

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、連続塊状重合法において、運転を一時停止した場合でも、反応槽内の反応液の重合転化率がほとんど変わらず、また配管などに滞留した原料液の劣化が進まないようにすることができる、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法に関する。

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、光学レンズ、ディスク基板、自動車部品、看板、銘板、照明カバー、導光板などに用いられている。

[0003] （メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法の一つとして、重合性単量体、重合開始剤などを含む原料液を槽型反応器に連続的に供給して塊状重合させ反応生成物を連続的に抜き出す方法（以下、連続塊状重合法ということがある。）が知られている。この連続塊状重合法は光学特性に優れた（メタ）アクリル樹脂組成物を大量に製造するのに適している。

[0004] この連続塊状重合法においては、清掃や部品交換等のために、運転を停止させることがある。運転を停止する際には、樹脂の酸化や劣化を防ぐために重合槽内の反応液温度を下げたり、必要に応じて反応液の全てを重合槽から抜き出したりする。そのため、運転再開までに手間と時間を要し、また原料や熱を損失するので、製造コスト増加の要因の一つとなっている。その対策の一つとして、連鎖移動剤を用いて、重合性単量体および重合開始剤の供給を停止している間、槽型反応器内の反応液の量、温度および重合転化率を維持する方法が特許文献1にて提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 0 - 2 2 9 3 1 8 号公報

非特許文献

[0006] 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

[0007] 本発明の目的は、連続塊状重合法において、運転を一時停止した場合でも、反応槽内の反応液の重合転化率がほとんど変わらず、また配管などに滞留した原料液の劣化が進まないようにすることができる、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 特許文献 1 に記載されている方法は優れた方法であるが、別の観点から検討を試みた。その結果、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。

〔1〕 メタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルおよび連鎖移動剤を、アクリル酸アルキルエステル／メタクリル酸メチルの質量比 0／1 0 0～2 0／8 0 で含有し、且つ溶存酸素濃度が 5 0 p p m 以下の原料液（A）を調製し、

ラジカル重合開始剤、重合禁止剤およびメタクリル酸メチルを含有し、酸素存在下、液温 1 0℃以下に維持された原料液（B）を調製し、

原料液（A）および原料液（B）を槽型反応器に連続的に供給し、

槽型反応器内で重合転化率 4 0～7 0 質量％で塊状重合して反応生成物を得、

反応生成物を槽型反応器から連続的に抜き出す工程を有する、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。

[0009] 〔2〕 原料液（A）の溶存酸素濃度が 1 p p m 以下である、〔1〕に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。

〔３〕 原料液（Ｂ）のラジカル重合開始剤濃度が０．０１質量％以上４質量％未満である、〔１〕または〔２〕に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。

〔４〕 原料液（Ａ）の溶存酸素濃度の調節は、不活性ガスの供給量 $[N\ m^3/h]$ に対する原料液（Ａ）の供給量 $[k\ g/h]$ の割合が０．３０未満になる条件にて原料液（Ａ）と不活性ガスとを混合することを有する方法によって行われる、〔１〕～〔３〕のいずれかひとつに記載の製造方法。

〔５〕 反応生成物から未反応物を除去する工程をさらに有する、〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法によれば、連続塊状重合法において、修理、点検等のために運転を一時停止した場合でも、重合開始剤を含む原料液及び槽型反応器内の反応液を安定状態で保持でき、かつ、運転を再開した際にも直ぐに運転を安定させることができる。その結果、重合開始剤を含む原料液を新調したり、槽型反応器内の反応液の温度を下げたり、反応液を槽型反応器から抜き出したりする必要が減るので、本発明は製造コストの大幅な削減に貢献できる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕 〔図１〕本発明に係る製造方法を実施するための装置の一例を示す図である。

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）アクリル系樹脂組成物の製造方法は、原料液（Ａ）を調製し、原料液（Ｂ）を調製し、原料液（Ａ）および原料液（Ｂ）を槽型反応器に連続的に供給し、槽型反応器内で塊状重合して反応生成物を得、反応生成物を槽型反応器から連続的に抜き出す工程を有するものである。

〔００１３〕 原料液（Ａ）は、メタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルおよび連鎖移動剤を含有するものである。

