



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월29일
(11) 등록번호 10-2209231
(24) 등록일자 2021년01월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/85 (2006.01) G01N 21/3577 (2014.01)
G01N 21/359 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
G01N 21/8507 (2013.01)
G01N 21/3577 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7012835
- (22) 출원일자(국제) 2014년11월18일
심사청구일자 2019년06월26일
- (85) 번역문제출일자 2016년05월16일
- (65) 공개번호 10-2016-0088304
- (43) 공개일자 2016년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2014/066129
- (87) 국제공개번호 WO 2015/075629
국제공개일자 2015년05월28일
- (30) 우선권주장
MI2013A001916 2013년11월19일 이탈리아(IT)
- (56) 선행기술조사문헌
JP11315105 A*
KR101187973 B1*
KR100879443 B1
US5898056 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
베르살리스 에스.피.에이.
이탈리아, 20097 산 도나토 밀라네즈 (밀라노),
베아짜 볼드리니 1
- (72) 발명자
보나치니, 프란세스코
이탈리아, 아이-46100 만토바, 18, 비아 지오차치
노 바세비
멘토바니, 에릭
이탈리아, 아이-46036 리비아 (엠엔), 19, 비아
지. 로마노
페란도, 안젤로
이탈리아, 아이-16039 세스트리 레반테 (지이),
8/2, 비아 아르날도 테르지
- (74) 대리인
강명구, 박윤원

전체 청구항 수 : 총 11 항

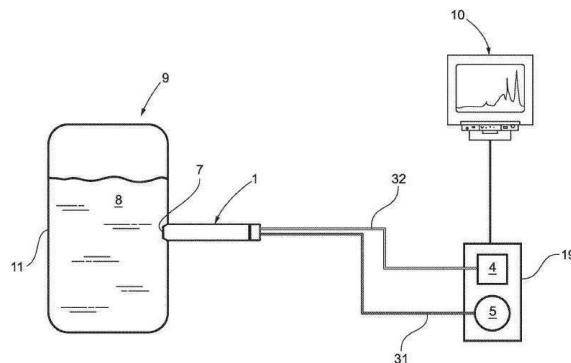
심사관 : 이창호

(54) 발명의 명칭 중합 반응의 제어 파라미터 모니터링 방법 및 이를 실시하기 위한 장치

(57) 요약

본 발명은 다음 단계를 포함하는 이종 상(heterogeneous phase 이종 상)의 중합 반응 혼합물의 제어 변수를 모니터링하는 방법에 관한 것이다: (a) 상기 혼합물에 대한 하나 이상의 NIR 반사 스펙트럼을 획득하는 단계; (b) NIR 반사 스펙트럼을 기준 측정 방법으로 측정된 상기 제어 파라미터의 값과 상관시키는 검량 곡선(calibration curve 검량 곡선)에 의해 상기 제어 파라미터의 값을 계산하는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 상기 방법을 구현하기 위한 장치에 관한 것이기도 하다.

대표도



(52) CPC특허분류
G01N 21/359 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이종상의 중합 반응 혼합물의 제어 파라미터를 모니터링하기 위한 방법으로서,

- (a) 상기 혼합물의 하나 이상의 NIR 반사율 스펙트럼을 획득하는 단계; 및
- (b) NIR 반사 스펙트럼을 참조 측정 방법으로 측정된 상기 제어 파라미터 값과 상관시키는 검량 곡선에 의해 상기 제어 파라미터의 값을 계산하는 단계를 포함하되,

상기 제어 파라미터는 상기 중합 반응 중에 형성된 중합체 입자의 평균 크기이고, 상기 평균 입자 크기는 100 nm - 3 μm이며, 또는,

상기 제어 파라미터가 중합 혼합물의 하나 이상의 모노머의 변환 정도이고, 상기 참조 측정 방법이 굴절률 분석 또는 열 중량 분석으로부터 선택되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합 반응이 일반 화학식 $R_1R_2C=CH_2$ 을 갖는 α-올레핀로부터 선택된 하나 이상의 모노머의 중합 반응임을 특징으로 하는 방법.

이때:

- R_1 는 수소 또는 메틸이고;
- R_2 는 다음으로부터 선택된 기: C_1-C_{10} 알킬, 할로젠, C_1-C_4 알킬 그리고 C_1-C_4 알콕실로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 C_1-C_6 아릴.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중합 반응은 수성 서스펜션 내 폴리스티렌의 합성 반응임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 평균 입자 크기는 300 nm - 1.5 μm임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 참조 측정 방법은 음향 분광법, 분광 광도계, 이미지 분석 그리고 알려진 크기를 갖는 동일한 중합체 입자의 스탠다드 샘플과 상기 중합체 입자를 시각적으로 비교함으로써 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 검량 곡선이 다변량 선형 회귀 방법에 의해, 다수의 NIR 반사

