

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6922745号
(P6922745)

(45) 発行日 令和3年8月18日 (2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年8月2日 (2021.8.2)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 F 2/01 (2006.01)	C O 8 F 2/01
C O 8 F 4/48 (2006.01)	C O 8 F 4/48
C O 8 F 12/04 (2006.01)	C O 8 F 12/04
C O 8 F 297/02 (2006.01)	C O 8 F 297/02

請求項の数 18 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2017-565640 (P2017-565640)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成29年2月3日 (2017.2.3)		日産化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/003912		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02017/135398	(74) 代理人	110001508
(87) 国際公開日	平成29年8月10日 (2017.8.10)		特許業務法人 津国
審査請求日	令和2年1月16日 (2020.1.16)	(72) 発明者	田所 真介
(31) 優先権主張番号	特願2016-19733 (P2016-19733)		千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日
(32) 優先日	平成28年2月4日 (2016.2.4)		産化学工業株式会社 物質科学研究所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	小沢 征巳
			千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日
			産化学工業株式会社 物質科学研究所内
		審査官	藤井 明子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の液体を混合可能な流路を備えるフローリアクターを用いて、モノマーを開始剤の存在下でアニオン重合させるポリマーの製造方法であって、

前記フローリアクターが、内部に二重管を有するジョイント部材及びスタティックミキサー部材を備える2液混合用ミキサーを備えることを特徴とするポリマーの製造方法。

【請求項 2】

前記スタティックミキサー部材が、筒状体とその内部に挿入されたエレメント体とを備えるものである請求項1記載のポリマーの製造方法。

【請求項 3】

前記筒状体の前記二重管側の端面が前記二重管のスタティックミキサー部材側の端面と当接するように、前記ジョイント部材と前記スタティックミキサー部材とが接続されているものである請求項2記載のポリマーの製造方法。

【請求項 4】

前記二重管のスタティックミキサー部材側の端部が、前記ジョイント部材の内部にある請求項3記載のポリマーの製造方法。

【請求項 5】

前記ジョイント部材が、開始剤溶液が流れる内管を挿入するための挿入孔を有し、前記内管が挿入された状態で、少なくとも前記内管の先端近傍において、前記内管内側と、前記内管外壁及び前記挿入孔の内壁で構築される空間とで、前記二重管が形成される請求項

10

20

1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

【請求項 6】

前記ジョイント部材が、モノマー溶液を導入するための導入孔を有するとともに、前記導入孔が前記挿入孔と連結している請求項 5 記載のポリマーの製造方法。

【請求項 7】

前記挿入孔が、前記導入孔との接続部近傍において、前記内管の外径と略同一の孔径となるように形成されるとともに、前記接続部から前記内管の先端までは前記内管の外径よりも大きな孔径となるように形成されている請求項 6 記載のポリマーの製造方法。

【請求項 8】

前記ジョイント部材が、スタティックミキサー部材接続用孔を有し、前記挿入孔が前記接続用孔と接続されている請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

10

【請求項 9】

前記エレメント体が、前記筒状体内部に、その一端が前記筒状体の前記二重管側の端面と略面一になるように挿入されている請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

【請求項 10】

前記エレメント体が、右ねじり羽根と左ねじり羽根とがねじり軸方向に交互に複数連なった形状を有するものである請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

【請求項 11】

前記モノマーが、芳香族ビニル化合物である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

20

【請求項 12】

前記開始剤が、アルキルリチウムである請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

【請求項 13】

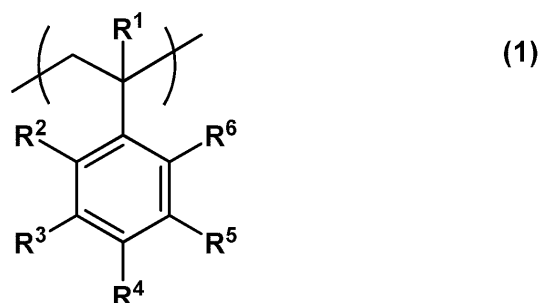
前記ポリマーの分散度が 1.5 以下である請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のポリマーの製造方法。

【請求項 14】

前記ポリマーが、下記式 (1) で表される構造単位を含むポリマーであって、末端が、開始剤残基に由来する n - ブチル基であり、重量平均分子量が、1,000 ~ 50,000 であるポリマーである請求項 13 記載のポリマーの製造方法。

30

【化 6】



40

(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $-\text{OSiR}^7_3$ 又は $-\text{SiR}^7_3$ を表し、 R^7 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアルキルシリル基を表す。)

【請求項 15】

R^4 が、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基又は $-\text{SiR}^7_3$ である請求項 14 記載のポリマーの製造方法。

50

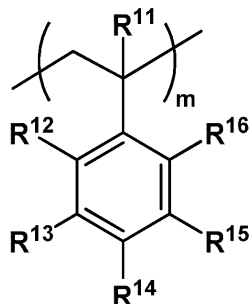
【請求項 16】

R^4 が、メトキシ基又は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ である請求項 15 記載のポリマーの製造方法。

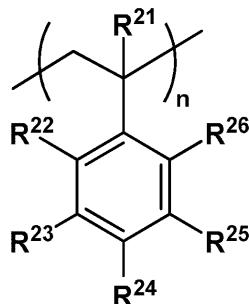
【請求項 17】

下記式(2)で表される構造単位を含む第1の重合体ブロックと、下記式(3)で表される構造単位を含む第2の重合体ブロックとを含むブロックコポリマーであって、式(2)で表される構造単位と式(3)で表される構造単位とは、互いに異なる構造単位であり、末端が、開始剤残基に由来する n -ブチル基であり、重量平均分子量(Mw)が、1,000~50,000であり、分散度が、1.5以下であるブロックコポリマー。

【化7】



(2)



(3)

(式中、 R^{11} 及び R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{14} は、炭素数1~5のアルコキシ基であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基を表し、 R^{24} は、 $-\text{Si}R^{27}_3$ であり、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、 $-\text{OSi}R^{27}_3$ 又は $-\text{Si}R^{27}_3$ を表し、 R^{27} は、それぞれ独立に、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基、炭素数1~5のアルコキシ基、炭素数1~5のアルキルシリル基を表し、 m 及び n は、それぞれ独立に、1~480の整数を表す。)

【請求項 18】

R^{14} が、メトキシ基であり、 R^{24} が、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ である請求項 17 記載のブロックコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、フローリアクターやマイクロリアクターと呼ばれる反応装置を用いて、溶液を流しながら連続的に化学合成を行うフローケミストリーが注目されている。フローケミストリーは、従来実施されているバッチ方式と比べて、小さな反応容器を用いて反応を行うため精密な温度制御が可能であり、混合効率も良いという利点を有する。

【0003】

二液混合式のフロー合成では、しばしば、混合部分(ミキサー)で不溶物が析出し、流路を閉塞して圧力変動が起こり、長時間連続運転ができなかったり、得られる合成物の品質が安定しなかったりすることが問題となる。特に、ポリマーのアニオン重合のように有機リチウム試剤を用いる反応系でこの問題が顕著であり、安定的な長時間連続運転と高効率な混合を両立することは容易なことではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 9 - 0 6 7 9 9 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、所定のフローリアクターを用いることで、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 0 7 】

したがって、本発明は、下記ポリマーの製造方法を提供する。

1．複数の液体を混合可能な流路を備えるフローリアクターを用いて、モノマーを開始剤の存在下でアニオン重合させるポリマーの製造方法であって、

前記フローリアクターが、内部に二重管を有するジョイント部材又はスタティックミキサー部材を備える 2 液混合用ミキサーを備えることを特徴とするポリマーの製造方法。

2．前記スタティックミキサー部材が、筒状体とその内部に挿入されたエレメント体とを備えるものである 1 のポリマーの製造方法。

3．前記 2 液混合用ミキサーが、内部に二重管を有するジョイント部材及びスタティックミキサー部材を備えるものである 1 又は 2 のポリマーの製造方法。

4．前記 2 液混合用ミキサーが、内部に二重管を有するジョイント部材及びスタティックミキサー部材を備え、

前記スタティックミキサー部材が、筒状体とその内部に挿入されたエレメント体とを備え、

前記筒状体の前記二重管側の端面が前記二重管のスタティックミキサー部材側の端面と当接するように、前記ジョイント部材と前記スタティックミキサー部材とが接続されている

ものである 3 のポリマーの製造方法。

5．前記二重管のスタティックミキサー部材側の端部が、前記ジョイント部材の内部にある 4 のポリマーの製造方法。

6．前記ジョイント部材が、開始剤溶液が流れる内管を挿入するための挿入孔を有し、前記内管が挿入された状態で、少なくとも前記内管の先端近傍において、前記内管内側と、前記内管外壁及び前記挿入孔の内壁で構築される空間とで、前記二重管が形成される 1 ～ 5 のいずれかのポリマーの製造方法。

7．前記ジョイント部材が、モノマー溶液を導入するための導入孔を有するとともに、前記導入孔が前記挿入孔と連結している 6 のポリマーの製造方法。

8．前記挿入孔が、前記導入孔との接続部近傍において、前記内管の外径と略同一の孔径となるように形成されるとともに、前記接続部から前記内管の先端までは前記内管の外径よりも大きな孔径となるように形成されている 7 のポリマーの製造方法。

9．前記ジョイント部材が、スタティックミキサー部材接続用孔を有し、前記挿入孔が前記接続用孔と接続されている 6 ～ 8 のいずれかのポリマーの製造方法。

10．前記エレメント体が、前記筒状体内部に、その一端が前記筒状体の前記二重管側の端面と略面一になるように挿入されている 2 ～ 9 のいずれかのポリマーの製造方法。

