

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/119432 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 20/10* (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051159
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 15 日(15.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-017323 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 隅田 将一(SUMIDA, Masakazu); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP). 山崎 和広(YAMAZAKI, Kazuhiro); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP). 西谷 晃(NISHITANI, Akira); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番
- 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CONTINUOUS POLYMERIZATION DEVICE, METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOSITION, AND INJECTION VALVE

(54) 発明の名称: 連続重合装置、重合体組成物の製造方法およびインジェクションバルブ

(57) Abstract: A continuous polymerization device, wherein at least a first and a second reactor device (10, 20) are used. The reactor devices (10, 20) respectively have supply inlets (11a, 21a) and draw-off outlets (11b, 21b), and the supply inlet (11a) of the first reactor device (10) is connected to starting material monomer and polymerization initiator supply sources (1, 3), and the draw-off outlet (11b) thereof is connected to the supply inlet (21a) of the second reactor device (20) by means of a connection line (15a). The connection line (15a), at the joining part, joins the auxiliary line (15b) via the injection valve (50). The injection valve (50) has a gap which, in a fully closed state, allows a fluid containing at least the starting material monomer to flow from the auxiliary line (15b) to the connection line (15a).

(57) 要約: 連続重合装置において、少なくとも第 1 および第 2 の反応装置 (10、20) を用いる。各反応装置 (10、20) は、供給口 (11a、21a) と、抜き出し口 (11b、21b) とを有し、第 1 の反応装置 (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、その抜き出し口 (11b) は、第 2 の反応装置 (20) の供給口 (21a) に接続ライン (15a) によって接続される。接続ライン (15a) は、合流部にて、補充ライン (15b) とインジェクションバルブ (50) を介して合流する。インジェクションバルブ (50) は、全閉状態において、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ライン (15b) から接続ライン (15a) に流し得る隙間を有する。

WO 2014/119432 A1

明細書

〔発明の名称〕 連続重合装置、重合体組成物の製造方法およびインジェクションバルブ

5

〔技術分野〕

〔 0 0 0 1 〕

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。更に、本発明は、インジェクションバルブにも関する。

10

〔背景技術〕

〔 0 0 0 2 〕

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装置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。

15

20

〔 0 0 0 3 〕

重合体組成物の製造方法において連続重合を実施するため、2つの反応装置を直列接続して用いた連続重合装置が知られている。特許文献1では、前段の反応装置で重合の大部分を行い、後段の反応装置で重合を完結させると共に重合開始剤等を除去する製造方法が提案されており、モノマーの追加分および必要に応じて連鎖移動剤の追加分を、遅延追加ラインを通じて後段の反応装置に供給することが記載されている。特許文献2では、前段の反応装置である程度重合させ、後段の反応装置で溶媒を添加して重合する製造方法が提案されており、必要であれば、追加の共重合可能なビニル化合物や連鎖移動剤を追加原料用ラインから後段の反応装置に供

25

給することが記載されている。特許文献3では、反応装置を2段とし、これら反応装置における平均滞留時間を重合開始剤の半減期に対して所定範囲内に設定する製造方法が提案されており、原料組成物中の単量体混合物は前段の反応装置に供給され得るが、その一部を後段の反応装置にサイド

5 フィードしてもよいことが記載されている。なお、これら特許文献1～3は、いずれも連続溶液重合法に関するものである。

[先行技術文献]

[特許文献]

10 [0004]

 [特許文献1] 特開平01-172401号公報

 [特許文献2] 特開平05-331212号公報

 [特許文献3] 特開2004-211105号公報

15 [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、重合体組成物に求められる品質も用途によって様々である。高品質の重合体組成物（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重合体組成物）が求められる一方で、それほど品質の高くない重合体組成物も求められている。しかしながら、特許文献1～3に開示されている連続重合装置および重合体組成物の製造方法は、このような品質の異なる重合体組成物を製造するのに適していない。

20

25 [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、かつ品質の異なる重合体組成物を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。また、本発明の目的は、そのような連続重合装置に利用可能なインジェクションバルブを

提供することにある。

[課題を解決するための手段]

[0007]

- 5 本発明者らは、第1および第2の反応装置を直列接続して用いた連続重合装置において、第1および第2の反応装置の双方で連続重合させて2段で重合体組成物を得る場合（以下、2段重合操作とも言う）と、第1の反応装置のみで1段で連続重合させ、これにより得られた組成物（中間組成物）を第2の反応装置に重合なしで連続的に通過させる場合（以下、1段重合操作とも言う）とで切り替えて運転することについて検討した。第1および第2の反応装置の双方で連続重合させる2段重合操作によれば、高品質の重合体組成物を製造でき、第1の反応装置のみで連続重合させる1段重合操作によれば、より品質の低い重合体組成物を製造できる。かかる切り替え運転は、特許文献1～3では考慮されていない。特許文献1～3
- 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 11065 11070 11075 11080 11085 11090 11095 11100 11105 11110 11115 11120 11125 11130 11135 11140 11145 11150 11155 11160 11165 11170 11175 11180 11185 11190 11195 11200 11205 11210 11215 11220 11225 11230 11235 11240 11245 11250 11255 11260 11265 11270 11275 11280 11285 11290 11295 11300 11305 11310 11315 11320 11325 11330 11335 11340 11345 11350 11355 11360 11365 11370 11375 11380 11385 11390 11395 11400 11405 11410 11415 11420 11425 11430 11435 11440 11445 11450 11455 11460 11465 11470 11475 11480 11485 11490 11495 11500 11505 11510 11515 11520 11525 11530 11535 11540 11545 11550 11555 11560 11565 11570 11575 11580 11585 11590 11595 11600 11605 11610 11615 11620 11625 11630 11635 11640 11645 11650 11655 11660 11665 11670 11675 11680 11685 11690 11695 11700 11705 11710 11715 11720 11725 11730 11735 11740 11745 11750 11755 11760 11765 11770 11775 11780 11785 11790 11795 11800 11805 11

を切り替え運転により製造するのに適した装置を独自に鋭意研究し、本発明を完成するに至った。

[0 0 0 8]

本発明は、以下の [1] ～ [2 8] を提供するものである。

5 [1] 少なくとも第 1 および第 2 の反応装置を含み、

各反応装置は、供給口と、抜き出し口とを有し、

第 1 の反応装置の供給口は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源に接続され、

10 第 1 の反応装置の抜き出し口は、第 2 の反応装置の供給口に接続ラインによって接続され、

接続ラインは、第 1 の反応装置の抜き出し口から第 2 の反応装置の供給口までの間に位置する合流部にて、補充ラインとインジェクションバルブを介して合流し、

15 インジェクションバルブは、全閉状態において、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインから接続ラインに流し得る隙間を有する、連続重合装置。

[2] インジェクションバルブが、プラグと、プラグを収容する空間を有するボディと、プラグを該空間内で支持および操作するシャフトとを含み、

20 前記隙間が、全閉状態において、ボディの内壁面とプラグの表面との間に形成される、前記 [1] に記載の連続重合装置。

[3] インジェクションバルブの全閉状態におけるボディの内部容積が、全開状態におけるボディの内部容積の 1 ～ 3 0 % である、前記 [1] または [2] に記載の連続重合装置。

25 [4] 補充ラインが、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源と、原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源とに、切り替え可能に接続されている、前記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の連続重合装置。

[5] 第 1 および第 2 の反応装置が槽型反応装置であり、各反応装置の抜き出し口は、各反応装置の頂部に位置する、前記 [1] ～ [4] のい

れかに記載の連続重合装置。

〔6〕 第1および第2の反応装置が完全混合型の反応装置である、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔7〕 第1および第2の反応装置は、各反応装置内の温度をそれぞれ検知する温度検知手段を更に有する、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔8〕 接続ラインが、冷却手段を備える、前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔9〕 接続ラインが、混合手段を備える、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔10〕 第2の反応装置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〕～〔9〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔11〕 第1および第2の反応装置は、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〕～〔10〕のいずれかに記載の連続重合装置。

〔12〕 前記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第1の反応装置に、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の反応装置の供給口より連続的に供給し、第1の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第1の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第1の重合工程と、

該中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通過して第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、

前記第2の反応装置に、前記第1の反応装置の抜き出し口から抜き出された中間組成物と補充ラインからインジェクションバルブを介して供給さ

れた流体との混合物を、第2の反応装置の供給口より連続的に供給し、第2の反応装置において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の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第2の重合工程と

5 を含む、重合体組成物の製造方法。

 [13] 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合開始剤を更に含む、前記[12]に記載の重合体組成物の製造方法。

 [14] 前記中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ライン
10 を通って第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも該中間組成物を接続ラインの冷却手段によって連続的に冷却する中間冷却工程を更に含む、前記[12]または[13]に記載の重合体組成物の製造方法。

 [15] 第2の反応装置の供給口における前記混合物の温度は、第1の反応装置の抜き出し口における中間組成物の温度よりも、5～80℃低い、前記[12]～[14]のいずれかに記載の重合体組成物の製造方法。
15 法。

 [16] 前記[1]～[11]のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

 前記第1の反応装置に、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の反応装置の供給口より連続的に供給し、第1の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第1の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す重合工程と、
20 該中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通じて第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、

25 該中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通じて第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、

 前記第2の反応装置に、前記第1の反応装置の抜き出し口から抜き出された中間組成物と補充ラインからインジェクションバルブを介して供給された流体との混合物を、第2の反応装置の供給口より連続的に供給し、第2の反応装置を通過させて、重合体組成物として第2の反応装置の抜き出

し口より連続的に抜き出す通過工程とを含む、重合体組成物の製造方法。

[17] 原料モノマー供給工程において、インジェクションバルブが全閉状態で使用される、前記[16]に記載の重合体組成物の製造方法。

5 [18] 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、前記[16]または[17]に記載の重合体組成物の製造方法。

[19] 第1の反応装置の温度検知手段によって検知される第1の反応装置内の温度、および第2の反応装置の温度検知手段によって検知される第2の反応装置内の温度は、いずれも、120～180℃の範囲以内である、前記[12]～[18]のいずれかに記載の重合体組成物の製造方法。
10

[20] 前記[12]～[19]のいずれかに記載の製造方法により得られる重合体組成物から得られる成形体。

[21] プラグと、プラグを収容する空間を有するボディと、プラグを該空間内で支持および操作するシャフトとを含むインジェクションバルブであって、
15

インジェクションバルブの全閉状態において、ボディの内壁面とプラグの表面との間に隙間が形成される、インジェクションバルブ。

[22] 重合を実施するための反応装置に使用される、前記[21]に記載のインジェクションバルブ。
20

[23] 前記重合が連続重合である、前記[22]に記載のインジェクションバルブ。

[24] 重合を実施するための反応装置に、少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するために使用される、前記[21]～[23]のいずれかに記載のインジェクションバルブ。
25

[25] 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合開始剤を更に含む、前記[24]に記載のインジェクションバルブ。

[26] 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、前記[24]に記載のインジェクションバルブ。

〔27〕 前記〔21〕～〔26〕のいずれかに記載のインジェクションバルブを備える重合装置。

〔28〕 前記〔27〕に記載の重合装置を用いる重合体組成物の製造方法。

5

〔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。より詳細には、本発明の連続重合装置は、2段重合操作と1段重合操作とで切り替えて運転
10 するのに適し、これにより、品質の異なる重合体組成物を、補充ラインの閉塞や重合体組成物から得られる樹脂組成物の着色を効果的に防止しつつ製造することができる。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、かつ品質の異なる重合体組成物を製造できる重合体組成物の製造方法も提供される。更に、本発明によれば、そのような連続重
15 合装置に利用可能な（但し、かかる用途に限定されない）インジェクションバルブもまた提供される。

