

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6619736号
(P6619736)

(45) 発行日 令和1年12月11日(2019.12.11)

(24) 登録日 令和1年11月22日(2019.11.22)

(51) Int.Cl.

F 1

GO 1 N	21/359	(2014.01)	GO 1 N	21/359
C08F	2/18	(2006.01)	C08F	2/18
C08F	12/00	(2006.01)	C08F	12/00

5 1 O

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-526276 (P2016-526276)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月18日 (2014.11.18)
 (65) 公表番号 特表2016-538536 (P2016-538536A)
 (43) 公表日 平成28年12月8日 (2016.12.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2014/066129
 (87) 國際公開番号 WO2015/075629
 (87) 國際公開日 平成27年5月28日 (2015.5.28)
 審査請求日 平成29年11月14日 (2017.11.14)
 (31) 優先権主張番号 M12013A001916
 (32) 優先日 平成25年11月19日 (2013.11.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
イタリア (IT)

(73) 特許権者 512115977
ヴェルサリス ソシエタ ベル アチオニ
イタリア イ-20097 ミラノ サン
ドナート ミラネーゼ ピアツツア ボ
ルドリニ 1
(74) 代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74) 代理人 100088694
弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人 100094569
弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人 100084663
弁理士 稲田 篤
(74) 代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】重合反応に係る制御パラメータを監視するための方法および該方法を実施するための関連する装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不均質相における重合反応混合物の制御パラメータを監視する方法であって、以下の工程、

- (a) 該混合物の少なくとも一つのNIR反射スペクトルを得る工程、
- (b) 検量線を用いて該制御パラメータの値を計算する工程であって、該検量線は、該NIR反射スペクトルと、基準測定法で測定された該制御パラメータの値とを相互に関連付けている、工程、
を含み、

前記制御パラメータが、前記重合反応中に形成されるポリマー粒子の平均サイズであり
、前記平均粒子サイズが、 $100 \mu m \sim 3 mm$ の範囲内にあるか、又は

前記制御パラメータが、前記重合反応混合物の少なくとも一つのモノマーの転化度であり、前記基準測定法が、屈折率分析又は熱重量分析から選択される、
方法。

【請求項 2】

前記重合反応が、一般式： $R_1 R_2 C = C H_2$ を持つ -オレフィンから選択される1種以上のモノマーの重合反応であり、

R_1 は水素またはメチルであり、

R_2 は、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル及び $C_1 - C_4$ アルコキシルから選択される1種以上の基で置換されていてもよい、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アリールから選択される基

10

20

である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記重合反応が、水性懸濁液中でのポリスチレンの合成反応である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記平均粒子サイズが、300 μm ~ 1.5 mm の範囲内にある、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基準測定法が、音響分光法、分光光度法、画像解析法、及び前記ポリマー粒子と既知寸法を持つ同一のポリマーの粒子に係る標準的なサンプルとの視覚的比較、から選択される、請求項 4 に記載の方法。 10

【請求項 6】

前記検量線が、多変量線形回帰法によって、複数の N I R 反射スペクトルと対応する複数の前記制御パラメータの値とを相互に関連付けることにより得られ、該スペクトルが、前記重合反応の様々な進行度において、一連のサンプル重合混合物について取得され、該制御パラメータの値は、基準測定法を用いて該サンプル重合混合物について測定される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記多変量線形回帰法が、多重最小二乗法、部分最小二乗法、主成分による方法およびこれらの組合せから選択される、請求項 6 に記載の方法。 20

【請求項 8】

前記 N I R 反射スペクトルが、波数 4,000 ~ 15,000 cm⁻¹ の範囲内で取得される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

不均質相における重合反応の制御方法であって、該反応に係る少なくとも一つの制御パラメータを、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に従って監視する段階を含む、方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法を実施するための装置であって、N I R 反射スペクトルの取得システムを備える、少なくとも一つの重合反応器 9 を含み、該取得システムが、 30

該反応器 9 内に含まれる重合反応混合物 8 上に光放射線を照射し、かつ実質上、該照射に応答して該混合物 8 から反射される放射線のみを集めるための、少なくとも一つのプローブ 1 。

該反射された放射線を検出するための、該プローブ 1 と光学的に結合されている少なくとも一つの検出システム 5 、

を含む、前記装置。

【請求項 11】

前記プローブ 1 が、少なくとも一つの測定ヘッド 6 及び少なくとも一つのサンプリングウインドウ 7 を含み、該プローブ 1 が、前記反応器 9 の壁 11 内に含まれ、該サンプリングウインドウ 7 の内側表面が、実質的に該壁 11 の内側表面と位置合わせされている、請求項 10 に記載の装置。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合反応に係る制御パラメータを監視するための方法および該方法を実施するための関連する装置に関する。

【背景技術】

【0002】

公知の如く、ポリマーの工業的製造法において、安全な条件下でのその製造プラントの管理の保証に加えて、高品位の製品および高い生産収率を手に入れるためには、該重合反 50

応が起こる条件を連続的に制御し得ることが、根本的に重要である。

工業的な重合工程の制御は、一般的にその反応混合物の幾つかの物理的および化学的パラメータ、例えばその反応器の内部の温度および圧力、およびその反応の進行状況の監視に基いている。

例えば、発泡性ポリスチレン(EPS)の懸濁合成の場合において、監視すべき最も重要な制御パラメータは、その反応が進行するにつれて形成され、また成長するポリマー粒子またはビーズのサイズおよび該スチレンモノマーのポリマーへの転化度を含む。

様々な技術およびデバイスが、最新技術において利用でき、これらは重合反応に係る制御パラメータを正確に監視することを可能とする。

これらの中でも特に、近赤外分光法(NIR)に基づく監視技術は、ますます注目を集めようになっており、その理由は、これら技術が、インラインで、即ち該反応器内部の反応混合物について直接、上記パラメータを迅速かつ正確に測定することを可能とすることにある。

【0003】

NIR分光法に基くインライン測定デバイスは、一般的に光ファイバーによって光源および分光光度計に接続されている測定プローブを含む。該プローブは、上記反応器内に収納されており、その測定ヘッドは上記重合混合物に浸漬されている。該測定ヘッドはキャビティを含み、その内側を分析に掛けるべき該重合混合物が流動する。この測定中、該プローブは、該光源により生成された近赤外波長を持つ光放射線(入射放射線)を用いて、該測定キャビティー内に存在する、NIR放射線に対して透明なサンプリングウインドウ(サンプリングウインドウ)を通して該重合混合物を照射し、また同時に該入射放射線による照射効果により引起される、該反応混合物により散乱された光放射線を集め、これを分光光度計に送る。

