

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6740220号  
(P6740220)

(45) 発行日 令和2年8月12日(2020.8.12)

(24) 登録日 令和2年7月28日(2020.7.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 67/20	(2006.01)	C07C 67/20
C07C 69/54	(2006.01)	C07C 69/54
C07C 67/60	(2006.01)	C07C 67/60
C07C 67/58	(2006.01)	C07C 67/58

Z

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2017-518427 (P2017-518427)	(73) 特許権者	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAGNY アメリカ合衆国 19426 ペンシルベニア州 カレッジビル, アルコラ ロード 400
(86) (22) 出願日	平成27年10月13日 (2015.10.13)	(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所
(65) 公表番号	特表2017-531656 (P2017-531656A)	(72) 発明者	ステイシー・ダブリュ・ホイ アメリカ合衆国 テキサス州 77007 ヒューストン ペティ・ストリート 5 843 アパートメント ビー
(43) 公表日	平成29年10月26日 (2017.10.26)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/055211		
(87) 國際公開番号	W02016/069252		
(87) 國際公開日	平成28年5月6日 (2016.5.6)		
審査請求日	平成30年9月25日 (2018.9.25)		
(31) 優先権主張番号	62/068,996		
(32) 優先日	平成26年10月27日 (2014.10.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】汚染が減少したメタクリル酸メチルの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 酸性原料の存在下でエステル化反応領域において水性反応媒体中でMAMをメタノールと接触させて、MMA、水、メタノール、酸性原料、及びMAAを含む第1の流れを製造することと、(b) 第1の相分離装置において前記第1の流れを、前記酸性原料を含む第1の水性相と、MMA、メタノール、及びMAAを含む第1の有機液体生成物相とに相分離させることと、(c) 前記第1の有機液体生成物相から第1の有機流れを取り出し、前記第1の有機流れの前記MAAをアンモニアで中和して、MMA、メタノール、及びメタクリル酸アンモニウムを含む中和された流れを製造することと、(d) 任意に、前記中和された流れに水を添加することと、(e) 第2の相分離装置において前記中和された流れを、MMAを含む有機層と、メタノール及びメタクリル酸アンモニウムを含む水性層とに相分離させることであって、前記層が共通の界面を有することと、(f) 前記相分離装置からポリマー除去流れを前記界面の高さ以下で除去することと、(g) 前記第2の相分離装置から、前記水性層の一部及び1~500 ppmの可溶性ポリマーを含む第2の水性流れを除去することと、を含む方法であって、前記第2の水性流れが前記エステル化反応領域に再循環され、前記ポリマー除去流れが前記第2の水性流れと比較して相対的なサイズを有し、前記相対的なサイズが前記第2の水性流れのサイズの0.1~7%である方法。

## 【請求項 2】

前記ポリマーが、ポリメタクリル酸メチルを含む、請求項1に記載の方法。

10

20

## 【請求項 3】

前記酸性原料が、硫酸、発煙硫酸、またはこれらの混合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記中和された流れに水を添加する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記ポリマー除去流れの前記相対的なサイズが、0.5 ~ 4 % である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ポリマー除去流れの前記相対的なサイズが、1 ~ 2 % である、請求項 5 に記載の方法。 10

## 【請求項 7】

前記第 2 の水性流れ中の可溶性ポリマーの濃度が、前記第 2 の水性流れの重量を基準として、400 ppm 未満、250 ppm 未満、または 100 ppm 未満である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第 2 の水性流れ中の可溶性ポリマーの濃度が、前記第 2 の水性流れの重量を基準として、2 ~ 400 ppm、5 ~ 250 ppm、または 10 ~ 100 ppm である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】 20