〔図面の簡単な説明〕

〔0010〕

20 〔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。

〔図2〕 本発明の1つの実施形態における連続重合装置におけるインジェクションバルブおよびその近傍の概略断面図であって、（a）はインジェクションバルブが全閉状態にあるときを示し、（b）はインジェク
25 ションバルブが全開状態にあるときを示す。

〔図3〕 図1の実施形態において、接続ラインにジャケットを設けた連続重合装置の例を示す概略図である。

〔図4〕 図1の実施形態において、接続ラインに冷却器を設けた連続重合装置の例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つの反応装置を含み、各反応装置において連続重合、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、全ての反応装置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、全ての反応装置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、ある反応装置（例えば、前段の少なくとも1つの反応装置）では連続塊状重合が実施され、ある反応装置（例えば、より後段の少なくとも1つの反応装置）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1～4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の反応装置10および第2の反応装置20を含む。これら反応装置10および20は、連続塊状重合および連続溶液重合などの連続重合を実施することができれば特に限定はなく、好ましくは連続塊状重合を実施するために用いられる。反応装置10および20は、例えば、槽型反応装置や管型反応装置であってよく、好ましくは（連続）槽型反応装置である。また、反応装置10および20は、完全混合型の反応装置であることが好ましい。より好ましくは、反応装置10および20は、いずれも、完全混合型の（連続）槽型反応装置であり、更に好ましくは連続塊状重合を実施するために用いられる。以下、本発明の実施形態に関し、反応装置10および20として完全混合型の（連続）槽型反応装置を用いた場合について説明するが、本発明で使用される反応装置はこれらに限定されるものではない。

[0014]

より具体的には、第1の反応装置10は、供給口11aと抜き出し口11bとを有し、好ましくは、反応装置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の反応装置20は、供給口21aと抜き出し口21bとを有し、好ましくは、反応装置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装置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、本実施形態において各反応装置の頂部に位置するように設けられるが、これに限定されない。

- 10 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、一般的には各反応装置の下方の適切な位置に設けられ得る。更に、これら反応装置10および20は、各反応装置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]

- 15 第1の反応装置10および第2の反応装置20の容積は、互いに同じであっても、異なってもよい。第1の反応装置10の容積と、第2の反応装置20の容積とを異ならせることにより、第1の反応装置10と第2の反応装置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]

- 20 攪拌機14および24は、反応装置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。
- 25 い。反応装置内での攪拌効果を増大させるためには、反応装置内にバ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、好ましくは反応装置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]

反応装置 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装置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、 $0.5 \sim 30 \text{ kW/m}^3$ であり、より
5 好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$ であり、更により好ましくは、 $1 \sim 15 \text{ kW/m}^3$ 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]

10 図示するように、第 1 の反応装置 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
15 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 の反応装置
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 の反応装置 10 に別の供給口 11c が設けられ、この供給口
20 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 の反応装置 10 の抜き出し口 11b は、第 2 の反応装置 20 の供給口 21a に接続ライン 15a を通じて接続される。第 2 の反応装置 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 の反応装置 10 と第 2 の反応装置
25 20 とが直列接続される。第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11b と第 2 の反応装置 20 の供給口 21a との間の接続ライン 15a 上にはポンプが存在しないことが好ましい。

[0019]

接続ライン 15a は、第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11b から第 2

の反応装置 20 の供給口 21 a までの間に位置する合流部にて、補充ライン 15 b とインジェクションバルブ 50 を介して合流している。本実施形態において、補充ライン 15 b は、2 段重合用原料モノマータンク（新たな原料モノマーおよび重合開始剤の供給源） 17 a にポンプ 19 a を介して

5 接続されており、かつ、1 段重合用原料モノマータンク（新たな原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源） 17 b にポンプ 19 b を介して接続されている。補充ライン 15 b に、2 段重合用原料モノマータンク 17 a および 1 段重合用原料モノマータンク 17 b のいずれから少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するかは、補充ライン 15 b よりもポンプ側に挿入されたバルブ V によって制御可能であり、これにより、補充ライン 15 b が、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源と、原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源とに、切り替え可能に接続される。本実施形態において、2 段重合用原料モノマータンク 17 a は、原料モノマーに加えて重合開始剤を含んでいることから、新たな重合開始剤の供給源として理解され

15 得るが、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 の反応装置 20 に適切に供給し得る限り、特に限定されない。第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a が、図 1 に実線で示すように、2 段重合用原料モノマータンク 17 a にポンプ 19 a を介して、インジェクションバルブ 50 により接

20 続ライン 15 a を通じて接続されていてよく、更に、第 2 の反応装置 20 に別の供給口 21 c が設けられ、この供給口 21 c が、例えば図 1 に点線で示すように、重合開始剤タンク 17 a にポンプ 19 a を介して接続されていてもよい。しかしながら、本発明はかかる実施形態に限定されず、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ライン 15 b からインジェクションバルブ 50 より補充ライン 15 a に供給することができればよい。例えば、2 段重合用原料モノマータンク 17 a および 1 段重合用原料モノマータンク 17 b とこれらに付随するポンプ 19 a および 19 b に代えて、原料モノマーを含み、かつ、重合開始剤および重合禁止剤のいずれも含まない（共通の）原料モノマータンクとこれに付随するポンプとを用いてもよ

25

い。

[0020]

インジェクションバルブ50は、図2(a)および(b)に示すように、プラグ51と、プラグ51を収容する空間を有するボディ52と、プラグ51をその空間内で支持および操作するシャフト53とを備える。シャフト53は駆動部(図示せず)に接続され、プラグ51をボディ52内で支持しながら操作(図示する態様では上下動)可能なようになっている。ボディ52には、導入口54と流出口55とが形成されている。導入口54は、補充ライン15bと連通しており、少なくとも原料モノマーを含む流体が補充ライン15bからボディ52内に導入可能なようになっている。他方、流出口55は、接続ライン15aと連通しており、ボディ52に導入された少なくとも原料モノマーを含む流体を接続ライン15aへ供給し得るようになっている。ボディ52は、例えば図示するようにテーパー部を有し、シャフト53を通じてプラグ51を操作することによって、プラグ51がボディ52の流出口55近傍において(後述するように隙間Cを残して)嵌合可能になっている。ボディ52とシャフト53との間はシール部56でシールされ得る。図2(a)に示すように、プラグ51の先端が接続ライン15aの内壁面と実質的に面一になるとき、インジェクションバルブ50は全閉状態にあるものとする。図2(b)に示すように、プラグ51の先端が流出口55から最大限離れた位置にあるとき、インジェクションバルブ50は全開状態にあるものとする。インジェクションバルブ50は、図2(a)に示す全閉状態において、ボディ52の内壁面とプラグ51の表面との間に隙間Cを有し、この隙間Cを通じて少なくとも原料モノマーを含む流体が補充ライン15bから接続ライン15aへと流れ得るようになっている。ボディ52の内部容積、換言すれば、ボディ52の流体で満たされ得る内部空間57の体積は、図2(a)に示す全閉状態と図2(b)に示す全開状態との間で変化する。全閉状態におけるボディ52の内部容積は、全開状態におけるボディ52の内部容積の、例えば1~30%であってよく、好ましくは1~20%である。全閉状態に

おけるボディ 5 2 の内部容積を、全開状態における内部容積の 1 % 以上とすることにより、少なくとも原料モノマーを含む流体が滞留して（特に、この流体が重合開始剤を含む場合に）隙間 C を閉塞するのを防止することができ、30 % 以下とすることにより、（この流体が重合禁止剤を含む場合であっても）最終的に得られる樹脂組成物が着色するのを効果的に防止することができる。

[0021]

ポンプ 5、7、19 a、19 b は、特に限定されるものではないが、各タンク 1、3、17 a、17 b 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 の反応装置 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）、および第 2 の反応装置 20 への少なくとも原料モノマーを含む流体（本実施形態では、原料モノマーおよび重合開始剤の混合物、または原料モノマーおよび重合禁止剤の混合物）の追加の供給量を制御することができる。

[0022]

また、第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11 b を第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a に接続する接続ライン 15 a は、接続ライン 15 a を少なくとも部分的に冷却することのできる冷却手段として、接続ライン 15 a の外壁面の一部または全部を取り囲むジャケット 16（図 3 中にハッチングにて示す）や、図 4 に示すような接続ライン 15 a の一部を置換した冷却器 40 や、冷媒を通すトレース配管などを備えていてよい（ジャケットを備える接続ラインは、二重管として理解される）。これにより、第 1 の反応装置 10 および／または第 2 の反応装置 20 の温度などに応じて、接続ライン 15 a の温度（より詳細には、接続ライン内の温度）をより低くすることができる。上述のように、第 1 の反応装置 10 は、第 1 の反応装置 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 を備えているこ

とから、接続ライン 15 a のジャケット 16 や冷却器 40（冷却手段）は、第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a 近傍における接続ライン 15 a 内の温度が、この温度センサ T によって検知される第 1 の反応装置 10 内の温度よりも低い温度となるように制御され得る。図 4 においては、冷却器 40 は、接続ライン 15 a に任意の適切な態様で設けられ、接続ライン 15 a の冷却器 40 以外のライン部分は、保温材（図示せず）で覆うことにより保温してもよいし、接続ライン 15 a の外壁面を取り囲むジャケット（図 4 に示さず）を併用して冷却してもよい。かかる冷却は、2 段重合操作において好ましく実施されるが、1 段重合操作において実施してもよい。

[0023]

また、本発明に必須ではないが、接続ライン 15 a は、接続ライン 15 a 内の温度分布の均一性を高め、また、接続ライン 15 a 内を流れる中間組成物（後述する）による接続ライン 15 a の閉塞を抑制できるという点で、混合手段を備えることが好ましい。混合手段は、冷却効率を高める点という点で、接続ライン 15 a の冷却部分に備えることが好ましい。混合手段としては、例えば、スタティックミキサー、動的混合機などが挙げられ、なかでも、スタティックミキサーが好ましい。スタティックミキサーは、駆動部を要しないミキサーであり、接続ライン 15 a に任意の適切な態様で設けられる。例えば、図 1 および 2 においては、接続ライン 15 a の内部の適切な位置にスタティックミキサーが挿入されていてもよいし、接続ライン 15 a の一部または全部を、ラインを形成するスタティックミキサーで置換してもよい。図 4 においては、接続ライン 15 a の冷却器 40 以外のライン部分の内部の適切な位置にスタティックミキサーが挿入されていてもよいし、接続ライン 15 a の冷却器 40 以外のライン部分の一部または全部を、ラインを形成するスタティックミキサーで置換してもよい。スタティックミキサーとしては、例えば、スルーザー・ケムテック社（Sulzer Chemtech Ltd）製の「スルーザーミキサー」等が挙げられ、例えば SMX 型、SMI 型、SMV 型、SMF 型、SMXL 型等のスルーザー

ミキサーが使用され得る。

[0024]

また、図4の実施態様においては、冷却器40として、冷却手段と混合手段を兼ね備える冷却器40を設けてもよい。冷却手段と混合手段を兼ね
5 備える冷却器40としては、動的混合機能を有する冷却器、静的混合機能を有する冷却器が挙げられる。動的混合機能を有する冷却器としては、例えば、シリンダーの冷却が可能なスクリュ混合器などが挙げられる。静的混合機能を有する冷却器としては、例えば、スタティックミキサー内蔵型熱交換器などが挙げられる。スタティックミキサー内蔵型熱交換器とし
10 ては、伝熱面積が大きく、高い冷却能力が得られる点で、スルーザー・ケムテック社製のSMR型スルーザーミキサーが好ましく使用される。冷却器40として、スタティックミキサー内蔵型熱交換器を使用する場合は、接続ライン15aの一部または全部を、ラインを形成するスタティックミキサー内蔵型熱交換器で置換してもよい。

