體及聚合起始劑之供料流量增加之方式，來控制泵浦 19a。藉由執行如此般的控制，可增加在反應裝置 10 及/或 20 內所產生的聚合熱，其結果，可使反應裝置 10 及/或 20 內之溫度上昇。

[0033] 又，例如，兩段式聚合操作之情形，在反應裝置 10 及 20 之聚合反應中，當控制泵浦 7 及泵浦 19a 之結果，對於反應裝置 10 及 20 內之總供料流量有顯著減少時，不僅以控制泵浦 7 及泵浦 19a 來減少聚合起始劑之供料流量，較佳為同時以控制泵浦 5 來增加原料單體之供料

流量。

[0034] 更，作為其他控制例，舉例如下述之控制。即，在兩段式聚合操作及單段式聚合操作中，當以溫度感應器 T 所檢測的反應裝置 10 內之溫度超過溫度調節手段的夾套 13 之設定溫度時，藉由控制泵浦 5 來增加原料單體之供料流量，使對於反應裝置 10 內之聚合起始劑之供料流量相對地減少。藉由如此般之控制，亦可降低反應裝置 10 內之溫度。

[0035] 原料單體之供料流量與聚合起始劑之供料流量之比，只要因應生成的聚合物之種類、使用的聚合起始劑之種類等予以適當設定即可。

又，關於增加或減少原料單體之供料流量、或聚合起始劑之供料流量之程度，亦為因應生成的聚合物之種類、使用的聚合起始劑之種類等而適當設定者。但，藉由起始劑供料手段而供料至反應裝置 10 及 20 內者，不僅是聚合起始劑單獨，當包含聚合起始劑之原料單體之情形時，聚合起始劑之供料流量必須考量在包含聚合起始劑之原料單體中的聚合起始劑之含有比例，而予以控制。

[0036] 更，作為其他控制例，對於作為連接管路 15a 之可具備的冷卻手段的夾套 16 或冷卻器 40，舉例下述之控制。在兩段式聚合操作中，當第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度為以溫度感應器 T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度以上之溫度時，藉由以上述 CPU 來執行上述 ROM 內之程式，以第二反應裝置

20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度較第一反應裝置 10 內之溫度為低溫，較佳成為低 5~80℃ 之溫度之方式，將連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40 之設定溫度調節成更低溫之方式，來控制夾套 16 或冷卻器 40 之關連機器(未示圖)。連接管路 15a 之夾套 16 之設定溫度未特別限定，但一般為藉由控制流通於夾套 16 的熱媒之流量及/或溫度，可予以調節。連接管路 15a 之冷卻器 40 之設定溫度未特別限定，當作為冷卻器 40 為使用內附靜態混合機型熱交換器之情形時，一般為藉由控制流通於內附靜態混合機型熱交換器的熱媒之流量及/或溫度，可予以調節。

[0037] 作為較佳控制例，可進行下述所示之控制。在兩段式聚合操作中，當以第二反應裝置 20 之溫度感應器 T 所檢測的第二反應裝置 20 內之溫度為高於以第一反應裝置 10 之溫度感應器 T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度時，藉由以上述 CPU 來執行上述 ROM 內之程式，以第二反應裝置 20 之供料口 21a 附近的連接管路 15a 內之溫度較第一反應裝置 10 內之溫度為低溫，較佳成為低 5~80℃ 之溫度之方式，適當地調節連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40(及併用冷卻器 40 與夾套時為該夾套)之設定溫度，以如上述般之控制，或亦可以調整對於反應裝置 10 及/或反應裝置 20 之供料流量之方式，來控制泵浦 5、7、19a，藉此，可縮小第一反應裝置 10 內之溫度與第二反應裝置 20 內之溫度之差。又，在第二反應裝置 20 中產

生聚合熱之情形時，以調節連接管路 15a 之夾套 16 或冷卻器 40(及併用冷卻器 40 與夾套時為該夾套)之設定溫度為有效。

[0038] 又，雖然對於本實施形態而言非為必須，但在提取管路 25 之下游可配置預熱器 31 及去揮發型擠出機 33。預熱器 31 及去揮發型擠出機 33 之間，可設置壓力調整閥(未示圖)。去揮發後的擠出物為經排出管路 35 而排出。

[0039] 預熱器 31，只要能加熱黏性流體，可使用任意適當的加熱器。去揮發型擠出機 33，可使用螺旋式的單軸或多軸去揮發型擠出機。

[0040] 更，亦可存在回收罐 37，其係儲藏從以去揮發型擠出機 33 分離的揮發性成分(主要為包含未反應的原料單體)所分離回收的原料單體。

[0041] 接著，對於使用如此般裝置所實施的聚合物組成物之製造方法進行說明。本實施形態的聚合物組成物之製造方法係使用上述連續聚合裝置，並實現可切換成兩段式聚合操作與單段式聚合操作。作為本實施形態之一例，當連續聚合甲基丙烯酸酯系單體之情形時，換言之對於製造甲基丙烯酸酯系聚合物之情形進行說明，但本發明並不限定於此。

[0042]

• 準備

首先，準備原料單體、聚合起始劑及聚合抑制劑等。

[0043] 作為原料單體，在本實施形態為使用甲基丙烯酸酯系單體。

甲基丙烯酸酯系單體方面，列舉例如：

- 甲基丙烯酸烷基酯(烷基之碳數為 1~4)單獨；或
- 甲基丙烯酸烷基酯(烷基之碳數為 1~4)80 重量%以上、與可與此共聚合的其他乙烯基單體 20 重量%以下之混合物。

作為甲基丙烯酸烷基酯(烷基之碳數為 1~4)，列舉例如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸 t-丁酯、甲基丙烯酸 sec-丁酯、甲基丙烯酸異丁酯等；之中，較佳為甲基丙烯酸甲酯。上述示例的甲基丙烯酸烷基酯，可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

作為可共聚合的乙烯基單體，列舉例如：具有 1 個可自由基聚合的雙鍵的單官能單體、或具有 2 個以上可自由基聚合的雙鍵的多官能單體。具體而言，具有 1 個可自由基聚合的雙鍵的單官能單體方面，列舉例如：甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等的甲基丙烯酸酯類(但，上述甲基丙烯酸烷基酯(烷基之碳數為 1~4)除外)；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等的丙烯酸酯類；丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、伊康酸、馬來酸酐、伊康酸酐等的不飽和羧酸或此等的酸酐；丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸單甘油酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥

基丙酯、甲基丙烯酸單甘油酯等的含羥基之單體；丙烯醯胺、甲基丙烯酸醯胺、丙烯腈、甲基丙烯酸腈、二丙酮丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯等的含氮之單體；烯丙基縮水甘油醚、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯等的含環氧基之單體；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等的苯乙烯系單體。具有 2 個以上可自由基聚合的雙鍵的多官能單體方面，列舉例如：乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯等的乙二醇類的不飽和羧酸二酯；丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、桂皮酸烯丙酯等的不飽和羧酸的烯基酯；鄰苯二甲酸二烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、三烯丙基三聚異氰酸酯、三烯丙基異三聚異氰酸酯等的多元酸的聚烯基酯；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等的多元醇的不飽和羧酸酯；二乙烯基苯。上述示例的可共聚合的乙烯基單體，可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

[0044] 作為聚合起始劑，在本實施形態可使用例如自由基起始劑。

自由基起始劑方面，列舉例如：偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈、偶氮雙環己腈、1,1'-偶氮雙(1-乙醯氧基-1-苯乙烷)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯、4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸等的偶氮化合物；苯甲醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、乙醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、2,4-二氯苯甲醯基過氧化物、異丁基過氧化物、乙醯基環己基磺醯基過氧化物、過氧化新戊酸 t-丁酯、過氧化新癸酸 t-丁酯、過氧化新庚酸 t-丁酯、t-丁基過氧化-2-乙基己酸酯、1,1-

二 (t-丁基過氧化) 環己烷、1,1-二 (t-丁基過氧化) -3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二 (t-己基過氧化) -3,3,5-三甲基環己烷、二異丙基過氧化二碳酸酯、二異丁基過氧化二碳酸酯、二-sec-丁基過氧化二碳酸酯、二正丁基過氧化二碳酸酯、雙(2-乙基己基)過氧化二碳酸酯、雙(4-t-丁基環己基)過氧化二碳酸酯、t-戊基過氧化-2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化-乙基己酸酯、1,1,2-三甲基丙基過氧化-2-乙基己酸酯、t-丁基過氧化異丙基單碳酸酯、t-戊基過氧化異丙基單碳酸酯、t-丁基過氧化-2-乙基己基碳酸酯、t-丁基過氧化烯丙基碳酸酯、t-丁基過氧化異丙基碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化異丙基單碳酸酯、1,1,2-三甲基丙基過氧化異丙基單碳酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化異壬酸酯、1,1,2-三甲基丙基過氧化-異壬酸酯、t-丁基過氧化苯甲酸酯等的有機過氧化物。

此等聚合起始劑可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。

[0045] 聚合起始劑可因應生成的聚合物或使用的原料單體之種類而予以選定。例如，非為特別限定本發明之特徵，將在聚合溫度之聚合起始劑之半衰期設為 τ (秒)，在反應裝置之平均滯留時間設為 θ (秒)，聚合起始劑(自由基起始劑)可使用此 τ/θ (-)為例如 0.1 以下者，較佳為 0.02 以下，更佳為 0.01 以下者。只要是 τ/θ 之值為如此般的數值以下，聚合起始劑可在反應裝置內充分地分解(甚至是產生自由基)，並使聚合反應有效地開始。又，由於聚合

起始劑在第一反應裝置 10 內被充分地分解，故可有效地降低聚合起始劑在連接管路 15a 內分解而開始聚合之情形，此結果，可有效避免當中間組成物在通過連接管路 15a 之間之該黏度之上昇、或因中間組成物而連接管路 15a 被堵塞之情形。