## 【背景技術】

## 【0001】

本発明はメタクリル酸メチル (MMA) の製造方法に関する。

## 【0002】

MMA は、容易に重合する広く製造される工業用化学物質である。典型的な最終用途として、アクリルプラスチックシート、成形樹脂、ポリ塩化ビニル改質剤、加工助剤、アクリルラッカー、床研磨剤、封止剤、自動車のトランスマッショングルーピング流体、クランク室オイル改質剤、自動車塗料、イオン交換樹脂、セメント改質剤、水処理ポリマー、電子接着剤、金属コーティング、及びアクリル繊維が挙げられる。メタクリル酸エステルは、それらが使用される製品に与える硬度のため、これらの用途及び他の用途において特に重要である。MMA を製造するための最も人気のある工業的方法は、アセトンシアノヒドリン (「ACN」) 方法である。メタクリル酸エステルのプラントは非常に大容量の生成物を製造する。そのため、方法の収率のあらゆる改善は、わずかでも、著しく有益な経済的影響を有し得る。 30

## 【0003】

MMA の製造のための従来の ACN 方法では、ACN を硫酸の存在下で加水分解して - ヒドロキシイソブチルアミド (「HIBAM」) 及び - スルファトイソブチルアミド (「SIBAM」) を製造する。次に、HIBAM 及び SIBAM をクラッキングしてメタクリルアミド (MAM) 及び副生成物を形成する。次いで、MAM をメタノールでエステル化して、所望の MMA 生成物を製造する。エステル化生成物流れは、MMA 生成物を他の化合物から単離するための分離及び精製工程に供される混合生成物である。典型的には、他の化合物を含む精製残渣と共に、精製 MMA 生成物流れが製造される。 40

## 【0004】

米国特許第 7,253,307 号には、メタクリル酸メチル / メタクリル酸の製造方法においてポリマー形成を最小限にするための重合阻害剤の使用が記載されている。阻害剤の網羅的なリストには、フェノチアジン及びその誘導体、ヒドロキノン及びその誘導体、アルコキシフェノール類、ニトロソフェノール及びその塩、銅塩、ならびに 4 - ヒドロキシ - 2,2,6,6 - テトラメチル - ピペリジニルオキシなどのラジカルトラップが含まれる。その方法は、エステル化反応器への供給流れ中に存在するフリーラジカル阻害剤に依存して、反応器内でポリマー形成を防止する。これらの阻害剤は、主に、設備の汚染を 50

引き起こすフリーラジカルの濃度及びフリーラジカル重合を制限するように設計されている。しかしながら、重合禁止剤の使用にもかかわらず、市販のMMAプラントは著しい汚染の問題に直面し続けている。

【0005】

先行技術の欠点の観点から、MMAの製造における望まれないポリマーの不要な形成及び/または蓄積を減少させるであろう改善された方法を有することが望ましいであろう。

【発明の概要】

【0006】

本発明の方法は、(a)相分離領域に、水への溶解度が様々な成分を含む水性組成物を供給することと、(b)該成分を主に水性の層と主に有機の層とに相分離させることであって、該層は共通の界面を有することと、(c)可溶性及び/または不溶性のポリマーを該相分離領域から除去するために、該界面の高さ以下で、該領域からスリップ流れを取り出すことと、を含む方法である。

10

【0007】

本発明の一実施形態では、方法は、(a)酸性原料の存在下でエステル化反応領域において水性反応媒体中でMAMをメタノールと接触させて、MMA、水、メタノール、酸性原料、及びMMAを含む第1の流れを製造することと、(b)第1の相分離装置において該第1の流れを、該酸性原料を含む第1の水性相と、MMA、メタノール、及びMMAを含む第1の有機液体生成物相とに相分離させることと、(c)該第1の有機液体生成物相から第1の有機流れを取り出し、該第1の有機流れのMMAをアンモニアで中和して、MMA、メタノール、及びメタクリル酸アンモニウムを含む中和された流れを製造することと、(d)任意に、該中和された流れに水を添加することと、(e)第2の相分離装置において該中和された流れを、MMAを含む有機層と、メタノール及びメタクリル酸アンモニウムを含む水性層とに相分離させることであって、該層が共通の界面を有することと、(f)該相分離装置からポリマー除去流れを該界面の高さ以下で除去することと、を含む。