15 [0025]

図1を参照して上述した各部材は適宜、後述する制御手段（図示せず）に接続されて、その動作が制御手段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装置の外壁面の温度と、温度センサ
20 （温度検知手段）Tによって検知される反応装置内の温度とが、第1の反応装置10および第2の反応装置20のそれぞれについて一致するように（換言すれば、第1の反応装置10および第2の反応装置20のそれぞれにおいて断熱状態を実現するために）、原料モノマーおよび重合開始剤の第1の反応装置10への供給量をポンプ5および7の動作を調整するこ
25 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装置の外壁面の温度を調節することができ、更に、少なくとも原料モノマーを含む流体（本実施形態では、原料モノマーおよび重合開始剤の混合物、または原料モノマーおよび重合禁止剤の混合物）の第2の反応装置20への追加の供給量をポンプ19aおよび19bの動作を調整することができる。ま

た、２段重合操作で運転する場合、好ましくは、第２の反応装置２０にて所望の重合率を達成しつつ、第２の反応装置２０における重合温度が高くなり過ぎないように、接続ライン１５ａを覆うジャケット（冷却手段）１６に対して設定される接続ライン１５ａの外壁面の温度を調整することにより、第２の反応装置２０の供給口２１ａ近傍における接続ライン１５

５ 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の反応装置１０内の温度よりも低い温度となるようにでき、図４においては、接続ライン１５ａの一部を置換した冷却器４０の設定温度を調整することにより、第２の反応装置２０の供給口２１ａ近傍における接続ライン１５

１０ ａ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の反応装置１０内の温度よりも低い温度となるようにできる。接続ライン１５

５ ａ内の温度は、第２の反応装置２０の供給口２１ａ近傍および場合によりその他の箇所において、接続ライン１５ａ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。しかし、第１の反応装置１

１５ ０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１５ａ内では進行しない、すなわち、接続ライン１５

２０ ａ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、第１の反応装置１０の抜き出し口１１ｂ近傍における接続ライン１

５ ａ内の温度は、温度センサ（温度検知手段）Ｔによって検知される第１の反応装置１０内の温度と実質的に同じ温度と考えるとよい。また、そのような場合において、好ましくは、接続ライン１５

２５ ａを覆うジャケット１６の温度または接続ライン１５ａの一部を置換した冷却器４０の温度を第１の反応装置１０内の温度よりも低い温度に設定することにより、第２の反応装置２０の供給口２１

５ ａ近傍における接続ライン１５

５ ａ内の温度は、第１の反応装置１０内の温度よりも低い温度になると考えられる。なお、図４において、接続ライン１５

５ ａの冷却器４０以外のライン部分に、その周囲を取り囲むジャケットが設けられる場合、該ジャケットを併用することにより、接続ライン１５

５ ａ内の温度を調整してもよい。

[0 0 2 6]

ジャケット 1 3 および 2 3 は、反応装置 1 0 および 2 0 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、反応装置 1 0 および 2 0 を、適
5 宜加熱または保温する。ジャケット 1 3 および 2 3 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 1 3 および 2 3 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 1 3 および 2 3 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
10 検知される。温度センサなどのセンサの配置箇所については、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 1 3 および 2 3 内であってもよい。接続ライン 1 5 a に冷却手段として備えられ得るジャケット 1 6 は、これらジャケット 1 3 および 2 3 と同様の構成を有するものである
15 接続ライン 1 5 a は二重管であってよく、内側管の内部空間が中間組成物（後述する）の流路となり、内側の管と外側の管との間の空間は熱媒の流路（ジャケット 1 6）となる。

[0 0 2 7]

反応装置 1 0 および 2 0 内での重合反応（反応装置 2 0 内での重合反応
20 については、2 段重合操作で運転する場合、以下も同様）は、生成する重合体の品質を一定にするという観点から、反応装置 1 0 および 2 0 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 1 3 および 2 3）は、反応装置 1 0 および 2 0 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
25 一定温度に制御される。

上記温度調節手段（ジャケット 1 3 および 2 3）の設定温度は、後述する制御手段に伝えられ、モノマー供給手段（ポンプ 5、1 9 a、1 9 b）、開始剤供給手段（ポンプ 7、1 9 a）や停止剤供給手段（ポンプ 1 9 b）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。

[0028]

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、7、19a、19b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で検知された反応装置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15aのジャケット16または冷却器40の設定温度のデータを一時的に格納する装置である。

[0029]

制御部のCPUは、上記RAMに格納された、反応装置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、反応装置10および20内への原料モノマー、重合開始剤および／または重合禁止剤の供給流量を、モノマー供給手段（ポンプ5、19a、19b）、開始剤供給手段（ポンプ7、19a）および／または停止剤供給手段（ポンプ19b）によって制御させる。また、接続ライン15aに冷却手段として備えられ得るジャケット16または冷却器40については、制御部のCPUは、上記RAMに格納された、反応装置10および20内の温度データや、接続ライン15aのジャケット16または冷却器40の設定温度のデータ、ならびに、実際に測定される場合には第2の反応装置20の供給口21a近傍およびその他の箇所における接続ライン15a内の温度に基づいて、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15aのジャケット16または冷却器40の設定温度を調節し得る。

[0030]

制御手段（制御部）による制御の一例を、以下に示す。

2 段重合操作においては、補充ライン 1 5 b とポンプ 1 9 b との間のバルブ V を閉じ、補充ライン 1 5 b とポンプ 1 9 a との間のバルブ V を開けて、インジェクションバルブ 5 0 を全開状態に制御する。1 段重合操作においては、補充ライン 1 5 b とポンプ 1 9 a との間のバルブ V を閉じ、補充
5 補充ライン 1 5 b とポンプ 1 9 b との間のバルブ V を開けて、インジェクションバルブ 5 0 を全開状態に制御する。

[0 0 3 1]

2 段重合操作および 1 段重合操作において、温度センサ T で検知された反応装置 1 0 内の温度が、温度調節手段であるジャケット 1 3 の設定温度
10 を超えるときには、上記 C P U によって上記 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 1 0 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。2 段重合操作において、ポンプ 1 9 a により反応装置 2 0 に原料モノマーおよび重合開始剤を供給して重合を実施中、温度センサ T で検知された反応装置 2 0 内の温度が、温度調節
15 手段であるジャケット 2 3 の設定温度を超えるときには、上記 C P U によって上記 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 2 0 内への原料モノマーおよび重合開始剤の供給流量を減少させるように、ポンプ 1 9 a を制御する。かかる制御を実行することにより、反応装置 1 0 および／または 2 0 内で発生する重合熱を減少させることができ、
20 その結果、反応装置 1 0 および／または 2 0 内の温度を低下させることができる。

[0 0 3 2]

一方、2 段重合操作および 1 段重合操作において、反応装置 1 0 の温度がジャケット 1 3 の設定温度を下回るときには、上記 C P U によって上記
25 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 1 0 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 7 を制御する。2 段重合操作において、ポンプ 1 9 a により反応装置 2 0 に原料モノマーおよび重合開始剤を供給して重合を実施中、反応装置 2 0 の温度がジャケット 2 3 の設定温度を下回るときには、上記 C P U によって上記 R O M 内のプ

プログラムを実行することにより、例えば、反応装置 20 内への原料モノマーおよび重合開始剤の供給流量を増加させるように、ポンプ 19 a を制御する。かかる制御を実行することにより、反応装置 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、反応装置 10 および／または 20 内の温度を上昇させることができる。

[0033]

また、例えば、2 段重合操作の場合、反応装置 10 および 20 での重合反応において、ポンプ 7 およびポンプ 19 a を制御した結果、反応装置 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 およびポンプ 19 a 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。

[0034]

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、2 段重合操作および 1 段重合操作において、温度センサ T で検知された反応装置 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、反応装置 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、反応装置 10 内の温度を低下させることができる。

[0035]

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装置 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。

[0036]

更に、別の制御例として、接続ライン15aに冷却手段として備えられ
5 得るジャケット16または冷却器40については、以下に示す制御が挙げられる。2段重合操作において、第2の反応装置20の供給口21a近傍における接続ライン15a内の温度が、温度センサTで検知された第1の反応装置10内の温度以上の温度である場合、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、第2の反応装置20の供給口
10 21a近傍における接続ライン15a内の温度が、第1の反応装置10内の温度よりも低い温度、好ましくは5～80℃低い温度となるように、接続ライン15aのジャケット16または冷却器40の設定温度をより低い温度に調節するように、ジャケット16または冷却器40の関連機器（図示せず）を制御する。接続ライン15aのジャケット16の設定温度は、
15 特に限定されないが、一般的にはジャケット16を流れる熱媒の流量および／または温度を制御することによって調節可能である。接続ライン15aの冷却器40の設定温度は、特に限定されないが、冷却器40としてスタティックミキサー内蔵型熱交換器を使用する場合は、一般的にスタティックミキサー内蔵型熱交換器を流れる熱媒の流量および／または温度を制
20 御することによって調節可能である。

[0037]

好ましい制御例として、以下に示す制御を行い得る。2段重合操作において、第2の反応装置20の温度センサTで検知された第2の反応装置20内の温度が、第1の反応装置10の温度センサTで検知された第1の反応装置10内の温度以上である場合、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、第2の反応装置20の供給口21a近傍における接続ライン15a内の温度が、第1の反応装置10内の温度よりも低い温度、好ましくは5～80℃低い温度となるように、適宜、接続
25 ライン15aのジャケット16または冷却器40（および冷却器40とジ

ジャケットを併用する場合にはそのジャケット) の設定温度を調節するように上記のように制御したり、反応装置 10 および／または反応装置 20 への供給流量を調整するようにポンプ 5、7、19a を制御したりしてよく、これにより、第 1 の反応装置 10 内の温度と第 2 の反応装置 20 内の温度との差を小さくすることができる。また、第 2 の反応装置 20 において重合熱が発生する場合には、接続ライン 15a のジャケット 16 または冷却器 40 (および冷却器 40 とジャケットを併用する場合にはそのジャケット) の設定温度を調節することが効果的である。

[0038]

10 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、取り出しライン 35 より取り出される。

[0039]

15 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。

[0040]

20 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む) 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。

[0041]

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。本実施形態の重合体組成物の製造方法は、上述した連続重合装置を用いて、2 段重合操作と 1 段重合操作とで切り替え可能に実施するものである。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。

[0042]

・準備

まず、原料モノマー、重合開始剤および重合禁止剤などを準備する。

[0043]

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、ラジカル重合可能な二重結合を1個有する単官能単量体や、ラジカル重合可能な二重結合を2個以上有する多官能単量体が挙げられる。具体的には、ラジカル重合可能な二重結合を1個有する単官能単量体としては、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 2-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、
 5 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。ラジカル重合可能な二重結合を 2 個以上有する多官能単量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジ
 10 オールジメタクリレートなどのグリコール類の不飽和カルボン酸ジエステル；アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ケイ皮酸アリルなどの不飽和カルボン酸のアルケニルエステル；フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどの多塩
 15 基酸のポリアルケニルエステル；トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多価アルコールの不飽和カルボン酸エステル；ジビニルベンゼンが挙げられる。上記例示の共重合可能なビニル単量体は、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。

[0044]

20 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-アセトキシー-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
 25 ン酸などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイル
 パーオキシド、アセチルパーオキシド、カプリルパーオキシド、
 2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、イソブチルパーオキシ
 ド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、*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、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソブチルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(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-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。

[0045]

重合開始剤は、生成する重合体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、重合開始剤(ラジカル開始剤)は、重合温度での重合開始剤の半減期を τ (秒)とし、反応装置での平均滞留時間を θ (秒)として、 τ/θ (-)が、例えば0.1以下であり、好ましくは0.02以下であり、より好ましくは0.01以下であるものを使用できる。 τ/θ の値がかかる数値以下であ