本発明の技術分野において、NIR分光法は、実質的に所謂「透過」モードまたは「イントランスクレクタンス(in translectance)」モードで適用される。

透過分光法において、その分光光度計により解析される放射線は、そのサンプルを通過する、即ち該サンプルによって吸収も反射もされない入射放射線の割合である。

「イントランスクレクタンス」分光法において、その分光光度計により解析された放射線は、そのサンプルを通過した後に、該サンプルを超えて、該放射線の経路に沿ったその測定キャビティー内に位置する特定の反射スクリーンによって反射される、入射放射線の割合であり、該スクリーンにより反射された放射線は、該分光光度計に達する前に、再度該サンプルを通過する。

【0004】

ケモメトリック(chemometric)キャリブレーション法により、重合混合物に係るNIRスペクトルの吸収特性は、所望の上記制御パラメータ(例えば、上記ポリマー粒子の平均サイズまたはその出発モノマーの転化度)と相互に関連付けられて、該制御パラメータの予測機械的モデルを得ることを可能とする。該キャリブレーション法の適切な検証後、該予測モデルは、重合混合物の該制御パラメータの値を、これについてインラインで測定されたNIRスペクトルに基いて評価するのに利用し得る。

当分野において公知のNIR分光法により、不均質相における重合反応に係る制御パラメータの上記監視法は、様々な重大な側面を有している。

これらの反応において、その重合混合物は、その極めて粘稠な性質のために、上記浸漬プローブのサンプリングウインドウに付着する傾向を持つ。結果として、該反応が進行するにつれて、材料の残渣が該ウインドウ上に蓄積され、これは該測定を妨害し、該制御パラメータの正確な測定を阻害する。それ故に、該サンプリングウインドウのファウリングは、該プローブのクリーニングまたは交換を可能とするために、該プラントの頻繁な停止を必要とする。

その上、NIRプローブは、一般的に、上記反応器の壁内に挿入される、細長い形状を持つ金属本体からなっており、従ってその測定ヘッドは、常に上記重合混合物中に浸漬されたままになっている。該プローブの本体は該反応器の壁からその内部に向かって伸びており、幾つかの場合には、約20cmの距離まで突出している。結果として、該プローブは、そ

10

20

30

40

50

の寸法のために、該重合反応の流体力学に影響を及ぼす。

水性懸濁液内でのポリスチレンの合成に係る制御パラメータおよび上記重大な側面をインラインで監視するための透過式NIR分光法の一使用例は、A.F. Santos等、Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 1737-1745 (1998)に記載されている。

【0005】

インライン測定に係る欠点は、オンラインで作動するNIR測定システムを用いることによって部分的に克服し得る。オンライン測定システムにおいて、分析すべき上記サンプルは、連続式または不連続式の何れかで、上記重合反応中に上記反応器から取出され、かつ搬送ラインを通して上記測定計器に移される。しかし、オンライン測定において、該重合混合物中に浸漬されているプローブが存在しないことにより、上記サンプリングウインドウのファウリングに係る問題は排除されず、その理由は、該重合混合物を、何れにしろ、測定セル(該反応器の外側に配置され、また搬送ラインを介してこれに接続されている)内に通す必要があり、浸漬プローブの測定キャビティーに係る問題と全く類似する問題を伴うことがある。その上、多くの場合において、該反応混合物のサンプルを、該反応器から該測定器具に移す際に、該サンプル自体の構造上の変更がある可能性があり、これは、また該制御パラメータの測定結果に有意に影響を及ぼす可能性がある(例えば、該粒子の合体現象が、該重合混合物粒子の実際の寸法に関する結果的な過大評価を伴って生じる可能性がある)。10

上で説明された重大な側面が、不均質相における重合反応の制御パラメータを監視する際の、NIR分光法の潜在能力の十分な活用を、これまで阻害していた。ESP合成の場合において、例えば上で論じた欠点に照らして、作業者側での上記重合混合物の視覚的検査、または研究室において行われる該反応混合物のサンプルに係る分析(所謂オフライン測定)に基く、該反応中のポリマービーズの平均サイズの評価方法は、依然として高頻度で使用されている。20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記最先端技術の諸欠点を克服または少なくとも部分的に軽減することである。

この一般的な目的の範囲内で、本発明の目的の一つは、不均質相における重合反応の制御パラメータを監視する方法を提供することにあり、この監視法は、信頼性が高く、連続的にも上記パラメータを確実に監視することを可能とし、かつ該装置の頻繁なメンテナンスの介入を必要としない。30

【課題を解決するための手段】

【0007】

これらの目的及び以下においてより一層明確となるであろうその他の目的に照らして、第一の局面によれば、本発明は、不均質相における重合反応混合物の制御パラメータを監視する方法に係り、該方法は、以下の段階を含む：

- 該混合物の少なくとも一つのNIR反射スペクトルを得る段階；
- 検量線によって、該制御パラメータの値を計算する段階、ここで該検量線は、該NIR反射スペクトルと、基準測定法を用いて測定された該制御パラメータの値とを相互に関連付けている。40

第二の局面によれば、本発明は、不均質相における重合反応の制御方法に係り、該方法は、上記監視法に従って、該反応の少なくとも一つの制御パラメータを監視する段階を含む。

更なる局面によれば、本発明は、上記監視方法を実施するための装置に係り、該装置は、少なくとも一つのNIR反射スペクトル取得システムを備えた、少なくとも一つの重合反応器を含み、該取得システムは、

- ・該反応器に含まれる重合反応混合物に光放射線を照射し、かつ実質上、該照射に応答して該混合物から反射される放射線のみを集めるための、少なくとも一つのプローブ；50