20

【0008】

驚くべきことに、本発明の方法は、蓄積されたポリマーを基本的な化学物質製造方法から除去し、ポリマー形成速度も低下させる。これにより、製造方法の実施時間がより長くなり、ポリマー除去に関連する方法の停止時間が短縮される。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の一実施形態を含む方法を示すプロセスフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書で使用される場合、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1つの」、及び「1つ以上」は、同じ意味で使われる。「備える」、「含む」、及びそれらの変形の用語は、これらの用語が現れる明細書及び請求項において、限定的意味を有さない。それ故、例えば、「1つの」疎水性ポリマーの粒子を含む水性組成物は、「1つ以上」の疎水性ポリマーの粒子を含む水性組成物を意味すると解釈され得る。

40

【0011】

また、本明細書で、終了点による数値範囲の列挙は、その範囲に包含されるすべての数字を含む(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等を含む)。本発明の目的上、当業者が理解しているであろうことと一貫する数値範囲は、その範囲に含まれるすべての考えられる副範囲を含み裏付けることを意図することが理解される。例えば、1~100の範囲は、1.01~100、1~99.99、1.01~99.99、40~60、1~55等を伝えることを意図する。

【0012】

また、本明細書で、請求項のそのような列挙を含む数値範囲及び/または数値の列挙は、「約」という用語を含むと読むことができる。そのような場合、「約」という用語は、

50

本明細書に列挙されるこれらと実質上同一である数値範囲及び／または数値を示す。

【0013】

それに反して述べるまたは文脈から含意されない限り、すべての割合及びパーセントは重量を基にし、すべての試験方法は、本出願の出願日付けで最新である。米国特許実務の目的上、参照される特許、特許出願、または公開の内容は特に、定義の開示（本開示に具体的に提供されるあらゆる定義に反しない程度において）及び当該分野の一般知識に関し、その全体が参照により組み込まれる（またはその同等の米国版が、参照によりそのように組み込まれる）。

【0014】

本明細書で使用される場合、用語「デカンタ」、「相分離器」、「相分離装置」、「相分離領域」、及び「相分離容器」は互いに置き換え可能であり、流入する流れを、主に有機の相及び主に水性の相などの少なくとも2つの相に分離することができる装置、容器、または機器のことをいう。

【0015】

MMAの調製のためのA C H方法は、(i)アセトンシアノヒドリン及び酸性原料を含む第1の原料を加水分解システムに連続的に供給することと、(ii)該加水分解システムにおいて該第1の原料を連続的に加水分解させて、SIBAM及びHIBAMを含む加水分解生成物を形成することと、(iii)該加水分解生成物をクラッキングシステムに連続的に供給することと、(iv)該クラッキングシステムにおいて該加水分解生成物を連続的にクラッキングして、MAM及び酸性原料を含むクラッキング生成物、即ち「クラッキングされた混合物」を形成することと、(v)該クラッキング生成物の少なくとも一部及びメタノールをエステル化反応器に連続的に供給することと、(vi)該クラッキング生成物の該部分と該メタノールをエステル化反応器において連続的に反応させてMMAを形成することと、を含む。酸性原料は、反応物及び反応用の溶媒の両方としての役割を果たす。酸性原料の好ましい例として、硫酸、発煙硫酸、及びこれらの混合物が挙げられる。95%より高い濃度の硫酸を使用することが好ましく、98%より高い濃度がより好ましい。加水分解システムは、単一の反応器または直列に接続された複数の反応器を含んでいてよく、1つ以上の反応物添加点を採用してもよい。

【0016】

エステル化反応器から、液体生成物混合物を第1の相分離器、例えばデカンタに供給し、ここで2相液体分離が起こる。重い、即ちより濃い相は、実質的に全ての硫酸、ならびに重硫酸アンモニウム、水及びメタノールの大部分、及びより少ない量の他の有機成分を含む水溶液である。より軽い相は、MMA生成物の大部分、ならびにより少ない量の水、副生成物のメタクリル酸、メタノール、MAM、及び他の有機成分を含む。硫酸の存在により、この相分離は、2つの相の間の著しい濃度差のため、迅速かつ効率的となる。有機相は取り除かれ、蒸留により生成物を更に分離するための精製セクションに送られる。