れば、重合開始剤が反応装置内で十分に分解（ひいてはラジカル発生）

し、重合反応を効果的に開始させることができる。また、重合開始剤が第1の反応装置内10内で十分に分解されるので、接続ライン15a内で重合開始剤が分解して重合を開始することを効果的に低減でき、この結果、

- 5 中間組成物が接続ライン15aを通る間にその粘度が上昇したり、中間組成物によって接続ライン15aが閉塞されたりすることを効果的に回避することができる。

[0046]

- 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（最終的に反応装置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。2段重合用原料モノマータンク17aにおいて原料モノマーおよび重合開始剤の混合物を用いる場合には、重合開始剤を、第1の反応装置10と第2の反応装置20とに分けて供給することができる。2段重合用原料モノマータンク17aから原料モノマーと重合開始剤との混合物をポンプ19aにより第2の反応装置20に供給する場合、反応装置10および反応装置20に供給される重合開始剤の合計供給量が、最終的に反応装置10に供給される原料モノマーと反応装置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。

20 [0047]

- 重合禁止剤として、本実施形態では、例えばハイドロキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；フェノチアジン、ジフェニルアミン等のアミン類；ジブチルジチオカルバミン酸銅等の銅塩；酢酸マンガン等のマンガン塩；ニトロ化合物；ニトロソ化合物等が挙げられる。なお、使用する重合禁止剤は、製造する重合体およびその原料として使用される単量体に応じて適宜選択される。

[0048]

重合禁止剤の供給量は、特に限定されるものではないが、原料モノマー

を含む流体（インジェクションバルブ 50 に供給される流体）における重合禁止剤の含有割合が 0.0002～0.2 重量%となるように設定され得る。この含有割合を上記上限値以下とすることによって、反応装置 20 に供給される重合禁止剤の割合が高くなり過ぎず、最終的に得られる樹脂組成物が着色することを効果的に回避できる。また、この供給量を上記上限値以上とすることによって、インジェクションバルブ 50 の隙間 C において原料モノマーが重合してこれを閉塞するのを効果的に抑制できる。

[0049]

上記原料モノマー、重合開始剤および重合禁止剤に加えて任意の適切な他の成分、例えば連鎖移動剤や、離型剤、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、熱安定剤、紫外線吸収剤を用いてよい。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。離型剤は、重合体組成物から得られる樹脂組成物の成形性を向上させるために用いられる。熱安定剤は、生成する重合体の熱分解を抑制するために用いられる。紫外線吸収剤は、生成する重合体の紫外線による劣化を抑制するために用いられる。

[0050]

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。

[0051]

- 5 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（最終的に反応装置10または20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。

10 [0052]

離型剤としては、特に制限されないが、例えば、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩等が挙げられる。なお、離型剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

15 [0053]

- 高級脂肪酸エステルとしては、具体的には、例えば、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸プロピル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸オクチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸プロピル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸プロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸ステアリル、ミリスチン酸ミリスチル、ベヘン酸メチル、ベヘン酸エチル、ベヘン酸プロピル、ベヘン酸ブチル、ベヘン酸オクチルなどの飽和脂肪酸アルキルエステル；オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸プロピル、オレイン酸ブチル、オレイン酸オクチル、リノール酸メチル、リノール酸エチル、リノール酸プロピル、リノール酸ブチル、リノール酸オクチルなどの不飽和脂肪酸アルキルエステル；ラウリン酸モノグリセリド、ラウリン酸ジグリセリド、ラウリン酸トリグリセリド、パルミチン酸モノグリセリド、パルミチン酸ジグリセリド、パルミチン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド
- 20
- 25

ド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ベヘン酸モノグリセリド、ベヘン酸ジグリセリド、ベヘン酸トリグリセリドなどの飽和脂肪酸グリセリド；オレイン酸モノグリセリド、オレイン酸ジグリセリド、オレイン酸トリグリセリド、リノール酸モノグリセリド、リノール酸ジグリセリド、リノール酸トリグリセリドなどの不飽和脂肪酸グリセリドが挙げられる。これらのなかでも、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリドなどが好ましい。

10 [0 0 5 4]

高級脂肪族アルコールとしては、具体的には、例えば、ラウリルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコールなどの飽和脂肪族アルコール；オレイルアルコール、リノリルアルコールなどの不飽和脂肪族アルコールが挙げられる。これらのなかでも、ステアリルアルコールが好ましい。

[0 0 5 5]

高級脂肪酸としては、具体的には、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸などの飽和脂肪酸；パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リシノール酸などの不飽和脂肪酸が挙げられる。

[0 0 5 6]

25 高級脂肪酸アミドとしては、具体的には、例えば、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドなどの飽和脂肪酸アミド；オレイン酸アミド、リノール酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド；エチレンビスラウリル酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、N-オレイルステ

アロアミドなどのアミド類が挙げられる。これらのなかでも、ステアリン酸アミドやエチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

[0057]

高級脂肪酸金属塩としては、例えば、上述した高級脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などが挙げられる。

[0058]

離型剤の使用量は、得られる重合体組成物に含まれる重合体100重量部に対して、0.01～1.0重量部となるように調整することが好ましく、0.01～0.50重量部となるように調整することがより好ましい。

[0059]

熱安定剤としては、特に制限されないが、例えば、リン系熱安定剤や有機ジスルフィド化合物などが挙げられる。これらのなかでも、有機ジスルフィド化合物が好ましい。なお、熱安定剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0060]

リン系熱安定剤としては、例えば、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-[[2，4，8，10-テトラキス（1，1-ジメチルエチル）ジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサフォスフェピン-6-イル]オキシ]-N，N-ビス[2-[[2，4，8，10-テトラキス（1，1-ジメチルエチル）ジベンゾ[d，f][1，3，2]ジオキサフォスフェピン-6-イル]オキシ]-エチル]エタナミン、ジフェニルトリデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。これらのなかでも、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイトが好ましい。

[0061]

有機ジスルフィド化合物としては、例えば、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ-n-プロピルジスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジ-sec-ブチルジスルフィド、ジ-tert-ブチルジスルフィド、ジ-tert-アミルジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド、ジ-tert-オクチルジスルフィド、ジ-n-ドデシルジスルフィド、ジ-tert-ドデシルジスルフィドなどが挙げられる。これらのなかでも、ジ-tert-アルキルジスルフィドが好ましく、さらに好ましくはジ-tert-ドデシルジスルフィドである。

[0062]

熱安定剤の使用量は、得られる重合体組成物に含まれる重合体に対して、1～2000重量ppmであることが好ましい。本発明の重合体組成物から成形体を得るために重合体組成物（より詳細には、脱揮後の樹脂組成物）を成形する際、成形効率を高める目的で成形温度を高めを設定することがあり、そのような場合に熱安定剤を配合するとより効果的である。

[0063]

紫外線吸収剤の種類としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、オキサリアニリド系紫外線吸収剤等が挙げられる。紫外線吸収剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのなかでも、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、オキサリアニリド系紫外線吸収剤が好ましい。

[0064]

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンジロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン等が

挙げられる。

[0065]

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば、2-シアノー
3, 3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノー3, 3-ジフェニル
5 アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

[0066]

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒド
ロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ
-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベ
10 ンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチル
フェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ
-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ
ール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-
ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4
15 -メチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミジルメチル)
フェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)-2H
-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0067]

マロン酸エステル系紫外線吸収剤としては、通常、2-(1-アリー
20 ルキリデン)マロン酸エステル類が用いられ、例えば、2-(パラメ
トキシベンジリデン)マロン酸ジメチル等が挙げられる。

[0068]

オキサリアニリド系紫外線吸収剤としては、通常、2-アルコキシ
2'-アルキルオキサリアニリド類が用いられ、例えば、2-エトキシ
25 2'-エチルオキサリアニリド等が挙げられる。

[0069]

紫外線吸収剤の使用量は、得られる重合体組成物に含まれる重合体に対
して、5~1000重量ppmであることが好ましい。

[0070]

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。2 段重合用原料モノマータンク 17 a にて、上述のような原料モノマーおよび重合開始剤の混合物を（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。2 段重合用原料モノマータンク 17 a は、少なくとも原料モノマーを含む流体を貯留するものであればよいが、第 2 の反応槽 20 での連続重合を促進するためには、かかる流体は、本実施形態のように原料モノマーおよび重合開始剤を含むことが好ましい。但し、2 段重合用原料モノマータンク 17 a にポンプ 19 a を介して供給口 21 c が接続される場合には、本実施形態のように、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、（例えば重合開始剤を単独で反応装置 20 に供給した場合のように）反応装置 20 において局所的に重合反応が進行するおそれが解消され得る。

[0071]

（2 段重合操作）

・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 の反応装置 10 に供給口 11 a より連続的に供給する。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 の反応装置 10 に供給口 11 a より連続的に供給する。

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 の反応装置 10 に供給口 11 c より供給してもよい。

[0072]

第 1 の反応装置 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 ~ 10 重量%であるもの。) の供給流量 B (kg/h) との比 A : B は、80 : 20 ~ 98 : 2 の範囲となるように調整することが好ましい。

[0073]

第 1 の反応装置 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、反応装置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) によって反応装置 10 に供給される前に温度調節することが好ましい。

[0074]

以上のようにして第 1 の反応装置 10 に供給された原料モノマーおよび重合開始剤は、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 の反応装置 10 の抜き出し口 11 b より中間組成物が連続的に抜き出される。

[0075]

第 1 の重合工程において、連続重合は、反応装置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、反応装置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、反応装置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。

[0076]

満液状態は、第1の反応装置10の抜き出し口11bを本実施形態のよう
5 うに反応装置頂部に位置させることにより、第1の反応装置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。反応装置頂部に抜き出し口が位置することは、メタクリル酸エステル系モノマーを連続重合するのに特に適する。

[0077]

10 また第1の重合工程において、連続重合は、断熱状態（実質的に反応装置の外部からの熱の出入りがない状態）で実施され得る。このことは、連続塊状重合に特に適する。この断熱状態により、反応装置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
15 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。

[0078]

断熱状態は、第1の反応装置10の内部の温度と、その外壁面との温度
20 をほぼ等しくすることによって実現できる。具体的には、上述の制御手段（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の反応装置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の反応装置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の反応装置10への供給量をポンプ
25 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、反応装置の外壁面の温度を、反応装置内の温度に比べて高く設定しすぎると、反応装置内に余分な熱が加わることから、好ましくない。反応装置内と反応装置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。

[0079]

第1の反応装置10内で発生する重合熱や攪拌熱は、通常、第1の反応装置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。

5 [0080]

第1の重合工程における連続重合の温度は、第1の反応装置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。第1の重合工程は、例えば120～180℃の範囲以内の温度にて、好ましくは130～175℃の範囲以内の温度にて実施される。但し、反応装置内の温度は、
10 定常状態に至るまでは諸条件に応じて変動し得ることに留意されたい。

[0081]

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

[0082]

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の反応装置10の平均滞留時間として理解される。第1の反応装置10における平均滞留時間は、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つて、特に限定されないが、例えば15分～6時間である。第
20 1の反応装置10における平均滞留時間は、ポンプ5および7を用いて第1の反応装置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の反応装置10の容積に大きく依存するので、後述するように、第1の反応装置10の容積および第2の反応装置2
25 0の容積をどのように設計するかが重要である。

[0083]

以上のようにして中間組成物が第1の反応装置10の抜き出し口11bから連続的に抜き出される。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み、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。

[0084]

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

5 ね、中間組成物中の重合体含有率に相当する。

[0085]

・原料モノマー供給工程

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

10

[0086]

