

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-102190

(P2012-102190A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.
C08F 2/01 (2006.01)F I
C08F 2/01テーマコード (参考)
4 J O 1 1

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-249892 (P2010-249892)
(22) 出願日 平成22年11月8日 (2010.11.8)(71) 出願人 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人 100100158
弁理士 鮫島 睦
(74) 代理人 100068526
弁理士 田村 恭生
(74) 代理人 100132252
弁理士 吉田 環
(72) 発明者 隅田 将一
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
株式会社内
(72) 発明者 山崎 和広
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
株式会社内

最終頁に続く

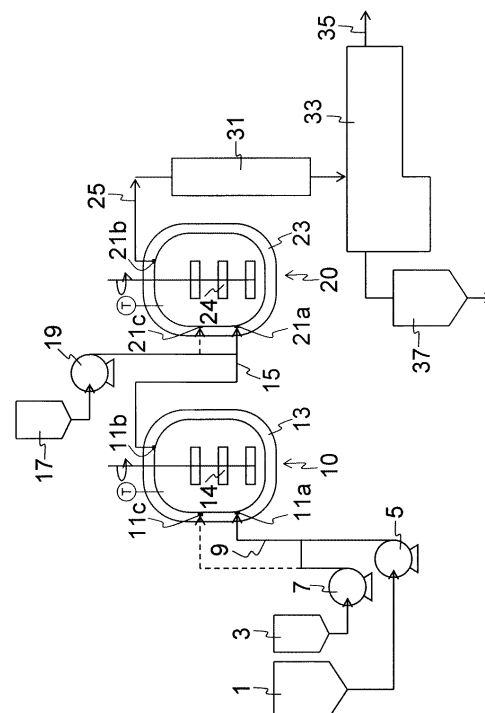
(54) 【発明の名称】 連続重合装置および重合体組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規な連続重合装置であって、高品質の樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造できる装置を提供する。

【解決手段】 連続重合装置において、少なくとも第1および第2の完全混合型の反応槽(10、20)を用いる。各反応槽(10、20)は、供給口(11a、21a)と、反応槽頂部に位置する抜き出し口(11b、21b)とを有し、第1の反応槽(10)の供給口(11a)は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源(1、3)に接続され、第1の反応槽(10)の抜き出し口(11b)は、第2の反応槽(20)の供給口(21a)に接続される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも第 1 および第 2 の完全混合型の反応槽を含んで成り、
各反応槽は、供給口と、反応槽頂部に位置する抜き出し口とを有し、
第 1 の反応槽の供給口は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源に接続され、
第 1 の反応槽の抜き出し口は、第 2 の反応槽の供給口に接続されることを特徴とする、
連続重合装置。

【請求項 2】

第 1 および第 2 の反応槽は、いずれも、連続塊状重合を実施するために用いられる、請求項 1 に記載の連続重合装置。

【請求項 3】

第 2 の反応槽の前記供給口または第 2 の反応槽に設けられる別の供給口が、新たな重合開始剤の供給源に接続される、請求項 1 または 2 に記載の連続重合装置。

【請求項 4】

第 1 の反応槽の容積と、第 2 の反応槽の容積とが異なる、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の連続重合装置。

【請求項 5】

第 1 の反応槽の抜き出し口は、第 2 の反応槽の供給口に、温度調節手段を備える接続ラインによって接続される、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の連続重合装置。

【請求項 6】

第 1 の反応槽は、第 1 の反応槽内の温度を検知する温度検知手段を備え、および
接続ラインの温度調節手段は、接続ラインの温度が、該温度検知手段によって検知される第 1 の反応槽内の温度と実質的に同じ温度となるように制御される、請求項 5 に記載の連続重合装置。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第 1 の反応槽に、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源から、原料モノマーおよび重合開始剤を第 1 の反応槽の供給口より供給し、第 1 の反応槽において断熱状態で連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第 1 の反応槽の抜き出し口より抜き出す第 1 の重合工程と、

前記第 2 の反応槽に、該中間組成物を第 2 の反応槽の供給口より供給し、第 2 の反応槽において断熱状態で更に連続重合に付し、これにより得られる重合体組成物を第 2 の反応槽の抜き出し口より抜き出す第 2 の重合工程と
を含んで成る、重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、連続重合装置、すなわち、連続的に重合を実施するための装置に関する。また、本発明は、そのような連続重合装置を用いて実施される重合体組成物の製造方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

メタクリル酸エステル系ポリマーなどの樹脂組成物は、原料モノマーおよび重合開始剤等を連続的に反応槽に供給して重合させる連続重合により製造される重合体組成物から得られる。かかる連続重合法としては、溶媒（または分散媒、以下も同様）を用いて連続重合する連続溶液重合法や、溶媒を用いずに連続重合する連続塊状重合法が知られている。

【0003】

連続溶液重合法は、溶媒を使用するために生産性が低く、効率的でない。これに対し、連続塊状重合法は、溶媒を使用せずに重合反応が行われることから、重合体組成物を効率的に製造できるという利点がある。しかし、実際には、連続溶液重合法と比べて、連続塊

10

20

30

40

50

状重合法には、反応混合物の粘度が高いため、反応制御が困難であり、反応系の除熱のために反応槽内面を冷却すると、重合体組成物ひいては樹脂組成物の品質が低下するなど、種々の問題があった。そこで、完全混合型反応槽を用いて、反応槽内に気相部分のない滴液状態とし、外側から熱の出入りのない断熱状態で連続塊状重合を実施する方法が提案されている（特許文献１）。更に、かかる断熱状態を確保するため、反応槽内の温度が反応槽の外壁面の設定温度と同じになるように、原料モノマーの供給量および重合開始剤の供給量を制御する連続重合装置が提案されている（特許文献２）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

10

【特許文献１】特開平０７－１２６３０８号公報

【特許文献２】特開２００６－１０４２８２号公報

【特許文献３】特開平０１－１７２４０１号公報

【特許文献４】特開平０５－３３１２１２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

近年、メタクリル酸エステル系ポリマーなどの樹脂組成物の用途が一層拡大し、高品質の樹脂組成物（例えば、耐熱性や熱安定性などの物性に優れ、不純物の混入が少ない樹脂組成物）を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造することに対する要望が高まってきた。しかしながら、従来の連続重合装置（特許文献１および２）では、かかる要望に応えるには必ずしも充分でないことが判明した。

20

【０００６】

本発明の目的は、新規な連続重合装置を提供すること、および、そのような連続重合装置を用いて実施でき、かつ高品質の樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造できる重合体組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは、連続重合を実施するため、少なくとも２つの完全混合型の反応槽を組み合わせて用いることについて検討した。連続溶液重合法では、反応槽を２段とし、前段の反応槽で重合の大部分を行い、後段の反応槽で重合を完結させると共に重合開始剤等を除去する装置（特許文献３）や、前段の反応槽である程度重合させ、後段の反応槽で溶媒を添加して重合する装置（特許文献４）が知られている。しかしながら、これらの装置では、反応系の除熱を還流冷却（反応槽内の原料モノマーなどを蒸発させて外部へ取り出し、これを冷却凝縮した上で再度反応槽内に戻す）で行っており、これは、反応系の局所的または急激な冷却をもたらし、反応槽の内壁面にゲルを付着および成長させる原因となり、得られる重合体組成物にゲル化物が不純物として混入するなどの問題がある。本発明者らは、新規な連続重合装置であって、高品質の樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造できる装置を独自に鋭意研究し、本発明を完成するに至った。