・該反射された放射線を検出するための、該プローブと光学的に結合された少なくとも一つの検出システム；
を含む。

【0008】

本出願人は、驚いたことに、上記最先端技術の諸欠点が、不均質相における重合反応の制御パラメータを決定する方法を用いて克服することができることを見出した。該方法において、該重合混合物のNIRスペクトルは、透過またはトランスフレクタンス(transflectance)ではなく、寧ろ反射により得られる。固体表面の特徴付けのために最先端技術において高頻度で使用されているNIR反射分光法は、実際に光ファイバープローブの使用を可能とし、これはインライン式で該NIRスペクトルの取得を可能とするのに、該重合混合物中に浸漬される必要はなく、該プローブを該混合物と接触させることのみを必要とする。10

上記NIR反射分光法用プローブが、透過およびトランスフレクタンス分光法のプローブに係る分析手順に対して、異なる分光学的分析手順に基いているという事実のおかげで、該プローブは、該反応混合物が流動すべき測定キャビティーを持たず、またこれらは結果としてはるかに少ないファウリング現象を被る。NIR反射分光法用のプローブは、事実、該重合混合物との接触のみを必要とする、サンプリングウインドウを介してスペクトルを取得する。従って、これらプローブを、該重合反応器の内壁と実質的に位置合わせすることが可能である。

本発明に従う上記反射分光法の使用により得ることのできる利点は、プローブによって集めることのできる(またその後に検出システムにより処理し得る)該重合混合物によって反射される放射線の強度は、透過またはトランスフレクタンス測定プローブにより集め得るものに対して、より一層低いものであることを考慮すると、より一層驚嘆すべきことである。20

本発明による方法および該方法を実施するための関連する装置を、以下の図面を参照して、本発明の特徴をより良好に理解するために、以下において説明する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本発明の目的に対して使用することのできる、最先端技術に従うNIR反射分光法用プローブの模式的な描写を示す。

【図2】図2は、本発明を実施するための装置の模式的な描写を示す。30

【図3】図3は、基準値(横軸)と上記検量線により算出された値(縦軸)との間の相関図を示す。

【図4】図4は、上記検量線を適用することにより得られた反応時間に対する平均粒度の値(mm単位)に係る予測図を示す。この図において黒丸(●)は、上記パラメータの推定値を表し；空円(○)は上記基準法で決定されたその値を表す。

【図5】図5は、該重合反応中にインラインで測定されたNIRスペクトルの幾つかを示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

図1に関連して、NIR反射分光法用のプローブ1は、一般的に円筒状の形状にある本体2を含み、そこには少なくとも一つの光ファイバー束3が収容されている。該本体2は、その一端において測定ヘッド6と結合されており、該ヘッドは順にサンプリングウインドウ7と結合されている。40

該光ファイバー束3の第一部32、例えば該束の内側部分に位置するものは、第一の端部において光放射線源4(例えば、タングステンハロゲンランプ)と光学的に接続されており、また第二の端部において、サンプリングウインドウ7と接続されている。該ファイバーの第二の部分31、例えば束3の最外側部における部分は、他方において第一端部において検出システム5と光学的に接続されており、該ファイバーの第一部32により行われる照射のために、該サンプルから反射された放射線が、該システムに搬送され、かつ第二の端部においてサンプリングウインドウ7に運ばれる。

もう一つの構成において、光放射線源4と接続された光ファイバーの部分は、束3の最外50

側部にあってよく、一方該反射された放射線を検出システム5に搬送する光ファイバーの部分は、最も内側の部分にある。

サンプリングウインドウ7は、光放射線源4から発せられる光放射線に対して透明な材料(例えば、石英またはサファイア)で作られている。

【0011】

機能を果たすに際して、プローブ1は、サンプリングウインドウ7を介して、光ファイバー-32を介して光源4から発せられる光放射線で、重合反応器9内に位置する重合混合物8を照射し、また同時に該照射に応答して、実質上該混合物8から反射される放射線のみを集めることができる。次いで、該反射された放射線を、光ファイバー-31によって、検出システム5に送り、該検出システムは、該光シグナルを処理し、かつこれを電子プロセッサ10に送り、そこで該光シグナルが処理され、かつNIRスペクトル(例えば、ある波数に対する吸収単位スペクトル(absorption unit spectrum))の形状で可視化される。

光放射線源4および検出システム5は、有利には、両者共に分光光度学的測定デバイス19(図2)内に収容することができる。

プローブ1は、重合反応器9の内部に挿入されており、従ってサンプリングウインドウ7は重合混合物8と接触状態にある。プローブ1は、好ましくは反応器9の壁の内部に、該壁に対して実質的にこれを横切る方向に挿入されている。この構成において、サンプリングウインドウ7は、反応器9の壁11に対して実質的に並行である。該重合混合物に面しているウインドウ7の表面も、反応器9の壁11の内側表面と位置合わせされている。実際に、該ウインドウ7の表面は、該反応器の内壁11の表面に対して1cm未満、好ましくは0.5cm未満、より一層好ましくは0.2cm未満まで突出している。ウインドウ7の著しく低いファウリングを保証していることに加えて、該プローブのこの配置は、反応器9内の重合反応に係る流体力学に影響を及ぼすことはなく、その理由は、プローブ1が反応器9の内部容積の内の無視し得る割合を占めていることにある。

【0012】

しかし、プローブ1が、同様に他の構成(例えば、反応器9の壁11に対して傾けられた測定ヘッド6を持つ)においても反応器9内に挿入できることを除外することはできず、その理由は、何れにしろ、測定キャビティーの不在が、該反応中のサンプリングウインドウ7の制限されたファウリングを確実にもたらすことにある。

本発明の監視法を用いた場合、百回までに及ぶ重合サイクル(バッチ式)を、一サイクルと次のサイクルとの間に、上記プローブのクリーニングを介在させることなく、同一の反応器内で連続的に実行することができる。

本発明に従う方法は、不均質相における重合反応に係る1種またはそれ以上の制御パラメータの傾向を、連続的にまたは不連続的に監視するのに使用することができる。該監視において取得された該制御パラメータの値は、例えば該反応器および/またはこれと接続されている機器に係る操作パラメータを監視することにより、該反応の進行を制御し、またことによればそこへの介入のために有利に使用することができる。

本発明に従う方法は、一般式： $R_1R_2C=CH_2$ を持つ-オレフィンの重合反応の監視に対して有利に適用することができる。

上記一般式において、 R_1 は水素またはメチルであり；

R_2 は、ことによるとハロゲン、 C_1-C_4 アルキルおよび C_1-C_4 アルコキシルから選択される1種またはそれ以上の基により置換されている、 C_1-C_{10} アルキル、 C_1-C_6 アリールから選択される1種の基である。