【0017】

本発明の方法は、汚染の量を減少させることによりA C H方法を改善させる。汚染の減少は、方法の設備においてポリマーの量を減少させることにより達成される。

【0018】

メタクリル酸メチルが製造されるエステル化反応器はまた、副生成物であるメタクリル酸を製造する。メタクリル酸は回収されて、メタクリル酸含有有機相がアンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、または任意の他の適切な塩基などの塩基と接触する中和システムを介してエステル化反応器に再循環され、メタクリル酸は、水溶性塩、例えばメタクリル酸アンモニウムに転化される。得られた混合物を第2の相分離器、例えばデカンタに送り、ここで有機及び水性の相が分離され、メタクリル酸アンモニウム塩含有水性相の少なくとも一部を除去し、エステル化反応器に間接的に再循環される。

【0019】

経時的に、重合したモノマーは、第2の相分離器の界面領域に蓄積する。それはより低い分子量の可溶性ポリマーとして始まる。しかしながら、塩基、例えば水酸化アンモニウム

10

20

30

40

50

ムと接触すると、ポリマーは、界面活性剤のように作用する傾向があり、例えば、疎水性及び親水性官能性の両方を含み、水性及び有機の相の両方において制限された溶解度を有する。官能化されたポリマーは、第2の相分離器内の有機／水性界面において方法中に蓄積し、2つの液相の分離の質を低下させる。この官能化されたポリマー固体の界面層は、「ラグ層」と称される。介入がないと、エステル化反応器に再循環される水性相は、最終的に、可溶性で同伴される官能化ポリマーを含有するであろうが、これは反応器においてポリマー形成量を更に増加させ、これにより方法の設備における固体の堆積が悪化する。

#### 【0020】

本発明の方法では、連続的または間欠的なページ流れ、即ちスリップ流れが第2の相分離器から取り出される。本発明の一実施形態では、除去は、主に界面層から材料を取り出すことにより行われる。しかしながら、所望の場合には、水性及び／または有機層の一部を除去することも可能である。界面層でまたは界面層の直下で第2の相分離器から材料を除去することが好ましい。本発明の一実施形態では、水性層の上部から、即ち界面層の直下の位置からスリップ流れを取り出す。有利には、除去は相分離容器の側面から行われる。正確な配管配置は重要ではなく、当業者により望まれる任意の適切な方法で構成することができる。本発明の一実施形態では、除去により、ラグ層の高さ、または厚さが著しく減少し、これにより相分離性能が向上する。本発明の方法は、ラグ層の最終的な除去または実質的な除去をもたらし得る。その方法の1つの結果は、より少ないポリマーが反応器に再循環され、反応器内においてポリマー形成が減少する結果となることである。ページされたラグ材料の行き先及び処理または処分は特に重要ではないが、好ましくはそれを方法から除去する。それは反応器に再循環されないことが好ましい。界面層は任意の適切な手段を介して位置させることができるが、その手段の多くは当業者に知られている。例えば、その層は手動サンプリングにより位置させることができ、または器具を使用して位置させることができる。器具の例として、導電率または密度など、上及び下の層の物性差に頼る器具が挙げられる。