同時に、少なくとも原料モノマーを含む流体の供給源である2段重合用原料モノマータンク17aから、少なくとも原料モノマーを含む流体を接続ライン15aに連続的に供給する。具体的には、2段重合用原料モノマータンク17aから少なくとも原料モノマー（本実施形態においては原料モノマーおよび重合開始剤）を含む流体をポンプ19aにより、補充ライン15bおよびインジェクションバルブ50を通じて、接続ライン15aに連続的に供給し、これにより、中間組成物に新たな原料モノマー（および本実施形態においては新たな重合開始剤）が添加される。このとき、インジェクションバルブ50は、図2（b）を参照して上述した全開状態と

15

20

25

い。

[0087]

中間組成物への少なくとも原料モノマーを含む流体の供給において、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2段重合

用原料モノマータンク 17 a 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、
5 重合開始剤タンク 17 a 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。

10 [0088]

以上のようにして、中間組成物が第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11 b から接続ライン 15 a を通って第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体が、補充ライン 15 b からインジェクションバルブ 50 を介して中間組成物に供給される。

15 [0089]

本発明に必須ではないが、接続ライン 15 a が冷却手段としてジャケット 16 または冷却器 40 を備える場合には、第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11 b から抜き出された中間組成物は、接続ライン 15 a を通じて第 2 の反応装置 20 に供給口 21 a より連続的に供給されるまでの間、単
20 で、または補充ライン 15 b からインジェクションバルブ 50 を介して供給された少なくとも原料モノマーを含む流体と共に、ジャケット 16 または冷却器 40 によって連続的に冷却され得る。

[0090]

また、本発明に必須ではないが、接続ライン 15 a に混合手段を設ける
25 ことが好ましい。混合手段を設けることにより、接続ライン 15 a 内を流れる中間組成物（または中間組成物と少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物）が均一に混合され、温度分布が均一となり易く、また、中間組成物（または上記混合物）による接続ライン 15 a の閉塞を抑制することができる。接続ライン 15 a に混合手段を設ける場合には、接続ライン

1 5 a にスタティックミキサーや動的混合機を設けてもよいし、接続ライン 1 5 a に混合手段と冷却手段を兼ね備える冷却器 4 0 を設けてもよい。

[0091]

冷却の程度は、例えば上述の好ましい制御例のように第 1 の反応装置 1 0 内の温度と第 2 の反応装置 2 0 内の温度との差などによって様々であり得、第 2 の反応装置 2 0 における所望の重合温度および重合率に応じて調整されるが、具体的には、第 2 の反応装置 2 0 の供給口 2 1 a における混合物の温度が、第 1 の反応装置 1 0 の抜き出し口 1 1 b における中間組成物の温度よりも、例えば 5 ~ 8 0 °C 低くなるように実施され得る。

[0092]

・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、第 1 の反応装置 1 0 の抜き出し口 1 1 b から抜き出された中間組成物と補充ライン 1 5 b からインジェクションバルブ 5 0 を介して供給された少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物は、接続ライン 1 5 a から第 2 の反応装置 2 0 に供給口 2 1 a より連続的に供給される。そして、この混合物は、第 2 の反応装置 2 0 にて更に連続重合に、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 の反応装置 2 0 の抜き出し口 2 1 b より重合体組成物（または重合シロップ）が連続的に抜き出される。

[0093]

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。

[0094]

本発明に必須ではないが、2 段重合用原料モノマータンク 1 7 a からポンプ 1 9 a により供給される少なくとも原料モノマーを含む流体（好まし

くは原料モノマーと重合開始剤との混合物)の一部を、第2の反応装置20に、別の供給口21cより供給してもよい。

重合開始剤タンク17aから第2の反応装置20へと別の供給口21cより供給される少なくとも原料モノマーを含む流体の温度は、特に限定されるものではないが、反応装置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)によって反応装置20に供給される前に温度調節することが好ましい。

[0095]

また、本発明に必須ではないが、好ましくは接続ライン15aに冷却手段として備えられるジャケット16または冷却器40を用いて、第1の反応装置から抜き出された中間組成物、あるいはかかる中間組成物と補充ラインから供給される少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物を第2の反応装置に供給する前に冷却することによって、第2の反応装置20で重合熱が発生しても、第2の反応装置20において温度不均一状態が発生するのを回避しつつ連続重合を行い、かつ、第2の反応装置20内の温度を低く抑えつつ、高い重合率を達成すること、すなわち重合体の生産性を高くすることができ、この結果、熱安定性および耐熱性に優れた重合体組成物を効率よく得ることができる。また、接続ライン15aに冷却手段として備えられ得るジャケット16または冷却器40を用いて、上記混合物の第2の反応装置20への供給温度を調節することにより、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。

[0096]

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、反応装置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、反応装置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。

[0097]

満液状態は、第2の反応装置20の抜き出し口21bを本実施形態のように反応装置頂部に位置させることにより、第2の反応装置20への供給
5 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。反応装置頂部に抜き出し口が位置することは、メタクリル酸エステル系モノマーを連続重合するのに特に適する。

[0098]

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得
10 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、反応装置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
15 るための自己制御性をもたらすことができる。

[0099]

断熱状態は、第2の反応装置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、上述の制御手段（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
20 れる第2の反応装置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の反応装置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の反応装置20への供給量をポンプ5、7、19aの動作を調整することによって実現できる。なお、反応装置の外壁面の温度を、反応装置内の温度に比べて高く設定しすぎると、反
25 応装置内に余分な熱が加わることから、好ましくない。反応装置内と反応装置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。

[0100]

第2の反応装置20内で発生する重合熱や攪拌熱は、通常、第2の反応

装置 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。

[0101]

- 5 第2の重合工程における連続重合の温度は、第2の反応装置20内の温度として理解される。第2の重合工程は、例えば120～180℃の範囲以内の温度にて、好ましくは130～175℃の範囲以内の温度にて実施される。第2の重合工程の温度は、第1の重合工程における連続重合との温度差を10℃以内とすることが好ましい。第2の重合工程において、重合反応により発生する重合熱によって温度が上昇し得るが、好ましくは中
10 間冷却を行うことによって、第2の重合工程における温度と、第1の重合工程における温度との差を小さくすることができ、この結果、第1の反応装置で低温で重合させた後に第2の反応装置で高温で重合させた場合に比較して、熱安定性および耐熱性が向上する。

15 [0102]

第2の重合工程における連続重合の圧力は、第2の反応装置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1.0～2.0 MPa 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。

[0103]

- 20 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の反応装置20の平均滞留時間として理解される。第2の反応装置20における平均滞留時間は、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1の反応装置10における平均滞留時間に対する第2の反応装置20に
25 における平均滞留時間の比は、9/1～1/9であることが好ましく、より好ましくは8/2～2/8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の反応装置20における平均滞留時間は、ポンプ5、7、19aを用いて第2の反応装置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の反応装置２０の容積に大きく依存するので、後述するように、第１の反応装置１０の容積および第２の反応装置２０の容積をどのように設計するかが重要である。

5 [0 1 0 4]

以上のようにして重合体組成物が第２の反応装置２０の抜き出し口２１ｂから連続的に抜き出される。得られた重合体組成物は、生成した重合体を含み、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。

10 [0 1 0 5]

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。

 [0 1 0 6]

20 本実施形態の２段重合操作によれば、所望の重合率を達成しつつ、第２の反応装置２０における重合温度を低く抑えることができるように、好ましくは、第２の反応装置の供給口近傍における接続ライン内の温度が、第１の反応装置の温度検知手段によって検知される第１の反応装置内の温度よりも低い温度となるように、接続ラインの冷却手段を制御しており、これにより、熱安定性および耐熱性に優れた重合体組成物を生産性良く得ることができる。

 [0 1 0 7]

一般的に、重合温度が高いほど、得られる重合体のシンジオタクティシティが低くなり、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、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装置、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。

[0 1 0 8]

加えて、重合開始剤の量は、重合温度、所望の重合率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、重合温度が低いほど、また、平均滞留時間が短いほど、所望の重合率を達成するには重合開始剤の量が多くなるが、重合開始剤の量が多くなるほど、不安定な不飽和結合からなる重合停止端部（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。また、重合温度が高すぎても、重合開始剤に起因する不飽和結合からなる重合停止端部（末端ポリマー）が重合組成物中に多く生成することになり、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。

[0 1 0 9]

例えば、本実施形態では、第1の重合工程にて所定の範囲の温度（例えば120～180℃）で連続重合させ、その後、第2の重合工程にて第1の重合工程と同等の範囲の温度（例えば120～180℃）で更に連続重合させることができる。具体的には、第1の反応装置と第2の反応装置との間の接続ラインで冷却を実施し、かつ第2の反応装置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と第2の重合工程の連続重合の温度との差を小さくした上で、断熱重合を行うことができる。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が高く、断熱重合によるゲル等の不純物の少な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。

[0 1 1 0]

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 の反応装置の容積と第 2 の反応装置の容積とが異なるように設計することにより、第 1 の反応装置の平均滞留時間と、第 2 の反応装置の平均滞留時間とを異ならせることができる。

また、第 2 の反応装置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 の反応装置の平均滞留時間と、第 2 の反応装置の平均滞留時間とを異ならせることができる。平均滞留時間を長くした場合、反応装置に供給する重合開始剤の量をより少なくできるので、第 1 の反応装置および第 2 の反応装置における滞留時間および重合率を制御することで、樹脂組成物全体の熱安定性を調整し、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。

[0 1 1 1]

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。

[0 1 1 2]

・脱揮工程

第 2 の反応装置 2 0 の抜き出し口 2 1 b 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。

[0 1 1 3]

具体的には、重合体組成物を抜き出しライン 2 5 を通じて、予熱器 3 1 に移送する。重合体組成物は、予熱器 3 1 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、取り出しライン 35 から取り出される。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。

[0114]

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。

[0115]

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。

[0116]

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む。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む）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。

5 [0117]

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 中にて重合禁止剤を、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。

[0118]

15 以上のようにして、2 段重合操作により重合体組成物が製造され、適宜、ペレットの形態の樹脂組成物が得られる。2 段重合操作により得られる重合体組成物（またはそれから得られる樹脂組成物）は高い品質を有し、例えば、耐熱性や熱安定性などの物性に優れる。

[0119]

(1 段重合操作)

20 ・重合工程

1 段重合操作における重合工程は、上述した 2 段重合操作における第 1 の重合工程と同様にして実施され得る。この重合工程は、重合反応を所望の程度まで進行させるものであればよく、第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11b より中間組成物が連続的に抜き出される。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。

[0120]

・原料モノマー供給工程

上述のようにして得られた中間組成物は、第 1 の反応装置 10 の抜き出

し口 1 1 b から抜き出された後、接続ライン 1 5 a を通じて第 2 の反応装置 2 0 に供給口 2 1 a より連続的に供給される。

[0 1 2 1]

同時に、少なくとも原料モノマーを含む流体の供給源である 1 段重合用原料モノマータンク 1 7 b から、少なくとも原料モノマーを含む流体を接続ライン 1 5 a に連続的に供給する。具体的には、1 段重合用原料モノマータンク 1 7 b から少なくとも原料モノマー（本実施形態においては原料モノマーおよび重合禁止剤）を含む流体をポンプ 1 9 b により、補充ライン 1 5 b およびインジェクションバルブ 5 0 を通じて、接続ライン 1 5 a に連続的に供給し、これにより、中間組成物に新たな原料モノマー（および本実施形態においては重合禁止剤）が添加される。このとき、インジェクションバルブ 5 0 は、図 2（a）を参照して上述した全閉状態とされているが、隙間 C により、少なくとも原料モノマーを含む流体が接続ライン 1 5 a に供給される。1 段重合用原料モノマータンク 1 7 b から接続ライン 1 5 a へと供給される少なくとも原料モノマーを含む流体の温度は、特に限定されるものではないが、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）によって接続ライン 1 5 a に供給される前に温度調節することが好ましい。

