

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、着色が殆んどない成形品を高い生産効率で得ることが可能な、熱安定性に優れた（メタ）アクリル樹脂組成物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] （メタ）アクリル樹脂組成物からなる成形品は、透明性に優れ光学歪も少ないことからレンズ、プリズム、位相差フィルム、導光板、光拡散フィルム、偏光板保護フィルムなどの光学部材として広く用いられている。

[0003] （メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法として、例えば、特許文献１は、メチルメタクリレートを主成分とするモノマー混合物を、完全混合型反応器一基により、溶剤を用いずに連続的に塊状重合するに際し、不活性ガスを導入してモノマー混合物中の溶存酸素を１ppm以下にしたのち、重合温度での半減期が０．５～１２０秒間のラジカル開始剤を用い、反応液１ｍ³当たり０．５～２０ｋＷの撹拌消費動力を有する撹拌機で撹拌しながら、重合温度でのラジカル開始剤の半減期と平均滞留時間の比が１／２００～１／１００００となるように平均滞留時間を設定し、１３０～１６０℃においてモノマー転化率が４５～７０％となるように重合する方法を開示している。

[0004] 特許文献２には、メタクリル酸メチルを主成分とする単量体を完全混合型反応槽を用いて塊状重合し、重合体含有率４０～７０重量％とするメタクリル重合体の製造方法において、反応槽内を実質的に気相部分のない満液状態とし、反応槽の外側から実質的に熱の出入りのない断熱状態で、重合温度（ T [℃]）は１２０～１８０℃にて、平均滞留時間（ θ [分]）を１５分間～２時間とし、ラジカル開始剤として重合温度での半減期が１分間以内のものを用い、ラジカル開始剤の濃度（ C [モル／１００ｇ単量体]）を、 $4 \times 10^{-5} \cdot e^{0.019T} < C \cdot \theta < 3 \times 10^{-8} \cdot e^{0.079T}$ の範囲内とすることを特徴とする

メタクリル重合体の製造方法が開示されている。

[0005] 特許文献3には、80重量%以上のメチルメタクリレート単位と20重量%以下のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート（メチルメタクリレートを除く）単位とを含むメタクリル重合体を連続塊状重合工程を含む工程により製造する方法において、（a）メルカプタン0.01～1.0モル%、および（b）供給モノマー1モル中のラジカル重合開始剤のモル数（A）およびラジカル重合開始剤の重合温度における半減期（B[hr]）が、 $1.3 \leq A \cdot (B^{-2/5}) \times 10^5$ 、 $A \leq 0.5 \times 10^{-4}$ 、および $0.01 \leq B \leq 0.3$ を満足する量のラジカル重合開始剤を含むモノマーを反応域に連続的に供給し、この反応域中の反応混合物を110℃以上150℃未満の範囲にある温度において実質的に均一に攪拌混合し、この反応域における反応混合物中の重合体含有率（ ϕ [重量%]）が $40 \leq \phi \leq 65$ を満足するように重合を行い、この反応域から連続的に反応混合物を取り出すことを特徴とするメタクリル重合体の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第2752458号公報
特許文献2：特開平7-126308号公報
特許文献3：特開平11-255828号公報
特許文献4：特開昭61-200842号公報
特許文献5：特開平6-312122号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：日本油脂株式会社技術資料「有機過酸化物の水素引抜き能と開始剤効率」（2003年4月作成）
非特許文献2：化学工学協会，編：化学工学便覧，改定3版，p1068（1968）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献 1 および特許文献 2 の製造方法は、短寿命のラジカル重合開始剤を用いるので重合反応制御が容易である。ところが、特許文献 1 の製造方法ではラジカル重合開始剤を比較的多く使用するので、末端二重結合の多い（メタ）アクリル樹脂の含有量が増え、熱安定性が十分でない場合がある。特許文献 2 の製造方法では、短い滞留時間で比較的高い重合温度において重合させるので、ダイマーやトリマーの含有量が多くなり、その結果、成形品にシルバーが発生しやすい傾向がある。また、特許文献 3 の製造方法において過酸化物系重合開始剤を使用すると成形品に着色が生じやすい場合があり、アゾ系重合開始剤を使用すると、長い滞留時間を要し、ダイマーやトリマーの含有量が多くなり、その結果、成形品にシルバーが発生しやすい傾向がある。

本発明の目的は、着色が殆んどない成形品を高い生産効率で得ることが可能な、熱安定性に優れた（メタ）アクリル樹脂組成物を製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成する手段として、本発明は以下の態様を包含する。

〔1〕 メタクリル酸メチル 80～100 質量%およびアクリル酸アルキルエステル 20～0 質量%を含む単量体混合物と、連鎖移動剤と、ラジカル重合開始剤とを含んでなる反応原料を、2 箇所以上の供給口から槽型反応器に連続的に供給する工程、および

槽型反応器内で前記単量体混合物を重合転化率 40～70 質量%まで塊状重合する工程、および

反応生成物中の単量体混合物を除去する工程を有する（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法であって、

槽型反応器の完全混合時間（ θ_m [h r]）、槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期（ $\tau_{1/2}$ [h r]）、槽型反応器の攪拌動力（ P_v [kW/m³]）、槽型反応器における反応原料の平均滞留時間（ θ [h r]）および反応原料中のラジカル重合開始剤濃度（ I [ppm]）が

$$\theta_M > \tau_{1/2} \text{、および}$$

$$P_V \times \theta \times l \times \tau_{1/2} < 4$$

を満足する、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。

[0010] [2] 槽型反応器内の温度が110～160℃であり、

槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期が0.5～120秒間である、[1]に記載の製造方法。