[0046] 聚合起始劑(自由基起始劑)之供料量未特別限定，通常以對於原料單體(最終供料至反應裝置 10 的原料單體)而言為 0.001~1 重量%。在兩段式聚合用原料單體罐 17a 中，當使用原料單體及聚合起始劑之混合物之情形時，可將聚合起始劑分別供料至第一反應裝置 10 與第二反應裝置 20。藉由泵浦 19a，將原料單體與聚合起始劑之混合物，從兩段式聚合用原料單體罐 17a 供料至第二反應裝置 20 時，供料至反應裝置 10 及反應裝置 20 的聚合起始劑之合計供料量，對於最終供料至反應裝置 10 的原料單體與重新供料至反應裝置 20 的原料單體之合計量，只要是成為上述範圍即可。

[0047] 作為聚合抑制劑，在本實施形態可列舉例如：氫醌、2,4-二甲基-6-tert-丁基酚、氫醌單甲基醚等的酚類；吩噻嗪、二苯基胺等的胺類；二丁基二硫胺甲酸銅等的銅鹽；乙酸錳等的錳鹽；硝基化合物；亞硝基化合物等。尚，使用的聚合抑制劑，可因應所製造的聚合物及作為該原料而使用的單體，予以適當選擇。

[0048] 聚合抑制劑之供料量未特別限定，可使包含原料單體的流體(供料至噴射閥 50 的流體)中，以聚合抑

制劑之含有比例成為 0.0002~0.2 重量%之方式來予以設定。藉由將此含有比例設為上述上限值以下，供料至反應裝置 20 的聚合抑制劑之比例不會變得過高，可有效避免最終所得到的樹脂組成物之著色。又，藉由將此供料量設為上述下限值以上，可有效抑制在噴射閥 50 之間隙 C 中原料單體之聚合而將此堵塞之情形。

[0049] 除了上述原料單體、聚合起始劑及聚合抑制劑以外，可任意適當地使用其他成分，例如：鏈轉移劑、或脫模劑、如丁二烯及苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)等般的橡膠狀聚合物、熱穩定劑、紫外線吸收劑。鏈轉移劑係使用於用來調整生成的聚合物之分子量。脫模劑係使用於用來提升由聚合物組成物所得到的樹脂組成物之成形性。熱穩定劑係使用於用來抑制生成的聚合物之熱分解。紫外線吸收劑係使用於用來抑制生成的聚合物之因紫外線所致的劣化。

[0050] 作為鏈轉移劑，可使用單官能及多官能之任意的鏈轉移劑。具體而言，例如，正丙基硫醇、異丙基硫醇、正丁基硫醇、t-丁基硫醇、正己基硫醇、正辛基硫醇、2-乙基己基硫醇、正十二烷基硫醇、t-十二烷基硫醇等的烷基硫醇；苯基硫醇、甲苯硫醇等的芳香族硫醇；伸乙基硫甘醇(ethylene thioglycol)等的碳數 18 以下的硫醇類；乙二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、三新戊四醇、山梨醇等的多元醇類；以硫甘醇酸或 3-巯基丙酸將羥基酯化者，如 1,4-二氫萘、1,4,5,8-四

氫萘、 β -萘品烯、萘品油烯、1,4-環己二烯和硫化氫。此等可以單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0051] 由於鏈轉移劑之供料量為因使用的鏈轉移劑之種類等而有所相異，故未特別限定，例如，使用硫醇類之情形時，對於原料單體(最終供料至反應裝置 10 或 20 的原料單體)較佳為 0.01~3 重量%，更佳為 0.05~1 重量%。

[0052] 作為脫模劑未特別限制，列舉例如：高級脂肪酸酯、高級脂肪族醇、高級脂肪酸、高級脂肪酸醯胺、高級脂肪酸金屬鹽等。尚，脫模劑可僅為 1 種，亦可為 2 種以上。

[0053] 作為高級脂肪酸酯，具體而言列舉例如：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、棕櫚酸甲酯、棕櫚酸乙酯、棕櫚酸丙酯、棕櫚酸丁酯、棕櫚酸辛酯、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、硬脂醇硬脂酸酯(stearyl stearate)、肉豆蔻酸肉豆蔻酯(myristyl myristate)、廿二酸甲酯、廿二酸乙酯、廿二酸丙酯、廿二酸丁酯、廿二酸辛酯等的飽和脂肪酸烷基酯；油酸甲酯、油酸乙酯、油酸丙酯、油酸丁酯、油酸辛酯、亞麻油酸甲酯、亞麻油酸乙酯、亞麻油酸丙酯、亞麻油酸丁酯、亞麻油酸辛酯等的不飽和脂肪酸烷基酯；月桂酸單甘油酯、月桂酸二甘油酯、月桂酸三甘油酯、棕櫚酸單甘油酯、棕櫚酸二甘油酯、棕櫚酸三甘油酯、硬脂酸單甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂

酸三甘油酯、廿二酸單甘油酯、廿二酸二甘油酯、廿二酸三甘油酯等的飽和脂肪酸甘油酯；油酸單甘油酯、油酸二甘油酯、油酸三甘油酯、亞麻油酸單甘油酯、亞麻油酸二甘油酯、亞麻油酸三甘油酯等的不飽和脂肪酸甘油酯。此等之中，又較佳為硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、硬脂酸單甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯等。

[0054] 作為高級脂肪族醇，具體而言列舉例如：月桂醇、棕櫚醇、硬脂醇、異硬脂醇、二十二醇、肉豆蔻醇、十六醇等的飽和脂肪族醇；油醇、蓖麻油醇(ricinolyl alcohol)等的不飽和脂肪族醇。此等之中，又較佳為硬脂醇。

[0055] 作為高級脂肪酸，具體而言列舉例如：己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、二十酸、廿二酸、廿四酸、12-羥基十八酸等的飽和脂肪酸；棕櫚油酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、鯨油酸、芥子酸、蓖麻油酸等的不飽和脂肪酸。

[0056] 作為高級脂肪酸醯胺，具體而言列舉例如：月桂醯胺、棕櫚醯胺、硬脂醯胺、廿二醯胺等的飽和脂肪酸醯胺；油醯胺、亞麻油醯胺、芥子醯胺等的不飽和脂肪酸醯胺；伸乙基雙月桂醯胺、伸乙基雙棕櫚醯胺、伸乙基雙硬脂醯胺、N-油基硬脂醯胺等的醯胺類。此等之中，又較佳為硬脂醯胺或伸乙基雙硬脂醯胺。

[0057] 作為高級脂肪酸金屬鹽，列舉例如：上述高

級脂肪酸的鈉鹽、鉀鹽、鈣鹽、鋇鹽等。

[0058] 脫模劑之使用量，對於得到的聚合物組成物中所含有的聚合物 100 重量份而言，以成為 0.01~1.0 重量份之方式來進行調整為佳，以成為 0.01~0.50 重量份之方式來進行調整為更佳。

[0059] 作為熱穩定劑未特別限制，列舉例如：磷系熱穩定劑、或有機二硫醚化合物等。此等之中，又較佳為有機二硫醚化合物。尚，熱穩定劑可僅為 1 種，亦可為 2 種以上。

[0060] 作為磷系熱穩定劑，列舉例如：參(2,4-二-*t*-丁基苯基)亞磷酸酯、2-[[2,4,8,10-肆(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷環庚烷-6-基]氧基]-*N,N*-雙[2-[[2,4,8,10-肆(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷環庚烷-6-基]氧基]-乙基]乙胺、二苯基十三基亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、2,2-仲甲基雙(4,6-二-*tert*-丁基苯基)辛基亞磷酸酯、雙(2,6-二-*tert*-丁基-4-甲基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯等。此等之中，又較佳為 2,2-仲甲基雙(4,6-二-*tert*-丁基苯基)辛基亞磷酸酯。

[0061] 作為有機二硫醚化合物，列舉例如：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-*sec*-丁基二硫醚、二-*tert*-丁基二硫醚、二-*tert*-戊基二硫醚、二環己基二硫醚、二-*tert*-辛基二硫醚、二正十二烷基二硫醚、二-*tert*-十二烷基二硫醚等。此等之中，又較佳為二-*tert*-烷基二硫醚，更佳為二-*tert*-十二烷基二

硫醚。

[0062] 熱穩定劑之使用量，對於得到的聚合物組成物中所含有的聚合物而言，較佳為 1~2000 重量 ppm。為了得到由本發明之聚合物組成物所成的成形體，在成形聚合物組成物(更詳細而言為去揮發後的樹脂組成物)之際，以提高成形效率之目的，係有將成形溫度設定為高之情形，對於如此般之情形以摻合熱穩定劑為有效的。

[0063] 作為紫外線吸收劑之種類，列舉例如：二苯甲酮系紫外線吸收劑、氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、丙二酸酯系紫外線吸收劑、草醯苯胺(oxalanilide)系紫外線吸收劑等。紫外線吸收劑可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。此等之中，又較佳為苯并三唑系紫外線吸收劑、丙二酸酯系紫外線吸收劑、草醯苯胺系紫外線吸收劑。

[0064] 作為二苯甲酮系紫外線吸收劑，列舉例如：2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮、4-十二烷氧基-2-羥基二苯甲酮、4-苯甲氧基-2-羥基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮等。

[0065] 作為氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑，列舉例如：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-乙基己酯等。

[0066] 作為苯并三唑系紫外線吸收劑，列舉例如：2-(2-羥基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(3,5-二-t-丁

基-2-羥基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-t-丁基-2-羥基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、2-(3,5-二-t-戊基-2-羥基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3,5-二-t-丁基-2-羥基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(3,4,5,6-四氫鄰苯二甲醯亞胺基甲基)酚、2-(2-羥基-5-t-辛基苯基)-2H-苯并三唑等。