[0 1 2 2]

中間組成物への少なくとも原料モノマーを含む流体の供給において、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、原料モノマーと重合禁止剤との混合物を 1 段重合用原料モノマータンク 1 7 a 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 1 7 b からの原料モノマーと重合禁止剤との混合物（重合禁止剤の含有割合が 0.0002～0.2 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、70 : 30～95 : 5

の範囲となり、かつ比 $B_1 : B_2$ が、 $30 : 70 \sim 95 : 5$ の範囲となるように調整することが好ましい。

[0123]

以上のようにして、中間組成物が第1の反応装置10の抜き出し口11
5 bから接続ライン15aを通して第2の反応装置20の供給口21aに至
るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体が、補充ライン15b
からインジェクションバルブ50を介して中間組成物に供給される。

[0124]

このように、少なくとも原料モノマーを含む流体が、補充ライン15b
10 からインジェクションバルブ50を介して中間組成物に供給されることに
より、第2の反応装置20への補充ライン15bにモノマーが滞留し、そ
の場で重合して補充ライン15bを閉塞させることを防止できる。更に、
本実施形態のように、少なくとも原料モノマーを含む流体が重合禁止剤を
含んでいることにより、補充ライン15bおよび接続ライン15aの合流
15 部より下流側の部分において、場合により接続ライン15a中で進行し得
る重合を速やかに停止させることができる。加えて、全閉状態におけるボ
ディ52の内部容積が、全開状態におけるボディ52の内部容積の1～3
0%であるので、少なくとも原料モノマーを含む流体が重合禁止剤を含ん
でいても、接続ライン15aに供給される少なくとも原料モノマーを含む
20 流体、ひいてはそれに含まれる重合禁止剤の供給流量はわずかであり、重
合体組成物から最終的に得られる樹脂組成物において、重合禁止剤に起因
する着色を効果的に低減できる。

[0125]

本発明に必須ではないが、接続ライン15aが冷却手段としてジャケッ
25 ト16または冷却器40を備える場合には、第1の反応装置10の抜き出
し口11bから抜き出された中間組成物は、接続ライン15aを通じて第
2の反応装置20に供給口21aより連続的に供給されるまでの間、単独
で、または補充ライン15bからインジェクションバルブ50を介して供
給された少なくとも原料モノマーを含む流体と共に、ジャケット16また

は冷却器 40 によって連続的に冷却してもよい。

[0126]

また、本発明に必須ではないが、接続ライン 15a に混合手段が設けられている場合には、接続ライン 15a 内を流れる中間組成物（または中間組成物と少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物）が均一に混合され、温度分布が均一となり易く、また、中間組成物（または上記混合物）による接続ライン 15a の閉塞を抑制することができる。

[0127]

・通過工程

10 上述のようにして、第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11b から抜き出された中間組成物と補充ライン 15b からインジェクションバルブ 50 を介して供給された少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物は、接続ライン 15a から第 2 の反応装置 20 に供給口 21a より連続的に供給される。そして、この混合物は、第 2 の反応装置 20 を通過して、重合体組成物（または重合シロップ）として第 2 の反応装置 20 の抜き出し口 21b より連続的に抜き出される。

[0128]

第 2 の反応装置 20 は、接続ライン 15a からの混合物を通過させ得る限り、任意の適切な方法で使用される。第 2 の反応装置 20 は、断熱状態とされていても、されていなくてもよい。通過工程における混合物の温度は、第 2 の反応装置 20 内の温度として理解され、特に限定されないが、例えば 120～180℃の範囲以内の温度であり得る。通過工程における圧力は、第 2 の反応装置 20 内の圧力として理解され、特に限定されないが、通常、ゲージ圧で 1.0～2.0MPa 程度であり、重合工程における圧力と同等であってよい。通過工程に要する時間は、第 2 の反応装置 20 の平均滞留時間として理解され、特に限定されず、使用する連続重合装置およびその操作条件に応じて任意であり得るが、例えば 15 分～6 時間である。

[0129]

以上のようにして第2の反応装置20を通過した混合物が重合体組成物として抜き出し口21bから連続的に抜き出される。得られた重合体組成物は、生成した重合体を含み、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、未反応の重合禁止剤および重合禁止剤分解物などを含み得る。

[0130]

重合体組成物における重合率は、中間組成物における重合率と同程度であり得、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。

[0131]

・脱揮工程

1段重合操作における脱揮工程は、上述した2段重合操作における脱揮工程と同様にして実施され得る。

[0132]

以上のようにして、1段重合操作により重合体組成物が製造され、適宜、ペレットの形態の樹脂組成物が得られる。1段重合操作により得られる重合体組成物（またはそれから得られる樹脂組成物）は、通常、2段重合操作による場合よりも低い品質を有し、例えば、耐熱性や熱安定性などの物性において劣り得る。よって、同じ連続重合装置を用いつつ、2段重合操作により高品質の重合体組成物を得、1段重合操作により低品質の重合体組成物を得ることができる。このように連続重合装置を2段重合操作と1段重合操作とで切り替えて運転しても、全閉状態において隙間Cを有するインジェクションバルブ50を用いているので、補充ラインが閉塞することを効果的に防止できる。また、1段重合操作において、原料モノマーに加えて重合禁止剤を添加した場合であっても、インジェクションバルブ50を全閉状態（但し、隙間Cを有する）としているので、重合体組成物に含まれる重合禁止剤は少量となり、よって、最終的に得られる樹脂組成物において重合禁止剤に起因する着色を効果的に低減できる。

[0133]

なお、本実施形態においては、第1の反応装置および第2の反応装置のいずれもが連続塊状重合を実施するために使用可能な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の反応装置および第2の反応装置の一方または双方が、連続溶液重合を実施するために使用可能なものであってよい。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1～4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装置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装置へ、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装置へ直接供給してよい。

上記所定の反応装置において、重合工程は、重合反応に溶媒が使用されること以外は、図1～4を参照して上述した重合工程と同様に実施される。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装置への原料モノマーの供給流量C（kg/h）と、該所定の反応装置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。

[0134]

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る。かかる連続重合装置を2段重合操作により用いれば、少

なくとも第1の反応装置および第2の反応装置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る。第2の反応装置における所望の重合温度および重合率に応じて、好ましくは接続ラインの冷却手段を制御して、第2の反応装置の供給口近傍における接続ライン内の温度が、第1の反応装置の温度検知手段によって検知される第1の反応装置内の温度よりも低い温度となるようにすることにより、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ーを制御でき、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。また、かかる連続重合装置を1段重合操作に切り替えて用いることもでき、これにより、2段重合操作によって得られる重合体組成物と品質の異なる重合体組成物を得ることができる。

[0135]

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つ以上の反応装置を用いて、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。

[0136]

また、本発明の別の要旨によれば、図2を参照して上述したインジェクションバルブ50そのものが提供される。本発明のインジェクションバルブは、上記の実施形態においては、連続重合装置の第1の反応装置10と第2の反応装置20との間を接続する接続ライン15aに設けて用いたが、これに限定されず、重合装置の任意の適切な位置に設けることができる。図1、3～4を参照して、インジェクションバルブ50は、第1の反応装置10および第2の反応装置20の少なくとも一方に関与するバルブとして使用可能であり、例えば、供給口11aおよび／または21aに設

けてもよく、存在する場合には別の供給口 1 1 c および／または 2 1 c に設けてもよい。本発明のインジェクションバルブは、重合を実施するための反応装置、好ましくは連続重合を実施するための反応装置に直接または間接に少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するために使用可能である。しかし、本発明のインジェクションバルブの用途は、かかる用途に限定されず、インジェクションバルブが適用され得る種々の用途に幅広く利用可能である。

[0 1 3 7]

本発明の製造方法により得られる重合体組成物は、成形体の材料として好適に利用され得、これによって得られた成形体は、高い耐熱性および熱安定性を有するという利点がある。例えば、本発明の製造方法により得られる重合体組成物（より詳細には、脱揮後の樹脂組成物）を、単独で、または任意の適切な他の成分と共に、射出成形、押出成形等の任意の成形方法で成形して、成形体を得ることができる。本発明の製造方法により得られる重合体組成物は、射出成形により成形体を得る場合に好ましく利用され、とりわけ、２段重合操作によって得られる重合体組成物は、シルバーストリークスの発生を抑制し、良好な成形性で成形体を得ることができる。特に、メタクリル酸エステル系ポリマーを含む樹脂組成物は、優れた透明性を有しているため、これを射出成形して得られる成形体は、透明性が高く、かつ、シルバーストリークスの発生が抑制され、良好な成形性を有するため、各種液晶ディスプレイのバックライトユニットの部材などに使用される導光板や、テールランプカバー、ヘッドランプカバー、バイザーおよびメーターパネル等の車両用部材として好ましく利用される。

[0 1 3 8]

射出成形は、少なくとも本発明の製造方法により得られる重合体組成物を熔融状態で所定の厚みの型に充填（射出）し、次いで冷却後、成形された成形体を脱型することにより実施できる。具体的には、例えば、本発明の製造方法により得られる重合体組成物（より詳細には、脱揮後の樹脂組成物）を単独で、または任意の適切な他の成分と共に、ホッパーから成形

機に投入し、スクリューを回転させながら後退させて、成形機のシリンダー内に樹脂組成物を計量し、シリンダー内で該樹脂組成物を溶融させ、溶融した樹脂組成物を圧力をかけながら型（例えば金型）内に充填し、型が十分に冷めるまで一定時間保圧した後、型を開いて成形体を取り出すこと

5 により、成形体を製造することができる。

[0 1 3 9]

よって、本発明の別の要旨によれば、本発明の製造方法により得られる重合体組成物から得られる成形体もまた提供される。なお、本発明の成形体を重合体組成物から製造する際の諸条件（例えば射出成形の場合、成形材料の溶融温度、成形材料を型に射出する際の型温度、樹脂組成物を型に充填した後、保圧する際の圧力など）については、適宜設定すればよく、特に限定されない。

[産業上の利用可能性]

15 [0 1 4 0]

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]

20 [0 1 4 1]

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

25 7 ポンプ

9 原料供給ライン

1 0 第 1 の反応装置

1 1 a 供給口

1 1 b 抜き出し口

- 1 1 c 別の供給口
- 1 3 ジャケット（温度調節手段）
- 1 4 攪拌機
- 1 5 a 接続ライン
- 5 1 5 b 補充ライン
- 1 6 ジャケット（冷却手段）
- 1 7 a 2 段重合用原料モノマータンク（新たな原料モノマーおよび重
合開始剤の供給源）
- 1 7 b 1 段重合用原料モノマータンク（新たな原料モノマーおよび重
10 合禁止剤の供給源）
- 1 9 a、1 9 b ポンプ
- 2 0 第 2 の反応装置
- 2 1 a 供給口
- 2 1 b 抜き出し口
- 15 2 1 c 別の供給口
- 2 3 ジャケット（温度調節手段）
- 2 4 攪拌機
- 2 5 抜き出しライン
- 3 1 予熱器
- 20 3 3 脱揮押出機
- 3 5 取り出しライン
- 3 7 回収タンク
- 4 0 冷却器（冷却手段）
- 5 0 インジェクションバルブ
- 25 5 1 プラグ
- 5 2 ボディ
- 5 3 シャフト
- 5 4 導入口
- 5 5 流出口

5 6 シール部

5 7 内部空間

T 温度センサ（温度検知手段）

V バルブ

5 C 隙間

請求の範囲

[請求項 1]