30

【０００８】

40

本発明は、以下の〔１〕～〔７〕を提供するものである。

〔１〕 少なくとも第１および第２の完全混合型の反応槽を含んで成り、

各反応槽は、供給口と、反応槽頂部に位置する抜き出し口とを有し、

第１の反応槽の供給口は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源に接続され、

第１の反応槽の抜き出し口は、第２の反応槽の供給口に接続されることを特徴とする、連続重合装置。

〔２〕 第１および第２の反応槽は、いずれも、連続塊状重合を実施するために用いられる、前記〔１〕に記載の連続重合装置。

〔３〕 第２の反応槽の前記供給口または第２の反応槽に設けられる別の供給口が、新たな重合開始剤の供給源に接続される、前記〔１〕または〔２〕に記載の連続重合装置。

50

〔４〕 第１の反応槽の容積と、第２の反応槽の容積とが異なる、前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔５〕 第１の反応槽の抜き出し口は、第２の反応槽の供給口に、温度調節手段を備える接続ラインによって接続される、前記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔６〕 第１の反応槽は、第１の反応槽内の温度を検知する温度検知手段を備え、および接続ラインの温度調節手段は、接続ラインの温度が、該温度検知手段によって検知された第１の反応槽内の温度と実質的に同じ温度となるように制御される、前記〔５〕に記載の連続重合装置。

〔７〕 前記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第１の反応槽に、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源から、原料モノマーおよび重合開始剤を第１の反応槽の供給口より供給し、第１の反応槽において断熱状態で連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第１の反応槽の抜き出し口より抜き出す第１の重合工程と、

前記第２の反応槽に、該中間組成物を第２の反応槽の供給口より供給し、第２の反応槽において断熱状態で更に連続重合に付し、これにより得られる重合体組成物を第２の反応槽の抜き出し口より抜き出す第２の重合工程と
を含んで成る、重合体組成物の製造方法。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、新規な連続重合装置が提供される。また、本発明によれば、そのような連続重合装置を用いて実施でき、かつ高品質の樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造できる重合体組成物の製造方法も提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本発明の１つの実施形態における連続重合装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明の連続重合装置は、少なくとも２つの反応槽を含んで成り、各反応槽において連続重合、例えば連続塊状重合および連続溶液重合のいずれかが実施され得る。本発明の連続重合装置は、全ての反応槽において連続塊状重合が実施される場合には連続塊状重合装置として理解され、全ての反応槽において連続溶液重合が実施される場合には連続溶液重合装置として理解される。しかし、これらに限定されず、本発明の連続重合装置は、ある反応槽（例えば、前段の少なくとも１つの反応槽）では連続塊状重合が実施され、ある反応槽（例えば、より後段の少なくとも１つの反応槽）では連続溶液重合が実施されるものであってよい。

【００１２】

以下、本発明の１つの実施形態について、図１を参照しながら詳述する。

【００１３】

本実施形態の連続重合装置は、少なくとも第１の反応槽１０および第２の反応槽２０を含んで成る。これら反応槽１０および２０は、いずれも、完全混合型の反応槽であり、本実施形態においては連続塊状重合を実施するために用いられる。

【００１４】

より具体的には、第１の反応槽１０は、供給口１１ａと抜き出し口１１ｂとを有し、好ましくは、反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段としてジャケット１３と、内容物を攪拌するための攪拌機１４とを更に有する。同様に、第２の反応槽２０は、供給口２１ａと抜き出し口２１ｂとを有し、好ましくは、反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段として反応槽の外壁面を取り囲むジャケット２３と、内容物を攪拌するための攪拌機２４とを更に有する。抜き出し口１１ｂおよび２１ｂは、各反応槽の頂部に位置するように設けられる。他方、供給口１１ａおよび２１ａは、本実施形態を限定するものではないが、一般的には各反応槽の下方の適切な位置に設けられ得る。これら反応

10

20

30

40

50

槽 10 および 20 は、反応槽内の温度を検知する温度検知手段として温度センサ T を各々備え得る。

【0015】

第 1 の反応槽 10 および第 2 の反応槽 20 の容積は、互いに同じであっても、異なってもよい。第 1 の反応槽 10 の容積と、第 2 の反応槽 20 の容積とを異ならせることにより、第 1 の反応槽 10 と第 2 の反応槽 20 とで平均滞留時間を効果的に異ならせることができる。

【0016】

攪拌機 14 および 24 は、反応槽内を実質的に完全混合状態とするためのものである。これら攪拌機は、任意の適切な攪拌翼を備えていてよく、例えば、ミグ (MIG) 翼、マックスブレンド翼 (登録商標、住友重機械工業株式会社製)、パドル翼、ダブルヘリカルリボン翼、フルゾーン翼 (登録商標、株式会社神鋼環境ソリューション製) などを備えていてよい。反応槽内での攪拌効果を増大させるためには、反応槽内にパッフルを取り付けることが望ましい。しかし、本実施形態はこれに限定されず、反応槽内を実質的に完全混合状態とし得る限り、攪拌機 14 および 24 に代えて任意の適切な構成を有し得る。

【0017】

反応槽 10 および 20 は、通常、攪拌効率が高いほど好ましいものの、攪拌操作によって反応槽に余分な熱量を加えないという観点からは、攪拌動力は必要以上に大きくないほうがよい。攪拌動力は特に限定されるものではないが、好ましくは、 $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$ であり、より好ましくは、 $1 \sim 15 \text{ kW/m}^3$ である。攪拌動力は、反応系の粘度が高くなるほど (または反応系内の重合体の含有率が高くなるほど)、大きく設定することが好ましい。

【0018】

図示するように、第 1 の反応槽 10 の供給口 11a は、原料モノマータンク (原料モノマーの供給源) 1 および重合開始剤タンク (重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源) 3 にそれぞれポンプ 5 および 7 を介して、原料供給ライン 9 を通じて接続されている。本実施形態において、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源は、原料モノマータンク 1 および重合開始剤タンク 3 であるが、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源の数および原料モノマーおよび重合開始剤の態様 (例えば混合物の場合にはその組成) などは、原料モノマーおよび重合開始剤を第 1 の反応槽 10 に適切に供給し得る限り、特に限定されない。本実施形態に必須ではないが、第 1 の反応槽 20 に別の供給口 11c が設けられ、この供給口 11c が、例えば図 1 に点線で示すように、重合開始剤タンク 3 にポンプ 7 を介して接続されていてもよい。第 1 の反応槽 10 の抜き出し口 11b は、第 2 の反応槽 20 の供給口 21a に接続ライン 15 を通じて接続される。第 2 の反応槽 20 の抜き出し口 21b は、抜き出しライン 25 へと繋がっている。これにより、第 1 の反応槽 10 と第 2 の反応槽 20 とが直列接続される。第 1 の反応槽 10 の抜き出し口 11b と第 2 の反応槽 20 の供給口 21a との間の接続ライン 15 上にはポンプが存在しないことが好ましい。