[0067] 作為丙二酸酯系紫外線吸收劑，通常為使用2-(1-芳基亞烷基)丙二酸酯類，列舉例如：2-(對甲氧基苯亞甲基)丙二酸二甲酯等。

[0068] 作為草醯苯胺系紫外線吸收劑，通常為使用2-烷氧基-2'-烷基草醯苯胺類，列舉例如：2-乙氧基-2'-乙基草醯苯胺等。

[0069] 紫外線吸收劑之使用量，對於得到的聚合物組成物中所含有的聚合物而言，較佳為 5~1000 重量 ppm。

[0070] 以原料單體罐 1 來適當調合如上述之原料單體(1種或2種以上的混合物)(視情況地與鏈轉移劑等的其他成分一起調合)。又，以聚合起始劑罐 3 來適當調合如上述之聚合起始劑與因應所需的原料單體(視情況地與鏈轉移劑等的其他成分一起調合)。聚合起始劑罐 3 中可單獨儲存聚合起始劑，亦可以原料單體與聚合起始劑之混合物(視情況可進而包含鏈轉移劑等的其他成分)之形態來予以儲存。以兩段式聚合用原料單體罐 17a 來適當調合如上述之原料單體及聚合起始劑之混合物(視情況地與鏈轉移

劑等的其他成分一起調合)。兩段式聚合用原料單體罐 17a 只要是儲存至少包含原料單體之流體即可，為了促進在第二反應槽 20 的連續聚合，如此般的流體較佳為包含如本實施形態的原料單體及聚合起始劑。但，若兩段式聚合用原料單體罐 17a 為透過泵浦 19a 而連接於供料口 21c 之情形時，如本實施形態般地，當以原料單體與聚合起始劑之混合物之形態儲存時，由於事先聚合起始劑會與原料單體之一部份混合，(例如，將聚合起始劑以單獨供料至反應裝置 20 之情形般)可解決在反應裝置 20 中聚合反應之局部進行之虞。

[0071]

(兩段式聚合操作)

• 第一聚合步驟

從原料單體及聚合起始劑之供料源之原料單體罐 1 及聚合起始劑罐 3，將原料單體及聚合起始劑經供料口 11a 連續供料至第一反應裝置 10。具體而言，從原料單體罐 1 將原料單體藉由泵浦 5，及從聚合起始劑罐 3 將聚合起始劑(較佳為原料單體與聚合起始劑之混合物，在本說明書亦簡稱為聚合起始劑)藉由泵浦 7，一起通過原料供料管路 9 並經供料口 11a 而連續供料至第一反應裝置 10。又，亦可從聚合起始劑罐 3 將聚合起始劑藉由泵浦 7，如圖 1 中以虛線所示般，經供料口 11c 而供料至第一反應裝置 10。

[0072] 在將聚合起始劑供料至第一反應裝置 10 之

中，當在聚合起始劑罐 3 中調合原料單體與聚合起始劑之混合物並供料之情形時，從原料單體罐 1 之原料單體之供料流量 $A(\text{kg/h})$ ，與從聚合起始劑罐 3 之原料單體與聚合起始劑之混合物(聚合起始劑之含有比例為 0.002~10 重量%)之供料流量 $B(\text{kg/h})$ ，以 $A : B$ 之比成為 80 : 20~98 : 2 之範圍之方式來進行調整為佳。

[0073] 對於第一反應裝置 10 所供料的原料單體及聚合起始劑之溫度未特別限定，但由於會破壞反應裝置內的熱平衡並成為使聚合溫度變動之因素，故於供料至反應裝置 10 之前，以適當藉由加熱/冷卻器(未示圖)來予以調節溫度為佳。

[0074] 如上述般，使供料至第一反應裝置 10 的原料單體及聚合起始劑進行連續聚合，在本實施形態中為進行連續塊狀聚合(換言之為在無溶劑之聚合)。此第一聚合步驟只要是使聚合反應進行到途中即可，經第一反應裝置 10 之提取口 11b 連續提取中間組成物。

[0075] 在第一聚合步驟中，連續聚合可在反應裝置為以反應混合物所充滿，實質上不存在氣相的狀態(以下亦稱為「充滿液體之狀態」)下來予以實施。此特別適合於連續塊狀聚合。藉由此充滿液體之狀態，可事先防止：如反應裝置之內壁面之凝膠之附著並成長之問題、或如因此凝膠之混入至反應混合物而降低最終所得到的聚合物組成物之品質之問題之發生。更，藉由此充滿液體之狀態，可將反應裝置之全容積有效利用作為反應空間，因此可得

到高生產效率。

[0076] 充滿液體之狀態，如本實施形態般地，藉由將第一反應裝置 10 之提取口 11b 設置於反應裝置頂部，可簡便地實現只要對於第一反應裝置 10 進行連續性供料及提取即可。將提取口設置於反應裝置頂部，此係特別適合於連續聚合甲基丙烯酸酯系單體。

[0077] 又，在第一聚合步驟中，連續聚合可在絕熱狀態(實質上無熱從反應裝置之外部進出之狀態)下予以實施。此係特別適合於連續塊狀聚合。藉由此絕熱狀態，可事先防止：如反應裝置之內壁面之凝膠之附著並成長之問題、或如因此凝膠之混入至反應混合物而降低最終所得到的聚合物組成物之品質之問題之發生。更，藉由此絕熱狀態，可使聚合反應穩定化，亦可得到用來抑制反應失控的自我控制性之功效。

[0078] 絕熱狀態可藉由使第一反應裝置 10 之內部之溫度與其外壁面之溫度大致成為相等而實現。具體而言，使用上述控制手段(未示圖)，使對於夾套(溫度調節手段)13 所設定的第一反應裝置 10 之外壁面溫度與藉由溫度感應器(溫度檢測手段)T 所檢測的第一反應裝置 10 內之溫度成為一致之方式，藉由泵浦 5 及 7 之動作來調整原料單體及聚合起始劑之對於第一反應裝置 10 之供料量，而可實現。尚，將反應裝置之外壁面溫度設定較反應裝置內之溫度為過高時，由於多餘的熱會傳遞至反應裝置內，故不佳。反應裝置內與反應裝置外壁面之溫度差，以越小越

佳，具體而言以 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 左右之幅度來進行調整為佳。

[0079] 在第一反應裝置 10 內所產生的聚合熱或攪拌熱，通常在從第一反應裝置 10 提取中間組成物之際而被帶離。中間組成物所帶離的熱量，係由中間組成物之流量、比熱、聚合反應之溫度而決定。

[0080] 在第一聚合步驟中的連續聚合之溫度係理解為第一反應裝置 10 內之溫度(以溫度感應器 T 所檢測)。第一聚合步驟係例如在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍以內之溫度，較佳為 $130\sim 175^{\circ}\text{C}$ 之範圍以內之溫度下來實施。但，應注意的是，反應裝置內之溫度會依據各種條件而改變，直到其達到安定狀態為止。

[0081] 第一聚合步驟中的連續聚合之壓力係理解為第一反應裝置 10 內之壓力。以不使反應裝置內的原料單體產生氣體之方式，此壓力係設為在該反應裝置內之溫度下的原料單體之蒸氣壓以上之壓力，通常以錶壓為 $1.0\sim 2.0\text{MPa}$ 左右。

[0082] 第一聚合步驟中進行連續聚合之時間係理解為在第一反應裝置 10 中之平均滯留時間。在第一反應裝置 10 中之平均滯留時間，可依據中間組成物中的聚合物之生產效率等而設定，且未特別限定，但例如 15 分 \sim 6 小時。在第一反應裝置 10 中之平均滯留時間，可藉由使用泵浦 5 及 7 來調節，以變更對於第一反應裝置 10 之原料單體等之供料量(供料流量)，然而，由於平均滯留時間大部分取決於第一反應裝置 10 之容積，如下述之第一反

應裝置 10 之容積及第二反應裝置 20 之容積應如何設計為重要。

[0083] 如上述，中間組成物係從第一反應裝置 10 之提取口 11b 而被連續提取。所得到的中間組成物包含所生成的聚合物及未反應的原料單體，更，可包含未反應的聚合起始劑、聚合起始劑分解物等。

[0084] 中間組成物之聚合率雖不為限定本實施形態者，但例如 5~80 重量%。尚，中間組成物之聚合率，大約相當於中間組成物中的聚合物含有率。

[0085]

· 原料單體供料步驟

將如上述般所得到的中間組成物從第一反應裝置 10 之提取口 11b 提取後，通過連接管路 15a 並經供料口 21a 而連續供料至第二反應裝置 20。

[0086] 同時，從兩段式聚合用原料單體罐 17a(其係至少包含原料單體之流體之供料源)，將至少包含原料單體之流體連續供料至連接管路 15a。具體而言，從兩段式聚合用原料單體罐 17a，將至少包含原料單體(在本實施形態中為原料單體及聚合起始劑)之流體藉由泵浦 19a，通過補充管路 15b 及噴射閥 50 而連續供料至連接管路 15a，藉此，對於中間組成物添加新原料單體(及在本實施形態中為新聚合起始劑)。此時，參考圖 2(b)，噴射閥 50 係設為上述全開狀態。從兩段式聚合用原料單體罐 17a 供料至連接管路 15a 的至少包含原料單體之流體，該流體之溫度

未特別限定，由於會破壞反應裝置內的熱平衡並成為使聚合溫度變動之因素，故於供料至連接管路 15a 之前，以適當藉由加熱/冷卻器(未示圖)來予以調節溫度為佳。

[0087] 在將至少包含原料單體之流體供料至中間組成物之中，當在聚合起始劑罐 3 及兩段式聚合用原料單體罐 17a 中調合原料單體與聚合起始劑之混合物並供料之情形時，關於從原料單體罐 1 之原料單體之供料流量 $A(\text{kg/h})$ 、從聚合起始劑罐 3 之原料單體與聚合起始劑之混合物(聚合起始劑之含有比例為 0.002~10 重量%)之供料流量 $B_1(\text{kg/h})$ 、與從聚合起始劑罐 17a 之原料單體與聚合起始劑之混合物(聚合起始劑之含有比例為 0.002~10 重量%)之供料流量 $B_2(\text{kg/h})$ ，以 $A : (B_1+B_2)$ 之比成為 80 : 20~98 : 2 之範圍，且 $B_1 : B_2$ 之比成為 10 : 90~90 : 10 之範圍之方式來進行調整為佳。