[3] 前記単量体混合物を除去する工程が、断熱フラッシュ蒸発法によって行われる、[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 槽型反応器内の反応液中の水分が1000ppm以下である、[1]～[3]のいずれか一つに記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法によれば、着色が殆んどない成形品を高い生産効率で得ることが可能な、熱安定性に優れた（メタ）アクリル樹脂組成物を製造することができる。本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法に従って、単量体混合物を塊状重合すると、ラジカル重合開始剤の効率が高くなり、必要とするラジカル重合開始剤の量を減らすことができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態に係る（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法は、単量体混合物と、連鎖移動剤と、ラジカル重合開始剤とを含んでなる反応原料を槽型反応器に連続的に供給する工程、槽型反応器内で前記単量体混合物を塊状重合して反応生成物を得る工程、および反応生成物中の単量体混合物を除去する工程を有するものである。

[0013] 本発明に用いられる反応原料は、単量体混合物と連鎖移動剤とラジカル重合開始剤とを含むものである。

[0014] 単量体混合物はメタクリル酸メチルを単量体混合物の中に80～100質量%、好ましくは80～96質量%含むものである。また、単量体混合物はアクリル酸アルキルエステルを単量体混合物の中に0～20質量%、好まし

くは4～20質量%含むものである。アクリル酸アルキルエステルとしては、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-エチルヘキシルなどが挙げられる。

[0015] 単量体混合物は、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステル以外の単量体を含んでいてもよい。かかる単量体としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルネニルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸フェニルなどのアクリル酸アリールエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルネニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレンなど芳香族ビニル単量体；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；などの一分子中に重合性アルケニル基を一つだけ有するビニル単量体が挙げられる。単量体混合物中における該メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステル以外の単量体の含有率は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0016] 単量体混合物は、 b^* が-1～2であることが好ましく、-0.5～1.5であることがより好ましい。 b^* がこの範囲にあると、得られる（メタ）アクリル樹脂組成物を成形した場合に、着色が殆んどない成形品を、高い生産効率で得る上で有利となる。なお、 b^* は国際照明委員会（CIE）規格（1976年）またはJIS Z-8722に準拠して測定した値である。

[0017] 反応生成物中の単量体混合物を除去する工程によって反応生成物から除去された単量体混合物は、回収して再び本発明に使用することができる。回収した単量体混合物の b^* が回収時などに加えられる熱によって高くなった場合は、適切な方法で精製して、 b^* を上記した範囲とすることが好ましい。

[0018] 本発明で用いられる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカ

ーボネート、 t -ヘキシルパーオキシ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2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ヘキシ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 -ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましく； t -ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(t -ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。

[0019] また、本発明で用いられる重合開始剤は、後述する槽型反応器内の温度における半減期が、0.5～120秒間のものが好ましく、2～60秒間のものがより好ましい。また、該重合開始剤は、水素引抜き能が40%以下のものが好ましく、30%以下のものがより好ましい。これら重合開始剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0020] なお、水素引抜き能は、重合開始剤製造業者の技術資料（例えば、非特許文献1）などによって知ることができる。また、 α -メチルスチレンダイマーを使用したラジカルトラッピング法、即ち α -メチルスチレンダイマートラッピング法によって測定することができる。当該測定は、一般に、次のようにして行われる。まず、ラジカルトラッピング剤としての α -メチルスチレンダイマーの共存下で重合開始剤を開裂させてラジカル断片を生成させる。生成したラジカル断片のうち、水素引抜き能が低いラジカル断片は α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉される。一方、水素引抜き能が高いラジカル断片はシクロヘキサンから水素を引き抜き、シクロヘキシルラジカルを発生させ、該シクロヘキシルラジカルが α -メチルスチレンダ

イマーの二重結合に付加して捕捉され、シクロヘキサン捕捉生成物を生成する。そこで、シクロヘキサン、またはシクロヘキサン補足生成物を定量することで求められる、理論的なラジカル断片発生量に対する水素引抜き能が高いラジカル断片の割合（モル分率）を水素引抜き能とする。

[0021] 重合開始剤の使用量は、単量体混合物 100 質量部に対して、0.0001～0.02 質量部の範囲とすることが好ましく、0.001～0.01 質量部の範囲とすることがより好ましい。

[0022] 本発明で用いられる連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類； α -メチルスチレンダイマー；テルピノレンなどが挙げられる。

これらのうち *n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。連鎖移動剤の使用量は、単量体混合物 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～1 質量部、より好ましくは 0.2～0.8 質量部、さらに好ましくは 0.3～0.6 質量部である。

[0023] 塊状重合においては溶剤を原則使用しないが、反応液の粘度を調整するなどの必要がある場合には、溶剤を単量体混合物に含めることができる。溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素が好ましい。これらの溶剤は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。かかる溶剤の使用量は、単量体混合物 100 質量部に対して、好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下である。

