

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 2 月 1 日 (01.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/013127 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 39/16 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
B29K 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/013577
- (22) 国際出願日: 2005 年 7 月 25 日 (25.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上 智成 (MURAKAMI, Tomonari) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹

市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社生産技術研究所内 Hiroshima (JP). 溝田 浩敏 (MIZOTA, Hiroto-shi) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 奥津 肇 (OKUTSU, Hajime) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社生産技術研究所内 Hiroshima (JP).

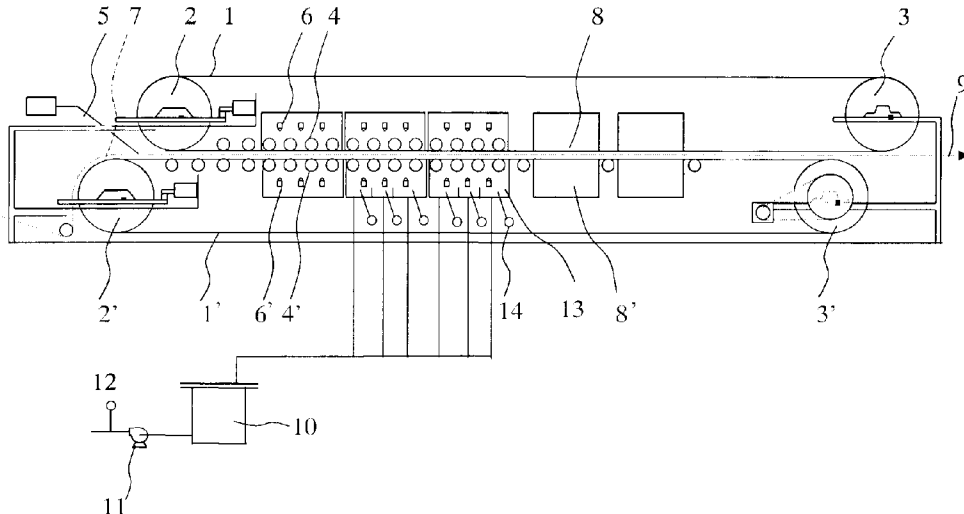
(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: BELT-TYPE APPARATUS FOR CONTINUOUS PLATE FORMATION AND METHOD OF CONTINUOUS PLATE FORMATION WITH BELT

(54) 発明の名称: ベルト式連続製板装置およびベルト式連続製板方法



(57) Abstract: A belt-type apparatus for continuous plate formation in which a polymerizable raw material is fed to one end of a space surrounded by the opposed surfaces of two endless belts (1) and (1') facing each other and by gaskets (7) disposed at side edges of these belt surfaces so as to be sandwiched between the surfaces, the raw material is polymerized in sections where the belts are heated/cooled with warm water, and a plate-form polymer is taken out of the other end, characterized in that the apparatus has three or more recovery vessels (13) for recovering the warm water used in the heating/cooling and has temperature sensor terminals (thermometers (14)) for measuring the temperature of the recovered warm water in every recovery vessel (13). Also provided is a method of continuous plate formation with belts which comprises using the apparatus to produce a plate-form polymer from a polymerizable raw material comprising methyl methacrylate while measuring the temperature of the recovered warm water with the thermometers (14) in every recovery vessel (13).

(57) 要約: 相対する 2 個のエンドレスベルト 1, 1' の相対するベルト面と、その両側辺部にあるベルト面で挟まれたガスケット 7 とで囲まれた空間に、一端より重合性原料を供給し、温水を用いてベルトを加熱/冷却する区間にて原

[続葉有]



WO 2007/013127 A1



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

料を重合せしめ、他端より板状重合物を取り出すベルト式連続製板装置において、加熱／冷却に用いた温水を回収するための3つ以上の回収容器13を有し且つ回収容器13毎に回収温水を測温する温度検出端（温度計14）を有することを特徴とする装置；並びに、この装置を用いて回収容器13毎に回収温水の温度を温度計14で測定しながらメタクリル酸メチルを含む重合性原料から板状重合物を製造するベルト式連続製板方法。

明 細 書

ベルト式連続製板装置およびベルト式連続製板方法

技術分野

- [0001] 本発明は、重合性原料を連続的に重合して板状製品（板状重合物）を製造するベルト式連続製板装置、および、この装置を用いたベルト式連続製板方法に関する。

背景技術

- [0002] メタクリル酸メチル等を主原料として連続的に板状重合物を製造する方法として、ベルト式連続製板装置を用いた連続キャストイング法がある。このベルト式連続製板装置は、水平方向に同一速度で走行する上下に位置した2個のエンドレスベルトの相対するベルト間に、一方より重合性原料を供給し、エンドレスベルトの移動と共に加熱等の方法によって重合せしめ、他方より板状重合物を得る装置である（例えば特公昭47-33496号公報参照）。
- [0003] このベルト式連続製板装置において重合の大部分が行われる帯域では、走行するベルトを加熱および／または冷却しながら重合を行う。加熱／冷却方式としては、例えば、ベルト面に熱風を当てる方法、温水を散布する方法、水浴中にベルトを走行せしめる方法、赤外線ヒータを用いる方法などがある。その温度は、重合帯域全域にわたって一定の外温としてもよく、段階的または連続的に変えてもよい。熱媒体温度は、使用する重合開始剤によって選択すべきであるが、重合の大部分が行われるまでは原料物質の沸点以下の温度であることが必要である。ここでは、取り扱いが簡便であり比較的伝熱係数を高くとれることから、温水をベルト上に散布する方法が多く用いられている。また、温水を散布した後の帯域では、一般にそのポリマーの解重合温度以下の温度に熱風や赤外線ヒータを用いて昇温して重合を完結させる。
- [0004] 以上の工程において、重合の大部分が行われる帯域（例えば前述した温水散布の帯域）では、原料物質の重合率が低いためその沸点以下の温度に加熱／冷却され、それ以降の帯域（例えば前述した熱風や赤外線ヒータを用いる帯域）では、重合を素早く完結させるために、液状の原料の沸点以上、ポリマーの解重合以下の温度に昇温される。なお以下の説明においては、便宜上、後者の帯域を「高温加熱帯域」と称

