

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-104282  
(P2006-104282A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**CO8F 2/01 (2006.01)** CO8F 2/01 4J011  
**CO8F 20/00 (2006.01)** CO8F 20/00 510

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-291151 (P2004-291151)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成16年10月4日(2004.10.4)	(74) 代理人	100087701 弁理士 稲岡 耕作
		(74) 代理人	100101328 弁理士 川崎 実夫
		(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
		Fターム(参考)	4J011 AA04 AB02 BA01 BA07 BB03 DA02 DB13 DB27 DB33 FB12

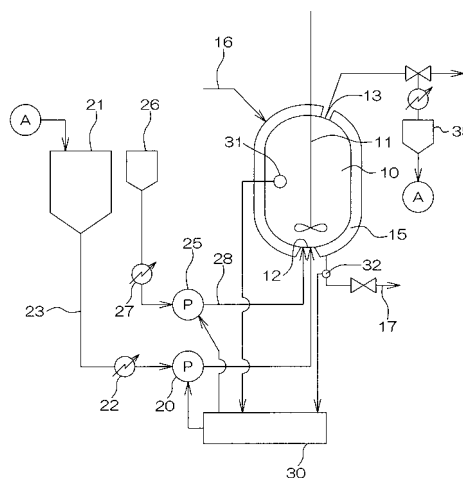
(54) 【発明の名称】 連続重合装置およびそれを用いた連続重合方法

(57) 【要約】

【課題】 完全混合型反応槽を用いた連続重合によるポリマーの製造に際して、簡易な構成によって反応槽内の温度を制御し、品質の高いポリマーを得ることのできる連続重合装置と、かかる装置を用いた連続重合の制御方法とを提供すること。

【解決手段】 完全混合型反応槽10、モノマー供給手段としてのモノマー供給ポンプ20、開始剤供給手段としての開始剤供給ポンプ25、反応槽10内の温度を検知する温度検知手段としての温度センサ31、反応槽10の外壁面の温度を調節する温度調節手段としてのジャケット15、および、反応槽10内の温度がジャケット15の設定温度と実質的に同じになるように、温度センサ31により検知された反応槽10内の温度に基づいて、反応槽10内への重合開始剤および/または原料モノマーの供給流量を制御する供給流量制御手段を備える。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

完全混合型反応槽、  
前記反応槽に原料モノマーを供給するためのモノマー供給手段、  
前記反応槽に重合開始剤を供給するための開始剤供給手段、  
前記反応槽内の温度を検知するための温度検知手段、  
前記反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段、および、  
前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度と実質的に同じ温度となるように、前記反応槽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、前記モノマー供給手段および/または前記開始剤供給手段によって制御させるための供給流量制御手段  
を備えることを特徴とする、連続重合装置。 10

## 【請求項 2】

前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度を上回るときまたは下回るときに、前記供給流量制御手段によって、前記反応槽への重合開始剤の供給流量が、それぞれ減少または増加するように前記開始剤供給手段を制御することを特徴とする、請求項 1 記載の連続重合装置。

## 【請求項 3】

完全混合型反応槽、  
前記反応槽に原料モノマーを供給するためのモノマー供給手段、 20  
前記反応槽に重合開始剤を供給するための開始剤供給手段、  
前記反応槽内の温度を検知するための温度検知手段、  
前記反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段、および、  
前記反応槽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、前記モノマー供給手段および/または前記開始剤供給手段によって制御させるための供給流量制御手段を備える連続重合装置を用いて、  
原料モノマーと重合開始剤とを前記反応槽に連続的に供給し、かつ、前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度と実質的に同じ温度となるように、前記反応槽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、前記モノマー供給手段および/または前記開始剤供給手段によって制御することを特徴とする 30  
、連続重合方法。

## 【請求項 4】

前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度を上回るときまたは下回るときに、前記供給流量制御手段によって、前記反応槽への重合開始剤の供給流量が、それぞれ減少または増加するように前記開始材供給手段を制御することを特徴とする、請求項 3 記載の連続重合方法。