- [0024] 本発明に用いられる反応原料は、溶存酸素量が好ましくは10 ppm以下、より好ましくは5 ppm以下、さらに好ましくは4 ppm以下、最も好ましくは3 ppm以下である。このような範囲の溶存酸素量にすると重合反応がスムーズに進行し、シルバーや着色のない成形品が得られやすくなる。
- [0025] 反応原料の調製方法は特に限定されない。反応原料は槽型反応器に供給する直前に調製することが好ましい。また、反応原料は窒素ガスなどの不活性雰囲気中で調製することが好ましい。また、連続流通式の操業を円滑に行うために、反応原料の各構成成分を貯留するタンクからそれぞれを管を介して、反応槽の前段に設けた混合器に連続的に供給しつつ、混合し、得られた混合物を反応槽に連続的に供給することが好ましい。該混合器は動的攪拌機または静的攪拌機を備えたものであることができる。
- [0026] 槽型反応器には、通常、反応槽、反応槽内の液を攪拌するための攪拌手段、反応原料を反応槽に供給するための供給口、反応槽から反応生成物を抜き出すための抜出口とを有する。反応槽に供給する反応原料の量と反応槽から抜き出す反応生成物の量とをバランスさせて、反応槽内の液量がほぼ一定になるようにする。反応槽内の液量は、反応槽の容積に対して、好ましくは1/4以上、より好ましくは1/4～3/4、さらに好ましくは1/3～2/3である。
- [0027] 本発明に用いられる槽型反応器は反応原料を供給するための供給口が複数箇所にある。そして、少なくとも2箇所の供給口から、同時にまたは交互に、好ましくは同時に、反応原料を連続供給する。供給口は反応槽の天面に設置されていてもよいし、反応槽の側面に設置されていてもよいし、反応槽の底面に設置されていてもよいし、天面、側面および底面のうちのいずれか少なくとも2箇所に設置されていてもよい。また、複数箇所の供給口は相互に対称な位置に配置することが好ましい。供給口の高さは、反応槽内の液面よりも高い位置にあってもよいし、反応槽内の液面よりも低い位置にあってもよい。供給口の形状は、円管の切り口そのものの形状であってもよいし、反応原料が反応槽内の液面に広く散布されるような形状であってもよい。供給

口を少なくとも2箇所設ける事で、重合開始剤の開始効率が高まり、所望の重合転化率を達成するために必要な重合開始剤の量を減量できる。

[0028] 攪拌手段としては、マックスブレンド式攪拌装置、格子翼式攪拌装置、プロペラ式攪拌装置、スクリュー式攪拌装置、ヘリカルリボン式攪拌装置、パドル式攪拌装置などが挙げられる。これらのうちでマックスブレンド式攪拌装置が均一混合性の点から好ましい。

[0029] 槽型反応器内の温度、すなわち反応槽内にある液の温度は、好ましくは100～170℃、より好ましくは110～160℃、さらに好ましくは115～150℃である。液温は、ジャケットや伝熱管などの外部熱交換式調節法、反応原料または反応生成物の流れる管を反応槽内に配して成る自己熱交換式調節法などで制御することができる。

[0030] 本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法において、槽型反応器内の反応液中の水分は、1000ppm以下であることが好ましく、700ppm以下であることがより好ましく、280ppm以下であることがさらに好ましい。該水分を1000ppm以下とすることにより、数 μ m～数十 μ mの樹脂異物が重合反応中に生成するのを抑制でき、得られた（メタ）アクリル樹脂組成物を溶融成形によってフィルムまたはシートにしたときに該樹脂異物を核とする外径数十 μ mの欠点の発生を大幅に低減することができる。

[0031] この樹脂異物の生成抑制機構は明確ではないが、単量体混合物の重合時に、反応槽の気相部において図らずも生成する高分子量の（メタ）アクリル樹脂が樹脂異物として混入し、それが溶融成形時に未溶融物として欠点の核になると推定している。

[0032] 上記反応液中の水分を低減する方法としては、原料液を予め吸着脱水塔などで処理する方法や槽型反応器の気相部に不活性ガスを導入し、蒸気の一部を不活性ガスに同伴させてブライン冷却の凝縮器によって凝縮させて系外に抜き出す方法等が挙げられる。

[0033] 本発明の製造方法においては、槽型反応器の完全混合時間（ θ_m [h r]）

が、槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期 ($\tau_{1/2}$ [h r]) の数値よりも大きい数値の時間、好ましくは半減期の 1. 2 倍の数値より大きい数値の時間である。すなわち、 $\theta_M > \tau_{1/2}$ の関係、好ましくは $\theta_M > 1.2 \times \tau_{1/2}$ の関係を満足する。完全混合時間は、反応槽の混合特性を表す指標の一つである。 $n \cdot \theta_M$ (無次元混合数 [n は攪拌翼の回転数 [1 / s e c]]) と Re (レイノルズ数: 液の乱れ状態を表す指標) との関係を示す「 $n \cdot \theta_M - Re$ 曲線」から求められる。完全混合時間および $n \cdot \theta_M - Re$ 曲線については、例えば、非特許文献 2、特許文献 4、特許文献 5 などに記載されている。

[0034] 槽型反応器においては塊状重合を、重合転化率が 40 ~ 70 質量% となるまで、好ましくは 35 ~ 65 質量% となるまで行うことが好ましい。

[0035] 槽型反応器の攪拌動力 (P_v) は、好ましくは 0.2 ~ 7 kW/m³、より好ましくは 0.3 ~ 6 kW/m³、さらに好ましくは 0.4 ~ 5 kW/m³ である。攪拌動力は攪拌翼の形状および回転数; 反応槽内の液の粘度および密度によって調整することができる。

また、槽型反応器における反応原料の平均滞留時間 (θ) は、好ましくは 0.5 ~ 6 時間、より好ましくは 1 ~ 5 時間、さらに好ましくは 2 ~ 4 時間である。平均滞留時間が短すぎると重合開始剤の必要量が増える。また重合開始剤の増量により重合反応の制御が難しくなるとともに、分子量の制御が困難になる傾向がある。一方、平均滞留時間が長すぎると反応が定常状態になるまでに時間を要し、生産性が低下する傾向がある。平均滞留時間は槽型反応器の容量と反応原料の供給量によって調整することができる。