す。ここで、何らかの原因で原料中の重合開始剤の未添加あるいは濃度低下等が起こった場合、未重合あるいは重合遅延が生じる。そして、高温加熱帯域に原料が入る際に、未重合あるいは重合遅延によって原料が液体状態のまま入ると、その液状原料が沸騰を起こし、未反応モノマー等がガスとなって2枚のベルトとガスケットでシールされた空間部の内圧を上昇させ、ついにはガスケットとベルトの間からガスおよび液状原料の一部の漏出が起こる。この漏出後の2枚のベルトとガスケット間中にある液状原料は、未反応モノマーの沸騰によって発泡体を形成する。

- [0005] このような発泡は、板状製品の外観を著しく損ねる。また、その発泡体はベルトと強固に密着し、ベルトからの剥離が非常に困難であり、これを除去する際にはベルトが傷付かないように注意深く操作する必要があるので、時間的損失が大きい。さらに、漏出したガスは、爆発性混合ガスあるいは可燃性混合ガスを形成する可能性があり、その帯域で例えば遠赤外線ヒータのようなガスの発火点以上の温度となる加熱源を用いる場合、あるいは静電気等による着火源がある場合は、爆発や火災を起こす危険性がある。

発明の開示

- [0006] 本発明は、上述した従来技術の課題を解決すべくなされたものである。すなわち、本発明の目的は、原料の沸騰や発泡を生じることなく、安定して良好な板状製品（板状重合物）を製造できるベルト式連続製板装置および方法を提供することにある。
- [0007] 本発明者らは、上述した目的を達成する為に、まず、高温加熱領域に入る前の段階で原料の重合が十分行われているかどうか（すなわち重合成否）を確認する手法について検討した。
- [0008] 未重合あるいは重合遅延が生じた場合には、液状原料が高温加熱帯域に進入しないように、例えば、ベルトを停止する、加熱媒体温度を液状原料の沸点以下にする、あるいはベルト搬送速度を低下させる等の操作が必要となる。しかし、重合成否の確認が連続的に為されていないと、異常時に迅速な対応が取れない。また、重合遅延が生じた場合を想定し、例えば、重合の大部分が行われる帯域を長くしたり、あるいはベルト搬送速度を常時遅くする等の措置により十分な帯域の滞在時間を確保しておくことも考えられるが、これは設備コストや生産性の点で劣る。そこで、重合成否

の確認を連続的に行う方法の検討が必要となる。

- [0009] その確認を連続的に行う方法としては、例えば、重合の大部分が行われる帯域において、重合発熱によるピーク温度を測定する方法、あるいは重合収縮による体積変化を測定する方法が考えられる。しかし、体積変化を測定する方法では、原料の注入量の微少な供給斑等により測定部での製品板厚がわずかに変化するだけで、測定精度が出なくなったり検出不可となってしまうので現実的な方法ではない。一方、重合発熱によるピーク温度を測定する方法としては、具体的には、ベルト表面に温度計を接触させて測定する方法が考えられる。しかし、運転条件によっては重合ピーク位置が常に定位置とは限らないので、ベルト進行方向に多数の温度計が必要となり、また、それら全てがベルトと接触するので少なからずベルトに傷が付くことが考えられ、ベルトのダメージの点から好ましくない。
- [0010] 本発明者らは、以上のような検討を行った上で、更に鋭意検討を進めた結果、ベルトの加熱／冷却の為に用いた温水を利用すれば、重合ピーク位置を簡易に検出しながら板状製品を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] すなわち本発明は、相対するベルト面が同方向へ同一速度で走行するように配設された2個のエンドレスベルトの相対するベルト面と、それらの両側辺部にあるベルト面で挟まれた状態で走行する連続したガasketとで囲まれた空間に、その一端より重合性原料を供給し、温水を用いて前記ベルトを加熱あるいは冷却する区間にて前記重合性原料を重合せしめ、その他端より板状重合物を取り出すための連続製板装置において、前記加熱あるいは冷却に用いた温水を回収するための3つ以上の回収容器を有し、かつ該回収容器毎に回収した温水の温度を測定する為の温度検出端を有することを特徴とするベルト式連続製板装置である。
- [0012] さらに本発明は、上記ベルト式連続製板装置を用いて、回収容器毎に回収した温水の温度を温度検出端で測定しながら、メタクリル酸メチルを含む重合性原料から板状重合物を製造するベルト式連続製板方法である。
- [0013] 本発明においては、連続的に重合の成否を確認する為に、加熱あるいは冷却に用いた温水を3つ以上の回収容器で回収し、その回収温水の温度を測定しながら重合を行う。後に詳細に説明するように、その温度データを用いれば、重合の大部分が行