#### 【0021】

所定の好ましい実施形態を参照し、また図面を参照して、本発明をより詳細に説明する。図1をまず参照すると、再循環供給タンク105からの水、メタノール、メタクリル酸アンモニウム、及びメタクリル酸メチルを含む水性再循環供給物12は加熱器106に送られる。加熱器106からの流出物は、ライン11を介して抜き出され、混合T字体100に送られる。MAM、硫酸、水、及びクラッキング副生成物を含む「クラッキング混合物」が、ライン10を介してT字体100の他方の入口に供給される。T字体100からの流出物は、ライン14を介してエステル化反応領域101に送られる。エステル化反応領域の流出物、即ち第1の流れ15は、MMA、水、MMA、メタノール、重硫酸アンモニウム、及び硫酸を含み、相分離器、即ちデカンタ102に送られ、ここで第1の有機液体生成物相(MMA、メタノール、及びMMAを含む主に有機の粗MMA相)と、第1の水性相(酸性原料、重硫酸アンモニウム、及び他の成分を含む主に水性の相)とに相分離される。相分離器102からの第1の水性相は、ライン16を介して分離または精製領域に送られる。第1の有機液体生成物相は、ライン17を介して中和領域103に送られ、ここでライン18を介して導入されたアンモニアと接触して、MMA、メタノール、及びメタクリル酸アンモニウムを含む中和された有機相を製造する。中和された有機相を含む中和された流れ19は、第2の相分離領域104に送られる。相分離を改善するために、追加の水がライン20を介して分離領域104に供給される。第2の相分離領域では、有機層及び水性層が形成する。主にMMAを含みかつ第2の相分離器104からの有機層である流れ21は、第2の相分離領域104から抜き出され、更なる精製のために送られる。第2の水性流れとして指定された流れ22は、メタノール及び水性メタクリル酸アンモニウムを含み、領域104の水性相から取り出され、再循環タンク105に送られ、ここで少なくとも1つの他の水性再循環流れ23と任意に混合される。新鮮なメタノールがライン24を介して再循環タンク105に供給される。第2の相分離領域104から、可溶性及び／または不溶性ポリマーを含むスリップ流れまたはページ流れがライン13を介し

10

20

30

40

50

て抜き出され、ストリッピング領域 107 に供給され、ここで水、MMA、及びメタノールなどの低沸点成分が回収され、ライン 23 を介して再循環タンク 105 に供給される。

【0022】

バージ流れのサイズは、所望のポリマーの減少を達成するために必要に応じて調整することができる。例えば、図 1 の状況では、バージ流れの相対的なサイズは、第 2 の水性流れの総質量流速の百分率として表すことができる。したがって、連続バージ流れの例として、バージ流れの相対的なサイズは、流れ 13 のサイズ (1 b / hr.) を流れ 22 (1 b / hr.) で除したものとして表される。本発明の様々な実施形態では、バージ流れの相対的なサイズは、第 2 の水性流れの総サイズの 0.1 ~ 7%、または 0.5 ~ 4%、または 1 ~ 2% の範囲である。したがって、流れ 13 の流速が 5,000.1 b / hr. であり、かつ流れ 22 の流速が 100,000.1 b / hr. である場合、バージ流れの相対的なサイズは、 $5,000 / 100,000 \times 100 = 5\%$  である。

【0023】

本発明の方法は、第 2 の水性流れ中の可溶性ポリマーの濃度が所望のレベルに制御されるように実施することができる。本発明の様々な実施形態では、第 2 の水性流れ中の可溶性ポリマーの平均濃度は、第 2 の水性流れの重量を基準として、500 ppm 未満、400 ppm 未満、250 ppm 未満、または 100 ppm 未満である。有利には、第 2 の水性流れ中の可溶性ポリマーの平均濃度は、1 ~ 500 ppm、2 ~ 400 ppm、5 ~ 250 ppm、または 10 ~ 100 ppm である。

【0024】

生成物及び / または反応物が 1 つ以上の重合性化合物を含む場合、重合阻害剤を本方法において採用することができる。様々な阻害剤が知られており、市販されている。阻害剤は、単独で加水分解反応器に添加してよく、または別の阻害剤及び / または適切な溶媒と組み合わせて方法に添加してもよい。好ましい溶媒として、アセトン、ACN、トリフルオロ酢酸、ニトロメタン、及び / または硫酸が挙げられるがこれらに限定されない。フェノチアジン阻害剤と共に使用するのに好ましい溶媒として、1 つ以上の硫黄化合物が挙げられる。そのような硫黄化合物として、硫酸、二酸化硫黄、メチルスルホン、テトラメチレンスルホン（「スルホラン」）、及びジメチルスルホキシドが挙げられるがこれらに限定されない。

【0025】

様々な実施形態では、本発明の方法は、バージ流れを有しないこと以外は同一である方法と比較して、第 2 の相分離器の水性相中のポリマーの濃度を少なくとも 60%、または少なくとも 70%、または少なくとも 85% 効果的に減少させることができる。

