بسم الله الرحمن الرحيم

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

فيرساليس اس.بى.ايه

Versalis S.P.A

براءة اختراع رقم ٥٦٣٢

بتاريخ ١٤٣٩/٠٣/١٥هـ الموافق ٢٠١٧/١٢/٠٣ م

عن الاختراع المسمى/ طريقة لمراقبة متغير تحكم لتفاعل بلمرة ومعدة ذات صلة لتنفيذ الطريقة المذكورة

Method for monitoring a control parameter of a polymerization reaction and relative apparatus for implementing said method

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. صقر بن ناصر الفطيماني

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٥٦٣٢
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٩/٠٣/١٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١٧/١٢/٠٣ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: بوناسيني فرانسيسكو، مانتوفاني اريك، فيراندو انجيلو

[73] مالك البراءة: فيرساليس اس.بى.ايه

عنوانه: بيزا بولدريني، ١ اي ـ ٢٠٠٩٧ سان دوناتو ميلانيس (ميلانو)، ايطاليا

جنسيته: ايطالية

[74] الوكيل: شركة الهدف لخدمات العلامات المحدودة

[21] رقم الطلب: ٥١٦٣٧١٠٤٠

[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٧/٠٧/٢٤ هـ
الموافق: ٢٠١٦/٠٥/٠١ م

تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/١١/١٨ م

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/IB2014/066129

[87] رقم النشر الدولي: WO/2015/075629

تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٥/٠٥/٢٨ م

[30] بيانات الأسبقية:

IT MI2013A001916 IT ٢٠١٣/١١/١٩ م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) :

G01N 21/85

[56] المراجع:

US ٢٠٠٢٠٨٢٣٨٣ ٢٠٠٢/٠٦/٢٧ م

اسم الفاحص: ماجد بن غرم الله الغامدي

[54] اسم الاختراع: طريقة لمراقبة متغير تحكم لتفاعل بلمرة ومعدة ذات صلة لتنفيذ الطريقة المذكورة

Method for monitoring a control parameter of a polymerization reaction and relative apparatus for implementing said method

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لمراقبة متغير تحكم control parameter لخليط تفاعل بلمرة polymerization reaction mixture في الطور غير المتجانس heterogeneous phase تشتمل على الخطوات التالية: (أ) الحصول على طيف انكسار reflectance spectrum مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy (NIR) على الأقل للخليط المذكور؛ (ب) احتساب قيمة متغير التحكم المذكور بواسطة منحنى معايرة calibration curve حيث يربط طيف انكسار مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء بقيم متغير التحكم المذكور المقاسة باستخدام طريقة قياس مرجعية reference measurement method. يتعلق الاختراع الحالي أيضاً بمعدة لتنفيذ الطريقة المذكورة.

عدد عناصر الحماية (١٤)، عدد الأشكال (٥)

طريقة لمراقبة متغير تحكم لتفاعل بلمرة ومعدة ذات صلة لتنفيذ الطريقة المذكورة

Method for monitoring a control parameter of a polymerization reaction and relative apparatus for implementing said method

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لمراقبة متغير تحكم control parameter لتفاعل بلمرة والمعدة ذات الصلة لتنفيذ الطريقة المذكورة.

كما هو معروف، في عمليات للإنتاج الصناعي للبوليمرات polymers، تكون احتمالية للتحكم بشكل مستمر بالظروف التي عندها يتم تنفيذ تفاعل البلمرة للحصول على منتج عالي الجودة high-quality product وحصيلات إنتاج عالية، بالإضافة إلى ضمان التحكم بمحطة الإنتاج production plant تحت ظروف الأمان، ذات أهمية أساسية.

يعتمد التحكم بعملية بلمرة صناعية بصفة عامة على مراقبة بعض المتغيرات الفيزيائية والكيميائية لخليط التفاعل، مثل على سبيل المثال، درجة الحرارة والضغط داخل المفاعل reactor، وحالة تقدم التفاعل.

في حالة، على سبيل المثال، تخليق المعلق للبوليستيرين القابل للاتساع expandable polystyrene (EPS)، تشتمل متغيرات التحكم control parameters الأكثر أهمية التي سيتم مراقبتها على حجم جسيمات particles أو كريات البوليمر beads of polymer التي يتم تشكيلها وتنمو مع تقدم التفاعل ودرجة تحول مونومر الستيرين styrene monomer في البوليمر polymer.

تكون التقنيات والأجهزة المختلفة متاحة الخلفية التقنية، حيث تسمح بمراقبة متغيرات التحكم بتفاعلات البلمرة polymerization reactions بشكل دقيق.

من بينها، بالتحديد، تحتل تقنيات المراقبة التي تعتمد على مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy (NIR) اهتمام زائد، حيث تسمح بقياس المتغيرات أعلاه بسرعة ودقة مباشرةً، أي بصورة مباشرة على خليط التفاعل داخل المفاعل.

تشتمل أجهزة القياس المباشرة In-line measurement devices التي تعتمد على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء بصفة عامة على مسبار قياس measurement probe متصل بواسطة ألياف ضوئية optical fibers بمصدر ضوء light source وبمقياس طيف ضوئي spectrophotometer. يتم تبييت المسبار في المفاعل، مع غمر رأس قياس measurement head في خليط البلمرة polymerization mixture. تشتمل رأس القياس على تجويف داخله يتدفق خليط البلمرة المعرض للتحليل. أثناء القياس، يسقط المسبار الأشعة على خليط البلمرة من خلال نافذة شفافة لأشعة طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء (نافذة سحب عينات sampling window) موجودة في تجويف القياس measurement cavity، باستخدام أشعة ضوء لها طول موجي في الأشعة قرب تحت الحمراء (إشعاع ساقط incident radiation) المنتجة بواسطة مصدر الضوء و، في نفس الوقت، تجمع أشعة الضوء المنثورة بواسطة خليط التفاعل – متكون بواسطة تأثير الإشعاع مع الإشعاع الساقط – إرساله إلى مقياس الطيف الضوئي.

في المجال التقني للاختراع الحالي، يتم استخدام طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء إلى حدٍ كبير فيما يسمى بـ "النفاذية" أو في أنظمة "الانعكاسية".

في مطياف النفاذية transmittance spectroscopy، يكون الإشعاع المحلل بواسطة مقياس الطيف الضوئي عبارة عن جزء الإشعاع الساقط الذي يمر من خلال العينة، أي الجزء الذي لا يتم امتصاصه أو بالتالي انعكاسه.

في المطياف "في الانعكاسية transflectance"، يكون الإشعاع المحلل بواسطة مقياس الطيف الضوئي عبارة عن جزء من الإشعاع الساقط الذي، بعد المرور من خلال العينة، ينعكس بواسطة حاجز انعكاس reflecting screen معين موضوع في تجويف القياس على امتداد مسار الإشعاع، خلف العينة؛ يمر الإشعاع المنعكس بواسطة الحاجز خلال العينة مرة ثانية، قبل الوصول إلى مقياس الطيف الضوئي.

بواسطة طرق المعايرة بالقياس الكيميائي chemometric calibration methods، يمكن ربط خصائص امتصاص طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء لخليط بلمرة مع متغير التحكم المرغوب فيه (على سبيل المثال متوسط حجم جسيمات البوليمر polymer particles أو درجة تحول المونومر البادئ starting monomer)، الحصول على نموذج إحصائي تنبؤي

لمتغير التحكم. بعد التحقق الملائم من طريقة المعايرة، يمكن استخدام النموذج التنبؤي لتقدير قيمة متغير التحكم بخليط بلمرة من طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء مقاس عليه مباشرةً.

يكون لطرق مراقبة متغيرات التحكم بتفاعلات البلمرة في الطور غير المتجانس heterogeneous phase بواسطة طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء معروف في المجال سمات ضرورية مختلفة.

في تلك التفاعلات، يمل خليط البلمرة إلى الالتصاق بنافذة سحب العينات بمسبار الغمر immersion probe بسبب طبيعته عالية اللزوجة. تتراكم بقايا المادة بناءً على ذلك على النافذة مع تقدم التفاعل، حيث تتداخل مع القياس، وتمنع التحديد الصحيح لمتغير التحكم. يتطلب تلوث نوافذ سحب العينات sampling windows بالتالي توقفات متكررة للمحطة للسماح بتنظيف أو استبدال المسبار.

تتكون مسبارات probes مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء، علاوة على ذلك، بصفة عامة من جسم معدني metallic body له هيئة مطولة حيث يتم إدخاله في جدار المفاعل wall of reactor بحيث يبقى رأس القياس مغموراً بشكل ثابت في خليط البلمرة. يمتد جسم المسبار من جدار المفاعل نحو حيزه الداخلي، في بعض الحالات ينتأ بمسافة تقريباً ٢٠ سنتيمتر. نتيجة لذلك يؤثر المسبار، بأبعاده، على الحركات الديناميكية للمائع fluid-dynamics بتفاعل البلمرة.

يتم وصف مثال على استخدام مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء للنفاذية للمراقبة المباشرة لمتغيرات التحكم بتخليق بوليستيرين في معلق مائي aqueous suspension والسمات الضرورية المشار إليها أعلاه، في A.F. Santos *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 1737-1745 (1998).