少なくとも第 1 および第 2 の反応装置を含み、

各反応装置は、供給口と、抜き出し口とを有し、

- 5 第 1 の反応装置の供給口は、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 の反応装置の抜き出し口は、第 2 の反応装置の供給口に接続ラインによって接続され、

- 10 接続ラインは、第 1 の反応装置の抜き出し口から第 2 の反応装置の供給口までの間に位置する合流部にて、補充ラインとインジェクションバルブを介して合流し、

インジェクションバルブは、全閉状態において、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインから接続ラインに流し得る隙間を有する、連続重合装置。

- 15 [請求項 2]

インジェクションバルブが、プラグと、プラグを収容する空間を有するボディと、プラグを該空間内で支持および操作するシャフトとを含み、

前記隙間が、全閉状態において、ボディの内壁面とプラグの表面との間に形成される、請求項 1 に記載の連続重合装置。

- 20 [請求項 3]

インジェクションバルブの全閉状態におけるボディの内部容積が、全開状態におけるボディの内部容積の 1 ～ 30 % である、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 4]

- 25 補充ラインが、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源と、原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源とに、切り替え可能に接続されている、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 5]

第 1 および第 2 の反応装置が槽型反応装置であり、各反応装置の抜き出し口は、各反応装置の頂部に位置する、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 6]

第 1 および第 2 の反応装置が完全混合型の反応装置である、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 7]

第 1 および第 2 の反応装置は、各反応装置内の温度をそれぞれ検知する温度検知手段を更に有する、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 8]

10 接続ラインが、冷却手段を備える、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 9]

接続ラインが、混合手段を備える、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 10]

15 第 2 の反応装置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 に記載の連続重合装置。

[請求項 11]

第 1 および第 2 の反応装置は、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 12]

20 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第 1 の反応装置に、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 の反応装置の供給口より連続的に供給し、第 1 の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第 1 の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第 1 の重合工程と、

25 該中間組成物が第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通過して第 2 の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、

前記第 2 の反応装置に、前記第 1 の反応装置の抜き出し口から抜き出された中間組成物と補充ラインからインジェクションバルブを介して供給された流体との混合物を、第 2 の反応装置の供給口より連続的に供給し、第 2 の反応装置において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 の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第 2 の重合工程と

を含む、重合体組成物の製造方法。

[請求項 1 3]

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合開始剤を更に含む、請求項 1 2 に記載の重合体組成物の製造方法。

[請求項 1 4]

前記中間組成物が第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通過して第 2 の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも該中間組成物を接続ラインの冷却手段によって連続的に冷却する中間冷却工程を更に含む、請求項 1 2 に記載の重合体組成物の製造方法。

[請求項 1 5]

第 2 の反応装置の供給口における前記混合物の温度は、第 1 の反応装置の抜き出し口における中間組成物の温度よりも、5～80℃低い、請求項 1 2 に記載の重合体組成物の製造方法。

[請求項 1 6]

請求項 1 に記載の連続重合装置を用いて、

前記第 1 の反応装置に、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 の反応装置の供給口より連続的に供給し、第 1 の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第 1 の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す重合工程と、

該中間組成物が第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通過して第 2 の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、

前記第 2 の反応装置に、前記第 1 の反応装置の抜き出し口から抜き出された中間組成物と補充ラインからインジェクションバルブを介して供給された流体との混合物を、第 2 の反応装置の供給口より連続的に供給し、第 2 の反応装置を通過させて、重合体組成物として第 2 の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す通過工程とを含む、重合体組成物の製造方法。

[請求項 17]

原料モノマー供給工程において、インジェクションバルブが全閉状態で使用される、請求項 16 に記載の重合体組成物の製造方法。

10 [請求項 18]

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、請求項 16 に記載の重合体組成物の製造方法。

[請求項 19]

第 1 の反応装置の温度検知手段によって検知される第 1 の反応装置内の温度、および第 2 の反応装置の温度検知手段によって検知される第 2 の反応装置内の温度は、いずれも、120～180℃の範囲以内である、請求項 12 に記載の重合体組成物の製造方法。

[請求項 20]

請求項 12 に記載の製造方法により得られる重合体組成物から得られる成形体。

[請求項 21]

プラグと、プラグを収容する空間を有するボディと、プラグを該空間内で支持および操作するシャフトとを含むインジェクションバルブであつて、

25 インジェクションバルブの全閉状態において、ボディの内壁面とプラグの表面との間に隙間が形成される、インジェクションバルブ。

[請求項 22]

重合を実施するための反応装置に使用される、請求項 21 に記載のインジェクションバルブ。

[請求項 2 3]

前記重合が連続重合である、請求項 2 2 に記載のインジェクションバルブ。

[請求項 2 4]

- 5 重合を実施するための反応装置に、少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するために使用される、請求項 2 1 に記載のインジェクションバルブ。

[請求項 2 5]

- 10 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合開始剤を更に含む、請求項 2 4 に記載のインジェクションバルブ。

[請求項 2 6]

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、請求項 2 4 に記載のインジェクションバルブ。

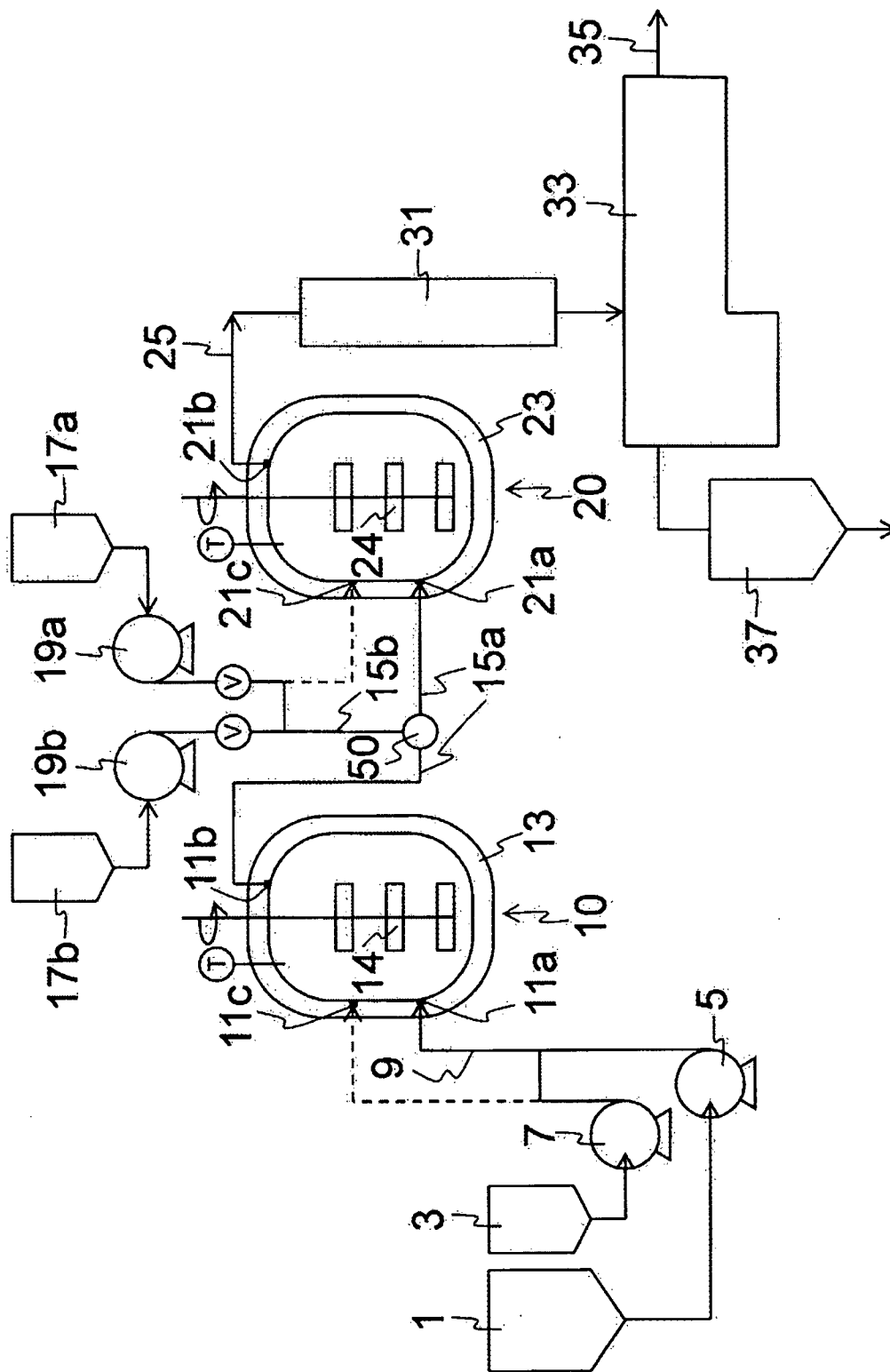
[請求項 2 7]

- 15 請求項 2 1 に記載のインジェクションバルブを備える重合装置。

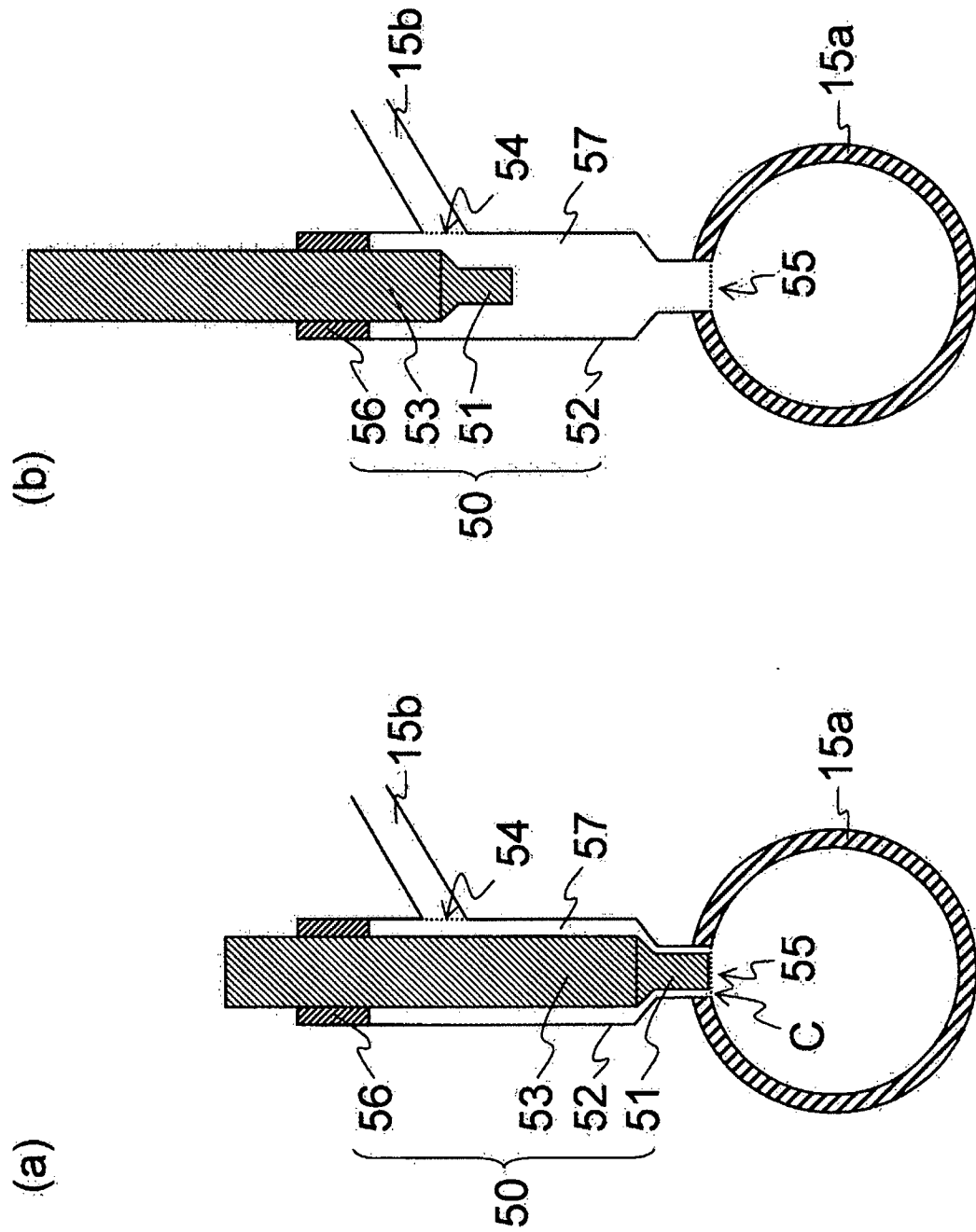
[請求項 2 8]

