

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3937111号

(P3937111)

(45) 発行日 平成19年6月27日(2007. 6. 27)

(24) 登録日 平成19年4月6日(2007. 4. 6)

(51) Int. Cl.		F I
C O 8 F 2/06	(2006. 01)	C O 8 F 2/06
C O 8 F 6/10	(2006. 01)	C O 8 F 6/10
C O 8 F 212/08	(2006. 01)	C O 8 F 212/08
C O 8 F 220/14	(2006. 01)	C O 8 F 220/14

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-40209	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成10年2月23日(1998. 2. 23)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-306107		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成10年11月17日(1998. 11. 17)	(72) 発明者	桑原 章二郎
審査請求日	平成17年2月16日(2005. 2. 16)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
(31) 優先権主張番号	特願平9-49207		菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(32) 優先日	平成9年3月4日(1997. 3. 4)	(72) 発明者	樋口 靖
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
			菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
		(72) 発明者	日永田 真一
			神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
			菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
		(72) 発明者	黒川 正弘
			神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
			菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メチルメタクリレート10～90重量%とスチレン90～10重量%からなる単量体混合物と溶媒から連続溶液重合法で重合体を製造するに際し、

(1) 単量体成分71～97重量%、溶媒としてメタノール3～29重量%および酸化防止剤10～5000ppmを含む原料溶液を調製し、

(2) 1基の完全混合型重合反応槽からなる重合反応器に該原料溶液を連続的に供給しながら得られた重合反応生成物を連続的に抜き出し、100～180℃の重合温度で重合率が55～95mol%となるように均一溶液状態で重合させ、

(3) 該重合反応器から抜き出された重合反応生成物を100～200℃の温度で、

(4) バレル温度180～270℃に設定した複数のベント口を有する押出機に直接供給し、その際該押出機の駆動部と重合反応生成物の供給口との間に設置されたベントから揮発分の大部分を分離回収し、

(5) さらに重合反応生成物の供給口と押出機先端の重合体出口との間に設置された少なくとも1つ以上のベントで残りの揮発分を除去しながら押し出すことにより製造された、

(6) 残存揮発分含量が1重量%以下、重量平均分子量が8万～30万であることを特徴とするメチルメタクリレート-スチレン共重合体の製造方法。

【請求項 2】

原料溶液が単量体混合物80～95重量%およびメタノール5～20重量%である請求項1に記載のメチルメタクリレート-スチレン共重合体の製造方法。

10

20

【請求項 3】

重合温度が 130～170℃である請求項 1 に記載のメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法。

【請求項 4】

重合反応生成物を 130～200℃の温度で、押出機の供給口から該押出機のスクリー上に供給する請求項 1 に記載のメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法。

【請求項 5】

重合反応生成物を 130～180℃の温度で、押出機の供給口から該押出機のスクリー上に供給する請求項 1 に記載のメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法。

【請求項 6】

押出機から分離回収した揮発分を原料として再使用するに際し、該回収原料中のパーオキサイド含量を過酸化ベンゾイル換算で 50 ppm 以下とする請求項 1 に記載のメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法。

【請求項 7】

回収原料中のパーオキサイド含量を過酸化ベンゾイル換算で 20 ppm 以下とする請求項 6 に記載のメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法。

【請求項 8】

押出機から分離回収した揮発分を原料として再使用するに際し、該回収原料中のホルムアルデヒド含量を 250 ppm 以下とする請求項 1 に記載のメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、溶液重合法により透明性、耐候性、熱安定性及び耐溶剤性にすぐれたメチルメタクリレートスチレン系共重合体の製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

メチルメタクリレートスチレン系重合体はメタクリル系樹脂の持つ優れた透明性、剛性、耐候性と美麗な外観に加えて、耐溶剤性、低吸水性、寸法安定性及び良好な成形性を備えており、低密度で取り扱い易く経済的な素材として看板、ディスプレイ、照明カバーをはじめ建築用資材や電気部品など多岐に亘って用いられている。さらに光学材料としても高屈折率や寸法安定性の点ではメタクリル樹脂より優れ、特に光学用シートの分野では近年賞用されている。

従来、メチルメタクリレートスチレン系重合体の製造法としては一般に回分式の懸濁重合法や連続的な塊状重合法によるメチルメタクリレートとスチレンの共重合プロセスが採用されている。

ところで懸濁重合法においては、回分操作であるため重合の進行度に応じて異なる組成の共重合体が生成し製品重合体の均質性が失われ、例えば屈折率の異なった重合体の混合物となり白濁が生じて透明性が損なわれる等の品質低下が問題となる。

【0003】

この対策として特開昭 55-16015 号公報には特定の組成範囲のスチレン及びメタクリル酸メチルからなる単量体混合物に対し、特定の重合開始剤と連鎖移動剤を加えて重合させる方法が示されているが、適用される重合体の共重組成はアゼオトロップ組成付近の狭い範囲に限定される。また、特開昭 57-153009 号公報ではメチルメタクリレートの単量体転化率が 80% 以上に達した後、未反応単量体を反応系外に部分的に除去しながらスチレンとの共重合を行う方法が報告されているが、未反応単量体の回収や重合体の精製の工程が複雑になり実用的でない。