## 【請求項 5】

前記原料モノマーは、メタクリル酸エステル系モノマーであり、  
前記温度調節手段の設定温度は、120～180 の範囲において定められる温度であり、 40  
前記メタクリル酸エステル系モノマーの供給流量 A (kg/h) と、前記メタクリル酸エステル系モノマーと前記重合開始剤との混合物の供給流量 B (kg/h) との比 A : B を、80 : 20～98 : 2 の範囲において設定することを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の連続重合の制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、メタクリル酸エステル系ポリマーなどの製造に用いられる連続重合装置と、それを用いた連続重合方法に関する。

## 【背景技術】 50

## 【0002】

近年、メタクリル酸エステル系ポリマー、アクリル酸エステル系ポリマー、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)などの製造には、モノマー類や重合開始剤などを連続的に重合反応槽に加えて重合させる連続バルク重合法や連続溶液重合法が採用されている。このうち、連続バルク重合法では、溶媒や分散剤などを使用せずに、均一相で重合反応を実行することから、不純物の混入が少ないポリマーが得られるという利点がある。一方、反応系の粘性が極めて高いことから、反応系の除熱、重合温度の制御などが困難であるという問題がある。また、連続溶液重合法では、不純物の混入が少ないポリマーが得られるとともに、連続バルク重合法の問題を少なくできるという利点があるが、溶媒を使用するために生産性が低下するという問題がある。

10

## 【0003】

また、特許文献1には、連続バルク重合法によるメタクリル酸エステル系ポリマーの製造方法として、完全混合型反応槽を用いて、外側から実質的に熱の出入りのない断熱状態で、かつ、反応槽内に実質的に気相部分のない満液状態で、重合反応を実行する方法が記載されている。

【特許文献1】特許第3395291号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

従来、反応系の除熱には、例えば、反応槽の外壁面に設けられたジャケット、反応槽内に配置されたコイルなどを用いて反応系を冷却する、熱伝達による冷却方式や、反応槽内の原料モノマーなどを蒸発させて反応系外へ取り出し、これを冷却凝縮した上で、再度反応系内に戻す、いわゆる還流冷却方式が知られている。

20

しかしながら、例えば、メタクリル酸エステル系ポリマーの製造において、反応系の局所的または急激な冷却は、反応槽の内壁面にゲルを付着、成長させる原因となり、生成するポリマーにゲル化物が混入する問題を招く。

## 【0005】

また、従来、メタクリル酸エステル系ポリマーの製造において、原料モノマーと重合開始剤は、重合開始剤が所定の濃度となるようあらかじめ調合させておき、その上で、反応槽に供給されている。ここで、特許文献1に記載の方法のように、断熱状態で、かつ、満液状態で重合反応を実行した場合には、局所的または急激な冷却処理によって反応槽の内壁面にゲルが付着するという問題については防止できる。しかしながら、特許文献1に記載の方法では、断熱系を維持するために、反応槽内の温度に連動してジャケットの温度も変動することを特徴としており、しかも、原料モノマーは、重合開始剤を所定の濃度を含むようあらかじめ調合されたものを使用していることから、外気温の変化といった要因によって重合温度が変動すると、その後の重合温度やジャケットの温度は、いわば成行きにまかせた状態となって、自在に変動することになる。それゆえ、生成するポリマーの品質のばらつきが生じるおそれがある。

30

## 【0006】

そこで、本発明の目的は、完全混合型反応槽を用いた連続重合によるポリマーの製造に際して、簡易な構成によって反応槽内の温度を制御し、品質の高いポリマーを得ることのできる連続重合装置と、かかる装置を用いた連続重合の制御方法とを提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、上記目的を達成するために、

(1) 完全混合型反応槽、

前記反応槽に原料モノマーを供給するためのモノマー供給手段、

前記反応槽に重合開始剤を供給するための開始剤供給手段、

前記反応槽内の温度を検知するための温度検知手段、

50

前記反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段、および、

前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度と実質的に同じ温度となるように、前記反応槽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、前記モノマー供給手段および/または前記開始剤供給手段によって制御させるための供給流量制御手段

を備えることを特徴とする、連続重合装置、

(2) 前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度を上回るときまたは下回るときに、前記供給流量制御手段によって、前記反応槽への重合開始剤の供給流量が、それぞれ減少または増加するように前記開始剤供給手段を制御することを特徴とする、前記(1)記載の連続重合装置、