請求項 2 7 に記載の重合装置を用いる重合体組成物の製造方法。

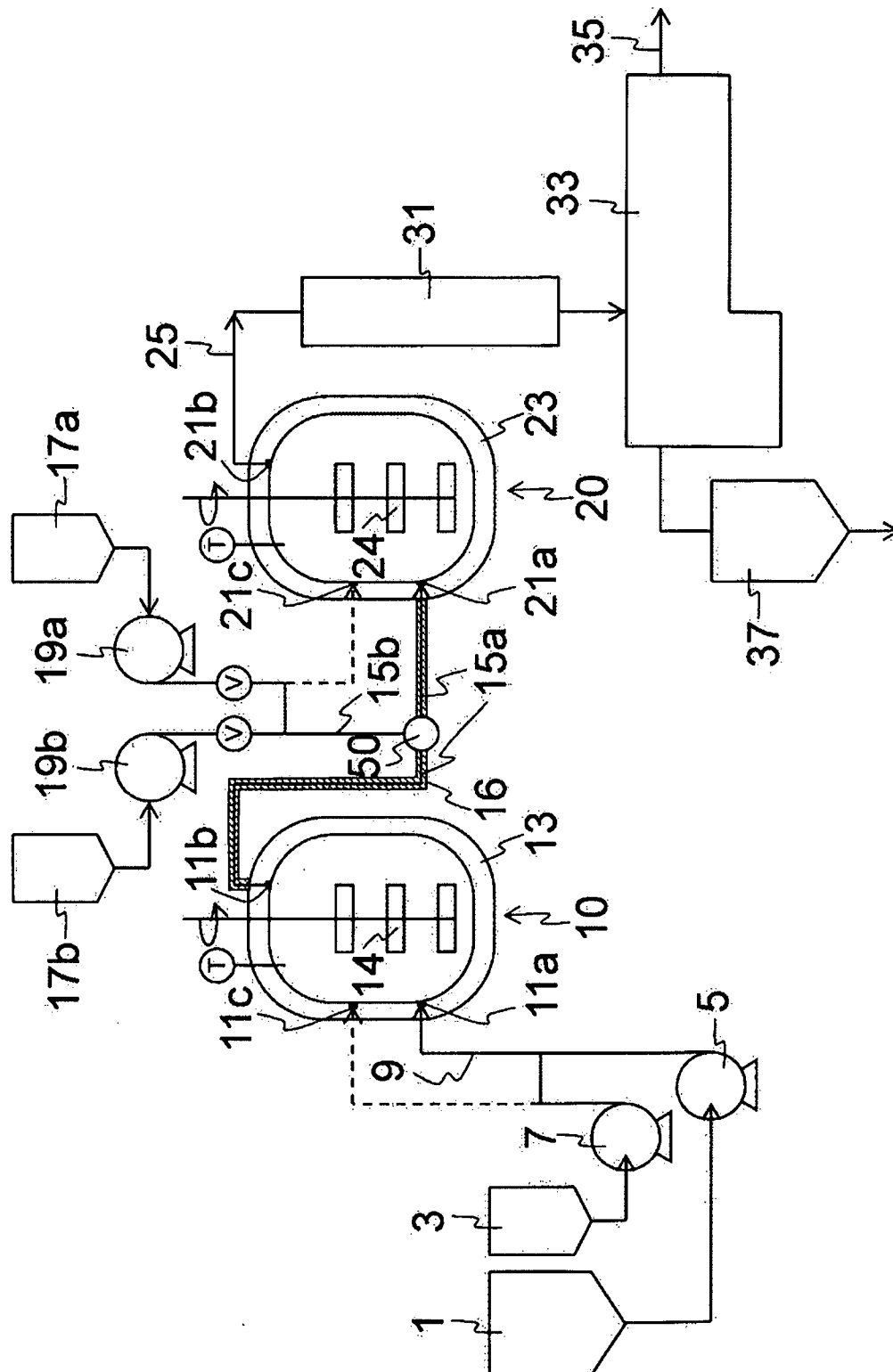
[図 1]



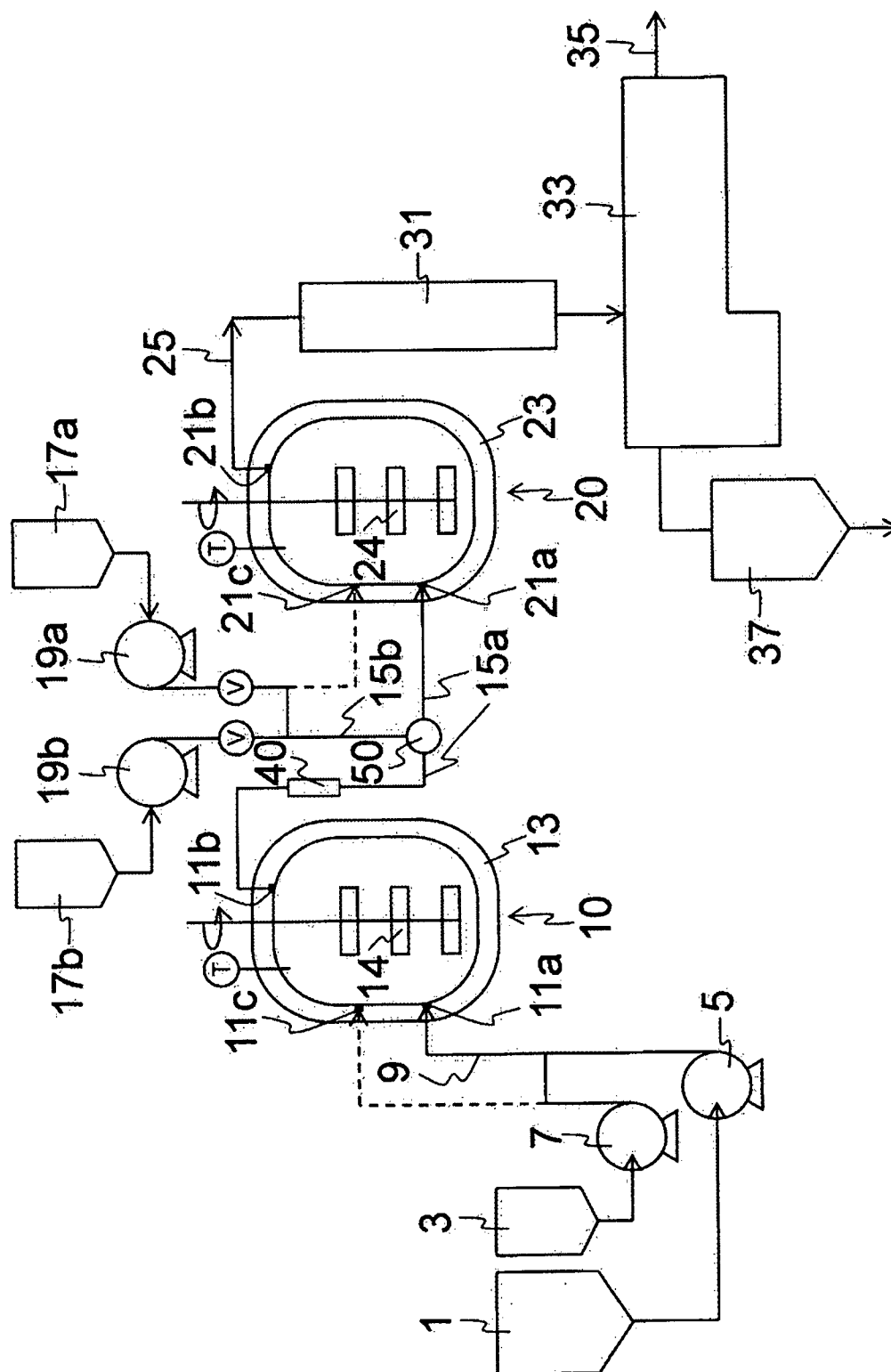
[図 2]



[図 3]



[図 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/00(2006.01)i, C08F2/40(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i

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)

C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-184575 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claim 1; paragraphs [0001], [0005], [0007], [0023], [0025] to [0046], [0050] (Family: none)	20 1-19, 21-28
A	JP 2004-27180 A (PS Japan Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004), entire text & JP 2004-27173 A & JP 2004-27174 A & JP 2004-27191 A & JP 2004-27198 A & US 2004/0192844 A1 & WO 2003/095499 A1 & DE 10392130 T & TW 247781 B & CN 1533402 A & AU 2003235865 A1	1-28

☒ 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
17 February, 2014 (17.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051159

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 2003-82004 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 March 2003 (19.03.2003), entire text (Family: none)	1-28
A	JP 2000-507634 A (The Dow Chemical Co.), 20 June 2000 (20.06.2000), entire text & US 5977251 A1 & EP 891381 A1 & WO 1997/036942 A1 & DE 69709076 T & AU 2433297 A & BR 9708493 A & CA 2250763 A & PL 329192 A & AU 714023 B & CZ 9803164 A & HU 9901742 A & TR 9801973 T & AT 210688 T & ES 2165049 T & RU 2190627 C & KR 10-2000-0005193 A	1-28
A	JP 11-189667 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 July 1999 (13.07.1999), entire text (Family: none)	1-28
A	JP 7-118431 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 09 May 1995 (09.05.1995), entire text (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/00(2006.01)i, C08F2/40(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08F2/00-2/60, C08F20/00-20/70

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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 請求項の番号
X A	JP 2008-184575 A（住友化学株式会社）2008.08.14, 請求項1, 段落【0001】, 【0005】, 【0007】, 【0023】, 【0025】～【0046】, 【0050】（ファミリーなし）	20 1-19, 21-28
A	JP 2004-27180 A（P S ジャパン株式会社）2004.01.29, 文献全体 & JP 2004-27173 A & JP 2004-27174 A & JP 2004-27191 A & JP 2004-27198 A & US 2004/0192844 A1 & WO 2003/095499 A1 & DE 10392130 T & TW 247781 B & CN 1533402 A & AU 2003235865 A1	1-28

☒ 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

1 7 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 5 1 5

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 請求項の番号
A	JP 2003-82004 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 03. 19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2000-507634 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2000. 06. 20, 文献全体 & US 5977251 A1 & EP 891381 A1 & WO 1997/036942 A1 & DE 69709076 T & AU 2433297 A & BR 9708493 A & CA 2250763 A & PL 329192 A & AU 714023 B & CZ 9803164 A & HU 9901742 A & TR 9801973 T & AT 210688 T & ES 2165049 T & RU 2190627 C & KR 10-2000-0005193 A	1-28
A	JP 11-189667 A (三菱化学株式会社) 1999. 07. 13, 文献全体 (ファ ミリーなし)	1-28
A	JP 7-118431 A (三菱油化株式会社) 1995. 05. 09, 文献全体 (ファミ リーなし)	1-28