原料液（Ａ）に含有されるメタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステ

ルは、アクリル酸アルキルエステル／メタクリル酸メチルの質量比で、好ましくは0／100～20／80、より好ましくは0／100～10／90である。原料液（A）に含有されるメタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルの合計供給量は、重合に供される全ての重合性単量体100質量部から、原料液（A）に含有させることができる他の重合性単量体および後述する原料液（B）に含有されるメタクリル酸メチルの供給量を差し引いた量である。

[0014] 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。これらアクリル酸アルキルエステルは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、アクリル酸メチルが好ましい。

[0015] 原料液（A）には、他の重合性単量体を含有させることができる。当該重合性単量体としては、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2-エチルヘキシ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の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。他の重合性単量体の量は、重合に供される全ての重合性単量体100質量部において、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

[0016] 本発明で用いるメタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルおよびその他の重合性単量体は、酸素存在下での保管時の重合を防止するために、重合禁止剤を含有することが好ましい。係る重合禁止剤は、酸素存在下で重

合禁止効果を発揮するものであれば特に制限はないが、不活性ガス雰囲気下での重合反応を阻害しないものが好ましい。かかる重合禁止剤としては、例えば、ブチルキシレノール、メトキノン、ハイドロキノンなどのフェノール系の重合禁止剤；フェノチアジンなどが代表的なものとして挙げられる。かかる重合禁止剤の含有量は、原料液（A）に含まれる重合性単量体の総量に対して、好ましくは0.1 ppm～50 ppm、より好ましくは0.5 ppm～30 ppmである。

[0017] 原料液（A）に含有される連鎖移動剤としては、例えば、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。連鎖移動剤の量は、重合に供される全ての重合性単量体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。

[0018] 原料液（A）の溶存酸素濃度は、50 ppm以下、好ましくは1 ppm以下である。原料液（A）の溶存酸素濃度が多いと、安定した重合が妨げられることがある。

[0019] さらに、原料液（A）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。該 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ＪＩＳＺ－８７２２に準拠して測定した値である。

[0020] 原料液（Ａ）は、その調製方法によって特に限定されない。例えば、所定割合でメタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルと連鎖移動剤とを混ぜ合わせ、次いで窒素ガスなどの不活性ガスと接触させて溶存酸素を追い出すことによって得ることができる。

[0021] 原料液（Ａ）に使用されるメタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルおよび連鎖移動剤は、原料タンクから移送されるヴァージンのもの（未だ重合反応に供されていないもの）と、後述するように重合反応に供されたが未反応物として回収されたものを含むものであってもよい。回収された未反応物にはメタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルおよび連鎖移動剤に加え二量体や三量体が含まれていることがある。また回収時などに加えられる熱によって、未反応物は b^* が高くなっていることがある。そのような場合には、公知の方法で精製して、二量体や三量体を除去し、また b^* を好ましくは $-1 \sim -2$ に、より好ましくは $-0.5 \sim -1.5$ にすることができる。該 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。

[0022] 原料液（Ａ）と不活性ガスとの接触においては、不活性ガスの供給量（ Nm^3/h ）に対する原料液（Ａ）の供給量（ kg/h ）を 0.30 未満にすることが好ましい。このような供給量比にすると、原料液（Ａ）の溶存酸素濃度を効率的に下げることができる。不活性ガスとの接触効率を高めるために、例えば、不活性ガスを原料液（Ａ）中でバブリングすることができる。

[0023] 原料液（Ｂ）はラジカル重合開始剤、重合禁止剤およびメタクリル酸メチルを含有するものである。

原料液（Ｂ）に含有されるラジカル重合開始剤は、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が、後述する槽型反応器内の温度における半減期が、 $0.5 \sim 120$ 秒のものが好ましく、 $2 \sim 60$ 秒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。

[0024] ラジカル重合開始剤としては、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)などが挙げられる。これらのうち、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、*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)が好ましい。

[0025] 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。

[0026] ラジカル重合開始剤の供給量は、原料液（A）の供給量に比べて少ないので、ラジカル重合開始剤の供給を円滑にするためにメタクリル酸メチルにラジカル重合開始剤を溶解させて希釈したものを原料液（B）とすることが好ましい。

原料液（B）のラジカル重合開始剤濃度は、好ましくは0.01質量%以上4質量%未満、より好ましくは0.1質量%以上2質量%未満である。低すぎるラジカル重合開始剤濃度の原料液（B）は反応槽に多量に供給する必要があるので、重合が不安定になる傾向がある。一方、高すぎるラジカル重合開始剤濃度の原料液（B）は、貯蔵安定性が低いので、運転の停止が長期間になると、運転再開時に不都合が生じやすい傾向がある。