われる帯域内での重合ピークを連続的かつ簡易に検知できる。したがって、例えば液状原料が未重合あるいは重合遅延となった場合に、そのまま高温重合帯域中に進入することを未然に防止でき、また重合ピークを重合の大部分が行われる帯域内に発現させるように最大ベルト速度を調整できるので安全性と生産性が向上し、良好な板状製品(板状重合物)を安定して製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明のベルト式連続製板装置の一例を示す模式的側断面図である。
- [図2](a)(b)は各々、回収容器の配置を例示する模式的側断面図である。
- [図3](a)(b)(c)は各々、供給温水温度と回収容器毎の温水温度との差を例示するグラフである。
- [図4]実施例1において、供給温水温度と回収容器毎の温水温度との差をプロットしたグラフである。
- [図5]実施例2の最初の運転において、供給温水温度と回収容器毎の温水温度との差をプロットしたグラフである。
- [図6]実施例2で走行速度を減速した後において、供給温水温度と回収容器毎の温水温度との差をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 図1は、本発明のベルト式連続製板装置の一例を示す模式的断面図である。
- [0016] この図に示す装置において、2個のエンドレスベルト(ステンレスベルト等)1、1'はそれぞれ主プーリ2、3、2'、3'で張力が与えられ、かつ主プーリ3'で下側ベルト1'が起動される。重合性化合物を含む液状の重合性原料は、原料ノズル5から下側ベルト1'の面上に供給される。
- [0017] エンドレスベルト1、1'の幅は500mm～5000mmが好ましく、厚みは0.1mm～3mmが好ましい。また、対向するエンドレスベルト1、1'は、互いに水平に配置されることが好ましい。
- [0018] 上側のエンドレスベルト1は、後述するガスケットや板状重合物を介して摩擦力によって下側のエンドレスベルト1'と同方向へ同一速度で走行する。その走行速度は、0.1m/min～10m/minが好ましく、生産する板厚や品種切替のタイミング等の事

情に応じて適宜変更が可能である。また、ベルト面の保持機構として、それぞれの軸がベルト走行方向と直交する上下ロール対4、4'が、ベルト走行方向に沿って複数配設されている。

- [0019] 液状の重合性原料は、エンドレスベルト1、1'の走行に従って搬送され、加熱／冷却され重合固化される。この際、上下ベルト面間の両側辺部は、弾力のあるガスケット7でシールされている。
- [0020] 原料の重合の大部分が行われる帯域では、温水を用いてエンドレスベルト1、1'を加熱あるいは冷却する。温水は、取り扱いが容易でしかも比較的伝熱係数を高く取れることから、熱媒体として非常に有利である。温水を用いた加熱／冷却方法は特に限定されず、使用後の温水を後に詳述する3つ以上の回収容器に回収できる加熱／冷却方法であればよい。具体的には、温水をエンドレスベルト1、1'の表面(重合性原料を包含する空間とは反対側の面)上に散布する方法が好ましい。さらに、均一に散布する点から、図1に示すように温水スプレー6、6'を用いることが好ましい。なお、温水スプレー6'から下側エンドレスベルト1'の下面側に向かって上向きに温水を散布する場合も、便宜的に温水をエンドレスベルトの表面上に散布すると称する。
- [0021] 図1に示す装置においては、この温水スプレー6、6'から所定温度の温水が散布され、これによりエンドレスベルト1、1'が加熱あるいは冷却され、その結果、原料の重合の大部分が温水により調整された温度のもとで行われる。ここで供給する温水の温度は、通常は、原料物質の沸点以下の温度である。例えば、メタクリル酸メチルを含む液状の重合性原料を用いる場合は、60～100℃の範囲内の温度が好ましい。具体的には、使用する重合開始剤の種類や量などの諸条件に応じて最適な温度を適宜選択すればよい。また、供給する温水の温度は、重合の大部分が行われる帯域(図1では温水スプレー6、6'の区間)の全域にわたって一定の温度としてもよいし、段階的または連続的に変えてもよい。また、温水の供給量は、重合の大部分が行われる帯域のベルトの表面積 1m^2 に対し、10～50L/minが好ましい。
- [0022] 原料の重合の大部分が行われた後、その重合を素早く完結させるために、更に昇温させる帯域(高温加熱帯域)が設けられる。図1においては、遠赤外線ヒータ8、8'で更に昇温させる区間がこれに該当する。この帯域で重合が完結し、最後に板状製

品9が取り出される。この高温加熱帯域の温度は、通常は、液状の原料の沸点以上で重合物の解重合以下の温度である。例えば、メタクリル酸メチルを含む液状の重合性原料を用いる場合は、100℃～150℃の範囲内の温度が好ましい。加熱方式は、遠赤外線ヒータに限定されず、例えば熱風等、他の加熱方式を用いても良い。