【0019】

本実施形態に必須ではないが、第 2 の反応槽 20 は、重合開始剤タンク (新たな重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源) 17 にポンプ 19 を介して接続されていてよい。本実施形態において、新たな重合開始剤の供給源は、重合開始剤タンク 17 であるが、新たな重合開始剤の供給源の数および重合開始剤の態様 (例えば混合物の場合にはその組成) などは、新たな重合開始剤を第 2 の反応槽 20 に適切に供給し得る限り、特に限定されない。重合開始剤タンク 17 およびポンプ 19 が存在する場合、第 2 の反応槽 20 の供給口 21a が、図 1 に示すように、重合開始剤タンク 17 にポンプ 19 を介して、接続ライン 15 を通じて接続されていてよく、あるいは、第 2 の反応槽 20 に別の供給口 21c が設けられ、この供給口 21c が、例えば図 1 に点線で示すように、重合開始剤タンク 17 にポンプ 19 を介して接続されていてよい。

【0020】

ポンプ 5 および 7 ならびに存在する場合にはポンプ 19 は、特に限定されるものではないが、原料モノマータンク 1 および重合開始剤タンク 3 からの流量、ならびに存在する場合には重合開始剤タンク 17 からの流量を一定量に設定可能なポンプであることが好ましい。具体的には、好ましくは多連式往復動ポンプが挙げられ、より好ましくは 2 連式無脈動定量ポンプ、3 連式無脈動定量ポンプなどの無脈動定量ポンプが挙げられる。これにより、第 1 の反応槽 10 への原料モノマーおよび重合開始剤の供給量（または供給流量、以下も同様）を、および場合により第 2 の反応槽 20 への重合開始剤（または原料モノマーおよび重合開始剤）の追加の供給量を制御することができる。

【0021】

また、本実施形態に必須ではないが、第 1 の反応槽 10 の抜き出し口 11b を第 2 の反応槽 20 の供給口 21a に接続する接続ライン 15 は、接続ライン 15 の温度を調節することのできる温度調節手段として、接続ライン 15 の外壁面を取り囲むジャケット（図示せず）などを備えるのが好ましい。これにより、第 1 の反応槽 10 および／または第 2 の反応槽 20 の温度などに応じて、接続ライン 15 の温度（より詳細には、接続ラインの外壁面の温度、ひいては接続ライン内の温度）を調節することができる。本実施形態のように、第 1 の反応槽 10 が、第 1 の反応槽 10 内の温度を検知する温度検知手段として温度センサ T を備える場合、接続ライン 15 のジャケット（温度調節手段）は、接続ライン 15 の温度が、この温度センサ T によって検知される第 1 の反応槽 10 内の温度と実質的に同じ温度となるように制御され得る。

【0022】

図 1 を参照して上述した各部材は適宜、制御装置（図示せず）に接続されて、その動作が制御装置により制御可能であるように全体的に構成されることが好ましい。これにより、ジャケット（温度調節手段）13 および 23 に対して設定される反応槽の外壁面の温度と、温度センサ（温度検知手段）T によって検知される反応槽内の温度とが、第 1 の反応槽 10 および第 2 の反応槽 20 のそれぞれについて一致するように、原料モノマーおよび重合開始剤の第 1 の反応槽 10 への供給量をポンプ 5 および 7 の動作を調整すること、あるいはジャケット 13 および 23 に対して設定される反応槽の外壁面の温度を調節することによって制御可能であり、更に、重合開始剤タンク 17 およびポンプ 19 が存在する場合には重合開始剤（または原料モノマーおよび重合開始剤）の第 2 の反応槽 20 への追加の供給量をポンプ 19 の動作を調整することによって制御可能である。また、接続ライン 15 内の温度が、温度センサ（温度検知手段）T によって検知される第 1 の反応槽 10 内の温度と実質的に同じ温度となるように、接続ライン 15 を覆うジャケット（温度調節手段、図示せず）に対して設定される接続ラインの外壁面の温度を調整することによって制御可能である。接続ライン 15 内の温度は、接続ライン 15 内の温度を検知する温度検知手段によって実際に測定することが好ましいが、第 1 の反応槽 10 における重合反応条件によっては、供給した重合開始剤が全て消費される等の要因で、抜き出し口 11b から抜き出される中間組成物（後述する）の重合反応が接続ライン 15 内では進行しない、すなわち、接続ライン 15 内で重合反応熱が発生しない場合があるので、そのような場合には、接続ライン 15 を覆うジャケットの温度を第 1 の反応槽 10 内の温度と実質的に同じ温度に設定することにより、接続ライン 15 内の温度を第 1 の反応槽 10 内の温度と実質的に同じ温度にすることができ、接続ライン 15 内の温度は接続ライン 15 を覆うジャケットの温度と実質的に同じ温度と考えても差し支えない。

【0023】

ジャケット 13 および 23 は、反応槽 10 および 20 のそれぞれについて略全体を覆っており、熱媒供給路（図示せず）から蒸気、熱水、有機熱媒体などの熱媒を導入することにより、反応槽 10 および 20 を、適宜加熱または保温する。ジャケット 13 および 23 の温度は、供給される熱媒の温度または圧力によって、適宜調節することができる。ジャケット 13 および 23 内に導入された熱媒は、熱媒排出路（図示せず）から除去される。また、ジャケット 13 および 23 の温度や圧力は、熱媒排出路上に設けられた温度センサ（図示せず）などのセンサによって検知される。温度センサなどのセンサの配置箇所につ

10

20

30

40

50

いては、特に限定されるものではなく、例えば、熱媒供給路上や、ジャケット 13 および 23 内であってもよい。なお、接続ライン 15 にジャケットを備える場合、接続ライン 15 のジャケットは、これらジャケット 13 および 23 と同様の構成を有するものであってよい。

【0024】

反応槽 10 および 20 内での重合反応は、生成する重合体（ポリマー）の品質を一定にするという観点から、反応槽 10 および 20 内でそれぞれ重合温度を略一定にして実行することが求められる。それゆえ、上記温度調節手段（ジャケット 13 および 23）は、反応槽 10 および 20 のそれぞれの内温を略一定に保つことができるように、予め設定された一定温度に制御される。

10

上記温度調節手段（ジャケット 13 および 23）の設定温度は、後述する供給流量制御手段に伝えられ、モノマー供給手段（ポンプ 5）や開始剤供給手段（ポンプ 7 および存在する場合にはポンプ 19）による供給流量の制御の要否を判断するためのデータとなる。また、上記温度調節手段（ジャケット 13 および 23）の設定温度は、上記熱媒の温度または圧力を制御することにより、調節可能である。

【0025】

供給流量制御手段としては、例えば、CPU、ROM、RAMなどを備える制御部（図示せず）が挙げられる。

制御部のROMは、ポンプ 5 および 7 ならびに存在する場合にはポンプ 19などを制御するプログラムを格納するための装置であって、制御部のRAMは、上記プログラムを実行するために、温度センサ T で検知された反応槽 10 および 20 内の温度データや、ジャケット 13 および 23 の設定温度のデータ、および存在する場合には接続ライン 15 のジャケットの設定温度のデータを一時的に格納する装置である。