加えて懸濁重合法では使用される乳化剤や懸濁分散剤等の製品中への混入が避けられず、高度な光学特性が要求される用途には不適當であるほか、濾過・洗浄・乾燥・排水処理という煩雑な製造工程を経るなど工業プロセスとしても問題点を残している。

10

20

30

40

50

この懸濁重合法の欠点を改善する方法としては連続的な塊状重合法と溶液重合法が挙げられ、広範囲の共重合組成に亘って光学特性に優れた高品質の重合体が得られる重合プロセスとして注目されている。

【0004】

連続塊状重合法によるメチルメタクリレート-スチレン系重合体の製造法として特公昭44-23506号公報には遊離基発生触媒を含む特定組成のスチレンとメチルメタクリレートとの単量体混合物をコイルパイプループ型反応器に連続的に供給し均一相で重合させた後、重合反応生成物を抜き出し生成した共重合体を分離する方法が報告されている。しかしながら、この方法では「ゲル効果」と呼ばれる自動加速効果や重合反応生成物の粘度上昇のため、高い重合率において重合反応を安定に制御しつつ連続運転を行うことは非常に難しく、60%程度の重合率を維持するのが限界であり、未反応単量体の回収再使用と重合体の濃縮のための脱揮工程で多くのエネルギーを費やさねばならない上、その際重合体が熱履歴を受け着色や変性を起こしやすいという欠点がある。

10

【0005】

一方、溶液重合法によれば溶媒によって重合反応生成物の粘度が低下するため前述のゲル効果が抑制され、重合率を高められることが知られているが、溶媒の使用量を最小限に留めないと重合反応生成物中の残存単量体は減少しても揮発分総含量としては塊状重合法と変わらず、揮発成分の除去に費やされるエネルギーも大差なくなり、かえって溶媒及び単量体成分の回収再使用の方法が煩雑になる等の問題点も抱えている。

前述の特公昭44-23506号公報にも不活性な液体希釈剤を少量用いる溶液重合法が提案されているが、具体的な事例は示されていない。連続溶液重合法としては特開昭57-135814号公報にスチレンとメチルメタクリレートとの単量体混合物中にアルキルベンゼン類、脂肪族炭化水素、エステル類あるいはケトン類のような汎用溶媒と安定剤とを添加して複数の重合反応器で連続的に共重合させる方法が報告されている。

20

しかし該公報で挙げられている溶媒は揮発性に乏しいものや重合体に対して必要以上に高い親和性を有するものであり、実用に耐える残存揮発分濃度0.3%以下のメチルメタクリレート-スチレン系重合体を得るためには重合反応生成物を通常、220℃を越える高温で脱揮処理する必要があるが、大量の未反応単量体が存在している重合反応生成物を220℃を越える高温に予熱すると低分子量重合体が大量に生成して分子量分布が広がり、得られる樹脂の熱流動性や透明性等の物性を悪化させるという欠点を有していた。さらにこれら揮発性に乏しい溶媒や重合体に対して必要以上に高い親和性を有する溶媒を含む重合反応生成物を予熱したのち直接押出機に導入する際、しばしば供給口付近のベント部で樹脂組成物が配管を閉塞させる、いわゆるベントアップを生じ、運転が困難になるだけでなく製品が汚染される問題が生じる。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来法の上記のような問題点を解決し、高品質のメチルメタクリレート-スチレン系重合体を安定に制御された重合反応を経て経済的に有利に製造する方法を提供することにある。

【0007】

40

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定量のメタノールを溶媒として用いてメチルメタクリレートとスチレンを共重合することにより、高品質の重合体を安定に高生産性を維持しながら製造し得ることを見だし、本発明を完成した。

すなわち本発明は、メチルメタクリレート10～90重量%とスチレン90～10重量%からなる単量体混合物と溶媒から連続溶液重合法で重合体を製造するに際し、単量体成分71～97重量%、溶媒としてメタノール3～29重量%および酸化防止剤10～500ppmを含む原料溶液を調製し、1基の完全混合型重合反応槽からなる重合反応器に該原料溶液を連続的に供給しながら得られた重合反応生成物を連続的に抜き出し、100～180℃の重合温度で重合率が55～95mol%となるように均一溶液状態で重合させ

50

、該重合反応器から抜き出された重合反応生成物を100～200℃の温度で、バレル温度180～270℃に設定した複数のベント口を有する押出機に直接供給し、その際該押出機の駆動部と重合反応生成物の供給口との間に設置されたベントから揮発分の大部分を分離回収し、さらに重合反応生成物の供給口と押出機先端の重合体出口との間に設置された少なくとも1つ以上のベントで残りの揮発分を除去しながら押し出すことにより製造された、残存揮発分含量が1重量%以下、重量平均分子量が8万～30万であることを特徴とするメチルメタクリレートスチレン共重合体の製造方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において溶媒として用いるメタノールは以下の特長を有する。

10

▲1▼メチルメタクリレートスチレン系単量体成分を完全に溶解し、重合体に対しても100℃以上の温度で十分な溶解性を有するので広範な濃度範囲で重合反応生成物の均一性を維持でき、溶液重合の溶媒として適している。