[0023] 次に、加熱／冷却に用いた温水を回収するための回収容器13について説明する。

[0024] 図1において、温水スプレー6、6'によりエンドエスベルト1、1'の表面に散布された温水は、ベルト1、1'を加熱／冷却した後、下側へ落下し、3つ以上の回収容器13の各々に回収される。また、各々の回収容器13には、回収温水の温度を検知する為の温度計14(温度検出端)が配されており、この温度計14により回収容器13毎に回収した温水の温度を測定しながら重合工程が行われる。回収容器13内に回収された各温水は、さらに温水タンク10に集められ、蒸気または電気ヒータ等の熱源により温水タンク10内または温水供給配管中で所望の温度まで再昇温され、温水ポンプ11等にて温水スプレー6、6'へと再供給される。再昇温した後の温水の温度は、温度計12にて測定される。この温度計12の位置および数は特に限定されず、例えば、温水スプレー6、6'毎に取り付けることも可能である。温水タンク10の数も特に限定されず、複数個でも良い。また、温度計12、14の形式は、供給温水温度と回収温水温度の差が測定出来れば良く、特に限定されない。例えば、熱電対、測温抵抗体、バイメタル式温度計等を使用できる。

[0025] 本発明において、3つ以上の回収容器13は、各々の容器がベルト進行方向において異なる位置の温水を区別して回収できるものであればよい。図1に示す回収容器13は、下側ベルト1'の下部に設けられている。また、図1においては、ベルト進行方向に沿って連続的に伸びた長い容器を3つ以上の幾つかの区間に分割することによって、3つ以上の回収容器13が構成されている。したがって、ベルトの両端から下側へ落下する温水は、ベルト進行方向の位置に応じて、異なる回収容器13に回収されることになる。

[0026] 図1においては、ベルト進行方向に沿って3つ以上の回収容器13を連続的に配置した例を示したが、本発明はこれに限定されず、断続的に配置してもよい。図2(a)は

、ベルト進行方向に沿って3つ以上の回収容器13を断続的に配置した例を示す模式図である。具体的には、下側のロール4'間に相当する位置に各々独立した回収容器13が配置されている。このように回収容器13を断続的に配置した場合は、ベルトの加熱／冷却に用いた温水の全量でなく、その一部が回収容器13内に回収される。すなわち、本発明においては、ベルトの加熱／冷却に用いた温水の全部または一部を、3つ以上の回収容器13にて回収すればよい。

[0027] 回収容器13の取付位置も特に限定されない。例えば上述した例において、図2(b)に示すように、ベルト1、1'の幅方向の端部近傍の片側のみに回収容器13を配置してもよい。

[0028] また、3つ以上の回収容器13は、重合の大部分が行われる帯域(図1では温水スプレー6、6'の区間)の全てではなく、重合ピークが出現すると想定される領域周辺だけに配置してもかまわない。その配置する領域は、重合の大部分が行われる帯域の入り口から出口までの区間の距離を0～100%とした時、20～100%が好ましく、50～100%がより好ましい。

[0029] 本発明においては、以上説明したような構成の装置を用いて、回収容器毎に回収した温水の温度を測定しながら連続的に重合を行う。以下、重合ピークの位置を検知する方法について説明する。

[0030] 重合性原料は、エンドレスベルト1、1'の走行に従い加熱されて重合固化が進行し、ある位置で重合発熱による温度ピーク、いわゆる重合ピークを迎える。この重合ピークを迎える時の重合率は、通常は50～90質量%なので、重合ピークが発現すれば重合がかなり進行したと判断できる。この重合ピークが生じている領域は、重合発熱により高温になる。したがって、温水スプレー6、6'により供給される温水は、その領域ではベルトを冷却する役割を担う。そして、重合が生じている領域では、ベルトから温水への熱の授受により、回収温水の温度が供給温水の温度よりも高くなる。重合ピークが生じている領域では、この回収温水の温度と供給温水の温度の差が、他の領域の温度差と比較して高くなる。したがって、例えば、回収温水の温度と供給温水の温度の差が最も高い領域を検知することにより、重合ピークの位置を知ることができる。

- [0031] ある回収温水の温度をピークとして認識する為には、重合ピーク位置に相当する領域とそれ以外の領域の温度データを比較して判断する必要がある。具体的には、少なくとも3つの回収容器によって温度上昇の開始点、頂点、終了点の存在を認識するとよい。この点を図面を用いて以下に説明する。
- [0032] 図3(a)は、断続的に配された3つの回収容器を用いた場合、回収する温水の温度から供給する温水の温度を引いた値(温度差)を、回収容器毎にプロットしたグラフである。この例では、中央の回収容器の回収温水の温度差が最も高いので、重合ピークがその中央の回収容器付近の位置にあることが分かる。
- [0033] 図3(b)は、同様に3つの回収容器を用いた場合の他の例を示すグラフである。この例では、温水ゾーン入口側(原料供給側)の回収容器の温度差が最も高い。この結果から、3つの回収容器のうち最も入口側に配置された回収容器の付近、或いはそれよりも更に原料供給側の位置に重合ピークがあることが分かる。この場合は、例えば、ベルトの走行速度を上げるなどして、重合ピークを中央位置(図3(a)の位置)に移し、これにより生産性が損なわれるような運転を回避することができる。
- [0034] 図3(c)は、同様に3つの回収容器を用いた場合の他の例を示すグラフである。この例では、温水ゾーン出口側(製品取り出し側)の回収容器の温度差が最も高い。この結果から、3つの回収容器のうち最も出口側に配置された回収容器の付近、或いはそれよりも更に出口側の位置にあることが分かる。この場合は、重合ピークが温水ゾーン出口を越えて更に製品取り出し側にある可能性がある。したがって、例えば、ベルトの走行速度を下げるなどして重合ピークを中央位置(図3(a)の位置)に変更し、重合が進行していないままの原料が高温加熱帯域に搬送されることを迅速に回避できる。
- [0035] 以上説明した通り、加熱／冷却に用いた温水を回収するための3つ以上の回収容器をベルト進行方向に沿って配置し、回収容器毎の回収温水の温度を測定すれば、重合ピークの位置を簡易に認識でき、異常時における迅速な対応が可能となり、安定した製造工程を実現できる。なお、以上の説明においては、回収容器が3つの例について説明したが、回収容器の数を増やせば重合ピークの位置をより明確に検知可能となる。ただし、回収容器やそれに付設する温度検出端の総数が増えてしまうの