10

(3) 完全混合型反応槽、

前記反応槽に原料モノマーを供給するためのモノマー供給手段、

前記反応槽に重合開始剤を供給するための開始剤供給手段、

前記反応槽内の温度を検知するための温度検知手段、

前記反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段、および、

前記反応槽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、前記モノマー供給手段および/または前記開始剤供給手段によって制御させるための供給流量制御手段を備える連続重合装置を用いて、

原料モノマーと重合開始剤とを前記反応槽に連続的に供給し、かつ、前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度と実質的に同じ温度となるように、前記反応槽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、前記モノマー供給手段および/または前記開始剤供給手段によって制御することを特徴とする、連続重合方法、

20

(4) 前記温度検知手段により検知された反応槽内の温度が前記温度調節手段の設定温度を上回るときまたは下回るときに、前記供給流量制御手段によって、前記反応槽への重合開始剤の供給流量が、それぞれ減少または増加するように前記開始材供給手段を制御することを特徴とする、前記(3)記載の連続重合の制御方法。

(5) 前記原料モノマーは、メタクリル酸エステル系モノマーであり、

前記温度調節手段の設定温度は、120～180の範囲において定められる温度であり、

30

前記メタクリル酸エステル系モノマーの供給流量A(kg/h)と、前記メタクリル酸エステル系モノマーと前記重合開始剤との混合物の供給流量B(kg/h)との比A:Bを、80:20～98:2の範囲において設定することを特徴とする、前記(3)または(4)に記載の連続重合の制御方法、  
を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の連続重合装置と、それを用いた連続重合方法によれば、たとえ、外気温の変化や反応槽に供給される原料モノマーなどの温度変化によって、反応槽内の温度が上昇した場合であっても、反応槽内への重合開始剤の供給流量を低減させることによって、重合熱の発生量を低減させることができ、それゆえ、冷却操作を実施しなくても、重合温度の制御を実現することができる。また、本発明によれば、従来の方法による制御のように、気化熱を利用した外部循環型冷却手段といった、反応系を直接冷却するための複雑な冷却装置が不要であって、しかも、反応系を直接冷却する操作を経ないことから、熱エネルギーのロスを抑制することができる。

40

【0009】

本発明においては、上記温度調節手段の設定温度と、反応槽内の温度とを対比し、その結果に基づいて、反応槽内への重合開始剤の供給流量を調節して、反応槽内の温度を制御することから、実質上、反応槽内の断熱状態を維持することができ、反応槽の内壁からゲルが成長することを防止できる。しかも、上記温度調節手段の加熱・冷却温度は、反応系

50

の温度にあわせて上下させる必要がないことから、熱エネルギーの効率がよく、エネルギーの消費を抑制することができる。

【0010】

また、例えばジャケットを用いて反応系を冷却する場合には、反応槽のスケールが大きくなることで、熱交換が困難になるという問題があるものの、本発明によれば、反応槽のスケールが大きい場合であっても、反応槽内の温度変化に対して素早く応答することができる。さらに、反応槽内の温度変化を抑制し、適宜制御することができることから、品質の高いポリマーを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明における連続重合装置としては、連続バルク重合装置、および連続溶液重合装置が挙げられる。

本発明において、原料モノマーとしては、メタクリル酸エステル系モノマー、アクリル酸エステル系モノマー、スチレン、アクリロニトリル等が挙げられる。これらのモノマーは、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。また、ブタジエン、SBRのようなゴム状重合体を溶解して使用することもできる。

【0012】

本発明の一実施形態として、図1に示す連続バルク重合装置を参照しつつ、詳細に説明する。

図1に示す連続バルク重合装置は、

- ・完全混合型反応槽（以下、単に「反応槽」という。）10、
- ・反応槽10に原料モノマーを供給するためのモノマー供給手段（モノマー供給ポンプ20）、
- ・反応槽10に重合開始剤を供給するための開始剤供給手段（開始剤供給ポンプ25）、
- ・反応槽10内の温度を検知するための温度検知手段（温度センサ31）、
- ・反応槽10の外壁面の温度を調節するための温度調節手段（ジャケット15）、ならびに、
- ・温度検知手段（温度センサ31）により検知された反応槽10内の温度が温度調節手段（ジャケット15）の設定温度と実質的に同じ温度となるように、反応槽10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（モノマー供給ポンプ20）および/または開始剤供給手段（開始剤供給ポンプ25）によって制御させるための供給流量制御手段（制御部30）を備えている。

