

明 細 書

発明の名称：エチレンー酢酸ビニル共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンー酢酸ビニル共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと称することがある）はガスバリア性、燃料バリア性、耐薬品性、耐汚染性、非常電性、機械強度等に優れた熱可塑性樹脂である。そしてそのような特徴を生かして、フィルム、シート、ボトル、カップ、チューブ、パイプなどの形態に成形され、包装容器をはじめ、様々な用途に用いられている。EVOHは、通常、エチレンー酢酸ビニル共重合体（以下、EVAと称することがある）をけん化することによって製造されており、高品質のEVAを効率的に製造する方法が求められている。

[0003] EVAは、エチレンと酢酸ビニルを共重合することによって製造されるが、この重合反応は発熱反応であるため反応液から重合熱を除去することが必要である。これまで、反応液から重合熱を効率的に除去するために、様々な方法が提案されている。

[0004] 特許文献1には、ジャケット及び／又はコイルによる冷却手段を有する重合槽を用い、当該ジャケット及び／又はコイルの伝熱面積と重合発熱量が特定の間係を満たす条件でEVAを連続重合する方法が記載されている。しかしながら、冷却ジャケットを用いた場合には、冷却された重合槽の内壁と反応液との接触面積を大きくすることが困難であり、重合槽の容量が大きくなるほど除熱効率が低下するという問題があった。一方、冷却コイルを用いる場合には、反応液との接触面積を増加させて除熱効率を向上させることは容易であるが、反応液中に滞留部を形成しやすく、当該滞留部でポリマーの劣化物を発生させるおそれがあった。また、ジャケット及びコイルのいずれを用いた場合においても、反応液の一部が低温になるために、その部分が粘度

上昇することが避けられず、反応液の滞留が助長されていた。

- [0005] 特許文献2には、エチレン、酢酸ビニル、メタノール及び重合開始剤を含む反応液中でEVAを重合するに際し、当該反応液から気化した蒸気を熱交換器で凝縮させることにより反応液から除熱する方法が記載されている。この場合には、液相部ではなく気相部で冷却するので、反応液の滞留の問題は生じないが、熱交換器内におけるスケールの付着が問題であった。また、酢酸ビニルやメタノールの蒸気を直接冷却して凝縮させる方法であるために、その除熱効率は必ずしも良好ではなかった。
- [0006] 一方、特許文献3には、重合槽の天板の外側に冷却コイルを設置して、当該天板を冷却しながらEVAを連続重合する方法が記載されている。この場合には、スケール付着の問題は生じにくくなるものの天板の面積を大きくすることは容易ではなく、重合槽の容量が大きくなるほど除熱効率が低下することが避けられなかった。
- [0007] 特許文献4には、エチレン、酢酸ビニル、メタノール及び重合開始剤を含む重合溶液中でEVAを連続重合するに際し、熱交換器に酢酸ビニルを導入し、重合槽から導出されるエチレンを当該熱交換器内で酢酸ビニルに吸収させてから、エチレンが溶解した酢酸ビニルを重合槽に導入する方法が記載されている。このとき、熱交換器内における酢酸ビニルの流れとエチレンの流れが向流接触するようにしている。これによって、熱交換器において酢酸ビニルを冷却するだけでなく、エチレンの溶解潜熱を除去することもでき、効率よく除熱することができるとされている。しかしながらその除熱効率は未だ不十分な場合があった。また、エチレンを含むガスが熱交換器内を上昇する際に、流下する酢酸ビニルを押し上げて、酢酸ビニルが熱交換器内の上部に吹き上がる、いわゆるフラッディング(flooding)という現象が生じて、安定生産を妨げることがあった。
- [0008] 特許文献5には、特許文献4と同様に、重合槽から導出されるエチレンを熱交換器内で酢酸ビニルに吸収させてから、エチレンが溶解した酢酸ビニルを重合槽に導入する方法が記載されているが、熱交換器内における酢酸ビニ

ルの流れとエチレンの流れが並流接触するようにしている。これによって、熱交換器内におけるフラッシングを防止することができるとされている。しかしながらやはり、その除熱効率は未だ不十分な場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2002-128807号公報

特許文献2：特開2002-356517号公報

特許文献3：特開平11-116637号公報

特許文献4：特開昭60-53513号公報

特許文献5：特開2002-338607号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、EVAを重合するに際し効率よく除熱する方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題は、冷媒が循環する熱交換器が配管を介して接続され、エチレン、酢酸ビニル、重合開始剤及びメタノールを含む反応液が収容された重合槽の中でエチレン-酢酸ビニル共重合体を連続的に製造する方法であって；

前記重合槽に、エチレン、重合開始剤及びメタノールを供給する工程、

前記重合槽の気相部に存在する、エチレンを含む加圧気体を前記熱交換器に導入する工程、

前記熱交換器の上部に $-50\sim 23^{\circ}\text{C}$ に冷却された酢酸ビニルを供給する工程、

前記熱交換器の中で、酢酸ビニルがエチレンを吸収しながら流下する工程

、

前記熱交換器の底部からエチレンが溶解した酢酸ビニルを導出し、前記重合槽内の反応液に加える工程、及び

前記重合槽から反応液を取り出す工程、を含むことを特徴とするエチレン－酢酸ビニル共重合体の製造方法を提供することによって解決される。

[0012] このとき、前記熱交換器の上部にエチレンを含む加圧気体を供給し、該熱交換器の中で、エチレンを含む加圧気体と酢酸ビニルとを並流接触させる方法が好適な実施態様である。また、前記熱交換器の下部にエチレンを含む加圧気体を供給し、該熱交換器の中で、エチレンを含む加圧気体と酢酸ビニルとを向流接触させる方法も好適な実施態様である。