は、設備費的に不利である。これらの点から、回収容器の数は5～20程度が好ましい。また、ベルト進行方向に断続的に3つ以上の回収容器を配する場合の個々の回収容器のベルト進行方向の長さ及び配置する間隔、あるいは、長い容器を区切って3つ以上の回収容器を連続的に構成する場合(図1参照)の個々の回収容器のベルト進行方向の長さは、重合の大部分が行われる帯域の長さの1/10以下にすることが好ましい。

- [0036] 板状重合物の原料は、目的とする板状重合物によって、適宜選択することができる。本発明の連続製板装置は、特にメタクリル酸メチルを主原料とするメタクリル樹脂板の製造に好適である。メタクリル樹脂板を製造する際には、メタクリル酸メチルを50質量%以上含む重合性原料を用いることが好ましい。代表的には、メタクリル酸メチル単独、もしくはメタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体との混合物が挙げられる。さらに、メタクリル酸メチル系重合体をメタクリル酸メチルまたはその混合物に溶解させたシラップや、メタクリル酸メチルまたはその混合物の一部を予め重合したシラップも挙げられる。
- [0037] 共重合可能な他の単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル;メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステル;酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。シラップの場合は重合性原料の流動性を考慮し、重合体含有率を50質量%以下に調製することが好ましい。
- [0038] 重合性原料には、必要に応じて連鎖移動剤を添加することもできる。連鎖移動剤としては、例えば、アルキル基または置換アルキル基を有する第1級、第2級または第3級のメルカプタン等を使用できる。その具体例としては、n-ブチルメルカプタン、i-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、s-ブチルメルカプタン、s-ドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン等が挙げられる。
- [0039] また、重合性原料には、通常、重合開始剤を添加する。その具体例としては、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルネオデカノエート

、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1-1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物；が挙げられる。

[0040] その他、必要に応じて各種の添加剤、例えば紫外線吸収剤、光安定剤、酸化安定剤、可塑剤、染料、顔料、離型剤、アクリル系多層ゴム等を原料に添加することもできる。また、重合性原料に無機充填剤を添加して人工大理石板状重合物を製造することもできる。

[0041] 本発明により製造する板状重合物の厚みは、0.3～20mm程度であることが好ましい。

[0042] 以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、これらは本発明を限定するものではない。なお「質量%」を略して「%」と、「質量部」を略して「部」と記載する。

[0043] (実施例1)

重合率20%のメタクリル酸メチルシラップ(粘度1Pa・s、20℃)100部に、重合開始剤としてtert-ヘキシルパーオキシピバレート(日本油脂(株)製、商品名:パーヘキシルPV)0.1部、離型剤としてジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.005部を加えて均一に混合し、液状の重合性原料を得た。この重合性原料を真空容器内で脱泡し、図1の装置(ただし回収容器は図2(a)の構成)を用いて、厚さ5mm、幅1800mmの板状製品(板状重合物)を製造した。

[0044] 本実施例において、この装置は、全長10mであり、2個のステンレス製エンドレスベルト1、1'は厚さ1.5mm、幅が2mであり、油圧により上下共30MPaの張力が与えられている。また、ガスケット7として、ポリ塩化ビニル製のガスケット7が設置されている。

[0045] また、この装置は、重合の大部分が行われる帯域として、温水スプレー6、6'による加熱ゾーンを5m有している。この温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの後は、重合を完結させるための高温加熱帯域として、遠赤外線ヒータ8、8'による加熱ゾーン

を2m有している。また、回収容器については、温水スプレー6、6'による加熱ゾーンのうち原料供給側より3～5mの位置に、回収容器13(幅50mm、長さ50mm、高さ60mm)が、0.2mピッチで図2(a)に示すように配されている。回収容器13の数は10基である。また、回収容器13内の回収温水の温度を測定できるように、測温抵抗体からなる温度計14(温度検出端)が容器毎に設置されている。

[0046] 以上のような装置を、エンドレスベルト1、1'の走行速度130mm/minで運転し、温水スプレー6、6'から76℃の温水をベルト1、1'の表面に散布しながら、厚さ5mm、幅1800mmの板状製品を製造した。また同時に、重合ピークを把握するために、10基の回収容器13にて回収する温水の温度と供給する温水の温度との差をプロットした。図4は、本実施例でプロットした結果を示すグラフである。

[0047] 図4に示す結果から、重合ピークは、温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの原料供給側から4.2mに位置することが分かった。また、本実施例で得た板状製品は、気泡の無い良好なものであった。

[0048] さらに、本実施例の製造工程においては、確認の為に、原料供給側のベルト他端から熱電対を原料と共に入れ込み、熱電対付近の原料内液の温度の経時変化を測定し、重合装置の位置とあわせてみた。その結果、重合発熱ピークは、温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの原料供給側から4.2mに位置しており、図4に示す結果と合致することを確認できた。

[0049] (実施例2)