▲2▼揮発性が高く100℃以下の低温ではメチルメタクリレートスチレン系重合体をほとんど溶解しないので重合反応生成物からの分離が容易であり、脱揮後の重合体中の残存量もアルキルベンゼン等に比べて少ない。

▲3▼単量体成分に比べて沸点が低いことから重合反応器内で還流し易く重合発熱の除去が容易である。

▲4▼メタノールの添加により重合反応生成物の剥離性が増進し重合槽内壁や攪拌機、配管内へ重合体が付着し難くなる。この結果、重合反応生成物の不必要な滞留による変質劣化や焼けゴミ等による汚染も防止できる。

20

▲5▼メタノールの添加により重合体の着色が低下する効果も知られている。

▲6▼溶剤あるいは粗原料として工業的規模で量産されており、安価に入手可能である。以上の点からメタノールを溶媒とするメチルメタクリレートスチレン系の溶液重合は従来からの塊状重合法やアルキルベンゼン等の溶媒を用いる溶液重合法と比べて重合槽1基であっても重合率を高めることが可能となり生産性が向上する。さらに特に脱揮工程の装置簡略化が図られ、この結果、経済的に有利にメチルメタクリレートスチレン共重合体を製造できる。

【0009】

本発明は、工程順に原料調合、重合、脱揮押出および揮発分回収の各工程よりなる。以下、この工程順に説明する。

30

原料調合工程では所定量の単量体成分、メタノール、重合開始剤、連鎖移動剤および酸化防止剤を混合して重合反応器へ連続的に供給する。この際揮発分回収工程で不純物を除去された回収液は循環使用される。

本発明において使用される単量体成分としては、メチルメタクリレート10～90重量%とスチレン90～10重量%からなる単量体混合物であれば特に制限はない。単量体混合物中のメチルメタクリレート濃度が90重量%を超えたりあるいは単量体混合物中のスチレン濃度が90重量%を超えたりするとメチルメタクリレートスチレン系共重合体としての性質を発現させることができない。

【0010】

40

メチルメタクリレートとスチレンでは原料中の単量体組成と生成する重合体の共重合組成とが一致するアゼオトロップ組成も存在するが、これ以外では単量体組成と共重合組成とは一致しない。この両者の関係は天津隆行・木下雅悦共著、「高分子合成の実験法」（186ページ、1972、化学同人）などに記載の方法により容易に決定することができる。

メタノールは単量体成分71～97重量部に対し3～29重量部の割合で使用する事が重要である。好ましくは単量体成分75～96重量部に対し4～25重量部、より好ましくは単量体混合物80～95重量部に対し5～20重量部の割合で使用される。メタノールが29重量%を越えた場合は生産性が低い上、揮発分回収工程の負荷が高くなりエネルギー的に不利であり、しかも設定できる分子量範囲が狭められる。逆に3重量%未満では

50

重合液の粘度が増加し、塊状重合と同様に重合を安定に制御することが難しくなる他、メタノール溶媒の特徴である良好な脱揮性能を十分に活かすことができない。

本発明においては脱揮押出工程での熱や酸化による分解および／または着色を防止するため酸化防止剤が用いられる。酸化防止剤としては着色を防止する効果が得られれば特に限定されず、例えば旭電化工業（株）「アデカスタブ」カタログ、住友化学工業（株）「スミライザー」カタログ、同じく「スミソープ」カタログ、日本チバガイギー（株）「POLYMER ADDITIVES」カタログ等に記載のフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤等が入手しやすいものとして挙げられる。具体的にはジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)あるいはトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを例示することができる。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

該酸化防止剤は原料に対して10~5000ppm、好ましくは30~3000ppm、さらに好ましくは50~2000ppm添加される。10ppm未満では脱揮押出工程での着色を防止することができず、5000ppmを超えると押出機で該酸化防止剤が揮発し配管を閉塞させる等のトラブルが起こる弊害がある。

【0011】

本発明においてはスチレンの熱重合開始反応を利用することができるため重合開始剤を用いずに重合を安定に維持することも可能であるが、重合速度を促進させるために可溶性の重合開始剤を添加してもよい。重合開始剤は重合温度で分解し活性ラジカルを発生するものであればよいが、平均滞留時間の範囲内で必要な重合率を達成することが必要であり重合温度における半減期が0.005~60分、好ましくは0.005~40分を満足するような重合開始剤が選択される。例えばジ-tert-ブチルパーオキシaid、ジ-tert-アミルパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシaid、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、ジークミルパーオキシaid、tert-アミルミルパーオキシaid、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、tert-アミルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、tert-アミルパーオキシイソノナエート、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等のアゾ化合物が挙げられ、単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。半減期は例えば日本油脂（株）「有機過酸化物」資料第13版、アトケム吉富（株）技術資料および和光純薬工業（株）「Azopolymerization Initiators」等に記載の諸定数等により求めることができる。該重合開始剤は予め単量体混合物中に均一に溶解されて重合反応器に供給され、該単量体混合物中の濃度は所定の重合率となるように決定されるが、通常0.005mol/l以下である。