【0013】

本発明に従う方法の、好ましくは水性懸濁液における、ポリスチレン合成反応の監視に対する適用が、特に好ましい。

本発明の方法により監視し得る制御パラメータは、実質上、上記重合混合物のNIRスペクトルの特徴に影響を及ぼす、該混合物の物理化学的特性と相互に関連付けられるパラメータを含む。

好ましい制御パラメータは、上記重合反応中に形成されるポリマーの平均粒度(または

10

20

30

40

50

径)および上記重合混合物の少なくとも1種のモノマー(基準モノマー)に係る転化度(conversion degree)である。

上記平均粒度を監視する場合において、本発明の方法は、 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 、好ましくは $300\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$ の範囲内にある、ポリマー粒子の平均寸法を決定するのに特に効果的である。事実、上記範囲内の寸法を持つ粒子は、低減されたバックグラウンドノイズと共にNIRスペクトルを生じる、上記入射光放射線との干渉現象を引起す。

水性懸濁液における発泡性ポリスチレン(EPS)の合成反応に係る制御パラメータを監視する場合、特に該反応中に形成されるポリマー粒子の寸法を監視する場合を参照して、本発明を以下において更に説明する。この態様は、何れにしろ、本発明の適用範囲に係る好ましいかつ非限定的な態様であると考えるべきである。10

EPSの合成反応は、スチレンのラジカル重合反応である。該反応は、一般的に $80 \sim 200$ の範囲内の温度にて、1種またはそれ以上のラジカル開始剤の存在下で実施される。

【0014】

上記懸濁重合反応は、反応器(例えば、オートクレーブ)内の水にスチレンを分散させることにより行われる。該反応器は、典型的には攪拌システム、上記重合混合物の加熱システムおよび該反応中に生成される熱を除去するための冷却システムを備えている。

上記反応混合物は、一般にスチレンおよび水を、 $0.5:1 \sim 1:0.5$ の範囲内のスチレン:水質量比で含む。

上記水に対するスチレンの分散を有利にしあり/または上記ポリマー粒子間の合体現象を回避するために、上記重合混合物は、懸濁剤、例えばリン酸の無機塩(例えば、カルシウムトリホスフェート(calcium tripolyphosphate))および/または固化防止剤、例えば界面活性剤(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩)、ポリビニルアルコール、およびポリビニルピロリドンを含むことができる。20

上記懸濁剤は、一般的に上記重合混合物中に、該重合混合物の質量に対して、 0.001% ～ 1 質量 \% の範囲の全体としての量で存在し、またこの量は上記反応器の寸法および関連する流体力学との関連で選択される。

上記固化防止剤は、一般的に上記重合混合物中に、該重合混合物の質量に対して、質量基準で $0.1 \sim 1,000\text{ ppm}$ の範囲の全体としての量で存在する。

パーオキサイド化合物、例えばベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートおよびtert-ブチルパーケンゾエートを、例えばラジカル開始剤として使用することができる。30

各ラジカル開始剤は、一般的に上記重合混合物中に、該重合混合物の質量に対して、 $0.05 \sim 1.0\text{ 質量 \%}$ の範囲の量で存在する。

【0015】

発泡性ポリマービーズを得るために、上記ポリマー混合物は少なくとも1種の発泡剤をも含む。発泡剤の例は、3～6個の炭素原子を含む脂肪族または脂環式炭化水素(例えば、n-ペンタン、イソ-ペンタン、シクロペンタン)、1～3個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素のハロゲン化誘導体(例えば、ジクロロジフルオロメタン、1,2,2-トリフルオロエタン、1,1,2-トリフルオロエタン)、二酸化炭素、水およびエチルアルコールである。

上記発泡剤は、一般的に上記重合混合物中に、該重合混合物の質量に対して、 $2 \sim 10\text{ 質量 \%}$ の範囲の量で存在する。

上記重合混合物は、また連鎖移動剤、発泡補助剤、造核剤、可塑剤等をも含むことができる。

好ましい一態様において、上記重合反応は、少なくとも2種のパーオキサイド開始剤の存在下で実施され、その第一の開始剤は第一の温度(例えば、 $85 \sim 95^\circ\text{C}$)にて活性であり、第二の開始剤は該第一温度よりも高い第二の温度(例えば、 $110 \sim 140^\circ\text{C}$)にて活性である。

この態様において、上記重合混合物は、初めに上記第一の開始剤が活性である温度(例えば、約 90°C)まで加熱され、また所謂「ゼロ分離(zero separation)」点が達せられるまで、この温度に保たれる。

上記「ゼロ分離」点は、上記重合混合物中に形成されたポリマーの密度が、上記水の密50

度と実質的に等しくなる点に相当する。該「ゼロ分離」点に到達した後、該重合混合物の温度は、上記第二の開始剤が活性となる温度(例えば、約115℃)まで高められ、また次にはその重合反応が完了するまでこの温度に保たれる。

【0016】

上記発泡剤は、上記スチレンモノマーと共に最初から、あるいは上記反応中に、例えば上記「ゼロ分離」点が達せられた際に、上記重合混合物に添加し得る。

上記反応中に、上記重合混合物内で、EPSの粒子(ビーズ)が形成され、これらは該反応が進行するにつれて、そのサイズを増す。該粒子の成長は、例えば程度の差はあれ多量の分散剤および/または固化防止剤を添加することにより調節することができ、これらの添加は該粒子相互の合体を防止する。

10

上記反応の終了時点において、上記EPSビーズは、上記反応混合物から分離され、かつ反応混合物の残留物を排除するための洗浄および乾燥に掛けられる。

その最終生成物は、実質的に球形の形状および一般的に0.2~2mm、好ましくは0.5~1.0mmの範囲の平均径を持つEPSビーズからなっている。

本発明による方法を、EPSの合成反応に係る制御パラメータ、例えば上記ポリマービーズのサイズの監視に適用するために、EPSの重合反応混合物に係るNIR反射スペクトルと、この制御パラメータの値とを相互に関連付けることを可能とする検量線を手に入れる必要がある。