스펙트럼을 상응하는 다수의 상기 제어 파라미터 값과 상관관계시킴에 의해 얻어지며; 상기 스펙트럼은 중합 반응의 상이한 전진 정도에서 샘플 중합 혼합물 시리즈에 대하여 획득되고; 상기 제어 파라미터의 값들이 참조 측정 방법으로 상기 샘플 중합 혼합물에 대하여 측정됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 다변량 선형 회귀 방법: 멀티플 최소 자승법, 부분 최소 자승법, 메인 컴포넌트 방법 그리고 이들의 조합으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 NIR 반사 스펙트럼이 4,000-15,000 cm^{-1} , 바람직하게는 6,000-10,000 cm^{-1} 파수 레인지 내에서 획득하여짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 상기 반응 중 하나 이상의 제어 파라미터를 모니터링하는 단계를 포함하는 이중상 내 중합 반응 제어 방법.

청구항 13

NIR 반사 스펙트럼 획득 시스템이 장치된 하나 이상의 중합 리액터(9)를 포함하는 제1항에 따른 방법을 실시하기 위한 장치로서:

- 상기 리액터(9) 내에 담긴 중합 반응 혼합물(8)로 광 방사선을 조사하고 그리고 상기 조사에 응답하여 상기 혼합물(8)로부터 반사된 방사선만을 수집하기 위한 하나 이상의 프로브(1),
- 상기 반사된 방사선을 검출하기 위해 상기 프로브(1)와 광학적으로 결합된 하나 이상의 검출 시스템(5)을 포함하는 장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 프로브(1)가 하나 이상의 측정 헤드(6) 그리고 하나 이상의 샘플 윈도우(7)를 포함하고; 상기 프로브(1)가 상기 리액터(9)의 벽(11) 내에 포함되며, 상기 샘플링 윈도우(7)의 내부 표면이 상기 벽(11)의 내부 표면과 정렬됨을 특징으로 하는 장치

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합 반응의 제어 파라미터를 모니터링하기 위한 방법 그리고 이 같은 방법을 실시하기 위한 관련 장치에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 알려진 바와 같이, 중합체의 공업 생산을 위한 과정에서, 안전 조건하에서 생산 플랜트 관리를 보장하고, 높은 품질 제품 및 높은 생산율을 얻기 위해, 중합 반응이 발생 되는 조건을 계속 제어하는 가능성이 기본적으로 중요하다.

[0003] 공업적 중합 처리의 제어는 일반적으로 예를 들면 리액터 내 온도 및 압력 그리고 반응의 처리 상태와 같은 반응 혼합물의 물리적 및 화학적 파라미터의 모니터링에 기초한다.

[0004] 팽창 가능 폴리스티렌(EPS)의 현탁 합성의 경우, 예를 들면, 모니터 되어질 가장 중요한 제어 파라미터로는 반응이 진행함에 따라 형성되고 성장하는 중합체 입자 또는 비드의 크기, 그리고 스티렌 모노모가 중합체로 변환되는 정도를 포함한다.

[0005] 다양한 기술 및 장치가 당해 기술에서 이용될 수 있으며, 이는 중합 반응의 제어 파라미터가 정확하게 모니터링될 수 있도록 한다.

[0006] 이들 중에는, 특히, 근적외선 분광학(NIR)에 기초한 모니터링 기술이 점점 주목을 받고 있는데, 이들 기술은 상

기 파라미터들이 리액터 내 반응 혼합물에서 직접 인-라인으로 신속하고 정확하게 측정될 수 있도록 하기 때문이다.

