

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5998071号  
(P5998071)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C08F 2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F	2/00	A
<b>C08F 20/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F	20/10	
<b>C08F 2/40</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F	2/40	

請求項の数 26 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2013-17323 (P2013-17323)
(22) 出願日	平成25年1月31日 (2013.1.31)
(65) 公開番号	特開2014-148585 (P2014-148585A)
(43) 公開日	平成26年8月21日 (2014.8.21)
審査請求日	平成27年11月9日 (2015.11.9)

(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100106518 弁理士 松谷 道子
(74) 代理人	100138863 弁理士 言上 恵一
(74) 代理人	100132252 弁理士 吉田 環
(72) 発明者	隅田 将一 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 株式会社内

最終頁に続く

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

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも第1および第2の反応装置を含んで成り、各反応装置は、供給口と、抜き出し口とを有し、第1の反応装置の供給口は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源に接続され、第1の反応装置の抜き出し口は、第2の反応装置の供給口に接続ラインによって接続され、

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

インジェクションバルブは、全閉状態において、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインから接続ラインに流し得る隙間を有し、インジェクションバルブの全閉状態におけるボディの内部容積が、全開状態におけるボディの内部容積の1~30%である、連続重合装置。

## 【請求項 2】

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

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

## 【請求項 3】

補充ラインが、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源と、原料モノマーおよび重合禁

10

20

止剤の供給源とに、切り替え可能に接続されている、請求項 1 または 2 に記載の連続重合装置。

**【請求項 4】**

第 1 および第 2 の反応装置が槽型反応装置であり、各反応装置の抜き出し口は、各反応装置の頂部に位置する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の連続重合装置。

**【請求項 5】**

第 1 および第 2 の反応装置が完全混合型の反応装置である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の連続重合装置。

**【請求項 6】**

第 1 および第 2 の反応装置は、各反応装置内の温度をそれぞれ検知する温度検知手段を更に有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の連続重合装置。 10

**【請求項 7】**

接続ラインが、冷却手段を備える、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の連続重合装置。

**【請求項 8】**

接続ラインが、混合手段を備える、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の連続重合装置。

**【請求項 9】**

第 2 の反応装置に設けられる別の供給口が、新たな重合開始剤の供給源に接続される、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の連続重合装置。

**【請求項 10】**

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 ~ 9 のいずれかに記載の連続重合装置。 20

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第 1 の反応装置に、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源から、原料モノマーおよび重合開始剤を第 1 の反応装置の供給口より連続的に供給し、第 1 の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第 1 の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第 1 の重合工程と、

該中間組成物が第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通って第 2 の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と。 30

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

を含んで成る、重合体組成物の製造方法。

**【請求項 12】**

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合開始剤を更に含む、請求項 11 に記載の重合体組成物の製造方法。

**【請求項 13】**

前記中間組成物が第 1 の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通って第 2 の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも該中間組成物を接続ラインの冷却手段によって連続的に冷却する中間冷却工程を更に含んで成る、請求項 11 または 12 に記載の重合体組成物の製造方法。 40

**【請求項 14】**

第 2 の反応装置の供給口における前記混合物の温度は、第 1 の反応装置の抜き出し口における中間組成物の温度よりも、5 ~ 80 低い、請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の重合体組成物の製造方法。

**【請求項 15】**

少なくとも第 1 および第 2 の反応装置を含んで成り、

各反応装置は、供給口と、抜き出し口とを有し、  
第1の反応装置の供給口は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源に接続され、  
第1の反応装置の抜き出し口は、第2の反応装置の供給口に接続ラインによって接続され、

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

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

前記第1の反応装置に、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源から、原料モノマーおよび重合開始剤を第1の反応装置の供給口より連続的に供給し、第1の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第1の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す重合工程と、10

該中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通って第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインから全閉状態のインジェクションバルブを介して、補充ラインを閉塞しない流量で中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、

前記第2の反応装置に、前記第1の反応装置の抜き出し口から抜き出された中間組成物と補充ラインからインジェクションバルブを介して供給された流体との混合物を、第2の反応装置の供給口より連続的に供給し、第2の反応装置を通過させて、重合体組成物として第2の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す通過工程と20  
を含んで成る、重合体組成物の製造方法。

#### 【請求項16】

原料モノマー供給工程において、インジェクションバルブが全閉状態で使用される、請求項15に記載の重合体組成物の製造方法。

#### 【請求項17】

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、請求項15または16に記載の重合体組成物の製造方法。

#### 【請求項18】

第1の反応装置の温度検知手段によって検知される第1の反応装置内の温度、および第2の反応装置の温度検知手段によって検知される第2の反応装置内の温度は、いずれも、120～180 の範囲以内である、請求項11～17のいずれかに記載の重合体組成物の製造方法。30

#### 【請求項19】

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

インジェクションバルブの全閉状態において、ボディの内壁面とプラグの表面との間に隙間が形成され、インジェクションバルブの全閉状態におけるボディの内部容積が、全開状態におけるボディの内部容積の1～30%であるインジェクションバルブ。

#### 【請求項20】

重合を実施するための反応装置に使用される、請求項19に記載のインジェクションバルブ。40

#### 【請求項21】

前記重合が連続重合である、請求項20に記載のインジェクションバルブ。

#### 【請求項22】

重合を実施するための反応装置に、少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するために使用される、請求項19～21のいずれかに記載のインジェクションバルブ。

#### 【請求項23】

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合開始剤を更に含む、請求項22に記載のインジェクションバルブ。

#### 【請求項24】

10

20

30

40

50

少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、請求項2\_2に記載のインジェクションバルブ。

【請求項 2\_5】

請求項1\_9 ~ 2\_4のいずれかに記載のインジェクションバルブを備える重合装置。

【請求項 2\_6】

請求項2\_5に記載の重合装置を用いる重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

10

【背景技術】

【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重合体組成物から得られる。かかる連続重合法としては、溶媒（または分散媒、以下も同様）を用いて連続重合する連続溶液重合法や、溶媒を用いずに連続重合する連続塊状重合法が知られている。

20

【0003】

重合体組成物の製造方法において連続重合を実施するため、2つの反応装置を直列接続して用いた連続重合装置が知られている。特許文献1では、前段の反応装置で重合の大部分を行い、後段の反応装置で重合を完結させると共に重合開始剤等を除去する製造方法が提案されており、コモノマーの追加分および必要に応じて連鎖移動剤の追加分を、遅延追加ラインを通じて後段の反応装置に供給することが記載されている。特許文献2では、前段の反応装置である程度重合させ、後段の反応装置で溶媒を添加して重合する製造方法が提案されており、必要であれば、追加の共重合可能なビニル化合物や連鎖移動剤を追加原料用ラインから後段の反応装置に供給することが記載されている。特許文献3では、反応装置を2段とし、これら反応装置における平均滞留時間を重合開始剤の半減期に対して所定範囲内に設定する製造方法が提案されており、原料組成物中の単量体混合物は前段の反応装置に供給され得るが、その一部を後段の反応装置にサイドフィードしてもよいことが記載されている。なお、これら特許文献1～3は、いずれも連続溶液重合法に関するものである。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平01-172401号公報

【特許文献2】特開平05-331212号公報

【特許文献3】特開2004-211105号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、メタクリル酸エステル系ポリマーなどの樹脂組成物の用途が一層拡大し、重合体組成物に求められる品質も用途によって様々である。高品質の重合体組成物（例えば、耐熱性や熱安定性などの物性に優れ、不純物の混入が少ない重合体組成物）が求められる一方で、それほど品質の高くない重合体組成物も求められている。しかしながら、特許文献1～3に開示されている連続重合装置および重合体組成物の製造方法では、かかる要望に応えるには適切でない。

40

【0006】

本発明の目的は、新規な連続重合装置を提供すること、および、そのような連続重合装

50

置を用いて実施でき、かつ品質の異なる重合体組成物を製造できる重合体組成物の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、そのような連続重合装置に利用可能なインジェクションバルブを提供することにある。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明者らは、第1および第2の反応装置を直列接続して用いた連続重合装置において、第1および第2の反応装置の双方で連続重合させて2段で重合体組成物を得る場合（以下、2段重合操作とも言う）と、第1の反応装置のみで1段で連続重合させ、これにより得られた組成物（中間組成物）を第2の反応装置に重合なしで連続的に通過させる場合（以下、1段重合操作とも言う）とで切り替えて運転することについて検討した。第1および第2の反応装置の双方で連続重合させる2段重合操作によれば、高品質の重合体組成物を製造でき、第1の反応装置のみで連続重合させる1段重合操作によれば、より品質の低い重合体組成物を製造できる。かかる切り替え運転は、特許文献1～3では考慮されていない。特許文献1～3に開示されている連続重合装置を用いて、2段重合操作から1段重合操作に切り替えるには、第2の反応装置への原料モノマー等の供給を停止することが考えられる。しかし、第2の反応装置への原料モノマー等の供給を停止している間、第2の反応装置への原料モノマー等の供給ライン（補充ライン）に原料モノマーが滞留し、その場で重合して供給ラインの閉塞を招き、再び2段重合操作に切り替えようとしても、供給ラインの閉塞のため原料モノマー等を第2の反応装置に供給することができない。また、2段重合操作から1段重合操作に切り替えるのに、第2の反応装置への原料モノマー等の供給を停止せずに、原料モノマーに加えて重合禁止剤を第2の反応装置に供給することも考えられる。しかしながら、この場合、第1の反応装置から第2の反応装置に供給された組成物（中間組成物）に多量の重合禁止剤が添加され、第2の反応装置から抜き出される重合体組成物から最終的に得られる樹脂組成物が着色してしまうという問題が生じ得る。本発明者らは、新規な連続重合装置であって、品質の異なる重合体組成物を切り替え運転により製造するのに適した装置を独自に鋭意研究し、本発明を完成するに至った。