上記検量線は、当業者には公知の方法を用いて作成し得る。該検量線は、好ましくは单変量回帰法を用いて、またはより好ましくはケモメトリック多変量回帰法によって得られる。

20

上記検量線を得るために、例えば複数のサンプル重合混合物(同様に、以下においては「バッチサンプル」としても示される)を調製することができ、その各々は、同一の予め決められた温度プロファイルに従って重合処理に掛けられる。

【0017】

本発明の目的にとって、温度プロファイルは、上記重合混合物の温度に係る上昇および下降段階の時系列および各温度における該混合物の関連する維持期間を言う。上記検量線を得るために使用する該温度プロファイルは、好ましくは本発明による監視法を適用すべき製造工程において、同一の重合反応に対して使用されるものである。

一般に、上記検量線を作成するのに使用されるバッチサンプルの数が多ければ多い程、監視に掛けられた該重合反応中の、上記制御パラメータの決定は、より一層正確となるであろう。

30

一般に、バッチサンプルの数は、監視すべき上記制御パラメータに影響を及ぼす可能性のある変数の数との関連で選択される。

上記検量線を規定するのに使用されるバッチサンプルの数は、好ましくは少なくとも5に等しく、より好ましくは少なくとも10に等しい。特に好ましい態様において、バッチサンプルの数は、10~50の範囲にある。

上記検量線を得るために、複数のNIR反射スペクトルが、各バッチサンプルについて取得される。該スペクトル各々は、上記重合反応の異なる進行度(advancement degree)において取得される。

40

上記制御パラメータの値は、基準測定法を用いて、各NIRスペクトルの取得に応じて決定される。

本発明の目的にとって、基準測定法は、本発明のものとは異なる測定法であって、これは、対象とする制御パラメータの値を、上記重合混合物について決定することを可能とする。本発明の目的にとって、該基準法を用いて決定された値も、該パラメータの「基準値」として示される。

【0018】

要するに、不均質相における重合反応に係る制御パラメータを監視するのに普通に使用される当分野において公知の方法が、実質的に基準法として使用できる。使用される該基準法は、好ましくは狭い範囲の不確実性で、該制御パラメータの値を決定することを可能

50

とする方法である。

上記ポリマーの平均粒度の場合において、その基準値は、例えば上記重合混合物を、以下のような分析に掛けることにより決定できる：音響分光法、分光光度法(例えば、レーザー回折、動的光散乱法)および画像解析法。

上記ポリマー粒子に係る平均サイズの基準値は、また上記重合混合物中に存在するポリマー粒子と、既知寸法を持つ同一のポリマーに係る粒子の標準的なサンプルとを、視覚的に比較することによっても得ることができる。

上記平均粒度を決定するための基準法は、好ましくは音響分光法、より好ましくは超音波分光法である。

上記制御パラメータが、上記重合混合物中に存在する基準モノマー(EPSの場合にはスチレンモノマー)の転化割合(conversion percentage)である場合、該パラメータは、当分野において公知の技術に従って、該重合混合物の、例えば屈折率分析または熱重量分析により決定し得る。 10

上記基準法による上記制御パラメータの測定は、例えばNIRスペクトルが取得されている上記バッチサンプルのアリコートを採取し、該アリコートを、該制御パラメータのオンライン測定処理に掛けることにより行うことができる。該基準法による該制御パラメータの測定は、またオンラインおよびオンライン測定法によつても実行し得る。

【0019】

既に特定した如く、上記キャリブレーションのために使用されるNIRスペクトルは、上記重合反応の種々の進行度において、各バッチサンプルについて得られる。以下において「反応時間」としても表示される該進行度は、該重合の開始(時間「ゼロ」)と該反応中の所定の時点(例えば、NIRスペクトルの取得時点)との間で経過する期間である。 20

上述のEPS合成の場合において、その重合の開始は、一般に上記重合混合物中に存在する上記ラジカル開始剤の一種が活性である最低温度への到達と関連している。

第一バッチサンプルのNIRスペクトルが得られる反応時間は、第二または更なるバッチサンプルと同一であつても、あるいは異なつてもよい。

EPS合成の場合において、好ましい一態様では、上記NIRスペクトルおよび上記基準法による制御パラメータ(例えば、平均粒度)の測定は、上記全てのバッチサンプルに対して、上記第一のラジカル開始剤が活性である温度(例えば、90)にて、およびスチレンモノマーの種々の転化割合(例えば、転化率10%、30%、50%および65%)において行われる。 30

本発明によれば、上記検量線の作成に際して、上記NIRスペクトルを得、かつ一連のバッチサンプルについて、対象とする制御パラメータの対応する基準値を決定することが一般的に好ましく、ここにおいて該重合は、該パラメータの値が、上記基準モノマーに係る転化度の値とは実質上独立であるような条件下で行われる。

特に、EPSの平均粒度を監視する場合においては、上記モノマーの同一の転化度について、上記バッチサンプル各々が、様々な寸法を持つEPS粒子を含むような条件の下で、該重合反応を、該バッチサンプル各々において行うことが好ましい。

【0020】

EPSの懸濁合成に関連して、その粒度は、主として上記重合混合物の攪拌度および懸濁剤の量に依存することが観測されており、一方で該スチレンモノマーの転化割合は、主としてその反応に対して採用された温度プロファイルおよびラジカル開始剤の量に依存している。 40

EPSの場合において、上記粒度が上記転化度と独立であるという上記条件は、従つて、上記バッチサンプルを異なる強度で攪拌し、および/または懸濁剤および/または固化防止剤の様々な濃度を使用することによって得ることができる。

上記検量線を得るため(キャリブレーションスペクトル)、および本発明の方法を適用する際の上記制御パラメータを測定するため(測定スペクトル)の両方の目的に対して、好ましくは上記NIRスペクトルは、 $4,000 \sim 15,000\text{cm}^{-1}$ の範囲内、好ましくは $6,000 \sim 10,000\text{cm}^{-1}$ の範囲内の波数にて取得される。

上記NIRキャリブレーションおよび測定スペクトルは、当分野において公知の型のNIR反 50

射プローブ、例えば同封された図1および2に関連して前に説明した如きプローブを使用して、インラインで得られる。この目的にとって、該プローブは、例えばフーリエ変換またはダイオードアレイ分光光度計に接続することができる。