【0012】

重合体の分子量調節のため連鎖移動剤を使用することも可能であり、例えば2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(α -メチルスチレンダイマー)、n-ブチルメルカプタン、イソ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、tert-ドデシルメルカプタンおよびtert-ブチルメルカプタン等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上組み合わせる用いることができる。該連鎖移動剤は予め単量体混合物中に均一に溶解されて重合反応器に供給され、該単量体混合物中の濃度は設定する分子量によって異なるが通常0.01mol/l以下である。

上記の重合開始剤、連鎖移動剤の添加量は所望の重合率、分子量と単量体濃度、溶媒濃度、重合温度、平均滞留時間および開始剤効率などのファクターとの間の重合速度論的關係により例えば大津隆行著、「高分子合成の化学」(1979、化学同人)および井本立也、李秀逸著、「重合反応工学」(1970、日刊工業新聞社)などに記載の方法で計算し目安とすることができる。

原料調合の方式にはバッチ式、連続式があるが、いずれの方式を採用してもよい。バッチ

10

20

30

40

50

式では原料調合槽を2基設置して交互に切り替えながら調合、供給を行い、連続式では各成分の流量を別々のラインで所定量に自動制御した後混合して反応器へ供給する。

【0013】

原料中に溶存酸素が存在すると、重合率の変動したり製品の着色原因となる場合があるので数ppm程度まで除去することが必要である。特に光学用途向けには1ppm以下まで除去することが望ましい。バッチ式の場合は原料調合槽に一定時間窒素などの不活性ガスをバブリングまたはディスクアトマイザー等により分散混合する方法、連続式の場合は原料溶液と不活性ガスとをライン中に設置したインラインミキサーで混合し気液分離する方法等が通常用いられ溶存酸素が実質的に除去される。

以上のようにして調合された原料溶液は不溶物を除去し重合反応器へ供給され、好ましくはフィルターで濾過した後重合反応器へ供給される。該フィルターとしては日本精線（株）製のメタルファイバーフィルター、メタル粉末焼結フィルター、日本ボール（株）製のポリプロピレンファイバーフィルター等が好適である。また原料溶液を冷却して供給することで重合反応を更に安定に制御することも可能である。

重合工程において使用される重合反応器は1基の完全混合型重合反応槽からなり、攪拌槽が好適に用いられる。重合反応器には原料溶液が連続的に供給され実質的に完全混合状態となると同時に重合反応槽内の重合体溶液が連続的に抜き出される。完全混合槽に用いられる攪拌翼としては一般的なパドル翼、アンカー翼も使用可能であるが、好ましくはダブルヘリカルリボン翼、神鋼パンテック（株）のフルゾーン翼、三菱重工業（株）のサンメラ翼、同じくAR翼、住友重機械工業（株）のマックスブレンド翼等が好適である。

【0014】

重合温度は100～180℃、好ましくは120～175℃、さらに好ましくは130～170℃の範囲である。重合温度が100℃未満では重合体の溶解性が低下して重合液の均一性を維持できなくなる。重合温度が180℃を越えると低分子量重合体の発生が増大するという問題が生じ、さらに操作圧力が高くなり反応器の制作費が上昇して経済的に不利である。

重合反応槽の出口における重合率は55～95mol%で、重合体濃度が50～90重量%、好ましくは55～85重量%、さらに好ましくは55～80重量%となるように設定される。重合体濃度が50重量%未満である場合は揮発分回収工程の負荷が増加して不利になる。また、重合体濃度が90重量%を超える場合は重合液の粘度が増大して均一な攪拌混合が困難となり、槽内に温度分布が生じて重合体の分子量分布が広がったり、重合液の拔出ができなくなる等の問題を起こす。

【0015】

平均滞留時間は重合反応槽1基について2～7時間、好ましくは2.5～7時間、さらに好ましくは3～7時間の範囲である。平均滞留時間が2時間未満で本発明の重合率の範囲まで重合反応を行わせるには重合開始剤の添加量を多くしなければならず所望の分子量を得ることができない。7時間を超えると大容量の重合反応槽が必要となり経済的に不利となる。

重合反応に伴う発熱を除去する方法としては、原料の顕熱を利用する方法、熱媒を用いてジャケットから伝熱除去する方法および反応液中のメタノールや単量体成分の蒸発潜熱を利用する方法等が利用可能であり、これらの方法を併用することが望ましい。メタノールを溶媒として用いると、塊状重合法やアルキルベンゼンを溶媒とする溶液重合法に比べ揮発分の単位重量当たりの蒸発潜熱量が大きく、効果的に重合反応熱を除去することが可能である。また、メタノールを主成分とする蒸気の蒸発潜熱を有効利用するために、重合圧力は通常重合温度での重合反応生成物の蒸気圧付近で操作される。

重合反応槽で生成した重合液は脱揮押出工程で重合体と揮発分とに分離され、重合体中の残存揮発分が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下になるまで脱揮される。