**【0008】**

本発明は、以下の[1]～[28]を提供するものである。

[1] 少なくとも第1および第2の反応装置を含んで成り、

各反応装置は、供給口と、抜き出し口とを有し、

第1の反応装置の供給口は、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源に接続され、

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

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

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

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

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

[3] インジェクションバルブの全閉状態におけるボディの内部容積が、全開状態におけるボディの内部容積の1～30%である、前記[1]または[2]に記載の連続重合装置。

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

[5] 第1および第2の反応装置が槽型反応装置であり、各反応装置の抜き出し口は、各反応装置の頂部に位置する、前記[1]～[4]のいずれかに記載の連続重合装置。

[6] 第1および第2の反応装置が完全混合型の反応装置である、前記[1]～[5]

10

20

30

40

50

のいずれかに記載の連続重合装置。

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

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

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

[ 10 ] 第2の反応装置に設けられる別の供給口が、新たな重合開始剤の供給源に接続される、前記[ 1 ]～[ 9 ]のいずれかに記載の連続重合装置。

[ 11 ] 第1および第2の反応装置は、いずれも、連続塊状重合を実施するために用いられる、前記[ 1 ]～[ 10 ]のいずれかに記載の連続重合装置。 10

[ 12 ] 前記[ 1 ]～[ 11 ]のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第1の反応装置に、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源から、原料モノマーおよび重合開始剤を第1の反応装置の供給口より連続的に供給し、第1の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第1の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第1の重合工程と、

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

前記第2の反応装置に、前記第1の反応装置の抜き出し口から抜き出された中間組成物と補充ラインからインジェクションバルブを介して供給された流体との混合物を、第2の反応装置の供給口より連続的に供給し、第2の反応装置において更に連続重合に付し、これにより得られる重合体組成物を第2の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す第2の重合工程と 20

を含んで成る、重合体組成物の製造方法。

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

[ 14 ] 前記中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通って第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも該中間組成物を接続ラインの冷却手段によって連続的に冷却する中間冷却工程を更に含んで成る、前記[ 12 ]または[ 13 ]に記載の重合体組成物の製造方法。 30

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

[ 16 ] 前記[ 1 ]～[ 11 ]のいずれかに記載の連続重合装置を用いて、

前記第1の反応装置に、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源から、原料モノマーおよび重合開始剤を第1の反応装置の供給口より連続的に供給し、第1の反応装置において連続重合に付し、これにより得られる中間組成物を第1の反応装置の抜き出し口より連続的に抜き出す重合工程と、

該中間組成物が第1の反応装置の抜き出し口から接続ラインを通って第2の反応装置の供給口に至るまでの間に、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ラインからインジェクションバルブを介して中間組成物に供給する原料モノマー供給工程と、 40

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

を含んで成る、重合体組成物の製造方法。

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

[ 18 ] 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、前記[ 16 ] 50

または [ 17 ] に記載の重合体組成物の製造方法。

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

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

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

インジェクションバルブの全閉状態において、ボディの内壁面とプラグの表面との間に隙間が形成される、インジェクションバルブ。 10

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

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

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

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

[ 26 ] 少なくとも原料モノマーを含む流体が、重合禁止剤を更に含む、前記 [ 24 ] に記載のインジェクションバルブ。 20

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

[ 28 ] 前記 [ 27 ] に記載の重合装置を用いる重合体組成物の製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明によれば、新規な連続重合装置が提供される。より詳細には、本発明の連続重合装置は、2段重合操作と1段重合操作とで切り替えて運転するのに適し、これにより、品質の異なる重合体組成物を、補充ラインの閉塞や重合体組成物から得られる樹脂組成物の着色を効果的に防止しつつ製造することができる。また、本発明によれば、そのような連続重合装置を用いて実施でき、かつ品質の異なる重合体組成物を製造できる重合体組成物の製造方法も提供される。更に、本発明によれば、そのような連続重合装置に利用可能な(但し、かかる用途に限定されない)インジェクションバルブもまた提供される。 30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】本発明の1つの実施形態における連続重合装置を示す概略図である。

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

【図3】図1の実施形態において、接続ラインにジャケットを設けた連続重合装置の例を示す概略図である。 40

【図4】図1の実施形態において、接続ラインに冷却器を設けた連続重合装置の例を示す概略図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

本発明の連続重合装置は、少なくとも2つの反応装置を含んで成り、各反応装置において連続重合、例えば連続塊状重合および連続溶液重合のいずれかが実施され得る。本発明の連続重合装置は、全ての反応装置において連続塊状重合が実施される場合には連続塊状重合装置として理解され、全ての反応装置において連続溶液重合が実施される場合には連続溶液重合装置として理解される。しかし、これらに限定されず、本発明の連続重合装置 50

は、ある反応装置（例えば、前段の少なくとも1つの反応装置）では連続塊状重合が実施され、ある反応装置（例えば、より後段の少なくとも1つの反応装置）では連続溶液重合が実施されるものであってよい。

#### 【0012】

以下、本発明の1つの実施形態について、図1～4を参照しながら詳述する。

#### 【0013】

本実施形態の連続重合装置は、少なくとも第1の反応装置10および第2の反応装置20を含んで成る。これら反応装置10および20は、連続塊状重合および連続溶液重合などの連続重合を実施することができれば特に限定はなく、好ましくは連続塊状重合を実施するために用いられる。反応装置10および20は、例えば、槽型反応装置や管型反応装置であってよく、好ましくは（連続）槽型反応装置である。また、反応装置10および20は、完全混合型の反応装置であることが好ましい。より好ましくは、反応装置10および20は、いずれも、完全混合型の（連続）槽型反応装置であり、更に好ましくは連続塊状重合を実施するために用いられる。以下、本発明の実施形態に関し、反応装置10および20として完全混合型の（連続）槽型反応装置を用いた場合について説明するが、本発明で使用される反応装置はこれらに限定されるものではない。10

#### 【0014】

より具体的には、第1の反応装置10は、供給口11aと抜き出し口11bとを有し、好ましくは、反応装置の外壁面の温度を調節するための温度調節手段としてジャケット13と、内容物を攪拌するための攪拌機14とを更に有する。同様に、第2の反応装置20は、供給口21aと抜き出し口21bとを有し、好ましくは、反応装置の外壁面の温度を調節するための温度調節手段として反応装置の外壁面を取り囲むジャケット23と、内容物を攪拌するための攪拌機24とを更に有する。抜き出し口11bおよび21bは、本実施形態において各反応装置の頂部に位置するように設けられるが、これに限定されない。他方、供給口11aおよび21aは、本実施形態を限定するものではないが、一般的には各反応装置の下方の適切な位置に設けられ得る。更に、これら反応装置10および20は、各反応装置内の温度を検知する温度検知手段として温度センサTを各々備え得る。20

#### 【0015】

第1の反応装置10および第2の反応装置20の容積は、互いに同じであっても、異なっていてもよい。第1の反応装置10の容積と、第2の反応装置20の容積とを異ならすことにより、第1の反応装置10と第2の反応装置20とで平均滞留時間を効果的に異らせることができる。30

#### 【0016】

攪拌機14および24は、反応装置内を実質的に完全混合状態とするためのものである。これら攪拌機は、任意の適切な攪拌翼を備えていてよく、例えば、ミグ（MIG）翼、マックスブレンド翼（登録商標、住友重機械工業株式会社製）、パドル翼、ダブルヘリカルリボン翼、フルゾーン翼（登録商標、株式会社神鋼環境ソリューション製）などを備えていてよい。反応装置内での攪拌効果を増大させるためには、反応装置内にバッフルを取り付けることが望ましい。しかし、本実施形態はこれに限定されず、好ましくは反応装置内を実質的に完全混合状態とし得る限り、攪拌機14および24に代えて任意の適切な構成を有し得る。40

#### 【0017】

反応装置10および20は、通常、攪拌効率が高いほど好ましいものの、攪拌操作によって反応装置に余分な熱量を加えないという観点からは、攪拌動力は必要以上に大きくないうがよい。攪拌動力は特に限定されるものではないが、好ましくは、0.5～30kW/m<sup>3</sup>であり、より好ましくは0.5～20kW/m<sup>3</sup>であり、更により好ましくは、1～15kW/m<sup>3</sup>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、原料モノマータンク（原料モ50

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

#### 【0019】

接続ライン 15a は、第 1 の反応装置 10 の抜き出し口 11b から第 2 の反応装置 20 の供給口 21aまでの間に位置する合流部にて、補充ライン 15b とインジェクションバルブ 50 を介して合流している。本実施形態において、補充ライン 15b は、2段重合用原料モノマータンク(新たな原料モノマーおよび重合開始剤の供給源) 17a にポンプ 19a を介して接続されており、かつ、1段重合用原料モノマータンク(新たな原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源) 17b にポンプ 19b を介して接続されている。補充ライン 15b に、2段重合用原料モノマータンク 17a および 1段重合用原料モノマータンク 17b のいずれから少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するかは、補充ライン 15b よりもポンプ側に挿入されたバルブ V によって制御可能であり、これにより、補充ライン 15b が、原料モノマーおよび重合開始剤の供給源と、原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源とに、切り替え可能に接続される。本実施形態において、2段重合用原料モノマータンク 17a は、原料モノマーに加えて重合開始剤を含んでいることから、新たな重合開始剤の供給源として理解され得るが、新たな重合開始剤の供給源の数および重合開始剤の態様(例えば混合物の場合にはその組成)などは、新たな重合開始剤を第 2 の反応装置 20 に適切に供給し得る限り、特に限定されない。第 2 の反応装置 20 の供給口 21a が、図 1 に実線で示すように、2段重合用原料モノマータンク 17a にポンプ 19a を介して、インジェクションバルブ 50 により接続ライン 15a を通じて接続されていてよく、更に、第 2 の反応装置 20 に別の供給口 21c が設けられ、この供給口 21c が、例えば図 1 に点線で示すように、重合開始剤タンク 17a にポンプ 19a を介して接続されていてもよい。しかしながら、本発明はかかる実施形態に限定されず、少なくとも原料モノマーを含む流体を補充ライン 15b からインジェクションバルブ 50 より接続ライン 15a に供給することができればよい。例えば、2段重合用原料モノマータンク 17a および 1段重合用原料モノマータンク 17b これらに付随するポンプ 19a および 19b に代えて、原料モノマーを含み、かつ、重合開始剤および重合禁止剤のいずれも含まない(共通の)原料モノマータンクとこれに付随するポンプとを用いてもよい。