11．前記エレメント体が、右ねじり羽根と左ねじり羽根とがねじり軸方向に交互に複数連なった形状を有するものである 2 ～ 10 のいずれかのポリマーの製造方法。

12．前記モノマーが、芳香族ビニル化合物である 1 ～ 11 のいずれかのポリマーの製造方法。

13．前記開始剤が、アルキルリチウムである 1 ～ 12 のいずれかのポリマーの製造方法

10

20

30

40

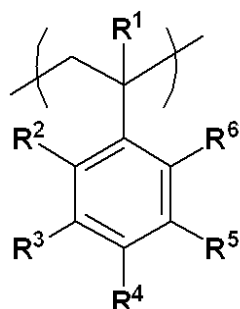
50

。

14. 前記ポリマーの分散度が1.5以下である1～13のいずれかのポリマーの製造方法。

15. 下記式(1)で表される構造単位を含むポリマーであって、末端が、開始剤残基に由来するn-ブチル基であり、重量平均分子量が、1,000～50,000であり、分散度が、1.5以下であるポリマー。

【化1】



(1)

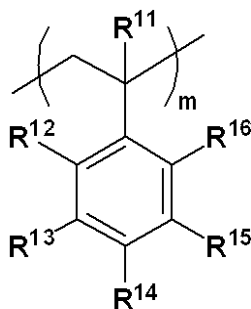
(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、 $-OSiR^7_3$ 又は $-SiR^7_3$ を表し、 R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルキルシリル基を表す。)

16. R^4 が、炭素数1～5のアルコキシ基又は $-SiR^7_3$ である14のポリマー。

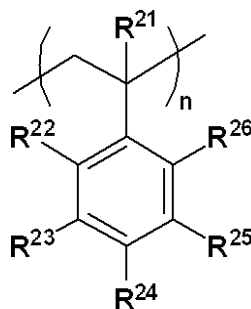
17. R^4 が、メトキシ基又は $-Si(CH_3)_3$ である15のポリマー。

18. 下記式(2)で表される構造単位を含む第1の重合体ブロックと、下記式(3)で表される構造単位を含む第2の重合体ブロックとを含むブロックコポリマーであって、式(2)で表される構造単位と式(3)で表される構造単位とは、互いに異なる構造単位であり、末端が、開始剤残基に由来するn-ブチル基であり、重量平均分子量(Mw)が、1,000～50,000であり、分散度が、1.5以下であるブロックコポリマー。

【化2】



(2)



(3)

(式中、 R^{11} 及び R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基を表し、 $R^{22} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、水素原子、 $-OSiR^{27}_3$ 又は $-SiR^{27}_3$ を表し、 R^{27} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルキルシリル基を表し、m及びnは、それぞれ独立に、1～480の整数を表す。)

19. R^{14} が、炭素数1～5のアルコキシ基であり、 R^{24} が、 $-SiR^{27}_3$ である18のブロックコポリマー。

20. R^{14} が、メトキシ基であり、 R^{24} が、 $-Si(CH_3)_3$ である19のブロックコポリマー。

【発明の効果】

【0008】

前記フローリアクターに用いる２液混合用ミキサーは、閉塞しにくく、混合効率もよい
ため、これを用いる本発明のポリマーの製造方法によれば、安定的に長時間に亘ってポリ
マーを製造することができる。特に、本発明の製造方法により得られるブロックコポリマ
ーは、分散度 (M_w / M_n) が小さく (分子量分布が狭く)、構造が高次に制御されてお
り、誘導自己組織化による半導体リソグラフィ技術やその他ナノパターンニング技術への
適用、あるいは高機能エラストマー等の製造に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】本発明で用いた２液混合用ミキサーの形態に係る斜視図である。

【図２】図１の２液混合用ミキサーの分解斜視図である。

10

【図３】図２のIII - III線に沿う本体の断面図である。

【図４】図１のIV - IV線に沿う断面図である。

【図５】図４の二重管部の拡大断面図である。

【図６】内管を挿入した状態における本体の底面図である。

【図７】スタティックミキサー部材のエレメント体を、そのねじり軸方向に対する直交方
向から見た図である。

【図８】本発明で用いた２液混合用ミキサーの形態を示す斜視図である。

【図９】本発明で用いたフローリアクターの形態を示す模式図である。

【図１０】実施例において用いたフローリアクターの構成を示す模式図である。

【図１１】実施例１における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

20

【図１２】実施例２における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【図１３】実施例３における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【図１４】実施例４における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【図１５】実施例５における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【図１６】実施例５で作製したポリマーの ^1H - NMRチャートである。

【図１７】実施例６における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【図１８】比較例１における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【図１９】比較例２における、反応中の圧力トレンドを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

30

本発明のポリマーの製造方法は、複数の液体を混合可能な流路を備えるフローリアク
ターを用いて、モノマーを開始剤の存在下でアニオン重合させるものである。前記フロー
リアクターは、内部に二重管を有する２液混合用ミキサーを備えるものである。

【００１１】

〔モノマー〕

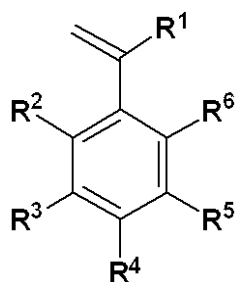
本発明のポリマーの製造方法において用いるモノマーは、アニオン重合が可能なもの
であれば特に限定されない。このようなモノマーとしては、例えば、芳香族ビニル化合物、
共役ジエン、(メタ)アクリル化合物等が挙げられる。

【００１２】

前記芳香族ビニル化合物としては、例えば、下記式で表されるスチレン誘導体が挙げら
れる。

40

【化３】



50

【 0 0 1 3 】

式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 $-OSiR^7_3$ 又は $-SiR^7_3$ を表す。 R^7 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアルキルシリル基を表す。

【 0 0 1 4 】

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1,1-ジメチル-*n*-プロピル基、1,2-ジメチル-*n*-プロピル基、2,2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル基、2,3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1,1-ジメチル-*n*-ブチル基、1,2-ジメチル-*n*-ブチル基、1,3-ジメチル-*n*-ブチル基、2,2-ジメチル-*n*-ブチル基、2,3-ジメチル-*n*-ブチル基、3,3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-*n*-プロピル-シクロプロピル基、2-*n*-プロピル-シクロプロピル基、1-イソプロピル-シクロプロピル基、2-イソプロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数 1 ~ 8 のものが好ましく、炭素数 1 ~ 6 のものがより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のものがより一層好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、シクロプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、シクロブトキシ基、1-メチル-シクロプロポキシ基、2-メチル-シクロプロポキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、1-メチル-*n*-ブトキシ基、2-メチル-*n*-ブトキシ基、3-メチル-*n*-ブトキシ基、1,1-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1,2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、2,2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-*n*-プロポキシ基、1,1-ジエチル-*n*-プロポキシ基、シクロペントキシ基、1-メチル-シクロブトキシ基、2-メチル-シクロブトキシ基、3-メチル-シクロブトキシ基、1,2-ジメチル-シクロプロポキシ基、2,3-ジメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-シクロプロポキシ基等が挙げられる。アルコキシ基の構造は直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。これらのうち、炭素数 1 ~ 3 のものが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が好ましく、フッ素原子及び塩素原子等がより好ましい。

【 0 0 1 7 】

R^4 としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基又は $-SiR^7_3$ が好ましく、メトキシ基又は $-Si(CH_3)_3$ がより好ましい。また、 R^2 、 R^3 、 R^5 及び R^6 としては、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基又は $-SiR^7_3$ が好ましく、水素原子、メトキシ基又は $-Si(CH_3)_3$ がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

前記スチレン誘導体として具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-ジメチルシリルスチレン、4-トリメチルシリルスチレン、4-トリメチルシリルオキシスチレン、4-ジメチル(tert-ブチル)シリルスチレン、4-ジメチル(tert-ブチル)シリルオキシスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメトキシスチレン、3,4-ジメトキシスチレン、3,4,5-トリメトキシスチレン等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

また、前記芳香族ビニル化合物として、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等も好適に使用できる。

【 0 0 2 0 】

前記共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

前記(メタ)アクリル化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、アントリル(メタ)アクリレート、アントリルメチル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリクロロエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-プロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メトキシブチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシル(メタ)アクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシル(メタ)アクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、及び2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

これらのうち、比較的高い温度でも単分散高分子を得られやすいという点から、芳香族

10

20

30

40

50

ビニル化合物、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0023】

[開始剤]

本発明のポリマーの製造方法において用いる開始剤は、アニオン重合で通常用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、有機リチウム化合物等が挙げられる。

【0024】

前記有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、メトキシメチルリチウム、エトキシメチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルエチルリチウム、 α -メチルスチリルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル3-メチルペントリルリチウム、3-メチル-1,1-ジフェニルペンチルリチウム、ビニルリチウム、アリルリチウム、プロペニルリチウム、ブテニルリチウム、エチニルリチウム、ブチニルリチウム、ペンチニルリチウム、ヘキシニルリチウム、2-チエニルリチウム、4-ピリジルリチウム、2-キノリルリチウム等のモノ有機リチウム化合物；1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,6-ジリチオヘキサン、1,10-ジリチオデカン、1,1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1,4-ジリチオベンゼン、1,2-ジリチオ-1,2-ジフェニルエタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリリチオ-2,4,6-トリエチルベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物が挙げられる。これらの中でも、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のモノ有機リチウム化合物が好ましい。

【0025】

[フローリアクター]