[0013] 上記製造方法において、前記熱交換器の上部に $-50\sim 10^{\circ}\text{C}$ に冷却された酢酸ビニルを供給することが好適である。得られるエチレン－酢酸ビニル共重合体のエチレン含有量が $15\sim 55$ モル％であることも好ましい。また、前記熱交換器が濡壁式熱交換器であることも好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法によれば、EVAを重合するに際し効率よく除熱することができ、装置を大きく改造することなく生産能力を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1～8で用いたEVAの重合装置である。

[図2]実施例9～16で用いたEVAの重合装置である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、エチレン、酢酸ビニル、重合開始剤及びメタノールを含む反応液が収容された重合槽の中でエチレン－酢酸ビニル共重合体を連続的に製造する方法であって；

前記重合槽に、エチレン、重合開始剤及びメタノールを供給する工程、
前記重合槽の気相部に存在する、エチレンを含む加圧気体を前記熱交換器に導入する工程、

前記熱交換器の上部に $-50\sim 23^{\circ}\text{C}$ に冷却された酢酸ビニルを供給する工程、

前記熱交換器の中で、酢酸ビニルがエチレンを吸収しながら流下する工程

、

前記熱交換器の底部からエチレンが溶解した酢酸ビニルを導出し、前記重合槽内の反応液に加える工程、及び

前記重合槽から反応液を取り出す工程、を含むことを特徴とするエチレンー酢酸ビニル共重合体の製造方法である。

[0017] 本発明は、エチレン、酢酸ビニル、重合開始剤及びメタノールを含む反応液が収容された重合槽の中でエチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）を連続的に製造する方法に関する。ここで、メタノールは溶媒であり、メタノール溶液中でエチレンと酢酸ビニルを重合開始剤の存在下に共重合させることによって、EVAが製造される。EVAを連続的に製造するために、上記各工程は、同時並行的に進行する。また、メタノールは連鎖移動剤として働くので、その添加量を調整することによって、得られるEVAの重合度を制御することができる。

[0018] 重合槽内の反応液は、エチレン、酢酸ビニル、重合開始剤及びメタノールを含んでおり、エチレンと酢酸ビニルを共重合させることによって、エチレンー酢酸ビニル共重合体得られる。EVAを重合する際に、酢酸ビニル及びエチレン以外の他の共重合可能な単量体を同時に供給して共重合してもよい。当該単量体の例としては、プロピレン、*n*-ブテン、*i*-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル化物、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール；ビニルピロリドンなどを挙げることができる。

[0019] 重合開始剤としては、特に制限されないが、ジアシルパーオキサイド系開始剤、バロニトリル系開始剤およびパーオキシジカーボネート系開始剤から選ばれる少なくとも1種の使用が好適である。ジアシルパーオキサイド系重合開始剤の例としては、アセチルパーオキサイド、ジプロピルパーオキサ

イド、イソブチリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシドが挙げられ、バレロニトリル系重合開始剤の例としては、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4'-トリメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-エトキシ-2, 4-ジエチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4, 4'-ジエトキシ-2-メチルバレロニトリル)が挙げられ、パーオキシジカーボネート系重合開始剤の例としては、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートが挙げられる。これらの中でも、アセチルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネートが好ましく、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)がより好ましい。

[0020] 重合槽内の反応液の温度は40～80℃であることが好ましい。反応温度が低すぎると、生産効率が低下する。反応温度は、より好適には50℃以上である。一方、反応温度が高すぎると、除熱が困難になって重合反応が暴走したり、得られるEVA樹脂が着色したりする。反応温度は、より好適には70℃以下である。

[0021] 重合槽内の圧力は1.5～8MPaであることが好ましい。重合槽内の圧力が高いほどエチレン含有量の高いEVAを得ることができる。ガスバリア性の良好なEVOHを得るためには、エチレン含有量が小さいEVAを製造することが好ましい。この観点からは、重合槽内の圧力は6MPa以下であることがより好ましく、5MPa以下であることがさらに好ましい。また、重合槽内の圧力が低いほど除熱効率が低下するので、本発明を採用して冷却した酢酸ビニルを熱交換器に提供する意義が大きい。一方、柔軟性に優れたEVOHを得るためには、エチレン含有量が高いEVAを製造することが

好ましい。この観点からは、重合槽内の圧力は2 MPa以上であることがより好ましく、2.5 MPa以上であることがさらに好ましく、3 MPa以上であることが特に好ましい。また、重合槽内の圧力が高いほど、熱交換器内でエチレンが酢酸ビニルに吸収され易く除熱効果が大きい。

[0022] 本発明のEVAの製造方法は、重合槽に、エチレン、重合開始剤及びメタノールを供給する工程を有する。これらの原料は、当該重合槽に直結した導管から重合槽内に供給されることが好ましい。単位時間当たり重合槽内に導入される原料の割合は、酢酸ビニル100質量部に対して、エチレンが8～60質量部、メタノールが0.5～25質量部、重合開始剤が0.001～0.05質量部であることが好ましい。