上記解析されるサンプルから反射され、かつ上記検出システムにより集められた光放射線は、有利には、当業者には公知の技術に従って、上記入射放射線の波数(cm^{-1})に関連する吸収スペクトル(A)の形状で処理し得る。該吸収(A)は、関係式： $A = \log(1/R)$ を基にして、測定される反射値(R)から出発して計算される。

一旦取得された後には、上記キャリブレーションおよび測定スペクトルは、例えばベースラインのシフトによるあらゆる可能なスペクトルの歪を補正するために、当分野において公知の方法により予め処理することができる。

10

【0021】

EPSの粒度に係るキャリブレーションスペクトルおよび基準値(上記基準法を用いて測定される)は、上記NIRスペクトルの分光学的特性と、上記ポリマー粒子の平均寸法に関する値との間の数学的な相関(検量線)を決定するために、公知の単变量および/または多变量線形回帰数学-統計法によって解析される。

上記多变量線形回帰法は、好ましくは以下のものから選択される：多重最小二乗法、部分最小二乗法、主成分による方法(method of the main components)およびこれらの組合せ。

上記多变量回帰法の適用により得られる上記検量線は、例えば以下の式によって表すことができる：

20

$$P = K_0 + K_1 L(\lambda_1) + K_2 L(\lambda_2) + \dots + K_n L(\lambda_n)$$

ここで、Pは上記制御パラメータの値であり；

$K_0, K_1, K_2, \dots, K_n$ は、線形回帰係数であり；および

$L(\lambda_1), L(\lambda_2), \dots, L(\lambda_n)$ は、波長 λ_n における吸光度値(L)、あるいは該吸光度から誘導し得るその他の値である。

上記多变量回帰分析により得られる検量線は、その後該検量線に対して使用されたバッチサンプルと同様にして調製され、かつ該サンプルに対して採用されたものと同一の温度プロファイルに従って重合に掛けられた、一連のコントロールバッチサンプルを用いた検証に掛けられる。

一旦検証された後には、該検量線は上記コントロールパラメータ(例えば、上記ポリマー粒子の平均サイズ)の値を計算するために使用することができ、該計算は、重合混合物について、インラインで取得したNIRスペクトルに対して該検量線を適用することにより行われ、該重合混合物に係る反応中の該パラメータの展開が監視されることになる。

30

【0022】

もう一つの好ましい態様において、本発明の方法は、不均質相における重合反応中の、基準モノマーに係る転化度を監視するために利用することができる。

この目的のために、上記検量線は、基準法を用いて測定された、上記基準モノマーの転化割合の値と、同一のバッチサンプルについてインラインで取得した対応するNIRスペクトルとを相互に関連付けることによって作成される。

上記バッチサンプルの調製、そのスペクトルの取得および上記コントロールパラメータに関する対応する基準測定値、並びに上記検量線を得るために集められたデータの数学的-統計的処理は、上記粒度を監視するために前に記載されたものと同一である。

40

EPSの合成の場合において、基準モノマー(即ち、スチレンモノマー)に係る転化度の監視は、上記「ゼロ分離」点の達成および同様に該反応の完了両者および結果としての該反応生成物の回収を開始する時点の決定にとって特に重要である。

この点で、幾つかの場合において、同一の上記NIRスペクトル取得条件の下で、コントロールパラメータの基準値を測定することは困難であるか、あるいはまた不可能である可能性があることは注目すべきことである。例えば、EPS合成の場合において、NIR反射測定は、またその反応混合物が約200°Cの温度にある際に実施でき、一方その転化度の基準値は、同一の温度にて得ることができず、その理由は、該重合混合物のサンプルが、一般に

50

約90 を超える温度にてその反応器から集めることができないことがある。

【0023】

これらの場合において、上記コントロールパラメータの値を十分に予測する検量線は、低温、即ち上記NIRキャリブレーションスペクトルが得られ、また上記基準測定法による解析に掛けるべきサンプルを集めることができた範囲内の温度にて得ることができるに過ぎず、一方で該範囲の最高限度を超える温度において、予想される該コントロールパラメータの値は、絶対値で、実際の値から一層大きく外れる可能性がある。

しかし、本発明の目的である上記方法は、何れにしろ、良好な近似で、上記基準モノマーに係る最大転化点を有利に同定できるようにする。上記重合反応が、該最大転化点に近付いた場合には、実際に上記検量線の適用を通して該転化割合に対して予測された値が、たとえその実際の値とは著しく外れていたとしても(一般的には100%転化値を超える)、ともかく経時で一定に保たれる最大値に達することが観測できる。従って、この最大値への到達が、該反応の最大転化度に到達したことに関連する指標となる。

【実施例】

【0024】

以下の態様に係る実施例は、本発明を更に説明するために与えられる。

実施例1

水性懸濁液中でのEPSの合成反応の場合において、13個のバッチサンプルを、検量線を準備するために製造した。

重合に付された各バッチサンプルは、以下の成分を含んでいた：

- ・1:1に等しい質量比での水およびスチレンモノマー(各3.5kg)；
- ・上記重合混合物の全質量に対して0.4%のベンゾイルパーオキサイド(85～95 において活性なパーオキサイド開始剤)；
- ・上記重合混合物の全質量に対して0.2%のtert-ブチルベンゾエート(110～120において活性なパーオキサイド開始剤)；
- ・上記重合混合物の全質量に対して0.02%のカルシウムトリホスフェート(懸濁剤)；
- ・上記重合混合物の全質量に対して20ppmのNaドデシルベンゼンスルホネート(固化防止剤)；
- ・上記重合混合物の全質量に対して8.5質量%のペンタン(発泡剤)。

【0025】

上記全てのバッチサンプルに対して、重合反応を、90 にて3.5時間に渡り行い、次いでこれを115 (昇温速度：0.5 /分)にて4.5時間に渡り継続した。各重合反応は、8Lの容量を有し、該重合反応の攪拌システムおよび加熱並びに冷却システムを備えたオートクレーブ内で行った。