يمكن التغلب على عيوب القياسات المباشرة جزئياً باستخدام أنظمة قياس measurement systems طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء التي تعمل مباشرةً. في أنظمة القياس المباشرة، يتم إزالة العينة التي سيتم تحليلها، إما بشكل مستمر أو بشكل غير مستمر، من المفاعل خلال تفاعل البلمرة ونقلها إلى معدة القياس measurement instrument من خلال خط نقل transfer line. في القياسات المباشرة، لا يزيل غياب مسبار مغمور في خليط البلمرة، مع ذلك، مشكلة تلوث نوافذ سحب العينات، حيث يجب أن يمر خليط البلمرة في أي حالة في خلية

قياس measurement cell (موضوعة خارج المفاعل ومتصلة به من خلال خط ناقل) مع مشاكل تناظر بالكامل تلك لتجاويف القياس بمسبارات الغمر immersion probes. علاوة على ذلك، في حالات كثيرة، من خلال نقل عينة خليط التفاعل من المفاعل إلى معدة القياس، يمكن أن يكون عبارة عن بديل هيكلي في العينة نفسها، حيث يمكن أن يؤثر بشكل كبير أيضاً على نتيجة تحديد متغير التحكم (على سبيل المثال، يمكن أن تظهر ظاهرة التحام الجسيمات coalescence phenomena of particles مع التقدير الزائد التالي للأبعاد الحقيقة لجسيمات خليط البلمرة).

تمنع السمات الضرورية الموضحة أعلاه حتى الآن الاستغلال الملائم لإمكانية طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء في مراقبة متغيرات التحكم بتفاعلات البلمرة في الطور غير المتجانس heterogeneous phase. في حالة تخليق البوليستيرين القابل للاتساع، على سبيل المثال، في ضوء العيوب المناقشة أعلاه، لا يزال استخدام طرق تقييم متوسط حجم كريات البوليمر polymer beads خلال التفاعل، بناءً على الفحص البصري لخليط البلمرة على جزء المشغل operator أو على تحليل عينات خليط التفاعل المتأثرة في المعمل (تسمى قياسات غير مباشرة)، متكرراً

الوصف العام للاختراع

يتمثل هدف الاختراع الحالي في التغلب على أو على الأقل خفض عيوب الخلفية التقنية للمجال المشار إليها أعلاه.

ضمن ذلك الهدف العام، يتمثل هدف الاختراع الحالي في توفير طريقة لمراقبة متغير تحكم لتفاعل بلمرة في الطور غير المتجانس حيث يمكن الاعتماد عليها، قادرة على ضمان مراقبة المتغير أعلاه بشكل مستمر أيضاً، وحيث لا تتطلب تدخلات صيانة متكررة للمعدة.

في ضوء تلك الأهداف والأهداف الأخرى التي سوف تظهر بوضوح أكثر هنا أدناه، وفقاً لسمة أولى، يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لمراقبة متغير تحكم لخليط تفاعل بلمرة في الطور غير المتجانس تشتمل على الخطوات التالية:

(أ) الحصول على طيف انكسار reflectance spectrum مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء على الأقل للخليط المذكور؛

(ب) احتساب قيمة متغير التحكم المذكور بواسطة منحنى معايرة حيث يربط طيف انكسار مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء بقيم متغير التحكم المذكور المقاسة باستخدام طريقة قياس مرجعية reference measurement method.

وفقاً لسمة ثانية، يتعلق الاختراع الحالي بطريقة تحكم بتفاعل بلمرة في الطور غير المتجانس حيث يشتمل على مرحلة مراقبة متغير تحكم على الأقل للتفاعل المذكور وفقاً لطريقة المراقبة المذكورة أعلاه.

وفقاً لسمة إضافية، يتعلق الاختراع الحالي بمعدة لتنفيذ طريقة المراقبة السابقة حيث تشتمل على مفاعل بلمرة polymerization reactor على الأقل مجهز على الأقل بنظام الحصول على طيف انكسار مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء يشتمل على:

– مسبار على الأقل لنشر إشعاع ضوء على خليط تفاعل بلمرة مضمن في المفاعل المذكور وإلى حدٍ كبير فقط تجميع الإشعاع المنعكس من الخليط المذكور استجابة للإشعاع المذكور،

– نظام كشف detection system على الأقل مقترن ضوئياً بالمسبار المذكور لكشف الإشعاع المنعكس المذكور.

اكتشف مقدم الطلب بشكل غير متوقع أن عيوب الفن السابق يمكن التغلب عليها باستخدام طريقة لتحديد متغيرات التحكم بتفاعل بلمرة في الطور غير المتجانس، حيث يتم الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء لخليط البلمرة في الانعكاس، بدلاً منه في النفاذية أو الانعكاسية. يسمح مطياف انعكاس reflectance spectroscopy مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء، بشكل متكرر يستخدم في المجال السابق لتمييز الأسطح الصلبة، في الحقيقة، باستخدام مسبارات من الألياف الضوئية optical fiber probes، حيث لا تتطلب الغمر في خليط البلمرة للسماح بالحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء مباشرةً، ولكن تتطلب فقط أن تكون في تلامس معه.

بفضل حقيقة أن المسبارات الخاصة بمطياف انعكاسية مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء بناءً على إجراء تحليل مطيافي spectroscopic analysis مختلف بالنسبة لتلك المسبارات للمطياف النفاذية والانعكاسية، لا يكون بها تجاويف قياس حيث بها يجب أن يتدفق

خليط التفاعل، ونتيجة لذلك تتعرض بشكل أقل بكثير لظاهرة التلوث. تكتسب المسبارات الخاصة بمطياف انعكاس مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء، في الحقيقة، الطيف من خلال نافذة سحب عينات حيث تتطلب فقط أن تكون في تلامس مع خليط البلمرة. ويمكن بالتالي أن تكون تلك المسبارات إلى حدٍ كبير متحاذية مع الجدار الداخلي لمفاعل البلمرة.

تكون المميزات التي يمكن الحصول عليها باستخدام مطياف الانعكاس وفقاً للاختراع الحالي أكثر إثارة للدهشة بالنظر إلى أن كثافة الإشعاع المنعكس بواسطة خليط البلمرة يمكن تجميعها بواسطة مسبار (ومعالجتها بعد ذلك بواسطة نظام الكشف) تكون أقل بكثير بالنسبة لما تم تجميعه باستخدام مسبارات قياس النفاذية أو الانعكاسية.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

يتم وصف الطريقة وفقاً للاختراع الحالي والمعدة ذات الصلة لتنفيذها هنا أدناه لفهم أفضل لخصائص الاختراع الحالي، بالإشارة إلى الأشكال التالية:

– الشكل ١، يعرض تمثيل تخطيطي لمسبار لمطياف انعكاس مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وفقاً للخلفية التقنية، حيث يمكن استخدامه بالنسبة لأغراض الاختراع الحالي؛

– الشكل ٢، يعرض تمثيل تخطيطي لمعدة لتنفيذ الاختراع الحالي.

الشكل ٣ يعرض الرسم البياني للعلاقة بين قيمة مرجعية (إحداثي سيني abscissa) وقيمة محتسبة بواسطة منحنى المعايرة (إحداثي صادي ordinate).

الشكل ٤ يعرض رسم بياني للتنبؤ بقيمة متوسط حجم الجسيم (بوحدة مم) بالنسبة لزمن التفاعل الناتج عن طريق تطبيق منحنى المعايرة، حيث به: تشير الدوائر الكاملة (●) إلى القيمة المقدرة للمتغير؛ تشير الدوائر الفارغة empty circles (○) إلى القيمة المحددة باستخدام الطريقة المرجعية.

الشكل ٥ يعرض بعض من طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء المقاس مباشرةً خلال تفاعل البلمرة، حيث به يرتبط ارتفاع خط الأساس الطيفي بزيادة في متوسط أبعاد كريات

البوليستيرين القابل للاتساع ، حيث يمكن رؤيتها تمر من حوالي ٣٠٠ ميكرو متر (طيف A أدناه) إلى حوالي ١,٢ مم (الطيف B أعلاه)، بوضوح.

الوصف التفصيلي:

بالإشارة إلى الشكل ١، يشتمل المسبار ١ لمطياف انعكاس مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء على جسم ٢، بصفة عامة في صورة اسطوانية، حيث به يتم تبييت حزمة bundle واحدة على الأقل من الألياف الضوئية ٣. يتم إقران الجسم أعلاه ٢ عند أحد الأطراف برأس قياس ٦، حيث، بدورها، تقترن بنافذة سحب عينات ٧.