重合性原料中の重合開始剤tert-ヘキシルパーオキシピバレートのを0.1部から0.07部に減らしたこと以外は、実施例1と同様に走行速度130mm/minで運転して、厚さ5mm、幅1800mmの板状製品を製造した。図5は、その際にプロットした結果を示すグラフである。図5に示すように、温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの出口側に近付くにつれて回収温水の温度が上昇していたが、重合ピークと判断出来る終了点が現れなかった。したがって、重合ピークは、温水スプレー6、6'による加熱ゾーンよりも後の帯域にあることが分かった。また、以上のようにして得た板状製品は、板中に気泡を有していた。さらに、原料と共に入れ込んだ熱電対を用いた測定結果では、重合発熱ピークは温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの原料供給側から5

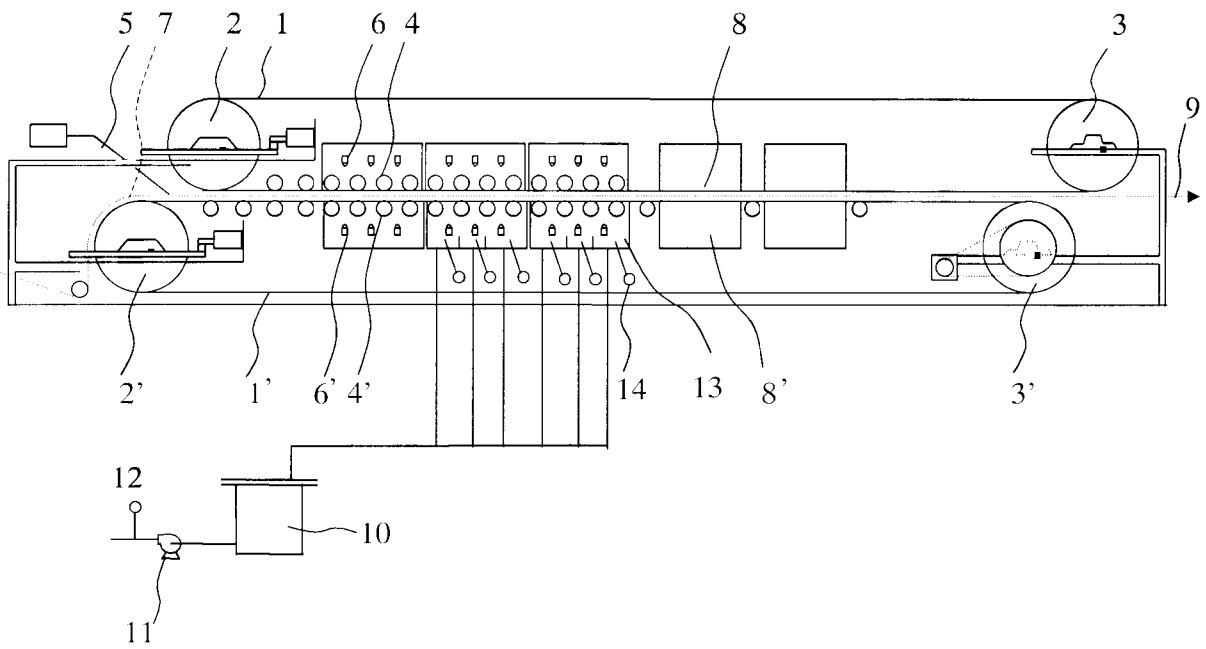
. 4mに位置しており、この位置は温水スプレー6、6'による加熱ゾーンから外れるものであり、図5に示す結果と合致することも確認できた。

[0050] その後、エンドレスベルト1、1'の走行速度を110mm/minに変更し、運転を再開した。図6は、その際にプロットした結果を示すグラフである。図6に示す結果から、重合ピークは温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの原料供給側から4.6mに位置しており、重合ピークが温水スプレー6、6'による加熱ゾーン内に収まったことが分かった。以上のようにして得た板状製品は、気泡の無い良好なものであった。さらに、原料と共に入れ込んだ熱電対を用いた測定結果では、重合ピークは温水スプレー6、6'による加熱ゾーンの原料供給側から4.6mに位置しており、図6に示す結果と合致することも確認できた。