[0088] 如上述般，中間組成物在從第一反應裝置 10 之提取口 11b 通過連接管路 15a 至第二反應裝置 20 之供料口 21a 為止之間，將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥 50 而從補充管路 15b 供料至中間組成物。

[0089] 雖然對於本發明而言非為必須，但當連接管路 15a 具備作為冷卻手段的夾套 16 或冷卻器 40 之情形時，從第一反應裝置 10 之提取口 11b 所提取的中間組成物，在通過連接管路 15a 並經供料口 21a 而連續供料至第二反應裝置 20 為止之間，可以單獨藉由夾套 16 或冷卻器 40 來連續冷卻，或可與透過噴射閥 50 而從補充管路 15b

所供料的至少包含原料單體之流體一起藉由夾套 16 或冷卻器 40 來連續冷卻。

[0090] 又，雖然對於本發明而言非為必須，但較佳為對連接管路 15a 設置混合手段。藉由設置混合手段，流通於連接管路 15a 內的中間組成物(或中間組成物與至少包含原料單體之流體之混合物)易被均勻混合，且溫度分布易成均勻，又，可抑制因中間組成物(或上述混合物)所致的連接管路 15a 之堵塞。對連接管路 15a 設置混合手段時，可將靜態混合機或動態混合機設置於連接管路 15a，亦可將兼具混合手段及冷卻手段的冷卻器 40 設置於連接管路 15a。

[0091] 冷卻之程度，例如上述較佳控制例般，可依第一反應裝置 10 內之溫度與第二反應裝置 20 內之溫度之差等而異，因應第二反應裝置 20 之所希望的聚合溫度及聚合率來予以調整，具體而言，可使第二反應裝置 20 之供料口 21a 的混合物之溫度較第一反應裝置 10 之提取口 11b 的中間組成物之溫度，以低例如 5~80℃ 之方式來實施。

[0092]

· 第二聚合步驟

第二聚合步驟為在第一聚合步驟之後，以串聯所實施者。

如上述般，將從第一反應裝置 10 之提取口 11b 所提取的中間組成物與透過噴射閥 50 而從補充管路 15b 所供

料的至少包含原料單體之流體之混合物，從連接管路 15a 經供料口 21a 而連續供料至第二反應裝置 20。然後，此混合物為在第二反應裝置 20 進而進行連續聚合，在本實施形態中為進行連續塊狀聚合。此第二聚合步驟係使聚合反應進行至所希望的聚合率為止，並經第二反應裝置 20 之提取口 21b 而連續提取聚合物組成物(或聚合漿液)。

[0093] 以下，以第二聚合步驟與第一聚合步驟之相異處為中心來進行說明，若未有特別說明，即解釋與第一聚合步驟為相同之說明。

[0094] 雖然對於本發明而言非為必須，但從兩段式聚合用原料單體罐 17a 藉由泵浦 19a 所供料的至少包含原料單體之流體(較佳為原料單體與聚合起始劑之混合物)，該流體之一部份亦可經其他供料口 21c 來供料至第二反應裝置 20。從聚合起始劑罐 17a 經其他供料口 21c 來對第二反應裝置 20 所供料的至少包含原料單體之流體，該流體之溫度未特別限定，由於會破壞反應裝置內的熱平衡並成為使聚合溫度變動之因素，故於供料至反應裝置 20 之前，以適當藉由加熱/冷卻器(未示圖)來予以調節溫度為佳。

[0095] 又，雖然對於本發明而言非為必須，但較佳使用作為連接管路 15a 之可具備的冷卻手段的夾套 16 或冷卻器 40，藉由將中間組成物(從第一反應裝置所提取者)、或如此般的中間組成物與至少包含原料單體之流體(從補充管路所供料者)之混合物，在供料至第二反應裝置

之前予以冷卻，即使在第二反應裝置 20 中產生聚合熱，亦可避免在第二反應裝置 20 中產生溫度不均勻狀態並同時進行連續聚合，且可抑制第二反應裝置 20 內之溫度於低，同時達成高聚合率，即，可提高聚合物之生產性，此結果，可效率良好地得到熱穩定性及耐熱性為優異的聚合物組成物。又，使用作為連接管路 15a 之可具備的冷卻手段的夾套 16 或冷卻器 40，藉由調節上述混合物之對於第二反應裝置 20 之供料溫度，以保持該供料溫度為一定，可更穩定地進行第二聚合步驟中的連續聚合。

[0096] 在第二聚合步驟中，連續聚合亦可在充滿液體之狀態下來實施。此特別適合於連續塊狀聚合。藉由此充滿液體之狀態，可事先防止：如反應裝置之內壁面之凝膠之附著並成長之問題、或如因此凝膠之混入至反應混合物而降低最終所得到的聚合物組成物之品質之問題之發生。更，藉由此充滿液體之狀態，可將反應裝置之全容積有效利用作為反應空間，可得到高生產效率。

[0097] 充滿液體之狀態，如本實施形態般地，藉由將第二反應裝置 20 之提取口 21b 設置於反應裝置頂部，可簡便地實現只要對於第二反應裝置 20 進行連續性供料及提取即可。將提取口設置於反應裝置頂部，此係特別適合於連續聚合甲基丙烯酸酯系單體。

[0098] 又，在第二聚合步驟中，連續聚合亦可在絕熱狀態下予以實施。此係特別適合於連續塊狀聚合。藉由此絕熱狀態，可事先防止：如反應裝置之內壁面之凝膠之

附著並成長之問題、或如因此凝膠之混入至反應混合物而降低最終所得到的聚合物組成物之品質之問題之發生。更，藉由此絕熱狀態，可使聚合反應穩定化，亦可得到用來抑制反應失控的自我控制性之功效。

[0099] 絕熱狀態可藉由使第二反應裝置 20 之內部之溫度與其外壁面之溫度大致成為相等而實現。具體而言，使用上述控制手段(未示圖)，使對於夾套(溫度調節手段)23 所設定的第二反應裝置 20 之外壁面溫度與藉由溫度感應器(溫度檢測手段)T 所檢測的第二反應裝置 20 內之溫度成為一致之方式，藉由泵浦 5、7、19a 之動作來調整原料單體及聚合起始劑之對於第二反應裝置 20 之供料量，而可實現。尚，將反應裝置之外壁面溫度設定較反應裝置內之溫度為過高時，由於多餘的熱會傳遞至反應裝置內，故不佳。反應裝置內與反應裝置外壁面之溫度差，以越小越佳，具體而言以 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 左右之幅度來進行調整為佳。

[0100] 在第二反應裝置 20 內所產生的聚合熱或攪拌熱，通常在從第二反應裝置 20 提取聚合物組成物之際而被帶離。聚合物組成物所帶離的熱量，係由聚合物組成物之流量、比熱、聚合反應之溫度而決定。

[0101] 在第二聚合步驟中的連續聚合之溫度係理解為第二反應裝置 20 內之溫度。第二聚合步驟係例如在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍以內之溫度，較佳為 $130\sim 175^{\circ}\text{C}$ 之範圍以內之溫度下來實施。第二聚合步驟之溫度與第一聚合步驟中的連續聚合之溫度差，以設為 10°C 以內為佳。在

第二聚合步驟中，因聚合反應所產生的聚合熱而溫度會上昇，但較佳為藉由進行中間冷卻，可使第二聚合步驟中的溫度與第一聚合步驟中的溫度之溫度差變小，此結果，相較於在第一反應裝置為以低溫聚合，之後再於第二反應裝置以高溫聚合之情形，熱穩定性及耐熱性會提升。

[0102] 第二聚合步驟中的連續聚合之壓力係理解為第二反應裝置 20 內之壓力。此壓力通常以錶壓為 1.0~2.0MPa 左右，亦可與第一聚合步驟中的壓力為相同。

[0103] 第二聚合步驟中進行連續聚合之時間係理解為在第二反應裝置 20 中之平均滯留時間。在第二反應裝置 20 中之平均滯留時間，可依據聚合物組成物中的聚合物之生產效率等而設定，且未特別限定，但例如 15 分~6 小時。在第二反應裝置 20 中之平均滯留時間對在第一反應裝置 10 中之平均滯留時間之比較佳為 $9/1 \sim 1/9$ ，更佳為 $8/2 \sim 2/8$ 。在第二聚合步驟中之平均滯留時間可等於在第一聚合步驟中之平均滯留時間，但較佳為不同。在第二反應裝置 20 中之平均滯留時間，可藉由使用泵浦 5、7、19a 來調節，以變更對於第二反應裝置 20 之原料單體等之供料量(供料流量)，然而，由於平均滯留時間大部分取決於第二反應裝置 20 之容積，如下述之第一反應裝置 10 之容積及第二反應裝置 20 之容積應如何設計為重要。

[0104] 如上述，聚合物組成物係從第二反應裝置 20 之提取口 21b 連續提取。所得到的聚合物組成物包含所產生的聚合物，更，可包含未反應的原料單體、未反應的聚

合起始劑及聚合起始劑分解物等。

[0105] 聚合物組成物之聚合率雖不為限定本實施形態者，但例如 30~90 重量%。尚，聚合物組成物之聚合率，大約相當於聚合物組成物中的聚合物含有率。此聚合率越高時，雖然聚合物之生產性會越高，但中間組成物~聚合物組成物之黏度會變高，必須有大的攪拌動力。又，當聚合率越低時，聚合物之生產性會變低，導致用來回收未反應的原料單體之負荷變大。因此，較佳係設定適當聚合率作為目標或導引。

[0106] 藉由本實施形態的兩段式聚合操作，為使達成所希望的聚合率之同時，可將第二反應裝置 20 之聚合溫度抑制為低之方式，較佳使第二反應裝置之供料口附近的連接管路內之溫度，以低於藉由第一反應裝置之溫度檢測手段所檢測的第一反應裝置內之溫度之方式，來控制連接管路之冷卻手段，藉此可生產性良好地得到熱穩定性及耐熱性為優異的聚合物組成物。