[0036] さらに、槽型反応器の攪拌動力 (P_v [kW/m³])、および槽型反応器中における平均滞留時間 (θ [h r]) は、反応原料中のラジカル重合開始剤濃度 (I [ppm]) および槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期 ($\tau_{1/2}$ [h r]) との関係が、 $P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2} < 4$ を満たすように、好ましくは $P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2} < 3$ を満たすようにする。なお、塊状重合は窒素ガスなど不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0037] 槽型反応器の後段には、別の反応器が繋がっていてもよい。後段に繋ぐことができる反応器は槽型反応器であっても管型反応器であってもよい。

[0038] 上記の条件による塊状重合によって得られる反応生成物を槽型反応器から抜き出す場合、反応生成物の拔出量は反応原料の供給量とバランスさせ、反応槽内の液量が一定になるようにすることが好ましい。

抜き出される反応生成物は、（メタ）アクリル樹脂の含有率が、好ましくは40～70質量%、より好ましくは35～65質量%である。（メタ）アクリル樹脂の含有率が高すぎると粘度上昇のために大きな攪拌動力が必要となる傾向がある。（メタ）アクリル樹脂の含有率が低すぎると、反応生成物中の単量体混合物を除去する工程における単量体混合物等の除去が不十分となり、得られる（メタ）アクリル樹脂組成物を成形した場合に、成形品にシルバーなどの外観不良を起こす傾向がある。

[0039] （メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量（以下、 M_w と略称することがある。）は、好ましくは3.5万～20万、より好ましくは4万～15万、さらに好ましくは4.5万～13万である。 M_w が小さすぎると（メタ）アクリル樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性や靱性が低下する傾向がある。 M_w が大きすぎると（メタ）アクリル樹脂組成物の流動性が低下し成形加工性が低下する傾向がある。

[0040] （メタ）アクリル樹脂は、重量平均分子量／数平均分子量の比（以下、この比を分子量分布と表記することがある。）が、好ましくは1.5～2.6、より好ましくは1.6～2.3、特に好ましくは1.7～2.0である。分子量分布が小さいと（メタ）アクリル樹脂組成物の成形加工性が低下する傾向がある。分子量分布が大きいと（メタ）アクリル樹脂組成物から得られる成形品の耐衝撃性が低下し、脆くなる傾向がある。

なお、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）で測定した標準ポリスチレン換算の分子量である。なお、また、（メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量や分子量分布は、重合開始剤および連鎖移動剤の種類や量などを調整することによって制御できる

。

[0041] 本発明の製造方法は、反応生成物中の単量体混合物を除去する工程を有する。ここで、反応生成物とは、槽型反応器における塊状重合によって得られる反応生成物に限定されず、必要に応じて槽型反応器の後に繋がっている別の反応器で得られる反応生成物、すなわち、槽型反応器における塊状重合によって得られる反応生成物中の未反応の単量体混合物を、別の反応器によってさらに重合し、重合転化率を高めた反応生成物であってもよい。また、本工程では、必要に応じて、溶剤も同時に除去される。除去方法は特に制限されないが、加熱脱揮法が好ましい。加熱脱揮法としては、平衡フラッシュ蒸発法や断熱フラッシュ蒸発法が挙げられるが、断熱フラッシュ蒸発法が好ましい。断熱フラッシュ蒸発法を実施する温度は、好ましくは200～300℃、より好ましくは220～270℃である。断熱フラッシュ蒸発法を実施する温度が、200℃未満では、脱揮に時間を要し、脱揮不十分になり、成形品にシルバーなどの外観不良を起こすことがある。一方、断熱フラッシュ蒸発法を実施する温度が、300℃を超えると、酸化、焼けなどによって（メタ）アクリル樹脂組成物が着色する傾向がある。断熱フラッシュ蒸発法を多段で行ってもよい。この場合、フラッシュ蒸発させた単量体混合物の蒸気で伝熱管を流れる反応生成物を加熱し、加熱された反応生成物を低圧のフラッシュタンク内に供給してフラッシュ蒸発させることができる。反応生成物はポンプなどによって加圧することができる。単量体混合物を除去した後、（メタ）アクリル樹脂組成物は、成形材料としての扱い易さを容易にするために、公知の方法に従って、ペレットや粉粒にすることができる。本発明で得られる（メタ）アクリル樹脂組成物中の単量体混合物の含有量は、1質量％以下であることが好ましく、0.5質量％以下であることがより好ましい。

[0042] 本発明の製造方法で得られる（メタ）アクリル樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。該添加剤の配合量は、（メタ）アクリル樹脂組成物に対して、好ましくは0.5質量％以下、より好ましく

は0.2質量%以下である。添加剤の配合量が多すぎると、成形品にシルバーなどの外観不良を起こすことがある。

添加剤としては、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などが挙げられる。

[0043] 酸化防止剤は、酸素存在下において単体で樹脂の酸化劣化防止効果を奏するものである。例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中、着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤またはヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との併用がより好ましい。

リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤とを併用する場合、その割合は特に制限されないが、リン系酸化防止剤／ヒンダードフェノール系酸化防止剤の質量比で、好ましくは1／5～2／1、より好ましくは1／2～1／1である。

[0044] リン系酸化防止剤としては、2，2－メチレンビス（4，6－ジｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト（旭電化社製；商品名：アデカスタブHP－10）、トリス（2，4－ジｔ－ブチルフェニル）ホスファイト（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名：IRUGAFOS168）などが好ましい。