【0013】

図1に示す連続バルク重合装置において、反応槽10としては、反応槽内を実質的に完全混合状態となし得るものであること以外は、特に限定されるものではない。また、一般に、反応槽10は攪拌翼11を備えているが、この攪拌翼11についても特に限定されるものではなく、例えば、ミグ（MIG）翼、マックスブレンド翼（住友重機械工業（株）製の登録商標）、パドル翼、ダブルヘリカルリボン翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック（株）製）などが挙げられる。反応槽内での攪拌効果をあげるためには、反応槽内にバツプルを取り付けることが望ましい。

【0014】

反応槽10は、通常、攪拌効率が高いほど好ましいものの、攪拌動力が必要以上に大きい場合は、攪拌操作を実行することで反応槽に余分な熱量を加えることになるため、好ましくない。攪拌動力は特に限定されるものではないが、好ましくは、 $0.5 \sim 20 \text{ kW/m}^3$ であり、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、反応系内のポリマー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。

【0015】

重合反応時における反応槽10内の状態は、特に限定されるものではないが、実質的に

10

20

30

40

50

気相を含まない状態（以下、この状態を「満液状態」という。）とすることが好ましい。反応槽10内を満液状態とすることにより、特にメタクリル酸エステル系ポリマーを製造する場合に、反応槽の内壁面にゲルが付着、成長するといった問題や、このゲルが混入することによってポリマー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。しかも、反応槽10内を満液状態とする場合には、反応槽10の容積全てをポリマーの生成に有効利用できることから、ポリマーの生産効率をあげることができる。

【0016】

反応槽10内の満液状態を達成する方法について、最も簡便な方法としては、重合反応によって生成した重合シロップを反応系外に取り除くための排出口13を、反応槽10の最上部に配置する方法が挙げられる。また、反応槽10内で原料モノマーの気体が発生しないようにするには、反応槽10内の圧力を、反応槽内の温度における原料モノマーの蒸気圧以上の圧力となるように調節すればよい。この圧力としては、通常、10～20 kg/cm<sup>2</sup>程度である。

10

【0017】

また、反応槽10内の状態は、実質的に反応槽の外部からの熱の出入りがない断熱状態とすることが好ましい。反応槽10内を断熱状態とするには、反応槽10の内部の温度と外壁面との温度をほぼ等しく設定すればよく、断熱状態を得るための具体的手段としては、例えば、後述するように、反応槽10の外壁面を取り囲んでその温度を調節することのできるジャケット15などの、温度調節手段が挙げられる。

【0018】

反応槽10内を断熱状態とすることによって、特にメタクリル酸エステル系ポリマーを製造する場合に、槽内壁面にゲルが付着、成長するといった問題や、このゲルが混入することによってポリマー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。しかも、反応槽10内を断熱状態とすることにより、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。なお、反応槽の外壁面の温度を、反応槽内の温度に比べて高く設定しすぎると、反応槽内に余分な熱が加わることから、好ましくない。反応槽内と反応槽外壁との温度差は小さいほど好ましく、具体的には、±5 程度の振れ幅で調整することが好ましい。

20

【0019】

反応槽10内で発生する重合熱や攪拌熱は、通常、反応槽10から重合シロップを除去する際に持ち去られる。重合シロップが持ち去る熱量は、重合シロップの流量、比熱、重合反応の温度によって定まる。

30

重合反応時における反応槽10内の温度は、定常状態に至るまでの諸条件に応じて変動するものであって、特に限定されるものではないが、通常、120～180 程度、好ましくは、130～170 程度に設定される。この温度が極端に高いと、例えば、メタクリル酸エステル系ポリマーを生成させる場合に、得られるポリマーのシンジオタクチック性が低くなり、オリゴマーの生成量が増えて、樹脂の耐熱性が低くなるおそれがある。

【0020】

反応槽10内での原料モノマーの平均滞留時間は、生成するポリマーの種類などに応じて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、通常、15分～6時間、好ましくは15分～3時間、より好ましくは20分～1.5時間である。原料モノマーの滞留の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、ポリマー製品の耐熱性が低下するおそれがある。上記平均滞留時間は、単位時間当たりの原料モノマーの供給流量を変更することにより、適宜調節できる。