- [0007] NIR 분광학에 기초한 인-라인 측정 장치는 일반적으로 광섬유에 의해 광원으로 그리고 분광광도계로 연결된 측정 프로브를 포함한다. 상기 프로브는 리액터 내에 수용되며, 측정 헤드가 중합 혼합물 내로 잠겨진다. 측정 헤드는 공동을 포함하며, 공동 내에서 분석을 받게되는 중합 혼합물이 흐른다. 측정 중에, 프로브가 측정 공동 내에 존재하는 NIR 방사선을 투과시키는 윈도우(샘플링 윈도우)를 통하여 중합 혼합물로 빛을 비추며, 광 방사선은 광원에 의해 발생된 근적외선(입사 방사선) 파장을 갖고, 동시에 반응 혼합물에 의해 분산된 광 방사선-입사 방사선으로 빛을 비추는 효과에 의해 발생됨-을 수집하고, 이를 분광광도계로 보낸다.
- [0008] 본 발명의 기술 분야에서, NIR 분광학은 소위 "투과율(transmittance)" 또는 "트랜스플렉턴스(in transflactance)" 모드로 적용된다.
- [0009] 투과율 분광학에서, 분광광도계에 의해 분석된 방사선은 샘플을 통과하는 입사 방사선의 일부, 즉 이에 의해 흡수되지도 않고 반사되지도 않은 일부이다.
- [0010] "트랜스플렉턴스" 분광학에서, 분광광도계에 의해 분석된 방사선은 입사 방사선의 일부이며, 이는 샘플을 통과한 후 샘플을 지나서, 방사선의 경로를 따라 측정 공동 내에 위치하는 특정 반사 스크린에 의해 반사된다; 스크린에 의해 반사된 이 같은 방사선은 분광광도계에 도달하기 전에 두 번째로 샘플을 통과한다.
- [0011] 화학계량학적 캘리브레이션 방법에 의해, 중합 혼합물의 흡수 특징은 요구된 제어 파라미터(예를 들면, 중합체 입자의 평균 크기 또는 시작 모노머의 변환 정도)와 상관관계 될 수 있으며, 제어 파라미터의 수학적 예측 모델을 얻는다. 캘리브레이션 방법의 적절한 타당성 검증 후에, 상기 예측 모델은 인-라인으로 이에 대하여 측정된 NIR 스펙트럼으로부터 중합 혼합물의 제어 파라미터 값을 추정하기 위해 사용될 수 있다.
- [0012] 당해 기술에서 알려진 NIR 분광학에 의해 이종상(heterogeneous phase) 내 중합 반응의 제어 파라미터 모니터링 방법은 다양한 중요 특징을 갖는다.
- [0013] 이들 반응에서, 중합 혼합물은 높은 점성의 성질로 인해 잠금 프로브의 샘플링 윈도우에 달라 붙는 경향이 있다. 재료 잔류물은 결과적으로 반응이 진행됨에 따라 윈도우에 축적되며, 이는 측정을 간섭하고, 제어 파라미터에 대한 올바른 결정을 막는다. 따라서 샘플링 윈도우의 파울링(fouling)은 프로브의 세척 또는 대체를 허용하기 위해 플랜트를 자주 정지시키도록 한다.
- [0014] 더욱이, NIR 프로브는 리액터 벽 내에 삽입되어 측정 헤드가 중합 혼합물 내에 일정하게 잠겨있도록 하는 긴 형태의 금속 바디로 이루어진다. 프로브 바디는 리액터 벽으로부터 그 내부를 향하여 연장되며, 일정 경우 약 20 센티미터의 거리까지 돌출한다. 결과적으로 프로브는 이 같은 크기로 중합 반응의 유체-다이내믹에 영향을 미친다.
- [0015] 수성 서스펜션 내 폴리스티렌 제어 파라미터 그리고 상기 설명된 중요한 특징에 대한 인-라인 모니터링에 대한 투과율 NIR 분광학 사용 예가 A.F. Santos 등의 Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 1737-1745 (1998)에서 설명된다.
- [0016] 인-라인 측정의 단점은 온-라인으로 동작하는 NIR 측정 시스템을 사용하여 부분적으로 극복될 수 있다. 온-라인 측정 시스템에서, 분석될 샘플은 중합 반응 중에 연속적으로 또는 불연속적으로 리액터에서 제거되며 전달 라인을 통하여 측정 기구로 전달된다. 그러나 온-라인 측정에서, 중합 혼합물 내에 삽입된 프로브의 부체가 샘플링 윈도우의 파울링 문제를 제거하지 못하는 데, 이는 어느 경우에도 중합 혼합물이 측정 셀(리액터 밖에 위치하며 전달 라인을 통하여 이에 연결된) 내로 통과하여야 하기 때문이며, 이 같은 문제는 잠금 프로브의 측정 공동 문제와 완전히 유사하다. 또한, 리액터로부터 측정 기구로 반응 혼합물 샘플의 전달 중에, 어느 경우에도, 샘플 자체 내 구조적인 변화가 있을 수 있으며, 이는 또한 제어 파라미터의 결정 결과에 심각한 영향을 줄 수 있다(예를 들면, 입자의 유착 현상이 중합 혼합물 입자의 실제 크기에 대한 결과적인 과대평가로 발생될 수 있다).
- [0017] 상기 설명된 중요한 특징은 이제까지 이종상의 중합 반응의 제어 파라미터 모니터링 내 NIR 분광학에 대한 잠재적 사용을 막아왔다. 예를 들면, EPS 합성의 경우, 상기 설명된 단점에 비추어, 실험실(소위 오프-라인 측정)에서 실시된 반응 혼합물 샘플에 대한 분석에서 또는 오퍼레이터 부분에서 중합 혼합물에 대한 가시적인 조사에 기초하여, 반응 중에 중합체 비드 평균 크기에 대한 추정 방법의 사용은 여전히 빈번하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 상기 설명된 현재 기술의 단점을 극복하거나 적어도 줄이는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 이 같은 일반적인 목적 내에서, 본 발명의 목적은 신뢰할 수 있으며 연속적으로 상기 파라미터의 모니터링을 보장할 수 있는, 그리고 실험 기구에 대한 빈번한 유지 간섭을 요구하지 않는 이중상 중합반응의 제어 파라미터 모니터링 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 이 같은 목적 그리고 다음 설명으로부터 더욱 명백하여질 다른 목적에 비추어, 한 특징에 따라, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 이중상의 중합 반응 혼합물의 제어 파라미터를 모니터링하기 위한 방법에 대한 것이다:

[0021] (a) 상기 혼합물의 하나 이상의 NIR 반사율 스펙트럼을 획득하는 단계;

[0022] (b) NIR 반사 스펙트럼을 참조 측정 방법으로 측정된 상기 제어 파라미터 값과 상관시키는 검량 곡선에 의해 상기 제어 파라미터의 값을 계산하는 단계.