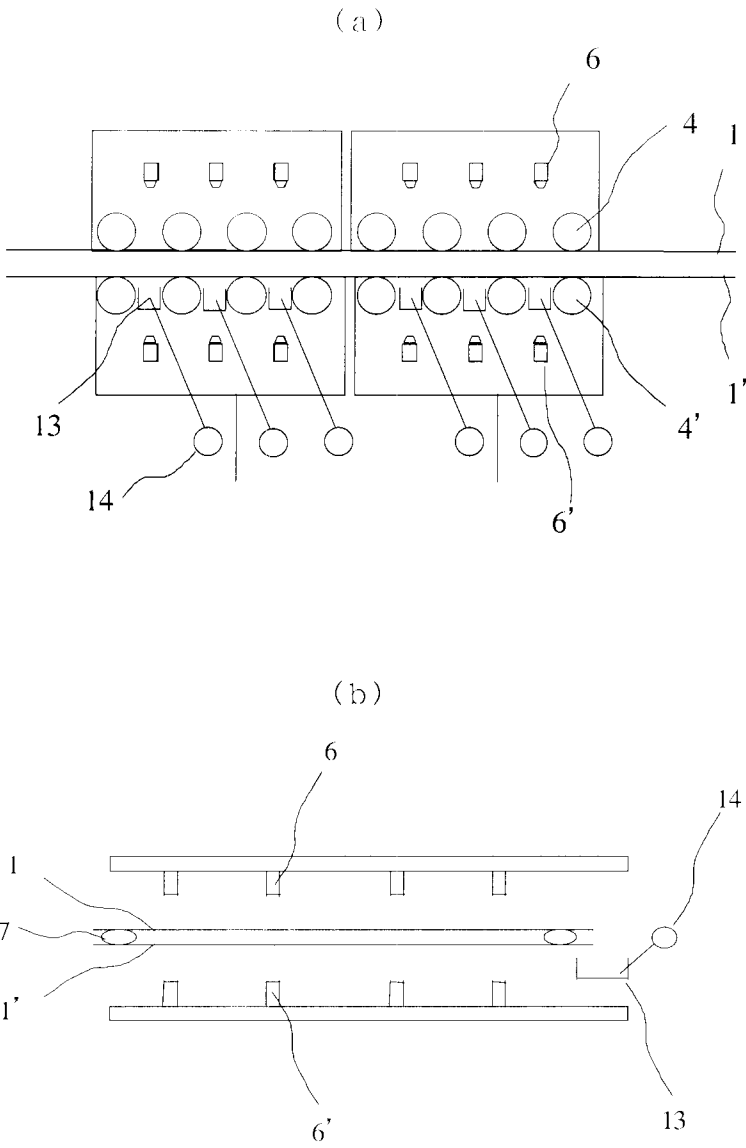
請求の範囲

- [1] 相対するベルト面が同方向へ同一速度で走行するように配設された2個のエンドレスベルトの相対するベルト面と、それらの両側辺部にあるベルト面で挟まれた状態で走行する連続したガスケットとで囲まれた空間に、その一端より重合性原料を供給し、温水を用いて前記ベルトを加熱あるいは冷却する区間にて前記重合性原料を重合せしめ、その他端より板状重合物を取り出すための連続製板装置において、
前記加熱あるいは冷却に用いた温水を回収するための3つ以上の回収容器を有し、かつ該回収容器毎に回収した温水の温度を測定する為の温度検出端を有することを特徴とするベルト式連続製板装置。
- [2] 3つ以上の回収容器は、各々の容器がベルト進行方向において異なる位置の温水を区別して回収できるものである請求項1記載のベルト式連続製板装置。
- [3] ベルトを加熱あるいは冷却する為に供給する温水の温度を測定する手段を更に有する請求項1記載のベルト式連続製板装置。
- [4] ベルトを加熱あるいは冷却する為に温水を供給する手段が、温水スプレーである請求項1記載のベルト式連続製板装置。
- [5] 請求項1記載のベルト式連続製板装置を用いて、回収容器毎に回収した温水の温度を温度検出端で測定しながら、メタクリル酸メチルを含む重合性原料から板状重合物を製造するベルト式連続製板方法。
- [6] ベルトを加熱あるいは冷却する為に供給する温水の温度の測定値と回収した温水の温度の測定値との差から、重合ピーク位置を検知する請求項5記載のベルト式連続製板方法。
- [7] 重合ピーク位置を調整する為に、ベルトの走行速度を調整する請求項6記載のベルト式連続製板方法。
- [8] メタクリル酸メチルを主原料とするメタクリル樹脂板を製造する請求項5記載のベルト式連続製板方法。

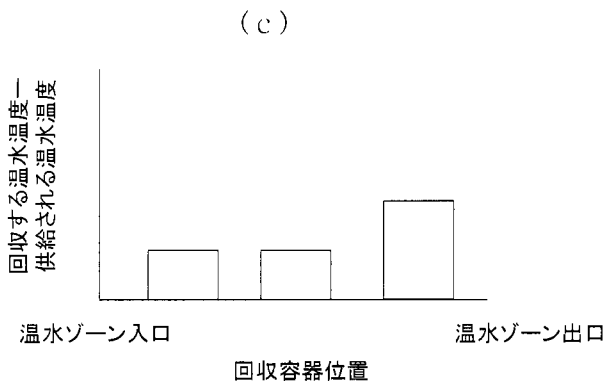
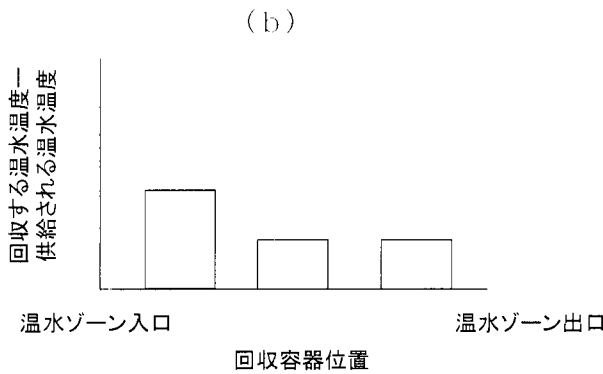
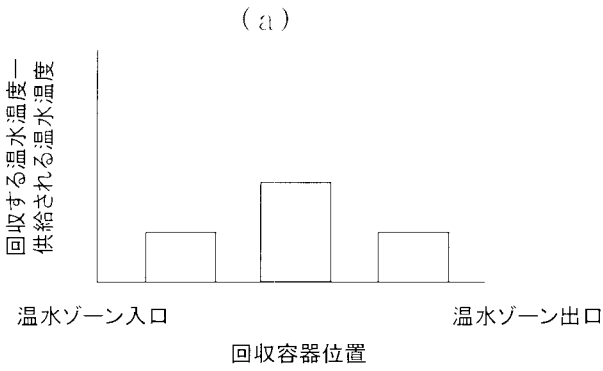
[図1]