本発明では揮発分の除去方法としてベント押出機に重合反応組成物を直接供給することにより脱揮押出工程での熱劣化を最小限に抑えることができる。

10

20

30

40

50

【0016】

脱揮押出工程では、重合液は均一で流動性を有し、かつ脱揮に必要な顕熱を有する温度以上に脱揮直前まで保持される必要がある。従来、重合反応生成物を200～270℃に予熱した後脱揮する方法が行われているが、本発明の方法ではメタノールの高揮発性により重合温度に近い100～200℃、好ましくは130～200℃、更に好ましくは130～180℃の低温で重合反応生成物を押出機に導入し脱揮が行われる。大量の未反応単体を含む重合反応生成物を200～270℃の高温に予熱すると低分子量重合体が大量に生成して分子量分布が広がり、得られる樹脂の熱流動性や透明性等の物性を悪化させる原因となる。

重合反応生成物を重合温度以上に加熱する場合には、重合反応生成物の熱劣化および／または低分子量重合体の生成量の増加を避けるため出来る限り短時間で押出機に導入する必要がある。押出機への供給に脈動が生じると押出機内でのトラブルの原因となるので、加熱器内の圧力は重合反応生成物中の揮発分の蒸気圧以上の圧力に保持するために圧力調節用のコントロールバルブを介して押出機に直接供給するのが望ましい。

10

【0017】

重合反応生成物を供給される押出機は複数のベント口を有し、バレル温度は180～270℃、好ましくは180～260℃、さらに好ましくは190～250℃に設定される。押出機の駆動部と重合反応生成物の供給口との間に設置されたベント（以下リアベントという）から揮発分の大部分を分離回収し、さらに重合反応生成物の供給口と押出機先端の重合体出口との間に設置された少なくとも1つ以上のベント（以下フロントベントという）で残りの揮発分を除去し、押し出すことにより残存揮発分含量が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下のメチルメタクリレートースチレン共重合体得られる。

20

押出機のリアベント内は50～800mmHg、好ましくは100～300mmHgの範囲に維持される。メタノールの沸点が比較的強く、さらに共沸効果のため大気圧付近であっても揮発分はスムーズに回収される。また減圧下であってもメタノールを含む揮発分が速やかに揮発するため、ベントアップが起こることはない。供給口付近の重合体組成物の残存揮発分濃度は1～10重量%、好ましくは1～6重量%に維持される。

該重合反応生成物から揮発分を除去するために用いられる押出機としては、複数のベント口を有し、リアベントで大部分の揮発分が除去された重合体組成物を混練溶解した後フロントベントから残りの揮発分が除去された重合体をダイより押し出す性能を有する押出機であればよく、供給部からダイまでの各部分ごとにバレル温度を設定できるタイプの単軸あるいは二軸押出機が好適に用いられる。

30

リアベントで大部分の揮発分が分離除去されるのでフロントベント部は特に高真空に保つ必要はなく、フロントベント部の圧力は1～50mmHg、好ましくは1～30mmHgで保持される。またフロントベントが複数設置されている場合、同じ圧力で保持してもよいし異なる圧力で保持してもよいが、押出機先端の重合体出口に近いベント程、低い圧力で保持されることが好ましい。

【0018】

さらに得られた重合体より混入した異物を除去することが望まれ、押出機ダイ部のブレーカプレートに金網を装着する等公知の技術により異物が除去される。本発明の方法では添加物を押出機中に供給し重合体組成物に添加することもできる。該添加物としては安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、着色剤および帯電防止剤等を挙げることができる。該添加物の供給口は通常重合反応生成物の供給口の下流側に設置される。

40

【0019】

このようにして、残存揮発分含量が通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下の成形材料または押出シート原料として好適に用いられる重合体得られる。

重合体の重量平均分子量は8～30万、好ましくは8～20万であることが望ましい。重量平均分子量が8万未満では必要な機械的物性を得られず、30万を超えると溶解粘度が

50

高くなり射出成形または押出成形を行うことが困難となる。

【0020】

揮発分回収工程では、脱揮押出工程で重合組成物より蒸発分離した揮発分を冷却・凝縮して回収する。

メタノールおよび未反応単量体を主成分とする回収液中にはオリゴマー等の単量体由来の副生物、メタノールの酸化により生成するホルムアルデヒド、主としてホルムアルデヒドに由来する過蟻酸等のパーオキサイドおよび未反応連鎖移動剤等の不純物が含まれる。ホルムアルデヒドは原料メタノール中にも1~200ppm程度含まれている。ホルムアルデヒドに由来する過蟻酸等のパーオキサイドは重合槽において重合率を増加させるだけでなく回収液受器および調合槽での重合を惹起するおそれがあり、これらの不純物を除去する必要がある。