前記フローリアクターとしては、内部に二重管を有する2液混合用ミキサーを備えるものであれば特に限定されないが、以下の構成を有するものが好ましい。すなわち、前記2液混合用ミキサーは、内部に二重管を有するジョイント部材又はスタティックミキサー部材とを備えるものが好ましい。前記2液混合用ミキサーとしては、内部に二重管を有するジョイント部材及びスタティックミキサー部材の両方を備えるものがより好ましく、前記スタティックミキサー部材が、筒状体とその内部に挿入されたエレメント体とを備え、前記筒状体の前記二重管側の端面が前記二重管のスタティックミキサー部材側の端面と当接するように、前記ジョイント部材と前記スタティックミキサー部材とが接続されているものがより一層好ましい。

【0026】

このように、筒状体の二重管側の端面が二重管のスタティックミキサー部材側の端面と当接するように、ジョイント部材とスタティックミキサー部材とが接続されていることで、前記2液混合用ミキサーは、混合効率を維持しつつも、閉塞しにくく、安定的な長時間連続運転が可能である。

【0027】

すなわち、前記ミキサーは、二重管と、スタティックミキサー(の筒状体)とが、ジョイント内部で接続される構成であるところ、従来のマイクロリアクター構造と比べて各端面の当接がより確実に行える結果、二重管から流出した2液が、流出するとほぼ同時にスタティックミキサー内に流入することとなるため、反応開始時に2液のより確実な混合が行われる。

【0028】

前記2液混合用ミキサーにおいて、前記二重管のスタティックミキサー部材側の端部が、前記ジョイント部材の内部にあることが好ましい。このような構成とすることで、二重管の構築が簡便となる結果、ジョイント部材の製造が容易となり、また、前記ジョイント部材とスタティックミキサー部材との接点を確認しやすくなる。

【 0 0 2 9 】

前記 2 液混合用ミキサーにおいて、前記ジョイント部材が、第 1 の液体が流れる内管を挿入するための挿入孔を有し、前記内管が挿入された状態で、少なくとも前記内管の終端部近傍において、前記内管内側と、前記内管外壁及び前記挿入孔の内壁で構築される空間とで、前記二重管が形成されることが好ましい。このような構成とすることで、二重管の構築が簡便となる結果、ジョイント部材の製造が容易となる。

【 0 0 3 0 】

この挿入孔は、切削加工や、挿入孔に対応する型を備えた金型を用いること等で形成することができる。この際、内管は、液密を保つことができる限りにおいて、ジョイント部材に形成された挿入孔に挿入された状態でジョイント部材本体に固着されていても、ジョイント部材本体から取り外し可能に固定されていてもよいが、ジョイント部材本体から取り外し可能に固定されていることが好ましい。このように内管を取り外し可能な構造とすることで、使用後の二重管部分の洗浄が簡便になるとともに、内管が破損又は閉塞したり、汚染されたりした場合に交換することが可能となるという利点がある。

【 0 0 3 1 】

内管の固着及び固定手段としては、前述のとおり液密を保持できる限り特に限定されないが、接着剤による固着、溶接による固着等や、ねじ締結等による取り外し可能な固定手段等が挙げられ、ねじ締結等による取り外し可能な固定手段を用いることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、前記ジョイント部材が、第 2 の液体を導入するための導入孔を有するとともに、前記導入孔が前記挿入孔と接続していることが好ましい。このような構成とすることで、ジョイント部材本体の内部で二重管を構築することができる結果、二重管の長さを短くできるため、ジョイント部材の製造が容易となる。この導入孔も前記挿入孔と同様、切削加工や金型を用いた手法により形成することができる。

【 0 0 3 3 】

また、ジョイント部材における導入孔の形成位置は、特に限定されないが、挿入孔に直交する方向で形成することが好ましく、更に、二重管の長さを短くすることを考慮すると、挿入孔の基端部及び終端部の中央部よりも終端部に近い位置で挿入孔と接続できる位置に形成することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

更に、前記挿入孔が、前記導入孔との接続部近傍において、前記内管の外径と略同一の孔径となるように形成されるとともに、前記接続部から前記内管の先端までは前記内管の外径よりも大きな孔径となるように形成されていることが好ましい。このような異径を有する孔構造とすることで、接続部において内管と挿入孔との間にほとんど空隙が形成されないことから、導入孔から流入した第 2 の液体の挿入孔の基端部側への漏出を防止することができ、効率的に 2 液を混合することができる。

【 0 0 3 5 】

また、前記ジョイント部材が、スタティックミキサー部材接続用孔を有し、前記挿入孔が前記接続用孔と連結していることが好ましい。このような構成とすることで、ジョイント部材とスタティックミキサー部材とを個別に設計することができるため、2 液混合用ミキサーの内部構造の調整が容易となる。この接続用孔も前記挿入孔と同様、切削加工や金型を用いた手法により形成することができる。

【 0 0 3 6 】

このスタティックミキサー部材も、前述の内管と同様に、液密を保つことができる限りにおいて、ジョイント部材に形成された接続用孔に挿入された状態でジョイント部材本体に固着されていても、ジョイント部材本体から取り外し可能に固定されていてもよいが、ジョイント部材本体から取り外し可能に固定されていることが好ましい。取り外し可能とすることで、スタティックミキサー部材内部のエレメント体の位置調整や、使用後のミキサーの洗浄が簡便になるとともに、汚染や劣化した場合等に、各部の交換が可能になる。なお、スタティックミキサー部材の固着及び固定手段としては、内管で述べた手段と同様

10

20

30

40

50

のものが挙げられるが、この場合も、ねじ締結等による取り外し可能な固定手段を用いることが好ましい。

【0037】

更に、前記エレメント体が、前記筒状体内部に、その一端が前記筒状体の前記二重管側の端面と略面一になるように挿入されていることが好ましい。このように、筒状体の端面とエレメント体の端部がほぼ一致することで、二重管から流出した2つの液体が、流出するとほぼ同時にエレメント体に流入して混合されることになり、反応開始時から、より効率的な混合・攪拌が行われるようになる。

【0038】

前記筒状体の形状は、特に限定されないが、その内部を通過する2液の流動性及び混合性等を考慮すると、円筒状が好ましい。

10

【0039】

前記エレメント体の構造は、特に限定されず、スタティックミキサーのエレメント体として用いられているものから適宜選択して用いることができ、例えば、右ねじり羽根と左ねじり羽根とが長手方向（ねじり軸方向）に交互に複数連なった形状を有するもの、ねじり方向が一定の螺旋形状を有するもの、1つ又は2つ以上の孔が設けられたプレートが複数積層されたもの等が挙げられるが、右ねじり羽根と左ねじり羽根とがねじり軸方向に交互に複数連なった形状を有するものであることが好ましい。このような形状のエレメント体を用いることで、より効率的に混合することが可能となり、反応時のミキサーの閉塞もより起こりにくくなる。

20

【0040】

前記エレメント体は、筒状体内部に単に挿入するだけの取り外し可能な構造としても、挿入した上で筒状体内部に固着した取り外し不可能な構造としてもよいが、単に挿入するだけの取り外し可能な構造とすることが好ましい。取り外し可能な構造とすることで、エレメント体の筒状体内部の位置調整や、エレメント体の交換が容易になる。

【0041】

前記エレメント体の径は、筒状体内部に挿入できる限り特に限定されないが、その径（最大径）が、筒状体の内径と略同一であることが好ましい。このようにすることで、エレメント体を単に筒状体内部に挿入した場合でも、エレメント体の位置が筒状体内部長手方向及び短手方向で変動することを防止できる。なお、前記2液混合用ミキサーの用途を考慮すると、エレメント体の径は、1～10mm程度が好ましく、1.6～8mm程度がより好ましく、2～5mm程度がより一層好ましい。

30

【0042】

また、前記エレメント体の長さも、前記筒状体内部に挿入できる限り特に限定されないが、前記筒状体の長さと同様の長さとするのが好ましい。このようにすることで、エレメント体端部と、筒状体の二重管側の端面との位置合わせが容易になる。

【0043】

本発明で用いるフローリアクターは、前記2液混合用ミキサーを備えるものである。前記フローリアクターは、前記2液混合用ミキサーを1つ備えるものでもよく、2つ以上備えるものであってもよい。前記2液混合用ミキサーを2つ以上備えるものである場合、多段階のフロー合成が可能となる。前記2液混合用ミキサーは閉塞しにくいいため、フローリアクターを用いてフロー合成を行った場合の圧力損失が少なく、安定的な長時間連続運転が可能であり、大量合成に適している。

40

【0044】

本発明で用いるフローリアクターは、前記2液混合用ミキサーのほかに、必要に応じて、送液用ポンプ、流路形成用のチューブ、温度調整のための温度調整装置等の反応に必要なその他の各種部材を備えていてもよい。

【0045】

前記送液ポンプとしては、特に限定されず、プランジャーポンプ、シリンジポンプ、ロータリーポンプ等の通常使用されるポンプを使用することができる。

50

【 0 0 4 6 】

前記流路形成用のチューブの材質は、特に限定されず、ステンレス、チタン、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属や、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレンコポリマー (F E P)、ペルフルオロアルコキシフッ素 (P F A)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリプロピレン (P P) 等の樹脂でもよい。

【 0 0 4 7 】

前記流路形成用のチューブの内径は、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0.5 ~ 1.0 mm 程度が好ましく、0.7 ~ 4 mm 程度がより好ましく、1 ~ 2 mm 程度がより一層好ましい。前記流路形成用のチューブの長さも、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0.1 ~ 2.0 m 程度が好ましく、0.2 ~ 1.0 m 程度がより好ましく、0.3 ~ 5 m 程度がより一層好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