[0023] 本発明のEVAの製造方法は、重合槽の気相部に存在するエチレンを含む加圧気体を熱交換器に導入する工程を有する。また、当該熱交換器の上部に $-50\sim 23^{\circ}\text{C}$ に冷却された酢酸ビニルを供給する工程を有する。これによって、冷却された酢酸ビニルとエチレンを含む加圧気体とが熱交換器に供給されて、その内部で相互に接触する。熱交換器の上部に供給される酢酸ビニルの温度は $-50\sim 23^{\circ}\text{C}$ である。除熱効率の観点からは、酢酸ビニルの温度が 10°C 以下であることが好ましく、 5°C 以下であることがより好ましく、 0°C 以下であることがさらに好ましく、 -5°C 以下であることが特に好ましい。一方、 -50°C 未満に冷却することは設備コストなどを上昇させる。この観点からは酢酸ビニルの温度が -40°C 以上であることが好ましく、 -30°C 以上であることがより好ましい。酢酸ビニルの冷却方法は特に限定されず、冷媒を循環させる熱交換器などを用いることができる。

[0024] 酢酸ビニルの一部を、熱交換器を経由させずに直接重合槽に供給することもできるが、除熱効率が低下する場合がある。直接重合槽に供給される酢酸ビニルの量は、酢酸ビニルの全体量の半分未満であることが好ましく、 $1/4$ 未満であることがより好ましい。実質的に全ての酢酸ビニルが熱交換器に供給されることが特に好適な態様である。酢酸ビニルを熱交換器に供給する際に、メタノールなど他の成分を含んでいても構わないが、他の成分の含有

量（質量）は酢酸ビニルよりも少ないことが好ましく、酢酸ビニルの半分よりも少ないことがより好ましい。酢酸ビニル以外の成分を実質的に含まないものを熱交換器に供給することが特に好適な態様である。

[0025] 本発明のEVAの製造方法は、熱交換器の中で、酢酸ビニルがエチレンを吸収しながら流下する工程を有する。熱交換器には冷媒が循環していることが好ましく、エチレンを吸収した酢酸ビニルから熱が除かれる。このとき、熱交換器において酢酸ビニルを冷却して顕熱を奪うことによって反応系から熱を奪うことができる。また、酢酸ビニルがエチレンを吸収してエチレンの凝縮による潜熱が発生することによっても反応系から熱を奪うことができる。すなわち、熱交換器の中ではエチレンの凝縮による潜熱と酢酸ビニルの冷却による顕熱の両方の熱を奪うことが可能である。なおここで、理論的には、エチレンの凝縮による潜熱と、エチレンが酢酸ビニルに溶解することによる潜熱の両方が発生するが、後者は前者に比べてはるかに小さいことから、本発明では両方の潜熱の合計を、エチレンの凝縮による潜熱という。

[0026] 本発明の製造方法では、 $-50\sim 23^{\circ}\text{C}$ に冷却した酢酸ビニルを熱交換器に供給するので、熱交換器に供給される冷媒と酢酸ビニルとの温度差が小さくなり、常温の酢酸ビニルを供給する時と比べて、酢酸ビニルの冷却による顕熱は小さくなる。しかしながら、酢酸ビニルが低温であることによってエチレンが溶解しやすくなるので、エチレンの凝縮による潜熱は増加する。発明者らが検討したところ、潜熱の増加分が顕熱の減少分を大きく超えており、熱交換器に供給する前の酢酸ビニルを冷却する際の顕熱の減少分を差し引いても、潜熱の方が大きいことがわかった。すなわち、熱交換器に供給する酢酸ビニルを冷却することによって、系全体としての除熱効率を向上させることができた。熱交換器を変更することなく、冷却した酢酸ビニルを供給するだけで除熱効率を向上させられることが明らかとなった。

[0027] 熱交換器の構造は特に限定されないが、熱交換器と酢酸ビニルとの接触面積が大きく、しかも酢酸ビニルとエチレンガスとの接触面積も大きいことが好ましいことから、濡壁式熱交換器であることが好ましい。これによって、

壁の表面を薄い厚みで流下する酢酸ビニルの熱を効果的に奪うことが可能であるとともに、酢酸ビニルの表面においてエチレンガスが効率的に凝縮し溶解する。壁の形状は特に限定されないが、多数のパイプの中を酢酸ビニルが流下する形態が好ましい。パイプの本数、径、長さなどは求められる除熱量などを考慮して設定することができる。

[0028] 熱交換器の中での酢酸ビニルとエチレンの接触方法には、並流接触方式と向流接触方式の両方の方式が考えられる。並流接触方式は、熱交換器の上部にエチレンを含む加圧気体を供給し、該熱交換器の中でエチレンを含む加圧気体と酢酸ビニルとを並流接触させる方式である。また、向流接触方式は、熱交換器の下部にエチレンを含む加圧気体を供給し、該熱交換器の中で、エチレンを含む加圧気体と酢酸ビニルとを向流接触させる方式である。以下、それぞれにつき説明する。

[0029] 並流接触方式では、熱交換器の上部に、エチレンを含む加圧気体と酢酸ビニルの両方を導入する。そして、両者がともに下方に向けて進行しながらエチレンが酢酸ビニルに吸収される。進行方向が同じなので、ガスが酢酸ビニルを上方に押し上げて逆流する、いわゆるフラッディング現象を生じることなく、安定的な運転を維持することが容易である。しかも、向流接触方式に比べて酢酸ビニルを冷却することによる除熱効率の向上が顕著であり、本発明の方法を採用するメリットが大きい。

[0030] 一方、向流接触方式では、熱交換器の上部に酢酸ビニルを供給し、熱交換器の下部にエチレンを含む加圧気体を導入する。そして、酢酸ビニルが下方に向けて流下しているときに、上方に進行するエチレンガスが酢酸ビニルに吸収される。それぞれが逆方向に進行するので、フラッディング現象を生じるおそれがある。また、重合槽内の圧力が高いときは、熱交換器に流入するガス量が多くなって反応液の飛沫を同伴し、熱交換器内にスケールが付着するおそれがあるが、向流接触方式は並流接触方式より、そのようなスケールが付着しにくくなり好ましい。