يتم توصيل جزء أول ٣٢ من الحزمة المذكورة للألياف الضوئية ٣، على سبيل المثال تلك الموضوع في الجزء الداخلي للحزمة، ضوئياً، عند طرف أول، بمصدر إشعاع ضوء light radiation source ٤ (على سبيل المثال مصباح تنجستن هالوجين tungsten halogen lamp) و، عند طرف ثاني، بنافذة سحب العينات ٧. يكون جزء ثاني ٣١ من الألياف المذكورة، على سبيل المثال، ذلك عند الجزء الخارجي للحزمة ٣،، من الناحية الأخرى، متصل ضوئياً، عند طرف أول، بنظام كشف ٥، إليه يتم نقل الإشعاع المنعكس من العينة بسبب الإشعاع المنقول باستخدام الجزء الأول من الألياف ٣٢، و، عند طرف ثاني، بنافذة سحب العينات ٧.

في تصمم بديل، يمكن أن يكون جزء من الألياف الضوئية المتصل بمصدر إشعاع الضوء ٤ عند الجزء الخارجي للحزمة ٣، حيث يكون جزء من الألياف الضوئية الذي ينقل الإشعاع المنعكس إلى نظام الكشف ٥، في الجزء الداخلي.

يتم تصنيع نافذة سحب العينات ٧ من مادة شفافة لإشعاع الضوء (على سبيل المثال، كوارتز quartz أو ياقوت sapphire) قادم من مصدر إشعاع الضوء ٤.

عند التشغيل، يمكن أن يشع المسبار ١، من خلال نافذة سحب العينات ٧، إشعاع الضوء القادم من المصدر ٤، خلال الألياف الضوئية ٣٢، على خليط بلمرة ٨ موضوع في مفاعل بلمرة ٩، و، في نفس الوقت، إلى حدٍ كبير يجمع فقط الإشعاع المنعكس من الخليط المذكور ٨ استجابة للإشعاع المذكور. بعد ذلك يتم إرسال الإشعاع المنعكس بواسطة الألياف الضوئية ٣١ إلى نظام الكشف ٥، حيث يعالج إشارة الضوء ويرسلها إلى معالج إلكتروني electronic processor ١٠

حيث يمكن معالجتها وعرضها في صورة طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء (على سبيل المثال، طيف وحدة امتصاص absorption unit spectrum بالنسبة لعدد موجي).

يمكن أن يكون كلاً من مصدر إشعاع الضوء ٤ ونظام الكشف ٥ مبيت بشكل مميز في جهاز قياس طيف ضوئي spectrophotometric measurement device ١٩ (الشكل ٢).

يتم إدخال المسبار ١ داخل مفاعل البلمرة ٩ بحيث تكون نافذة سحب العينات ٧ في تلامس مع خليط البلمرة ٨. يتم إدخال المسبار ١ بشكل مفضل في الجدار ١١ بالمفاعل ٩، في اتجاه مستعرض إلى حدٍ كبير بالنسبة له. في ذلك التصميم، تكون نافذة سحب العينات ٧ إلى حدٍ كبير موازية للجدار المذكور ١١ بالمفاعل ٩. يكون سطح النافذة المذكورة ٧ المواجه لخليط البلمرة أيضاً إلى حدٍ كبير متحاذي مع السطح الداخلي للجدار ١١ بالمفاعل ٩. ينتأ السطح المذكور بالنافذة المذكورة ٧، في الحقيقة، بالنسبة لسطح الجدار الداخلي ١١ للمفاعل بواسطة أقل من ١ سم، بشكل مفضل أقل من ٠,٥ سم، حتى بشكل مفضل أكثر أقل من ٠,٢ مم. لا يؤثر تجهيز المسبار هذا في اتجاه لضمان تلوث أقل بشكل كبير للنافذة ٧، على ديناميكيات المائع بتفاعل البلمرة داخل المفاعل ٩، حيث يشغل المسبار ١ جزء بسيط من الحجم الداخلي للمفاعل ٩.

لا يمكن استبعاد، مع ذلك، أن المسبار ١ يمكن إدخاله في المفاعل ٩ أيضاً في تصميمات أخرى (على سبيل المثال، مع رأس القياس ٦ مائلة بالنسبة للجدار ١١ بالمفاعل ٩)، حيث غياب تجويف قياس في أي حالة يضمن تلوث محدود لنافذة سحب العينات ٧ خلال التفاعل.

باستخدام طريقة المراقبة الخاصة بالاختراع الحالي، يمكن إجراء المئات من دورات البلمرة polymerization cycles (دفعات) بشكل مستمر في نفس المفاعل بدون الحاجة لتدخل لتنظيف المسبار بين دورة والتي تليها.

يمكن استخدام الطريقة وفقاً للاختراع الحالي للمراقبة المستمرة أو المتقطعة لميل واحد أو أكثر من متغيرات التحكم بتفاعل بلمرة في الطور غير المتجانس. يمكن استخدام قيم متغير التحكم التي تم الحصول عليها في المراقبة بشكل مميز للتحكم بتقدم التفاعل وبشكل محتمل للتدخل به، على سبيل المثال عن طريق تعديل متغيرات تشغيل المفاعل operating parameters of reactor و/ أو المعدة المتصلة به.

يمكن تطبيق الطريقة وفقاً للاختراع الحالي بشكل مميز لمراقبة تفاعلات البلمرة لـ □-أوليفينات α- olefins لها الصيغة العامة $CH_2=R_1R_2C$، حيث:

- R_1 هي هيدروجين hydrogen أو ميثيل methyl؛

- R_2 هي مجموعة منتقاة من: C_1-C_{10} ألكيل، C_1-C_6

٥ أريل aryl بها استبدال ممكن باستخدام واحدة أو أكثر من المجموعات المنتقاة من هالوجين halogen، C_1-C_4 ألكيل وC_1-C_4 ألكوكسيل alkoxyl.

يتم تفضيل تطبيق الطريقة وفقاً للاختراع الحالي لمراقبة تفاعل تخليق بوليستيرين polystyrene، بشكل مفضل في معلق مائي، بشكل خاص.

تشتمل متغيرات التحكم التي يمكن مراقبتها باستخدام الطريقة الحالية إلى حدٍ كبير على متغيرات
١٠ ترتبط بالخواص الفيزيائية- الكيميائية لخليط البلمرة التي تؤثر على خصائص طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء الخاص به.

تكون متغيرات التحكم المفضلة هي: متوسط حجم الجسيم (أو القطر) للبوليمر المشكل خلال تفاعل البلمرة ودرجة تحول مونومر واحد على الأقل من خليط البلمرة (مونومر مرجعي reference monomer).

١٥ في حالة مراقبة متوسط حجم الجسيم، تكون الطريقة فعّالة بشكل خاص لتحديد متوسط أبعاد جسيمات البوليمر ضمن نطاق ١٠٠ ميكرو متر – ٣ مم، بشكل مفضل ٣٠٠ ميكرو متر – ١,٥ مم. تسبب الجسيمات التي لها أبعاد ضمن النطاق أعلاه، في الحقيقة، ظاهرة التداخل مع إشعاع الضوء الساقط حيث تولد طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء بتشويش خلفية منخفض.

٢٠ يتم وصف الاختراع أيضاً هنا أدناه بالإشارة إلى حالة مراقبة متغير تحكم لتفاعل تخليق بوليستيرين قابل للتوسع في معلق مائي، بالتحديد مراقبة أبعاد جسيمات البوليمر المشكلة خلال التفاعل. يجب اعتبار ذلك التجسيد في أي حالة بأنه تجسيد مفضل وغير حصري لمجال تطبيق الاختراع.

يكون تفاعل تخليق البوليستيرين القابل للاتساع عبارة عن تفاعل بلمرة ستيرين styrene. يتم تنفيذ التفاعل بصفة عامة عند درجة حرارة ضمن نطاق ٨٠-٢٠٠ درجة مئوية في وجود واحد أو أكثر من البوادئ الراديكالية radical initiators.

يتم إجراء تفاعل بلمرة المعلق suspension polymerization reaction عن طريق تشتيت الستيرين في الماء داخل مفاعل (على سبيل المثال أوتوكلاف autoclave). يتم تجهيز المفاعل نمطياً بنظام تقليب stirring system، نظام تسخين خليط البلمرة ونظام تبريد cooling system لإزالة الحرارة المشكلة خلال التفاعل.

يشتمل خليط التفاعل بصفة عامة على ستيرين والماء في نسبة وزنية ستيرين: الماء ضمن نطاق ٠,٥: ١-١: ٠,٥.

وحتى يتم إجراء تشتت الستيرين في الماء و/ أو تجنب ظاهرة الاندماج بين جسيمات البوليمر، يمكن أن يشتمل خليط البلمرة على عوامل تعليق suspending agents، مثل أملاح غير عضوية inorganic salts لحمض فوسفوريك phosphoric acid (على سبيل المثال كالسيوم تراي فوسفات calcium triphosphate) و/ أو عوامل مضادة للتعجن anti-caking agents، مثل خوافض توتر سطحي surfactants (على سبيل المثال دوديسيل بنزين سلفونات dodecylbenzenesulfonate)، كحول بولي ڤينيل polyvinyl alcohol، وبولي ڤينيل بيروليدون polyvinylpyrrolidone.

توجد عوامل التعليق بصفة عامة في خليط البلمرة في كمية إجمالي تتراوح من ٠,٠٠١٪ إلى ١٪ بالوزن بالنسبة لوزن خليط البلمرة، يتم اختيار الكمية المذكورة أيضاً في علاقة بأبعاد المفاعل وديناميكيات المائع النسبية relative fluid-dynamics.