20

【0026】

制御部のCPUは、上記RAMに格納された、反応槽 10 および 20 内の温度データや、ジャケット 13 および 23 の設定温度のデータに基づいて、上記ROMに格納されたプログラムを実行して、反応槽 10 および 20 内への原料モノマーおよび／または重合開始剤の供給流量を、モノマー供給手段（ポンプ 5）および／または開始剤供給手段（ポンプ 7 および存在する場合にはポンプ 19）によって制御させる。また、接続ライン 15 に温度調節手段としてジャケットを備える場合には、制御部のCPUは、上記RAMに格納された、反応槽 10 および 20 内の温度データや、接続ライン 15 のジャケット（図示せず）の設定温度のデータに基づいて、上記ROMに格納されたプログラム（上記プログラムの一部であっても、上記プログラムと別のプログラムであってもよい）を実行して、接続ライン 15 のジャケットの設定温度を調節し得る。

30

【0027】

供給流量制御手段（制御部）による制御の一例を、以下に示す。

温度センサ T で検知された反応槽 10 内の温度が、温度調節手段であるジャケット 13 の設定温度を超えるときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応槽 10 内への重合開始剤の供給流量を減少させるように、ポンプ 7 を制御する。重合開始剤タンク 17 およびポンプ 19 が存在する場合には、ポンプ 19 により反応槽 20 に重合開始剤を供給して重合を実施中、温度センサ T で検知された反応槽 20 内の温度が、温度調節手段であるジャケット 23 の設定温度を超えるときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応槽 20 内への重合開始剤の供給流量を減少させるように、ポンプ 19 を制御する。かかる制御を実行することにより、反応槽 10 および／または 20 内で発生する重合熱を減少させることができ、その結果、反応槽 10 および／または 20 内の温度を低下させることができる。

40

【0028】

一方、反応槽 10 の温度がジャケット 13 の設定温度を下回るときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応槽 10 内への重合

50

開始剤の供給流量を増加させるように、ポンプ7を制御する。重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合に、ポンプ19により反応槽20に重合開始剤を供給して重合を実施中、反応槽20の温度がジャケット23の設定温度を下回るときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応槽20内への重合開始剤の供給流量を増加させるように、ポンプ19を制御する。かかる制御を実行することにより、反応槽10および／または20内で発生する重合熱を増加させることができ、その結果、反応槽10および／または20内の温度を上昇させることができる。

【0029】

また、例えば、反応槽10および20での重合反応において、ポンプ7および存在する場合にはポンプ19を制御した結果、反応槽10および20内への総供給流量が著しく減少する場合には、ポンプ7および存在する場合にはポンプ19を制御して重合開始剤の供給流量を減少させることだけでなく、同時に、ポンプ5を制御して原料モノマーの供給流量を増大させることが好ましい。

【0030】

更に、他の制御例として、以下に示す制御が挙げられる。すなわち、温度センサTで検知された反応槽10内の温度が、温度調節手段であるジャケット13の設定温度を超えるときに、ポンプ5を制御して原料モノマーの供給流量を増大させることにより、反応槽10内への重合開始剤の相対的な供給流量を減少させる。このような制御によっても、反応槽10内の温度を低下させることができる。

【0031】

原料モノマーの供給流量と、重合開始剤の供給流量との比は、生成する重合体の種類、使用する重合開始剤の種類などに応じて、適宜設定すればよい。

また、原料モノマーの供給流量や、重合開始剤の供給流量を増大または減少させる程度についても、生成する重合体（ポリマー）の種類、使用する重合開始剤の種類などに応じて、適宜設定されるものである。但し、開始剤供給手段によって反応槽10および20内に供給されるものが、重合開始剤単独ではなく、重合開始剤を含む原料モノマーである場合には、重合開始剤の供給流量は、重合開始剤を含む原料モノマー中での重合開始剤の含有割合を考慮して制御する必要がある。

【0032】

更に、別の制御例として、接続ライン15に温度調節手段としてジャケットを備える場合には、以下に示す制御が挙げられる。すなわち、温度センサTで検知された反応槽10内の温度が、接続ライン15内の温度（便宜的には接続ライン15のジャケットの設定温度）と異なるとき、例えば±5℃の範囲を超えて異なるときに、接続ライン15内の温度（便宜的には接続ライン15のジャケットの設定温度）が、反応槽10の温度と実質的に同じ温度となるように、接続ライン15のジャケットの設定温度を調節する。

【0033】

また、本実施形態に必須ではないが、抜き出しライン25の下流には、予熱器31および脱揮押出機33が配置され得る。予熱器31および脱揮押出機33の間には、圧力調整弁（図示せず）が設けられ得る。脱揮後の押出物は、排出ライン35より排出される。

【0034】

予熱器31には、粘性流体を加熱し得る限り、任意の適切な加熱器を用い得る。脱揮押出機33には、スクリー式の単軸または多軸の脱揮押出機を用い得る。

【0035】

更に、脱揮押出機33にて分離される揮発性成分（主に未反応の原料モノマーを含んで成る）から分離回収した原料モノマーを貯蔵する回収タンク37が存在してもよい。

【0036】

次に、かかる装置を用いて実施される重合体組成物の製造方法について説明する。本実施形態では、一例として、メタクリル酸エステル系モノマーを連続重合する場合、換言すれば、メタクリル酸エステル系ポリマーを製造する場合について説明するが、本発明はこれに限定されない。

10

20

30

40

50

【0037】

・準備

まず、原料モノマーおよび重合開始剤などを準備する。

【0038】

原料モノマーとして、本実施形態では、メタクリル酸エステル系モノマーを用いる。

メタクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば、

・メタクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～4であるもの）単独、または

・メタクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～4であるもの）80重量%以上と、これと共重合可能な他のビニル単量体20重量%以下との混合物が挙げられる。

メタクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～4であるもの）としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどが挙げられ、なかでも、メタクリル酸メチルであることが好ましい。上記例示のメタクリル酸アルキルは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル類（但し、上記メタクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～4であるもの）を除く）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの酸無水物；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロールなどのヒドロキシル基含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有モノマー；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体が挙げられる。

【0039】

重合開始剤として、本実施形態では、例えばラジカル開始剤を用いる。

ラジカル開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、1, 1'-アゾビス（1-アセトキシ-1-フェニルエタン）、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、カプリエルパーオキサイド、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-t-ヘキシルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシジカーボネート、s-ブチルパーオキシジカーボネート、n-ブチルパーオキシジカーボネート、2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカー

ボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソノナエート、1, 1, 2-トリメチルプロピルパーオキシイソノナエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどの有機過酸化物が挙げられる。

これらの重合開始剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0040】

重合開始剤は、生成する重合体（ポリマー）や使用する原料モノマーの種類に応じて選定される。例えば、本発明を特に限定するものではないが、ラジカル重合開始剤は、重合温度での半減期が1分以内であるものが好ましい。重合温度での半減期が1分以内であれば、反応速度が遅くなり過ぎず、連続重合装置での重合反応に適する。