[0031] 本発明のEVAの製造方法は、熱交換器の底部からエチレンが溶解した酢

酸ビニルを導出し、前記重合槽内の反応液に加える工程を有する。エチレンが溶解した低温の酢酸ビニルを反応液に加えることで、反応液を冷却するとともに、反応液にエチレンを溶解させる。そして反応液に溶解したエチレンが蒸発する際に反応液から蒸発潜熱を奪い、反応液から熱を除くことができる。こうして反応温度を一定に維持することができる。エチレン含有酢酸ビニルの温度は、好適には $-10\sim 4^{\circ}\text{C}$ である。当該温度は、より好適には -5°C 以上であり、 30°C 以下である。

[0032] 本発明のEVAの製造方法は、重合槽から反応液を取り出す工程を有する。上記のように、重合槽内の反応液には、エチレン、酢酸ビニル、重合開始剤及びメタノールが連続的に供給され、エチレンと酢酸ビニルが消費されてEVAが製造される。所定の重合率を有する反応液は重合槽から連続的に取り出される。酢酸ビニルの重合率は、生産効率と重合度などを考慮して設定されるが、 $25\sim 60\%$ であることが好ましく、 $30\sim 50\%$ であることがより好ましい。

[0033] 得られるEVAのエチレン含有量は $15\sim 55$ モル%であることが好ましい。重合槽内のエチレン圧力が高いと高エチレン含有量のEVAが得られ、重合槽内のエチレン圧力が低いと低エチレン含有量のEVAが得られる。EVAをけん化して得られるEVOHにおいて、エチレン含有量が低い場合には、ガスバリア性は良好になるが成形性は低下する。逆に、エチレン含有量が高い場合には、ガスバリア性は低下するが成形性は良好になる。したがってEVOHの用途などを考慮して好ましいエチレン含有量に調整する必要がある。エチレン含有量が 45 モル%以下であることがより好ましく、 40 モル%以下であることがさらに好ましく、 35 モル%以下であることが特に好ましい。一方、除熱効率を考慮すれば、エチレン含有量が高い方が有利であり、エチレン含有量が 20 モル%以上であることがより好ましく、 25 モル%以上であることがさらに好ましい。

[0034] 得られるEVAの重合度は $500\sim 2000$ であることが好ましい。EVOHに要求される成形性や強度などを考慮して適当に設定される。EVAの

重合度は好適には600以上であり、より好適には700以上である。また、EVAの重合度は好適には1600以下であり、より好適には1200以下である。反応液中のメタノール含有量が多いと重合度が低くなり、逆にメタノール含有量が少ないと重合度が高くなるので、反応液中のメタノールの含有量を調整することによって、得られるEVAの重合度を調整することができる。

[0035] こうして得られたEVAは、そのまま各種の用途に用いても構わないが、これをけん化してEVOHを製造することが好ましい。けん化の方法は特に限定されず、アルカリ触媒の存在のもとで加水分解させる公知の方法が採用できる。

[0036] 以下、具体的な重合装置とそれを用いた重合方法について、図を参照しながら説明する。図1は、実施例1で用いた装置の概略図であり、酢酸ビニルとエチレンとが熱交換器内で並流接触することができる装置である。

[0037] 重合槽1に、複数の導管5、6、7が接続されている。導管の本数や配置は図示した形態に限らない。これらの導管を通して、エチレン、重合開始剤及びメタノールが重合槽1に供給される。場合によっては、酢酸ビニルの一部や他の単量体を、これらの導管を通して供給することもできる。反応溶液の均一性を確保するために、攪拌機8を重合槽1内に設置して反応液を攪拌することが好ましい。重合槽1内の反応液は、重合槽1の底部に接続された反応液導出管9から連続的に排出される。重合槽1の周囲は冷却水が循環するジャケット（図示せず）で覆われている。

[0038] 熱交換器2には、酢酸ビニル導入管10が接続されており、これを通して酢酸ビニルが熱交換器2の上部に供給される。除熱効率の観点からは、重合槽1に供給される酢酸ビニルの全量を、酢酸ビニル導入管10から熱交換器2を経由させて供給することが好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、重合槽1に直結した導管5、6、7から一部の酢酸ビニルを直接重合槽1内に供給しても構わない。

[0039] 熱交換器2には、冷媒管11、12が接続されている。管の位置は図示し

た形態に限らないが、冷媒は、熱交換器 2 の下部に接続された冷媒管 1 2 から供給し、熱交換器 2 の上部に接続された冷媒管 1 1 から排出するのが好ましい。このように接続することによって、酢酸ビニルを効率的に冷却することができ、反応液からの除熱効率がよい。冷却媒体は特に限定されず、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール水溶液、食塩や塩化カルシウムの水溶液、フロンなどを用いることができる。取扱いの容易さやコストなどの理由から、アルコール水溶液、特にメタノール水溶液が好適に用いられる。

[0040] 熱交換器 2 から気体を排出するための気体排出管 1 3 が熱交換器 2 の下部に接続されている。この気体排出管 1 3 には、ミスト分離器（図示せず）が接続されていてもよい。排出された気体中の液滴は、ミスト分離器により除去され、ミストがないエチレンを回収または放出できる。ミスト分離器は、重力・遠心力・静電気力といった外力、または、遮りもしくは篩効果を利用して気体中に浮遊している液滴を分離する装置である。ミスト分離器としては、重力沈降器、サイクロン、電気集塵機、スクラバー、バグフィルター、充填層が挙げられる。これらの中でも、サイクロンが好ましい。