#### 【0020】

インジェクションバルブ 50 は、図 2(a) および (b) に示すように、プラグ 51 と、プラグ 51 を収容する空間を有するボディ 52 と、プラグ 51 をその空間内で支持および操作するシャフト 53 とを備える。シャフト 53 は駆動部(図示せず)に接続され、プラグ 51 をボディ 52 内で支持しながら操作(図示する態様では上下動)可能なようになっている。ボディ 52 には、導入口 54 と流出口 55 とが形成されている。導入口 54 は、補充ライン 15b と連通しており、少なくとも原料モノマーを含む流体が補充ライン 15b からボディ 52 内に導入可能なようになっている。他方、流出口 55 は、接続ライン 15a と連通しており、ボディ 52 に導入された少なくとも原料モノマーを含む流体を接続ライン 15a へ供給し得るようになっている。ボディ 52 は、例えば図示するようにテ

ーパ部を有し、シャフト 5 3 を通じてプラグ 5 1 を操作することによって、プラグ 5 1 がボディ 5 2 の流出口 5 5 近傍において（後述するように隙間 C を残して）嵌合可能になっている。ボディ 5 2 とシャフト 5 3との間はシール部 5 6 でシールされ得る。図 2 ( a ) に示すように、プラグ 5 1 の先端が接続ライン 1 5 a の内壁面と実質的に面一になると、インジェクションバルブ 5 0 は全閉状態にあるものとする。図 2 ( b ) に示すように、プラグ 5 1 の先端が流出口 5 5 から最大限離れた位置にあるとき、インジェクションバルブ 5 0 は全開状態にあるものとする。インジェクションバルブ 5 0 は、図 2 ( a ) に示す全閉状態において、ボディ 5 2 の内壁面とプラグ 5 1 の表面との間に隙間 C を有し、この隙間 C を通じて少なくとも原料モノマーを含む流体が補充ライン 1 5 b から接続ライン 1 5 a へと流れ得るようになっている。ボディ 5 2 の内部容積、換言すれば、ボディ 5 2 の流体で満たされ得る内部空間 5 7 の体積は、図 2 ( a ) に示す全閉状態と図 2 ( b ) に示す全開状態との間で変化する。全閉状態におけるボディ 5 2 の内部容積は、全開状態におけるボディ 5 2 の内部容積の、例えば 1 ~ 3 0 % であってよく、好ましくは 1 ~ 2 0 % である。全閉状態におけるボディ 5 2 の内部容積を、全開状態における内部容積の 1 % 以上とすることにより、少なくとも原料モノマーを含む流体が滞留して（特に、この流体が重合開始剤を含む場合に）隙間 C を閉塞するのを防止することができ、3 0 % 以下とすることにより、（この流体が重合禁止剤を含む場合であっても）最終的に得られる樹脂組成物が着色するのを効果的に防止することができる。  
10

#### 【 0 0 2 1 】

ポンプ 5 、 7 、 1 9 a 、 1 9 b は、特に限定されるものではないが、各タンク 1 、 3 、 1 7 a 、 1 7 b からの流量を一定量に設定可能なポンプであることが好ましい。具体的には、好ましくは多連式往復動ポンプが挙げられ、より好ましくは 2 連式無脈動定量ポンプ、3 連式無脈動定量ポンプなどの無脈動定量ポンプが挙げられる。これにより、第 1 の反応装置 1 0 への原料モノマーおよび重合開始剤の供給量（または供給流量、以下も同様）、および第 2 の反応装置 2 0 への少なくとも原料モノマーを含む流体（本実施形態では、原料モノマーおよび重合開始剤の混合物、または原料モノマーおよび重合禁止剤の混合物）の追加の供給量を制御することができる。  
20

#### 【 0 0 2 2 】

また、第 1 の反応装置 1 0 の抜き出し口 1 1 b を第 2 の反応装置 2 0 の供給口 2 1 a に接続する接続ライン 1 5 a は、接続ライン 1 5 a を少なくとも部分的に冷却することのできる冷却手段として、接続ライン 1 5 a の外壁面の一部または全部を取り囲むジャケット 1 6 （図 3 中にハッチングにて示す）や、図 4 に示すような接続ライン 1 5 a の一部を置換した冷却器 4 0 や、冷媒を通すトレース配管などを備えていてよい（ジャケットを備える接続ラインは、二重管として理解される）。これにより、第 1 の反応装置 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、接続ライン 1 5 a の温度（より詳細には、接続ライン内の温度）をより低くすることができる。上述のように、第 1 の反応装置 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 を備えていることから、接続ライン 1 5 a のジャケット 1 6 や冷却器 4 0 （冷却手段）は、第 2 の反応装置 2 0 の供給口 2 1 a 近傍における接続ライン 1 5 a 内の温度が、この温度センサ T によって検知される第 1 の反応装置 1 0 内の温度よりも低い温度となるように制御され得る。図 4 においては、冷却器 4 0 は、接続ライン 1 5 a に任意の適切な態様で設けられ、接続ライン 1 5 a の冷却器 4 0 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 1 5 a の外壁面を取り囲むジャケット（図 4 に示さず）を併用して冷却してもよい。かかる冷却は、2 段重合操作において好ましく実施されるが、1 段重合操作において実施してもよい。  
30  
40

#### 【 0 0 2 3 】

また、本発明に必須ではないが、接続ライン 1 5 a は、接続ライン 1 5 a 内の温度分布の均一性を高め、また、接続ライン 1 5 a 内を流れる中間組成物（後述する）による接続ライン 1 5 a の閉塞を抑制できるという点で、混合手段を備えることが好ましい。混合手段は、冷却効率を高める点という点で、接続ライン 1 5 a の冷却部分に備えることが好ま  
50

しい。混合手段としては、例えば、スタティックミキサー、動的混合機などが挙げられ、なかでも、スタティックミキサーが好ましい。スタティックミキサーは、駆動部を要しないミキサーであり、接続ライン 15 a に任意の適切な態様で設けられる。例えば、図 1 および 2 においては、接続ライン 15 a の内部の適切な位置にスタティックミキサーが挿入されていてもよいし、接続ライン 15 a の一部または全部を、ラインを形成するスタティックミキサーで置換してもよい。図 4 においては、接続ライン 15 a の冷却器 40 以外のライン部分の内部の適切な位置にスタティックミキサーが挿入されていてもよいし、接続ライン 15 a の冷却器 40 以外のライン部分の一部または全部を、ラインを形成するスタティックミキサーで置換してもよい。スタティックミキサーとしては、例えば、スルーザー・ケムテック社 (Sulzer Chemtech Ltd) 製の「スルーザーミキサー」等が挙げられ、  
10 例えば S M X 型、S M I 型、S M V 型、S M F 型、S M X L 型等のスルーザーミキサーが使用され得る。

#### 【 0 0 2 4 】

また、図 4 の実施態様においては、冷却器 40 として、冷却手段と混合手段を兼ね備える冷却器 40 を設けてもよい。冷却手段と混合手段を兼ね備える冷却器 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ー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 S M R 型スルーザーミキサーが好ましく使用される。冷却器 40 として、スタティックミキサー内蔵型熱交換器を使用する場合は、接続ライン 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。  
20

#### 【 0 0 2 5 】

図 1 を参照して上述した各部材は適宜、後述する制御手段（図示せず）に接続されて、その動作が制御手段により制御可能であるように全体的に構成されることが好ましい。これにより、ジャケット（温度調節手段）13 および 23 に対して設定される反応装置の外壁面の温度と、温度センサ（温度検知手段）T によって検知される反応装置内の温度とが、第 1 の反応装置 10 および第 2 の反応装置 20 のそれぞれについて一致するように（換言すれば、第 1 の反応装置 10 および第 2 の反応装置 20 のそれぞれにおいて断熱状態を実現するために）、原料モノマーおよび重合開始剤の第 1 の反応装置 10 への供給量をポンプ 5 および 7 の動作を調整すること、あるいはジャケット 13 および 23 に対して設定される反応装置の外壁面の温度を調節することができ、更に、少なくとも原料モノマーを含む流体（本実施形態では、原料モノマーおよび重合開始剤の混合物、または原料モノマーおよび重合禁止剤の混合物）の第 2 の反応装置 20 への追加の供給量をポンプ 19 a および 19 b の動作を調整することができる。また、2 段重合操作で運転する場合、好ましくは、第 2 の反応装置 20 にて所望の重合率を達成しつつ、第 2 の反応装置 20 における重合温度が高くなり過ぎないように、接続ライン 15 a 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 15 a の外壁面の温度を調整することにより、第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a 近傍における接続ライン 15 a 内の温度が、温度センサ（温度検知手段）T によって検知される第 1 の反応装置 10 内の温度よりも低い温度となるよう<sup>30</sup>にでき、図 4 においては、接続ライン 15 a の一部を置換した冷却器 40 の設定温度を調整することにより、第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a 近傍における接続ライン 15 a 内の温度が、温度センサ（温度検知手段）T によって検知される第 1 の反応装置 10 内の温度よりも低い温度となるよう<sup>40</sup>にできる。接続ライン 15 a 内の温度は、第 2 の反応装置 20 の供給口 21 a 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 15 a 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<sup>50</sup>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 11 b から抜き出される中間組成物（後述する）の重合反応が接続ライン 15 a 内では進行しない、すなわち、接続ライン 15 a 内で重合反応熱が発生しない場