【0026】

本発明の特定の実施形態

下記の実施例は、本発明を例示説明するために挙げられており、その範囲を限定すると解釈されるべきではない。

【0027】

実施例 1

図 1 における第 2 の相分離領域 104 として配置されたデカンタに、5.8 重量 % の MMA、5.6 重量 % のメタノール、1.6 重量 % の水、1.7 重量 % のメタクリル酸アンモニウム、及び 3.4 重量 % の他の主に有機の材料を含む中和された有機相を供給する。デカンタは、デカンタの側面に垂直に整列された 5 つのノズルを備えている。各ノズルはバルブで流れが調節され、デカンタにおいて異なるレベルから液体を抜き出すために使用することができる。ノズルは、上から底に向かって順に 1 ~ 5 の番号が付けられている。この例では、ノズル 5 は、デカンタ内の界面層の下にあるレベルにある。材料のバージ流れまたはスリップ流れは、表 1 に示されたスケジュールに従って 22 日間に亘ってノズル 5 から連続的に抜き出される。

【0028】

デカンタからの水性相、即ち図 1 の流れ 22 の試料を定期的に回収し、ゲル浸透クロマ

10

20

30

40

50

トグラフィー ( G P C ) により可溶性ポリマーについて分析する。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表 1. 実施例 1 の結果

ページ開始からの時間	ラグページ流速	溶解性ポリマー
0 日	0	5 9 5 p p m
3 日	6 9 0 1 b / h r	9 4 5 p p m
9 日	6 8 9 1 b / h r	3 1 p p m
22 日	0	4 7 p p m
30 日	0	1 0 3 p p m
35 日	0	2 1 9 p p m

【 0 0 3 0 】

スリップ流れの抜き出しは、水性層中の可溶性ポリマーに対して劇的な影響を有する。表 1 から分かるように、ノズル 5 からの材料のスリップ流れの抜き出しは、デカンタ内の可溶性ポリマーの量を減少させる。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

実施例 1 の手順をスリップ流れの流速を変更すること以外は 21 日間繰り返す。

【 0 0 3 2 】

スリップ流れは、4 つの異なる流動方式に亘って実施される。水性層の頻繁なサンプリングを各流動方式について実施する。流速及び可溶性ポリマー濃度を以下の表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

表 2. 実施例 2 の結果

ページ開始からの時間	ラグページ流速	可溶性ポリマー
0 日	0	8 2 8 p p m
2 日	7 6 7 1 b / h r	5 6 6 p p m
5 日	1, 0 9 0 1 b / h r	2 0 1 p p m
6 日	9 9 7 1 b / h r	1 8 2 p p m
7 日	1, 5 0 7 1 b / h r	8 9 p p m
10 日	1, 9 5 8 1 b / h r	1 0 1 p p m
12 日	1, 3 5 4 1 b / h r	4 0 p p m
13 日	1, 0 9 6 1 b / h r	1 4 5 p p m
14 日	5 8 6 1 b / h r	1 7 5 p p m
17 日	4 8 9 1 b / h r	2 0 7 p p m
24 日	0	1 6 0 p p m
25 日	0	5 4 4 p p m
26 日	0	5 7 5 p p m
27 日	0	3 1 9 p p m
45	0	1, 5 1 7 P P M

【 0 0 3 4 】

可溶性ポリマー濃度における反応は実施例 1 で観察されたものと同様である。約 1, 0 0 1 b / h r のページ速度で最初の 7 日間に亘って、下層の可溶性ポリマー濃度は 5 6 6 p p m から 8 9 p p m に低下する。8 ~ 11 日の間にラグページ流速は約 2, 0 0 0 1