[0023] 본 발명의 한 특징에 따라, 본 발명은 이중상의 중합 반응 제어 방법과 관련하며, 상기 설명된 모니터링 방법에 따라 상기 반응에 대한 하나 이상의 제어 파라미터를 모니터링하는 단계를 포함한다.

[0024] 본 발명의 또 다른 특징에 따라, 본 발명은 NIR 반사 스펙트럼 획득 시스템이 장치된 하나 이상의 중합 리액터를 포함하는 상기 모니터링 방법을 실시하기 위한 장치로서:

[0025] - 상기 리액터 내에 담긴 중합 반응 혼합물로 광 방사선을 조사하고 그리고 상기 조사에 응답하여 상기 혼합물로부터 반사된 방사선만을 수집하기 위한 하나 이상의 프로브,

[0026] - 상기 반사된 방사선을 검출하기 위해 상기 프로브와 광학적으로 결합된 하나 이상의 검출 시스템을 포함하는 장치에 대한 것이다.

[0027] 본 발명 출원인은 종래 기술의 단점이 놀랍게도 중합 혼합물의 NIR 스펙트럼이 투과 또는 트랜스플렉턴스 때가 아니라 반사시에 획득되는, 이중상 내 중합 반응의 제어 파라미터를 결정하기 위한 방법을 사용하여 극복될 수 있다는 것을 발견하였다. 고체 표면의 특징에 대하여 종래기술에서 자주 사용되었던, NIR 반사 분광법은 광섬유 프로브가 사용될 수 있도록 하며, 이는 NIR 스펙트럼이 인-라인으로 획득되도록 하기 위해 중합 혼합물 내에 잠길 것을 필요로 하지 않으며, 오직 접촉할 것만을 필요로 할 뿐이다.

[0028] NIR 반사 분광법을 위한 프로브가 투과 및 트랜스플렉턴스 분광법을 위한 프로브 분광 분석 과정과는 다른 분광 분석 과정에 기초한다는 사실로 인하여, 이들은 반응 혼합물이 통과하여야 하는 측정 공동을 갖지 않으며, 그리고 이들은 결과적으로 파울링 현상을 훨씬 적게 받게된다. 사실, NIR 반사 분광법을 위한 프로브는 중합 혼합물과 접촉할 것만을 필요로 하는 샘플링 윈도우를 통하여 스펙트럼을 획득한다. 이들 프로브는 따라서 중합 리액터의 내부 벽과 정렬될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따라 반사 분광법 사용으로 얻어질 수 있는 장점은 프로브에 의해 수집될 수 있는(그리고 뒤에서 검출 시스템에 의해 처리될 수 있는) 중합 혼합물에 의해 반사된 방사선 밀도가 투과 또는 트랜스플렉턴스 측정 프로브로 수집될 수 있는 것과 비교하여 훨씬 낮다는 것을 고려하면 더욱 놀라운 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 본 발명에 따른 방법 및 이 같은 방법을 실현하기 위한 관련 장치가 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 특징을 잘 이해할 수 있도록 하기에서 상세히 설명된다.

도 1은 본 발명의 목적을 위해 사용될 수 있는 NIR 반사 분광학을 위한 프로브를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명을 실시하기 위한 장치의 개략적으로 도시한 도면이다.

도 3은 검량 곡선 (세로 좌표)에 의해 계산된 값과 기준 값(가로 좌표) 사이의 상호 관계 그래프를 도시한 도면이다.

도 4는 검량 곡선을 적용함에 의해 얻어진 반응 시간에 대하여 평균 입자 크기 값(mm 로)에 대한 예측 그래프를

도시하며, 검정색 원(●)은 파라미터 추정 값을 나타내고; 흰색 원(○)은 기준 방법으로 결정된 값을 나타낸다.