10

これら不純物の分離装置としてはフラッシュ塔や一般的な蒸留塔が用いられ塔底から高沸点物質が除去される。塔内での重合を防止するために少量の空気を導入するのが好ましい。この際メタノールの酸化により生成するホルムアルデヒドの蓄積を防ぐため、導入した空気を含むガスは塔頂のコンデンサーから放出するのが好ましい。同時に塔内には単量体の重合を防ぎパーオキサイドの発生を抑制するため、酸化防止剤を添加する必要がある。酸化防止剤としては塔内の重合を防ぐ効果のあるものであれば特に限定されず、例えば旭電化工業(株)「アデカスタブ」カタログ、住友化学工業(株)「スミライザー」カタログ、同じく「スミソープ」カタログ、日本チバガイギー(株)「POLYMER ADDITIVES」カタログ等に記載のフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤等が入手しやすいものとして挙げられる。具体的にはジ-tert-ブチルヒドロキシルエーテル、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)あるいはトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを例示することができる。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。不純物を分離・除去した回収液は貯蔵タンクに送られ原料の一部として循環使用される。該貯蔵タンクに酸素が存在しないと該貯蔵タンク内で重合するおそれがあり、一方積極的に該貯蔵タンクに空気を導入するとホルムアルデヒドが増加するおそれがあるので貯蔵タンクは空気の存在下で減圧とするのが好ましい。また該貯蔵タンクは15℃以下、好ましくは10℃以下、さらに好ましくは5℃以下に保冷するのが好ましい。

20

30

回収液を使用しながら安定した運転を行うためには回収液中のパーオキサイド濃度を過酸化ベンゾイル換算で50ppm以下、好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下にする必要がある。また回収液中のホルムアルデヒド濃度は250ppm以下、好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは150ppm以下に保つ必要がある。

【0021】

以上のように、本発明の方法は安定に制御された運転が可能となるばかりでなく、設備が簡略化され、重合体の被る熱履歴も緩和されるので経済的に有利に高品質の重合体を製造することが可能となる。

【0022】

【実施例】

40

本発明をさらに具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

なお、実施例で示すポリマーの物性測定は以下の方法により行った。

(1) 回収組成物、重合率およびペレット中の残存揮発分濃度はGLサイエンス(株)製GC-380型ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。重合率は重合反応生成物中の未反応単量体濃度から求めた。

(2) 重合体の分子量は東ソー(株)製8010型ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

(3) 全光線透過率(%)はASTM-D-1003に準じ、射出成型した厚さ3mmの50mm角試験片を日本電色工業(株)製Z-SensorΣ80を用いて測定した。

(4) YI値はJIS-K7103に準じ、射出成型した厚さ3mmの50mm角試験片

50

を日本電色工業（株）製 Z-Sensor $\Sigma 80$ を用いて透過法により測定した。

（５）メルトフロー（MFR）は ASTM D 1238 に準じ、東洋精機製作所（株）製メルトインデクサーを用いて 200℃、荷重 5.00 kg の条件で測定した。

（６）回収液中のパーオキサイド濃度は三酸化二ヒ素の炭酸水素ナトリウム溶液に回収液とエタノール、水を加え加熱濃縮と水の添加を繰り返し完全な水溶液とした後、硫酸と炭酸水素ナトリウムを加え、冷却後過剰の三酸化二ヒ素をヨウ素溶液で滴定し、過酸化ベンゾイル換算で求めた。

（７）回収液中のホルムアルデヒド濃度は回収液に 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールの酢酸溶液と水酸化カリウム溶液を加え発色させた後、吸光度より求めた。

10

【0023】

実施例 1

図 1 は攪拌槽 1 基を備える 200 l 装置の概略のフローシートでありこれに基づき説明する。

メチルメタクリレート、スチレン、メタノール、n-ドデシルメルカプタン、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）（150℃における半減期約 0.27 分）、ジ-tert-ブチルヒドロキシルエンからなる新規の原料液と回収原料液を原料調合槽 1 で調合する。調合時の組成はメチルメタクリレート 64 重量部、スチレン 36 重量部からなる単量体混合物 90 重量%、メタノール 10 重量%、n-ドデシルメルカプタン 670 ppm（3.0 mmol/l）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）40 ppm（0.2 mmol/l）、ジ-tert-ブチルヒドロキシルエン 1000 ppm であった。調合された原料は調合槽内でディスクアトマイザーを通じて 30 分間吹き込まれた窒素ガスにより脱酸素された後ライン 2 から定量ポンプ 3 を用いライン 4 を介して供給口 5 からジャケット付き反応槽 6 に平均滞留時間が 5 時間となるように所定の流量で連続的に供給する。ジャケット付き反応槽 6 にはモーター 7 から延びる攪拌軸 8 および攪拌軸 8 に取り付けられた攪拌翼 9 および還流冷却用ラインが設けられる。

20

【0024】

反応制御用に設けられた還流冷却用ラインは蒸気抜出ライン 10、コンデンサー 11 および還流ライン 12 からなり、蒸気は蒸気抜出ライン 10 を介してコンデンサー 11 に供給され、凝縮液は還流ライン 12 を介してジャケット付き反応槽 6 に供給される。コンデンサー 11 には圧力調整弁が設けられており、ジャケット付き反応槽 6 内部を約 9 kg/cm² に維持するための適当な圧力制御器により制御される。ジャケット付き反応槽 6 のジャケット温度、ジャケット付き反応槽 6 に供給される原料溶液の温度、還流冷却量およびコンデンサー 11 内の圧力を制御することにより、ジャケット付き反応槽 6 の温度は 150℃に、また重合率は 70 mol% に制御され反応槽内で製造される重合体の分子量および分子量分布も精密に制御される。この時重合反応生成物の組成は重合体 63.0 重量%、メチルメタクリレート 19.2 重量%、スチレン 7.8 重量% およびメタノール 10 重量% であった。