【0041】

重合開始剤（ラジカル開始剤）の供給量は、特に限定されるものではないが、通常、原料モノマー（最終的に反応槽10に供給される原料モノマー）に対して0.001～1重量%である。重合開始剤タンク3およびポンプ7に加えて、重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合には、重合開始剤を、第1の反応槽10と第2の反応槽20とに分けて供給することができる。重合開始剤タンク17から原料モノマーと重合開始剤との混合物をポンプ19により第2の反応槽20に供給する場合、反応槽10および反応槽20に供給される重合開始剤の合計供給量が、最終的に反応槽10に供給される原料モノマーと反応槽20に新たに供給される原料モノマーとの合計量に対して上記範囲となるようにすればよい。

【0042】

上記原料モノマーおよび重合開始剤に加えて任意の適切な他の成分、例えば連鎖移動剤や、ブタジエンおよびスチレンブタジエンゴム（SBR）などのようなゴム状重合体を用いてよい。連鎖移動剤は、生成する重合体の分子量を調整するために用いられる。

連鎖移動剤としては、単官能および多官能のいずれの連鎖移動剤であってもよい。具体的には、例えば、*n*-プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2-エチルヘキシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン；フェニルメルカプタン、チオクレゾールなどの芳香族メルカプタン；エチレンチオグリコールなどの炭素数18以下のメルカプタン類；エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール類；水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したもの、1, 4-ジヒドロナフタレン、1, 4, 5, 8-テトラヒドロナフタレン、 β -テルピネン、テルピノーレン、1, 4-シクロヘキサジエン、硫化水素などが挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0043】

連鎖移動剤の供給量は、使用する連鎖移動剤の種類などによって相違することから、特に限定されるものではないが、例えば、メルカプタン類を使用する場合には、原料モノマー（最終的に反応槽10に供給される原料モノマー）に対して0.01～3重量%であることが好ましく、0.05～1重量%であることがより好ましい。

【0044】

原料モノマータンク1にて、上述のような原料モノマー（1種または2種以上の混合物）を（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。また、重合開始剤タンク3にて、上述のような重合開始剤を、必要に応じて原料モノマーと（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。重合開始剤タンク3には、重合開始剤を単独で貯留してもよく、原料モノマーと重合開始剤との混合物（場合により連鎖移動剤などの他の成分を更に含み得る）の形態で貯留してもよい。重合開始剤タンク17を用いる場

合、重合開始剤タンク１７にて、上述のような重合開始剤を、必要に応じて原料モノマーと（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。重合開始剤タンク１７には、重合開始剤を単独で貯留してもよく、原料モノマーと重合開始剤との混合物（場合により連鎖移動剤などの他の成分を更に含み得る）の形態で貯留してもよい。但し、重合開始剤タンク１７にポンプ１９を介して供給口２１ｃが接続される場合には、重合開始剤を単独で貯留すると、重合開始剤が単独で反応槽２０に供給されるため反応槽２０において局所的に重合反応が進行するおそれがある。これに対し、原料モノマーと重合開始剤との混合物の形態で貯留すると、重合開始剤が原料モノマーの一部と予め混合されているので、かかるおそれが解消され得る。

【００４５】

10

・第１の重合工程

原料モノマーおよび重合開始剤の供給源である原料モノマータンク１および重合開始剤タンク３から、原料モノマーおよび重合開始剤を第１の反応槽１０に供給口１１ａより供給する。具体的には、原料モノマータンク１から原料モノマーをポンプ５により、および、重合開始剤タンク３から重合開始剤（好ましくは原料モノマーと重合開始剤との混合物、本明細書において単に重合開始剤とも言う）をポンプ７により、原料供給ライン９を通じて一緒にして、第１の反応槽１０に供給口１１ａより供給する。また、重合開始剤タンク３から重合開始剤をポンプ７により、図１に点線で示すように、第１の反応槽１０に供給口１１ｃより供給してもよい。

【００４６】

20

第１の反応槽１０への重合開始剤の供給において、原料モノマーと重合開始剤との混合物を重合開始剤タンク３に調合して供給する場合、原料モノマータンク１からの原料モノマーの供給流量 A （ kg/h ）と、重合開始剤タンク３からの原料モノマーと重合開始剤との混合物（重合開始剤の含有割合が $0.002 \sim 10$ 重量％であるもの。）の供給流量 B （ kg/h ）との比 $A:B$ は、 $80:20 \sim 98:2$ の範囲となるように調整することが好ましい。

【００４７】

第１の反応槽１０へと供給される原料モノマーおよび重合開始剤の温度は、特に限定されるものではないが、反応槽内の熱バランスを崩して、重合温度を変動させる要因となるものであることから、適宜、加熱／冷却器（図示せず）によって反応槽１０に供給される前に温度調節することが好ましい。

30

【００４８】

以上のようにして第１の反応槽１０に供給された原料モノマーおよび重合開始剤は、第１の反応槽１０にて断熱状態（実質的に反応槽の外部からの熱の出入りがない状態）で連続重合に、本実施形態においては連続塊状重合（換言すれば、溶媒なしでの重合）に付される。この第１の重合工程は、重合反応を途中まで進行させるものであればよく、第１の反応槽１０の抜き出し口１１ｂより中間組成物が抜き出される。

【００４９】

第１の重合工程において、連続重合は、反応槽が反応混合物で満たされて実質的に気相が存在しない状態（以下、「満液状態」と言う）で実施され得る。このことは、連続塊状重合に特に適する。この満液状態により、反応槽の内壁面にゲルが付着して成長するといった問題や、このゲルが反応混合物に混入することによって、最終的に得られる重合体組成物の品質が低下するといった問題が発生することを、未然に防止できる。更に、この満液状態により、反応槽の容積全てを反応空間に有効利用でき、よって、高い生産効率を得ることができる。

40

【００５０】

満液状態は、第１の反応槽１０の抜き出し口１１ｂが反応槽頂部に位置しているため、第１の反応槽１０への供給および抜き出しを連続的に行うだけで簡便に実現できる。

【００５１】

また第１の重合工程において、連続重合は、断熱状態で実施される。このことは、連続

50

塊状重合に特に適する。この断熱状態により、反応槽の内壁面にゲルが付着して成長するといった問題や、このゲルが反応混合物に混入することによって、最終的に得られる重合体組成物の品質が低下するといった問題が発生することを、未然に防止できる。更に、この断熱状態により、重合反応を安定化させることができ、暴走反応を抑制するための自己制御性をもたらすことができる。

【0052】

断熱状態は、第1の反応槽10の内部の温度と、その外壁面との温度をほぼ等しくすることによって実現できる。具体的には、上述の制御装置（図示せず）を用いて、ジャケット（温度調節手段）13に対して設定される第1の反応槽10の外壁面の温度と、温度センサ（温度検知手段）Tによって検知される第1の反応槽10内の温度とが一致するように、原料モノマーおよび重合開始剤の第1の反応槽10への供給量をポンプ5および7の動作を調整することによって実現できる。なお、反応槽の外壁面の温度を、反応槽内の温度に比べて高く設定しすぎると、反応槽内に余分な熱が加わることから、好ましくない。反応槽内と反応槽外壁面との温度差は小さいほど好ましく、具体的には±5℃程度の幅で調整することが好ましい。