도 5는 중합 반응하는 동안 인-라인 측정된 NIR 스펙트럼을 도시하는 도면이다. EPS 비드(beads)의 평균 크기 증가에 링크된 스펙트럼 베이스 라인 상승이 약 300 마이크로미터(스펙트럼 A 아래)로부터 약 1.2 mm(스펙트럼 B 위)까지 통과한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 도 1에서, NIR 반사 분광법을 위한 프로브(1)가 실린더 형상을 하는 바디(2)를 포함하며, 적어도 한 묶음의 광 섬유(3)가 수용된다. 상기 바디(2)는 한 단부에서 측정 헤드(6)에 결합되며, 다시 샘플링 윈도우(7)에 결합된다.
- [0032] 상기 광 섬유 묶음(3)의 제1 부분(32)은 광 섬유 묶음의 내부에 위치하며, 일측에서 광 방사원(4)(예를 들면 텅스텐 할로겐 램프)에 광학적으로 연결되며, 타측에서 샘플링 윈도우(7)에서 연결된다. 상기 광 섬유의 제2 부분(31)은 광 섬유 묶음(3)의 가장 바깥 측에 위치하며, 일측에서 결정 시스템(5)에 광학적으로 연결되고, 광 섬유 제1 부분(32)에서 발생된 방사로 인하여 샘플로부터 반사된 방사선이 전달되며, 그리고 타측에서 샘플링 윈도우(7)로 연결된다.
- [0033] 선택적인 구성으로, 광 방사선 소스(4)로 연결된 광섬유 부분은 광 섬유 묶음(3)의 가장 바깥 측 부분일 수 있으며, 검출 시스템(5)으로 반사된 방사선을 전달하는 광 섬유 부분이 가장 안쪽 부분일 수 있다.
- [0034] 샘플링 윈도우(7)는 광 방사선 소스(4)로부터 오는 광 방사선(가령, 수정 또는 사파이어)에 대하여 투과적인 재료로 만들어진다.
- [0035] 작용하는 때, 프로브(1)는 샘플링 윈도우(7)를 통하여 소스(4)로부터 오는 방사선을 방사하며, 광 섬유(32)를 통하여 중합 리액터(9)에 위치한 중합 혼합물(8)로 방사하고, 동시에 상기 방사에 응답하여 상기 혼합물(8)로부터 반사된 방사선만을 수집한다. 다음에 이와 같이 반사된 방사선이 광 섬유(31)에 의해 검출 시스템(5)으로 보내지며, 검출 시스템은 광선 신호를 처리하고 이를 전자 처리기(10)로 보내고 여기서 NIR 스펙트럼 형태로 처리되고 가시화된다(예를 들면, 웨이브넘버에 대한 흡수 유닛 스펙트럼).
- [0036] 광선 방사선 소스(4) 그리고 검출 시스템(5)은 모두 분광광도법 측정 장치(19) 내에 수용될 수 있다(도 2).
- [0037] 프로브(1)는 중합 리액터(9) 내에 삽입되어서 샘플링 윈도우(7)가 중합 혼합물(8)과 접촉하도록 한다. 프로브(1)는 이와 관련하여 횡단 방향으로 리액터(9)의 벽(11) 내로 삽입된다. 이 같은 구성에서, 샘플링 윈도우(7)는 리액터(9)의 상기 벽(11)과 평행하다. 중합 혼합물과 마주하는 상기 윈도우(7)의 표면은 리액터(9)의 벽(11) 내부 표면과 정렬된다. 상기 윈도우(7)의 표면은, 리액터의 내부 벽(11) 표면으로부터 1 cm 이하, 바람직하게는 0.5 cm 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 mm 이하로 돌출한다. 윈도우(7)의 낮은 파울링(fouling)을 보장함에 추가하여, 이 같은 프로브 배치는 프로브(1)가 리액터(9) 내부 체적의 무시할 수 있는 부분을 점유하기 때문에, 리액터(9) 내 중합 반응의 유체-다이내믹에 영향을 미치지 않는다.
- [0038] 그러나, 어떤 경우에도 측정 공동이 존재하지 않는 것이 반응 중에 샘플링 윈도우(7)의 제한된 파울링을 보장하기 때문에, 다른 구성(예를 들면, 리액터(9)의 벽(11)에 대하여 측정 헤드(6)가 기울어지도록 하는)으로 프로브(1)가 리액터(9) 내로 삽입될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 모니터링 방법으로, 한 사이클과 다음 사이클 사이에 프로브를 클리닝하기 위해 중단함이 없이, 동일한 리액터 내에서 백번의 중합 사이클(배치) 까지 계속해서 실시 될 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 방법은 이종 상(heterogeneous phase) 중합 반응의 하나 이상의 제어 파라미터 트렌드를 연속적으로 또는 불연속적으로 모니터링하기 위해 사용될 수 있다. 이 같은 모니터링에서 획득된 제어 파라미터의 값은 반응의 진행을 제어 하기위해 사용되며, 예를 들면 리액터 및/또는 이에 연결된 장비의 동작 파라미터를 수정함에 의해 이를 방해하기 위해 사용될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 방법은 일반 화학식 $R_1R_2C=CH_2$ 을 갖는 α -올레핀의 중합 반응을 모니터링함에 적용될 수 있으며, 이때:
- [0042] - R_1 는 수소 또는 메틸이고;
- [0043] - R_2 는 다음으로부터 선택된 기: C_1-C_{10} 알킬, 할로젠, C_1-C_4 알킬 그리고 C_1-C_4 알콕실로부터 선택된 하나

이상의 기로 치환된 C₁-C₆ 아틸.