توجد العوامل المضادة للتعجن بصفة عامة في خليط البلمرة بكمية إجمالية تتراوح من ٠,١ إلى ١،٠٠٠ جزء بالمليون بالوزن بالنسبة لوزن خليط البلمرة.

يمكن استخدام مركبات البيروكسيد Peroxide compounds، مثل بنزويل بيروكسيد benzoylperoxide، تيرت- بيوتيل بيروكسي -٢- إيثيل هكسانوات tert-butylperoxy-2-ethylhexanoate وتيرت- بيوتيل بيربنزوات tert-butylperbenzoate، على سبيل المثال، على هيئة بوادئ راديكالية.

يوجد كل بادئ راديكالي radical initiator بصفة عامة في خليط البلمرة بكمية تتراوح من ٠,٠٥ إلى ١,٠٪ بالوزن بالنسبة لوزن خليط البلمرة.

حتى يتم الحصول على كريات بوليمر قابلة للتوسع expandable polymer beads، يشتمل خليط البلمرة أيضاً على الأقل على عامل توسيع expanding agent واحد. تكون أمثلة عوامل التوسيع expanding agents: هيدروكربونات hydrocarbons أليفاتية أو سيكلو أليفاتية cycloaliphatic تحتوي على ٣ إلى ٦ ذرات كربون carbon atoms (على سبيل المثال n-بنتان n-pentane، أيزو- بنتان iso-pentane، سيكلو بنتان cyclopentane)، مشتقات مهلجنة halogenated derivatives من الهيدروكربونات الأليفاتية aliphatic hydrocarbons التي تحتوي من ١ إلى ٣ ذرات كربون (على سبيل المثال داي كلورو داي فلورو ميثان dichlorodifluoromethane، ١، ٢، ٢-تراي فلورو إيثان 1,2,2-trifluoroethane، ١، ١، ٢- تراي فلورو إيثان 1,1,2-trifluoroethane)، ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide، الماء وكحول إيثيلي ethyl alcohol.

يوجد عامل التوسيع بصفة عامة في خليط البلمرة بكمية تتراوح من ٢ إلى ١٠٪ بالوزن بالنسبة لوزن خليط البلمرة.

يمكن أن يشتمل خليط البلمرة أيضاً على عوامل نقل سلسلة chain transfer agents، مواد مساعدة للتوسيع expansion adjuvants، عوامل تنوية nucleating agents، مواد ملينة plasticizers،..الخ.

في تجسيد مفضل، يتم تنفيذ تفاعل البلمرة في وجود على الأقل اثنين من بوادئ البيروكسيد peroxide initiators، ينشط الأول عند درجة حرارة أولى (على سبيل المثال ٨٥-٩٥ درجة مئوية)، ينشط الثاني عند درجة حرارة ثانية، أعلى من درجة الحرارة الأولى (على سبيل المثال ١١٠-١٤٠ درجة مئوية).

في ذلك التجسيد، يتم تسخين خليط البلمرة أولياً إلى درجة الحرارة التي عندها ينشط البادئ الأول (على سبيل المثال حوالي ٩٠ درجة مئوية) ويبقى عند نفس درجة الحرارة حتى يصل إلى نقطة تسمى "الفصل الصفري zero separation".

تساوي نقطة "الفصل الصفري" التي تقابل النقطة التي عندها يتم تشكيل كثافة البوليمر في خليط البلمرة إلى حدٍ كبير تلك للماء. بعد الوصول إلى نقطة "الفصل الصفري"، يتم رفع درجة حرارة خليط البلمرة إلى درجة الحرارة التي عندها ينشط البادئ الثاني (على سبيل المثال حوالي ١١٥ درجة مئوية) وبعد ذلك حفظه عند نفس درجة الحرارة حتى اكتمال تفاعل البلمرة.

يمكن إضافة عامل التوسيع إلى خليط البلمرة من البداية بالترافق مع مونومر الستيرين styrene monomer أو خلال التفاعل، على سبيل المثال عند الوصول إلى نقطة "الفصل الصفري".

خلال التفاعل، داخل خليط البلمرة، يتم تشكيل جسيمات البوليستيرين القابل للاتساع (كريات)، حيث تزيد في الحجم مع تقدم التفاعل. يمكن تنظيم نمو الجسيمات، على سبيل المثال، عن طريق إضافة كمية كبير أكثر أو أقل من عوامل التشتت dispersing agents و/ أو عوامل مضادة للتعجن، حيث تمنع اندماج الجسيمات سوياً.

عند نهاية التفاعل، يتم فصل كريات البوليستيرين القابل للاتساع عن خليط التفاعل وتعريضها للغسل، حتى يتم إزالة بقايا خليط التفاعل، وتجفيفها.

يتكون المنتج النهائي من كريات البوليستيرين القابل للاتساع لها إلى حدٍ كبير صورة كروية ومتوسط قطر يتراوح بصفة عامة من ٠,٢ إلى ٢ مم، بشكل مفضل من ٠,٥ إلى ١,٠ مم.

وحتى يتم تطبيق الطريقة وفقاً للاختراع الحالي لمراقبة متغير تحكم لتفاعل تخليق البوليستيرين القابل للاتساع، مثل، على سبيل المثال، الحجم السابق لكريات البوليمر، يكون من الضروري الحصول على منحنى معايرة قادر على ربط طيف انعكاس مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء لخليط تفاعل بلمرة البوليستيرين القابل للاتساع بقيم متغير التحكم هذا.

يمكن تحضير منحنى المعايرة باستخدام طرق معروفة لشخص ماهر في المجال. يتم الحصول على منحنى المعايرة بشكل مفضل باستخدام طرق انحسار أحادية المتغيرة univariate regression methods أو، بشكل مفضل أكثر، بواسطة طرق انحسار regression methods متعددة المتغيرات قياسية كيميائية chemometric multivariate.

حتى يتم الحصول على منحنى المعايرة، على سبيل المثال، يمكن تحضير مجموعة من خلائط بلمرة العينة sample polymerization mixtures (يشار لها أيضاً هنا فيما بعد بـ "عينات الدفعة batch samples")، يخضع كل منها للبلمرة وفقاً لنفس سمة درجة الحرارة المحققة سابقاً.

بالنسبة لأغراض الاختراع الحالي، تشير سمة درجة الحرارة إلى التسلسل الزمني لرفع وخفض أطوار درجة حرارة خليط البلمرة وفترات البقاء النسبية للخليط المذكور عند كل درجة حرارة. تكون سمة درجة الحرارة المستخدمة للحصول على منحنى المعايرة بشكل مفضل هي تلك المستخدمة لنفس تفاعل البلمرة في عملية الإنتاج التي يتم عليها تطبيق طريقة المراقبة وفقاً للاختراع الحالي.

بصفة عامة، كلما زاد عدد عينات الدفعة المستخدمة لتحضير منحنى المعايرة، كلما زادت دقة تحديد متغير التحكم خلال تفاعل البلمرة الخاضع للمراقبة.

يتم اختيار عدد عينات الدفعة بصفة عامة في علاقة بعدد المتغيرات التي يمكن أن تؤثر على متغير التحكم الذي يتم مراقبته.

يساوي عدد عينات الدفعة المستخدمة لتحديد منحنى المعايرة بشكل مفضل على الأقل ٥، بشكل مفضل أكثر على الأقل ١٠. في تجسيد مفضل بشكل خاص، يتراوح عدد عينات الدفعة من ١٠ إلى ٥٠.

يتم الحصول على مجموعة من طيف انكسار مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء على كل عينة دفعة batch sample للحصول على منحنى المعايرة. يتم الحصول على كل طيف مذكور عند درجة تقدم مختلفة لتفاعل البلمرة.

يتم تحديد قيمة متغير (متغيرات) التحكم بصورة مناظرة للحصول على كل طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء، باستخدام طريقة قياس مرجعية.

بالنسبة لأغراض الاختراع الحالي، تكون طريقة قياس مرجعي عبارة عن طريقة قياس، تختلف عن تلك من الاختراع الحالي، حيث تسمح بتحديد قيمة متغير التحكم محل الاهتمام على خليط البلمرة. بالنسبة لأغراض الاختراع الحالي، يتم الإشارة إلى القيمة المحددة باستخدام الطريقة المرجعية أيضاً بـ "قيمة مرجعية reference value" للمتغير.

بشكل أساسي، يمكن استخدام الطرق المعروفة في المجال المستخدمة بشكل مألوف لمراقبة متغيرات التحكم بتفاعلات البلمرة في الطور غير المتجانس إلى حدٍ كبير كطرق مرجعية. تكون الطريقة المرجعية المستخدمة بشكل مفضل عبارة عن طريقة حيث تسمح بتحديد قيمة متغير التحكم بهامش عدم تأكد منخفض.

في حالة متوسط حجم جسيم البوليمر، يمكن تحديد القيمة المرجعية عن طريق تعريض، على سبيل المثال، خليط البلمرة إلى التحليل التالي: مطياف صوتي acoustic spectroscopy، مقياس طيف الضوء (على سبيل المثال حيود ليزر laser diffraction، تبعثر ضوء ديناميكي dynamic light scattering) وتحليل الصورة.