[0045] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3－（3，5－ジｔ－ブチルー4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名IRGANOX1010）、オクタデシル－3－（3，5－ジｔ－ブチルー4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名IRGANOX1076）などが好ましい。

[0046] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じる

ポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。

該熱劣化防止剤としては、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGM）、2,4-ジ-*t*-アミル-6-(3',5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシ- α -メチルベンジル)フェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGS）などが好ましい。

[0047] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有するとされる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、ベンゾトリアゾール類、または波長380～450 nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0048] ベンゾトリアゾール類は、紫外線被照による着色などの光学特性低下を抑制する効果が高いので、（メタ）アクリル樹脂組成物を上記のような特性が要求される用途に適用する場合に用いる紫外線吸収剤として好ましい。

[0049] ベンゾトリアゾール類としては、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名T I N U V I N 3 2 9）、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製；商品名T I N U V I N 2 3 4）などが好ましい。

[0050] また、波長380～450 nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が 120

$0 \text{ d m}^3 \cdot \text{m o l}^{-1} \text{ c m}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤は、得られる成形品の黄色味を抑制できる。

- [0051] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 ε_{max} は、次のようにして測定する。シクロヘキサン 1 L に紫外線吸収剤 10.00 mg を添加し、目視による観察で未溶解物がないように溶解させる。この溶液を $1 \text{ c m} \times 1 \text{ c m} \times 3 \text{ c m}$ の石英ガラスセルに注入し、日立製作所社製 U-3410 型分光光度計を用いて、波長 380～450 nm での吸光度を測定する。紫外線吸収剤の分子量 (M_w) と、測定された吸光度の最大値 (A_{max}) とから次式により計算し、モル吸光係数の最大値 ε_{max} を算出する。

$$\varepsilon_{\text{max}} = [A_{\text{max}} / (10 \times 10^{-3})] \times M_w$$

- [0052] 波長 380～450 nm におけるモル吸光係数の最大値 ε_{max} が $1200 \text{ d m}^3 \cdot \text{m o l}^{-1} \text{ c m}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤としては、2-エチル-2'-エトキシオキサリアニリド（クラリアントジャパン社製；商品名サンデユボア V S U）などが挙げられる。

これら紫外線吸収剤の中、紫外線被照による樹脂劣化が抑えられるという観点からベンゾトリアゾール類が好ましく用いられる。

- [0053] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有すると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類が挙げられる。

- [0054] 離型剤は、成形品の金型からの離型を容易にする機能を有する化合物である。離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。本発明においては、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、その割合は特に制限されないが、高級アルコール類／グリセリン脂肪酸モノエステルの質量比が、好ましくは 2.5 / 1～3.5

／ 1、より好ましくは 2、8／ 1～ 3、2／ 1である。

[0055] 高分子加工助剤は、（メタ）アクリル樹脂組成物を成形する際、厚さ精度および薄膜化に効果を発揮する化合物である。高分子加工助剤は、通常、乳化重合法によって製造することができる、0.05～0.5 μm の粒子径を有する重合体粒子である。

該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に5 dl/g以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましいものとして挙げられる。

[0056] 高分子加工助剤は、極限粘度が3～6 dl/gであることが好ましい。極限粘度が小さすぎると成形性の改善効果が低い傾向がある。極限粘度が大きすぎると（メタ）アクリル樹脂組成物の熔融流動性の低下を招く傾向がある。

[0057] （メタ）アクリル樹脂組成物には、耐衝撃性改質剤を配合してもよい。耐衝撃性改質剤としては、アクリルゴムもしくはジエンゴムをコア層成分として含むコアシェル型改質剤；ゴム粒子を複数包含した改質剤などが挙げられる。

[0058] 有機色素としては、樹脂に対しては有害とされている紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。

光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

蛍光体として、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂白剤などが挙げられる。

[0059] これらの添加剤は、反応原料の段階で添加してもよいし、反応生成物の段階で添加してもよいし、脱揮後に得られる（メタ）アクリル樹脂組成物の段階で添加してもよい。

[0060] 本発明の製造方法によって得られる（メタ）アクリル樹脂組成物を、射出成形、圧縮成形、押出成形、真空成形などの従来より知られる成形方法で成形（溶融加熱成形）することによって各種成形品を得ることができる。当該（メタ）アクリル樹脂組成物からなる成形品としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機などの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；偏光子保護フィルム、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、熔接時の顔面保護用マスクなどが挙げられる。

実施例

[0061] 以下に実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。また、本発明は、以上までに述べた、特性値、形態、製法、用途などの技術的特徴を表す事項を、任意に組み合わせて成るすべての態様を包含している。

[0062] 実施例および比較例における物性値の測定等は以下の方法によって実施した。

(水分の測定)

反応液を採取し、カールフィッシャー（京都電子工業（株）製、KMA-210）を使用して水分を測定した。

[0063] (重合転化率)

ガスクロマトグラフ（（株）島津製作所製、GC-14A）に、カラム（GLC-G-230 Sciences Inc.製、INERT CAP 1（ $d_f = 0.4 \mu\text{m}$ 、I.D. 0.25 mm 、長さ 60 m ））を繋ぎ、injection温度 180°C 、detector温度 180°C 、カラム温度を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 60°C から 200°C に昇温する条件にて分析した。

[0064] (攪拌回転数による重合転化率制御の可否)

各実施例および比較例において、攪拌翼の回転数を 200 rpm から 100 rpm に変更し、4時間後の重合転化率を測定し、以下の基準で判断した。

重合転化率が2%以上変化：可

重合転化率が2%未満の変化：不可

[0065] (ダイマーおよびトリマーの含有量)