40

【0021】

モノマー供給手段としては、例えば、原料モノマーを供給口12から反応槽10内へと導入するためのモノマー供給ポンプ20が挙げられる。

モノマー供給ポンプ20は、特に限定されるものではないが、反応槽10内への原料モノマーの供給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

50

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。

【0022】

モノマー供給ポンプ20による原料モノマーの供給流量は、後述する供給流量制御手段（制御部30）によって制御可能になっており、後述する、反応槽内の温度検知手段（温度センサ31）による検知結果、および、反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段（ジャケット15）の設定温度に応じて、適宜、供給流量が調節することができる。

【0023】

図1に示すように、原料モノマーを貯留するモノマー供給タンク21は、モノマー供給路（配管）23によって、反応槽10の供給口12とつながっている。モノマー供給ポンプ20は、モノマー供給タンク21を上流側、上記供給口12を下流側としたときに、モノマー供給タンク21よりも下流側にあつて、上記モノマー供給路23上に配置されており、さらにその下流側に、反応槽10内に供給される原料モノマーを適切な温度に加温または冷却するための加熱・冷却器22が配置されている。

10

【0024】

反応槽10内へと供給す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、反応槽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22によって温度を調節することが好ましい。

開始剤供給手段としては、例えば、重合開始剤を供給口12から反応槽10内へと導入するための開始剤供給ポンプ25が挙げられる。

20

【0025】

開始剤供給ポンプ25は、特に限定されるものではないが、反応槽10内への重合開始剤の供給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、上述のモノマー供給ポンプ20と同様に、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。

【0026】

開始剤供給ポンプ25による重合開始剤の供給流量は、後述する供給流量制御手段（制御部30）によって制御可能になっており、後述する、反応槽内の温度検知手段（温度センサ31）による検知結果、および、反応槽の外壁面の温度を張設するための温度調節手段（ジャケット15）の設定温度に応じて、適宜、供給流量が調節することができる。

30

図1に示すように、重合開始剤（または、重合開始剤を含む原料モノマー。以下、「重合開始剤等」という。）を貯留する開始剤供給タンク26は、開始剤供給路（配管）28によって、反応槽10の供給口12とつながっている。開始剤供給ポンプ25は、開始剤供給タンク26を上流側、上記供給口12を下流側としたときに、開始剤供給タンク26よりも下流側にあつて、上記開始剤供給路28上に配置されており、さらにその下流側に、反応槽10内に供給される重合開始剤等を適切な温度に加温または冷却するための加熱・冷却器27が配置されている。

【0027】

上記開始剤供給タンク26に貯留されて、開始剤供給手段により反応槽10内へと供給されるものは、重合開始剤単独ではなく、重合開始剤を含む（または、さらに連鎖移動剤等の他の成分を含む）原料モノマーであってもよい。例えば、開始剤供給手段によって、重合開始剤を単独で反応槽10内に供給する場合には、反応槽10において局所的に重合反応が進行するおそれがあるが、かかる現象の発生は、重合開始剤と原料モノマーとをあらかじめ調合したものを開始剤供給手段によって反応槽10内へと供給することによって解消され得る。

40

【0028】

反応槽10内へと供給する重合開始剤等の温度は、特に限定されるものではないが、反応槽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27によって温度を調節することが好ましい。

50

反応槽内の温度を検知するための温度検知手段としては、例えば、温度センサ31が挙げられる。この温度センサ31としては、例えば、反応槽10の内部に配置されて、反応槽10内に収容された反応系の温度を直接検知することのできる温度センサなどが挙げられるが、温度センサの配置場所や検知方法などについては、これに限定されるものではない。

#### 【0029】

上記温度検知手段（温度センサ31）により検知された反応槽10内の温度は、後述する供給流量制御手段（制御部30）に伝えられ、モノマー供給手段や開始剤供給手段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。

反応槽の外壁面の温度を調節するための温度調節手段としては、例えば、反応槽の外壁面を覆うジャケット、反応層内に配置されるヒータなどが挙げられる。なかでも、反応槽内を断熱状態とするという観点からは、好ましくは、反応槽の外壁面を覆うジャケットが挙げられ、より好ましくは、反応槽10の外壁面の略全体を覆うジャケット15が挙げられる。