合があるので、そのような場合には、第1の反応装置10の抜き出し口11b近傍における接続ライン15a内の温度は、温度センサ(温度検知手段)Tによって検知される第1の反応装置10内の温度と実質的に同じ温度と考えてよい。また、そのような場合において、好ましくは、接続ライン15aを覆うジャケット16の温度または接続ライン15aの一部を置換した冷却器40の温度を第1の反応装置10内の温度よりも低い温度に設定することにより、第2の反応装置20の供給口21a近傍における接続ライン15a内の温度は、第1の反応装置10内の温度よりも低い温度になると考えられる。なお、図4において、接続ライン15a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15a内の温度を調整してもよい。

10

#### 【0026】

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。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。本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15a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。

20

#### 【0027】

反応装置10および20内の重合反応(反応装置20内の重合反応については、2段重合操作で運転する場合、以下も同様)は、生成する重合体(ポリマー)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、予め設定された一定温度に制御される。

30

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、19a、19b)、開始剤供給手段(ポンプ7、19a)や停止剤供給手段(ポンプ19b)による供給流量の制御の要否を判断するためのデータとなる。また、上記温度調節手段(ジャケット13および23)の設定温度は、上記熱媒の温度または圧力を制御することにより、調節可能である。

#### 【0028】

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

制御部のROMは、ポンプ5、7、19a、19bなどを制御するプログラムを格納するための装置であって、制御部のRAMは、上記プログラムを実行するために、温度センサTで検知された反応装置10および20内の温度データや、ジャケット13および23の設定温度のデータ、および存在する場合には接続ライン15aのジャケット16または冷却器40の設定温度のデータを一時的に格納する装置である。

40

#### 【0029】

制御部のCPUは、上記RAMに格納された、反応装置10および20内の温度データや、ジャケット13および23の設定温度のデータに基づいて、上記ROMに格納されたプログラムを実行して、反応装置10および20内への原料モノマー、重合開始剤および/または重合禁止剤の供給流量を、モノマー供給手段(ポンプ5、19a、19b)、開始剤供給手段(ポンプ7、19a)および/または停止剤供給手段(ポンプ19b)によ

50

つて制御させる。また、接続ライン 15a に冷却手段として備えられ得るジャケット 16 または冷却器 40 については、制御部の C P U は、上記 R A M に格納された、反応装置 10 および 20 内の温度データや、接続ライン 15a のジャケット 16 または冷却器 40 の設定温度のデータ、ならびに、実際に測定される場合には第 2 の反応装置 20 の供給口 21a 近傍およびその他の箇所における接続ライン 15a 内の温度に基づいて、上記 R O M に格納されたプログラム（上記プログラムの一部であっても、上記プログラムと別のプログラムであってもよい）を実行して、接続ライン 15a のジャケット 16 または冷却器 40 の設定温度を調節し得る。

#### 【 0 0 3 0 】

制御手段（制御部）による制御の一例を、以下に示す。

10

2段重合操作においては、補充ライン 15b とポンプ 19bとの間のバルブ V を閉じ、補充ライン 15b とポンプ 19a との間のバルブ V を開けて、インジェクションバルブ 50 を全開状態に制御する。1段重合操作においては、補充ライン 15b とポンプ 19a との間のバルブ V を閉じ、補充ライン 15b とポンプ 19b との間のバルブ V を開けて、インジェクションバルブ 50 を全閉状態に制御する。

#### 【 0 0 3 1 】

2段重合操作および1段重合操作において、温度センサ T で検知された反応装置 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 C P U によって上記 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 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。2段重合操作において、ポンプ 19a により反応装置 20 に原料モノマーおよび重合開始剤を供給して重合を実施中、温度センサ T で検知された反応装置 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 C P U によって上記 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 20 内への原料モノマーおよび重合開始剤の供給流量を減少させるように、ポンプ 19a 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。

20

#### 【 0 0 3 2 】

一方、2段重合操作および1段重合操作において、反応装置 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 C P U によって上記 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 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。2段重合操作において、ポンプ 19a により反応装置 20 に原料モノマーおよび重合開始剤を供給して重合を実施中、反応装置 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 C P U によって上記 R O M 内のプログラムを実行することにより、例えば、反応装置 20 内への原料モノマーおよび重合開始剤の供給流量を増加させるように、ポンプ 19a 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。

30

#### 【 0 0 3 3 】

また、例えば、2段重合操作の場合、反応装置 10 および 20 での重合反応において、ポンプ 7 およびポンプ 19a を制御した結果、反応装置 10 および 20 内への総供給流量が著しく減少する場合には、ポンプ 7 およびポンプ 19a を制御して重合開始剤の供給流量を減少させることだけでなく、同時に、ポンプ 5 を制御して原料モノマーの供給流量を増大させることができ、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。

40

#### 【 0 0 3 4 】

更に、他の制御例として、以下に示す制御が挙げられる。すなわち、2段重合操作および1段重合操作において、温度センサ T で検知された反応装置 10 内の温度が、温度調節手段であるジャケット 13 の設定温度を超えるときに、ポンプ 5 を制御して原料モノマーの供給流量を増大させることにより、反応装置 10 内への重合開始剤の相対的な供給流量を減少させる。このような制御によつても、反応装置 10 内の温度を低下させることができ

50

きる。

**【0035】**

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

また、原料モノマーの供給流量や、重合開始剤の供給流量を増大または減少させる程度についても、生成する重合体（ポリマー）の種類、使用する重合開始剤の種類などに応じて、適宜設定されるものである。但し、開始剤供給手段によって反応装置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。

10

**【0036】**

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

20

**【0037】**

好ましい制御例として、以下に示す制御を行い得る。2段重合操作において、第2の反応装置20の温度センサTで検知された第2の反応装置20内の温度が、第1の反応装置10の温度センサTで検知された第1の反応装置10内の温度以上である場合、上記CPUによって上記ROM内のプログラムを実行することにより、第2の反応装置20の供給口21a近傍における接続ライン15a内の温度が、第1の反応装置10内の温度よりも低い温度、好ましくは5～80℃低い温度となるように、適宜、接続ライン15aのジャケット16または冷却器40（および冷却器40とジャケットを併用する場合にはそのジャケット）の設定温度を調節するように上記のように制御したり、反応装置10および/または反応装置20への供給流量を調整するようにポンプ5、7、19aを制御したりしてよく、これにより、第1の反応装置10内の温度と第2の反応装置20内の温度との差を小さくすることができる。また、第2の反応装置20において重合熱が発生する場合には、接続ライン15aのジャケット16または冷却器40（および冷却器40とジャケットを併用する場合にはそのジャケット）の設定温度を調節することが効果的である。

30

**【0038】**

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。

40

**【0039】**

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、スクリュー式の単軸または多軸の脱揮押出機を用い得る。

**【0040】**

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

50

## 【0041】

次に、かかる装置を用いて実施される重合体組成物の製造方法について説明する。本実施形態の重合体組成物の製造方法は、上述した連続重合装置を用いて、2段重合操作と1段重合操作とで切り替え可能に実施するものである。本実施形態では、一例として、メタクリル酸エステル系モノマーを連続重合する場合、換言すれば、メタクリル酸エステル系ポリマーを製造する場合について説明するが、本発明はこれに限定されない。

## 【0042】

## ・準備

まず、原料モノマー、重合開始剤および重合禁止剤などを準備する。

## 【0043】

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

10

メタクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば、

- ・メタクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～4であるもの）単独、または

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

20

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

共重合可能なビニル单量体としては、例えば、ラジカル重合可能な二重結合を1個有する单官能单量体や、ラジカル重合可能な二重結合を2個以上有する多官能单量体が挙げられる。具体的には、ラジカル重合可能な二重結合を1個有する单官能单量体としては、例えば、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル類（但し、上記メタクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～4であるもの）を除く）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの酸無水物；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロールなどのヒドロキシル基含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、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单量体；スチレン、-メチルスチレンなどのスチレン系单量体が挙げられる。ラジカル重合可能な二重結合を2個以上有する多官能单量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリート、ブタンジオールジメタクリ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单量体は、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

30

## 【0044】

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ノニトリル、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-

40

50

ビス - 4 - シアノバレリン酸などのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、カプリ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 - s e c - ブチルパーオキシジカーボネート、ジ - n - ブチルパーオキシジカーボネート、ビス ( 2 - エチルヘキシル ) パーオキシジカーボネート、ビス ( 4 - t - ブチルシクロヘキシル ) パーオキシジカーボネート、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - エチルヘキサノエート、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピルパーオキシイソノナエート、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピルパーオキシ - イソノナエート、t - ブチルパーオキシベンゾエートなどの有機過酸化物が挙げられる。  
10

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

#### 【0045】

重合開始剤は、生成する重合体（ポリマー）や使用する原料モノマーの種類に応じて選定される。例えば、本発明を特に限定するものではないが、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（秒）とし、反応装置での平均滞留時間を（秒）として、/（-）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。/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。  
30