ガスクロマトグラフ（（株）島津製作所製、GC-14A）に、カラム（GLC-G-230 Sciences Inc.製 INERT CAP 1（ $d_f = 1.0 \mu\text{m}$ 、I.D. 0.25 mm 、長さ 40 m ））を繋ぎ、injection温度 270°C 、detector温度 270°C 、カラム温度を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 70°C から 270°C に昇温する条件にて分析した。

[0066] (加熱減量)

熱天秤（島津TGA-50型）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で 300°C にし60分間保持したときの、加熱減量を測定した。

[0067] (射出成形性)

射出成形機（（株）名機製作所製、M-100-DM）を使用し、ペレッ

ト状の（メタ）アクリル樹脂組成物をシリンダ温度 300℃、金型温度 50℃、成形サイクル 15 分間で射出成形して、長さ 200 mm、幅 60 mm、厚さ 0.6 mm の平板を製造し、得られた平板を肉眼で観察し、気泡（シルバー）発生の有無を調べ、以下の基準で評価した。

○；シルバー無、

×；シルバー有、

C；全面発泡

[0068]（フィルム欠点評価）

ペレット状の（メタ）アクリル樹脂組成物を、シリンダ温度 250℃で押出成形して、厚さ 100 μm のフィルムを製造した。

得られたフィルムを用いて、ゲルカウンター（Optical Control Systems 社製、FS-5）により欠点（フィッシュアイ）の単位面積あたりの個数を測定し、下記基準により外観評価を行った。

◎：1 平方メートル面積あたりの個数が 2,000 個未満

○：1 平方メートル面積あたりの個数が 2,000 個以上、3,000 個未満

△：1 平方メートル面積あたりの個数が 3,000 個以上、6,000 個未満

×：1 平方メートル面積あたりの個数が 6,000 個以上

[0069] 実施例 1

攪拌機および採取管付オートクレーブに、精製されたメタクリル酸メチル 92 質量部、アクリル酸メチル 8 質量部を入れて単量体混合物を調製した。単量体混合物の b^* 値は 0.2 であった。単量体混合物に重合開始剤（2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、AIBN、水素引抜能：1%、140℃における半減期 4 秒間）0.00653 質量部および連鎖移動剤（*n*-オクチルメルカプタン）0.45 質量部を加え溶解させて原料液を得た。原料液中の重合開始剤の濃度は 65 ppm であった。窒素ガスにより製造装置内の酸素ガスを追出した。

ブライン冷却凝縮器を備えた連続流通式槽型反応器（容量 0.1 m^3 、槽径 500 mm 、マックスブレンド翼、翼径 260 mm 、回転数 200 rpm ）に、反応器天面に相互対称に設置された2箇所の供給口より前記原料液を平均滞留時間 150 分間となるように一定流量で供給し、同時に該反応器の気相部に窒素ガスを原料液中の単量体のモル数の総和 100 モルに対し 3.3 モルの割合で導入した。反応液温度は 140°C に制御し、反応器の圧力はブライン冷却凝縮器を経由した圧力調整弁により 0.3 MPa で制御して塊状重合させた。また、運転中、凝縮器の受器に原料液および水は全量系外に抜き出した。3日間の運転後、反応槽採取管から反応生成液を分取し、分析したところ、反応生成液は、粘度が $1.08\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、密度が $1000\text{ kg}/\text{m}^3$ 、（メタ）アクリル樹脂の含有量（重合転化率）が 52 質量%であった。また、カールフィッシャーによって測定したところ水分は 250 ppm であった。また、完全混合時間は 45 秒間、攪拌動力は $2.6\text{ kW}/\text{m}^3$ 、レイノルズ数は 209 、動力数は 6 、無次元混合数は 150 であった。 $P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2}$ は 0.5 であった。なお、攪拌翼の回転数を 100 rpm に変更し、4時間後に重合転化率を確認すると 2% 以上変化したことから、攪拌回転数によって重合転化率を制御できると判断した。

[0070] 抜き出された反応生成液を、 230°C に加熱し、フラッシュタンクに供給した。フラッシュタンクの供給口にはフラッシュノズルが設けられている。該フラッシュノズルから反応生成液を噴出させ、未反応の単量体混合物をフラッシュ蒸発させて、気体と液体とに分離した。単量体蒸気はフラッシュタンク頂部から抜き出し、反応生成液はフラッシュタンク底部から抜き出した。抜き出された反応生成液を二軸押出機においてストランド状に押し出し、該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状の（メタ）アクリル樹脂組成物を得た。

（メタ）アクリル樹脂組成物の加熱減量、並びにダイマーおよびトリマーの含有量を測定した。その結果を表1に示す。また、射出成形品およびフィルム成形品の評価結果を表1に示す。

[0071] 実施例 2

AIBN 0.00653 質量部を PB-IB (t-ブチルパーオキシイソブチレート、水素引抜能：26%、140℃における半減期 41 秒間) 0.00502 質量部に変えた以外は実施例 1 と同じ手法によって、原料液を得た。原料液中の重合開始剤の濃度は 50 ppm であった。窒素ガスにより製造装置内の酸素ガスを追出した。