[0027] 原料液（B）に含有させる重合禁止剤は、酸素存在下で重合禁止効果を発揮するものであれば特に制限はないが、不活性ガス雰囲気下での重合を阻害しないものが好ましい。かかる重合禁止剤としては、例えば、ブチルキシレノール、メトキノロン、ハイドロキノロンなどのフェノール系の重合禁止剤；フェノチアジンなどが代表的なものとして挙げられる。かかる重合禁止剤の含有量は、原料液（B）に含まれるメタクリル酸メチルに対して、好ましくは0.1ppm～50ppm、より好ましくは0.5ppm～30ppmである。

[0028] また、原料液（B）は、酸素存在下に、液温が10℃以下、好ましくは5℃以下、より好ましくは2℃以下、さらに好ましくは0℃以下に維持される。酸素は、例えば、原料液（B）の調合槽に空気を吹き込むことによって存在させることができる。原料液（B）の温度を10℃以下に維持する場合には原料液（B）の変質が抑制される。10℃より高い温度にするとラジカル重合開始剤の分解によってラジカルが発生し溶媒であるメタクリル酸メチルの重合反応が進んでしまうことがある。

[0029] 塊状重合においては溶剤を原則使用しないが、粘度を調整するなどの必要

がある場合には、溶剤を原料液（A）または原料液（B）に含有させることができる。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用いることができる。かかる溶剤の使用量は、重合に供される全ての重合性単量体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。

[0030] 本発明の方法に用いられる槽型反応器は、通常、反応槽、反応槽内の液を攪拌するための攪拌手段、原料液を反応槽に供給するための供給口、および反応槽から反応生成物を抜き出すための抜出口を有する。本発明に用いられる槽型反応器は、原料液を反応槽に供給するための供給口が、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。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、原料液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。

[0031] 原料液（A）と原料液（B）の槽型反応器への供給方法は特に制限されない。例えば、少なくとも２個の供給口を有する槽型反応器において原料液（A）と原料液（B）とをそれぞれの供給口を通して供給してもよいし、少なくとも１個の供給口を有する槽型反応器において、供給口直前の配管または混合槽にて原料液（A）の流れと原料液（B）の流れとを合流させた後に該供給口を通して供給してもよい。合流部には動的攪拌機または静的攪拌機を備えることができる。

[0032] 原料液（A）と原料液（B）の槽型反応器への供給量は、原料液（B）に対する原料液（A）の質量割合として、好ましくは１０／１～１０００／１である。原料液（A）の供給量の割合が多すぎる場合、重合反応を開始させるために原料液（B）のラジカル重合開始剤濃度を高くしなければならなくなる。その結果、原料液（B）の貯蔵安定性が低下する傾向がある。一方、原料液（A）の供給量の割合が少なすぎる場合、重合反応槽中の溶存酸素濃度が高くなり

、重合が不安定になる傾向がある。

[0033] 本発明においては、反応槽に供給する原料液の総量と反応槽から抜き出す反応生成物の総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 $1/4 \sim 3/4$ 、さらに好ましくは $1/3 \sim 2/3$ である。本発明においては、反応槽の気相部に不活性ガスを導入するなどして、塊状重合反応を不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0034] 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、スクリュース式攪拌装置、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。

[0035] 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 $100 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $115 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 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、原料液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。

[0036] 槽型反応器においては塊状重合を、重合転化率が $40 \sim 70$ 質量%となるまで、好ましくは $42 \sim 65$ 質量%となるまで行うことが好ましい。

[0037] 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、 1000 ppm 以下であることが好ましく、 700 ppm 以下であることがより好ましく、 280 ppm 以下であることがさらに好ましい。該水分を 1000 ppm 以下とすることにより、数 μm ～数十 μm 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 μm の欠点の発生を大幅に低減することができる。

[0038] この樹脂異物の生成抑制機構は明確ではないが、反応槽の気相部において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。

[0039] 上記反応液中の水分を低減する方法としては、原料液を槽型反応器に供給する前に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。

[0040] 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。後段に繋いだ反応器において、塊状重合をさらに進め、重合転化率をさらに高めることができる。

[0041] 上記のような塊状重合によって得られる反応生成物を槽型反応器（後段に別の反応器を繋いでいる場合は、後段の反応器）から抜き出す。反応生成物の抽出量は原料液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。