10

【0053】

第1の反応槽10内で発生する重合熱や攪拌熱は、通常、第1の反応槽10から中間組成物を抜き出す際に持ち去られる。中間組成物が持ち去る熱量は、中間組成物の流量、比熱、重合反応の温度によって定まる。

【0054】

第1の重合工程における連続重合の温度は、第1の反応槽10内の温度（温度センサTにて検知される）として理解される。この温度は、定常状態に至るまでの諸条件に応じて変動するものであって、特に限定されるものではないが、例えば100～180℃程度である。

20

【0055】

第1の重合工程における連続重合の圧力は、第1の反応槽10内の圧力として理解される。この圧力は、反応槽内で原料モノマーの気体が発生しないように、反応槽内の温度における原料モノマーの蒸気圧以上の圧力とされ、通常、ゲージ圧で1.0～2.0MPa程度である。

【0056】

第1の重合工程における連続重合に付される時間は、第1の反応槽10の平均滞留時間として理解される。平均滞留時間は、中間組成物における重合体の生産効率などに応じて設定され得るものであって、特に限定されないが、例えば15分～6時間である。この平均滞留時間は、ポンプ5および7を用いて第1の反応槽10への原料モノマー等の供給量（供給流量）を変更することにより調節できるが、第1の反応槽10の容積に大きく依存するので、後述するように、第1の反応槽10の容積および第2の反応槽20の容積をどのように設計するかが重要である。

30

【0057】

以上のようにして中間組成物が第1の反応槽10の抜き出し口11bから抜き出される。得られた中間組成物は、生成した重合体および未反応の原料モノマーを含んで成り、更に、未反応の重合開始剤、重合開始剤分解物などを含み得る。

40

【0058】

中間組成物における重合率は、本実施形態を限定するものではないが、例えば5～80重量%である。なお、中間組成物における重合率は、概ね、中間組成物中の重合体（ポリマー）含有率に相当する。

【0059】

・第2の重合工程

第2の重合工程は、第1の重合工程の後に直列的に実施されるものである。

上述のようにして得られた中間組成物は、第1の反応槽10の供給口11bから抜き出された後、接続ライン15を通じて第2の反応槽20に供給口21aより供給される。そ

50

して、中間組成物は、第2の反応槽20にて断熱状態で更に連続重合に、本実施形態においては連続塊状重合に付される。この第2の重合工程は、重合反応を所望の重合率まで進行させるものであり、第2の反応槽20の抜き出し口21bより重合体組成物（または重合シロップ）が抜き出される。

【0060】

以下、第2の重合工程について第1の重合工程と異なる点を中心に説明し、特に説明のない限り第1の重合工程と同様の説明が当て嵌まるものとする。

【0061】

本実施形態に必須ではないが、場合により、重合開始剤タンク17およびポンプ19を用いてよい。重合開始剤タンク17およびポンプ19を用いる場合、重合開始剤タンク17から新たな重合開始剤（好ましくは原料モノマーと重合開始剤との混合物）をポンプ19により、第2の反応槽20に、接続ライン15を通じて供給口21aより、あるいは別の供給口21cより供給し、これにより、中間組成物に新たな重合開始剤が添加される。重合開始剤タンク17から第2の反応槽20へと供給される重合開始剤の温度は、特に限定されるものではないが、反応槽内の熱バランスを崩して、重合温度を変動させる要因となるものであることから、適宜、加熱／冷却器（図示せず）によって反応槽20に供給される前に温度調節することが好ましい。

【0062】

また、本実施形態に必須ではないが、接続ライン15に温度調節手段としてジャケットを備える場合には、接続ライン15の温度が、第1の反応槽10内の温度と実質的に同じ温度となるように、接続ライン15のジャケットの設定温度を調節することが好ましい。これにより、中間組成物の第2の反応槽20への供給温度を調節することができ、該供給温度を一定に保つことで、第2の重合工程における連続重合をより安定的に行うことができる。接続ライン15内の温度は、第1の重合工程における重合温度と同等の温度に調節されることが好ましく、これにより、接続ライン15内での圧力や中間組成物の粘度の変化を小さくし、中間組成物の第2の反応槽20への供給をより安定的に行うことができる。

【0063】

第2の反応槽20への重合開始剤の供給において、原料モノマーと重合開始剤との混合物を重合開始剤タンク3および17に調合して供給する場合、原料モノマータンク1からの原料モノマーの供給流量 A （ kg/h ）と、重合開始剤タンク3からの原料モノマーと重合開始剤との混合物（重合開始剤の含有割合が0.002～10重量%であるもの。）の供給流量 B_1 （ kg/h ）と、重合開始剤タンク17からの原料モノマーと重合開始剤との混合物（重合開始剤の含有割合が0.002～10重量%であるもの。）の供給流量 B_2 （ kg/h ）とについて、比 $A : (B_1 + B_2)$ が、80：20～98：2の範囲となり、かつ比 $B_1 : B_2$ が、10：90～90：10の範囲となるように調整することが好ましい。

【0064】

第2の重合工程においても、連続重合は、満液状態で実施され得る。このことは、連続塊状重合に特に適する。この満液状態により、反応槽の内壁面にゲルが付着して成長するといった問題や、このゲルが反応混合物に混入することによって、最終的に得られる重合体組成物の品質が低下するといった問題が発生することを、未然に防止できる。更に、この満液状態により、反応槽の容積全てを反応空間に有効利用でき、よって、高い生産効率を得ることができる。

【0065】

満液状態は、第2の反応槽20の抜き出し口21bが反応槽頂部に位置しているため、第2の反応槽20への供給および抜き出しを連続的に行うだけで簡便に実現できる。

【0066】

また第2の重合工程においても、連続重合は、断熱状態で実施される。このことは、連続塊状重合に特に適する。この断熱状態により、反応槽の内壁面にゲルが付着して成長す

るといった問題や、このゲルが反応混合物に混入することによって、最終的に得られる重合体組成物の品質が低下するといった問題が発生することを、未然に防止できる。更に、この断熱状態により、重合反応を安定化させることができ、暴走反応を抑制するための自己制御性をもたらすことができる。

【0067】

断熱状態は、第2の反応槽20の内部の温度と、その外壁面との温度をほぼ等しくすることによって実現できる。具体的には、上述の制御装置（図示せず）を用いて、ジャケット（温度調節手段）23に対して設定される第2の反応槽20の外壁面の温度と、温度センサ（温度検知手段）Tによって検知される第2の反応槽20内の温度とが一致するように、原料モノマーおよび重合開始剤の第2の反応槽20への供給量をポンプ5および7ならびに存在する場合にはポンプ19の動作を調整することによって実現できる。なお、反応槽の外壁面の温度を、反応槽内の温度に比べて高く設定しすぎると、反応槽内に余分な熱が加わることから、好ましくない。反応槽内と反応槽外壁面との温度差は小さいほど好ましく、具体的には±5℃程度の幅で調整することが好ましい。