10

#### 【0030】

図1に示すジャケット15は、反応槽10の略全体を覆っており、熱媒供給路16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、反応槽10を、適宜加熱または保温する。ジャケット15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15内に導入された熱媒は、熱媒排出路17から除去される。また、ジャケット15の温度や圧力は、熱媒排出路17上に設けられた温度センサ32などのセンサによって検知される。温度センサ32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16上や、ジャケット15内であってもよい。

20

#### 【0031】

反応槽10内での重合反応は、生成するポリマーの品質を一定にするという観点から、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、上記温度調整手段（ジャケット15）は、反応槽10内の温度を略一定に保つことができるように、あらかじ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15）の設定温度は、後述する供給流量制御手段（制御部30）に伝えられ、モノマー供給手段や開始剤供給手段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15）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。

30

#### 【0032】

供給流量制御手段としては、例えば、CPU、ROM、RAMなどを備える制御部30が挙げられる。

制御部30のROMは、モノマー供給ポンプ20や開始剤供給ポンプ25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30のRAMは、上記プログラムを実行するために、温度センサ31で検知された反応槽10内の温度データや、ジャケット15の設定温度のデータを一時的に格納する装置である。

#### 【0033】

制御部30のCPUは、上記RAMに格納された、反応槽10内の温度データや、ジャケット15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、反応槽10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（モノマー供給ポンプ20）および/または開始剤供給手段（開始剤供給ポンプ25）によって制御させる。

40

#### 【0034】

供給流量制御手段（制御部30）による制御の一例を、以下に示す。

温度センサ31で検知された反応槽10内の温度が、温度調節手段であるジャケット15の設定温度を超えるとときには、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、反応槽10内への重合開始剤の供給流量を減少させるように、開

50



始剤供給ポンプ25を制御する。かかる制御を実行することにより、反応槽10内で発生する重合熱を減少させることができ、その結果、反応槽10内の温度を低下させることができる。

【0035】

一方、反応槽10の温度がジャケット15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、反応槽10内への重合開始剤の供給流量を増加させるように、開始剤供給ポンプ25を制御する。かかる制御を実行することにより、反応槽10内で発生する重合熱を増加させることができ、その結果、反応槽10内の温度を上昇させることができる。

【0036】

また、例えば、反応槽10での重合反応を満液状態で実行する場合において、開始剤供給ポンプ25を制御した結果、反応槽10内への総供給流量が著しく減少する場合には、開始剤供給ポンプ25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、モノマー供給ポンプ20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。

【0037】

さらに、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31で検知された反応槽10内の温度が、温度調節手段であるジャケット15の設定温度を超えるときに、モノマー供給ポンプ20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、反応槽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、反応槽10内の温度を低下させることができる。

【0038】

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、上述したように、開始剤供給手段によって反応槽10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】

重合反応によって生成したポリマーは、重合シロップとして、反応槽10の排出口13から取り出されて、重合シロップ導出路35を経由して移送、回収される。この重合シロップには、未反応の原料モノマーが含まれることから、必要により重合シロップを加熱して、未反応の原料モノマーを主とする揮発分を蒸発分離する。上記重合シロップ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、上記揮発分の蒸発分離の方法としては、脱揮押出機を用いた方法が知られており、例えば、特公昭51-29914号公報、特公昭52-17555号公報、特開平1-53682号公報、特開昭62-89710号公報、特開平3-49925号公報などに記載の方法が好適である。

【0040】

なお、本発明に使用される反応槽は、完全混合型の反応槽であることから、当該反応槽内でモノマーから重合体に変換される重合率は、概ね、重合シロップ中のポリマー含有率に相当する。本発明において、重合率は、特に限定されるものではないが、通常40~70重量%に設定される。この重合率が高いほど、ポリマーの生産性が高くなるものの、反応系の粘度が高くなって、大きな攪拌動力が必要になってしまう。また、重合率が低いほど、ポリマー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ふ。

【0041】

重合シロップから分離、回収された原料モノマーは、モノマー回収タンク36に貯留し

10

20

30

40

50

た上で、必要に応じて、再度、モノマー供給タンク 21 に供給することにより、重合反応に供することができる。なお、回収された原料モノマーについては、モノマー回収タンク 36 やモノマー供給タンク 21 にて貯留している間に重合反応が進行しないように、重合禁止剤を 2 ~ 8 ppm の割合で存在させ、気相部の酸素濃度を 2 ~ 8 体積 % に設定し、さらに、冷却した状態で、具体的には、例えば、0 ~ 5 程度の低温下で貯留しておくことが好ましい。