[0042] 反応生成物には、（メタ）アクリル樹脂、未反応の重合性単量体（メタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルなど）、および未反応の連鎖移動剤が含まれている。

反応生成物中の（メタ）アクリル樹脂の含有率は、好ましくは40～70質量%、より好ましくは42～65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、反応生成物中の未反応物を除去する工程における未反応物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。

[0043] （メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量（以下、Mw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。Mw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になる。Mw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となる。

- [0044] (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。

（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。

- [0045] 反応生成物に含まれている未反応物は公知の化学工学的手段によって回収することができる。回収方法としては、例えば、加熱脱揮による方法が好ましいものとして挙げられる。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。

フラッシュ蒸発させられた未反応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。また、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。

- [0046] 加圧脱揮法で回収されたばかりの未反応物には、メタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステル、および連鎖移動剤に加え、二量体または三量体

が含まれている。二量体または三量体は、（メタ）アクリル樹脂の特性に影響を与えるおそれがあるので、未反応物から除去することが好ましい。二量体または三量体の除去の際に連鎖移動剤の一部や溶媒も除去されることがある。

二量体または三量体の除去は、公知の化学工学的手段によって行うことができる。例えば、蒸留による方法が好ましいものとして挙げられる。本発明において用いられる蒸留塔は、特に制限されないが、段数が6～20段程度、還流比が0.4～2.0程度の多段式蒸留塔であることが好ましい。

[0047] 反応生成物からの未反応物の回収によって、本発明に係る（メタ）アクリル樹脂組成物が得られる。得られた（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に残る重合性単量体の量は、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。

[0048] 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。

[0049] 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 $1/5 \sim 2/1$ 、より好ましくは $1/2 \sim 1/1$ である。

[0050] 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: IRUGAFOS 168)、3, 9-ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン(ADEKA社製; 商品名: アデカスタブPEP-36)などが好ましい。

[0051] 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-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 IRGANO X 1010)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-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 IRGANO X 1076)などが好ましい。

[0052] 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。

[0053] 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言われる化合物である。

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380～450nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\epsilon_{\max}$ 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。

[0054] 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。

[0055] ベンゾトリアゾール類としては、2-(2H-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TINUVIN329)、2-(2H-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TINUVIN234)、2,2'-メチレンビス[4-t-オクチル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール](ADEKA社製;LA-31)、2-(5-オクチルチオ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどが好ましい。

[0056] また、波長380～450nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\epsilon_{\max}$ が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 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。

[0057] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 $\epsilon_{\max}$ は、次のようにして測定する。シクロヘキサン1Lに紫外線吸収剤10.00mg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 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 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 $380 \sim 450\text{ nm}$ 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 $\varepsilon_{\max}$ を算出する。

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

[0058] 波長 $380 \sim 450\text{ nm}$ におけるモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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。

[0059] 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。

[0060] 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 $2.5 / 1 \sim 3.5 / 1$ 、より好ましくは $2.8 / 1 \sim 3.2 / 1$ である。

[0061] 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、 $0.05 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 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 d l / 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。

[0062] 高分子加工助剤は、極限粘度が3～6 d l / 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。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きやすい。

[0063] （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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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（熔融加熱成形）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

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] (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 (df=0,

4 μ m、I.D. O. 25 mm、長さ60 m)) を繋ぎ、injection温度180℃、detector温度180℃、カラム温度を昇温速度10℃/分で60℃から200℃に昇温する条件にて分析した。

[0070] (重合安定性)

連続運転時に重合転化率を測定した。槽型反応器への原料液の供給および槽型反応器からの反応生成物の抜き出しを停止させた。次いで、運転停止から5時間経過した時に重合転化率を測定した。

連続運転時と運転停止から5時間経過時の重合転化率の変化が5%以上であった場合を不良(×)とした。連続運転時と運転停止から5時間経過時の重合転化率の変化が5%未満であった場合を良(○)とした。

[0071] (原料液(B)の貯蔵安定性)

調製された原料液(B)を調合槽内で1日保管した。その後、原料液(B)をサンプリングし、メタノールに添加し、液の状態を観察した。

目視にて白濁が見られる場合は重合反応が進んでいるので不良(×)とした。目視にて白濁が見られない場合は重合反応が実質的に進んでいないので良(○)とした。

[0072] 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(MMA) 98.9質量部、アクリル酸メチル(MA) 1.1質量部、連鎖移動剤としてn-オクチルメルカプタン(OM) 0.257質量部を入れて混ぜ合わせて原料液(A)を得た。窒素ガスの供給量(Nm^3/h)に対する原料液(A)の供給量(kg/h)の割合が0.2となるように窒素ガスを原料液(A)に吹き込んだ。原料液(A)の溶存酸素濃度が0.3ppmに調整された。