【0068】

第2の反応槽20内で発生する重合熱や攪拌熱は、通常、第2の反応槽20から重合体組成物を抜き出す際に持ち去られる。重合体組成物が持ち去る熱量は、重合体組成物の流量、比熱、重合反応の温度によって定まる。

【0069】

第2の重合工程における連続重合の温度は、第2の反応槽20内の温度として理解される。この温度は、例えば100～200℃程度である。第2の重合工程における温度は、第1の重合工程における温度と同等であってよいが、それより高いことが好ましい。

【0070】

第2の重合工程における連続重合の圧力は、第2の反応槽20内の圧力として理解される。この圧力は、通常、ゲージ圧で1.0～2.0MPa程度であり、第1の重合工程における圧力と同等であってよい。

【0071】

第2の重合工程における連続重合に付される時間は、第2の反応槽20の平均滞留時間として理解される。平均滞留時間は、重合体組成物における重合体の生産効率などに応じて設定され得るものであって、特に限定されないが、例えば15分～6時間である。第2の重合工程における平均滞留時間は、第1の重合工程における平均滞留時間と同等であってよいが、それと異なることが好ましい。第2の重合工程における平均滞留時間は、ポンプ5および7ならびに存在する場合にはポンプ19を用いて第2の反応槽20への原料モノマー等の供給量（供給流量）を変更することにより調節できるが、第2の反応槽20の容積に大きく依存するので、後述するように、第1の反応槽10の容積および第2の反応槽20の容積をどのように設計するかが重要である。

【0072】

以上のようにして重合体組成物が第2の反応槽20の抜き出し口21bから抜き出される。得られた重合体組成物は、生成した重合体を含んで成り、更に、未反応の原料モノマー、未反応の重合開始剤および重合開始剤分解物などを含み得る。

【0073】

重合体組成物における重合率は、本実施形態を限定するものではないが、例えば30～90重量%である。なお、重合体組成物における重合率は、概ね、重合体組成物中の重合体（ポリマー）含有率に相当する。この重合率が高いほど、重合体の生産性が高くなるものの、中間組成物～重合体組成物の粘度が高くなって、大きな攪拌動力が必要となる。また、重合率が低いほど、重合体の生産性が低くなり、未反応の原料モノマーを回収するための負担が大きくなってしまう。よって、適切な重合率を目標または目安として設定することが好ましい。

【0074】

一般的に、重合温度が高いほど、得られる重合体（ポリマー）のシンジオタクティシテ

10

20

30

40

50

ィーが低くなり、最終的に得られる樹脂組成物の耐熱性が低くなる傾向にある。よって、耐熱性の高い樹脂組成物を得るには、低温で重合させるほうが好ましい。しかしながら、従来の連続重合装置（特許文献１および２）を用いて、連続重合を低温にて１段のみで実施すると、所望の重合率を達成するには長時間を要するため、長い平均滞留時間を実現するのに大きな反応槽、ひいては大きなスペースを要し、効率的でない。また、平均滞留時間が必要以上に長くなると、ダイマー、トリマーなどのオリゴマーの生成量が多くなって、重合体組成物から得られる樹脂組成物の耐熱性が低下するおそれもある。

【００７５】

加えて、重合開始剤の量は、重合温度および平均滞留時間などの他の条件に応じて設定され得、重合開始剤の量が多くなると、不安定な重合開始端部（末端ポリマー）が重合体組成物中に多く残存するので、最終的に得られる樹脂組成物の熱安定性が低くなる傾向にある。

10

【００７６】

これに対して、本実施形態のように、連続重合を２段で実施すると、第１の重合工程と第２の重合工程とで重合反応条件、具体的には温度、時間（平均滞留時間）および重合開始剤の量（原料モノマーに対する重合開始剤の割合）などを個別に設定することができる。

【００７７】

例えば、本実施形態では、第１の重合工程にて比較的低温で連続重合させ、その後、第２の重合工程にて比較的高温で更に連続重合させることができる。具体的には、第２の反応槽に新たな重合開始剤を添加することによって、第１の重合工程の連続重合の温度より第２の重合工程の連続重合の温度を高くすることができる。この結果、連続重合を１段で低温で実施した場合に比べて小さいスペースで効率的に実施でき、連続重合を１段で高温で実施した場合に比べて耐熱性の高い樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物を得ることができる。

20

【００７８】

また例えば、本実施形態では、第１の重合工程にて連続重合に付される時間と、第２の重合工程にて連続重合に付される時間とを異ならせることができる。具体的には、第１の反応槽の容積と第２の反応槽の容積とが異なるように設計することにより、第１の反応槽の平均滞留時間と、第２の反応槽の平均滞留時間とを異ならせることができる。また、第２の反応槽に新たな重合開始剤を原料モノマーと共に添加することによっても、第１の反応槽の平均滞留時間と、第２の反応槽の平均滞留時間とを異ならせることができるであろう。第１の反応槽の平均滞留時間を第２の反応槽の平均滞留時間より長くしたときは、第１の反応槽に供給する重合開始剤の量をより少なくできるので、熱安定性の高い樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物を得ることができる。逆に、第２の反応槽の平均滞留時間を第１の反応槽の平均滞留時間より長くしたときは、第２の反応槽に供給する重合開始剤の量をより少なくできるので、熱安定性の高い樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物を得ることができる。

30

【００７９】

第１の重合工程および第２の重合工程とで重合反応条件をそれぞれどのように設定するかは、生成する重合体、使用する原料モノマーおよび重合開始剤、所望される耐熱性、熱安定性および生産効率などに応じて異なり得る。

40

【００８０】

・脱揮工程

第２の反応槽２０の抜き出し口２１ｂから抜き出された重合体組成物（重合シロップ）は、上述のように、生成した重合体のほか、未反応の原料モノマーおよび重合開始剤などを含み得る。かかる重合体組成物は、本実施形態を限定するものではないが、脱揮等に付して原料モノマーを分離回収することが好ましい。

【００８１】

具体的には、重合体組成物を抜き出しライン２５を通じて、予熱器３１に移送する。重

50

合体組成物は、予熱器 31 にて、未反応の原料モノマーを主とする揮発性成分の揮発に必要な熱量の一部または全部が付与される。重合体組成物は、その後、圧力調整弁（図示せず）を介して脱揮押出機 33 に移送され、脱揮押出機にて揮発性成分が少なくとも部分的に除去され、残部の押出物はペレット状に成形されて、排出ライン 35 から排出される。これにより、メタクリル酸エステル系ポリマーを含む樹脂組成物がペレットの形態で製造される。

【0082】

上記重合体組成物の移送方法としては、特公平 4-48802 号公報に記載の方法が好適である。また、脱揮押出機を用いた方法としては、例えば特開平 3-49925 号公報、特公昭 51-29914 号公報、特公昭 52-17555 号公報、特公平 1-53682 号公報、特開昭 62-89710 号公報などに記載の方法が好適である。

10

【0083】

また、上記の脱揮押出機にて重合体組成物を脱揮押出する際に、またはその後に、必要に応じて、高級アルコール類、高級脂肪酸エステル類等の滑剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤、帯電防止剤等を、重合体組成物または押出物に添加して樹脂組成物に含めることができる。