#### 【0042】

本発明の連続重合装置およびそれを用いた連続重合方法は、上記のとおり、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) などのメタクリル酸エステル系ポリマーの生成に適用することができる。

本発明をメタクリル酸エステル系ポリマーの生成に適用する場合において、反応槽 10 に供給される原料モノマーとしては、メタクリル酸エステル系モノマーが挙げられる。

#### 【0043】

上記メタクリル酸エステル系モノマーとしては、例えば、メタクリル酸アルキル (アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるもの。) 単独、または、メタクリル酸アルキル (アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるもの。) 80 重量 % 以上と、これと共重合可能な他のビニル単量体 20 重量 % 以下との混合物が挙げられる。

メタクリル酸アルキル (アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるもの。) のアルキルとしては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-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。

#### 【0044】

上記の共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル類；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、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体が挙げられる。

#### 【0045】

本発明をメタクリル酸エステル系ポリマーの生成に適用する場合において、反応槽 10 に供給される重合開始剤としては、例えば、ラジカル開始剤が挙げられる。

上記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シド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、カプリエルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシビパレート、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、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシジカーボネート、s-ブチルパーオキシジカーボネート、n-ブチルパーオキシジカーボネート、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-エチルヘキサエノート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオ

10

20

30

40

50

キシ - エチルヘキサノエート、1, 1, 2 - トリメチルプロピルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 2 - トリメチルプロピルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシイソノナエート、1, 1, 2 - トリメチルプロピルパーオキシ - イソノナエート、t - ブチルパーオキシベンゾエートなどの有機過酸化物が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

10

## 【0046】

ラジカル開始剤の配合量としては、特に限定されるものではないが、通常、原料モノマーに対して0.001~1重量%である。

反応槽10に供給する重合開始剤は、生成する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ものであって、本発明において特に限定されるものではないが、例えば、ラジカル重合開始剤については、重合温度での半減期が1分以内であるものが好ましい。重合温度での半減期が1分を超えると、反応速度が遅くなるために、連続重合装置での重合反応に適さなくなるおそれがある。

## 【0047】

本発明をメタクリル酸エステル系ポリマーの生成に適用する場合において、反応槽10には、生成するポリマーの分子量を調整するために、連鎖移動剤を配合することができる。

20

上記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く、具体的には、例えば、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2 - エチルヘキシルメルカプタン、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、 - テルピネン、テルピノーレン、1, 4 - シクロヘキサジエン、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、単体で使用してもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

30

## 【0048】

連鎖移動剤の配合量としては、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100重量部に対して0.01~3重量部であることが好ましく、0.05~1重量部であることがより好ましい。

本発明をメタクリル酸エステル系ポリマーの生成に適用する場合において、原料モノマーであるメタクリル酸エステル系モノマーの供給流量A(kg/h)と、メタクリル酸エステル系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。

40

## 【0049】

また、本発明をPMMAの生成に適用する場合において、重合シロップから分離回収された未反応のメチルメタクリレート(MMA)モノマーについては、回収タンク35内や、モノマー供給タンク21内で重合反応を開始しないように、重合禁止剤などを処方することが好ましい。具体的には、回収MMAに対しては、重合禁止剤(例えば、商品名「トパノールA」など)を2~8ppmの割合で存在させ、回収MMAモノマーの気相部の酸

50

素濃度を2～8体積%に設定し、さらに、MMAモノマーの一部を冷却した上で、回収タンク35やモノマー供給タンク21貯留することが好ましい。この際、上記タンク内のモノマーの温度は、0～5の範囲で維持することが好ましい。このようにして貯留することにより、MMAモノマーの重合反応を防止しながら、長期間にわたって保存することができる。

#### 【0050】

本発明の連続重合装置が連続溶液重合装置である場合には、重合反応に溶媒が使用されることから、この場合の連続重合装置は、さらに、溶媒供給用のタンク、供給路、ポンプ（供給手段）を備えることを特徴とする。