上記反応の終了時点において、上記反応混合物を冷却し、またEPSビーズを分離し、水で洗浄し、かつ乾燥させた。

上記反応中に、上記バッチサンプルを、ブレード攪拌機による攪拌下に維持し、ここでその攪拌速度は、180～220回転/分(rpm)に設定された。

各バッチサンプルのカルシウムトリホスフェート濃度は、上記重合混合物の質量に対して0.01～1%の範囲内で選択された。

上記13個のバッチサンプル各々は、同一の転化度について、上記ビーズの異なる平均サイズ値を持つように、攪拌速度およびカルシウムトリホスフェート値の種々の組合せにより特徴付けされた。このように、該ビーズの寸法を、上記反応の進行度に実質上依存しないようにした。

全体として60個のスペクトルに対して、5または6個のNIRスペクトルを、温度90 において各バッチサンプルについて得た。これらのスペクトルは、スチレンモノマーに係る以下の転化割合との対応により得られた：10%、30%、50%および65%。

【0026】

これらのスペクトルは、NIR反射スペクトルプローブ(ヘルマ社(company Hellma)のモデルグラジアス(Model GLADIUS))により、そのサンプリングウインドウを上記重合混合物と

10

20

30

40

50

接触させることによって取得した。該プローブは、該オートクレープの壁に対して横向きに導入され、結果として該サンプリングウインドウの内部表面を、該オートクレープの壁の内部表面と実質的に位置合わせさせた。

NIRフーリエ変換分光光度計(ブルーカーマトリックス(BRUKER MATRIX) F)が、上記スペクトルを取得するために使用された。そのキャリブレーションのための該スペクトルの処理は、 $9,400 \sim 6,000\text{cm}^{-1}$ という周波数範囲を考慮に入れた。

対応する粒度の値は、基準法として、該バッチサンプル各々から集められた一サンプルと、 $0.1\text{mm} \sim 1.7\text{mm}$ の範囲の既知寸法を有するEPSビーズからなる、一連の10個の基準サンプルとの視覚的な比較を利用して、該NIRスペクトル測定に付された上記バッチサンプルについて決定された。

上記検量線は、上記部分最小二乗法に基く多变量線形回帰法を適用することにより得られ、8個の主な成分を同定した。該検量線は、交差検証により検証され、 0.05mm に等しい平均二乗誤差が得られた。

図3は、基準値(横軸)と上記検量線により算出された値(縦軸)との間の相関図を示す。

図4は、上記検量線を適用することにより得られた反応時間に対する平均粒度の値(mm 単位)に係る予測図を示す。この図において黒丸(●)は、上記パラメータの推定値を表し；空円(○)は上記基準法で決定されたその値を表す。

【0027】

上記結果は、本発明の方法が上記平均粒度における変動に対して感度が高く、またそれ故に上記重合反応中のこれらの成長を、効果的にしかも期待通りに監視するのに適していることを示している。

その上、上記バッチサンプルの重合サイクルは、上記プローブの如何なるクリーニングまたはメンテナンスの介入をも必要とすることなしに、同一のオートクレープ内で実施された。

上記キャリブレーションの検証後、本発明の方法を、上記EPSビーズの成長を、その重合中に連続的に監視するのに使用した。図5は、該重合反応中にインラインで測定されたNIRスペクトルの幾つかを示しており、本図において、約 $300\mu\text{m}$ (下方のスペクトルA)乃至約 1.2mm (上方のスペクトルB)に広がっている、該EPSビーズの平均寸法における増加と関連付けられるスペクトルベースラインの高まりを明確に見ることができる。

本発明の好ましい態様は、下記の通りである。

[1] 不均質相における重合反応混合物の制御パラメータを監視する方法であって、以下の工程、

(a) 該混合物の少なくとも一つのNIR反射スペクトルを得る工程、

(b) 検量線を用いて該制御パラメータの値を計算する工程であって、該検量線は、該NIR反射スペクトルと、基準測定法で測定された該制御パラメータの値とを相互に関連付けている、工程、

を含む、方法。

[2] 前記重合反応が、一般式： $R_1 R_2 C = C H_2$ を持つ -オレフィンから選択される1種以上のモノマーの重合反応であり、

R_1 は水素またはメチルであり、

R_2 は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル及び $C_1 \sim C_4$ アルコキシルから選択される1種以上の基で置換されていてもよい、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アリールから選択される基である、

前記[1]に記載の方法。

[3] 前記重合反応が、水性懸濁液中でのポリスチレンの合成反応である、前記[2]に記載の方法。

[4] 前記制御パラメータが、前記重合反応中に形成されるポリマー粒子の平均サイズである、前記[1]～[3]の1つ以上に記載の方法。

[5] 前記平均粒子サイズが、 $100\mu\text{m} \sim 3\text{mm}$ 、好ましくは $300\mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$ の範囲内にある、前記[4]に記載の方法。

[6] 前記基準測定法が、音響分光法、分光光度法、画像解析法及び前記ポリマー粒子と、既知寸法を持つ同一のポリマーの粒子に係る標準的なサンプルとの視覚的比較から選択される、前記〔4〕又は〔5〕に記載の方法。

[7] 前記制御パラメータが、前記重合混合物の少なくとも一つのモノマーの転化度である、前記〔1〕～〔6〕の1つ以上に記載の方法。

[8] 前記基準測定法が、屈折率分析又は熱重量分析から選択される、前記〔7〕に記載の方法。

[9] 前記検量線が、多变量線形回帰法によって、複数のNIR反射スペクトルと対応する複数の前記制御パラメータの値とを相互に関連付けることにより得られ、該スペクトルが、前記重合反応の様々な進行度において、一連のサンプル重合混合物について取得され、該制御パラメータの値は、基準測定法を用いて該サンプル重合混合物について測定される、前記〔1〕～〔8〕の1つ以上に記載の方法。
10

[10] 前記多变量線形回帰法が、多重最小二乗法、部分最小二乗法、主成分による方法およびこれらの組合せから選択される、前記〔1〕～〔9〕の1つ以上に記載の方法。

[11] 前記NIR反射スペクトルが、波数 $4,000\sim15,000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内、好ましくは $6,000\sim10,000\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で取得される、前記〔1〕～〔10〕の1つ以上に記載の方法。

[12] 不均質相における重合反応の制御方法であって、該反応に係る少なくとも一つの制御パラメータを、前記〔1〕～〔11〕の1つ以上に従って監視する段階を含む、方法。
20