【0084】

脱揮押出機 33 にて除去された揮発性成分は、未反応の原料モノマーを主成分とし、原料モノマーに元々含まれる不純物、必要に応じて用いられる添加剤、重合過程で生成する揮発性副生成物、ダイマーおよびトリマーなどのオリゴマー、重合開始剤分解物などの不純物などを含んで成る。一般に、不純物の量が増えると、得られる樹脂組成物が着色するので好ましくない。そこで、脱揮押出機 33 にて除去された揮発性成分（未反応の原料モノマーを主成分とし、上記のような不純物などを含んで成る）をモノマー回収塔（図示せず）に通し、モノマー回収塔にて蒸留や吸着等の手段によって処理し、上記揮発性成分から不純物を除去してよく、これによって、未反応の原料モノマーを高純度で回収することができ、重合用の原料モノマーとして好適に再利用できる。例えば、モノマー回収塔では、連続蒸留によりモノマー回収塔の塔頂からの留出液として未反応の原料モノマーを高純度で回収し、回収タンク 37 に貯留してから、原料モノマータンク 1 に移送してリサイクルしてもよいし、回収タンク 37 に貯留することなく、原料モノマータンク 1 に移送してリサイクルしてもよい。他方、モノマー回収塔で除去された不純物は、廃棄物として廃棄され得る。

20

30

【0085】

なお、回収した原料モノマーは、回収タンク 37 や原料モノマータンク 1 にて重合反応が進行しないように、回収タンク 37 または原料モノマータンク 1 中に重合禁止剤を、例えば原料モノマーに対して 2~8 重量 ppm の割合で存在させることが好ましく、加えて、回収タンク 37 や原料モノマータンク 1 の気相部の酸素濃度を 2~8 体積%に設定するとより好ましい。また、回収タンク 37 にて長期間に亘って保存したい場合には、例えば 0~5℃の低温にて貯留することが望ましい。

【0086】

本実施形態においては、第 1 の反応槽および第 2 の反応槽のいずれもが連続塊状重合を実施するために用いられる連続塊状重合装置について説明した。しかし、本発明の連続重合装置はこれに限定されず、第 1 の反応槽および第 2 の反応槽の一方または双方が、連続溶液重合を実施するために用いられるものであってよい。かかる態様においては、溶液重合のために溶媒が使用されることから、連続重合装置は、図 1 を参照して上述した連続重合装置と同様の構成に加えて、溶液重合を実施する所定の反応槽へ溶媒を供給するために、溶媒タンクならびにこれに付随する供給ラインおよびポンプ（供給手段）を更に備える。これら溶媒タンクならびにこれに付随する供給ラインおよびポンプ（供給手段）としては、特に限定されるものではなく、従来用いられているものと同様のものを使用することができる。溶媒は、溶液重合を実施する所定の反応槽へ、原料モノマーおよび／または重合開始剤と混合した上で供給してよく、あるいは、溶液重合を実施する所定の反応槽へ直

40

50

接供給してよい。上記所定の反応槽において、重合工程は、重合反応に溶媒が使用されること以外は、図1を参照して上述した重合工程と同様に（断熱状態で）実施される。溶媒としては、溶液重合反応の原料モノマーなどに応じて適宜設定されるものであって、特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルイソブチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、オクタン、デカン、シクロヘキサン、デカリン、酢酸ブチル、酢酸ペンチルなどが挙げられる。溶液重合を実施する所定の反応槽への原料モノマーの供給流量C（kg/h）と、該所定の反応槽への溶媒の供給流量D（kg/h）との比C：Dは、これに限定されるものではないが、例えば70：30～95：5であり、好ましくは80：20～90：10である。

【0087】

10

以上、本発明の実施形態を通じて、本発明の連続重合装置および重合体組成物の製造方法について詳述した。本発明によれば、新規な連続重合装置が提供され、かかる連続重合装置を用いれば、少なくとも第1の反応槽および第2の反応槽を用いて重合を少なくとも2段で直列的に実施できるので、第1の重合工程と第2の重合工程とで重合反応条件、具体的には温度、時間（平均滞留時間）および重合開始剤（原料モノマーに対する重合開始剤の割合）の量などを個別に設定することができ、これにより、最終的に得られる樹脂組成物に含まれる重合体のシンジオタクティシティを制御でき、高い耐熱性および熱安定性を有する樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造することができる。

【0088】

20

なお、本発明は上記の実施形態に限定されず、種々の改変が可能である。例えば、3つ以上の反応槽を用いて、重合を3段以上で直列的に実施してもよい。また、本発明の重合体組成物の製造方法は、好ましくは本発明の連続重合装置を用いて連続的に実施されるが、バッチ式で実施してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明は、メタクリル酸エステル系ポリマーを含む樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物を製造するのに利用可能である。

【符号の説明】

【0090】

30

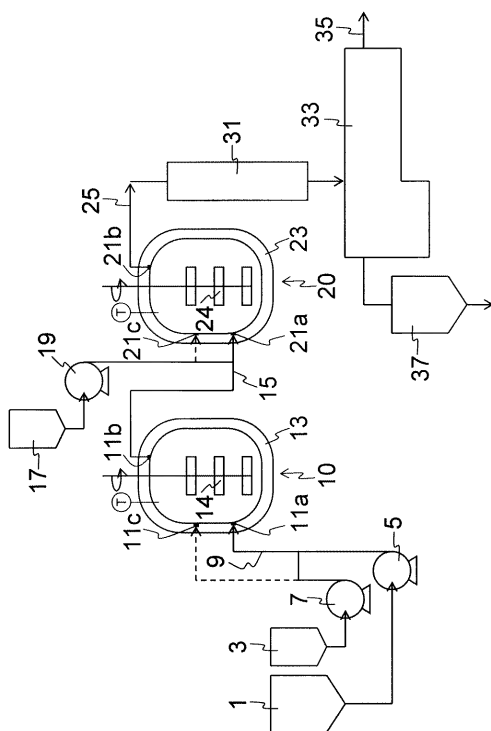
- 1 原料モノマータンク（原料モノマーの供給源）
- 3 重合開始剤タンク（重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源）
- 5 ポンプ
- 7 ポンプ
- 9 原料供給ライン
- 10 第1の反応槽
- 11a 供給口
- 11b 抜き出し口
- 11c 別の供給口
- 13 ジャケット（温度調節手段）
- 14 攪拌機
- 15 接続ライン
- 17 重合開始剤タンク（新たな重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源）
- 19 ポンプ
- 20 第2の反応槽
- 21a 供給口
- 21b 抜き出し口
- 21c 別の供給口
- 23 ジャケット（温度調節手段）
- 24 攪拌機

40

50

- 2 5 抜き出しライン
 3 1 予熱器
 3 3 脱揮押出機
 3 5 排出ライン
 3 7 回収タンク
 T 温度センサ（温度検知手段）

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 嘉記

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内

(72)発明者 和氣 孝雄

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内

F ターム(参考) 4J011 AA04 AA05 AB02 BA01 DA02 DA04 DB13 DB19 FA02 FA05
FA06 FB05 FB10