#### 【0046】

重合開始剤（ラジカル開始剤）の供給量は、特に限定されるものではないが、通常、原料モノマー（最終的に反応装置10に供給される原料モノマー）に対して0.001~1重量%である。2段重合用原料モノマータンク17aにおいて原料モノマーおよび重合開始剤の混合物を用いる場合には、重合開始剤を、第1の反応装置10と第2の反応装置20とに分けて供給することができる。2段重合用原料モノマータンク17aから原料モノマーと重合開始剤との混合物をポンプ19aにより第2の反応装置20に供給する場合、反応装置10および反応装置20に供給される重合開始剤の合計供給量が、最終的に反応装置10に供給される原料モノマーと反応装置20に新たに供給される原料モノマーとの合計量に対して上記範囲となるようにすればよい。  
40

#### 【0047】

重合禁止剤として、本実施形態では、例えばハイドロキノン、2 , 4 - ジメチル - 6 - tert - ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；フェノチアジン、ジフェニルアミン等のアミン類；ジブチルジチオカルバミン酸銅等の銅塩；酢酸マンガン等のマンガン塩；ニトロ化合物；ニトロソ化合物等が挙げられる。なお、  
50

使用する重合禁止剤は、製造する重合体およびその原料として使用される単量体に応じて適宜選択される。

#### 【0048】

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

10

#### 【0049】

上記原料モノマー、重合開始剤および重合禁止剤に加えて任意の適切な他の成分、例えば連鎖移動剤や、離型剤、ブタジエンおよびスチレンブタジエンゴム（SBR）などのようなゴム状重合体、熱安定剤、紫外線吸収剤を用いてよい。連鎖移動剤は、生成する重合体の分子量を調整するために用いられる。離型剤は、重合体組成物から得られる樹脂組成物の成形性を向上させるために用いられる。熱安定剤は、生成する重合体の熱分解を抑制するために用いられる。紫外線吸収剤は、生成する重合体の紫外線による劣化を抑制するために用いられる。

#### 【0050】

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

20

#### 【0051】

連鎖移動剤の供給量は、使用する連鎖移動剤の種類などによって相違することから、特に限定されるものではないが、例えば、メルカプタン類を使用する場合には、原料モノマー（最終的に反応装置10または20に供給される原料モノマー）に対して0.01～3重量%であることが好ましく、0.05～1重量%であることがより好ましい。

#### 【0052】

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

30

#### 【0053】

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

40

50

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。これらの中でも、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリドなどが好ましい。

10

## 【0054】

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。これらの中でも、ステアリルアルコールが好ましい。

## 【0055】

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、アラキシン酸、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。

20

## 【0056】

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。これらの中でも、ステアリン酸アミドやエチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

## 【0057】

30

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

## 【0058】

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

## 【0059】

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

40

## 【0060】

リン系熱安定剤としては、例えば、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2-[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサfos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fos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fosファイト、トリフェニルfosファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*er-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*er-t-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-*t*er-t-ブチ

50

ルフェニル)オクチルホスファイトが好ましい。

【0061】

有機ジスルフィド化合物としては、例えば、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ-n-プロピルジスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジ-s e c -ブチルジスルフィド、ジ-t e r t -ブチルジスルフィド、ジ-t e r t -アミルジスルフィド、ジシクロヘキシリジスルフィド、ジ-t e r t -オクチルジスルフィド、ジ-n-ドデシルジスルフィド、ジ-t e r t -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-t e r t -アルキルジスルフィドが好ましく、さらに好ましくはジ-t e r t -ドデシルジスルフィドである。

【0062】

熱安定剤の使用量は、得られる重合体組成物に含まれる重合体(ポリマー)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に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。

10

【0063】

紫外線吸収剤の種類としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、オキサ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て使用してもよい。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、オキサルアニリド系紫外線吸収剤が好ましい。

20

【0064】

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

【0065】

30

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。

【0066】

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

40

【0067】

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

【0068】

オキサルアニリド系紫外線吸収剤としては、通常、2-アルコキシ-2'-アルキルオキサルアニリド類が用いられ、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキサルアニリド等

50

が挙げられる。

【0069】

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

【0070】

原料モノマータンク1にて、上述のような原料モノマー（1種または2種以上の混合物）を（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。また、重合開始剤タンク3にて、上述のような重合開始剤を、必要に応じて原料モノマーと（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。重合開始剤タンク3には、重合開始剤を単独で貯留してもよく、原料モノマーと重合開始剤との混合物（場合により連鎖移動剤などの他の成分を更に含み得る）の形態で貯留してもよい。10  
2段重合用原料モノマータンク17aにて、上述のような原料モノマーおよび重合開始剤の混合物を（場合により連鎖移動剤などの他の成分と共に）適宜調合する。2段重合用原料モノマータンク17aは、少なくとも原料モノマーを含む流体を貯留するものであればよいが、第2の反応装置20での連続重合を促進するためには、かかる流体は、本実施形態のように原料モノマーおよび重合開始剤を含むことが好ましい。但し、2段重合用原料モノマータンク17aにポンプ19aを介して供給口21cが接続される場合には、本実施形態のように、原料モノマーと重合開始剤との混合物の形態で貯留すると、重合開始剤が原料モノマーの一部と予め混合されているので、（例えば重合開始剤を単独で反応装置20に供給した場合のように）反応装置20において局所的に重合反応が進行するおそれが解消され得る。20

【0071】

（2段重合操作）

・第1の重合工程

原料モノマーおよび重合開始剤の供給源である原料モノマータンク1および重合開始剤タンク3から、原料モノマーおよび重合開始剤を第1の反応装置10に供給口11a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、第1の反応装置10に供給口11aより連続的に供給する。30  
また、重合開始剤タンク3から重合開始剤をポンプ7により、図1に点線で示すように、第1の反応装置10に供給口11cより供給してもよい。

【0072】

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

【0073】

第1の反応装置10へと供給される原料モノマーおよび重合開始剤の温度は、特に限定されるものではないが、反応装置内の熱バランスを崩して、重合温度を変動させる要因となるものであることから、適宜、加熱／冷却器（図示せず）によって反応装置10に供給される前に温度調節することが好ましい。40

【0074】

以上のようにして第1の反応装置10に供給された原料モノマーおよび重合開始剤は、連続重合に、本実施形態においては連続塊状重合（換言すれば、溶媒なしでの重合）に付される。この第1の重合工程は、重合反応を途中まで進行させるものであればよく、第1の反応装置10の抜き出しが11bより中間組成物が連続的に抜き出される。

【0075】

第1の重合工程において、連続重合は、反応装置が反応混合物で満たされて実質的に気

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

#### 【0076】

満液状態は、第1の反応装置10の抜き出し口11bを本実施形態のよう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、メタクリル酸エチル系モノマーを連続重合するのに特に適する。10

#### 【0077】

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すことができる。

#### 【0078】

断熱状態は、第1の反応装置10の内部の温度と、その外壁面との温度をほぼ等しくすることによって実現できる。具体的には、上述の制御手段（図示せず）を用いて、ジャケット（温度調節手段）13に対して設定される第1の反応装置10の外壁面の温度と、温度センサ（温度検知手段）Tによって検知される第1の反応装置10内の温度とが一致するように、原料モノマーおよび重合開始剤の第1の反応装置10への供給量をポンプ5および7の動作を調整することによって実現できる。なお、反応装置の外壁面の温度を、反応装置内の温度に比べて高く設定しすぎると、反応装置内に余分な熱が加わることから、好ましくない。反応装置内と反応装置外壁面との温度差は小さいほど好ましく、具体的には±5程度の幅で調整することが好ましい。20

#### 【0079】

第1の反応装置10内で発生する重合熱や搅拌熱は、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。30

#### 【0080】

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

#### 【0081】

第1の重合工程における連続重合の圧力は、第1の反応装置10内の圧力として理解される。この圧力は、反応装置内で原料モノマーの気体が発生しないように、反応装置内の温度における原料モノマーの蒸気圧以上の圧力とされ、通常、ゲージ圧で1.0～2.0 MPa程度である。40

#### 【0082】

第1の重合工程における連続重合に付される時間は、第1の反応装置10の平均滞留時間として理解される。第1の反応装置10における平均滞留時間は、中間組成物における重合体の生産効率などに応じて設定され得るものであって、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50

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。

#### 【0083】

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

#### 【0084】

中間組成物における重合率は、本実施形態を限定するものではないが、例えば5～80重量%である。なお、中間組成物における重合率は、概ね、中間組成物中の重合体（ポリマー）含有率に相当する。10

#### 【0085】

##### ・原料モノマー供給工程

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

#### 【0086】

同時に、少なくとも原料モノマーを含む流体の供給源である2段重合用原料モノマータンク17aから、少なくとも原料モノマーを含む流体を接続ライン15aに連続的に供給する。具体的には、2段重合用原料モノマータンク17aから少なくとも原料モノマー（本実施形態においては原料モノマーおよび重合開始剤）を含む流体をポンプ19aにより、補充ライン15bおよびインジェクションバルブ50を通じて、接続ライン15aに連続的に供給し、これにより、中間組成物に新たな原料モノマー（および本実施形態においては新たな重合開始剤）が添加される。このとき、インジェクションバルブ50は、図2（b）を参照して上述した全開状態とされている。2段重合用原料モノマータンク17aから接続ライン15aへと供給される少なくとも原料モノマーを含む流体の温度は、特に限定されるものではないが、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）によって接続ライン15aに供給される前に温度調節することが好ましい。20

#### 【0087】

中間組成物への少なくとも原料モノマーを含む流体の供給において、原料モノマーと重合開始剤との混合物を重合開始剤タンク3および2段重合用原料モノマータンク17a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<sub>1</sub>（kg/h）と、重合開始剤タンク17a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<sub>2</sub>（kg/h）について、比A：（B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub>）が、80：20～98：2の範囲となり、かつ比B<sub>1</sub>：B<sub>2</sub>が、10：90～90：10の範囲となるように調整することが好ましい。30