[0107] 一般而言，當聚合溫度越高時，所得到的聚合物的對排性會越低，最終所得到的樹脂組成物之耐熱性有變低之傾向。因此，為了得到耐熱性高的樹脂組成物，較佳以在低溫來使聚合。然而，若僅使用單段式並以低溫下來實施連續聚合時，為了達成所希望的聚合率需要長時間，故需要較大反應裝置，甚至是更大空間以實現較長平均滯留時間，故無效率。又，當平均滯留時間比必須時間長時，二聚物、三聚物等的寡聚物之生成量會變多，從聚

合物組成物所得到的樹脂組成物之耐熱性亦有降低之虞。

[0108] 此外，聚合起始劑之量，可因應聚合溫度、所希望的聚合率及平均滯留時間等的其他條件來設定，當聚合溫度越低時，又，當平均滯留時間越短時，為了達成所希望的聚合率所需的聚合起始劑之量會變多，然而當聚合起始劑之量變多時，聚合物組成物中會殘留大量的由不穩定的不飽和鍵結所成的聚合停止端部(末端聚合物)，故最終所得到的樹脂組成物的熱穩定性有變低之傾向。又，當聚合溫度過高時，聚合物組成物中亦會大量生成起因於聚合起始劑的由不飽和鍵結所成的聚合停止端部(末端聚合物)，最終所得到的樹脂組成物的熱穩定性有變低之傾向。

[0109] 例如，在本實施形態，在第一聚合步驟中以指定範圍之溫度(例如 120~180℃)使連續聚合，之後，在第二聚合步驟中可使用與第一聚合步驟為同等範圍之溫度(例如 120~180℃)使進而連續聚合。具體而言，藉由在第一反應裝置與第二反應裝置之間的連接管路實施冷卻，且將新聚合起始劑添加至第二反應裝置，在縮小第一聚合步驟的連續聚合之溫度與第二聚合步驟的連續聚合之溫度之差後，可進行絕熱聚合。此結果，相較於使用單段式並以低溫下來實施連續聚合之情形，可以小空間而有效地實施，相較於使用單段式並以高溫來實施連續聚合之情形，可得到一聚合物組成物，其係適合於得到高耐熱性且因絕熱聚合的凝膠等雜質為少的樹脂組成物。

[0110] 又，在本實施形態，例如，可使在第一聚合步驟中進行連續聚合的時間與在第二聚合步驟中進行連續聚合的時間為相異。具體而言，藉由使第一反應裝置之容積與第二反應裝置之容積為相異之方式設計，可使第一反應裝置之平均滯留時間與第二反應裝置之平均滯留時間相異。又，藉由將新聚合起始劑與原料單體一起添加至第二反應裝置，亦可使第一反應裝置之平均滯留時間與第二反應裝置之平均滯留時間相異。當平均滯留時間增加時，由於可更減少供料至反應裝置的聚合起始劑之量，故藉由控制第一反應裝置及第二反應裝置中的滯留時間及聚合率來調整樹脂組成物整體的熱穩定性，並可得到聚合物組成物，其係適合於得到熱穩定性為高的樹脂組成物。

[0111] 在第一聚合步驟及第二聚合步驟的聚合反應條件，應該如何分別設定，可依據生成的聚合物、使用的原料單體及聚合起始劑、所希望的耐熱性、熱穩定性及生產效率等而相異。

[0112]

• 去揮發步驟

從第二反應裝置 20 之提取口 21b 提取的聚合物組成物(聚合漿液)，如上述般，除了生成的聚合物以外，可包含未反應的原料單體及聚合起始劑等。如此般的聚合物組成物雖不為限定本實施形態者，但較佳以進行去揮發等來分離回收原料單體。

[0113] 具體而言，將聚合物組成物以通過提取管路

25 而傳送至預熱器 31。以預熱器 31，對聚合物組成物賦予使揮發性成分(主要由未反應的原料單體所成)揮發時所需的熱量之一部分或全部。之後，將聚合物組成物以透過壓力調整閥(未示圖)而傳送至去揮發型擠出機 33，以去揮發型擠出機來將至少部分的揮發性成分除去，並將剩餘的擠出物成形為丸粒狀，從排出管路 35 而排出。藉此，可以丸粒形態來製造包含甲基丙烯酸酯系聚合物的樹脂組成物。

[0114] 作為上述聚合物組成物之傳送方法，以日本特公平 4-48802 號公報中記載之方法為合適。又，作為使用去揮發型擠出機之方法，例如以日本特開平 3-49925 號公報、日本特公昭 51-29914 號公報、日本特公昭 52-17555 號公報、日本特公平 1-53682 號公報、日本特開昭 62-89710 號公報等中記載之方法為合適。

[0115] 又，在以上述去揮發型擠出機來去揮發型擠出聚合物組成物之際或之後，因應所需可將高級醇類、高級脂肪酸酯類等的潤滑劑、紫外線吸收劑、熱穩定劑、著色劑、抗靜電劑等添加於聚合物組成物或擠出物，以使該等包含於樹脂組成物。

[0116] 以去揮發型擠出機 33 所除去的揮發性成分係以未反應的原料單體作為主成分，包含：原本包含在原料單體中之雜質、因應所需而使用的添加劑、在聚合過程中所生成的揮發性副產物、二聚物及三聚物等的寡聚物、聚合起始劑分解物等的雜質等。一般而言，當雜質之量增加

時，由於所得到的樹脂組成物會著色，故不佳。在此，可將以去揮發型擠出機 33 所除去之揮發性成分(以未反應之原料單體作為主成分，並包含如上述之雜質等)通過單體回收塔(未示圖)，以單體回收塔藉由蒸餾或吸附等手段處理，從上述揮發性成分中除去雜質，藉此，可以高純度地回收未反應之原料單體，並可適合作為聚合用原料單體而再利用。例如，在單體回收塔，藉由連續蒸餾，從單體回收塔之塔頂將未反應之原料單體以作為餾出液而高純度地回收，儲存至回收罐 37 後，亦可再傳送至原料單體罐 1 予以再循環，亦可以不儲存至回收罐 37，而傳送至原料單體罐 1 予以再循環。另一方面，以單體回收塔所除去之雜質，可作為廢棄物而廢棄。

[0117] 尚，為了不使回收之原料單體在回收罐 37 或原料單體罐 1 中進行聚合反應，較佳在回收罐 37 或原料單體罐 1 中存在有聚合抑制劑(例如，對於原料單體為以 2~8 重量 ppm 之比例)，此外，更佳為將回收罐 37 或原料單體罐 1 中之氣相部之氧濃度設定為 2~8 體積%。又，若欲長期間保存在回收罐 37 中時，以例如 0~5℃ 之低溫來儲存為佳。

[0118] 如上述般，藉由兩段式聚合操作而製造之聚合物組成物，可適當得到丸粒形態之樹脂組成物。藉由兩段式聚合操作所得之聚合物組成物(或之後所得之樹脂組成物)係具有高品質，例如耐熱性或熱穩定性等物性為優異。

[0119]

(單段式聚合操作)

• 聚合步驟

單段式聚合操作中的聚合步驟，可與上述兩段式聚合操作中的第一聚合步驟以相同方式來實施。此聚合步驟只要能使聚合反應進行至所希望的程度為止即可，經第一反應裝置 10 之提取口 11b 連續地提取中間組成物。雖中間組成物的聚合率不為限定本實施形態者，但例如 5~80 重量%。

[0120]

• 原料單體供料步驟

將如上述般所得到的中間組成物，從第一反應裝置 10 之提取口 11b 提取後，通過連接管路 15a 並經供料口 21a 而連續供料至第二反應裝置 20。

[0121] 同時，從單段式聚合用原料單體罐 17b(其係至少包含原料單體之流體之供料源)，將至少包含原料單體之流體連續供料至連接管路 15a。具體而言，從單段式聚合用原料單體罐 17b，藉由泵浦 19b 而將包含至少原料單體(在本實施形態中為原料單體及聚合抑制劑)的流體，以通過補充管路 15b 及噴射閥 50 而連續供料至連接管路 15a，藉此，將新原料單體(及在本實施形態中為聚合抑制劑)添加於中間組成物。此時，參考圖 2(a)，噴射閥 50 係設為上述全閉狀態，藉由間隙 C 來將至少包含原料單體之流體供料至連接管路 15a。將至少包含原料單體之流體從

單段式聚合用原料單體罐 17b 供料至連接管路 15a，該流體之溫度未特別限定，但由於會成為使聚合溫度變動之因素，故於供料至連接管路 15a 之前，以適當藉由加熱/冷卻器(未示圖)來予以調節溫度為佳。

[0122] 在將至少包含原料單體之流體供料至中間組成物之中，當於聚合起始劑罐 3 中調合原料單體與聚合起始劑之混合物、於單段式聚合用原料單體罐 17a 中調合原料單體與聚合抑制劑之混合物並進行供料時，關於從原料單體罐 1 的原料單體之供料流量 A' (kg/h)、從聚合起始劑罐 3 的原料單體與聚合起始劑之混合物(聚合起始劑之含有比例為 0.002~10 重量%)之供料流量 B_1' (kg/h)、及從聚合起始劑罐 17b 的原料單體與聚合抑制劑之混合物(聚合抑制劑之含有比例為 0.0002~0.2 重量%)之供料流量 B_2' (kg/h)，較佳以 $A' : (B_1' + B_2')$ 之比成為 70 : 30~95 : 5 之範圍，且 $B_1 : B_2$ 成為 30 : 70~95 : 5 之範圍之方式來予以調整。

[0123] 如上述般，中間組成物在從第一反應裝置 10 之提取口 11b 通過連接管路 15a 至第二反應裝置 20 之供料口 21a 為止之間，將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥 50 而從補充管路 15b 供料至中間組成物。