يمكن الحصول على القيمة المرجعية لمتوسط حجم جسيمات البوليمر أيضاً عن طريق المقارنة البصرية لجسيمات البوليمر الموجودة في خليط البلمرة مع عينات قياسية standard samples من جسيمات نفس البوليمر بأبعاد معروفة.

تكون الطريقة المرجعية لتحديد متوسط حجم الجسيم بشكل مفضل عبارة عن مطياف صوتي، بشكل مفضل أكثر مطياف موجات فوق الصوتية ultrasonic spectroscopy.

عندما يكون متغير التحكم عبارة عن نسبة التحول المئوية لمونومر مرجعي يوجد في خليط البلمرة (في حالة البوليستيرين القابل للاتساع، مونومر الستيرين) يمكن تحديد المتغير المذكور، على سبيل المثال، بواسطة تحليل مؤشر الانكسار refraction index analysis أو تحليل الوزن الحراري thermogravimetric analysis لخليط البلمرة وفقاً لتقنيات معروفة في المجال.

يمكن إجراء تحديد متغير التحكم باستخدام الطريقة المرجعية، على سبيل المثال، عن طريق أخذ قسيمة من عينة الدفعة التي تم الحصول منها على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وتعريضها إلى قياس غير مباشر لمتغير التحكم. يمكن إجراء تحديد متغير التحكم باستخدام الطريقة المرجعية أيضاً بواسطة طرق قياس أثناء التشغيل ومباشرة.

كما هو موصوف بالفعل، تم الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء المستخدم للمعايرة على كل عينة دفعة عند درجات متقدمة مختلفة لتفاعل البلمرة. تكون درجة التقدم، في هذه الوثيقة فيما بعد أيضاً يشار لها بـ "زمن التفاعل"، هي المدة الزمنية التي تنقضي بين بداية البلمرة (الزمن "صفر") ولحظة محددة خلال التفاعل (على سبيل المثال، لحظة الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء).

في حالة تخليق البوليستيرين القابل للاتساع الموصوف أعلاه، يتم ربط بداية البلمرة بصفة عامة بالوصول إلى أدنى درجة حرارة عندها تكون البوادئ الراديكالية الموجود في خليط البلمرة نشطة.

يمكن أن تكون أزمنة التفاعل التي عندها يتم الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء لعينة دفعة أولى مشابه لعينة دفعة ثانية أو إضافية أو مختلفة.

في حالة تخليق البوليستيرين القابل للاتساع، في تجسيد مفضل، يتم إجراء تحديدات طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء ومتغير التحكم (على سبيل المثال متوسط حجم الجسيم) باستخدام الطريقة المرجعية، لكل عينات الدفعة، عند درجة الحرارة التي عندها يكون البادئ النصف قطري الأول نشطاً (على سبيل المثال ٩٠ درجة مئوية) وعند نسب تحول مئوية مختلفة لمونومر الستيرين (على سبيل المثال: ١٠٪، ٣٠٪، ٥٠٪ و٦٥٪ للتحول).

وفقاً للاختراع الحالي، في تجهيز منحنى المعايرة، يكون من المفضل بصفة عامة الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وقيمة متغير التحكم المرجعية المقابلة محل الاهتمام على سلسلة من عينات الدفعة حيث يتم تنفيذ البلمرة تحت ظروف حيث تكون قيمة المتغير المذكورة إلى حدٍ كبير مستقلة عن درجة تحول المونومر المرجعي.

بالتحديد، في حالة مراقبة متوسط حجم جسيم البوليستيرين القابل للاتساع، يتم تنفيذ تفاعل البلمرة بشكل مفضل في كل من عينات الدفعة تحت تلك الظروف، باستخدام نفس درجة تحول المونومر، تحتوي كل من عينات الدفعة على جسيمات البوليستيرين القابل للاتساع لها أبعاد مختلفة.

بالنسبة لتخليق معلق البوليستيرين القابل للاتساع، تمت ملاحظة أن حجم الجسيم يعتمد بشكل أساسي على درجة تدوير خليط البلمرة وكمية عامل التعليق، حيث تعتمد نسبة التحول المئوية لمونومر الستيرين بشكل أساسي على سمة درجة الحرارة المعتمدة للتفاعل وكمية البادئ النصف قطري radical initiator.

في حالة البوليستيرين القابل للاتساع، يمكن بالتالي الحصول على حالة الاعتمادية أعلاه لحجم الجسيم من درجة التحول بالتالي عن طريق تقليب عينات الدفعة بكثافة مختلفة و/ أو باستخدام تركيزات مختلفة لعوامل التعليق و/ أو عوامل مضادة للتعجن.

يتم الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء، كلاً من الحصول على منحنى المعايرة (طيف المعايرة) وتحديد متغير التحكم في تطبيق الطريقة وفقاً للاختراع الحالي (طيف القياس)، بشكل مفضل ضمن نطاق أعداد موجية ٤،٠٠٠-١٥،٠٠٠ سم$^{-١}$، بشكل مفضل ضمن نطاق ٦،٠٠٠-١٠،٠٠٠ سم$^{-١}$.

تم الحصول على معايرة مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وطيف القياس مباشرةً، باستخدام مسبار انعكاس مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء من النوع المعروف في المجال، على سبيل المثال كما تم وصفه سابقاً بالإشارة إلى الأشكال ١ و٢ الملحقة. لذلك الغرض، يمكن توصيل، على سبيل المثال، بمقياس طيف ضوئي لتحول Fourier أو بمصفوفة ثنائية الصمام diode array.

يمكن معالجة إشعاع الضوء المنعكس من العينة المحللة والمجمعة بواسطة نظام الكشف بشكل مميز، وفقاً للتقنيات المعروفة للخبراء في المجال، في صورة طيف امتصاص absorption spectrum (أ) في علاقة بالعدد الموجي (سم$^{-1}$) للإشعاع الساقط. تم احتساب الامتصاص (أ) بدءً من القيمة المرجعية (R) المقاسة على أساس العلاقة A = لوغ (R/١).

بمجرد الحصول عليه، يمكن معالجة طيف المعايرة calibration spectra وطيف القياس أولياً باستخدام طرق معروفة في المجال حتى يتم تصحيح أي تدميرات طيفية بسبب على سبيل المثال الانتقالات بخط الأساس.

تم تحليل طيف المعايرة وقيم حجم الجسيم المرجعية لـ البوليستيرين القابل للاتساع (المحددة باستخدام طريقة القياس المرجعية) باستخدام طرق رياضية-إحصائية للانحسار الخطي أحادية المتغير و/ أو متعددة التغير حتى يتم تحديد علاقة رياضية (منحنى معايرة) بين الخصائص الطيفية لطيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وقيم متوسط الأبعاد لجسيمات البوليمر.

يتم اختيار طريقة الانحسار الخطي متعددة المتغيرات multivariate linear regression method بشكل مفضل من: طريقة المربعات الصغرى المتعددة multiple least-square method، طريقة المربعات الصغرى الجزئية partial least-square method، طريقة المكونات الرئيسية وتوليفات منها.

يمكن تمثيل منحنى المعايرة الناتج من تطبيق طرق الانحسار متعددة المتغيرات أعلاه، على سبيل المثال، بواسطة المعادلة:

$$P = K_0 + K_1L(\lambda_1) + K_2L(\lambda_2) + \ldots + K_nL(\lambda_n),$$

حيث P هي قيمة متغير التحكم،

$K_{0,1,2,...,n}$ هي معاملات الانحسار الخطية linear regression coefficients و

$L(\lambda_1),L(\lambda_2),...,L(\lambda_n)$ هي قيم الامتصاص absorbance values (L) عند الطول الموجي λ_n، أو قيمة أخرى متاحة من الامتصاص.

يتم التحقق من صحة منحنى المعايرة الناتج من تحليل الانحسار متعدد المتغيرات بعد ذلك باستخدام سلسلة من عينات التحكم بالدفعة control batch samples المحضرة بصورة مناظرة لعينات الدفعة المستخدمة لمنحنى المعايرة ومعرضة للبلمرة وفقاً لنفس سمة درجة الحرارة المعتمد لها.

بمجرد التحقق، يمكن استخدام منحنى المعايرة لاحتساب قيمة متغير التحكم (على سبيل المثال متوسط حجم جسيمات البوليمر)، عن طريق تطبيقه على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء الناتج مباشرةً على خليط بلمرة منها يتم مراقبة تقييم المتغير المذكور خلال التفاعل.

في تجسيد مفضل آخر، يمكن استخدام طريقة الاختراع الحالي لمراقبة درجة تحول مونومر مرجعي خلال تفاعل بلمرة في الطور غير المتجانس.

لذلك الغرض، يتم رسم منحنى المعايرة عن طريق ربط قيم نسبة التحول المئوية للمونومر المرجعي، المقاسة باستخدام طريقة مرجعية، باستخدام طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء المقابل الذي تم الحصول عليه مباشرةً على نفس عينات الدفعة.