#### 【0088】

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

#### 【0089】

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

却器 4 0 によって連続的に冷却され得る。

#### 【 0 0 9 0 】

また、本発明に必須ではないが、接続ライン 1 5 a 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 1 5 a 内を流れる中間組成物（または中間組成物と少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物）が均一に混合され、温度分布が均一となり易く、また、中間組成物（または上記混合物）による接続ライン 1 5 a の閉塞を抑制することができる。接続ライン 1 5 a に混合手段を設ける場合には、接続ライン 1 5 a にスタティックミキサーや動的混合機を設けてもよいし、接続ライン 1 5 a に混合手段と冷却手段を兼ね備える冷却器 4 0 を設けてもよい。

#### 【 0 0 9 1 】

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

10

#### 【 0 0 9 2 】

- ・ 第 2 の重合工程

第 2 の重合工程は、第 1 の重合工程の後に直列的に実施されるものである。

上述のようにして、第 1 の反応装置 1 0 の抜き出し口 1 1 b から抜き出された中間組成物と補充ライン 1 5 b からインジェクションバルブ 5 0 を介して供給された少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物は、接続ライン 1 5 a から第 2 の反応装置 2 0 に供給口 2 1 a より連続的に供給される。そして、この混合物は、第 2 の反応装置 2 0 にて更に連続重合に、本実施形態においては連続塊状重合に付される。この第 2 の重合工程は、重合反応を所望の重合率まで進行させるものであり、第 2 の反応装置 2 0 の抜き出し口 2 1 b より重合体組成物（または重合シロップ）が連続的に抜き出される。

20

#### 【 0 0 9 3 】

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

#### 【 0 0 9 4 】

本発明に必須ではないが、2段重合用原料モノマータンク 1 7 a からポンプ 1 9 a により供給される少なくとも原料モノマーを含む流体（好ましくは原料モノマーと重合開始剤との混合物）の一部を、第 2 の反応装置 2 0 に、別の供給口 2 1 c より供給してもよい。重合開始剤タンク 1 7 a から第 2 の反応装置 2 0 へと別の供給口 2 1 c より供給される少なくとも原料モノマーを含む流体の温度は、特に限定されるものではないが、反応装置内の熱バランスを崩して、重合温度を変動させる要因となるものであることから、適宜、加熱／冷却器（図示せず）によって反応装置 2 0 に供給される前に温度調節することが好ましい。

30

#### 【 0 0 9 5 】

また、本発明に必須ではないが、好ましくは接続ライン 1 5 a に冷却手段として備えられるジャケット 1 6 または冷却器 4 0 を用いて、第 1 の反応装置から抜き出された中間組成物、あるいはかかる中間組成物と補充ラインから供給される少なくとも原料モノマーを含む流体との混合物を第 2 の反応装置に供給する前に冷却することによって、第 2 の反応装置 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 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、上記混合物の第 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。

40

#### 【 0 0 9 6 】

50

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

#### 【0097】

満液状態は、第2の反応装置20の抜き出し口21bを本実施形態のように反応装置頂部に位置させることにより、第2の反応装置20への供給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、メタクリル酸エチル系モノマーを連続重合するのに特に適する。10

#### 【0098】

また第2の重合工程においても、連続重合は、断熱状態で実施され得る。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すことができる。

#### 【0099】

断熱状態は、第2の反応装置20の内部の温度と、その外壁面との温度をほぼ等しくすることによって実現できる。具体的には、上述の制御手段（図示せず）を用いて、ジャケット（温度調節手段）23に対して設定される第2の反応装置20の外壁面の温度と、温度センサ（温度検知手段）Tによって検知される第2の反応装置20内の温度とが一致するように、原料モノマーおよび重合開始剤の第2の反応装置20への供給量をポンプ5、7、19aの動作を調整することによって実現できる。なお、反応装置の外壁面の温度を、反応装置内の温度に比べて高く設定しすぎると、反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。20

#### 【0100】

第2の反応装置20内で発生する重合熱や攪拌熱は、通常、第2の反応装置20から重合体組成物を抜き出す際に持ち去られる。重合体組成物が持ち去る熱量は、重合体組成物の流量、比熱、重合反応の温度によって定まる。30

#### 【0101】

第2の重合工程における連続重合の温度は、第2の反応装置20内の温度として理解される。第2の重合工程は、例えば120～180の範囲以内の温度にて、好ましくは130～175の範囲以内の温度にて実施される。第2の重合工程の温度は、第1の重合工程における連続重合との温度差を10以内とすることが好ましい。第2の重合工程において、重合反応により発生する重合熱によって温度が上昇し得るが、好ましくは中間冷却を行うことによって、第2の重合工程における温度と、第1の重合工程における温度との差を小さくすることができ、この結果、第1の反応装置で低温で重合させた後に第2の反応装置で高温で重合させた場合に比較して、熱安定性および耐熱性が向上する。40

#### 【0102】

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

#### 【0103】

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つて、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50

装置20における平均滞留時間の比は、9/1～1/9であることが好ましく、より好ましくは8/2～2/8である。第2の重合工程における平均滞留時間は、第1の重合工程における平均滞留時間と同等であってよいが、それと異なることが好ましい。第2の反応装置20における平均滞留時間は、ポンプ5、7、19aを用いて第2の反応装置20への原料モノマー等の供給量(供給流量)を変更することにより調節できるが、第2の反応装置20の容積に大きく依存するので、後述するように、第1の反応装置10の容積および第2の反応装置20の容積をどのように設計するかが重要である。

#### 【0104】

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

10

#### 【0105】

重合体組成物における重合率は、本実施形態を限定するものではないが、例えば30～90重量%である。なお、重合体組成物における重合率は、概ね、重合体組成物中の重合体(ポリマー)含有率に相当する。この重合率が高いほど、重合体の生産性が高くなるものの、中間組成物～重合体組成物の粘度が高くなつて、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つてしまふ。よつて、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。

#### 【0106】

20

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

#### 【0107】

一般的に、重合温度が高いほど、得られる重合体(ポリマー)のシンジオタクティシティーが低くなり、最終的に得られる樹脂組成物の耐熱性が低くなる傾向にある。よつて、耐熱性の高い樹脂組成物を得るには、低温で重合させるほうが好ましい。しかしながら、連続重合を低温にて1段のみで実施すると、所望の重合率を達成するには長時間を要するため、長い平均滞留時間を実現するのに大きな反応装置、ひいては大きなスペースを要し、効率的でない。また、平均滞留時間が必要以上に長くなると、ダイマー、トリマーなどのオリゴマーの生成量が多くなつて、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。

30

#### 【0108】

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。

40

#### 【0109】

例えば、本実施形態では、第1の重合工程にて所定の範囲の温度(例えば120～180)で連続重合させ、その後、第2の重合工程にて第1の重合工程と同等の範囲の温度(例えば120～180)で更に連続重合させることができる。具体的には、第1の反応装置と第2の反応装置との間の接続ラインで冷却を実施し、かつ第2の反応装置に新たな重合開始剤を添加することによって、第1の重合工程の連続重合の温度と第2の重合工

50

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。

#### 【0110】

また例えば、本実施形態では、第1の重合工程にて連続重合に付される時間と、第2の重合工程にて連続重合に付される時間とを異ならせることができる。具体的には、第1の反応装置の容積と第2の反応装置の容積とが異なるように設計することにより、第1の反応装置の平均滞留時間と、第2の反応装置の平均滞留時間とを異ならせることができる。また、第2の反応装置に新たな重合開始剤を原料モノマーと共に添加することによっても、第1の反応装置の平均滞留時間と、第2の反応装置の平均滞留時間とを異ならせることができる。平均滞留時間を長くした場合、反応装置に供給する重合開始剤の量をより少なくてできるので、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。10

#### 【0111】

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

#### 【0112】

##### ・脱揮工程

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

#### 【0113】

具体的には、重合体組成物を抜き出しライン25を通じて、予熱器31に移送する。重合体組成物は、予熱器31にて、未反応の原料モノマーを主とする揮発性成分の揮発に必要な熱量の一部または全部が付与される。重合体組成物は、その後、圧力調整弁（図示せず）を介して脱揮押出機33に移送され、脱揮押出機にて揮発性成分が少なくとも部分的に除去され、残部の押出物はペレット状に成形されて、取り出しライン35から取り出される。これにより、メタクリル酸エステル系ポリマーを含む樹脂組成物がペレットの形態で製造される。30

#### 【0114】

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

#### 【0115】

また、上記の脱揮押出機にて重合体組成物を脱揮押出する際に、またはその後に、必要に応じて、高級アルコール類、高級脂肪酸エステル類等の滑剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、着色剤、帶電防止剤等を、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。40

#### 【0116】

脱揮押出機33にて除去された揮発性成分は、未反応の原料モノマーを主成分とし、原料モノマーに元々含まれる不純物、必要に応じて用いられる添加剤、重合過程で生成する揮発性副生成物、ダイマーおよびトリマーなどのオリゴマー、重合開始剤分解物などの不純物などを含んで成る。一般に、不純物の量が増えると、得られる樹脂組成物が着色するので好ましくない。そこで、脱揮押出機33にて除去された揮発性成分（未反応の原料モノマーを主成分とし、上記のような不純物などを含んで成る）をモノマー回収塔（図示せ50