[0124] 如此般地，藉由將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥 50 而從補充管路 15b 供料至中間組成物，可防止單體滯留於往第二反應裝置 20 的補充管路 15b 中並當場聚合而使補充管路 15b 堵塞之情形。更，如本實施

形態般，藉由在至少包含原料單體之流體中含有聚合抑制劑，在較補充管路 15b 及連接管路 15a 之匯流部為更下游側的部份，視情況地可迅速停止可能在連接管路 15a 中所進行的聚合。此外，由於全閉狀態的閥體 52 之內部容積係全開狀態的閥體 52 之內部容積的 1~30%，故即使是至少包含原料單體之流體為含有聚合抑制劑，供料至連接管路 15a 的至少包含原料單體之流體，甚至是含於其中的聚合抑制劑之供料流量為微量，在從聚合物組成物得到的最終樹脂組成物中，可有效降低起因於聚合抑制劑之著色。

[0125] 雖然對於本發明而言非為必須，但當連接管路 15a 具備作為冷卻手段的夾套 16 或冷卻器 40 時，從第一反應裝置 10 之提取口 11b 所提取的中間組成物，在通過連接管路 15a 並經供料口 21a 而連續供料至第二反應裝置 20 為止之間，可以單獨藉由夾套 16 或冷卻器 40 來連續冷卻，或可與透過噴射閥 50 而從補充管路 15b 所供料的至少包含原料單體之流體一起藉由夾套 16 或冷卻器 40 來連續冷卻。

[0126] 又，雖然對於本發明而言非為必須，但當連接管路 15a 為設置有混合手段時，流通於連接管路 15a 內的中間組成物(或中間組成物與至少包含原料單體之流體之混合物)易被均勻混合，且溫度分布易成均勻，又，可抑制因中間組成物(或上述混合物)所致的連接管路 15a 之堵塞。

[0127]

• 通過步驟

如上述般，將從第一反應裝置 10 之提取口 11b 所提取的中間組成物與透過噴射閥 50 而從補充管路 15b 所供料的至少包含原料單體之流體之混合物，從連接管路 15a 經供料口 21a 而連續供料至第二反應裝置 20。然後，此混合物係通過第二反應裝置 20，以作為聚合物組成物(或聚合漿液)並經第二反應裝置 20 之提取口 21b 而被連續提取。

[0128] 第二反應裝置 20，只要能使來自於連接管路 15a 的混合物通過即可，可使用任意適當的方法。第二反應裝置 20，可為絕熱狀態，亦可不為絕熱狀態。通過步驟中的混合物之溫度係理解為第二反應裝置 20 內之溫度未特別限定，但可例如為 120~180℃ 之範圍以內之溫度。通過步驟中的壓力係理解為第二反應裝置 20 內之壓力未特別限定，但通常以錶壓為 1.0~2.0MPa 左右，亦可與聚合步驟中的壓力為相同。通過步驟所需之時間係理解為在第二反應裝置 20 之平均滯留時間未特別限定，但可因應使用的連續聚合裝置及該操作條件而為任意，例如 15 分~6 小時。

[0129] 如上述，通過第二反應裝置 20 的混合物，係作為聚合物組成物而從提取口 21b 連續性提取。所得到的聚合物組成物包含所產生的聚合物，更，可包含未反應的原料單體、未反應的聚合起始劑及聚合起始劑分解物、未反應的聚合抑制劑及聚合抑制劑分解物等。

[0130] 聚合物組成物之聚合率，可與中間組成物之聚合率為同等程度，非為限定本實施形態之內容，但例如 5~80 重量%。

[0131]

• 去揮發步驟

單段式聚合操作中的去揮發步驟，可與上述兩段式聚合操作中的去揮發步驟以相同方式來實施。

[0132] 如上述般，藉由單段式聚合操作所製造的聚合物組成物，可適當得到丸粒形態的樹脂組成物。相較於藉由兩段式聚合操作之情形，藉由單段式聚合操作所得到的聚合物組成物(或之後所得到的樹脂組成物)係通常具有較低的品質，例如，在耐熱性或熱穩定性等物性可能為差。因此，可在使用相同的連續聚合裝置之同時，得到藉由兩段式聚合操作了高品質的聚合物組成物，及得到藉由單段式聚合操作的低品質的聚合物組成物。如此般地，即使是將連續聚合裝置以兩段式聚合操作與單段式聚合操作來之切換之運轉，由於使用在全閉狀態下為具有間隙 C 的噴射閥 50，故可有效防止補充管路之堵塞。又，在單段式聚合操作中，除了原料單體以外，當添加有聚合抑制劑時，由於將噴射閥 50 設為全閉狀態(但，具有間隙 C)，故聚合物組成物中所含有的聚合抑制劑為少量，因此，可有效降低在最終所得到的樹脂組成物中起因於聚合抑制劑之著色。

[0133] 尚，在本實施形態中，由於第一反應裝置及

第二反應裝置皆為實施連續塊狀聚合，故對於可使用的連續塊狀聚合裝置予以說明。但，本發明之連續聚合裝置並不限定於此，亦可為第一反應裝置及第二反應裝置之一方或雙方為可使用於用來實施連續溶液聚合者。在如此般的樣態中，由於溶液聚合之關係而使用溶劑，故連續聚合裝置除了參考圖 1~4 中所述與上述連續聚合裝置為相同構成外，為了使溶劑供料至用來實施溶液聚合的指定反應裝置，可進而具備溶劑罐以及附屬於此的供料管路及泵浦(供料手段)。作為此等溶劑罐以及附屬於此的供料管路及泵浦(供料手段)未特別限定，可使用與以往為相同者。溶劑可在與原料單體及/或聚合起始劑混合之後被供料至用於實施溶液聚合反應之指定反應裝置，或可直接被供料至用於實施溶液聚合反應之指定反應裝置。在上述指定反應裝置中，聚合步驟除了在聚合反應中使用溶劑以外，亦可參考圖 1~4 來實施與上述聚合步驟為相同的步驟。作為溶劑，可因應溶液聚合反應的原料單體等而適當設定，未特別限定，列舉例如：甲苯、二甲苯、乙苯、甲基異丁基酮、甲醇、乙醇、辛烷、癸烷、環己烷、十氫萘、乙酸丁酯、乙酸戊酯等。對實施溶液聚合的指定反應裝置的原料單體之供料流量 $C(\text{kg/h})$ ，與對該指定反應裝置的溶劑之供料流量 $D(\text{kg/h})$ 之 $C : D$ 之比，雖不限定於此，但例如 $70 : 30 \sim 95 : 5$ ，較佳為 $80 : 20 \sim 90 : 10$ 。

[0134] 以上為透過本發明之實施形態來對於本發明之連續聚合裝置及聚合物組成物之製造方法予以詳細說

明。藉由本發明，可提供新穎連續聚合裝置。將如此般的連續聚合裝置藉由兩段式聚合操作來使用，由於可使用至少第一反應裝置及第二反應裝置以至少兩段式串聯來實施聚合，故在第一聚合步驟與第二聚合步驟可分別設定聚合反應條件，具體而言可分別設定溫度、時間(平均滯留時間)及聚合起始劑(對原料單體之聚合起始劑之比例)之量等。因應第二反應裝置中所希望的聚合溫度及聚合率，較佳以控制連接管路之冷卻手段，來使第二反應裝置之供料口附近的連接管路內之溫度成為較藉由第一反應裝置之溫度檢測手段所檢測的第一反應裝置內之溫度為低溫之方式，藉此可控制最終所得到的樹脂組成物中所包含的聚合物之對排性，可更有效率地製造適合於獲得具有高耐熱性及熱穩定性的樹脂組成物之聚合物組成物。又，亦可將如此般的連續聚合裝置切換成單段式聚合操作來使用，藉此，可得到與藉由兩段式聚合操作所得到的聚合物組成物之品質為相異的聚合物組成物。

[0135] 尚，本發明並不限定於上述實施形態，可進行各種改變。例如，亦可使用 3 個以上的反應裝置，以三段以上串聯來實施聚合。又，本發明之聚合物組成物之製造方法，較佳為使用本發明之連續聚合裝置來連續性實施，但亦可以批次式來實施。

[0136] 又，藉由本發明之其他要旨，參考圖 2，可提供上述的噴射閥 50。在上述實施形態中，本發明之噴射閥為設置於連接管路 15a(其係連接連續聚合裝置的第一反

應裝置 10 與第二反應裝置 20 之間的管路)，但不限定於此，可設置於聚合裝置的任意適當位置。參考圖 1、3~4，噴射閥 50 係可使用作為與第一反應裝置 10 及第二反應裝置 20 之至少一方為具有關聯之閥，例如，可設置於供料口 11a 及/或 21a，當存在時，亦可設置於其他供料口 11c 及/或 21c。本發明之噴射閥，其係可使用作為將至少包含原料單體之流體以直接或間接之方式供料至用來實施聚合之反應裝置，較佳為用來實施連續聚合之反應裝置。但，本發明之噴射閥之用途並不限定於如此般之用途，可廣泛利用於噴射閥所能適用的各種用途。

[0137] 藉由本發明之製造方法所得到的聚合物組成物，可適合利用作為成形體之材料，藉此所得到的成形體，具有所謂高耐熱性及熱穩定性之優點。例如，將藉由本發明之製造方法所得到的聚合物組成物(更詳細而言為去揮發後的樹脂組成物)以單獨，或與其他任意適當的成分一起，使用射出成形、擠出成形等的任意成形方法來進行成形，而可得到成形體。藉由本發明之製造方法所得到的聚合物組成物，較佳利用於以射出成形來得到成形體之情形，尤其，藉由兩段式聚合操作所得到的聚合物組成物，可抑制銀色條紋之發生，並可以良好的成形性得到成形體。特別是，由於包含甲基丙烯酸酯系聚合物的樹脂組成物具有優異的透明性，故將此射出成形所得到的成形體之透明性為高，且可抑制銀色條紋之發生，由於具有良好的成形性，故可較佳利用作為各種液晶顯示器的背光模組