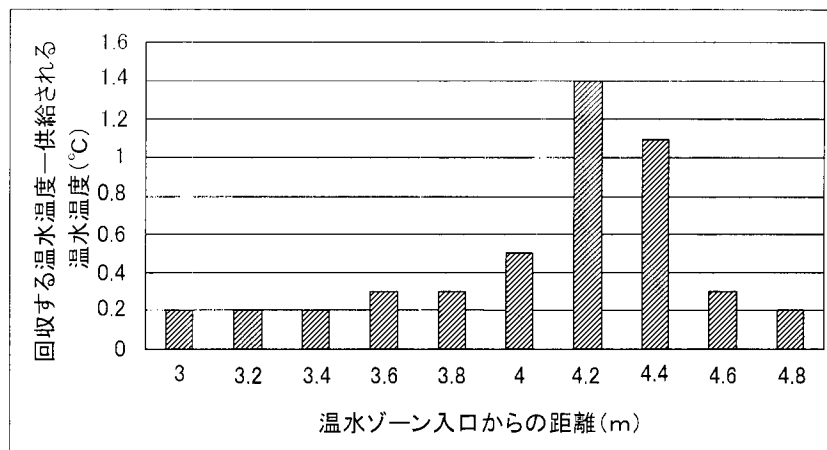
[図2]



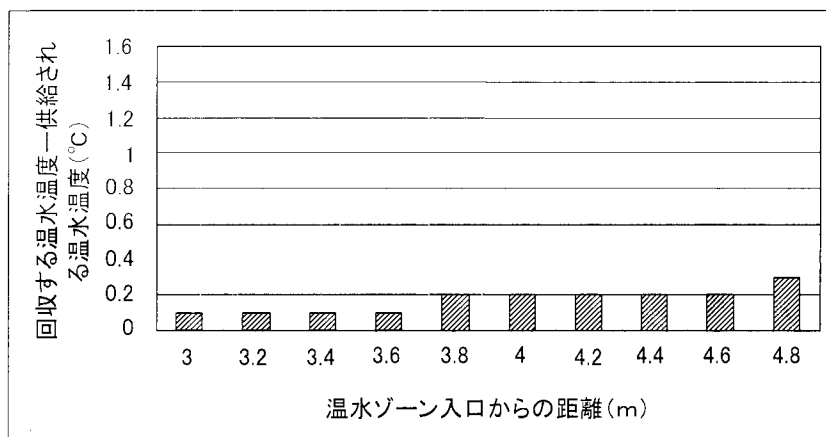
[図3]



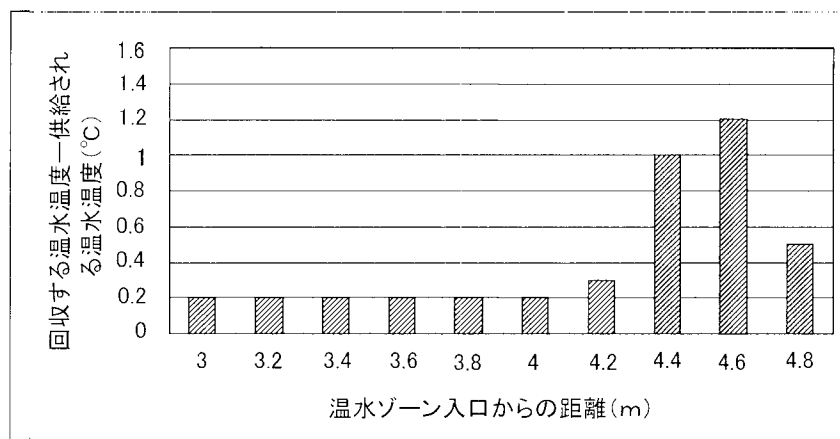
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B29C39/16//B29K33:04, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B29C39/00-39/44, C08F2/00-2/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2005-219327 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 August, 2005 (18.08.05), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2001-131209 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims & US 6667372 B1 & EP 1097946 A2	1-8
A	WO 1985/005314 A1 (Washi Kosan Co., Ltd.), 05 December, 1985 (05.12.85), Full text & JP 61-219612 A & JP 61-242018 A & JP 60-245514 A & JP 61-126503 A	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 September, 2005 (22.09.05)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-268288 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 11-268053 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 11-209407 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B29C39/16 // B29K33:04, B29L7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B29C39/00-39/44, C08F 2/00- 2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P 2005-219327 A (三菱レイヨン株式会社) 2005.08.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2001-131209 A (株式会社日本触媒) 2001.05.15, 特許請求の範囲 &US 6667372 B1 &EP 1097946 A2	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.09.2005

国際調査報告の発送日

11.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀 洋樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

3034

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 1985/005314 A1 (ワシ興産株式会社) 1985. 12. 05, 文献全体 & JP 61-219612 A & JP 61-242018 A & JP 60-245514 A & JP 61-126503 A	1-8
A	JP 2004-268288 A (三菱レイヨン株式会社) 2004. 09. 30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-268053 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 10. 05, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-209407 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 08. 03, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8