ブライン冷却凝縮器を備えた連続流通式槽型反応器 (容量 0.1 m³、槽径 500 mm、マックスブレンド翼、翼径 260 mm、回転数 200 rpm) に、反応器天面に相互対称に設置された 2 箇所の供給口より前記原料液を平均滞留時間 150 分間となるように一定流量で供給し、同時に該反応器の気相部に窒素ガスを原料液中の単量体のモル数の総和 100 モルに対し 3.3 モルの割合で導入した。反応液温度は 140℃に制御し、反応器の圧力はブライン冷却凝縮器を経由した圧力調整弁により 0.3 MPa で制御して塊状重合させた。また、運転中、凝縮器の受器に原料液および水の一部を抜き出した。3 日間の運転後、反応槽採取管から反応生成液を分取し、分析したところ、反応生成液は、粘度が 1.08 Pa・s、密度が 1000 kg/m³、(メタ)アクリル樹脂の含有量 (重合転化率) が 52 質量% であった。また、カールフィッシャーによって測定したところ水分は 700 ppm であった。また、完全混合時間は 60 秒間、攪拌動力は 2.2 kW/m³、レイノルズ数は 90、動力数は 5、無次元混合数は 200 であった。 $P_v \times \theta \times l \times \tau_{1/2}$ は 3.2 であった。なお、攪拌翼の回転数を 100 rpm に変更し、4 時間後に重合転化率を確認すると 2% 以上変化したことから、攪拌回転数によって重合転化率を制御できると判断した。

ペレット状の (メタ) アクリル樹脂組成物の加熱減量、並びにダイマーおよびトリマーの含有量を測定した。その結果を表 1 に示す。また、射出成形品およびフィルム成形品の評価結果を表 1 に示す。

[0072] 実施例 3

実施例 1 において、ブライン冷却凝縮器からの凝縮液を重合槽へ全量戻す

事意外は実施例 1 と同じ操作を行った。3 日間の運転後、3 応槽採取管から反応生成液を分取し、分析したところ、反応生成液は、粘度が $1.08 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、密度が 1000 kg/m^3 、(メタ) アクリル樹脂の含有量(重合転化率)が 52 質量%であった。また、カールフィッシャーによって測定したところ水分は 1200 ppm であった。また、完全混合時間は 45 秒間、撹拌動力は 2.6 kW/m^3 、レイノルズ数は 209、動力数は 6、無次元混合数は 150 であった。なお、撹拌翼の回転数を 100 rpm に変更し、4 時間後に重合転化率を確認すると 2%以上変化したことから、撹拌回転数によって重合転化率を制御できると判断した。 $P_v \times \theta \times l \times \tau_{1/2}$ は 0.5 であった。

ペレット状の(メタ)アクリル樹脂組成物の加熱減量、並びにダイマーおよびトリマーの含有量を測定した。その結果を表 1 に示す。また、射出成形品およびフィルム成形品の評価結果を表 1 に示す。

[0073] 比較例 1

PB-IB の量を 0.00804 質量部に変え、原料液の供給口を 1 箇所に変更した以外は実施例 2 と同じ手法によって、ペレット状の(メタ)アクリル樹脂組成物を得た。原料液中の重合開始剤の濃度は 80 ppm であった。反応生成液は、粘度が $5.00 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、密度が 1000 kg/m^3 、(メタ)アクリル樹脂の含有量(重合転化率)が 62 質量%であった。また、カールフィッシャーによって測定したところ水分は 250 ppm であった。また、完全混合時間は 60 秒間、撹拌動力は 2.20 kW/m^3 、レイノルズ数は 45、動力数は 5、無次元混合数は 200 であった。 $P_v \times \theta \times l \times \tau_{1/2}$ は 5.1 であった。なお、撹拌翼の回転数を 100 rpm に変更し、4 時間後に重合転化率を確認すると 2%以上変化したことから、撹拌回転数によって重合転化率を制御できると判断した。

ペレット状の(メタ)アクリル樹脂組成物の加熱減量、並びにダイマーおよびトリマーの含有量を測定した。その結果を表 1 に示す。また、射出成形品およびフィルム成形品の評価結果を表 1 に示す。

[0074] 比較例 2

AIBN 0.00653 質量部を PB-D (ジブチルパーオキサイド (パーブチルD)、水素引抜能: 78%、140℃における半減期 3900 秒間) 0.00201 質量部に変え、原料液の供給口を 1 箇所に変更し、反応槽の平均滞留時間を 240 分間に変更した以外は実施例 1 と同じ手法によって、ペレット状の (メタ) アクリル樹脂組成物を得た。原料液中の重合開始剤の濃度は 20 ppm であった。反応生成液は、粘度が 3.50 Pa·s、密度が 1000 kg/m³、(メタ) アクリル樹脂の含有量 (重合転化率) が 60 質量% であった。また、カールフィッシャーによって測定したところ水分は 250 ppm であった。

また、完全混合時間は 45 秒間、攪拌動力は 2.2 kW/m³、レイノルズ数は 64、動力数は 5、無次元混合数は 150 であった。 $P_v \times \theta \times l \times \tau_{1/2}$ は 190.7 であった。なお、攪拌翼の回転数を 100 rpm に変更し、4 時間後に重合転化率を確認すると 2% の変化は 2% 未満であったことから、攪拌回転数によって重合転化率を制御することはできないと判断した。

ペレット状の (メタ) アクリル樹脂組成物の加熱減量、並びにダイマーおよびトリマーの含有量を測定した。その結果を表 1 に示す。また、射出成形品およびフィルム成形品の評価結果を表 1 に示す。