30

ジャケット付き重合反応槽 6 内の重合液の一部はライン 14 を介して連続的に定量ポンプ 13 により加熱器 15 に供給され、150℃に保持される。ジャケット付き重合反応槽 6 への原料供給流量および重合反応生成物の抜出流量はジャケット付き重合反応槽 6 の液面レベルが一定となるように定量ポンプ 3 および定量ポンプ 13 が制御される。重合反応生成物が速やかに押出機内に供給されるように加熱器 15 は出来るだけ押出機の供給口 18 に接近して設置される。

40

【0025】

加熱器 15 の出口はライン 16 を介してコントロールバルブ 17 を通った後ベント押出機 19 のリアベント 21 より少し下流側に設置された供給口 18 に直結されている。定量ポンプ 13 および／またはコントロールバルブ 17 により加熱器 15 およびライン 16 の圧力および供給口 18 における流量は一定になるよう制御され、加熱された重合反応生成物はバレル温度 230℃のベント押出機 19 内に注入される。リアベント 21 の圧力は 20

50

0 mmHg に保たれている。

ベント押出機 19 に注入された重合体組成物はスクリーによって移送されながら加熱溶融され、T I N U V I N P (2- (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、日本チバガイギー社製) は添加剤調合槽 23 からライン 24 を介して添加物供給口 25 から供給される。溶融混練された重合体は 10 mmHg に保たれたフロントベント 22 からさらに揮発分を除去された後ダイ 26 を通して連続的に押し出され、ダイ 26 から押し出された重合体ストランドは水槽 27 で冷却された後ペレタイザー 28 でペレットに加工される。押出機 19 に重合反応生成物を注入する時に蒸発した揮発分はリアベント 21 よりライン 29 を介して排出され、押出機 19 内で分離した揮発分はフロントベント 22 よりライン 30 を介して排出され、それぞれ蒸留塔 31 に供給される。高沸点物質がバルブ 32 を介してライン 33 から除去された後、メタノールおよび未反応単量体を主成分とする揮発分はライン 34 を介してコンデンサー 35 で凝縮されライン 36 を介し 5℃以下に保冷された受器 37 に捕集される。受器 37 に捕集された回収液はライン 38 を介してポンプ 39 からライン 40 を介して原料工程にリサイクルされる。

一定時間毎に受器 37 に捕集された回収液の一部をとり、組成分析すると同時にその一部にジ-tert-ブチルヒドロキシトルエンを溶解し、蒸留塔 31 の塔頂から蒸留塔 31 の底部での濃度が約 100 ppm になるよう添加した。微量のホルムアルデヒドを含むオフガスは減圧ライン 43 より系外に排出される。このようにしてプロセスのループが完成する。

【0026】

得られた重合体は無色透明であり残存揮発分はメチルメタクリレート 0.1 重量%、スチレン 0.15 重量%、メタノールは検出限界 (20 ppm) 以下であった。得られた重合体の MFR は 0.7 g/10 min であった。重合反応生成物中の重合体の重量平均分子量は 162,000、多分散度 (重量平均分子量/数平均分子量) は 2.0 であり、押出機から得られたペレットの重量平均分子量は 160,000、多分散度は 2.0 であった。

アーブルグ 75 t 射出成形機を用い得られた重合体を 100 φ × 3 mm 円板に射出成形した。100 ショット成形しシルバーストリークス、発泡などの成形不良は発生しなかった。この成形板の全光線透過率は 92.2%、透過法による YI は 0.6 であった。回収液中のパーオキサイド濃度は 0 ppm であった。また回収液中のホルムアルデヒド濃度は 80 ppm であった。

【0027】

実施例 2～6

図 1 の装置を用い実施例 1 と同様の方法により運転を行った。いずれの実施例でも原料調合、重合、脱揮押出および揮発分回収の各工程は安定に制御され、重合体を得られた。表 1 に原料組成、重合条件、脱揮押出条件、得られたペレットの特性および成形品の特性を示す

【0028】

【表 1】

表 1

実施例番号	2	3	4	5	6	
原料組成						
MMA (部)	51.0	18.7	40.0	38.0	76.8	
S t (部)	34.0	56.2	50.0	58.0	19.2	10
メタノール (部)	15.0	25.0	10.0	5.0	4.0	
重合開始剤	AICN	AIBN	APEH	—	APEH	
重合開始剤 (p p m)	20	110	40	0	40	
(mm o l / l)	0.1	0.4	0.2	0	0.2	
連鎖移動剤	DM	OM	—	OM	DM	
(p p m)	220	340	0	200	440	
(mm o l / l)	1.0	2.0	0	0.9	2.0	20
酸化防止剤	BHT	BHT	TBMP	BHT	BHT	
(p p m)	1000	700	700	1000	1000	
重合条件						
重合温度 (℃)	150	130	140	160	170	
開始剤の半減期 (分)	0.27	0.37	0.27	—	0.02	
平均滞留時間 (時間)	4.0	3.0	5.0	4.0	7.0	
重合率 (モル%)	65	78	72	68	74	30
重量平均分子量 (万)	18.3	14.1	27.3	22.2	12.0	
多分散度	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
脱揮押出条件						
供給口温度 (℃)	160	150	150	170	160	
リアベント圧力 (mmH g)	500	1000	800	350	600	
フロントベント圧力 (mmH g)	10	5	7	2	20	
ペレットの特性						
重量平均分子量 (万)	18.2	14.0	27.0	22.0	12.0	40