以下、図面に基づいて、本発明で用いた 2 液混合用ミキサー及びフローリアクターについて具体的に説明する。2 液混合用ミキサー 1 は、図 1 に示されるように、ジョイント部材 2 とスタティックミキサー部材 3 とを備えて構成される。ジョイント部材 2 は、ステンレス製の本体 2 1 と、第 1 の液体が流れるステンレス製の内管 2 2 (外径 1.6 mm、内径 1.0 mm) とを備えている。

【 0 0 4 9 】

20

図 2 及び図 3 に示されるように、本体 2 1 は、内管 2 2 を挿入するための挿入孔 2 1 1 と、これに直交し、本体 2 1 の内部で挿入孔 2 1 1 に接続される、第 2 の液体を導入するための導入孔 2 1 2 と、スタティックミキサー部材接続用孔 2 1 3 とを有する。挿入孔 2 1 1、導入孔 2 1 2 及び接続用孔 2 1 3 の内壁には、後述する各コネクタに形成された雄ねじ部に対応した雌ねじ部 2 1 1 a、2 1 2 a、2 1 3 a が形成されており、内管 2 2、第 2 の液体が流れる導入チューブ及びスタティックミキサー部材 3 をねじ締結で本体 2 1 に固定できるようにされている。

【 0 0 5 0 】

挿入孔 2 1 1 は、基端部側から終端部側にかけて、雌ねじ部 2 1 1 a と、これに続いて形成される、後述のコネクタ先端部形状に応じて縮径した断面台形状の液密部 2 1 1 b と、これに続いて形成される内管通過部 2 1 1 c とから構成される。ここで、図 5 に示されるように、挿入孔 2 1 1 の内管通過部 2 1 1 c の内径 b は、導入孔 2 1 2 との接続部 2 1 4 近傍において、内管 2 2 の外径 a と略同一の孔径となるように形成されているとともに、接続部 2 1 4 から接続用孔 2 1 3 に至るまでの内管通過部 2 1 1 c の内径 c は、内管 2 2 の外径 a よりも大きくなるように形成されている。このようにして、接続部 2 1 4 において内管 2 2 と挿入孔 2 1 1 との間にほとんど空隙が形成されない構造とし、導入孔 2 1 2 から流入した第 2 の液体が挿入孔 2 1 1 の基端部側に漏出することを防止するとともに、図 6 に示されるように、内管内側 2 2 1 と、前記内管外壁 2 2 2 及び前記挿入孔の内壁 2 1 1 d とで形成される空間 2 4 によって、二重管 2 5 を構築している。

30

【 0 0 5 1 】

40

また、図 3 に示されるように、挿入孔 2 1 1 は、その基端部で接続用孔 2 1 3 と接続されており、これにより、挿入孔 2 1 1 と接続用孔 2 1 3 とから形成される孔は、本体 2 1 を貫通している。

【 0 0 5 2 】

内管 2 2 には、図 2 に示されるように、その内部に内管 2 2 が通る孔 (図示省略) が形成されるとともに、ねじ止めするための略六角柱状の頭部 2 3 2 と、これに一体形成された、雄ねじ部 2 3 1 及びジョイント本体 2 1 内部での液密を保つための逆円錐台形状のシール部 2 3 3 を有するコネクタ 2 3 が取り付けられ、この状態で、前述の雌ねじ部 2 1 1 a を有する挿入孔 2 1 1 に挿入され、ねじ締結により、本体 2 1 に固定されている。

【 0 0 5 3 】

50

導入孔 2 1 2 は、図 3 に示されるように、基端部側から終端部側にかけて、雌ねじ部 2 1 2 a と、これに続いて形成される、後述のコネクター先端部形状に応じた断面矩形状の液密部 2 1 2 b と、そこから、挿入孔 2 1 1 との接続部 2 1 4 まで延びる連結部 2 1 2 c とから構成される。挿入孔 2 1 1 及び導入孔 2 1 2 は、挿入孔 2 1 1 の基端部及び終端部の中央よりも終端部側で接続されている。

【 0 0 5 4 】

スタティックミキサー接続用孔 2 1 3 は、図 3 に示されるように、基端部側から終端部側にかけて、雌ねじ部 2 1 3 a と、これに続いて形成される、後述のコネクター先端部形状に応じた断面矩形状の液密部 2 1 3 b とから構成される。

【 0 0 5 5 】

スタティックミキサー部材 3 は、図 1、2 に示されるように、フッ素樹脂製又はステンレス製の円筒状の筒状体 3 1 (内径 3 . 0 mm) と、その内部に挿入されたポリアセタール製のエレメント体 3 2 (3 mm 径) と、を備えている。エレメント体 3 2 は、図 2、4 に示されるように、その基端が筒状体 3 1 の二重管 2 5 側の端面と面一になる状態で筒状体 3 1 内部に挿入されている。ここで、図 7 に示されるように、エレメント体 3 2 は、右ねじり羽根 3 2 1 と左ねじり羽根 3 2 2 とがねじり軸 (長手方向の中心軸) 3 2 3 方向に交互に複数連なった形状を有するものである。

【 0 0 5 6 】

図 2 に示されるように、筒状体 3 1 の図中における上端部には、その内部に筒状体 3 1 が通る孔 (図示省略) が形成されるとともに、雄ねじ部 3 3 1 を有するフッ素樹脂製コネクター 3 3 が取り付けられ、この状態で、前述の雌ねじ部 2 1 3 a を有する接続用孔 2 1 3 に挿入され、ねじ締結により、本体 2 1 に固定されている。

【 0 0 5 7 】

続いて図 4 ~ 6 を参照し、以上のような構成を有する 2 液混合用ミキサー 1 の内部構造を説明する。前述したように、挿入孔 2 1 1 の孔径、具体的には導入孔 2 1 2 との接続部 2 1 4 近傍の内管通過部 2 1 1 c の内径 b は、内管 2 2 の外径 a と略同一とされている。また、挿入孔 2 1 1 と導入孔 2 1 2 との接続部 2 1 4 から内管 2 2 のスタティックミキサー部材 3 側の先端 2 2 3 までの内管通過部 2 1 1 c の内径 c は、内管 2 2 の外径 a よりも大きく形成されている。これにより、内管 2 2 の内側 2 2 1 と、内管 2 2 の外壁 2 2 2 及び挿入孔 2 1 1 の内壁 2 1 1 d で構築される空間 2 4 とで、二重管 2 5 が形成される。

【 0 0 5 8 】

また、スタティックミキサー部材 3 の筒状体 3 1 の二重管 2 5 側の端面と、二重管 2 5 のスタティックミキサー部材 3 側の端面とが当接しており、本実施形態では、前述のように、エレメント体 3 2 の基端が筒状体 3 1 の二重管 2 5 側の端面と面一になっていることから、二重管 2 5 のスタティックミキサー部材 3 側の端面及びエレメント体 3 2 の基端 (図 4 中上端) も当接している。

【 0 0 5 9 】

なお、第 2 の液体は導入孔 2 1 2 から導入されるが、この場合、図 8 に示されるように、第 2 の液体が流れる導入チューブ 2 6 が、その内部に導入チューブ 2 6 が通る孔 (図示省略) が形成されるとともに、ジョイント本体 2 1 内部での液密を保つためのシール部 (図示省略) 及び雄ねじ部 2 7 1 を有するコネクター 2 7 を用いて導入孔 2 1 2 にねじ締結により固定接続される。

【 0 0 6 0 】

次に、図 9 を参照しつつ、以上のように構成される 2 液混合用ミキサーを用いたフローリアクターの一実施形態を説明する。

フローリアクター 4 は、恒温層 4 3 の内部に配置された、第 1 の 2 液混合用ミキサー 1 a 及び第 2 の 2 液混合用ミキサー 1 b が、P T F E 製チューブ 4 2 d (内径 1 . 5 mm) によって直列に接続され構成されている。

【 0 0 6 1 】

第 1 の 2 液混合用ミキサー 1 a の内管 2 2 a には、第 1 の液体送液用のポンプ 4 1 a が

10

20

30

40

50

P T F E 製チューブ 4 2 a (内径 1 . 0 m m) を介して接続されている。一方、2 液混合用ミキサー 1 a のジョイント部材の本体 2 1 a に設けられた導入孔には、第 2 の液体送液用のポンプ 4 1 b が、その先端にコネクタが設けられた第 2 の液体が流れる P T F E 製チューブ 4 2 b (内径 1 . 0 m m) を介して接続されている。

【 0 0 6 2 】

2 液混合用ミキサー 1 b の導入孔には、第 3 の液体送液用のポンプ 4 1 c が、その先端にコネクタが設けられた第 3 の液体が流れる P T F E 製チューブ 4 2 c (内径 1 . 0 m m) を介して接続され、2 液混合用ミキサー 1 b のスタティックミキサー部材 3 b の終端部には、P T F E 製チューブ 4 2 e (内径 1 . 5 m m) が接続されている。

【 0 0 6 3 】

このような構成を有するフローリアクター 4 では、第 1 の液体送液用ポンプ 4 1 a 及び第 2 の液体送液用ポンプ 4 1 b から送られた各液が、第 1 の 2 液混合用ミキサー 1 a のジョイント部材本体 2 1 a に流入し、その内部に構築された二重管を通過した後、この二重管端部に当接しているスタティックミキサー部材 3 a に流入し、その内部のエLEMENT 体で混合・攪拌されつつ第 1 の反応が起こる。反応後の第 1 の反応液は、チューブ 4 2 d を通過した後、第 2 の 2 液混合用ミキサー 1 b の内管 2 2 b を通ってジョイント部材本体 2 1 b に流入する。この第 1 の反応液は、第 3 の液体送液用ポンプ 4 1 c から送られてジョイント部材本体 2 1 b の内部に流入した第 3 の液体とともに、ジョイント部材本体 2 1 b 内部の二重管を通過して、第 1 の 2 液混合用ミキサー 1 a の場合と同様に、スタティックミキサー部材 3 b 内部に流入し、そこで第 2 の反応が進行する。

【 0 0 6 4 】

なお、本発明で用いる 2 液混合用ミキサー及びフローリアクターは、前述した各実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的、効果を達成できる範囲での変更や改良を行ってもよい。

【 0 0 6 5 】

すなわち、前述の 2 液混合用ミキサー 1 では、内管 2 2 及びスタティックミキサー部材 3 が、ジョイント部材本体 2 1 に取り外し可能にねじ締結されていたが、これらはその他の固定手段により取り外し可能に構成されていてもよく、また、取り外しできない状態で接続及び固着されていてもよい。

【 0 0 6 6 】

また、内管 2 2 及び筒状体 3 1 には、別体のコネクタ 2 3、3 3 が設けられていたが、これらを設けずに、内管及び筒状体自体に適宜な固定手段を形成してもよい。

【 0 0 6 7 】

更に、導入孔 2 1 2 は、挿入孔 2 1 1 と直交して接続する態様でジョイント部材本体 2 1 に形成されていたが、その他の角度で挿入孔に接続する態様でもよく、導入孔 2 1 2 の位置も、任意の場所に設定することができる。

【 0 0 6 8 】

本体 2 1、内管 2 2 及びコネクタ 2 3 の材質はステンレスであったが、これに限定されず、チタン、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の他の金属、P T F E、F E P、P F A、P E E K、P P 等の樹脂でもよい。

【 0 0 6 9 】

内管 2 2 の内径は、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0 . 1 ~ 3 m m 程度が好ましく、0 . 5 ~ 2 m m 程度がより好ましく、0 . 5 ~ 1 m m 程度がより一層好ましい。内管 2 2 の外径は、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0 . 8 ~ 4 m m 程度が好ましく、0 . 8 ~ 3 m m 程度がより好ましく、0 . 8 ~ 1 . 6 m m 程度がより一層好ましい。

【 0 0 7 0 】

挿入孔 2 1 1 の孔径 c は、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0 . 1 ~ 5 m m 程度が好ましく、0 . 5 ~ 4 m m 程度がより好ましく、0 . 8 ~ 2 m m 程度がより一層好ましい。

【 0 0 7 1 】

筒状体 3 1 の材質は、ステンレスに限定されず、チタン、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の他の金属、P T F E、F E P、P F A、P E E K、P P 等の樹脂等でもよい。

【 0 0 7 2 】

エレメント体 3 2 の材質は、ポリアセタールに限定されず、P T F E、F E P、P F A、P E E K、P P 等の他の樹脂、ステンレス、チタン、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属、セラミックス等でもよい。

【 0 0 7 3 】

また、エレメント体 3 2 の形状も、ねじり方向が一定の螺旋形状を有するもの、1 つ又は 2 つ以上の孔が設けられたプレートが複数積層されたもの等でもよい。

10

【 0 0 7 4 】

コネクター 3 3 の材質は、フッ素系樹脂に限定されず、P E E K、P P 等の他の樹脂や、ステンレス、チタン、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属等でもよい。

【 0 0 7 5 】

筒状体 3 1 の内径は、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、1 ~ 1 0 m m 程度が好ましく、1 . 6 ~ 8 m m 程度がより好ましく、2 ~ 5 m m 程度がより一層好ましい。また、エレメント体 3 2 の径も、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよく、通常、1 ~ 1 0 m m 程度が好ましく、1 . 6 ~ 8 m m 程度がより好ましく、2 ~ 5 m m 程度がより一層好ましい。

20

【 0 0 7 6 】

フローリアクター 4 は、2 液混合用ミキサーを 2 個備えているため、2 段階のフロー合成が可能であるが、1 段階のフロー合成を行う場合は、2 液混合用ミキサーが 1 個でもよく、n 段階のフロー合成を行う場合は、2 液混合用ミキサーを n 個用いて前述のようにフローリアクターを組み立てればよい。

【 0 0 7 7 】

また、フローリアクター 4 を構成するチューブ 4 2 a ~ 4 2 e の内径は、本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0 . 5 ~ 1 0 m m 程度が好ましく、0 . 7 ~ 4 m m 程度がより好ましく、1 ~ 2 m m 程度がより一層好ましい。また、その長さも本発明の効果を損なわない範囲で目的に応じて適宜設定すればよいが、通常、0 . 1 ~ 2 0 m 程度が好ましく、0 . 2 ~ 1 0 m 程度がより好ましく、0 . 3 ~ 5 m 程度がより一層好ましい。

30

【 0 0 7 8 】

[ポリマーの製造方法]

前記モノマーは、溶液の状態でフローリアクターに導入される。このとき、前記モノマーは、前記 2 液混合用ミキサーの導入孔から導入されることが好ましい。このように導入されることで、フローリアクターの閉塞が起こりにくく、圧力損失が抑えられ、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる。

【 0 0 7 9 】

前記モノマーを溶解する溶媒としては、特に限定されないが、テトラヒドロフラン (T H F)、2 - メチル T H F、ジエチルエーテル、テトラヒドロピラン (T H P)、オキセパン、1, 4 - ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、ジクロロメタン、ジエトキシエタン等が好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

前記モノマーの濃度は、特に限定されず、目的に応じて適宜設定することができるが、0 . 1 ~ 5 m o l / L が好ましく、0 . 1 ~ 3 m o l / L がより好ましく、0 . 5 ~ 2 m o l / L が特に好ましい。モノマー濃度が前記範囲であれば、フローリアクターの閉塞が起こりにくく、圧力損失が抑えられ、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる。

【 0 0 8 1 】

また、前記フローリアクターの流路を流れる前記モノマーの流量としては、特に限定さ

50

れず、目的に応じて適宜設定することができるが、 $1 \sim 30 \text{ mL/min}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \text{ mL/min}$ がより好ましく、 $10 \sim 20 \text{ mL/min}$ が特に好ましい。前記モノマーの流量が前記範囲であれば、フローリアクターの閉塞が起こりにくく、圧力損失が抑えられ、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる。

【0082】

前記開始剤は、溶液の状態でフローリアクターに導入される。このとき、前記開始剤は、前記2液混合用ミキサーの内管から導入されることが好ましい。このように導入されることで、フローリアクターの閉塞が起こりにくく、圧力損失が抑えられ、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる。

【0083】

本発明のポリマーの製造方法においては、開始剤として、特にn-ブチルリチウムを好適に使用することができる。アニオン重合は、極性溶媒中（例えば、THF）で行うと、重合速度が速くなるため、通常低温で反応を行う。そのため、開始剤としてsec-ブチルリチウムを用いないと開始反応が揃いにくいという欠点があった。一方、非極性溶媒中（例えば、トルエン）で行うと、反応速度が遅く、加熱が必要となる。この場合、開始剤として反応性の低いn-ブチルリチウムを用いることがある。本発明のフローリアクターを用いるポリマーの製造方法は、極性溶媒中、室温付近で反応が可能のため、低反応性のn-ブチルリチウムを開始剤として用いることができるという特長を有する。

【0084】

前記開始剤を溶解する溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルTHF、ジエチルエーテル、テトラヒドロピラン（THP）、オキセパン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、ジクロロメタン、ジエトキシエタン、トルエン、ジエチルエーテル等が好ましい。

【0085】

前記開始剤の濃度は、特に限定されず、モノマーの種類に応じて適宜設定することができるが、 $0.01 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.03 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ が特に好ましい。開始剤の濃度が前記範囲であれば、フローリアクターの閉塞が起こりにくく、圧力損失が抑えられ、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる。

【0086】

また、前記フローリアクターの流路を流れる前記開始剤の流量としては、特に限定されず、目的に応じて適宜設定することができるが、 $0.1 \sim 10 \text{ mL/min}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ mL/min}$ がより好ましく、 $1 \sim 3 \text{ mL/min}$ が特に好ましい。開始剤の流量が前記範囲であれば、フローリアクターの閉塞が起こりにくく、圧力損失が抑えられ、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができる。

【0087】

前述したフローリアクター4のように2液混合用ミキサーを2個有するフローリアクターを用いる場合は、ブロックコポリマーを合成することができる。この場合、第2のミキサーの導入孔から第2のモノマーを導入することが好ましい。同様に、2液混合用ミキサーをn個有するフローリアクターを用いる場合は、最大でn個のモノマー単位を有するブロックコポリマーを合成することができる。モノマーの種類、濃度、フローリアクターの流路を流れるモノマーの流量は、前記と同様である。

【0088】

本発明の製造方法における反応温度（フローリアクターの温度）は、特に限定されず、目的に応じて適宜設定することができるが、反応速度の点から、 -80 以上が好ましく、 -40 以上がより好ましく、 -20 以上がより一層好ましい。また、前記反応温度は、副反応抑制及び成長末端の失活抑制の点から、 100 以下が好ましく、 50 以下がより好ましく、 30 以下がより一層好ましい。

【0089】

反応を終結させる方法としては、フローリアクターから出てきた重合反応溶液を過剰量

10

20

30

40

50

のメタノール等の反応停止剤が入った容器で回収する方法や、フローリアクターにおいて、前記２液混合用ミキサーを２つ以上有する構成とし、最後の２液混合用ミキサーの一方からメタノール等の反応停止剤を流す方法等が挙げられる。

【００９０】

本発明の製造方法によれば、分散度（ M_w / M_n ）が小さい（分子量分布が狭い）ポリマーを合成することができる。前記分散度は、１．５以下が好ましく、１．３以下がより好ましく、１．２以下がより一層好ましく、１．１５以下が更に好ましい。なお、 M_w 及び M_n は、それぞれ重量平均分子量及び数平均分子量を表し、これらは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算測定値である。なお、本発明の製造方法によって得られるポリマーの M_w は、特に限定されないが、１，０００～１００，

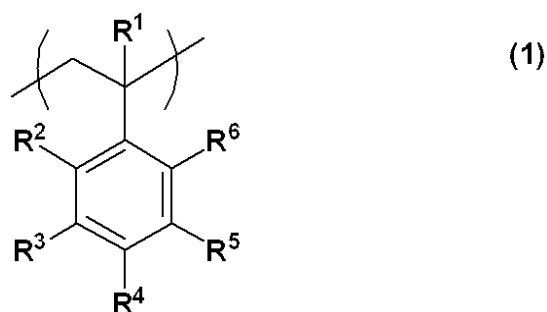
10

【００９１】

[ポリマー]

本発明のポリマーの製造方法によって得られるポリマーとして、下記式（１）で表される構造単位を含み、末端が、開始剤残基に由来する n -ブチル基であり、 M_w が、１，０００～５０，０００であり、分散度が、１．５以下であるポリマーが挙げられる。

【化４】



(1)

20

（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、前記と同じ。）

【００９２】

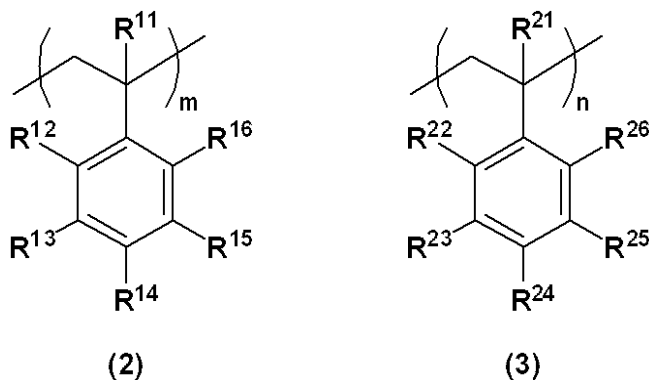
このようなポリマーは、前述したポリマーの製造方法において、モノマーとして前述したスチレン誘導体を用い、開始剤として n -ブチルリチウムを用いることによって製造することができる。

30

【００９３】

本発明のポリマーの製造方法は、特に、下記式（２）で表される構造単位を含む第１の重合体ブロックと、下記式（３）で表される構造単位を含む第２の重合体ブロックを含み、式（２）で表される構造単位と式（３）で表される構造単位とは、互いに異なる構造単位であり、末端が、開始剤残基に由来する n -ブチル基であり、重量平均分子量（ M_w ）が、１，０００～５０，０００であり、分散度が、１．５以下であるブロックコポリマーの製造に適している。

【化５】



(2)

(3)

40

【００９４】

式中、 R^{11} 及び R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $R^{12} \sim R^{16}$ は

50

、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。 $R^{22} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立に、 $-OSiR^{27}_3$ 又は $-SiR^{27}_3$ を表し、 R^{27} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 5 のアルキルシリル基を表す。 m 及び n は、各構造単位の数を表し、それぞれ独立に、1 ~ 480 の整数を表す。前記アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

【0095】

R^{14} としては、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。また、 R^{24} としては、 $-SiR^{27}_3$ が好ましく、 $-Si(CH_3)_3$ がより好ましい。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} としては、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基又は $-SiR^{27}_3$ が好ましく、水素原子、メトキシ基又は $-Si(CH_3)_3$ がより好ましい。

【0096】

前記ブロックコポリマーにおいて、第 1 の重合体ブロックは、式 (2) で表される構造単位のみを含むものが好ましく、第 2 の重合体ブロックは、式 (3) で表される構造単位のみを含むものが好ましい。また、前記ブロックコポリマーは、第 1 の重合体ブロックと、第 2 の重合体ブロックとのみを含むものが好ましい。

【0097】

前記ブロックコポリマーにおいて、第 1 の重合体ブロック及び第 2 の重合体ブロックの含有率は、モル比で、1 : 1 ~ 1 : 10 が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 3 がより好ましい。

【0098】

前記ブロックコポリマーは、前述したポリマーの製造方法において、モノマーとして式 (1) で表される構造単位を与えるモノマー及び式 (2) で表される構造単位を与えるモノマーを用い、開始剤として n -ブチルリチウムを用い、2 液混合用ミキサーを 2 個以上有するフローリアクターを用いることによって製造することができる。

【実施例】

【0099】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

【0100】

下記実施例及び比較例で使用したフローリアクター（反応装置）の模式図を図 10 に示す。なお、図 10 中、矢印は液体の流れる方向を示す。A 液送液用にプランジャーポンプ（（株）フロム製 KP-12 又は HP-12）を用い、PTFE 製チューブ（内径 1.0 mm、外径 1.6 mm、長さ 2 m）を用いてプランジャーポンプとミキサー 1 とを接続し、B 液送液用にシリンジポンプ 1（（株）ワイエムシィ製 Keychem-L、実施例 1 ~ 7）、ダイヤフラムポンプ 1（（株）タクミナ製 Smoothflow-Q、実施例 8 ~ 10）を用い、PTFE 製チューブ（内径 1.0 mm、外径 1.6 mm、長さ 2 m）を用いてシリンジポンプ 1 とミキサー 1 とを接続した。ミキサー 1 の出口とミキサー 2 の入口とは PTFE 製チューブ 1（内径 1.5 mm、外径 3 mm、長さ 2 m（実施例 1 ~ 4、7）、5 m（実施例 5、6）、1.3 m（比較例 1）又は 0.7 m（比較例 2））、PFA 製チューブ 1（内径 2 mm、外径 3 mm、長さ 1 m（実施例 8 ~ 10））で接続し、ミキサー 2 のもう一方の入口は、C 液送液用シリンジポンプ（Syrris 社製 Asia）と PTFE 製チューブ（内径 1.0 mm、外径 1.6 mm、長さ 2 m）で接続した。ミキサー 2 の出口には PTFE 製チューブ 2（内径 1.5 mm、外径 3 mm、長さ 2 m（実施例 1 ~ 7）、1.3 m（比較例 1）又は 0.7 m（比較例 2））、PFA 製チューブ 2（内径 2 mm、外径 3 mm、長さ 0.7 m（実施例 8 ~ 10））を接続した。A、B 及び C 液を、それぞれ流量 X 、 Y 及び Z mL/min で反応装置内に流して反応させ、流出液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて分析した。なお、各ポンプから先とチューブ 2 の 9 割長までの流路については T の恒温槽に浸し温度を調整した。また、A 液ポンプの圧力センサーのログを圧力トレンドとして示す

。

【 0 1 0 1 】

G P C の測定条件は、以下のとおりである。

カラム：P L g e l 3 μ m M I X E D - E (Agilent Technologies社製)、

移動相：テトラヒドロフラン (T H F)

流量：1.0 m L / m i n

カラムオープン：40

検出器：U V 検出器

検量線：標準ポリスチレン

【 0 1 0 2 】

また、¹H - N M R (3 0 0 M H z) の測定条件は以下のとおりである。

測定溶媒：重クロロホルム

基準物質：テトラメチルシラン (T M S) (δ 0.0 p p m)

【 0 1 0 3 】

下記実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 2 における、A ~ C 液の組成及びその流量 X ~ Z (m L / m i n)、並びに恒温槽の温度 T () を表 1 にまとめて示す。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

	A液	X (mL/min)	B液	Y (mL/min)	C液	Z (mL/min)	T (℃)
実施例 1	2.0mol/L スチレン/ THF	10	0.11mol/L sec-ブチ ルリチウム/ヘキサン	2	0.25 mol/L MeOH /THF	10	5
実施例 2	0.5mol/L 4-メトキシ スチレン/THF	10	0.06mol/L sec-ブチ ルリチウム/ヘキサン	2	0.25 mol/L MeOH /THF	10	5
実施例 3	0.5mol/L 4-メトキシ スチレン/THF	10	0.1mol/L n-ブチルリ チウム/ヘキサン	2	0.25 mol/L MeOH /THF	10	5
実施例 4	0.65mol/L 4-トリメ チルシリルスチレン/ THF	5	0.05mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	2	0.25 mol/L MeOH /THF	5.5	5
実施例 5	0.5mol/L 4-メトキシ スチレン/THF	10	0.05mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	2	0.65 mol/L 4-トリメ チルシリルスチレン/ THF	5	5
実施例 6	0.5mol/L 4-メトキシ スチレン/THF	10	0.05mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	2	0.25 mol/L MeOH /THF	5.5	5
実施例 7	2.0mol/L スチレン/ THF	10	0.11mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	2	0.25 mol/L MeOH /THF	10	-20
実施例 8	1.0mol/L スチレン/ THF	30	0.10mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	6	0.50mol/L MeOH/ THF	10	0
実施例 9	1.0mol/L スチレン/ THF	40	0.10mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	8	0.50mol/L MeOH/ THF	10	0
実施例 10	0.65mol/L 4-トリメ チルシリルスチレン/ THF	30	0.10mol/L n-ブチル リチウム/ヘキサン	6	0.50mol/L MeOH/ THF	10	0
比較例 1	1.0mol/L 4-メトキシ スチレン/THF	5	0.11mol/L sec-ブチ ルリチウム/ヘキサン	1	0.25 mol/L MeOH /THF	6.3	5
比較例 2	2.0mol/L スチレン/ THF	5	0.1mol/L sec-ブチ ルリチウム/ヘキサン	1	0.25 mol/L MeOH /THF	6.1	-20

【 0 1 0 5 】

【実施例 1】

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 のジョイント部材 2 としてはステンレス製のものを用い、筒状体 3 1 としてはフッ素樹脂製のものを用いた。また、スタティックミキサーエレメント体としては(株)ノリタケカンパニーリミテド製DSP-MXA3-17 (ポリアセタ

ール製エレメント、ねじり羽根数 17、3 mm 径) を加工し、3 つ繋げてねじり羽根数を 51 としたものをを用いた。ミキサー 2 はミキサー 1 と同じ材質を用い、スタティックミキサーエレメント体としては、DSP-MXA3-17 を加工したものをを用いた。なお、ミキサー 1 の導入孔入口に A 液チューブ、内管入口に B 液チューブを接続し、ミキサー 2 の導入孔入口に C 液チューブ、内管入口にチューブ 1 を接続した。以降、特に断りがない限り、実施例に関しては、この接続形式を用いた。10 分送液後、1 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $M_n = 14,313$ 、 $M_w / M_n = 1.15$ であった。

反応中の圧力トレンドを図 11 に示す。10 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

【0106】

[実施例 2]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 としては、実施例 1 で用いたものと同じ材質のものをを用い、スタティックミキサー部材が、DSP-MXA3-17 を加工したものを 4 つ繋げてねじり羽根数を 68 としたものと及び DSP-MXA3-17 を加工したものを 3 つ繋げてねじり羽根数を 51 としたものが直列に連結されたものを使用した。ミキサー 2 としては、実施例 1 で用いたものと同じものをを用いた。20 分送液後、1 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $M_n = 6,327$ 、 $M_w / M_n = 1.08$ であった。

反応中の圧力トレンドを図 12 に示す。20 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

【0107】

[実施例 3]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 及びミキサー 2 としては、実施例 2 で用いたものと同じものをを用いた。15 分送液後、1 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $M_n = 4,026$ 、 $M_w / M_n = 1.07$ であった。

反応中の圧力トレンドを図 13 に示す。15 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

【0108】

[実施例 4]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 としては、実施例 1 で用いたものと同じ材質のものをを用い、スタティックミキサー部材が、DSP-MXA3-17 を加工したものを、4 つ繋げてねじり羽根数を 68 としたものをを用いた。ミキサー 2 としては、実施例 2 で用いたものと同じものをを用いた。10 分送液後、1 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $M_n = 9,857$ 、 $M_w / M_n = 1.34$ であった。

反応中の圧力トレンドを図 14 に示す。10 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

【0109】

[実施例 5]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 及びミキサー 2 としては、実施例 2 で用いたものと同じものをを用いた。20 分送液後、1 分間流出液を 0.25 mol/L メタノール / THF 溶液 10 mL に滴下しながら採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $M_n = 20,343$ 、 $M_w / M_n = 1.15$ であった。

反応中の圧力トレンドを図 15 に示す。20 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

更に、前記流出液 308 g をエバポレーターで溶媒を留去し、125 g とした後に、室温下、メタノール 501 g に滴下した。得られた白色懸濁液をろ紙 ((有) 桐山製作所製、No. 5B) でろ過後、メタノール 153 g で洗浄した。続いて、得られた白色固体を減圧乾燥 (50、2.5 時間) し、ポリメトキシシスチレン - b - ポリトリメチルシリルスチレンブロックコポリマー 16 g を得た。得られたポリマーの ^1H - NMR チャートを図 16 に示す。

【0110】

[実施例 6]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 の筒状体 31 としてはステンレス製ものをを用い、その他の部材及びミキサー 2 は実施例 2 で用いたものと同じものをを用いた。20 分送液後、1 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $M_n = 10,700$ 、 $M_w / M_n = 1.10$ であった。

反応中の圧力トレンドを図 17 に示す。15 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

【0111】

[実施例 7]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 及びミキサー 2 の筒状体 31 としてはステンレス製ものを用い、その他の部材は実施例 1 で用いたものと同じものを用いた。15 分送液後、1 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $Mn = 11,544$ 、 $Mw / Mn = 1.15$ であった。また、15 分間の間ほとんど圧力変動がなかった。

【0112】

[実施例 8]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 としては、実施例 1 で用いたものと同じものを用いた。ミキサー 2 としては、一般的な簡便な二重管ミキサーを用いた。3 分送液後、0.5 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $Mn = 5,979$ 、 $Mw / Mn = 1.08$ であった。

【0113】

[実施例 9]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 としては、実施例 1 で用いたものと同じものを用いた。ミキサー 2 としては、一般的な簡便な二重管ミキサーを用いた。3.5 分送液後、0.5 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $Mn = 5,956$ 、 $Mw / Mn = 1.09$ であった。

【0114】

[実施例 10]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 としては、実施例 1 で用いたものと同じものを用いた。ミキサー 2 としては、実施例 8 で用いたものと同じものを用いた。3.5 分送液後、0.5 分間流出液を採取した。前記流出液を GPC にて分析したところ、 $Mn = 6,566$ 、 $Mw / Mn = 1.09$ であった。

【0115】

[比較例 1]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 としては T 字ミキサー ((株)三幸精機工業製、ステンレス製、内径 0.25 mm) を用い、A 液と B 液とが 180° で衝突するように各ポンプと接続した。また、ミキサー 2 としては T 字ミキサー ((株)三幸精機工業製、ステンレス製、内径 1.0 mm) を用い、ミキサー 1 から出た液と C 液とが 180° で衝突するように各ポンプと接続した。

圧力トレンドを図 18 に示す。送液後 5 分あたりから急激に圧力変動がみられた。

【0116】

[比較例 2]

表 1 の条件で反応を実施した。ミキサー 1 及びミキサー 2 としては (株)テクノアプリケーションズ製 コメット X-01 (ステンレス製) を用いた。なお、ミキサー 1 の外管部入口側に A 液チューブ、内管部入口に B 液チューブを接続し、ミキサー 2 の外管部入口側に C 液チューブ、内管部入口にチューブ 1 を接続した。

3.5 分間送液した時の圧力トレンドを図 19 に示す。若干の圧力変動と、経時的な圧力上昇がみられた。

【0117】

以上のように、本発明のポリマーの製造方法によれば、フローリアクターの流路の閉塞が起こりにくいため圧力変動が見られず、安定的に長時間に亘ってポリマーを製造することができた。

【符号の説明】

【0118】

1 2 液混合用ミキサー
2 ジョイント部材

10

20

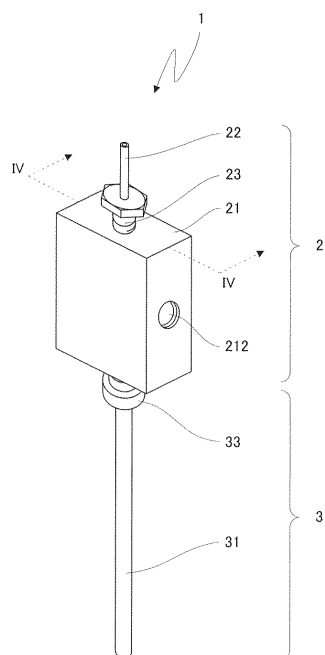
30

40

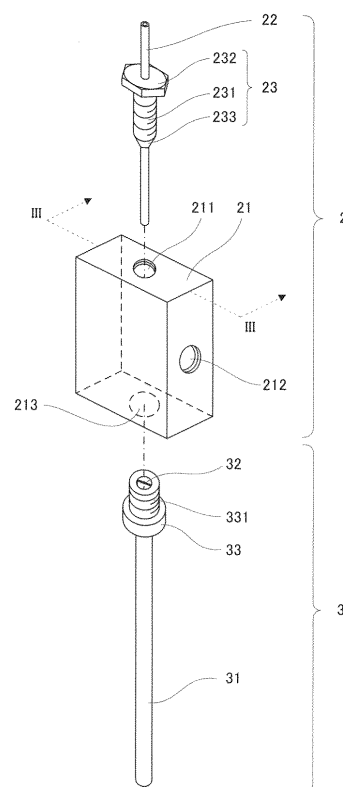
50

- 2 1 本体
- 2 1 1 挿入孔
- 2 1 2 導入孔
- 2 1 3 接続用孔
- 2 2 内管
- 2 2 1 内管内側
- 2 2 2 内管外壁
- 2 2 3 内管先端
- 2 4 空間
- 2 5 二重管
- 3 スタティックミキサー部材
- 3 1 筒状体
- 3 2 エレメント体
- 3 2 1 右ねじり羽根
- 3 2 2 左ねじり羽根
- 4 フローリアクター

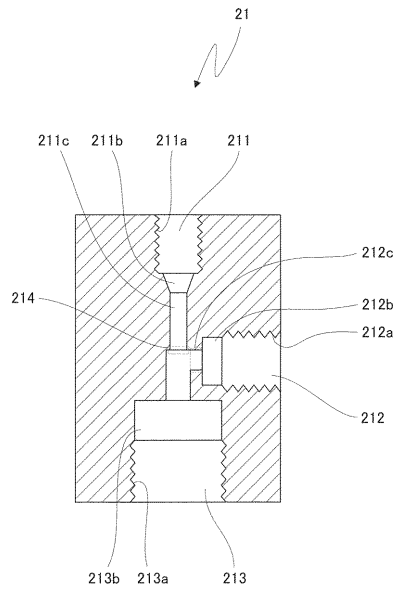
【図 1】



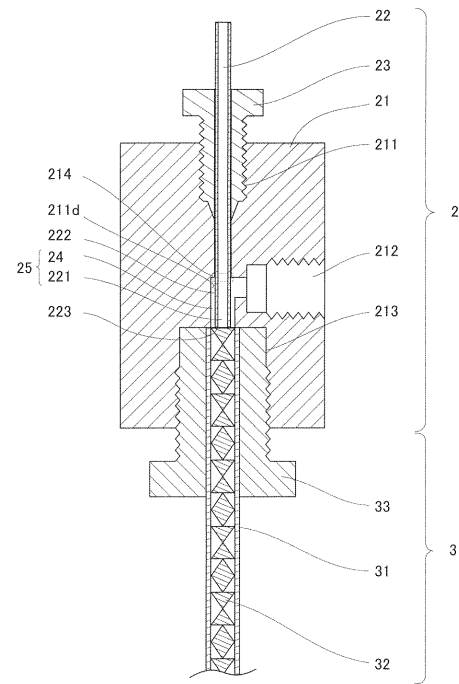
【図 2】



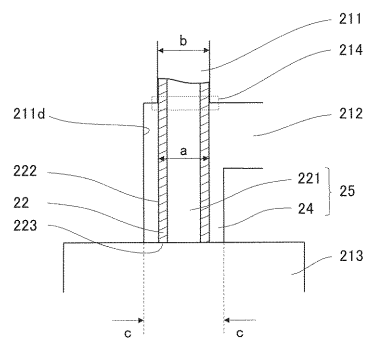
【図 3】



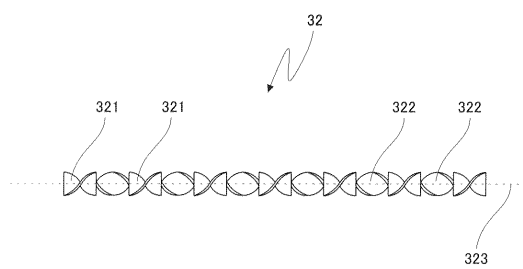
【図 4】



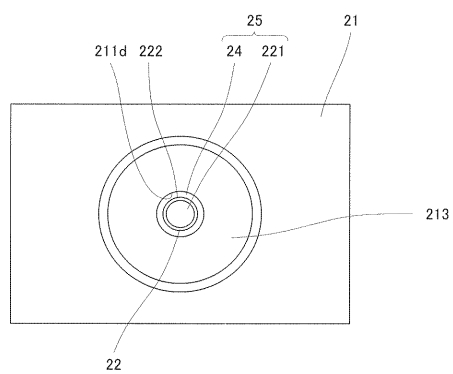
【図 5】



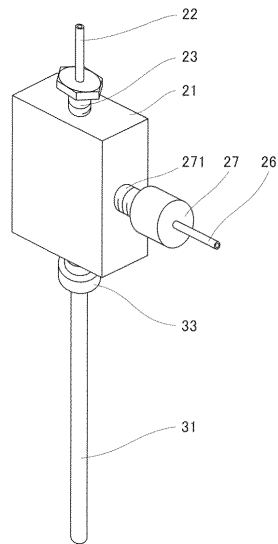
【図 7】



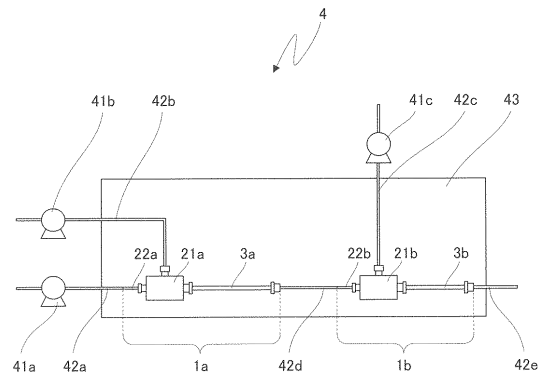
【図 6】



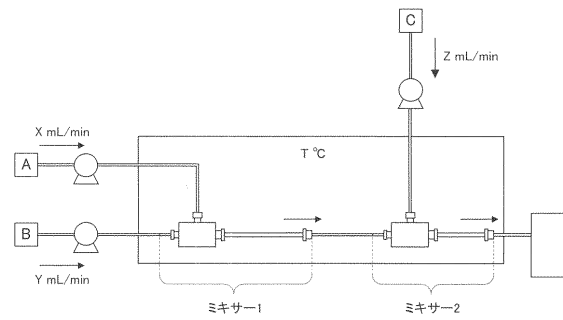
【図 8】



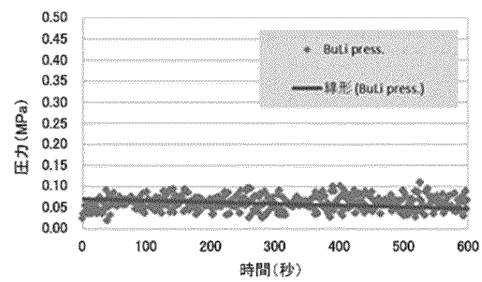
【図 9】



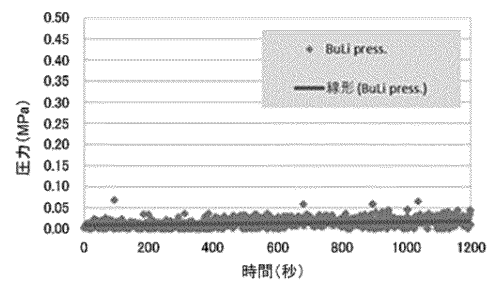
【図 10】



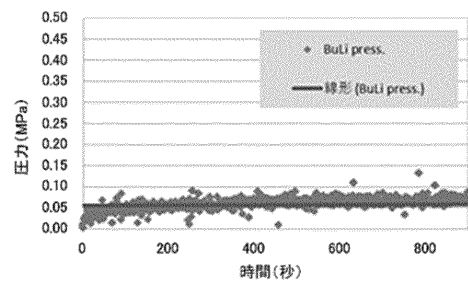
【図 11】



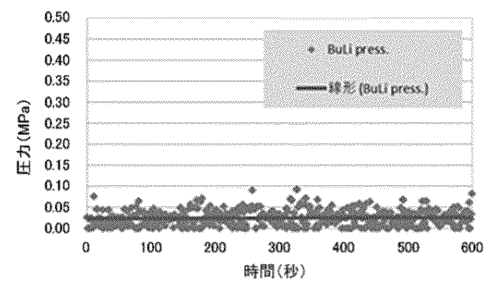
【図 12】



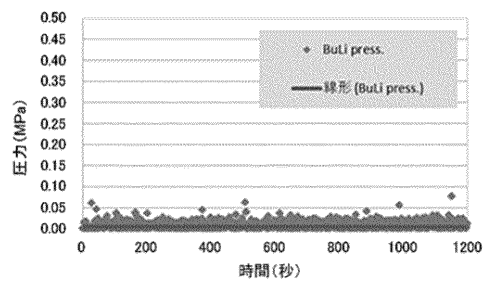
【図 13】



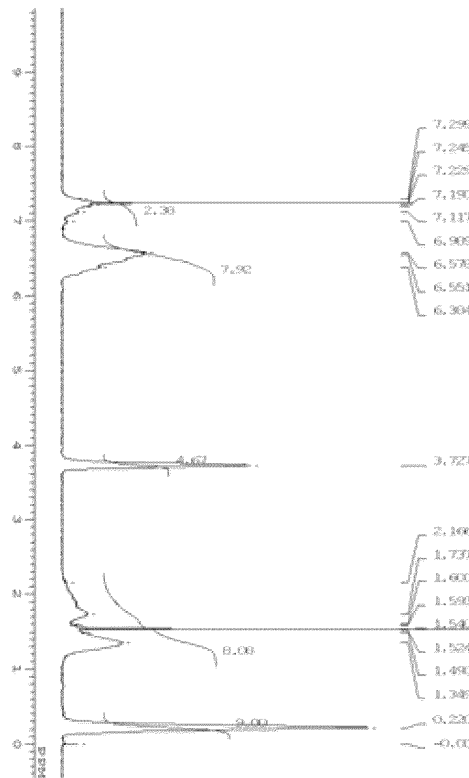
【図 14】



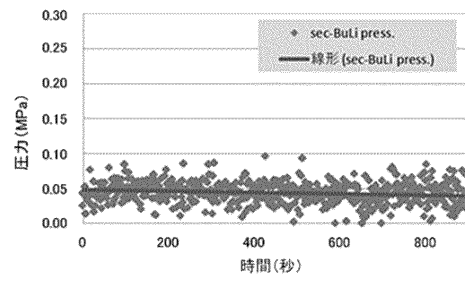
【図 15】



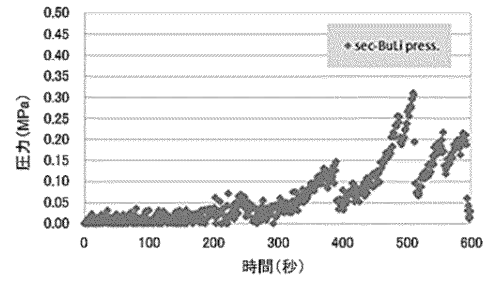
【図 16】



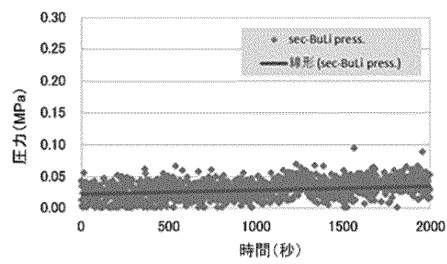
【図 17】



【図 18】



【図 19】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2015-120642(JP,A)
特開平06-032851(JP,A)
国際公開第2015/041146(WO,A1)
特許第5457027(JP,B2)
特開2016-183217(JP,A)
特開2008-101203(JP,A)
特開2009-067999(JP,A)
特開平03-153702(JP,A)
国際公開第2015/046392(WO,A1)
特開2001-029764(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60、4/00-4/58、
4/72-4/82、6/00-246/00、
293/00-297/08、301/00