[0075] 比較例 3

AIBN の量を 0.00753 質量部に変え、原料液の供給口を 1 箇所に変更した以外は実施例 1 と同じ手法によって、ペレット状の (メタ) アクリル樹脂組成物を得た。反応生成液は、粘度が 1.08 Pa·s、密度が 1000 kg/m³、(メタ) アクリル樹脂の含有量 (重合転化率) が 50 質量% であった。また、カールフィッシャーによって測定したところ水分は 250 ppm であった。また、完全混合時間は 45 秒間、攪拌動力は 2.6 kW/m³、レイノルズ数は 209、動力数は 6、無次元混合数は 150 であった。 $P_v \times \theta \times l \times \tau_{1/2}$ は 0.6 であった。なお、攪拌翼の回転数を 100 rpm に変更し、4 時間後に重合転化率を確認すると 2% 以上変化したことから、

攪拌回転数によって重合転化率を制御できると判断した。

ペレット状の（メタ）アクリル樹脂組成物の加熱減量、並びにダイマーおよびトリマーの含有量を測定した。その結果を表 1 に示す。また、射出成形品およびフィルム成形品の評価結果を表 1 に示す。

[0076] [表1]

表 1

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
重合槽	モノマーフィード口の数	2	2	2	1	1	1
	翼形状	マックス ブレント 翼	マックス ブレント 翼	マックス ブレント 翼	マックス ブレント 翼	マックス ブレント 翼	マックス ブレント 翼
	容量 V [m ³]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	槽径 D [mm]	500	500	500	500	500	500
	翼径 Dp [mm]	260	260	260	260	260	260
重合条件	重合温度 T [°C]	140	140	140	140	140	140
	開始剤種	AIBN	PB-IB	AIBN	PB-IB	PB-D	AIBN
	半減期時間 $\tau_{1/2}$ [sec]	4	41	4	41	3900	4
	平均滞留時間 θ [hr]	2.5	2.5	2.5	2.5	4.0	2.5
	開始剤量 I [ppm]	65	50	65	80	20	75
	回転数 N [rpm]	200	200	200	200	200	200
	反応液中の水分 [ppm]	250	700	1200	250	250	250
運転結果	重合率 X [wt%]	52	58	52	62	60	52
	液粘度 μ [Pa·s]	1.08	2.50	1.08	5.00	3.50	1.08
	液密度 ρ [kg/m ³]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	レイノルズ数 Re	209	90	209	45	64	209
	無次元混合数 $N \cdot \theta_m$	150	200	150	200	150	150
	混合時間 θ_m [sec]	45	60	45	60	45	45
	動力数 N_p	6	5	6	5	5	6
	攪拌動力 P_v [KW/m ³]	2.6	2.2	2.6	2.2	2.2	2.6
	$P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2}$ [KW/m ³ ·ppm·hr ²]	0.5	3.2	0.5	5.1	190.7	0.6
	回転数による重合転化率制御の可否	可	可	可	可	不可	可
	ダイマー、トリマー量 [質量%]	0.07	0.10	0.07	0.10	0.20	0.08
	熱安定性(TGAでの加熱減量) [%]	20	20	20	30	40	20
	射出成形品の外観（シルバー発生有無）	○	○	○	×	×	○
	フィルムの外観（ブツ欠点）	◎	○	△	◎	◎	◎

[0077] 表 1 に示すように、本発明に従って、反応原料を 2 箇所の供給口から槽型反応器に連続的に供給し、 $\theta_m > \tau_{1/2}$ 、および $P_v \times \theta \times I \times \tau_{1/2} < 4$ を満足す

る条件にて塊状重合すると、攪拌翼の回転数によって重合転化率を制御することができ、得られる（メタ）アクリル樹脂組成物は、含有するダイマーおよびトリマーが少なく、加熱減量が少なく、射出成形板のシルバー発生が少ない、すなわち熱安定性が良好である。

これに対して、反応原料を1箇所の供給口から槽型反応器に連続的に供給し、 $\theta_M > \tau_{1/2}$ 、および $P_V \times \theta \times l \times \tau_{1/2} < 4$ を満足しない条件にて塊状重合すると、得られる（メタ）アクリル樹脂組成物は、含有するダイマーおよびトリマーが多く、加熱減量が多い、すなわち熱安定性が劣る。特に、 $\theta_M > \tau_{1/2}$ を満たさない条件で塊状重合すると、攪拌翼の回転数による重合転化率の制御ができず、重合反応の制御が困難である。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸メチル 80～100質量%およびアクリル酸アルキルエステル 20～0質量%を含む単量体混合物と、連鎖移動剤と、ラジカル重合開始剤とを含んでなる反応原料を、2箇所以上の供給口から槽型反応器に連続的に供給する工程、
- 槽型反応器内で前記単量体混合物を重合転化率 40～70質量%まで塊状重合して反応生成物を得る工程、および
- 反応生成物中の単量体混合物を除去する工程を有する（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法であって、
- 槽型反応器の完全混合時間（ θ_M [h r]）、槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期（ $\tau_{1/2}$ [h r]）、槽型反応器の攪拌動力（ P_V [kW/m³]）、槽型反応器における反応原料の平均滞留時間（ θ [h r]）および反応原料中のラジカル重合開始剤濃度（ I [ppm]）が
- $\theta_M > \tau_{1/2}$ 、および
- $P_V \times \theta \times I \times \tau_{1/2} < 4$
- を満足する、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 槽型反応器内の温度が 110～160℃であり、
- 槽型反応器内の温度におけるラジカル重合開始剤の半減期が 0.5～120秒間である、
- 請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記単量体混合物を除去する工程が、断熱フラッシュ蒸発法によって行われる、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。
- [請求項4] 槽型反応器内の反応液中の水分が 1000 ppm以下である、請求項 1～3 のいずれかひとつに記載の製造方法。