す)に通し、モノマー回収塔にて蒸留や吸着等の手段によって処理し、上記揮発性成分から不純物を除去してよく、これによって、未反応の原料モノマーを高純度で回収することができ、重合用の原料モノマーとして好適に再利用できる。例えば、モノマー回収塔では、連続蒸留によりモノマー回収塔の塔頂からの留出液として未反応の原料モノマーを高純度で回収し、回収タンク37に貯留してから、原料モノマータンク1に移送してリサイクルしてもよいし、回収タンク37に貯留することなく、原料モノマータンク1に移送してリサイクルしてもよい。他方、モノマー回収塔で除去された不純物は、廃棄物として廃棄され得る。

#### 【0117】

なお、回収した原料モノマーは、回収タンク37や原料モノマータンク1にて重合反応が進行しないように、回収タンク37または原料モノマータンク1中に重合禁止剤を、例えば原料モノマーに対して2~8重量ppmの割合で存在させることが好ましく、加えて、回収タンク37や原料モノマータンク1の気相部の酸素濃度を2~8体積%に設定するとより好ましい。また、回収タンク37にて長期間に亘って保存したい場合には、例えば0~5の低温にて貯留することが望ましい。10

#### 【0118】

以上のようにして、2段重合操作により重合体組成物が製造され、適宜、ペレットの形態の樹脂組成物が得られる。2段重合操作により得られる重合体組成物(またはそれから得られる樹脂組成物)は高い品質を有し、例えば、耐熱性や熱安定性などの物性に優れる。20

#### 【0119】

##### (1段重合操作)

###### ・重合工程

1段重合操作における重合工程は、上述した2段重合操作における第1の重合工程と同様にして実施され得る。この重合工程は、重合反応を所望の程度まで進行させるものであればよく、第1の反応装置10の抜き出し口11bより中間組成物が連続的に抜き出される。中間組成物における重合率は、本実施形態を限定するものではないが、例えば5~80重量%である。

#### 【0120】

##### ・原料モノマー供給工程

上述のようにして得られた中間組成物は、第1の反応装置10の抜き出し口11bから抜き出された後、接続ライン15aを通じて第2の反応装置20に供給口21aより連続的に供給される。30

#### 【0121】

同時に、少なくとも原料モノマーを含む流体の供給源である1段重合用原料モノマータンク17bから、少なくとも原料モノマーを含む流体を接続ライン15aに連続的に供給する。具体的には、1段重合用原料モノマータンク17bから少なくとも原料モノマー(本実施形態においては原料モノマーおよび重合禁止剤)を含む流体をポンプ19bにより、補充ライン15bおよびインジェクションバルブ50を通じて、接続ライン15aに連続的に供給し、これにより、中間組成物に新たな原料モノマー(および本実施形態においては重合禁止剤)が添加される。このとき、インジェクションバルブ50は、図2(a)を参照して上述した全閉状態とされているが、隙間Cにより、少なくとも原料モノマーを含む流体が接続ライン15aに供給される。1段重合用原料モノマータンク17bから接続ライン15aへと供給される少なくとも原料モノマーを含む流体の温度は、特に限定されるものではないが、重合温度を変動させる要因となるものであることから、適宜、加熱/冷却器(図示せず)によって接続ライン15aに供給される前に温度調節することが好ましい。40

#### 【0122】

中間組成物への少なくとも原料モノマーを含む流体の供給において、原料モノマーと重合開始剤との混合物を重合開始剤タンク3に調合し、原料モノマーと重合禁止剤との混合50

物を1段重合用原料モノマータンク17a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<sub>1</sub>' (kg/h)と、重合開始剤タンク17bからの原料モノマーと重合禁止剤との混合物(重合禁止剤の含有割合が0.0002~0.2重量%であるもの。)の供給流量B<sub>2</sub>' (kg/h)について、比A':(B<sub>1</sub>' + B<sub>2</sub>')が、70:30~95:5の範囲となり、かつ比B<sub>1</sub>:B<sub>2</sub>が、30:70~95:5の範囲となるように調整することが好ましい。

#### 【0123】

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

#### 【0124】

このように、少なくとも原料モノマーを含む流体が、補充ライン15bからインジェクションバルブ50を介して中間組成物に供給されることにより、第2の反応装置20への補充ライン15bにモノマーが滞留し、その場で重合して補充ライン15bを閉塞させることを防止できる。更に、本実施形態のように、少なくとも原料モノマーを含む流体が重合禁止剤を含んでいることにより、補充ライン15bおよび接続ライン15aの合流部より下流側の部分において、場合により接続ライン15a中で進行し得る重合を速やかに停止させることができる。加えて、全閉状態におけるボディ52の内部容積が、全開状態におけるボディ52の内部容積の1~30%であるので、少なくとも原料モノマーを含む流体が重合禁止剤を含んでいても、接続ライン15aに供給される少なくとも原料モノマーを含む流体、ひいてはそれに含まれる重合禁止剤の供給流量はわずかであり、重合体組成物から最終的に得られる樹脂組成物において、重合禁止剤に起因する着色を効果的に低減できる。

#### 【0125】

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

#### 【0126】

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

#### 【0127】

##### ・通過工程

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

#### 【0128】

第2の反応装置20は、接続ライン15aからの混合物を通過させ得る限り、任意の適切な方法で使用される。第2の反応装置20は、断熱状態とされていても、されていないてもよい。通過工程における混合物の温度は、第2の反応装置20内の温度として理解さ

10

20

30

40

50

れ、特に限定されないが、例えば 120 ~ 180 の範囲以内の温度であり得る。通過工程における圧力は、第 2 の反応装置 20 内の圧力として理解され、特に限定されないが、通常、ゲージ圧で 1.0 ~ 2.0 MPa 程度であり、重合工程における圧力と同等であつてよい。通過工程に要する時間は、第 2 の反応装置 20 の平均滞留時間として理解され、特に限定されず、使用する連続重合装置およびその操作条件に応じて任意であり得るが、例えば 15 分 ~ 6 時間である。

#### 【0129】

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

10

#### 【0130】

重合体組成物における重合率は、中間組成物における重合率と同程度であり得、本実施形態を限定するものではないが、例えば 5 ~ 80 重量 % である。

#### 【0131】

##### ・脱揮工程

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

#### 【0132】

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

20

30

#### 【0133】

なお、本実施形態においては、第 1 の反応装置および第 2 の反応装置のいずれもが連続塊状重合を実施するために使用可能な連続塊状重合装置について説明した。しかし、本発明の連続重合装置はこれに限定されず、第 1 の反応装置および第 2 の反応装置の一方または双方が、連続溶液重合を実施するために使用可能なものであつてよい。かかる態様においては、溶液重合のために溶媒が使用されることから、連続重合装置は、図 1 ~ 4 を参照して上述した連続重合装置と同様の構成に加えて、溶液重合を実施する所定の反応装置へ溶媒を供給するために、溶媒タンクならびにこれに付随する供給ラインおよびポンプ（供給手段）を更に備える。これら溶媒タンクならびにこれに付随する供給ラインおよびポンプ（供給手段）としては、特に限定されるものではなく、従来用いられているものと同様のものを使用することができる。溶媒は、溶液重合を実施する所定の反応装置へ、原料モノマーおよび / または重合開始剤と混合した上で供給してよく、あるいは、溶液重合を実施する所定の反応装置へ直接供給してよい。上記所定の反応装置において、重合工程は、重合反応に溶媒が使用されること以外は、図 1 ~ 4 を参照して上述した重合工程と同様に実施される。溶媒としては、溶液重合反応の原料モノマーなどに応じて適宜設定されるものであつて、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、デカノン、シクロヘキサン、デカリン、酢酸ブチル、酢酸ペンチルなどが挙げられる。溶液重合を実施する所定の反応装置への原料モノマーの供給流量 C (kg/h) と、該所定の反応

40

50

装置への溶媒の供給流量 D ( kg / h )との比 C : Dは、これに限定されるものではないが、例えば 70 : 30 ~ 95 : 5 であり、好ましくは 80 : 20 ~ 90 : 10 である。

#### 【 0 1 3 4 】

以上、本発明の実施形態を通じて、本発明の連続重合装置および重合体組成物の製造方法について詳述した。本発明によれば、新規な連続重合装置が提供される。かかる連続重合装置を 2 段重合操作により用いれば、少なくとも第 1 の反応装置および第 2 の反応装置を用いて重合を少なくとも 2 段で直列的に実施できるので、第 1 の重合工程と第 2 の重合工程とで重合反応条件、具体的には温度、時間（平均滞留時間）および重合開始剤（原料モノマーに対する重合開始剤の割合）の量などを個別に設定することができる。第 2 の反応装置における所望の重合温度および重合率に応じて、好ましくは接続ラインの冷却手段を制御して、第 2 の反応装置の供給口近傍における接続ライン内の温度が、第 1 の反応装置の温度検知手段によって検知される第 1 の反応装置内の温度よりも低い温度となるようにすることにより、最終的に得られる樹脂組成物に含まれる重合体のシンジオタクティシティーを制御でき、高い耐熱性および熱安定性を有する樹脂組成物を得るのに適した重合体組成物をより効率的に製造することができる。また、かかる連続重合装置を 1 段重合操作に切り替えて用いることもでき、これにより、2 段重合操作によって得られる重合体組成物と品質の異なる重合体組成物を得ることができる。10

#### 【 0 1 3 5 】

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。20

#### 【 0 1 3 6 】

また、本発明の別の要旨によれば、図 2 を参照して上述したインジェクションバルブ 50 そのものが提供される。本発明のインジェクションバルブは、上記の実施形態においては、連続重合装置の第 1 の反応装置 10 と第 2 の反応装置 20 との間を接続する接続ライン 15 a に設けて用いたが、これに限定されず、重合装置の任意の適切な位置に設けることができる。図 1、3 ~ 4 を参照して、インジェクションバルブ 50 は、第 1 の反応装置 10 および第 2 の反応装置 20 の少なくとも一方に関与するバルブとして使用可能であり、例えば、供給口 11 a および / または 21 a に設けてもよく、存在する場合には別の供給口 11 c および / または 21 c に設けてもよい。本発明のインジェクションバルブは、重合を実施するための反応装置、好ましくは連続重合を実施するための反応装置に直接または間接に少なくとも原料モノマーを含む流体を供給するために使用可能である。しかし、本発明のインジェクションバルブの用途は、かかる用途に限定されず、インジェクションバルブが適用され得る種々の用途に幅広く利用可能である。30