多分散度	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
残存揮発分濃度 (%)	0.23	0.27	0.21	0.25	0.22
成形品の特性					
成形不良	なし	なし	なし	なし	なし
全光線透過率 (%)	92.1	91.6	91.9	91.8	92.5
透過法によるYI	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5
回収液の不純物濃度					
パーオキサイド濃度 (ppm)	0	0	0	0	0
ホルムアルデヒド濃度 (ppm)	80	60	70	40	100

10

表中、パーオキサイド濃度は過酸化ベンゾイル換算である。

なお、表中の略語の意味は各々次の如くである。

MMA : メチルメタクリレート

St : スチレン

20

AIBN: 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

AICN: 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)

APEH: tert-アミルパーオキシ (2-エチルヘキサノエート)

DM : n-ドデシルメルカプタン

OM : n-オクチルメルカプタン

BHT : ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン

TBMP: 4, 4'-チオビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)

30

【0029】

比較例 1

実施例 1 と同じ装置を用い、原料にメチルメタクリレート 64 重量部、スチレン 36 重量部からなる単体混合物 100 重量%、n-ドデシルメルカプタン 1100 ppm (5.0 mmol/l)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 20 ppm (0.1 mmol/l)、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン 1000 ppm からなる溶液を用いた以外は同じ条件で運転を行った。連続運転中の重合率は 72~85% に大きく変動し不安定であった。実施例 1 と同様に脱揮処理したがしばしばベントアップを起こしストランドが切れるトラブルが発生した。取得できたペレットは残存揮発成分濃度 0.66%、重量平均分子量 150,000、多分散度 2.1、全光線透過率 91.8% であり、実用に耐える物性を得ることができなかった。

40

【0030】

比較例 2

原料及び蒸留塔にジ-tert-ブチルヒドロキシトルエンを添加しなかった以外は実施例 1 と同じ条件で運転を行った。運転開始後 20 時間後の回収液中のパーオキサイド濃度は過酸化ベンゾイル換算で 68 ppm であり、32 時間後には 100 ppm に増加した。44 時間後に回収液をメタノールに加えたところ沈殿が生じたため運転を中止した。回収液を GPC 分析したところ、重量平均分子量約 220 万の重合体が約 0.05% 生成していることがわかった。

50

【0031】

【発明の効果】

本発明のメタノールを溶媒としたメチルメタクリレートおよびスチレンを主成分とする単量体の連続溶液重合プロセスにより、生産性が高くしかも品質の優れたメチルメタクリレートスチレン共重合体を安定した運転条件で製造することが可能になったことの工業的意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

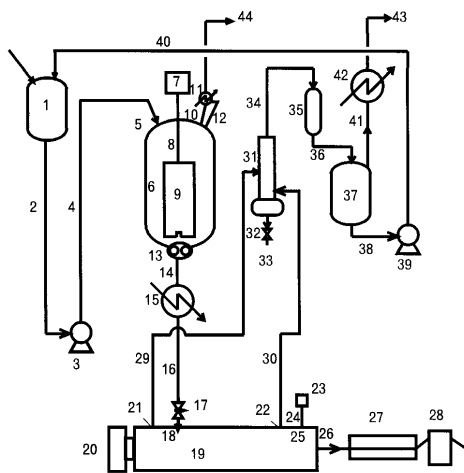
【図1】 実施例1で用いた装置の概略図である。

【符号の説明】

1：原料調合槽	10
2：ライン	
3：定量ポンプ	
4：ライン	
5：供給口	
6：ジャケット付き反応槽	
7：モーター	
8：攪拌軸	
9：攪拌翼	
10：蒸気抽出ライン	
11：コンデンサー	20
12：還流ライン	
13：定量ポンプ	
14：ライン	
15：加熱器	
16：ライン	
17：コントロールバルブ	
18：重合反応生成物供給口	
19：押出機	
20：押出機駆動部	
21：リアベント	30
22：フロントベント	
23：添加物調合槽	
24：ライン	
25：添加物供給口	
26：ダイ	
27：水槽	
28：ペレタイザー	
29：ライン	
30：ライン	
31：蒸留塔	40
32：バルブ	
33：ライン	
34：ライン	
35：コンデンサー	
36：ライン	
37：受器	
38：ライン	
39：ポンプ	
40：ライン	
41：ライン	50

- 4 2 : 熱交換器
- 4 3 : 減圧ライン
- 4 4 : ライン

【図 1】



フロントページの続き

審査官 ▲吉▼澤 英一

- (56)参考文献 特開平08-239420 (JP, A)
特開平10-152505 (JP, A)
特開平07-133303 (JP, A)
特開平02-001708 (JP, A)
特開平10-001511 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F 6/10

C08F212/08

C08F220/14