يكون تحضير عينات الدفعة، الحصول على الطيف والقياسات المرجعية المقابلة لمتغير التحكم والمعالجة الرياضية- الإحصائية للبيانات المجمعة للحصول على منحنى المعايرة مشابه لتلك الموصوفة سابقاً لمراقبة حجم الجسيم.

في حالة تخليق البوليستيرين القابل للاتساع، تكون مراقبة درجة تحول مونومر مرجعي (أي مونومر ستيرين styrene monomer) مهمة بشكل خاص لتحديد كلاً من تحقيق نقطة "الفصل الصفري" وأيضاً اكتمال التفاعل ونتيجة لذلك لحظة التقدم مع استخراج منتجات التفاعل.

في ذلك الصدد، يجب ملاحظة أنه في بعض الحالات يمكن أن يكون من الصعب أو حتى من المستحيل قياس القيم المرجعية لمتغير التحكم تحت نفس ظروف الحصول على طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء. في حالة تخليق البوليستيرين القابل للاتساع، على سبيل

المثال، يمكن إجراء قياسات انعكاسية مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء أيضاً عندما يكون خليط التفاعل عند درجة حرارة حوالي ٢٠٠ درجة مئوية، حيث لا يتم الحصول على القيم المرجعية لدرجة التحول عند نفس درجة الحرارة، حيث لا يمكن تجميع عينات خليط البلمرة من المفاعل عند درجات حرارة أعلى بصفة عامة من تقريباً ٩٠ درجة مئوية.

في تلك الحالات، يمكن الحصول على منحنى معايرة الذي يتنبأ بشكل ملائم بقيم متغير التحكم فقط عند درجة حرارة منخفضة، أي ضمن نطاق درجة الحرارة الذي عنده يتم الحصول على طيف معايرة مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء وعنده يمكن تجميع العينات التي سيتم تعريضها للتحليل باستخدام طريقة القياس المرجعية، حيث عند درجات الحرارة الأعلى من الحد الأقصى للنطاق المذكور، يمكن أن تنحرف قيمة متغير التحكم المتنبأ بها – بأرقام مطلقة – بشكل كبير أيضاً عن القيمة الفعلية.

تسمح الطريقة، موضوع الاختراع الحالي، مع ذلك، في أي حالة بشكل مميز بتعريف نقطة التحول conversion point القصوى للمونومر المرجعي بتقريب جيد. عندما يقترب تفاعل البلمرة من نقطة الحول العظمى، في الحقيقة، يمكن ملاحظة أن القيمة المتنبأ بها لنسبة التحول المئوية من خلال تطبيق منحنى المعايرة، حتى إذا كانت منحرفة بشكل كبير من القيمة الفعلية (بصفة عامة أعلى من قيمة تحول ١٠٠٪)، تصل في أي حالة إلى أقصى قيمة حيث تبقى ثابتة بمرور الوقت. يكون الوصول إلى تلك القيمة القصوى بالتالي مؤشراً إلى الوصول إلى درجة تحول التفاعل القصوى.

يتم تقديم مثال التجسيد التالي لتوضيح إضافي للاختراع.

المثال ١

في حالة تفاعل تخليق البوليستيرين القابل للاتساع في معلق مائي، تم تحضير ١٣ عينة دفعة لإعداد منحنى المعايرة.

تحتوي كل عينة دفعة معرضة للبلمرة على:

– الماء ومونومر ستيرين بنسبة وزنية تساوي ١: ١ (٣,٥ كجم لكل منهما)؛

- بنزويل بيروكسيد benzoylperoxide (بادئ بيروكسيد نشط عند ٨٥-٩٥ درجة مئوية)، ٠,٤٪ بالنسبة لإجمالي وزن خليط البلمرة؛

- تيرت- بيوتيل بيربنزوات tert-butylperbenzoate (بادئ بيروكسيد نشط عند ١١٠-١٢٠ درجة مئوية)، ٠,٢٪ بالنسبة لإجمالي وزن خليط البلمرة؛

- كالسيوم تراي فوسفات calcium triphosphate (عامل تعليق)، ٠,٠٢٪ بالنسبة لإجمالي وزن خليط البلمرة؛

- Na دوديسيل بنزين سلفونات dodecylbenzenesulfonate (عامل مضاد للتعجن) ٢٠ جزء بالمليون بالنسبة لإجمالي وزن خليط البلمرة؛

- بنتان pentane (عامل توسيع)، ٨,٥٪ بالوزن بالنسبة لإجمالي وزن خليط البلمرة.

بالنسبة لكل عينات الدفعة، تم تنفيذ تفاعل البلمرة عند ٩٠ درجة مئوية لمدة ٣,٥ ساعة وبعد ذلك الاستمرار عند ١١٥ درجة مئوية (معدل رفع درجة الحرارة ٠,٥ درجة مئوية/ الدقيقة) لمدة ٤,٥ ساعة. يتم إجراء كل تفاعل بلمرة في أوتوكلاف له سعة ٨ لتر، مجهز بنظام تقليب ونظام تسخين وتبريد لتفاعل البلمرة.

عند نهاية التفاعل، يتم تبريد خليط التفاعل وتم فصل كريات البوليستيرين القابل للاتساع، غسلها بالماء وتجفيفها.

خلال التفاعل، يتم حفظ عينات الدفعة تحت التقليب بواسطة مقلب ذو شفرة blade stirrer، تم ضبط معدله عند قيمة تتراوح من ١٨٠ إلى ٢٢٠ لفة/ دقيقة (لفة بالدقيقة).

تم اختيار تركيز كالسيوم تراي فوسفات بكل عينة دفعة ضمن نطاق ٠,٠١-١٪ بالنسبة لوزن خليط البلمرة.

تم تمييز كل من ١٣ عينة دفعة بواسطة توليفة مختلفة من معدل التقليب وقيم الكالسيوم تراي فوسفات، حتى الحصول على، بنفس درجة التحول، قيمة متوسط حجم مختلفة للكريات. في هذه الطريقة، يتم منع بعد الكريات إلى حدٍ كبير من الاعتمد على درجة تقدم التفاعل.

تم الحصول على ٥ أو ٦ أطياف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء لكل عينة دفعة عند درجة حرارة ٩٠ درجة مئوية لإجمالي ٦٠ طيف. تم الحصول على الطيف بصورة مناظرة للنسب المئوية للتحول التالية لمونومر ستيرين: ١٠٪، ٣٠٪، ٥٠٪ و٦٥٪.

تم الحصول على الطيف بواسطة مسبار طيف انعكاس مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء (Model GLADIUS من شركة Hellma)، عن طريق وضع نافذة سحب العينات في تلامس مع خليط البلمرة. تم إدخال المسبار بشكل مستعرض بالنسبة لجدار الأوتوكلاف، حتى يكون له سطح داخلي لنافذة سحب العينات إلى حدٍ كبير متحاذية مع السطح الداخلي لجدار الأوتوكلاف.

تم استخدام مقياس طيف ضوء مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء لتحول Fourier (BRUKER MATRIX F) للحصول على الطيف. تأخذ معالجة الطيف للمعايرة في الحسبان نطاق التردد ٩،٤٠٠ – ٦،٠٠٠ سم$^{-١}$.

تم تحديد قيمة حجم الجسيم المقابلة على عينات الدفعة المعرضة لقياسات طيف مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء، باستخدام، كطريقة مرجعية، مقارنة بصرية لعينة مجمعة من كل من عينات الدفعة المذكورة مع سلسلة من ١٠ عينات مرجعية من كريات البوليستيرين القابل للاتساع بأبعاد معروفة تتراوح من ٠,١ مم إلى ١,٧ مم.

تم الحصول على منحنى المعايرة عن طريق تطبيق طريقة انحسار خطي متعددة المتغيرات بناءً على طريقة المربعات الصغرى الجزئية، تعريف ٨ مكونات رئيسية. تم التحقق من صحة منحنى المعايرة بواسطة مصادقة عابرة، الحصول على متوسط مربع الخطأ يساوي ٠,٠٥ مم.

توضح النتائج أن الطريقة وفقاً للاختراع الحالي تكون حساسة للتغير في متوسط أحجام الجسيم وبالتالي تكون مناسبة للمراقبة الفعّالة والموثوق فيها لتزايدها من خلال تفاعل البلمرة.

علاوة على ذلك، تم إجراء دورات البلمرة لعينات الدفعة في نفس الأوتوكلاف بدون الحاجة لأي تدخل لتنظيف أو صيانة المسبار.

بعد التحقق من صحة المعايرة، يتم استخدام الطريقة للمراقبة المستمرة لتزايد كريات البوليستيرين القابل للاتساع خلال البلمرة.

قائمة التتابع

"أ" القيمة المحسوبة

"ب" القيمة المرجعية

"ج" ساعات

٥ "د" وحدة الامتصاصية

"هـ" مم

"و" سم-١

عناصر الحماية

١- طريقة لمراقبة متغير تحكم control parameter لخليط تفاعل بلمرة polymerization reaction mixture في الطور غير المتجانس heterogeneous phase تشتمل على خطوات:

(أ) الحصول على طيف انكسار reflectance spectrum مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy (NIR) على الأقل للخليط المذكور؛

(ب) احتساب قيمة متغير التحكم control parameter المذكور بواسطة منحنى معايرة calibration curve حيث يربط طيف انكسار reflectance spectrum مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy بقيم متغير التحكم المذكور المقاسة باستخدام طريقة قياس مرجعية reference measurement method.