[0041] 2 本の導管 3、4 が重合槽 1 と熱交換器 2 とを接続している。エチレン含有ガスは重合槽 1 から導管 3 を通って熱交換器 2 の上部へと導入され、エチレンを吸収した酢酸ビニルは熱交換器 2 の下部から導管 4 を通って重合槽 1 へと導入される。

[0042] 原料の酢酸ビニルは、酢酸ビニル導入管 1 0 を通して熱交換器 2 へ供給される。熱交換器 2 の上部に供給された酢酸ビニルは、熱交換器 2 を通過しながらエチレンを吸収する。酢酸ビニルがエチレンを吸収することによって、重合熱が効果的に除去される。このとき、温度が $-50 \sim 23^{\circ}\text{C}$ に冷却された酢酸ビニルを供給することが重要である。予め冷却された酢酸ビニルを供給することによって、熱交換器 2 において効率よく除熱することが可能である。

[0043] エチレン含有ガスは、熱交換器 2 の上部に接続された導管 3 を通して熱交

換器 2 へと導入される。熱交換器側の導管 3 及び酢酸ビニル導入管 10 は、熱交換器 2 の上部に接続される。導管 3 を熱交換器の上部に接続することにより、エチレン含有ガスの供給量が増加した場合であっても、酢酸ビニルのフラッシングを抑制することができる。こうして、エチレン含有ガスは、酢酸ビニルと接触しながら、この含有液と並行して熱交換器 2 内を下降していく。その結果、ガス中のエチレンが酢酸ビニルに溶解する。

[0044] エチレンを吸収した酢酸ビニル含有液は、導管 4 を通して重合槽 1 へ導入される。そして、反応液からエチレンが蒸発し、重合熱を除去することができる。連続製造の場合は、エチレンは、重合槽 1、熱交換器 2 および導管 3、4 を循環する。エチレンの一部は E V A に含まれて反応液導出管 9 から排出されるので、重合槽 1 に接続されたエチレン供給源から、導管 5、6、7 の少なくとも 1 つを介して補充される。

[0045] 図 2 は、実施例 2 で用いた装置の概略図であり、酢酸ビニルとエチレンとが熱交換器内で向流接触することができる装置である。多くの部分は、図 1 で示される並流接触方式の装置と共通するので、以下では、相違点のみを説明する。

[0046] 2 本の導管 3、4 が重合槽 1 と熱交換器 2 とを接続しているが、導管 3 が熱交換器 2 に接続される位置が図 1 の装置と相違する。これにより、エチレン含有ガスは重合槽 1 から導管 3 を通って熱交換器 2 の下部へと導入され、エチレンを吸収した酢酸ビニル含有液は熱交換器 2 の下部から導管 4 を通って重合槽 1 へと導入される。導管 3 を熱交換器の下部に接続することにより、エチレン含有ガスは熱交換器内を上昇しながら、流下する酢酸ビニル含有液と向流接触し、ガス中のエチレンが酢酸ビニル含有液に溶解する。また、熱交換器 2 から気体を排出するための気体排出管 13 が熱交換器 2 の上部に接続されている。

実施例

[0047] 実施例 1

図 1 に示す並流接触式の重合装置を用いて、E V A を連続的に製造した。

内容積が750Lの重合槽1と、伝熱面積が4 m²、管数が10本の縦型濡壁多管式熱交換器2とを準備した。以下は、-20℃の酢酸ビニルを供給し、エチレン含有量24.0モル%で重合度1080のEVAを製造した時の例である。

[0048] 重合槽1内の圧力が2.9MPaに維持されるように、加圧したエチレンを導管5から重合槽1に供給した。重合槽1内の圧力を調整することによって、得られるEVAのエチレン含有量を制御することができる。導管6から、重合開始剤の2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)を、3g/hrの速度でメタノール溶液として重合槽1に導入した。また、導管7からは、メタノールを重合槽1に導入した。メタノールの導入速度は、導管6及び導管7からの導入速度の合計で6.2kg/hrである。反応液中のメタノールの含有量を調整することによって、重合度を制御することができる。

[0049] -20℃に冷却した酢酸ビニル(VAc)を、酢酸ビニル導入管10と熱交換器2とを介して、70.6kg/hrの速度で重合槽1に供給した。重合槽1内のエチレン含有ガスを、導管3を介して熱交換器2へと導入した。酢酸ビニルは、熱交換器2内において、エチレン含有ガスと同一方向に管の表面に沿って流下した。流下後にエチレンを吸収した酢酸ビニルの温度は8℃であり、エチレン含有酢酸ビニルが導管4を介して重合槽1に導入されて反応液と混合された。反応液中では、エチレンと酢酸ビニルが連続的に重合され、導管9よりEVAを含む重合溶液を連続して得た。重合槽1内の反応液の温度は60℃に維持された。

[0050] 反応中、冷却媒体として-5℃の30重量%メタノール水溶液を導管12から供給し、導管11から排出した。熱交換器2において、冷却媒体は酢酸ビニルと逆方向に流れるように供給した。熱交換器2により除去した熱量は、6803kcal/hrであった。また、重合槽1を覆うジャケットに冷却水を循環させて、重合槽1の外側からも冷却した。この冷却水の循環速度は常に一定である。得られた重合溶液中の酢酸ビニルの重合率は40%であ

った。また、得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）のエチレン含有量は24.0モル%であり、重合度は1080であった。これらの結果をまとめて表1に示す。