- [0044] 수성 서스펜션의 폴리스티렌 합성 반응 모니터링으로 본 발명에 따른 방법을 적용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0045] 본 발명 방법으로 모니터링될 수 있는 제어 파라미터는 NIR 스펙트럼의 특징에 영향을 미치는 중합 혼합물의 물리 화학적 특성과 상관관계를 갖는 파라미터를 포함한다.
- [0046] 바람직한 제어 파라미터는: 중합 반응 동안 형성된 중합체의 평균 입자 크기(또는 직경) 그리고 중합 혼합물의 하나 이상의 모노머(참조 모노머(reference monomer)) 변환 정도이다.
- [0047] 평균 입자 크기를 모니터링하는 경우, 본 발명 방법은 100 μm - 3 mm, 바람직하게 300 μm - 1.5 mm 레인지 내 중합체 입자의 평균 크기를 결정하기 위해 특히 효과적이다. 상기 레인지 내 크기를 갖는 입자들은, 줄어든 백그라운드 잡음으로 NIR 스펙트럼을 발생시키는 입사 광선 방사선으로 간섭 현상을 일으킨다.
- [0048] 본 발명은 수성 서스펜션 내 팽창 가능한 폴리스티렌(EPS)의 합성 반응 제어 파라미터 모니터링의 경우, 특히 반응 중에 형성된 중합체 입자의 크기 모니터링의 경우와 관련하여 하기에서 더욱 설명된다. 이 같은 실시 예는 어느 경우에도 본 발명의 바람직한 실시 예에 대한 것이며 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0049] EPS의 합성 반응은 스티렌의 라디칼 중합 반응이다. 이같은 반응은 하나 이상의 라디칼 개시제 존재하에 80-200° C 레인지 내 온도에서 수행된다.
- [0050] 서스펜션 중합 반응은 리액터(예를 들면 오토클레이브) 내 물속에서 스티렌을 분산시킴에 의해 실시된다. 리액터에는 스티어링 시스템, 중합 혼합물의 가열 시스템, 그리고 반응 중에 형성된 열을 제거하기 위한 냉각 시스템이 장치된다.
- [0051] 반응 혼합물은 스티렌과 물을 포함하며, 스티렌: 물 비가 0.5:1-1:0.5 레인지이다.
- [0052] 물 내 스티렌의 분산을 위해 및/또는 중합체 입자들 사이의 유착 현상을 피하기 위해, 중합 혼합물이 인산의 무기염(예컨대, 칼슘 트리포스페이트)과 같은 현탁화제 및/또는 계면 활성제(예컨대, 도데 실 벤젠 술폰산), 폴리비닐 알콜, 그리고 폴리 비닐 피롤리돈과 같은 안티케이징제를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 현탁화제는 중합 혼합물 중량 대비 0.001% 내지 1% 레인지로 중합 혼합물 전체 양 내에 존재하며, 상기 전체 양은 또한 리액터의 크기와 상대적인 유체 다이�믹과 관련하여 선택된다.
- [0054] 안티케이징제는 중합 혼합물 중량 대비 0.1 내지 1,000 ppm 레인지로 중합 혼합물 전체 양 내에 존재한다.
- [0055] 벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트 및 tert-부틸 퍼 벤조산염과 같은 퍼옥사이드 화합물이 예컨대 라디칼 개시제로서 사용될 수 있다.
- [0056] 라디칼 개시제 각각은 중합 혼합물 중량 대비 0.05 내지 1.0% 레인지로 중합 혼합물 전체 양 내에 존재한다.
- [0057] 팽창가능 폴리머 비드를 얻기 위해, 중합 혼합물은 또한 적어도 하나의 팽창제를 포함한다. 팽창제의 예로는: 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 또는 지환 족 탄화수소(예를 들어 n-펜탄, 이소 펜탄, 시클로펜탄), 탄소 원자수 1 내지 3의 지방족 탄화수소의 할로겐화 유도체(예를 들어 디클로로디 플루오로메탄, 1,2,2-트리플루오로에탄, 1, 1,2- 트리 플루오로에탄), 이산화탄소, 물, 에틸 알콜이 있다.
- [0058] 상기 팽창제는 중합 혼합물 중량 대비 2 내지 10% 레인지로 중합 혼합물 전체 양 내에 존재한다.
- [0059] 상기 중합 혼합물은 또한 체인 전달제, 팽창 보조제, 핵제, 가스제 등을 포함한다.
- [0060] 바람직한 실시 예에서, 중합 반응은 적어도 두 과산화물 개시제, 제1 온도에서의 활성화제 (예를 들면, 85-95° C), 상기 제1 온도보다 높은(예를 들면, 110 내지 140° C) 제2 온도에서의 제2 활성화제의 존재하에 수행된다.
- [0061] 이 같은 실시 예에서, 중합 혼합물은 처음에는 제1 개시제가 활성인 온도(예를 들면, 약 90° C)로 가열되고, 소위 "제로 분리" 포인트가 도달될 때 까지 이 같은 온도로 유지된다.
- [0062] "제로 분리(zero separation)" 포인트는 중합 혼합물 내에 형성된 중합체의 밀도가 물의 밀도와 동일한 포인트에 해당한다. "제로 분리" 포인트에 도달한 후에, 중합 혼합물의 온도는 제2 개시제가 활성인 온도(예를 들면, 약 115° C)로 상승 되며, 다음에 중합 반응이 종료되는 때까지 이 같은 온도로 유지된다.
- [0063] 상기 팽창제는 스티렌 모노머와 함께 시작부터 중합 혼합물에 추가되거나, 예를 들면 "제로 분리" 포인트가 도