٢- الطريقة وفقاً لعناصر الحماية السابقة، حيث يكون تفاعل البلمرة المذكورة عبارة عن تفاعل بلمرة polymerization reaction واحد أو أكثر من المونومرات monomers المنتقاة من α-أوليفينات α-olefins لها الصيغة العامة $CH_2=R_1R_2C$، حيث:

- R_1 هي هيدروجين hydrogen أو ميثيل methyl؛

- R_2 هي مجموعة منتقاة من: C_1-C_{10} ألكيل alkyl، C_1-C_6 أريل aryl بها استبدال ممكن باستخدام واحدة أو أكثر من المجموعات المنتقاة من هالوجين halogen، C_1-C_4 ألكيل و-C_1 C_4 ألكوكسيل alkoxyl.

٣- الطريقة وفقاً لعناصر الحماية السابقة، حيث يكون تفاعل البلمرة polymerization reaction المذكورة عبارة عن تفاعل تخليق synthesis reaction بوليستيرين polystyrene في معلق مائي aqueous suspension.

٤- الطريقة وفقاً لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، حيث يكون متغير التحكم control parameter المذكور هو متوسط حجم جسيمات البوليمر polymer particles التي يتم تشكيلها خلال تفاعل البلمرة polymerization reaction المذكورة.

٥- الطريقة وفقاً لعناصر الحماية السابقة، حيث يكون متوسط حجم الجسيم المذكور ضمن نطاق ١٠٠ ميكرو متر - ٣ مم، بشكل مفضل ٣٠٠ ميكرو متر - ١,٥ مم.

٦- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٤ أو ٥، حيث يتم اختيار طريقة القياس المرجعي reference measurement method المذكورة من: مطياف صوتي acoustic spectroscopy، مقياس طيف الضوء spectrophotometry، تحليل الصورة والمقارنة البصرية لجسيمات البوليمر polymer particles المذكورة مع عينات قياسية standard samples من جسيمات نفس البوليمر polymer بأبعاد معروفة.

٧- الطريقة وفقاً لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، حيث يكون متغير التحكم control parameter المذكور عبارة عن درجة تحول مونومر monomer واحد على الأقل من خليط البلمرة polymerization mixture.

٨- الطريقة وفقاً لعناصر الحماية السابقة، حيث يتم اختيار طريقة القياس المرجعي reference measurement method المذكورة من تحليل مؤشر الانكسار refraction index analysis أو تحليل الوزن الحراري thermogravimetric analysis.

٩- الطريقة وفقاً لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، حيث يتم الحصول على منحنى المعايرة calibration curve المذكور عن طريق ربط، بواسطة طريقة انحسار خطي متعدد المتغيرات multivariate linear regression method، مجموعة من طيف انكسار reflectance spectra مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy مع مجموعة مقابلة من قيم متغير التحكم control parameter المذكور؛ يتم الحصول على الطيف spectra المذكور على سلسلة من خلائط بلمرة العينة sample polymerization mixtures عند درجات متقدمة مختلفة من تفاعل البلمرة polymerization reaction؛ يتم قياس قيم متغير التحكم control parameter المذكورة على خلائط بلمرة العينة sample polymerization mixtures المذكورة باستخدام طريقة قياس مرجعية reference measurement method.

١٠- الطريقة وفقاً لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، حيث يتم اختيار طريقة الانحسار الخطي متعددة المتغيرات multivariate linear regression method المذكورة من: طريقة المربعات الصغرى المتعددة multiple least-squares method، طريقة المربعات الصغرى الجزئية partial least-squares method، طريقة المكونات الرئيسية وتوليفات منها.

١١- الطريقة وفقاً لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، حيث يتم الحصول على طيف انكسار reflectance spectra مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy المذكور ضمن نطاق أعداد موجية ٤،٠٠٠-١٥،٠٠٠ سم$^{-١}$، بشكل مفضل ضمن نطاق ٦،٠٠٠-١٠،٠٠٠ سم$^{-١}$.

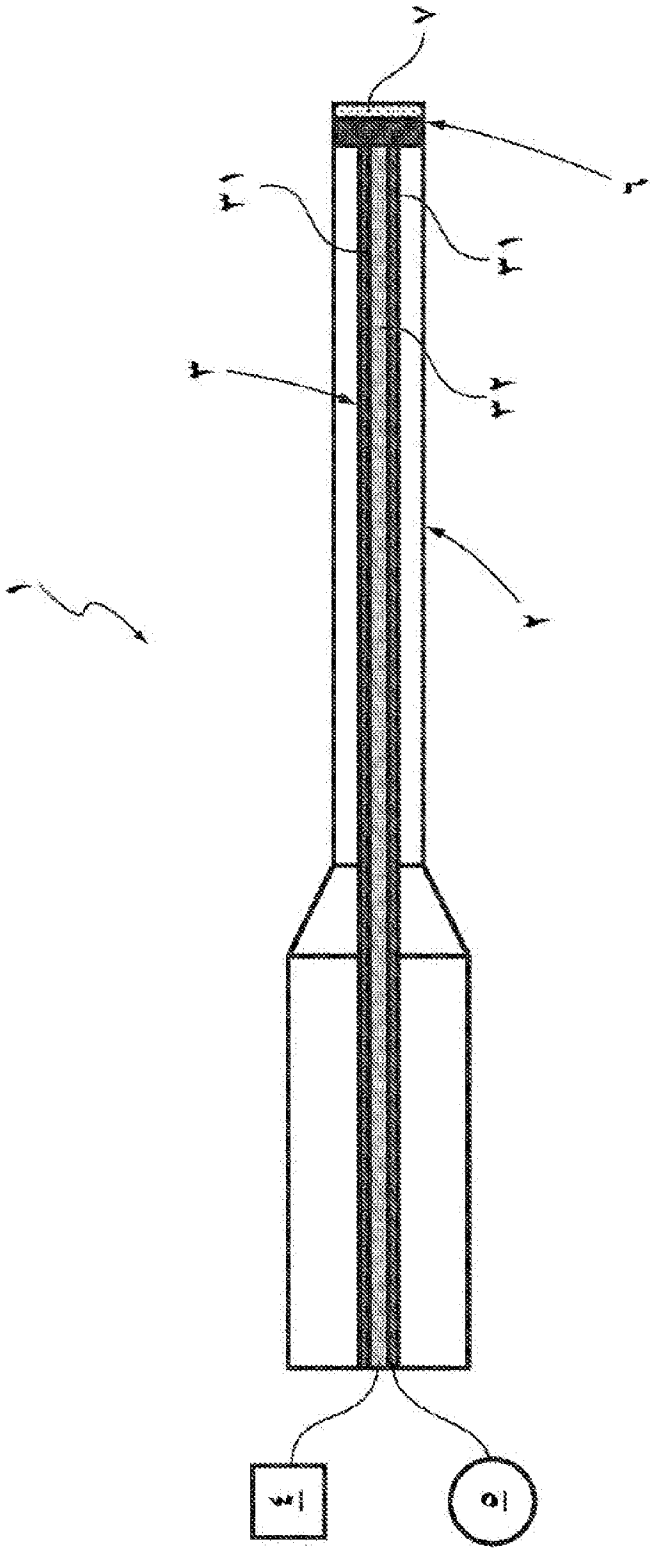
١٢- طريقة للتحكم بتفاعل بلمرة polymerization reaction في الطور غير المتجانس heterogeneous phase حيث يشتمل على مرحلة مراقبة متغير تحكم control parameter على الأقل للتفاعل المذكور وفقاً لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة.