[0051] 表1の実施例1に示すように、導管10から供給する酢酸ビニルの温度を、0℃、5℃、10℃、20℃及び25℃に変化させて、上記と同様の試験を行った。その際、重合槽1内の反応液の温度は60℃に維持するとともに、導管4から重合槽1に注ぎ込まれるエチレン含有酢酸ビニルの温度は8℃に維持した。その上で、酢酸ビニルの重合率が40%となり、エチレン含有量が24.0モル%で重合度が1080のEVAが得られるように、各種の条件を調整した。重合開始剤の導入量は、酢酸ビニルの供給量の2乗に比例して変更した。導管12から供給される冷媒の循環速度と、導管10から導入される酢酸ビニルの量を制御することによって、重合槽1に導入されるエチレン含有酢酸ビニルの温度を8℃に保ち、重合槽の温度を60℃に保った。その結果、表1に示される量の酢酸ビニルが導管10から供給され、熱交換器2において、表1に示される熱量が除去された。

[0052] 実施例1の結果からわかるように、導管10から供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、酢酸ビニルの供給量を増加させることができるとともに、熱交換器2における除熱量を大きく増加させることができた。供給する酢酸ビニルの温度を25℃から-20℃に低下させることによって、除熱量が3453 kcal/hrから6803 kcal/hrへと顕著に増加した。25℃の酢酸ビニルを供給した時と-20℃の酢酸ビニルを供給した時との除熱量差（A）は3351 kcal/hrであった。ここで、導管10から供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、予め除熱されている熱量差（B）は1359 kcal/hrであるから、これらの差（（A）-（B））の1992 kcal/hrが、供給する酢酸ビニルの温度を下げることによる、実質的な除熱量の増加である。このように、供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、除熱量を顕著に増加させられることが明らかになった。しかも、酢酸ビニルの供給量は36.1 kg/hrから70

． 6 k g / h r に大きく増加しており、生産性を顕著に向上させることもできた。

[0053] 実施例 2 ～ 8

実施例 1 と同様にして、表 1 及び表 2 に示すエチレン含有量及び重合度を有する EVA を重合した。冷媒温度は -5°C に、重合温度は 60°C に、それぞれ固定した。酢酸ビニルの重合率、及びエチレン含有酢酸ビニルの温度を表 1 及び表 2 に示す値にして、導管 10 から供給する酢酸ビニルの温度を、 -20°C 、 0°C 、 5°C 、 10°C 、 20°C 及び 25°C に変化させた。それぞれの条件における、重合槽 1 内の圧力、酢酸ビニル供給量、及び除熱量を表 1 及び表 2 にまとめて示す。異なるエチレン含有量及び重合度を有する EVA を重合した場合であっても、供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、除熱量が顕著に増加するとともに、生産性も顕著に向上することがわかった。

[0054]

[表1]

	エチレン 含有量 (mol%)	重合度	VAc 重合率 (%)	重合温度 (°C)	冷媒温度 (°C)	エチレン 含有VAc 温度 (°C)	重合槽内 圧力 (MPa)	VAc 温度 (°C)	VAc 供給量 (kg/hr)	除熱量 (kcal/hr)	除熱量差 (A) (kcal/hr)	供給VAc 熱量差 (B) (kcal/hr)	(A) - (B) (kcal/hr)
実施例1	24.0	1080	40	60	-5	8	2.9	25	36.1	3453	0	0	0
							2.9	20	38.2	3650	197	82	116
							2.9	10	43.0	4121	668	276	392
							2.9	5	46.0	4406	954	394	560
							2.9	0	49.4	4735	1283	528	755
実施例2	18.0	1080	40	60	-5	8	2.9	-20	70.6	6803	3351	1359	1992
							2.4	25	36.9	2883	0	0	0
							2.4	20	39.0	3050	167	84	83
							2.4	10	44.1	3449	566	283	283
							2.4	5	47.2	3691	808	404	404
実施例3	21.0	1080	40	60	-5	8	2.4	0	50.7	3970	1087	542	545
							2.4	-20	72.6	5712	2829	1399	1430
							2.6	25	36.4	3141	0	0	0
							2.6	20	38.4	3321	180	82	97
							2.6	10	43.3	3750	609	278	331
実施例4	27.7	1080	40	60	-5	15	2.6	5	46.3	4010	869	396	473
							2.6	0	49.7	4310	1169	532	637
							2.7	-20	71.0	6177	3035	1367	1668
							3.4	25	40.1	4167	0	0	0
							3.4	20	42.3	4399	232	91	141
実施例4	27.7	1080	40	60	-5	15	3.4	10	47.6	4966	799	306	493
							3.4	5	50.8	5306	1139	435	704
							3.4	0	54.5	5700	1533	584	949
実施例4	27.7	1080	40	60	-5	15	3.4	-20	77.7	8183	4016	1496	2520

[0055] [表2]