的構件等中所使用的導光板、或尾燈蓋、前燈蓋、遮光板、儀表板等的車輛用構件。

[0138] 射出成形可將至少藉由本發明之製造方法所得到的聚合物組成物，於熔融狀態下充填(射出)至指定厚度的模具，接著冷卻之後，將成形的成形體藉由進行脫模而可實施。具體而言，例如，將藉由本發明之製造方法所得到的聚合物組成物(更詳細而言為去揮發後的樹脂組成物)以單獨，或與任意適當的其他成分一起從給料斗投入至成形機，使螺旋式回轉之同時使後退，於成形機之圓筒內測量樹脂組成物，使該樹脂組成物在圓筒內熔融，對熔融的樹脂組成物施以壓力之同時使充填至模具(例如，金屬模具)內，將壓力維持一段時間直到模具充分冷卻，之後藉由打開模具取出成形體，而可製造成形體。

[0139] 因此，藉由本發明之其他要旨，亦可提供由本發明的聚合物組成物(其係藉由本發明之製造方法所得者)所得到的成形體。尚，由聚合物組成物來製造本發明之成形體之際，關於各種條件(例如，射出成形時之成形材料之熔融溫度、將成形材料射出至模具之際之模具溫度、將樹脂組成物充填至模具維持壓力之際之壓力等)，只要予以適當設定即可，未特別限定。

[產業利用性]

[0140] 本發明可用於製造一聚合物組成物，其係適合於得到包含甲基丙烯酸酯系聚合物的樹脂組成物。

【符號說明】

[0141]

- 1：原料單體罐(原料單體之供料源)
- 3：聚合起始劑罐(聚合起始劑及視情況的原料單體之供料源)
- 5：泵浦
- 7：泵浦
- 9：原料供料管路
- 10：第一反應裝置
- 11a：供料口
- 11b：提取口
- 11c：其他供料口
- 13：夾套(溫度調節手段)
- 14：攪拌機
- 15a：連接管路
- 15b：補充管路
- 16：夾套(冷卻手段)
- 17a：兩段式聚合用原料單體罐(新原料單體及聚合起始劑之供料源)
- 17b：單段式聚合用原料單體罐(新原料單體及聚合抑制劑之供料源)
- 19a、19b：泵浦
- 20：第二反應裝置
- 21a：供料口
- 21b：提取口
- 21c：其他供料口

- 23：夾套(溫度調節手段)
- 24：攪拌機
- 25：提取管路
- 31：預熱器
- 33：去揮發型擠出機
- 35：排出管路
- 37：回收罐
- 40：冷卻器(冷卻手段)
- 50：噴射閥
- 51：插塞
- 52：閥體
- 53：軸
- 54：導入口
- 55：流出口
- 56：密封部
- 57：內部空間
- T：溫度感應器(溫度檢測手段)
- V：閥
- C：間隙

申請專利範圍

1.一種連續聚合裝置，其係至少包含第一及第二反應裝置，

各反應裝置具有供料口與提取口，

第一反應裝置之供料口連接於原料單體及聚合起始劑之供料源，

第一反應裝置之提取口為藉由連接管路而連接於第二反應裝置之供料口，

連接管路以位於從第一反應裝置之提取口至第二反應裝置之供料口為止之間的匯流部，透過補充管路與噴射閥而匯流，

噴射閥在全閉狀態下，具有能使至少包含原料單體之流體從補充管路流通至連接管路之間隙。

2.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，噴射閥包含：插塞；具有收納插塞之空間的閥體；在該空間內支撐及操作插塞的軸，

前述間隙在全閉狀態下係形成於閥體之內壁面與插塞之表面之間。

3.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，噴射閥之全閉狀態的閥體內部容積為全開狀態的閥體內部容積的 1~30%。

4.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，補充管路係以可切換成原料單體及聚合起始劑之供料源、與原料單體及聚合抑制劑之供料源而連接著。

5.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置為槽型反應裝置，各反應裝置之提取口為位於各反應裝置之頂部。

6.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置為完全混合型反應裝置。

7.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置進而具有分別檢測各反應裝置內之溫度的溫度檢測手段。

8.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，連接管路具備冷卻手段。

9.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，連接管路具備混合手段。

10.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，設置於第二反應裝置的其他供料口為連接於新聚合起始劑之供料源。

11.如請求項 1 之連續聚合裝置，其中，第一及第二反應裝置皆使用於用來實施連續塊狀聚合。

12.一種聚合物組成物之製造方法，其係使用請求項 1 ~ 11 中任一項之連續聚合裝置並包含下述步驟，

第一聚合步驟：從原料單體及聚合起始劑之供料源起，經第一反應裝置之供料口而連續將原料單體及聚合起始劑供料至前述第一反應裝置，使在第一反應裝置中進行連續聚合，將因此得到的中間組成物經第一反應裝置之提取口而連續提取；

原料單體供料步驟：該中間組成物在從第一反應裝置

之提取口通過連接管路至第二反應裝置之供料口為止之間，將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥而從補充管路供料至中間組成物；

第二聚合步驟：將從前述第一反應裝置之提取口所提取的中間組成物、與透過噴射閥而從補充管路所供料的流體之混合物，經第二反應裝置之供料口而連續供料至前述第二反應裝置，使在第二反應裝置中進而進行連續聚合，將因此得到的聚合物組成物經第二反應裝置之提取口而連續提取。

13.如請求項 12 之聚合物組成物之製造方法，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合起始劑。

14.如請求項 12 之聚合物組成物之製造方法，其中，前述中間組成物在從第一反應裝置之提取口通過連接管路至第二反應裝置之供料口為止之間，至少進而包含藉由連接管路之冷卻手段來將該中間組成物連續冷卻的中間冷卻步驟。

15.如請求項 12 之聚合物組成物之製造方法，其中，第二反應裝置之供料口的前述混合物之溫度較第一反應裝置之提取口的中間組成物之溫度低 $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

16.一種聚合物組成物之製造方法，其係使用請求項 1 之連續聚合裝置並包含下述步驟，

聚合步驟：從原料單體及聚合起始劑之供料源起，經第一反應裝置之供料口而連續將原料單體及聚合起始劑供料至前述第一反應裝置，使在第一反應裝置中進行連續聚

合，將因此得到的中間組成物經第一反應裝置之提取口而連續提取；

原料單體供料步驟：該中間組成物在從第一反應裝置之提取口通過連接管路至第二反應裝置之供料口為止之間，將至少包含原料單體之流體以透過噴射閥而從補充管路供料至中間組成物；

通過步驟：將從前述第一反應裝置之提取口所提取的中間組成物、與透過噴射閥而從補充管路所供料的流體之混合物，經第二反應裝置之供料口而連續供料至前述第二反應裝置，使通過第二反應裝置而作為聚合物組成物第二反應裝置之提取口而連續提取。

17.如請求項 16 之聚合物組成物之製造方法，其中，在原料單體供料步驟中，噴射閥係以全閉狀態使用。

18.如請求項 16 之聚合物組成物之製造方法，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合抑制劑。

19.如請求項 12 之聚合物組成物之製造方法，其中，藉由第一反應裝置之溫度檢測手段所檢測的第一反應裝置內之溫度、及藉由第二反應裝置之溫度檢測手段所檢測的第二反應裝置內之溫度皆為 120~180°C 之範圍以內。