١٣- معدة لتنفيذ الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ تشتمل على مفاعل بلمرة polymerization reactor على الأقل ٩ مجهز بنظام الحصول على طيف انكسار reflectance spectra مطياف أشعة قريبة من الأشعة تحت الحمراء Near Infrared Spectroscopy يشتمل على:

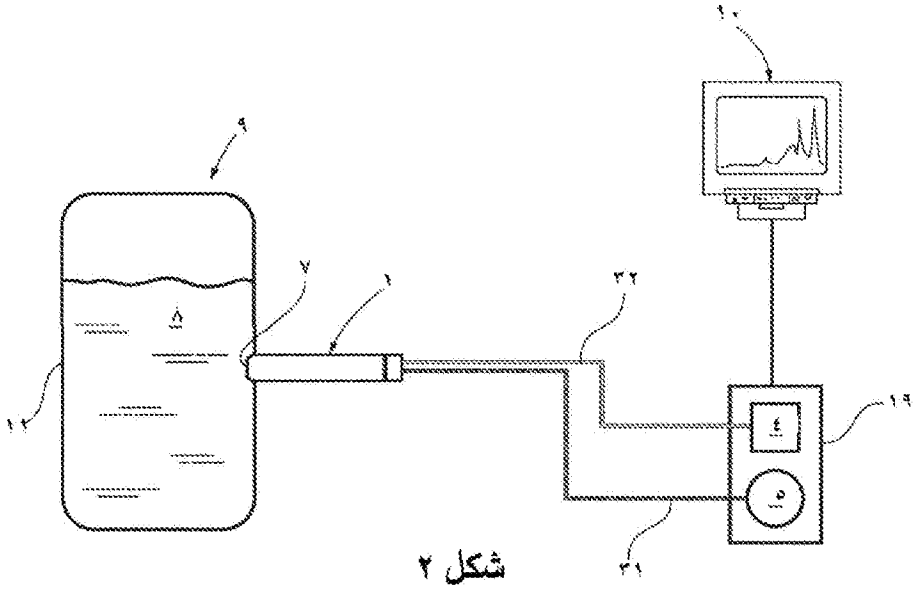
- مسبار probe على الأقل ١ لنشر إشعاع ضوء light radiation على خليط تفاعل بلمرة polymerization reaction mixture ٨ مضمن في المفاعل reactor المذكور ٩ وإلى حدٍ كبير فقط تجميع الإشعاع المنعكس من الخليط المذكور ٨ استجابة للإشعاع المذكور،

- نظام كشف detection system على الأقل ٥ مقترن ضوئياً بالمسبار المذكور ١ لكشف الإشعاع المنعكس المذكور.

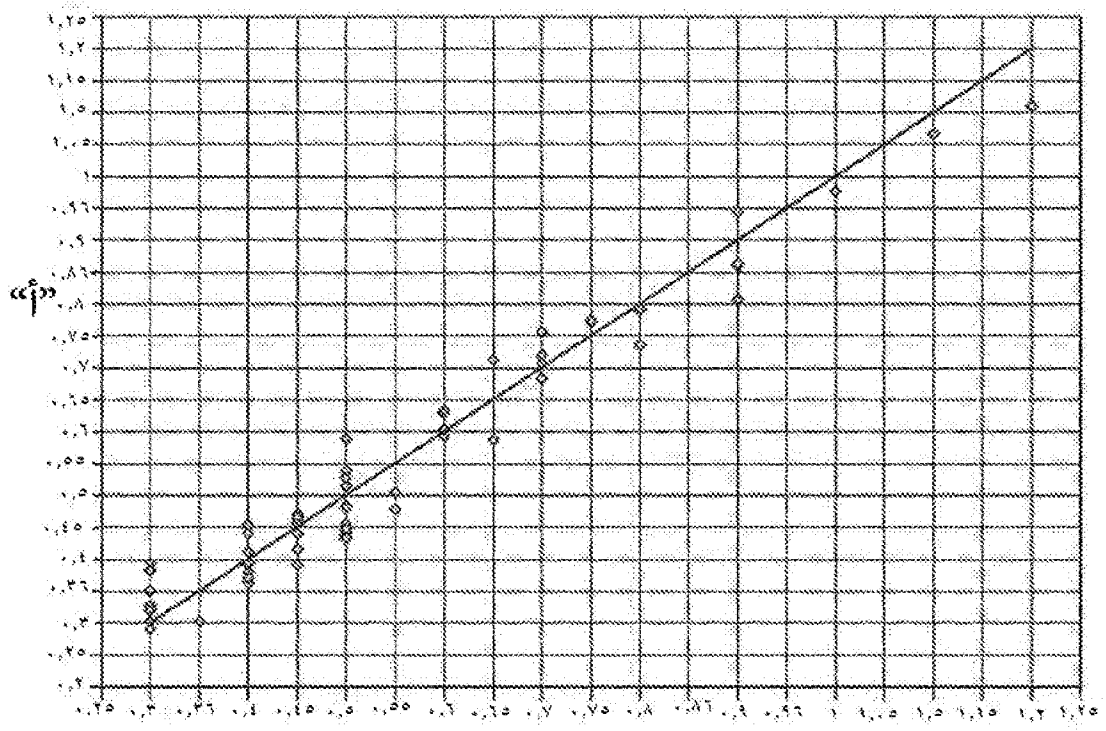
١٤- المعدة وفقاً لعناصر الحماية السابقة، حيث يشتمل المسبار probe المذكور ١ على رأس قياس على الأقل ٦ ونافذة سحب عينات sampling window على الأقل ٧؛ يتم تضمين المسبار probe المذكور ١ في جدار ١١ بالمفاعل reactor المذكور ٩، يتم محاذاة السطح الداخلي لنافذة العينات sampling window المذكورة ٧ إلى حدٍ كبير مع السطح الداخلي للجدار المذكور ١١.



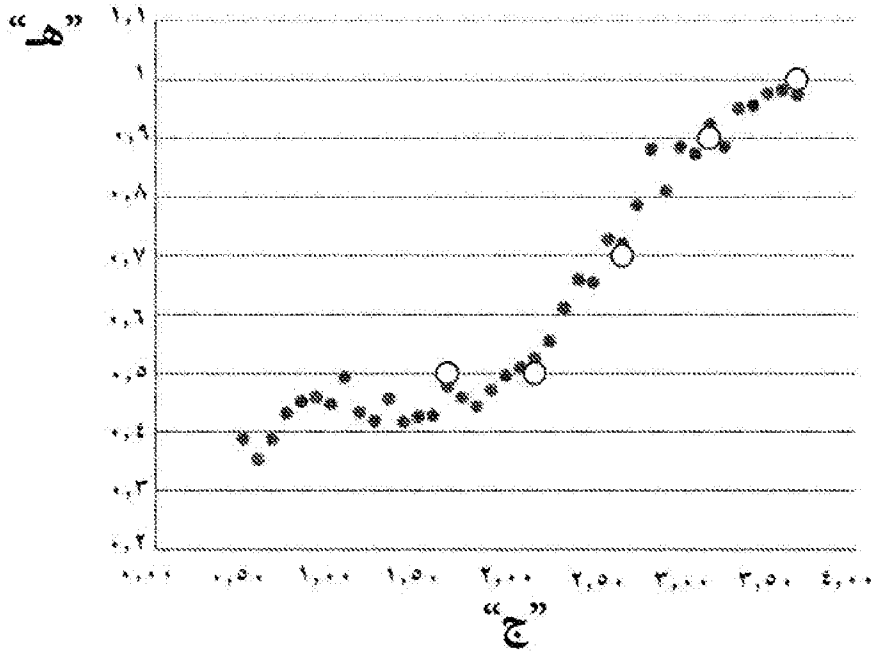
شكل ١



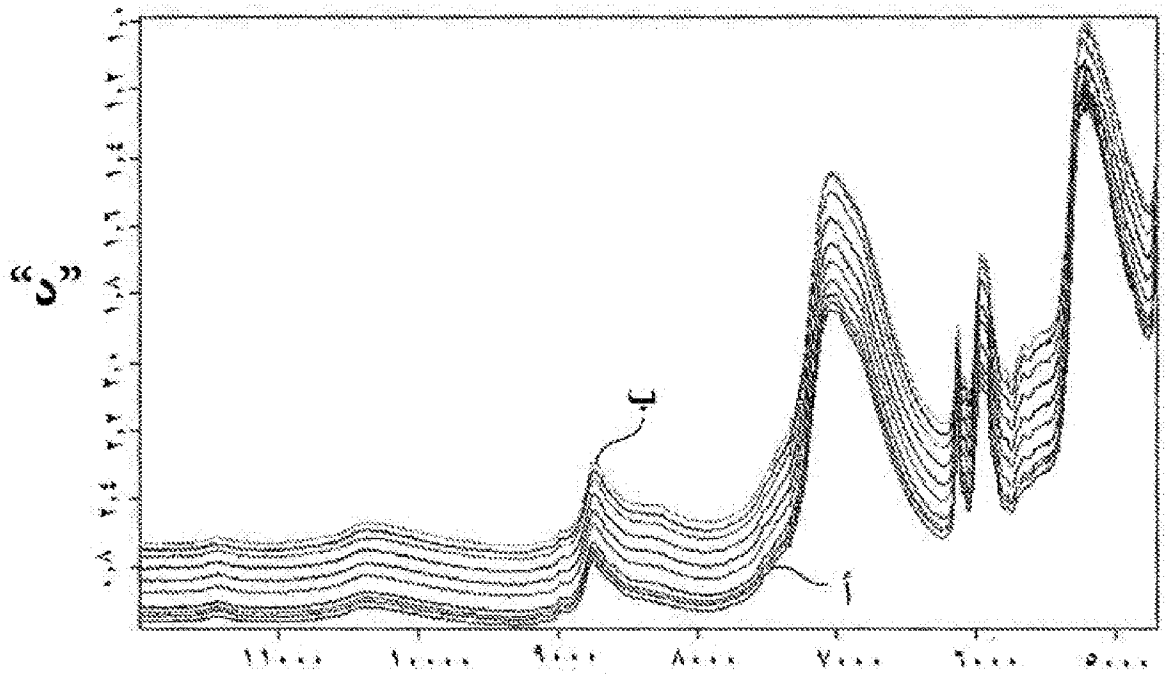
شكل ٢



شكل ٣



شكل ٤



شكل ٥

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي
ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية
بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa