

(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 2014/119431 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/01 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051158
- (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 2013-016990 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).
- (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), ユーラシア (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, AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 連続重合装置および重合体組成物の製造方法

(57) Abstract: A continuous polymerization device, wherein at least first and second reactor devices (10, 20) are used. The reactor devices (10, 20) respectively have at least one supply inlet (11a, 21a and 21b), draw-off outlets (11b, 21d) and temperature detection means (T₁, T₂) for detecting the temperature inside each of the reactor devices, 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). In addition, the second supply inlet (21b) of the second reactor device (20) is connected to an auxiliary line (15b) which feeds new starting material monomer to the second reactor device.

(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、少なくとも 1 つの供給口 (11a、21a および 21b) と、抜き出し口 (11b、21d) と、各反応装置内の温度をそれぞれ検知する温度検知手段 (T₁、T₂) 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) の第 1 の供給口 (21a) に、接続ライン (15a) によって接続される。また、第 2 の反応装置 (20) の第 2 の供給口 (21b) は、第 2 の反応装置に新たな原料モノマーを供給する補充ライン (15b) と接続されている。



WO 2014/119431 A1

明細書

[発明の名称] 連続重合装置および重合体組成物の製造方法

5 [技術分野]

[0001]

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

10

[背景技術]

[0002]

メタクリル酸エステル系ポリマーなどの樹脂組成物は、原料モノマーおよび重合開始剤等を連続的に反応装置に供給して重合させる連続重合により製造される。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

[0003]

一般的に、連続溶液重合法は、溶媒を使用するために生産性が低く、効率的でない。これに対し、連続塊状重合法は、溶媒を使用せずに重合反応が行われることから、重合体組成物を効率的に製造できるという利点がある。しかし、実際には、連続溶液重合法と比べて、連続塊状重合法には、反応混合物の粘度が高いため、反応の制御が困難であり、反応系の除熱のために反応装置の内面を冷却すると、重合体組成物ひいてはそれより得られる樹脂組成物の品質が低下するなど、種々の問題があった。そこで、完全混合型の反応装置を用いて、反応装置内に気相部分のない満液状態とし、外側から熱の出入りのない断熱状態で連続塊状重合を実施する方法が提案されている（特許文献1）。更に、かかる断熱状態を確保するため、反応装置内の温度が反応装置の外壁面の設定温度と同じになるように、原

25

料モノマーの供給量および重合開始剤の供給量を制御する連続重合装置が提案されている（特許文献２）。

[先行技術文献]

5 [特許文献]

[0 0 0 4]

[特許文献１] 特開平０７－１２６３０８号公報

[特許文献２] 特開２００６－１０４２８２号公報

[特許文献３] 特開平０１－１７２４０１号公報

10 [特許文献４] 特開平０５－３３１２１２号公報

[特許文献５] 特開２００４－２１１１０５号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

15 [0 0 0 5]

近年、メタクリル酸エステル系ポリマーなどの樹脂組成物の用途が一層拡大し、高品質の重合体組成物（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）をより効率的に製造することに対する要望が高まってきている。しかしながら、従来の連続重合装置
20 （特許文献１および２）では、かかる要望に応えるには必ずしも充分でないことが判明した。

[0 0 0 6]

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

[課題を解決するための手段]

[0 0 0 7]

本発明者らは、連続重合を実施するため、少なくとも2つの反応装置（望ましくは完全混合型の反応装置）を組み合わせて用いることについて検討した。連続溶液重合法では、反応装置を2段とし、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装置（特許文献3）や、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装置（特許文献4）が知られている。しかしながら、これらの装置では、反応系の除熱を還流冷却

（反応装置内の原料モノマーなどを蒸発させて外部へ取り出し、これを冷却凝縮した上で再度反応装置内に戻す）で行っており、特に、生産性を上げるために溶媒の少ない条件や高い重合率の条件で重合を行うと、反応系内の混合物の粘度が高くなり、反応系の局所的または急激な冷却が起こりやすく、反応装置の内壁面におけるゲルの付着および成長が顕著となり、得られる重合体組成物にゲル化物が不純物として混入するなどの問題がある。また、連続溶液重合法では、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方法も提案されている（特許文献5）。しかしながら、この方法に使用されている装置では、反応系の除熱には反応装置の外壁面に設けられたジャケットを使用しており、特に、生産性を上げるために溶媒の少ない条件や高い重合率の条件で重合を行うと、第1の反応装置と第2の反応装置を同じ重合温度として第2の反応装置で重合率を上げるためには第2の反応装置の外壁面に設けられたジャケットを用いた局所的または急激な冷却が必要となり、反応装置の内壁面にゲルを付着、成長させる原因となるため、重合体組成物にゲル化物が不純物として混入するという問題を解決することはできず、得られる樹脂組成物の品質は必ずしも十分でない。

そこで、本発明者らは、鋭意研究の結果、第1の反応装置において、原料モノマーを重合開始剤の存在下で連続的に重合させて中間組成物を形成し、次いで、この中間組成物を第2の反応装置内に連続的に供給し、なおかつ、第2の反応装置に、別途に、新たな原料モノマーを供給して連続重合反応を行うことによって、高品質の樹脂組成物、特にメタクリル酸エス

テル系ポリマーを効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008]

従って、本発明は、以下の[1]～[13]を提供することができる。

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、少なくとも1つの供給口と、抜き出し口と、各反応装置内の温度をそれぞれ検知する温度検知手段とを有し、

10 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の反応装置の第1の供給口に接続ラインによって接続され、

第2の反応装置の第2の供給口は、第2の反応装置に新たな原料モノマーを供給する補充ラインに接続されている、連続重合装置。

15 [2]

前記補充ラインが新たな原料モノマーの供給源に接続され、該供給源および該補充ラインの少なくとも一方が温度調節手段を備える、上記[1]に記載の連続重合装置。

[3]

20 前記接続ラインが、冷却手段を備える、上記[1]または[2]に記載の連続重合装置。

[4]

25 前記接続ラインが、第1の反応装置の抜き出し口から第2の反応装置の第1の供給口までの間に混合手段を備える、上記[1]～[3]のいずれかに記載の連続重合装置。

[5]

前記各反応装置が槽型反応装置であり、前記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、上記[1]～[4]のいずれかに記載の連続重合装置。

[6]

前記各反応装置が完全混合型の反応装置である、上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の連続重合装置。

[7]

- 5 前記第 2 の反応装置の第 1 または第 2 の供給口あるいは前記第 2 の反応装置に設けられる第 3 の供給口が、新たな重合開始剤の供給源に接続される、上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の連続重合装置。

[8]

- 10 前記第 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、上記 [1] ～ [7] のいずれかに記載の連続重合装置。

[9]

上記 [1] ～ [8] のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

- 15 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、

- 20 前記第 2 の反応装置に、前記中間組成物を第 2 の反応装置の第 1 の供給口より連続的に供給し、なおかつ、第 2 の反応装置の第 2 の供給口に接続された補充ラインから新たな原料モノマーを供給して、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。

25 [1 0]

前記第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインに抜き出される中間組成物と、前記補充ラインから第 2 の反応装置に供給される新たな原料モノマーとの流量比が、 $0.995 : 0.005 \sim 0.5 : 0.5$ の範囲以内である、上記 [9] に記載の重合体組成物の製造方法。

[1 1]

前記補充ラインから第 2 の反応装置に供給される新たな原料モノマーの温度が、 $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ である、上記 [9] または [1 0] に記載の重合体組成物の製造方法。

5 [1 2]

前記第 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、および前記第 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、 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲以内である、上記 [9] ～ [1 1] のいずれかに記載の重合体組成物の製造方法。

10 [1 3]

上記 [9] ～ [1 2] 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。

[発明の効果]

15 [0 0 0 9]

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

20

[図面の簡単な説明]

[0 0 1 0]

[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。

25 [図 2] 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本発明の連続重合装置の例を示す概略図である。

[図 3] 図 1 の実施形態において、接続ラインに冷却器を設けた本発明の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]

[0 0 1 1]

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
5 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
10 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。

[0 0 1 2]

以下、本発明の1つの実施形態について、図1～3を参照しながら詳述する。

[0 0 1 3]

15 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、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、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）槽型反応装置であり、より好ましくは完全混合型の（連続）槽型反応
20 装置である。より好ましくは、反応装置10および20は、いずれも、完全混合型の反応装置、好ましくは完全混合型の（連続）槽型の反応装置であり、本実施形態においては連続塊状重合を実施するために用いられることが特に好ましい。なお、本実施形態において使用される反応装置10および20は、いずれも、連続塊状重合を実施するために用いられる完全混
25 合型の反応装置に限定されるものではない。以下、本発明の実施形態は、完全混合型の反応装置について説明するが、本発明で使用される反応装置は完全混合型の反応装置に限定されない。

[0 0 1 4]

より具体的には、第1の反応装置10は、少なくとも供給口11aと抜

き出し口 1 1 b 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 1 3 と、内容物を攪拌するための攪拌機 1 4 とを更に有していてもよい。同様に、第 2 の反応装置 2 0 は、少なくとも第 1 の供給口 2 1 a および第 2 の供給口 2 1 b と、抜き出し口 2 1 d 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 2 3 と、内容物を攪拌するための攪拌機 2 4 とを更に有していてもよい。抜き出し口 1 1 b および 2 1 d 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ことが好ましいが、これに限定されない。他方、供給口 1 1 a ならびに供給口 2 1 a および 2 1 b 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任意の適切な位置に設けられ得る。更に、これら反応装置 1 0 および 2 0 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_1 、 T_2) を各々備える。温度センサ (T_1 、 T_2) の位置は、反応装置内部の反応混合物の温度を検知することができる位置であれば特に限定はないが、反応装置の頂部に設けられることが好ましい。

[0 0 1 5]

第 1 の反応装置 1 0 および第 2 の反応装置 2 0 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 1 0 の容積と、第 2 の反応装置 2 0 の容積とを異ならせることにより、第 1 の反応装置 1 0 と第 2 の反応装置 2 0 とで平均滞留時間を効果的に異ならせることができる。

[0 0 1 6]

攪拌機 1 4 および 2 4 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とが好ましい。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 (M I G) 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) など備えていてよい。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、反応装置内を混合、好ましくは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]

- 5 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、より好ましくは、 $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$ であり、さらにより好ましくは、 $1 \sim 15 \text{ kW/m}^3$ 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]

- 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
15 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、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源は、
原料モノマータンク 1 および重合開始剤タンク 3 であるが、原料モノマー
20 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 11
c が設けられ得、この供給口 11c が、例えば図 1 に点線で示すように、
25 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。このと
き、重合開始剤タンク 3 から供給口 11a への供給を停止しても、停止し
なくてもよい。第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11b は、第 2 の反応装
置 20 の第 1 の供給口 21a に接続ライン 15a を通じて接続され得る。
第 2 の反応装置 20 の抜き出し口 21d 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20とが直列接続され得る。第1の反応装置10の抜き出し口11bと第2の反応装置20の第1の供給口21aとの間の接続ライン15a上には、ポンプが存在していても、存在していなくてもよいが、ポンプが存在しないことが好ましい。

[0019]

本発明は、接続ライン15aが、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の第1の供給口21aと接続する一方で、別途、新たに原料モノマー（および場合により連鎖移動剤などの他の成分）を第2の反応装置20に供給することのできる補充ライン15bが、第2の反応装置20の任意の位置に設けられた第2の供給口21bと接続されていることを特徴とする。第2の供給口21bの位置は、特に限定はなく、第2の反応装置20の第1の供給口21aの下方であっても、第1の供給口21aと同じ高さであっても、第1の供給口21aの上方であってもよい。第2の反応装置20に設けた第2の供給口21bから、新たに原料モノマーを別途に第2の反応装置20内に供給することによって、第2の反応装置20へと新たに供給される原料モノマーの温度、供給量などの条件をさらに別途に詳細に制御することができるので、高品質の樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造することができる。

特に、第2の反応装置20へと供給される原料モノマーの温度を調節、好ましくは冷却することによって、第2の反応装置20内での重合反応を望ましくは低温で制御することができ、高品質の樹脂組成物、特に高品質のメタクリル酸エステル系ポリマー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。

[0020]

補充ライン15bは、新たに原料モノマーを第2の反応装置20へと別途供給するためのものであり、別途に新たに設けた原料モノマータンク（原料モノマーおよび場合により連鎖移動剤などの他の成分の供給源）2にポンプ6を介して接続され得る。本実施形態において、第2の反応装置

20への新たな原料モノマー（および場合により連鎖移動剤などの他の成分）の供給源は、別途に設けた原料モノマータンク2であるが、原料モノマーの供給源の数および原料モノマーの態様（例えば混合物の場合にはその組成）などは、新たな原料モノマーを補充ライン15bから第2の反応装置20へと適切に供給し得る限り、特に限定されない。なお、本発明では、原料モノマータンク（原料モノマーの供給源）2に含まれる原料モノマーは、原料モノマータンク（原料モノマーの供給源）1に含まれる原料モノマーと同一であっても、異なってもよい。かかる構成により、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、新たな原料モノマーを補充ライン15bから第2の反応装置20へ供給することができる。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_1 を備えていることから、第2の反応装置20の第2の供給口21bの近傍における補充ライン15b内の温度、特に第2の反応装置20内に供給される原料モノマーの温度を、この温度センサ T_1 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（例えば予め設定された温度範囲）となるように制御してもよい。このとき、原料モノマータンク2および／または補充ライン15bは、加熱手段、冷却手段、保温手段、断熱手段などの温度調節手段を適宜必要に応じて備えていてもよい。

[0021]

本発明では、原料モノマータンク2および／または補充ライン15bに温度調節手段として好ましくは冷却手段を設け、原料モノマー（および場合により連鎖移動剤などの他の成分）を例えば $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の温度に冷却して、第2の反応装置20の第2の供給口21bから、原料モノマーを第2の反応装置20内に供給することが好ましい。第2の反応装置20に原料モノマーを冷却して供給することによって、第2の反応装置20内での重合反応は低温で進行し得、形成される重合物（ポリマー）のシンジオタクティシティが向上し、得られる重合体組成物の耐熱性が向上する。また、このように、別途に原料モノマーを冷

却して第2の反応装置20内に供給することによって、第2の反応装置20において、副生成物の形成が抑制され、得られる重合体組成物の純度および重合度が向上し、その熱安定性および耐熱性が向上する。

[0022]

- 5 本発明に必須ではないが、第2の反応装置20は、重合開始剤タンク（新たな重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源）17にポンプ19を介して接続されていることが好ましい。本実施形態において、新たな重合開始剤の供給源は、重合開始剤タンク17であるが、新たな重合開始剤の供給源の数および重合開始剤の態様（例えば混合物の場合にはその組成）などは、新たな重合開始剤を第2の反応装置20に適切に供給し得る限り、特に限定されない。重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合、第2の反応装置20の第1の供給口21aが、図1に示すように、重合開始剤タンク17にポンプ19を介して、接続ライン15a上の任意の位置にて接続されていてよく、あるいは、第2の反応装置20
- 10 には第3の供給口21cが設けられ得、この第3の供給口21cが、例えば図1に点線で示すように、重合開始剤タンク17にポンプ19を介して接続されていてよい。このとき、重合開始剤タンク17から接続ライン15a（および第1の供給口21a）への供給を停止してもよいし、停止しなくてもよい。また、図1に点線で示すように、重合開始剤タンク17
- 15 は、ポンプ19を介して、補充ライン15b上の任意の位置にて接続されていてよい。このとき、重合開始剤タンク17から接続ライン15a（および第1の供給口21a）への供給を停止してもよいし、停止しなくてもよい。

[0023]

- 25 ポンプ5～7ならびに存在する場合にはポンプ19は、特に限定されるものではないが、原料モノマータンク1、2および重合開始剤タンク3からの流量、ならびに存在する場合には重合開始剤タンク17からの流量を一定量に設定可能なポンプであることが好ましい。具体的には、好ましくは多連式往復動ポンプが挙げられ、より好ましくは2連式無脈動定量ポン

ブ、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）、補充ライン15bへの新たな原料モノマー（および場合により連鎖移動剤などの他の成分）の供給量、および場合により第2の反応装置20への重合開始剤（または原料モノマーおよび重合開始剤）の追加の供給量を制御することができる。

[0024]

また、第1の反応装置10の抜き出し口11bを第2の反応装置20の第1の供給口21aに接続する接続ライン15aは、接続ライン15a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15aの外壁面の一部または全部を取り囲むジャケット16（図2中にハッチングにて示す）や、図3に示すような接続ライン15a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もよい（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）。上記冷却手段により接続ライン15aを冷却することによって、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15a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_1 を備えていることから、接続ライン15aのジャケット16（図2）や冷却器40（冷却手段）

（図3）によって、第2の反応装置20に接続される接続ライン15a内の温度を、この温度センサ T_1 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することができる。冷却器40は、図3に示すように上流側（すなわち、第1の反応装置10に近い側）に設けてもよいし、下流側（すなわち、第2の反応装置20に近い側）に設けてもよく、接続ライン15a上に任意の適切な態様で設けられるが、上流側に設けるのが好ましい。接続ライン15a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15aの外壁面を取り囲むジャケット（図3に示さず）を併用して

冷却してもよい。

[0025]

また、本発明に必須ではないが、接続ライン15aは、接続ライン15a内の温度分布の均一性を高め、また、接続ライン15a内を流れる中間組成物（後述する）による接続ライン15a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、冷却効率を高めるという点で、接続ライン15aの下流側部分、即ち、第2の反応装置20の第1の供給口21aに近い側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15aに任意の適切な態様で設けられる。例えば、図1～2においては、接続ライン15aの下流側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15aの下流側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。図3においては、接続ライン15aの下流側部分（冷却器40が存在する場合にはそれ以外のライン部分）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15aの下流側部分（冷却器40が存在する場合にはそれ以外のライン部分）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。

重合開始剤タンク17がポンプ19を介して接続ライン15a上に接続されている場合には、重合開始剤17に接続された供給ライン15cと接続ライン15aとの合流部の下流側部分に混合手段を備えることが好ましい。

[0026]

また、図3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、
5 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内蔵型熱交換器で置換してもよい。

[0027]

またここで、図 1 を参照して上述した通り、補充ライン 15 b は、原料モノマータンク（原料モノマーおよび場合により連鎖移動剤などの他の成分の供給源）2 にポンプ 6 を介して接続されている。原料モノマータンク
15 2 および補充ライン 15 b の少なくとも一方が、温度調節手段を備えることが好ましい。原料モノマータンク 2 は、温度調節手段として、例えば、原料モノマータンク 2 の外壁面を少なくとも部分的に被覆するジャケットを備えていてよく、かかる温度調節手段により、原料モノマータンク 2 内の原料モノマーの温度を調節することができる。原料モノマータンク 2 がジャケットを備える場合には、より効率的に温度調節を行える点で、原料モノマータンク 2 内の原料モノマーを攪拌するための攪拌混合手段を更に備えることが好ましい。また、補充ライン 15 b は、温度調節手段として、例えば、補充ライン 15 b の外壁面を少なくとも部分的に被覆するジャケットや、補充ライン 15 b の一部を置換した加熱／冷却器や、熱媒を通すトレース配管などを備えていてよく（ジャケットを備える補充ライン 15 b は、二重管として理解される）、かかる温度調節手段により、補充
25 ライン 15 b を流れる原料モノマーの温度を調節することができる。なお、加熱／冷却器としては、加熱／冷却手段と混合手段を兼ね備える加熱

／冷却器、具体的には、動的混合機能を有するもの（例えば、シリンダーの加熱／冷却が可能なスクリュ混合器）や、静的混合機能を有するもの（例えば、スタティックミキサー内蔵型熱交換器など）を使用してよい。

このように、原料モノマータンク 2 および／または補充ライン 1 5 b に備えられる温度調節手段を用いることにより、補充ライン 1 5 b から第 2 の反応装置 2 0 に供給される新たな原料モノマーの温度を調節することができる。

原料モノマータンク 2 および／または補充ライン 1 5 b に備えられる温度調節手段により、第 1 の反応装置 1 0 および／または第 2 の反応装置 2 0 の温度などに応じて、第 2 の反応装置 2 0 に供給される原料モノマーの温度を調節することができる。上述のように、第 1 の反応装置 1 0 は、第 1 の反応装置 1 0 内の温度を検知する温度検知手段として、温度センサ T_1 を備えていることから、原料モノマータンク 2 および／または補充ライン 1 5 b に備えられる温度調節手段によって、第 2 の反応装置 2 0 の第 2 の供給口 2 1 b 近傍における補充ライン 1 5 b 内の温度、特に原料モノマーの温度を、この温度センサ T_1 によって検知される第 1 の反応装置 1 0 内の温度よりも低い温度となるように制御することができる。しかしながら、原料モノマータンク 2 および／または補充ライン 1 5 b に備えられる温度調節手段の例および第 2 の反応装置 2 0 に供給される新たな原料モノマーの温度調節方法は、これらに限定されない。

[0 0 2 8]

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） 1 3 および 2 3 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（温度検知手段）（ T_1 、 T_2 ）によって検知される各反応装置内の温度とが、第 1 の反応装置 1 0 および第 2 の反応装置 2 0 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 1 0 および第 2 の反応装置 2 0 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、重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合には重合開始剤（または原料モノマーおよび重合開始剤）の第2の反応装置20への追加の供給量をポンプ19の動作を調整することができる。また、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、新たな原料モノマーの第2の反応装置20への供給量をポンプ6の動作を調整することにより、第2の反応装置20の第2の供給口21b近傍における補充ライン15b内の温度が、温度センサ（温度検知手段） T_1 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。また、冷却手段を併用する場合には、図2においては、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、図3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の第1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（温度検知手段） T_1 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15a内の温度は、第2の反応装置20の第1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10における重合反応条件によっては、供給した重合開始剤が全て消費される等の要因で、抜き出し口11bから抜き出される中間組成物（後述する）の重合反応が接続ライン15a内では進行しない、すなわち、接続ライン15a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15a内の温度は、温度センサ（温度検知手段） T_1 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、接続ライン15aを覆うジャ

ケット 16（存在する場合）の温度または接続ライン 15 a の一部を置換した冷却器 40（存在する場合）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 の第 1 の供給口 21 a 近傍における接続ライン 15 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 3 において、接続ライン 15 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 a 内の温度を調整してもよい。

[0029]

ジャケット 13 および 23 は、反応装置 10 および 20 のそれぞれについて略全体を覆っており、熱媒供給路（図示せず）から蒸気、熱水、有機熱媒体などの熱媒を導入することにより、反応装置 10 および 20 を、適宜加熱または保温する。ジャケット 13 および 23 の温度は、供給される熱媒の温度または圧力によって、適宜調節することができる。

ジャケット 13 および 23 内に導入された熱媒は、熱媒排出路（図示せず）から除去される。また、ジャケット 13 および 23 の温度や圧力は、熱媒排出路上に設けられた温度センサ（図示せず）などのセンサによって検知される。温度センサなどのセンサの配置箇所については、特に限定されるものではなく、例えば、熱媒供給路上や、ジャケット 13 および 23 内であってもよい。図 2 において接続ライン 15 a に冷却手段として備えられるジャケット 16、ならびに存在する場合には原料モノマータンク 2 および／または 2 次ライン 15 b に温度調節手段として備えられるジャケットは、これらジャケット 13 および 23 と同様の構成を有するものであってよい。図 2 の実施形態を限定するものではないが、典型的には、接続ライン 15 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 16）となる。

[0030]

反応装置 10 および 20 内での重合反応は、生成する重合体組成物の品

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

上記温度調節手段（ジャケット 13 および 23）の設定温度は、後述する制御手段に伝えられ、モノマー供給手段（ポンプ 5 および 6）や開始剤供給手段（ポンプ 7 および存在する場合にはポンプ 19）による供給流量の制御の要否を判断するためのデータとなる。

また、上記温度調節手段（ジャケット 13 および 23）の設定温度は、上記熱媒の温度または圧力を制御することにより、調節可能である。

[0031]

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 ならびに存在する場合にはポンプ 19 などを制御するプログラムを格納することのできる装置であって、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_1 、 T_2 ）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ことのできる装置である。

[0032]

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および／または重合開始剤の供給流量を、モノマー供給手段（ポンプ 5 および 6）および／または開始剤供給手段（ポンプ 7 および存在する場合にはポンプ 19）によって制御させ得る。特に、補充ライン 15b から第 2 の反応装置 20 へ供給される新たな原料モノマ

一については、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の第1の供給口21aの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、補充ライン15bから第2の反応装置20への原料モノマーの供給流量を、モノマー供給手段（ポンプ6）によって制御させ得る。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についても、これと同様にして、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。

[0033]

制御手段（制御部）による制御の一例を、以下に示す。

温度センサ T_1 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は、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置10内への重合開始剤の供給流量を減少させるように、ポンプ7を制御する。温度センサ T_2 で検知された反応装置20内の温度が、温度調節手段であるジャケット23の設定温度を超えるときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、補充ライン15bから第2の反応装置20への原料モノマーの供給流量を増加させるように、ポンプ6を制御する。また、重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合に、ポンプ19により反応装置20に重合開始剤を供給して重合を実施中、温度センサ T_2 で検知された反応装置20内の温度が、温度調節手段であるジャケット23の設定温度を超えるときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置20内への重合開始剤の供給流量を減少させるように、ポンプ19を制御する。かかる制御を実行することにより、反応装置10および／また

は20内で発生する重合熱を減少させることができ、その結果、反応装置10および／または20内の温度を低下させることができる。

[0034]

一方、反応装置10の温度がジャケット13の設定温度を下回るときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置10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。反応装置20の温度がジャケット23の設定温度を下回るときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、補充ライン15bから第2の反応装置20への原料モノマーの供給量を減少させるように、ポンプ6を制御する。また、重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合に、ポンプ19により反応装置20に重合開始剤を供給して重合を実施中、反応装置20の温度がジャケット23の設定温度を下回るときには、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置20内への重合開始剤の供給流量を増加させるように、ポンプ19を制御する。かかる制御を実行することにより、反応装置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。

[0035]

また、例えば、反応装置10および20での重合反応において、ポンプ5～7および存在する場合にはポンプ19を制御した結果、反応装置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6を制御して原料モノマーの供給流量を減少させたり、ポンプ7および存在する場合にはポンプ19を制御して重合開始剤の供給流量を減少させたりすることだけでなく、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。

[0036]

更に、他の制御例として、以下に示す制御が挙げられる。すなわち、温度センサT₁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。

5 [0037]

原料モノマーの総供給流量と、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。

 [0038]

10 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、生成する重合体組成物の種類、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。

 [0039]

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。第 2 の反応装置 20 の第 1 の供給口 21a の近傍における接続ライン 15a 内の温度が、温度センサ T_1 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 の第 1 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、接続ライン 15a 内の温度を調節してもよい。また、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。

[0 0 4 0]

接続ライン 1 5 a のジャケット 1 6 の設定温度は、特に限定されないが、一般的にはジャケット 1 6 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 1 5 a の冷却器 4 0 の
5 設定温度は、特に限定されないが、冷却器 4 0 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／または温度を制御することによって調節可能である。

[0 0 4 1]

- 10 好ましい制御例として、以下に示す制御を行い得る。第 2 の反応装置 2 0 の温度センサ T_2 で検知された第 2 の反応装置 2 0 内の温度が、第 1 の反応装置 1 0 の温度センサ T_1 で検知された第 1 の反応装置 1 0 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 2 0 の第 1 の供給口 2 1 a 近傍における接
15 続ライン 1 5 a 内の温度が、第 1 の反応装置 1 0 内の温度よりも低い温度、好ましくは 5 ~ 8 0 °C 低い温度となるように制御したり、適宜、補充ライン 1 5 b から第 2 の反応装置 2 0 に供給される原料モノマーの供給流量を調整するようにポンプ 6 を制御したり、併用する場合には、接続ライン 1 5 a のジャケット 1 6 または冷却器 4 0 （および冷却器 4 0 とジャケ
20 ャ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 1 0 および／または反応装置 2 0 への他の供給流量を調整するようにポンプ 5、7 および存在する場合にはポンプ 1 9 を制御したりしてよく、これにより、第 1 の反応装置 1 0 内の温度と第 2 の反応装置 2 0 内の温度との差を小さくすることができる。重合開始
25 剤タンク 1 7 およびポンプ 1 9 が存在するなどして、第 2 の反応装置 2 0 において重合熱が発生する場合には、原料モノマーの供給流量を調整するようにポンプ 6 を制御すること、および併用する場合には接続ライン 1 5 a のジャケット 1 6 または冷却器 4 0 （および冷却器 4 0 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。

[0042]

また、好ましい制御例として、第2の反応装置20の温度センサ T_2 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_1 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、原料モノマータンク2および／または補充ライン15bに設けた温度調節手段（存在する場合）を制御して、第2の反応装置20へと供給される原料モノマーの温度を下げる、もしくは重合開始剤タンク17からの供給量を下げることによって、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。

[0043]

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。

[0044]

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。

[0045]

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。

[0046]

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

[0 0 4 7]

準備

まず、原料モノマーおよび重合開始剤などを準備するが、原料モノマーおよび重合開始剤は以下のものに限定されない。

5 [0 0 4 8]

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、

10 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）単

- ・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%以下の混合物

が挙げられる。

15 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

20 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

25 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、
5 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、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
10 もよく、２種以上を混合して使用してもよい。

[0 0 4 9]

原料モノマーは、第１の反応装置１０と第２の反応装置２０とに分けて供給され得、第２の反応装置２０に対しては、原料モノマーは、補充ライン１５ｂを通じて第２の反応装置２０に供給され得る。なお、第１の反応装置１０、第２の反応装置２０に供給され得る原料モノマーは、同一であっても、異なってもよい。

[0 0 5 0]

重合開始剤として、本実施形態では、例えばラジカル開始剤を用いる。ラジカル開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾ

ビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイル

5 パーオキサイド、アセチルパーオキサイド、カプリリルパーオキサイド、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、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, 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, 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, 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。

25

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。

[0051]

重合開始剤は、生成する重合体組成物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、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。

[0052]

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および20に供給される原料モノマー）に対して0.001～1重量%である。重合開始剤タンク3およびポンプ7に加えて、重合開始剤タンク17およびポンプ19が存在する場合には、重合開始剤を、第1の反応装置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。重合開始剤タンク17から原料モノマーと重合開始剤との混合物をポンプ19により第2の反応装置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および20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。

[0053]

上記原料モノマーおよび重合開始剤に加えて任意の適切な他の成分、例

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。

[0054]

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種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0055]

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および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。

[0 0 5 6]

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。

[0 0 5 7]

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シル、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、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。

[0 0 5 8]

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 9]

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。

15 [0 0 6 0]

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。

[0 0 6 1]

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。

[0 0 6 2]

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組成物 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。

[0063]

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
5 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。

[0064]

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，
10 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
15 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。

20 [0065]

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
25 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、更に好ましくはジ-tert-ドデシルジスルフィドである。

[0066]

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組成物に対して、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。

[0067]

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、オキササル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、オキササルアニリド系紫外線吸収剤が好ましい。

[0068]

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。

[0069]

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-3,3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

[0070]

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)-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2*H*-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)-2*H*-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)-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-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)-2*H*-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

10 [0071]

マロン酸エステル系紫外線吸収剤としては、通常、2-(1-アリアルキリデン)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。

[0072]

15 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-2'-エチルオキサリアニリド等が挙げられる。

[0073]

20 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組成物に対して、5～1000重量ppmであることが好ましい。

[0074]

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。更に、原料モノマータンク2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。原料モノマータンク2には、原料モノマーを単
 25 独で貯留してもよいし、連鎖移動剤などの他の成分を更に含んでもよい。

原料モノマータンク2および補充ライン15bでは、例えば、原料モノマ

ータンク 2 を少なくとも部分的に被覆するジャケットや、補充ライン 1 5 b を少なくとも部分的に被覆するジャケットや、補充ライン 1 5 b の一部を置換した加熱／冷却器や、熱媒を通すトレース配管等の温度調節手段により、原料モノマータンク 2 の内部に貯留している原料モノマーおよび／
5 または補充ライン 1 5 b 内を流れる原料モノマーの温度を調節する。原料モノマータンク 2 が温度調節手段としてジャケットを備える場合には、より効率的に温度調節を行える点で、原料モノマータンク 2 内の原料モノマーを攪拌することが好ましい。温度調節の程度は、補充ライン 1 5 b から第 2 の反応装置 2 0 に供給される原料モノマーに対して所望される温度に
10 応じて適宜調整する。また、重合開始剤タンク 3 にて、上述のような重合開始剤を、必要に応じて原料モノマーと（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。重合開始剤タンク 3 には、重合開始剤を単独で貯留してもよく、原料モノマーと重合開始剤との混合物（場合により連鎖移動剤などの他の成分を更に含み得る）の形態で貯留してもよい。重
15 合開始剤タンク 1 7 を用いる場合、重合開始剤タンク 1 7 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）適宜調合することができる。重合開始剤タンク 1 7 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
20 態で貯留してもよい。但し、重合開始剤タンク 1 7 にポンプ 1 9 を介して第 2 の反応装置 2 0 の第 3 の供給口 2 1 c が接続される場合には、重合開始剤を単独で貯留すると、重合開始剤が単独で第 2 の反応装置 2 0 に供給されるため、第 2 の反応装置 2 0 において局所的に重合反応が進行するおそれがある。これに対し、原料モノマーと重合開始剤との混合物の形態で
25 貯留すると、重合開始剤が原料モノマーの一部と予め混合されているので、かかるおそれが解消され得る。また、重合開始剤と原料モノマーを混合するために、重合開始剤タンク 1 7 は、ポンプ 1 9 を介して、第 2 の反応装置 2 0 の第 2 の供給口 2 1 b に接続された原料モノマーを供給する補充ライン 1 5 b と接続されていてもよい。重合開始剤タンク 1 7 を用いる

場合、例えば、重合開始剤タンク 17 を少なくとも部分的に被覆するジャケットや、重合開始剤タンク 17 と第 2 の反応装置 20 の第 1 の供給口 21 a、第 2 の供給口 21 b または第 3 の供給口 21 c とをつなぐラインの一部を置換した加熱／冷却器や、熱媒を通すトレース配管等の温度調節手段により、重合開始剤または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）の温度を調節するのが好ましい。重合開始剤タンク 17 が温度調節手段としてジャケットを備える場合には、より効率的に温度調節を行える点で、重合開始剤タンク 17 内の重合開始剤または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）を攪拌することが好ましい。

[0075]

・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 に別の供給口 11 c より供給してもよい。

[0076]

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。

[0077]

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。

[0078]

10 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好ましくは連続塊状重合（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11bより中間組成物が連続的に抜き出される。

15 また、第1の反応装置10において、重合反応を完全に行ってもよい。

[0079]

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）で実施されることが好ましい。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

20 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。

25 [0080]

好ましい満液状態は、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。

[0 0 8 1]

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しうことができる。

[0 0 8 2]

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_1 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 $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度の幅で調整することが好ましい。

[0 0 8 3]

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。

[0 0 8 4]

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_1 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 120～150℃の範囲以内の温度にて、好ましくは 130～150℃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、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。

[0085]

- 5 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圧力とされ、通常、ゲージ圧で1.0～2.0MPa程度である。

[0086]

- 10 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は、ポンプ5および7を用いて第15 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20の容積をどのように設計するかが重要である。

[0087]

- 20 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。

[0088]

- 25 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、好ましくは5～80重量%である。なお、中間組成物における重合率は、概ね、中間組成物中の重合体含有率に相当する。

[0089]

・中間冷却工程

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から連続的に抜き出されて接続ライン15a内を流れる。そして、接続ライン15a内を流れる中間組成物は、第2の反応装置20の第1の供給口21aから、連続的に第2の反応装置20内へと供給され得

5 る。

[0090]

接続ライン15a内を流れる中間組成物の温度は、特に限定はなく、例えば、120～180℃、好ましくは130～180℃、より好ましくは135～175℃であり、図2または図3の実施形態のようにジャケット16、冷却器40などの冷却手段を併用して、例えば、50～120℃、
10 好ましくは60～110℃、より好ましくは70～110℃の温度に冷却して温度を調節してもよい。

[0091]

また、重合開始剤タンク17がポンプ19を介して接続ライン15a上に接続されている場合には、中間組成物に重合開始剤タンク17から供給される重合開始剤、または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）を添加することによっても、中間組成物を冷却することができる。重合開始剤または原料モノマーと重合開始剤との混合物としては、接続ライン15aに供給される時点で、例えば-40～30℃、好ましくは-40～10℃のものを使用でき
20 る。

[0092]

また、図2または図3の実施形態のように冷却手段を併用する場合には、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21aまでの間、中間組成物は、接続ライン15aに備えられた冷却手段であるジャケット16または冷却器40によって連続的に冷却され得る。かかる冷却および温度の調節は、第2の反応装置20の供給口21aにおける中間組成物の温度が、第1の反応装置10の抜き出し口11bにおける中間組成物の温度よりも、例えば5～80℃低くなるように実施さ
25

れ得る。

[0093]

また、本発明に必須ではないが、接続ライン15aに混合手段を設けることが好ましい。混合手段を設けることにより、接続ライン15a内を流
5 れる中間組成物が均一に混合され、温度分布が均一となり易く、また、中間組成物による接続ライン15aの閉塞を抑制することができる。接続ライン15aに混合手段を設ける場合には、接続ライン15a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15aに混合手段と冷却手段を兼ね備える冷却器40を設けてもよい。

10 [0094]

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10内の温度と第2の反応装置20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20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得るが、具体的には、第2の反応装置20の供給口21aにおける
15 中間組成物の温度が、第1の反応装置10の抜き出し口11bにおける中間組成物の温度よりも、例えば5～80℃低くなるように実施され得る。

[0095]

・第2の反応装置20への新たなモノマーの供給工程

本発明では、第2の反応装置20に新たに原料モノマーを供給すること
20 によって、接続ライン15aから供給される中間組成物をさらに冷却および／または温度調節して、第2の反応装置20で首尾よく連続重合反応を行うことによって、高品質の樹脂組成物を得るための重合組成物を効率よく調製することができる。

[0096]

25 具体的には、原料モノマータンク2から、補充ライン15bを通じて、新たな原料モノマー（場合により、原料モノマーと連鎖移動剤などの他の成分との混合物）を必要に応じて冷却および／または温度調節しながら、好ましくは冷却して第2の反応装置20へと連続的に供給する。より具体的には、原料モノマータンク2から、原料モノマー（場合により、原料モノ

ノマーと連鎖移動剤などの他の成分との混合物)をポンプ6により、補充ライン15bを通じて、必要に応じて温度調節し、好ましくは冷却しながら、第2の反応装置20へと連続的に供給する。

[0097]

- 5 第1の反応装置10の抜き出し口11bから接続ライン15aに抜き出される中間組成物(元の中間組成物)の流量 N (kg/h)と、補充ライン15bから第2の反応装置20に供給される原料モノマーの流量 C (kg/h)との比($N:C$)は、0.995:0.005~0.5:0.5、好ましくは0.9:0.1~0.5:0.5、より好ましくは0.8:0.2~0.6:0.4の範囲以内である。原料モノマーの流量 C が少なすぎると、中間組成物の十分な冷却効果が得られないおそれがあり、原料モノマーの流量 C が多すぎると、第2の反応装置20から抜き出される重合体組成物中の未反応の原料モノマーの割合が高くなり、回収系に負荷がかかりやすくなることや、第2の反応装置20での滞留時間が短くなるため、所望の生産性を達成するために必要な重合開始剤の量が多くなり、得られる重合体の熱安定性が低下するおそれがある。
- 10
- 15

[0098]

- 本発明では、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(元の中間組成物)よりも低い温度の原料モノマーを第2の反応装置20に供給することによって、第2の反応装置20内で中間組成物を冷却することができる。換言すれば、第2の反応装置20に供給された中間組成物の温度は、第2の反応装置20において、元の中間組成物(すなわち、第1の反応装置10から抜き出された中間組成物または接続ライン15a内を流れる中間組成物)の温度よりも低くなる。かかる冷却は、第2の反応装置20内の中間組成物(または重合反応混合物)の温度が、第1の反応装置10の抜き出し口11bにおける中間組成物の温度よりも、例えば5~80℃低くなるように実施され得る。
- 20
- 25

[0099]

原料モノマータンク2からポンプ6を介して供給される原料モノマー

は、補充ライン 15 b から第 2 の反応装置 20 の第 2 の供給口 21 b に供給される時点で、例えば $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の温度のものを使用できる。温度があまり低いと、原料モノマーの種類によっては凝固し、補充ライン 15 b 内が閉塞するおそれがある。一方、温度が高すぎると、第 2 の反応装置 20 内で中間組成物の十分な冷却効果が得られないおそれがある。

[0100]

なお、原料モノマータンク 2 から第 2 の反応装置 20 に供給される原料モノマーの温度は、特に限定されるものではないが、反応装置 20 の熱バランスを崩して反応装置 20 の重合温度を変動させる要因となることから、適宜加熱／冷却機によって反応装置 20 に供給される前に温度調節することが好ましい。

[0101]

・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得るものである。

上述のようにして接続ライン 15 a を通じて必要に応じて冷却された中間組成物は、第 2 の反応装置 20 に第 1 の供給口 21 a より供給される。

そして、原料モノマータンク 2 から、ポンプ 6 を介して、原料モノマー

(および場合により連鎖移動剤などの他の成分) は、必要に応じて中間組成物よりも低い温度に冷却され得、補充ライン 15 b を通して、第 2 の反応装置 20 に第 2 の供給口 21 b より供給され得る。このようにして第 2 の反応装置 20 に供給される中間組成物および追加の原料モノマーは、第 2 の反応装置 20 にて更に連続重合に、本実施形態においては好ましく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得るものであり、第 2 の反応装置 20 の抜き出し口 21 d 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得る。

[0102]

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はまるものとする。

[0103]

第2の重合工程では、原料モノマータンク2から、ポンプ6を介して、
5 原料モノマー（および場合により連鎖移動剤などの他の成分）を必要に応じて温度調節、好ましくは冷却しながら、第2の反応装置20の第2の供給口21bに接続された補充ライン15bを通して、第2の反応装置20中に供給する。このように新たな原料モノマーを第2の反応装置20に別途に供給することによって、第2の反応装置20に、第1の供給口21a
10 から供給された中間組成物を温度調節、好ましくは冷却することができ、高品質の樹脂組成物を得るための重合組成物を得ることができる。第2の反応装置20に供給されるモノマーの温度は、第2の反応装置20に供給される時点で、好ましくは $-40 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-40 \sim 10^{\circ}\text{C}$ であり、なおかつ、接続ライン15a内を流れる中間組成物、特に第
15 2の反応装置20の第1の供給口21aの直前の中間組成物の温度よりも $90 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 低く、好ましくは $110 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 低いことが望ましい。第2の反応装置20に供給されるモノマーの温度が、接続ライン15a内を流れる中間組成物の温度よりも低いことによって、第2の反応装置の温度を効率的に下げることができ、得られる重合体組成物の重合率を上げる
20 ことができるなどの効果が得られる。

[0104]

本発明に必須ではないが、重合開始剤タンク17およびポンプ19を用いることが好ましい。重合開始剤タンク17およびポンプ19を用いる場合、重合開始剤タンク17から新たな重合開始剤（好ましくは原料モノマーと重合開始剤との混合物）をポンプ19により、第2の反応装置20
25 に、接続ライン15aを通じて第1の供給口21aより、あるいは補充ライン15bを通じて第2の供給口21bより、あるいは第3の供給口21cより供給することができ、これにより、中間組成物に新たな重合開始剤が添加される。

[0 1 0 5]

また、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
または冷却器 4 0 を用いて、第 1 の反応装置 1 0 から抜き出された中間組
成物を第 2 の反応装置 2 0 に供給する前に冷却することによって、第 2 の
5 反応装置 2 0 で重合熱が発生しても、第 2 の反応装置 2 0 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 2 0 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 1 5
10 a に冷却手段として備えられ得るジャケット 1 6 または冷却器 4 0 を用い
て、中間組成物の第 2 の反応装置 2 0 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。

[0 1 0 6]

15 第 2 の反応装置 2 0 への重合開始剤の供給において、原料モノマーと重
合開始剤との混合物を重合開始剤タンク 3 および 1 7 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、
補充ライン 1 5 b から第 2 の反応装置 2 0 への原料モノマーの供
給流量 C (kg / h) と、重合開始剤タンク 3 からの原料モノマーと重合
20 開始剤との混合物（重合開始剤の含有割合が 0. 0 0 2 ~ 1 0 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 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. 0 0
2 ~ 1 0 重量%であるもの。）の供給流量 B_2 (kg / h) とについて、
比 $(A + B_1 + C) : B_2$ が、8 0 : 2 0 ~ 9 8 : 2 の範囲となり、かつ
25 比 $B_1 : B_2$ が、1 0 : 9 0 ~ 9 0 : 1 0 の範囲となるように調整するこ
とが好ましい。

[0 1 0 7]

また、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、
補充ライン 1 5 b から第 2 の反応装置 2 0 への原料モノマーの供

給流量C (kg/h) との比 (A : C) は、例えば0.95 : 0.05 ~ 0.5 : 0.5、好ましくは0.85 : 0.15 ~ 0.5 : 0.5、より好ましくは0.75 : 0.25 ~ 0.55 : 0.45の範囲であることが望ましい。

5 [0108]

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。

[0109]

15 満液状態は、第2の反応装置20の抜き出し口21d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。

[0110]

20 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ることが好ましい。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、暴走反応を抑制するための自己制御性をもたらしすることができる。

[0111]

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)T₂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ならびに存在する場合にはポンプ19の動作を調整することによって実現できる。なお、反応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。

10 [0112]

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。

15 [0113]

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120〜150℃の範囲以内の温度にて、好ましくは130〜150℃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、接続ライン15aで中間冷却を行うこと、および補充ライン15bから原料モノマーを必要に応じて冷却して添加することによって、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。

[0114]

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1.0〜2.0MP

a 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。

[0 1 1 5]

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 における平均滞留時間の比は、 $9/1 \sim 1/9$ であることが好ましく、より好ましくは $8/2 \sim 2/8$ 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 ならびに存在する場合にはポンプ 19 を用いて第 2 の反応装置 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。

[0 1 1 6]

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 21d から連続的に抜き出され得る。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。

[0 1 1 7]

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 1 8]

本実施形態によれば、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、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、原料モノマーを温度調節、好ましくは冷却して補充ライン15bより添加し、および併用する場合には接続ラインの冷却手段を制御しており、これにより、高い効率で中間組成物を冷却することができ、かつ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 1 9]

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、従来の連続重合装置（特許文献1および2）を用いて、連続重合を低温にて1段のみで実施すると、所望の重合率を達成するには長時間を要するため、長い平均滞留時間を実現するのに大きな反応装置、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 2 0]

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。

[0121]

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120～150℃）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120～150℃）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工程を実施し、かつ第2の反応装置に新たな原料モノマーおよび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。

[0122]

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、新たな原料モノマーを添加し、なおかつ、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 2 3]

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
5 得る。

[0 1 2 4]

・脱揮工程

第 2 の反応装置 2 0 の抜き出し口 2 1 d 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
10 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 2 5]

具体的には、抜き出し口 2 1 d から抜き出した重合体組成物を抜き出し
15 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 3 3 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
20 れて、取り出しライン 3 5 から取り出され得る。これにより、好ましくは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得る。

[0 1 2 6]

上記重合体組成物の移送方法としては、特公平 4 - 4 8 8 0 2 号公報に
25 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 - 4 9 9 2 5 号公報、特公昭 5 1 - 2 9 9 1 4 号公報、特公昭 5 2 - 1 7 5 5 5 号公報、特公平 1 - 5 3 6 8 2 号公報、特開昭 6 2 - 8 9 7 1 0 号公報などに記載の方法が好適である。

[0 1 2 7]

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。

5 [0 1 2 8]

脱揮押出機 3 3 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、
10 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 3 3 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
15 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 3 7 に貯留してから、原料モノマータンク 1、2 に移送してリサイクルしてもよいし、回収タンク 3 7 に貯留することなく、
20 原料モノマータンク 1、2 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。

 [0 1 2 9]

なお、回収した原料モノマーは、回収タンク 3 7 や原料モノマータンク 1、2 にて重合反応が進行しないように、回収タンク 3 7 または原料モノ
25 マータンク 1、2 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 p p m の割合で存在させることが好ましく、加えて、回収タンク 3 7 や原料モノマータンク 1、2 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 3 7 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。

[0 1 3 0]

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用いられる連続塊状重合装置について説明した。しかし、本発明の連続重合装置はこれに限定されず、第 1 の反応装置および第 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用いられるものであってよい。かかる態様においては、溶液重合のために溶媒が使用されることから、連続重合装置は、図 1 ～ 3 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 ～ 3 を参照して上述した重合工程と同様に実施され得る。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 D (k g / h) と、該所定の反応装置への溶媒の供給流量 E (k g / h) との比 $D : E$ は、これに限定されるものではないが、例えば $70 : 30 \sim 95 : 5$ であり、好ましくは $80 : 20 \sim 90 : 10$ である。

[0 1 3 1]

以上、本発明の実施形態を通じて、本発明の連続重合装置および重合体組成物の製造方法について詳述した。本発明によれば、新規な連続重合装

置が提供され、かかる連続重合装置を用いれば、少なくとも第1の反応装置および第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、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、原料モノマーを補充ラインより必要に応じて温度調節、好ましくは冷却しながら第2の反応装置に添加することができ、および併用する場合には接続ラインの冷却手段を制御して、第2の反応装置の第1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。

[0132]

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。

[0133]

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、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
5 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 4]

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溶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
10 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、スクリーを回転させながら後退させて、成形機のシリンダー
15 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により、成形体を製造することができる。

[0 1 3 5]

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
20 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、
25 特に限定されない。

[産業上の利用可能性]

[0 1 3 6]

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]

[0 1 3 7]

- 5 1 原料モノマータンク（原料モノマーの供給源）
- 2 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 ～ 7 ポンプ
- 10 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
- 15 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
- 1 5 b 補充ライン
- 1 5 c 供給ライン
- 20 1 6 ジャケット（冷却手段）
- 1 7 重合開始剤タンク（新たな重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源）
- 1 9 ポンプ
- 2 0 第 2 の反応装置
- 2 1 a 第 1 の供給口
- 25 2 1 b 第 2 の供給口
- 2 1 c 第 3 の供給口
- 2 1 d 抜き出し口
- 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
- 3 3 脱揮押出機
- 3 5 取り出しライン
- 5 3 7 回収タンク
- 4 0 冷却器（冷却手段）
- T_1 、 T_2 温度センサ（温度検知手段）

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、

- 5 各反応装置は、少なくとも 1 つの供給口と、抜き出し口と、各反応装置内の温度をそれぞれ検知する温度検知手段とを有し、

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 の反応装置の第 1 の供給口に接続ラインによって接続され、

第 2 の反応装置の第 2 の供給口は、第 2 の反応装置に新たな原料モノマーを供給する補充ラインに接続されている、連続重合装置。

[請求項 2]

- 15 前記補充ラインが新たな原料モノマーの供給源に接続され、該供給源および該補充ラインの少なくとも一方が温度調節手段を備える、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 3]

前記接続ラインが、冷却手段を備える、請求項 1 に記載の連続重合装置。

- 20 [請求項 4]

前記接続ラインが、第 1 の反応装置の抜き出し口から第 2 の反応装置の第 1 の供給口までの間に混合手段を備える、請求項 1 に記載の連続重合装置。

[請求項 5]

- 25 前記各反応装置が槽型反応装置であり、前記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]

前記各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]

前記第 2 の反応装置の第 1 または第 2 の供給口あるいは前記第 2 の反応装置に設けられる第 3 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 8]

前記第 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 9]

10 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第 1 の重合工程と、

前記第 2 の反応装置に、前記中間組成物を第 2 の反応装置の第 1 の供給口より連続的に供給し、なおかつ、第 2 の反応装置の第 2 の供給口に接続された補充ラインから新たな原料モノマーを供給して、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 10]

前記第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインに抜き出される中間組成物と、前記補充ラインから第 2 の反応装置に供給される新たな原料モノマーとの流量比が、0.995 : 0.005 ~ 0.5 : 0.5 の範囲以内である、請求項 9 に記載の重合体組成物の製造方法。

[請求項 11]

前記補充ラインから第 2 の反応装置に供給される新たな原料モノマーの温度が、-40 ~ 30℃である、請求項 9 に記載の重合体組成物の製造方

法。

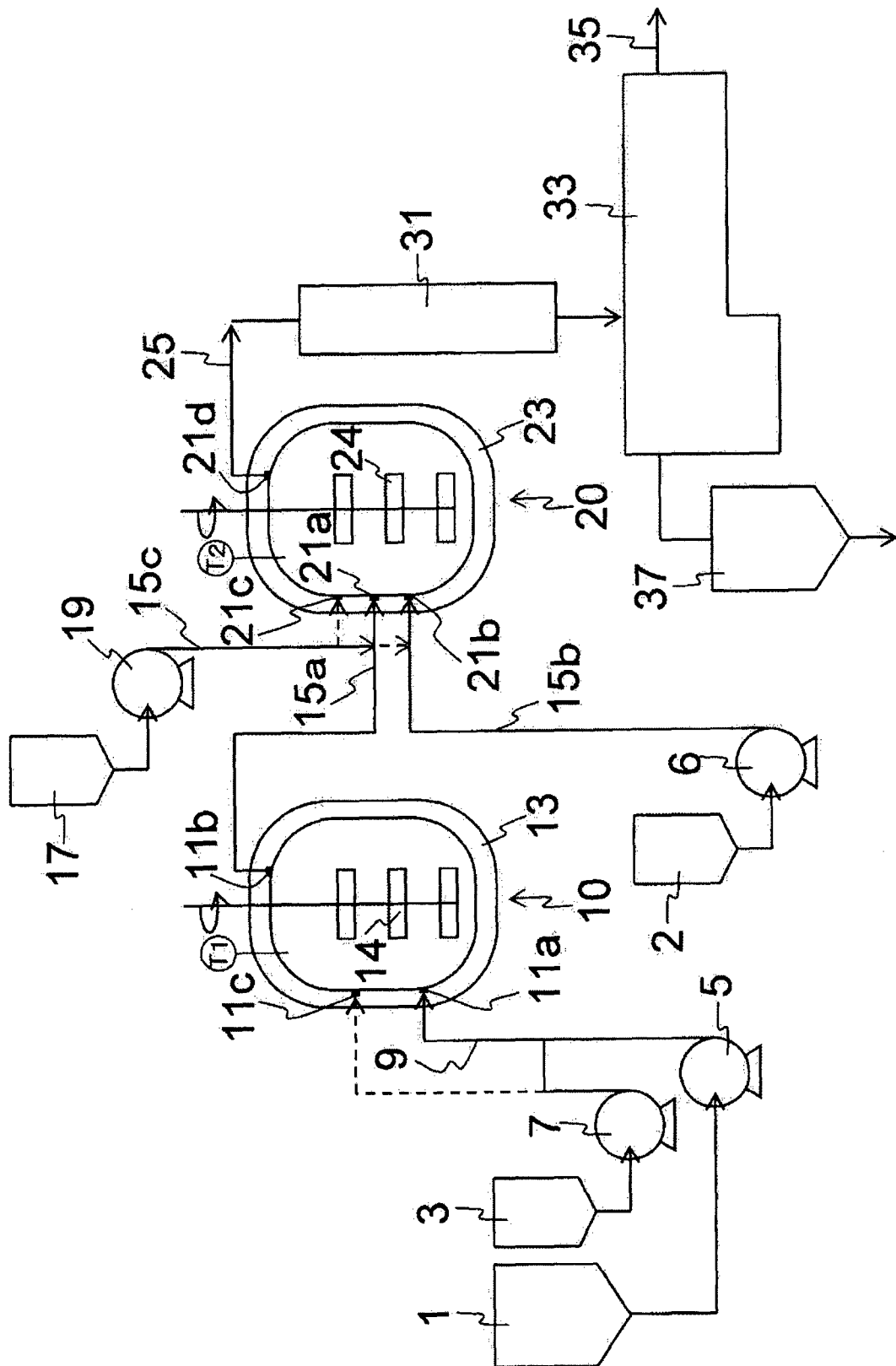
[請求項 1 2]

前記第 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、および前記第 2 の反応装置の温度検知手段によって検知される
5 第 2 の反応装置内の温度は、いずれも、120～150℃の範囲以内である、請求項 9 に記載の重合体組成物の製造方法。