#### 【 0 1 3 7 】

本発明の製造方法により得られる重合体組成物は、成形体の材料として好適に利用され得、これによって得られた成形体は、高い耐熱性および熱安定性を有するという利点がある。例えば、本発明の製造方法により得られる重合体組成物（より詳細には、脱揮後の樹脂組成物）を、単独で、または任意の適切な他の成分と共に、射出成形、押出成形等の任意の成形方法で成形して、成形体を得ることができる。本発明の製造方法により得られる重合体組成物は、射出成形により成形体を得る場合に好ましく利用され、とりわけ、2 段重合操作によって得られる重合体組成物は、シルバーストリークスの発生を抑制し、良好な成形性で成形体を得ることができる。特に、メタクリル酸エステル系ポリマーを含む樹脂組成物は、優れた透明性を有しているため、これを射出成形して得られる成形体は、透明性が高く、かつ、シルバーストリークスの発生が抑制され、良好な成形性を有するため、各種液晶ディスプレイのバックライトユニットの部材などに使用される導光板や、テールランプカバー、ヘッドラムカバー、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。40

#### 【 0 1 3 8 】

射出成形は、少なくとも本発明の製造方法により得られる重合体組成物を溶融状態で所定の厚みの型に充填（射出）し、次いで冷却後、成形された成形体を脱型することにより実施できる。具体的には、例えば、本発明の製造方法により得られる重合体組成物（より詳細には、脱揮後の樹脂組成物）を単独で、または任意の適切な他の成分と共に、ホッパーから成形機に投入し、スクリューを回転させながら後退させて、成形機のシリンダー内に樹脂組成物を計量し、シリンダー内で該樹脂組成物を溶融させ、溶融した樹脂組成物を圧力をかけながら型（例えば金型）内に充填し、型が充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。

## 【0139】

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

## 【産業上の利用可能性】

## 【0140】

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】

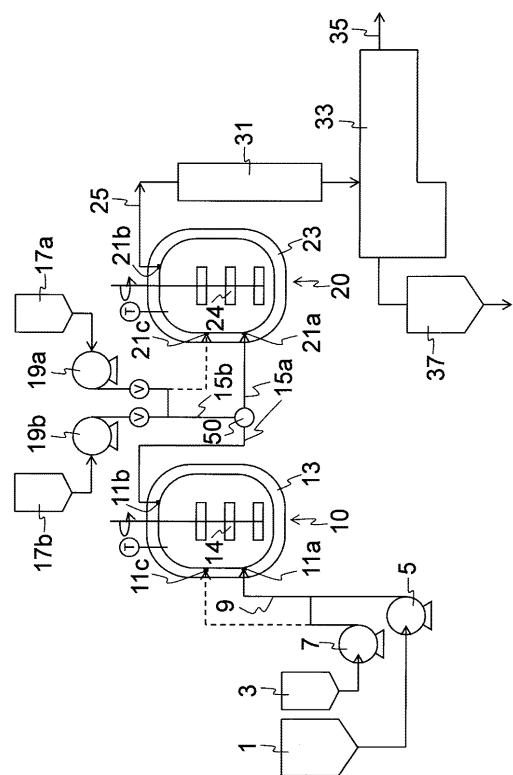
## 【0141】

- |           |                                       |    |
|-----------|---------------------------------------|----|
| 1         | 原料モノマータンク（原料モノマーの供給源）                 | 20 |
| 3         | 重合開始剤タンク（重合開始剤および場合により原料モノマーの供給源）     |    |
| 5         | ポンプ                                   |    |
| 7         | ポンプ                                   |    |
| 9         | 原料供給ライン                               |    |
| 10        | 第1の反応装置                               |    |
| 11 a      | 供給口                                   |    |
| 11 b      | 抜き出し口                                 |    |
| 11 c      | 別の供給口                                 |    |
| 13        | ジャケット（温度調節手段）                         | 30 |
| 14        | 攪拌機                                   |    |
| 15 a      | 接続ライン                                 |    |
| 15 b      | 補充ライン                                 |    |
| 16        | ジャケット（冷却手段）                           |    |
| 17 a      | 2段重合用原料モノマータンク（新たな原料モノマーおよび重合開始剤の供給源） |    |
| 17 b      | 1段重合用原料モノマータンク（新たな原料モノマーおよび重合禁止剤の供給源） |    |
| 19 a、19 b | ポンプ                                   |    |
| 20        | 第2の反応装置                               | 40 |
| 21 a      | 供給口                                   |    |
| 21 b      | 抜き出し口                                 |    |
| 21 c      | 別の供給口                                 |    |
| 23        | ジャケット（温度調節手段）                         |    |
| 24        | 攪拌機                                   |    |
| 25        | 抜き出しライン                               |    |
| 31        | 予熱器                                   |    |
| 33        | 脱揮押出機                                 |    |
| 35        | 取り出しライン                               |    |
| 37        | 回収タンク                                 | 50 |

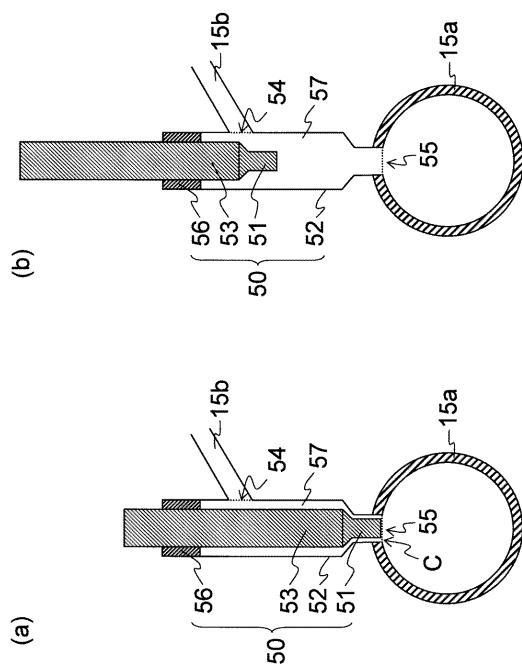
- 4 0 冷却器（冷却手段）  
 5 0 インジェクションバルブ  
 5 1 プラグ  
 5 2 ボディ  
 5 3 シャフト  
 5 4 導入口  
 5 5 流出口  
 5 6 シール部  
 5 7 内部空間  
 T 温度センサ（温度検知手段）  
 V バルブ  
 C 隙間

10

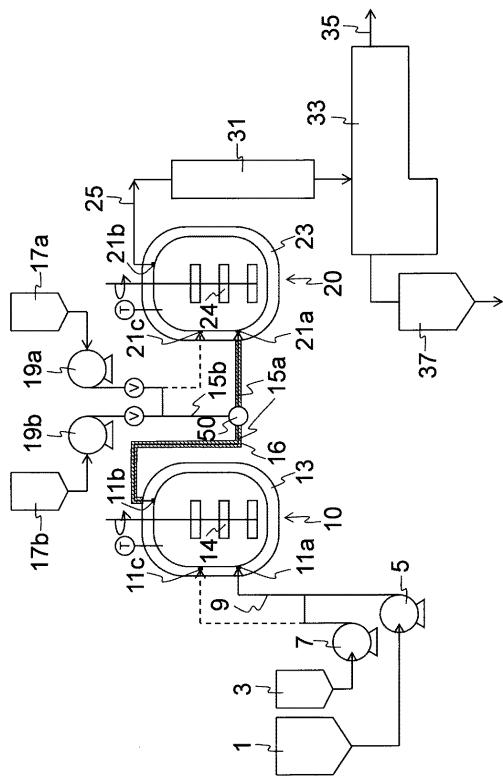
【図1】



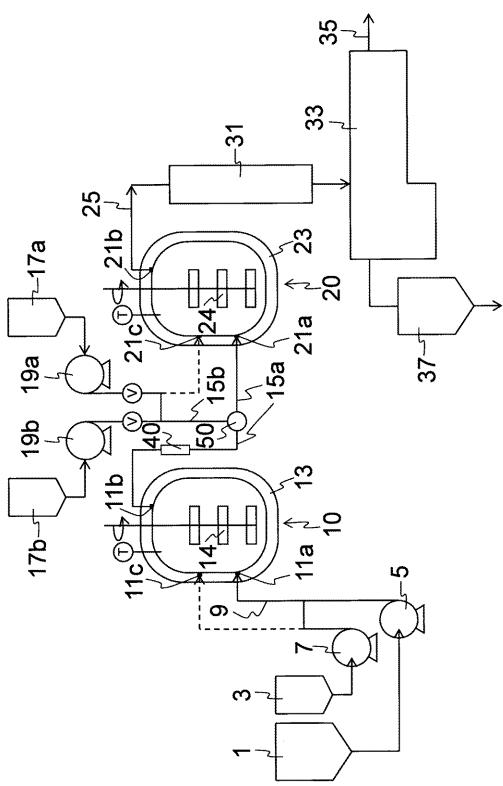
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 和広  
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内  
(72)発明者 西谷 晃  
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2008-184575(JP,A)  
特開2004-027180(JP,A)  
特開2003-082004(JP,A)  
特表2000-507634(JP,A)  
特開平11-189667(JP,A)  
特開平07-118431(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60  
20/00 - 20/70