10

20

30

40

50

b / h r. に上昇する。可溶性ポリマーのレベルは、89 ppmから40 ppmに再び低下する。13～17日の間にラグページ流速は約5001 b / h r に低下する。可溶性ポリマーのレベルは上昇するが、初期の期間のものと同様のレベル、すなわち200 ppmの範囲内である。次いで、残りの実験の間、ラグページ流速をゼロに設定し、可溶性ポリマーのレベルを上昇させる。その後の数週間で更なるサンプリングを行い、可溶性ポリマーのレベルは約1,000～1,500 ppmの範囲である。したがって、ページが停止されると、ラグページの有益な効果は失われる。

#### 【0035】

実施例2で達成された可溶性ポリマーの減少の要約を表3に示す。

#### 【0036】

##### 【表3】

表3：可溶性ポリマーの減少の要約

流速 (1 b / h r.)	最低可溶性ポリマー (ppm)	%減少
0	828	—
約1,000	89	89%
約2,000	40	95%
約500	208	75%

10

#### 【0037】

##### 実施例3

窒素雰囲気下、138及び80 psigで、154.4 gの硫酸、94 gのメタクリルアミド、2.7 gの水、及びHIBAM及びSIBAMをクラッキングすることにより生成した16.3 gのクラッキング副生成物を含むクラッキングされた混合物供給物流れ267.4 g / h r を反応器に供給することによりエステル化反応を行った。45%の水、35%のメタノール、5%のMMA、及び15%のメタクリル酸アンモニウムを含む231グラム / 時間の再循環流れを含む第2の供給物流れも反応器に供給する。反応時間中、反応器内の圧力及び温度を80 psig及び138に維持する。反応器の内容物を冷却し、デカンタに送り、ここで有機及び水性の2つの液相が分離する。有機相をサンプリングし、可溶性ポリマーについて分析する。水性相は、第2の供給物流れの一部として反応器に再循環される。第2の供給物流れのサンプルも可溶性ポリマーについて分析する。

20

#### 【0038】

ポリマーレベルを以下の表4に示す。データは、(1)スリップ流れがデカンタからページされるときに収集される再循環供給物を使用する実験、及び(2)デカンタからページされずに収集された再循環供給物を使用する実験の2つのカテゴリに分けられている。

30

#### 【0039】

##### 【表4】

表4：ラグページ実施の外／間の基準実験室の可溶性ポリマーの比較

40

	再循環供給物 可溶性ポリマー	反応器流出物 有機層 可溶性ポリマー
ページ流れなし	92 ppm	1,794 ppm
ページ流れあり	88 ppm	393 ppm

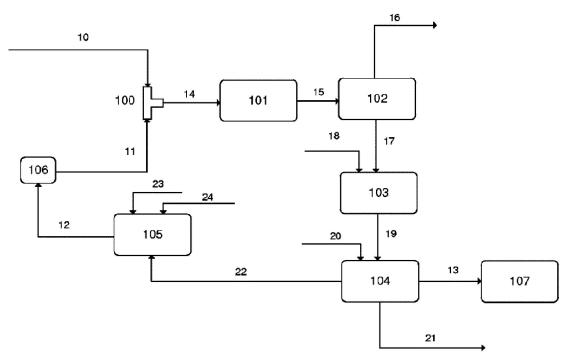
#### 【0040】

データは、ポリマー除去ページ流れまたはスリップ流れを用いる方法を実施することにより、エステル化反応器流出物中のポリマー濃度が驚くほど低下する結果となる。これから生じる1つの結論は、ページ流れを実施しているときに、エステル化反応器中で製造さ

50

れるポリマーがより少ないことである。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ジョイ・エル・メンドーサ

アメリカ合衆国 テキサス州 77586 シーブルック クレセント・ショアーズ・レーン 1  
602

(72)発明者 ミンユ・イエ

アメリカ合衆国 テキサス州 77044 ヒューストン アイアン・ホースシュー・レーン 1  
4611

(72)発明者 フィリップ・ピー・マイロット

アメリカ合衆国 テキサス州 77345 キングウッド マグノリア・コーヴ・ドライブ 49  
20 アパートメント 2302

審査官 薄井 慎矢

(56)参考文献 特公昭46-034015(JP, B1)

特開2000-159728(JP, A)

特開2014-162765(JP, A)

特開2003-226672(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C