달한 때와 같이, 반응 중에 추가된다.

- [0064] 반응 중에, 중합 혼합물 내, EPS (비드)의 입자들이 형성되며, 이는 반응이 진행함에 따라 크기가 증가한다. 입자의 성장은 예를 들면 입자들이 서로 유착하는 것을 막는, 분산제 및/또는 안티케이킹제의 양을 추가함에 의해, 조절될 수 있다.
- [0065] 반응이 끝나는 시점에서, EPS 비드가 반응 혼합물로부터 분리되며 워싱되고, 반응 혼합물의 잔류물을 제거하도록 한다.
- [0066] 최종 프로덕트는 구형 형태를 하며 0.2 내지 2 mm, 바람직하게는 0.5 내지 1.0 mm 레인지의 평균 직경을 갖는 EPS 비드로 구성된다.
- [0067] 예를 들면 상기 설명된 크기의 중합체 비드와 같은 EPS의 합성 반응 제어 파라미터의 모니터링에 적용하기 위해, EPS 중합 반응 혼합물의 NIR 반사 스펙트럼을 이 같은 제어 파라미터의 값과 관련시킬 수 있는 검량 곡선을 갖는 것이 필요하다.
- [0068] 검량 곡선은 당업자에게 알려진 방법으로 준비될 수 있다. 검량 곡선은 다변량 회귀 분석 방법(multivariate regression methods)에 의해, 또는 특히 계량화학 다변량 회귀 분석 방법에 의해, 얻어질 수 있다.
- [0069] 검량 곡선을 얻기 위해, 예를 들면, 다수의 샘플 중합 혼합물("배치 샘플"로도 알려진)이 준비되며, 이들 각각이 동일한 사전 설정 온도 프로파일에 따라 중합 처리를 받는다.
- [0070] 본 발명의 목적으로 위해, 온도 프로파일은 중합 혼합물의 온도 상승 상태 및 하강 상태 시간순서 그리고 각각의 온도에서 상기 혼합물의 상대적인 지속 기간을 나타내는 것이다. 검량 곡선을 얻기 위해 사용된 이 같은 온도 프로파일은 본 발명에 따른 모니터링 방법이 적용되는 프로덕션 처리에서 동일한 중합 반응에 대하여 사용된 것이다.
- [0071] 일반적으로, 검량 곡선을 준비하기 위해 사용된 배치 샘플의 수가 클수록, 제어 파라미터의 결정은 모니터링을 받는 중합 반응 중에 더욱 정확할 것이다.
- [0072] 배치 샘플의 수는 모니터링될 제어 파라미터에 영향을 줄 수 있는 변수의 수와 관련하여 선택된다.
- [0073] 검량 곡선을 정의하기 위해 사용된 배치 샘플의 수는 적어도 5 이며, 바람직하게는 적어도 10이다. 특히 바람직한 실시 예에서, 배치 샘플의 수는 10 내지 50의 범위이다.
- [0074] 다수의 NIR 반사 스펙트럼은 검량 곡선을 얻기 위해 배치 샘플 각각에 대하여 획득된다. 상기 스펙트럼 각각은 중합 반응의 상이한 발전 정도로 획득된다.
- [0075] 제어 파라미터의 값은 기준 측정 방법을 사용하여, NIR 스펙트럼 각각의 획득에 따라 결정된다.
- [0076] 본 발명의 목적을 위해, 참조 측정 방법은 본 발명의 측정 방법과는 다른 측정 방법이며, 이는 관심 있는 제어 파라미터의 값이 중합 혼합물에 대하여 결정될 수 있도록 한다. 본 발명의 목적으로 위해, 참조 방법으로 결정된 값은 파라미터의 "참조 값"으로 표시된다.
- [0077] 기본적으로, 이중 상의 중합 반응 제어 파라미터 모니터링을 위해 통상 사용된 기술에서 알려진 방법이 참조 방법으로서 사용될 수 있다. 이 같이 사용된 참조 방법은 제어 파라미터의 값이 불확실성이 낮게 결정될 수 있도록 하는 방법이다.
- [0078] 중합체의 평균 입자 크기 경우에, 참조 값은 예를 들면 중합 혼합물이 다음 분석을 받게 함에 의해 결정될 수 있다: 음향 분광법, 분광 광도계 (예를 들면, 레이저 회절, 동적 광 산란) 및 이미지 분석.
- [0079] 중합체 입자의 평균 크기 참조 값은 또한 중합 혼합물 내에 존재하는 중합체 입자를 알려진 크기를 갖는 동일한 중합체 입자의 표준 샘플과 가상적으로 비교함에 의해 얻어질 수 있다.
- [0080] 평균 입자 크기를 결정하기 위한 참조 방법은 음향 분광법이며, 보다 바람직하게는 초음파 분광법이다.
- [0081] 제어 파라미터가 중합 혼합물(EPS의 경우, 스티렌 모노머) 내에 존재하는 참조 모노머의 변환 퍼센트인 때, 상기 파라미터가 예를 들면 당업계에서 알려진 기술에 따라 중합 혼합물의 굴절률 분석 또는 열 중량 분석에 의해 결정된다.
- [0082] 참조 방법으로 제어 파라미터를 결정함은, 예를 들면, NIR 스펙트럼이 획득되고 제어 파라미터의 오프라인 측정이 되도록 하는, 배치 샘플의 부분 표본을 택함으로써 실시된다. 상기 참조 방법으로 제어 파라미터를 결정함은