	エチレン 含有量 (mol%)	重合度	VAc 重合率 (%)	重合温度 (°C)	冷媒温度 (°C)	エチレン 含有VAc 温度 (°C)	重合槽内 圧力 (MPa)	VAc 温度 (°C)	VAc 供給量 (kg/hr)	除熱量 (kcal/hr)	除熱量差 (A) (kcal/hr)	供給VAc 熱量差 (B) (kcal/hr)	(A) - (B) (kcal/hr)
実施例5	32.6	1080	39	60	-5	25	4.1	25	54.0	6283	0	0	0
							4.1	20	56.7	6605	322	121	201
							4.1	10	62.0	7179	896	398	498
							4.1	5	66.0	7657	1374	565	809
							4.1	0	71.0	8280	1996	759	1237
実施例6	27.7	800	47	60	-5	11	4.1	-20	96.5	11335	5052	1858	3194
							3.1	25	38.0	3786	0	0	0
							3.1	20	39.4	3926	140	84	55
							3.1	10	42.2	4214	428	271	157
							3.1	5	42.0	4380	593	359	234
実施例7	32.6	800	46	60	-5	20	3.1	0	45.6	4559	773	488	285
							3.1	-20	54.2	5431	1645	1043	602
							3.9	25	36.6	4281	0	0	0
							3.9	20	37.8	4434	153	81	72
							3.9	10	40.5	4750	469	260	209
実施例8	44.0	960	35	60	-5	26	3.9	5	31.9	4931	650	273	377
							3.9	0	43.6	5128	847	467	380
							3.9	-20	51.5	6075	1794	992	802
							5.7	25	27.5	5130	0	0	0
							5.7	20	29.7	5394	264	64	200
実施例8	44.0	960	35	60	-5	26	5.7	10	32.0	5804	674	205	469
							5.7	5	33.4	6072	942	286	656
							5.7	0	35.0	6369	1239	374	865
実施例8	44.0	960	35	60	-5	26	5.7	-20	44.5	8199	3069	856	2213

[0056] 実施例 9

図 2 に示す向流接触式の重合装置を用いて、EVA を連続的に製造した。当該実験装置は、実施例 1 で用いた並流接触式の製造装置において、導管 3 及び気体排出管 13 が熱交換器 2 に接続される位置が異なる以外は同じ仕様の装置である。以下は、 -20°C の酢酸ビニルを導入し、エチレン含有量 24.0 モル% で重合度 1080 の EVA を製造した時の例である。

[0057] 重合槽 1 内の圧力が 2.9 MPa に維持されるように、加圧したエチレンを導管 5 から重合槽 1 に供給した。重合槽 1 内の圧力を調整することによって、得られる EVA のエチレン含有量を制御することができる。導管 6 から、重合開始剤の 2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) を、 3 g/h r の速度でメタノール溶液として重合槽 1 に導入した。また、導管 7 からは、メタノールを重合槽 1 に導入した。メタノールの導入速度は、導管 6 及び導管 7 からの導入速度の合計で 4.4 kg/h r である。反応液中のメタノールの含有量を調整することによって、重合度を制御することができる。

[0058] -20°C に冷却した酢酸ビニル (VAc) を、酢酸ビニル導入管 10 と熱交換器 2 とを介して、 75.0 kg/h r の速度で重合槽 1 に供給した。重合槽 1 内のエチレン含有ガスを、導管 3 を介して熱交換器 2 へと導入した。酢酸ビニルは、熱交換器 2 内において、エチレン含有ガスの流れと逆の方向に管の表面に沿って流下した。流下後にエチレンを吸収した酢酸ビニルの温度は 2°C であり、エチレン含有酢酸ビニルが導管 4 を介して重合槽 1 に導入されて反応液と混合された。反応液中では、エチレンと酢酸ビニルが連続的に重合され、導管 9 より EVA を含む重合溶液を連続して得た。重合槽 1 内の反応液の温度は 60°C に維持された。

[0059] 反応中、冷却媒体として -5°C の 30 重量% メタノール水溶液を導管 12 から供給し、導管 11 から排出した。熱交換器 2 において、冷却媒体は酢酸ビニルと逆方向に流れるように供給した。熱交換器 2 により除去した熱量は、 5647 kcal/h r であった。また、重合槽 1 を覆うジャケットに冷

却水を循環させて、重合槽 1 の外側からも冷却した。この冷却水の循環速度は常に一定である。得られた重合溶液中の酢酸ビニルの重合率は 40%であった。また、得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) のエチレン含有量は 24.0 モル%であり、重合度は 1080 であった。

[0060] 表 3 の実施例 9 に示すように、導管 10 から供給する酢酸ビニルの温度を、0℃、5℃、10℃、20℃及び 25℃に変化させて、上記と同様の試験を行った。その際、重合槽 1 内の反応液の温度は 60℃に維持するとともに、導管 4 から重合槽 1 に注ぎ込まれるエチレン含有酢酸ビニルの温度は 2℃に維持した。その上で、酢酸ビニルの重合率が 40%となり、エチレン含有量が 24.0 モル%で重合度が 1080 の EVA が得られるように、各種の条件を調整した。重合開始剤の導入量は、酢酸ビニルの供給量に比例して変更した。導管 12 から供給される冷媒の循環速度と、導管 10 から供給される酢酸ビニルの量を制御することによって、重合槽 1 に供給されるエチレン含有酢酸ビニルの温度を 2℃に保ち、重合槽の温度を 60℃に保った。その結果、表 3 に示される量の酢酸ビニルが導管 10 から供給され、熱交換器 2 において、表 3 に示される熱量が除去された。

[0061] 実施例 9 の結果からわかるように、導管 10 から供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、酢酸ビニルの供給量を増加させることができるとともに、熱交換器 2 における除熱量も増加させることができた。供給する酢酸ビニルの温度を 25℃から -20℃に低下させることによって、除熱量が 3847 kcal/hr から 5647 kcal/hr へと増加した。25℃の酢酸ビニルを供給した時と -20℃の酢酸ビニルを供給した時との除熱量差 (A) は 1800 kcal/hr であった。ここで、導管 10 から供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、予め除熱されている熱量差 (B) は 1445 kcal/hr であるから、これらの差 ((A) - (B)) の 355 kcal/hr が、供給する酢酸ビニルの温度を下げることによる、実質的な除熱量の増加である。このように、供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、除熱量を増加させられることが明らかになった。しかも