[13] 前記〔1〕に記載の方法を実施するための装置であって、NIR反射スペクトルの取得システムを備える、少なくとも一つの重合反応器9を含み、該取得システムが、該反応器9内に含まれる重合反応混合物8上に光放射線を照射し、かつ実質上、該照射に応答して該混合物8から反射される放射線のみを集めための、少なくとも一つのプローブ1、

該反射された放射線を検出するための、該プローブ1と光学的に結合されている少なくとも一つの検出システム5、
を含む、前記装置。

[14] 前記プローブ1が、少なくとも一つの測定ヘッド6及び少なくとも一つのサンプリングウインドウ7を含み、該プローブ1が、前記反応器9の壁11内に含まれ、該サンプリングウインドウ7の内側表面が、実質的に該壁11の内側表面と位置合わせされている、前記〔13〕に記載の装置。
30

【図1】

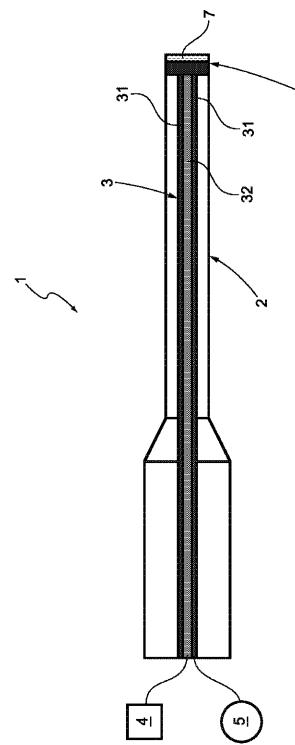


Fig. 1

【図2】

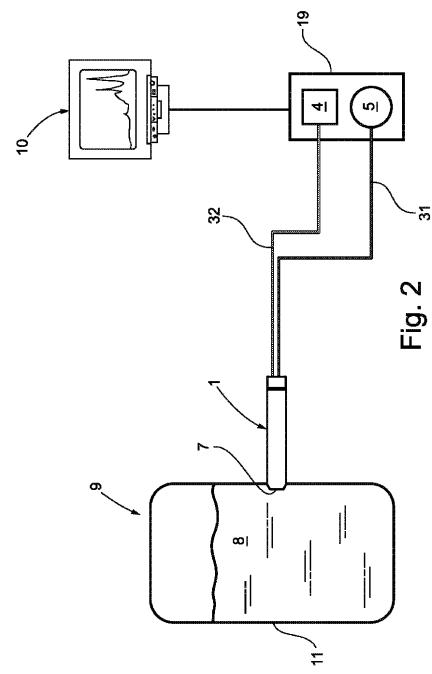


Fig. 2

【図3】

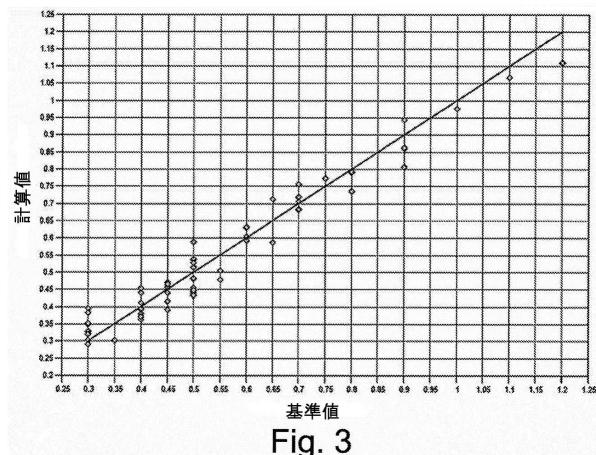


Fig. 3

【図4】

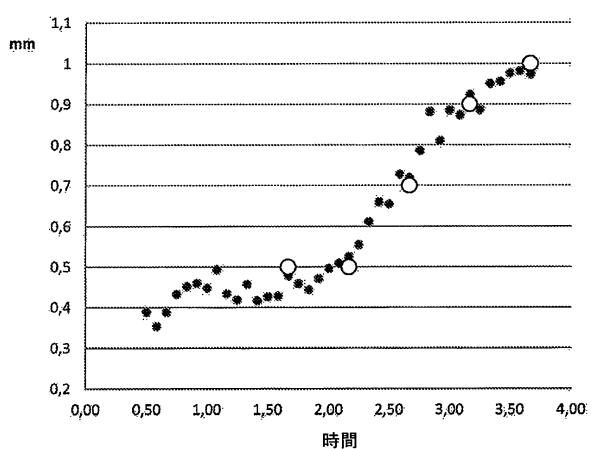


Fig. 4

【図5】

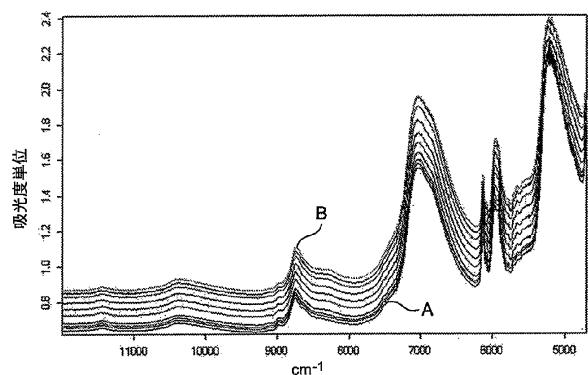


Fig. 5

フロントページの続き

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(74)代理人 100183379
弁理士 藤代 昌彦
(72)発明者 ボナチニ フランシスコ
イタリア イ - 4 6 1 0 0 マントヴァ ヴィア ジョアキーノ バセヴィ 18
(72)発明者 マントヴァーニ エリク
イタリア イ - 4 6 0 3 6 マントヴァ レーヴェレ ヴィアジ ロマーノ 19
(72)発明者 フェッランド アンジェロ
イタリア イ - 1 6 0 3 9 ジエノヴァ セストリ レパンテ ヴィア アルナルド テルツィ
8 / 2

審査官 藤田 都志行

(56)参考文献 米国特許第06864331(US, B1)
特開平11-315105(JP, A)
特開2000-159897(JP, A)
A. F. SANTOS et al., "In-Line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy", Journal of Applied Polymer Science, 1998年11月28日, Vol.70, No.9, pp.1737-1745

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 01 N 21 / 359
C 08 F 2 / 18
C 08 F 12 / 00
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)