20.一種由聚合物組成物所得到的成形體，該聚合物組成物係藉由請求項 12 之製造方法所得到。

21.一種噴射閥，其係包含：插塞；具有收納插塞之空間的閥體；在該空間內支撐及操作插塞的軸，

噴射閥之全閉狀態下，在閥體之內壁面與插塞之表面

之間形成有間隙。

22.如請求項 21 之噴射閥，其係使用於用來實施聚合的反應裝置。

23.如請求項 22 之噴射閥，其中，前述聚合為連續聚合。

24.如請求項 21 之噴射閥，其係使用於將至少包含原料單體之流體供料至用來實施聚合的反應裝置。

25.如請求項 24 之噴射閥，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合起始劑。

26.如請求項 24 之噴射閥，其中，至少包含原料單體之流體係進而包含聚合抑制劑。

27.一種聚合裝置，其係具備請求項 21 之噴射閥。

28.一種聚合物組成物之製造方法，其係使用請求項 27 之聚合裝置。

圖式

圖 1

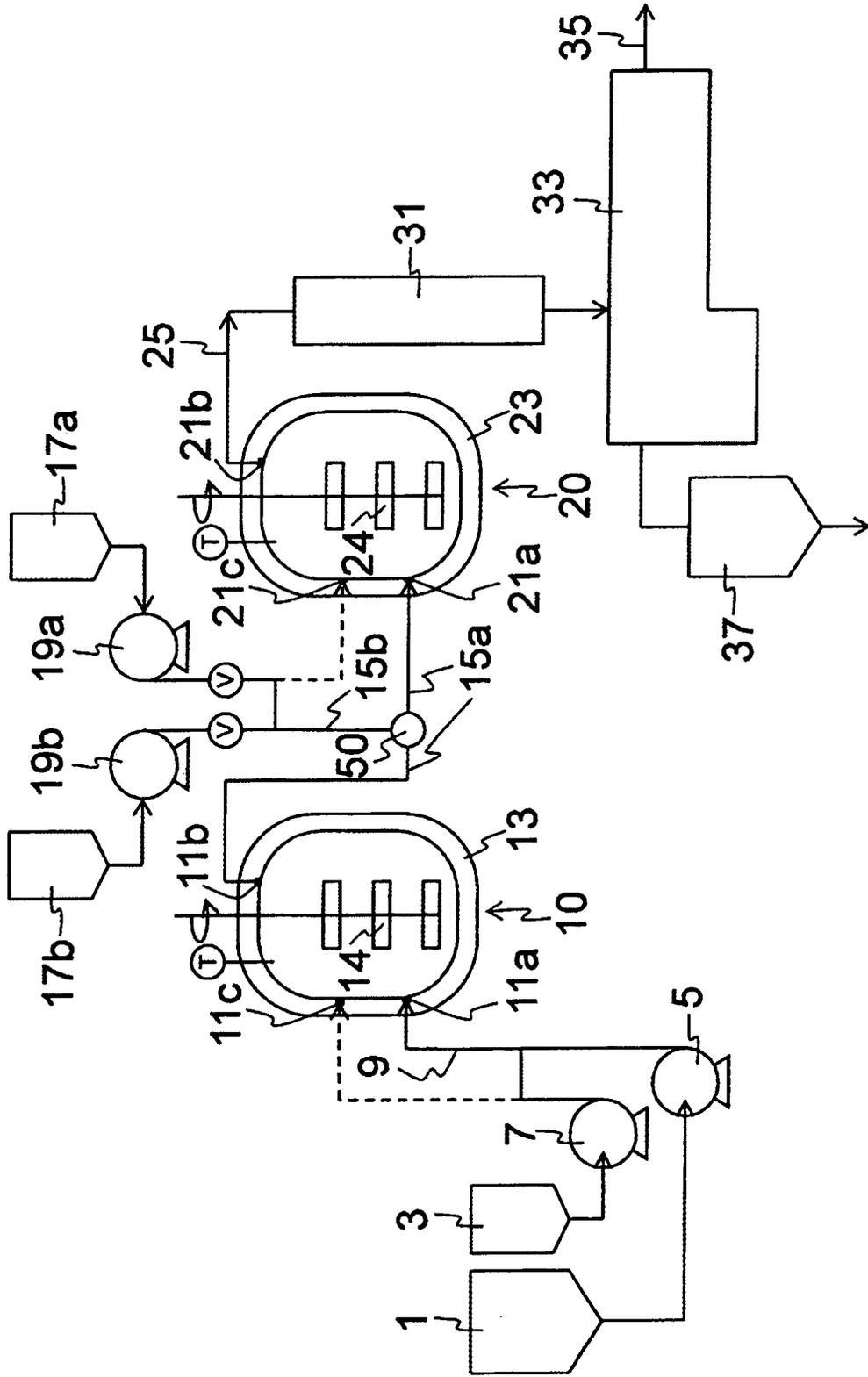


圖 2

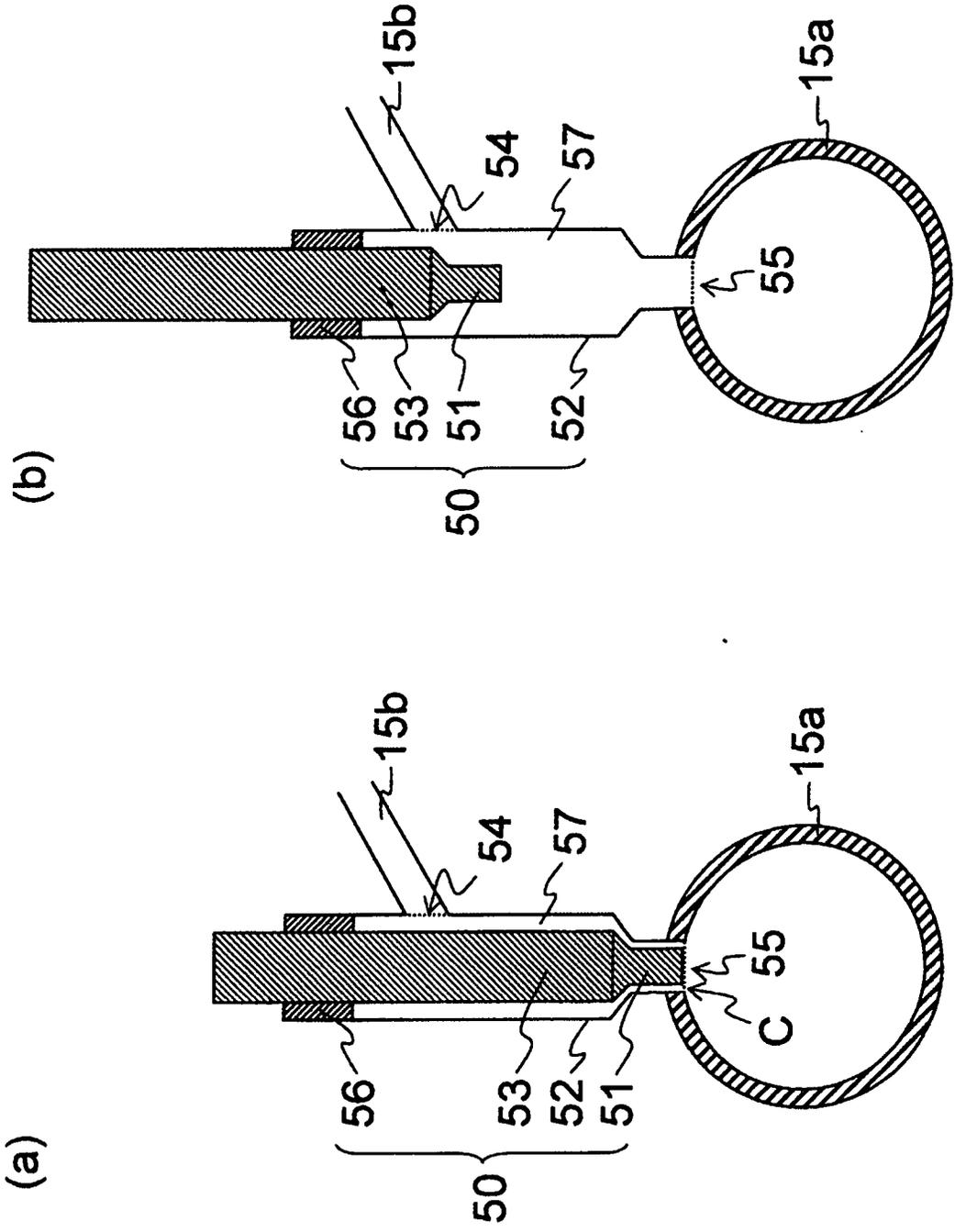


圖 3

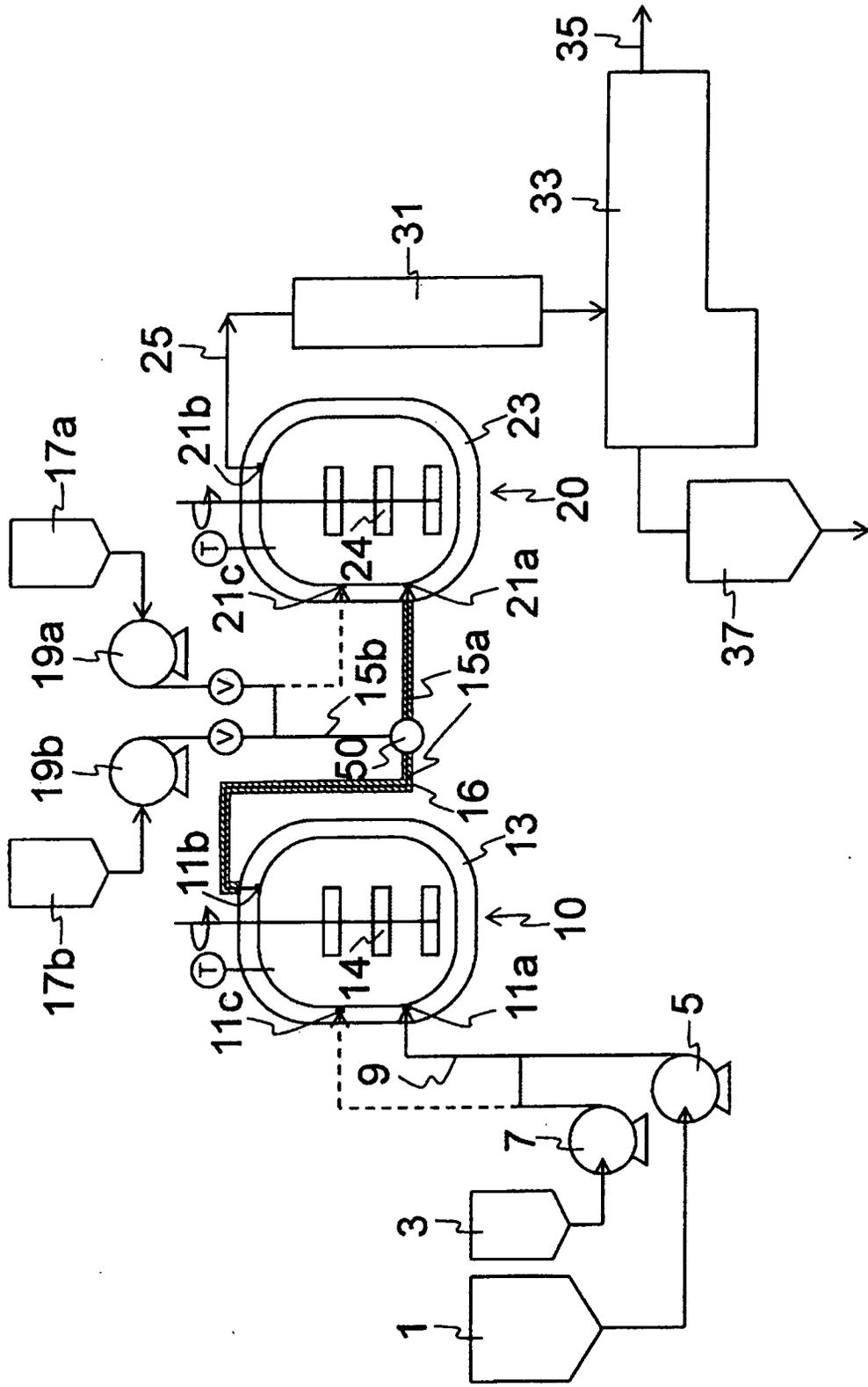


圖 4