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(重合開始剤:AIBN) 1.0質量%およびブチルキシレノール(重合禁止剤) 1ppmを含有するようにそれらをメタクリル酸メチル(MMA)に溶解させ、産業空気で置換された雰囲気下、液温を0℃に調節して原料液(B)を得た。

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

500mm、マックスブレンド翼、翼径260mm、回転数200rpm)内を窒素ガスで置換した。

原料液(A)と原料液(B)とを重合開始剤濃度が74ppmになるように混ぜ合わせて反応液を得、これを平均滞留時間120分となるように一定流量で前記の槽型反応器に連続的に供給し、反応液温度140℃、槽型反応器内の圧力0.3MPaに調整して塊状重合させ、同時に槽型反応器から反応生成物を連続的に抜き出した。なお、槽型反応器内の圧力は、ブライン冷却凝縮器に接続された圧力調整弁によって調整した。重合安定性および原料液(B)の貯蔵安定性の評価を行った。その結果を表1に示す。

[0073] 実施例2～3、および比較例1～3

表1に示すレシピに変更した以外は実施例1と同じ方法で連続塊状重合反応を行った。重合安定性および原料液(B)の貯蔵安定性の評価結果を表1に示す。

[0074] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
メタクリル酸メチル(MMA) [質量部]	98.9	94.0	100.0	91.8	94.0	94.0
アクリル酸メチル(MA) [質量部]	1.1	6.0	0.0	8.2	6.0	6.0
n-オクチルメルカプタン(OM) [質量部]	0.257	0.345	0.280	0.160	0.345	0.345
重合開始剤(AIBN) [ppm]	74	74	74	32	74	74
連続運転時の平均重合転化率 [%]	52	57	52	45	57	57
平均滞留時間 [hr]	2.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0
ポリマーMFR [g/10min]	2.4	10	2.6	1.3	10	10
原料液(A)溶存酸素濃度 [ppm]	0.3	0.5	0.3	64	0.3	0.3
原料液(A)供給量/不活性ガス供給量	0.2	0.25	0.2	0.4	0.2	0.2
原料液(B)開始剤濃度 [%]	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0	4.0
原料液(B)保管温度 [℃]	0	0	0	0	0	20
原料液(B)保管雰囲気	AIR	AIR	AIR	AIR	N2	AIR
重合安定性	○	○	○	×	○	×
混合液(B)安定性	○	○	○	○	×	×

[0075] 以上の結果が示すとおり、本発明に係る方法(実施例)によれば、連続塊

状重合法において、運転を一時停止した場合でも、反応槽内の反応液の重合転化率があまり変化せず、また、原料液（B）も安定状態で維持できるので、運転を再開して直ぐに停止前の状態に復帰できる。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸メチル、アクリル酸アルキルエステルおよび連鎖移動剤を、アクリル酸アルキルエステル／メタクリル酸メチルの質量比0／100～20／80で含有し、且つ溶存酸素濃度が50ppm以下の原料液（A）を調製し、
- ラジカル重合開始剤、重合禁止剤およびメタクリル酸メチルを含有し、酸素存在下、液温10℃以下に維持された原料液（B）を調製し、
- 原料液（A）および原料液（B）を槽型反応器に連続的に供給し、槽型反応器内で重合転化率40～70質量％で塊状重合して反応生成物を得、
- 反応生成物を槽型反応器から連続的に抜き出す工程を有する、（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 原料液（A）の溶存酸素濃度が1ppm以下である、請求項1に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項3] 原料液（B）のラジカル重合開始剤濃度が0.01質量％以上4質量％未満である、請求項1または2に記載の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項4] 原料液（A）の溶存酸素濃度の調節は、不活性ガスの供給量[Nm³／h]に対する原料液（A）の供給量[kg／h]の割合が0.30未満になる条件にて原料液（A）と不活性ガスとを混合することを有する方法によって行われる、請求項1～3のいずれかひとつに記載の製造方法。
- [請求項5] 反応生成物から未反応物を除去する工程をさらに有する、請求項1～4のいずれかひとつに記載の（メタ）アクリル樹脂組成物の製造方法。