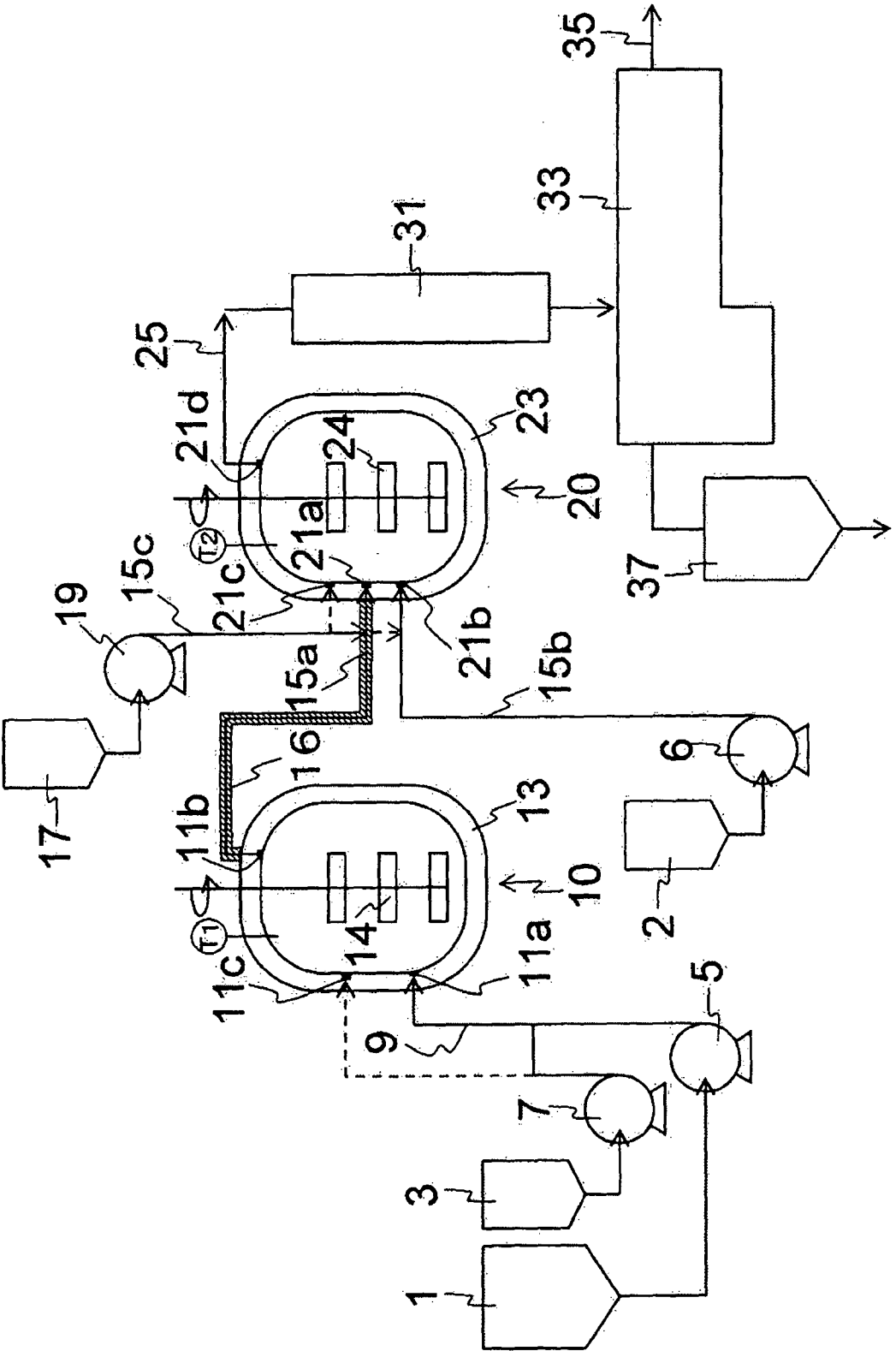
[請求項 1 3]

請求項 9 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。

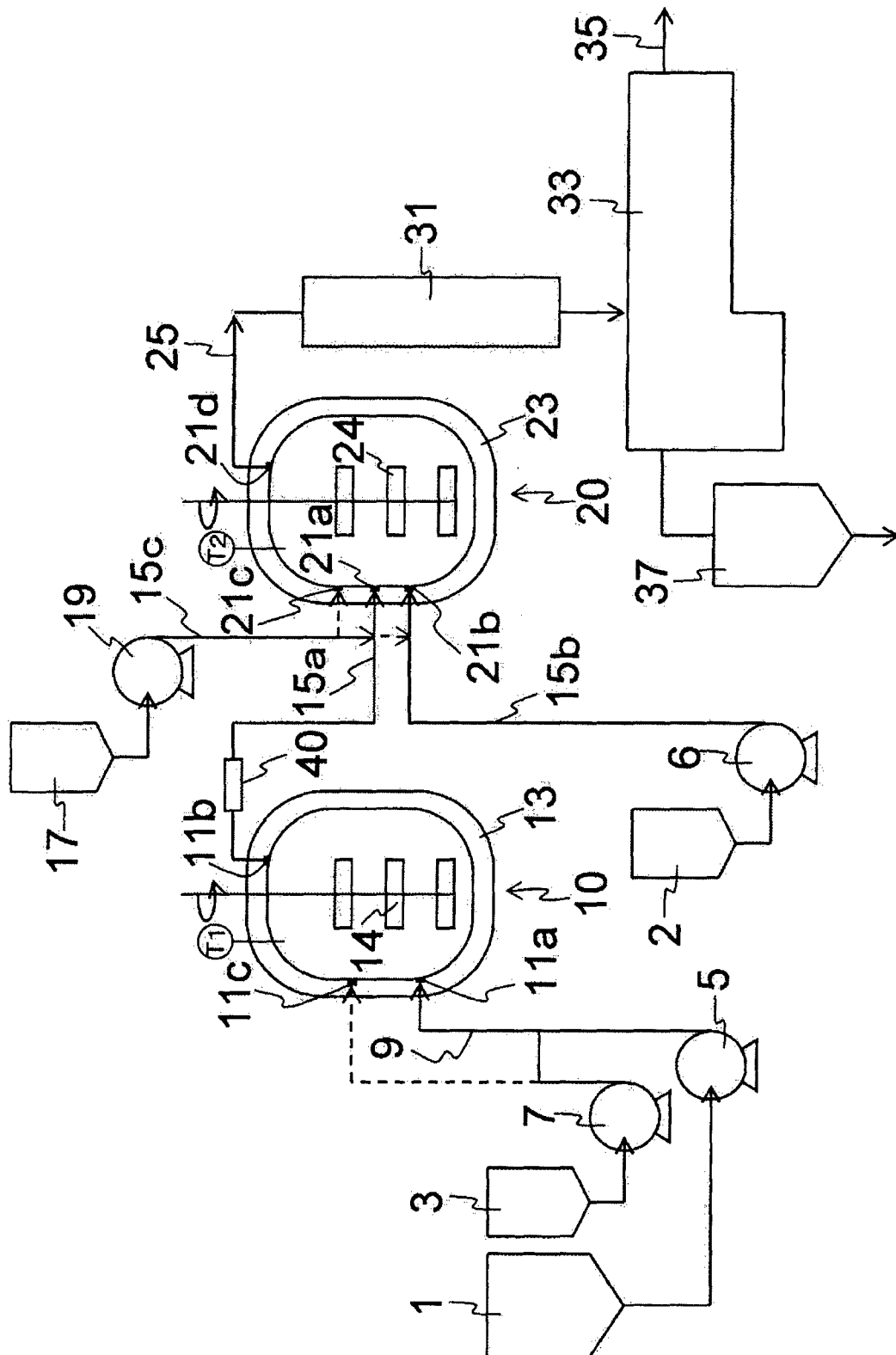
[図 1]



[図 2]



[図 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/01(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08L33/10(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, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08L1/00-101/14

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)

WPI

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 1-172401 A (Polymer Technology Inc.), 07 July 1989 (07.07.1989), claims; examples (Family: none)	1, 3-10, 12-13 2, 11
X A	JP 10-001511 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 January 1998 (06.01.1998), claims; paragraph [0050]; example 2 & US 5804676 A & TW 399061 B	1, 3-10, 12-13 2, 11

☒ 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
03 March, 2014 (03.03.14)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2014 (11.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051158

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 2012-102190 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; examples & EP 2450101 A1 & KR 10-2012-0049827 A & CN 102558396 A & SG 181219 A & TW 201231478 A	1-13
A	JP 2012-153807 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims; examples & EP 2481476 A1 & KR 10-2012-0086673 A & CN 102702399 A & SG 182925 A & TW 201245234 A	1-13
A	WO 2011/125980 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; examples & US 2013/0041117 A1 & EP 2557093 A1 & CN 102844335 A & SG 184487 A & KR 10-2013-0040863 A & TW 201136948 A	1-13
P, A	JP 2013-194191 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), claims; paragraphs [0030], [0069], [0092]; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/01(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08L33/10(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, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08L1/00-101/14

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）

WPI

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 1-172401 A（ポリマー テクノロジー インコーポレーテド） 1989. 07. 07, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1, 3-10, 12-13 2, 11
X A	JP 10-001511 A（三菱瓦斯化学株式会社）1998. 01. 06, 特許請求の範囲、【0 0 5 0】、実施例 2 & US 5804676 A & TW 399061 B	1, 3-10, 12-13 2, 11

☒ 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

0 3 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 3 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

松本 淳

4 J

4 6 7 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 2012-102190 A (住友化学株式会社) 2012. 05. 31, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2450101 A1 & KR 10-2012-0049827 A & CN 102558396 A & SG 181219 A & TW 201231478 A	1-13
A	JP 2012-153807 A (住友化学株式会社) 2012. 08. 16, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2481476 A1 & KR 10-2012-0086673 A & CN 102702399 A & SG 182925 A & TW 201245234 A	1-13
A	WO 2011/125980 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2011. 10. 13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2013/0041117 A1 & EP 2557093 A1 & CN 102844335 A & SG 184487 A & KR 10-2013-0040863 A & TW 201136948 A	1-13
P, A	JP 2013-194191 A (住友化学株式会社) 2013. 09. 30, 特許請求の範囲、【0030】、【0069】、【0092】、実施例 (ファミリーなし)	1-13