ここで、溶媒供給用のタンク、供給路およびポンプ（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。また、溶媒は、原料モノマーおよび/または重合開始剤と混合した上で反応槽に供給してもよく、反応槽に、直接に供給してもよい。上記溶媒としては、後述する溶媒が挙げられる。

#### 【0051】

本発明の連続溶液重合装置は、溶媒供給用のタンク、供給路、ポンプ（供給手段）などを備えること以外は、上述の連続バルク重合装置と同様である。

また、本発明の連続重合方法が連続溶液重合方法である場合には、重合反応に溶媒が使用されること以外は、上述の連続バルク重合方法と同様に実施される。重合反応に使用する溶媒としては、連続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。

#### 【0052】

本発明の連続溶液重合装置および連続溶液重合反応において、原料モノマーの供給流量C(kg/h)と、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、好ましくは、70:30～95:5であり、より好ましくは、80:20～90:10である。

#### 【実施例】

#### 【0053】

図1に示す連続バルク重合装置を使用して、ポリメチルメタクリレートを製造した。

反応槽10としては、攪拌翼11としてのミグ(MIG)翼(毎分70回転)と、反応槽の略全体を覆うジャケット15とを備える、完全混合型反応槽(内容積が4.7m<sup>3</sup>)を使用した。

モノマー供給手段により供給される原料モノマーとしては、メチルメタクリレート(MMA)94.6重量%、メタアクリレート(MA)5.3重量%、および連鎖移動剤(n-オクチルメルカプタン)0.08重量%を含む混合物を使用した。

#### 【0054】

モノマー供給ポンプ20には、5連式往復動ポンプを使用し、その供給流量は、9600kg/時に固定した。

また、重合開始剤供給手段により供給される重合開始剤として、メチルメタクリレート(MMA)94.0重量%、メタアクリレート(MA)5.3重量%、連鎖移動剤(n-オクチルメルカプタン)0.10重量%、および重合開始剤(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)0.46重量%を含む混合物を使用した。

#### 【0055】

開始剤供給ポンプ25には、3連式往復動ポンプを使用した。また、その供給流量は、重合開始時において500kg/時に設定し、その後、反応槽内の温度変化に応じて、ポンプの出力値を変化させることにより、適宜変動させた。

ポリメチルメタクリレートの製造は、7日間以上連続して行った。反応槽内の温度と、重合開始剤の供給流量との関係を、図2に示す。

10

20

30

40

50

【0056】

図2に示すように、本発明の連続バルク重合装置を使用し、かつ、それを用いた連続バルク重合の制御方法に従って、重合開始剤の供給流量を変動させたときには、7日間以上の長期にわたって、反応槽内の温度を一定に保つことができた。

本発明は、以上の記載に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した事項の範囲において、種々の設計変更を施すことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の連続バルク重合装置の構成を示すブロック図である。

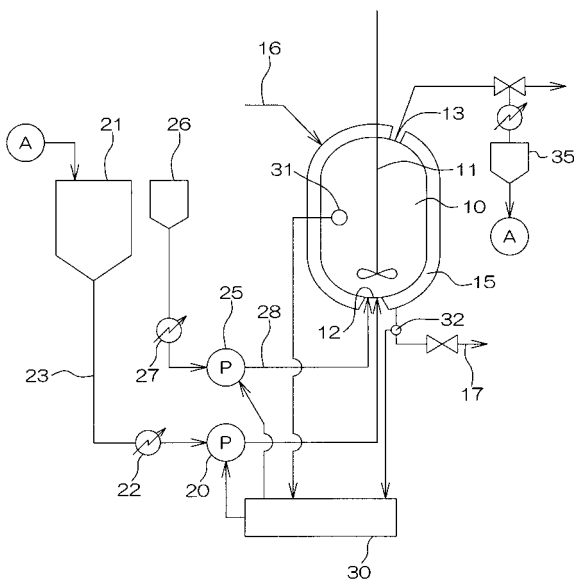
【図2】反応槽内の温度と、重合開始剤の供給流量との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

【0058】

- 10 反応槽（完全混合型反応槽）
- 11 攪拌翼
- 15 ジャケット（温度調節手段）
- 20 モノマー供給ポンプ（モノマー供給手段）
- 25 開始剤供給ポンプ（開始剤供給手段）
- 30 制御部（供給流量制御手段）
- 31 温度センサ（温度検知手段）

【図1】



【図2】