、酢酸ビニルの供給量は51.4 kg/h rから75.0 kg/h rに増加しており、生産性を向上させることもできた。

[0062] 実施例10～16

実施例9と同様にして、表3及び表4に示すエチレン含有量及び重合度を有するEVAを重合した。冷媒温度は-5℃に、重合温度は60℃に、それぞれ固定した。酢酸ビニルの重合率、及びエチレン含有酢酸ビニルの温度を表3及び表4に示す値にして、導管10から供給する酢酸ビニルの温度を、-20℃、0℃、5℃、10℃、20℃及び25℃に変化させた。それぞれの条件における、重合槽1内の圧力、酢酸ビニル供給量、及び除熱量を表3及び表4にまとめて示す。異なるエチレン含有量及び重合度を有するEVAを重合した場合であっても、供給する酢酸ビニルの温度を下げることによって、除熱量が増加するとともに、生産性も向上することがわかった。

[0063]

[表3]

	エチレン 含有量 (mol%)	重合度	VAc 重合率 (%)	重合温度 (°C)	冷媒温度 (°C)	エチレン 含有VAc 温度 (°C)	重合槽内 圧力 (MPa)	VAc 温度 (°C)	VAc 供給量 (kg/hr)	除熱量 (kcal/hr)	除熱量差 (A) (kcal/hr)	供給VAc 熱量差 (B) (kcal/hr)	(A) - (B) (kcal/hr)
実施例9	24.0	1080	40	60	-5	2	2.9	25	51.4	3847	0	0	0
							2.9	20	51.9	3985	138	111	26
							2.9	10	57.4	4303	456	368	88
							2.9	5	59.7	4480	633	511	122
							2.9	0	62.3	4672	825	666	159
実施例10	18.0	1080	40	60	-5	-2	2.9	-20	75.0	5647	1800	1445	355
							2.5	25	60.3	3969	0	0	0
							2.5	20	62.9	4152	182	135	48
							2.5	10	68.7	4531	561	441	120
							2.5	5	72.1	4755	786	617	169
実施例11	21.0	1080	40	60	-5	1	2.5	0	75.8	5003	1034	811	223
							2.5	-20	95.5	6330	2361	1840	521
							2.7	25	53.8	3672	0	0	0
							2.7	20	55.8	3825	153	120	33
							2.7	10	60.4	4128	456	388	68
実施例12	27.0	1080	40	60	-5	6	2.7	5	63.0	4307	635	539	96
							2.7	0	65.8	4502	830	704	126
							2.7	-20	80.2	5502	1830	1544	286
							3.5	25	53.6	4685	0	0	0
							3.5	20	55.6	4886	201	119	82
実施例12	27.0	1080	40	60	-5	6	3.5	10	60.2	5273	589	386	203
							3.5	5	62.8	5504	820	537	283
							3.5	0	65.6	5757	1072	702	370
							3.5	-20	80.1	7055	2371	1543	828

[0064] [表4]

	エチレン 含有量 (mol%)	重合度	VAc 重合率 (%)	重合温度 (°C)	冷媒温度 (°C)	エチレン 含有VAc 温度 (°C)	重合槽内 圧力 (MPa)	VAc 温度 (°C)	VAc 供給量 (kg/hr)	除熱量 (kcal/hr)	除熱量差 (A) (kcal/hr)	供給VAc 熱量差 (B) (kcal/hr)	(A) - (B) (kcal/hr)
実施例13	32.0	1080	39	60	-5	14	4.1	25	48.5	4704	0	0	0
							4.1	20	50.3	4905	201	108	93
							4.1	10	54.0	5246	541	346	195
							4.1	5	56.0	5451	747	480	267
							4.1	0	58.3	5674	970	624	346
実施例14	27.0	800	47	60	-5	-3	4.1	-20	69.5	6786	2082	1338	744
							3.1	25	41.1	3640	0	0	0
							3.1	20	42.3	3755	115	91	24
							3.1	10	44.9	3978	338	288	50
							3.1	5	46.3	4105	465	396	69
実施例15	32.0	800	46	60	-5	9	3.1	0	47.8	4240	600	511	89
							3.1	-20	55.0	4888	1248	1058	190
							3.9	25	46.0	4451	0	0	0
							3.9	20	47.1	4584	133	101	32
							3.9	10	49.6	4807	357	318	39
実施例16	44.0	960	35	60	-5	29	3.9	5	50.9	4940	489	436	53
							3.9	0	52.3	5079	629	560	69
							3.9	-20	58.9	5731	1280	1134	146
							5.7	25	28.3	3980	0	0	0
							5.7	20	29.0	4073	93	62	31
実施例16	44.0	960	35	60	-5	29	5.7	10	30.3	4266	286	195	91
							5.7	5	31.0	4371	391	266	125
							5.7	0	31.8	4481	501	340	161
							5.7	-20	35.3	4989	1009	680	329

[0065] 表 1 ～ 4 を対比すれば分かるように、酢酸ビニルの温度が 25℃の場合と比べた実質的な除熱量の差（（A）－（B））は、並流接触式の重合装置の方が向流接触式の重合装置よりも大きい。したがって、並流式の重合装置の方が、向流式の重合装置よりも、酢酸ビニルを低温にして供給する利益が大きいことがわかる。

符号の説明

- [0066]
- 1 重合槽
 - 2 熱交換器
 - 3 ～ 7 導管
 - 8 攪拌機
 - 9 反応液導出管
 - 10 酢酸ビニル導入管
 - 11、12 冷媒管
 - 13 気体排出管