또한 오프-라인과 인-라인 측정 방법에 의해 실시될 수 있기도 하다.

- [0083] 앞서 명시된 바와 같이, 캘리브레이션(검량)을 위해 사용된 NIR 스펙트럼은 중합 반응의 상이한 진행 정도에 따라 배치 샘플 각각에 대하여 획득된다. 하기에서는 "반응 시간"이라하기도 하는 진행 정도는, 중합 시작 (타입 "제로")와 반응 중 정해진 시간(가령, NIR 스펙트럼의 획득 순간) 사이의 경과 시간이다.
- [0084] 상기 설명된 EPS 합성의 경우, 중합의 시작은 중합 혼합물 내에 존재하는 라디칼 개시제 하나가 활성화인 가장 낮은 온도에 도달함과 관련된다.
- [0085] 제1 배치 샘플의 NIR 스펙트럼이 획득된 반응 시간은 1 초이며 다른 배치 샘플은 다르다.
- [0086] EPS의 합성 경우, 바람직한 실시 예에서, NIR 스펙트럼 그리고 참조 방법으로 제어 파라미터(가령, 평균 입자 크기)의 결정이, 모든 배치 샘플에 대하여, 제1 라디칼 개시제가 활성화인 온도(가령, 90° C)에서 그리고 스티렌 모노머의 상이한 변환 퍼센트(가령: 10%, 30%, 50% 및 65%의 변환)로 실시된다.
- [0087] 본 발명에 따라, 검량 곡선의 준비 시에, NIR 스펙트럼을 획득하고 일련의 배치 샘플에서 관심 있는 제어 파라미터의 상응하는 참조 값을 결정하는 것이 바람직하며, 이때 중합은 상기 파라미터의 값이 참조 모노머의 변환 정도와는 무관한 조건 하에서 수행된다.
- [0088] 특히, EPS의 평균 입자 크기 모니터링 경우, 중합 반응은 모노머의 같은 변환도로, 배치 샘플 각각이 상이한 크기를 갖는 EPS 입자를 포함하는 조건 하에서 배치 각각에서 수행되는 것이 좋다.
- [0089] EPS의 서스펜션 합성을 위해, 입자 크기는 중합 혼합물의 스티어링 정도 그리고 현탁제 양에 주로 결정되며, 반면에 스티렌 모노머의 변환 퍼센트는 주로 반응을 위해 채택된 온도 프로파일 그리고 라디칼 개시제 양에 의해 결정된다.
- [0090] 따라서, EPS의 경우, 변환 정도로부터 입자 크기의 독립성 조건은 상이한 강도로 배치 샘플을 스티어링하고 현탁제 및/또는 안티-케이킹 제를 사용하여 얻어진다.
- [0091] 본 발명에 따른 방법의 응용에서 검량 곡선(캘리브레이션 스펙트럼)을 얻기 위한 그리고 제어 파라미터를 결정(측정 스펙트럼)하기 위한 NIR 스펙트럼은 4,000-15,000 cm⁻¹. 바람직하게는 6,000-10,000 cm⁻¹인 파수 레인지에서 획득되는 되는 것이 좋다.
- [0092] NIR 캘리브레이션 및 측정 스펙트럼은 도 1 및 2와 관련하여 앞서 설명된, 알려진 종류의 NIR 반사 스펙트럼을 사용하여, 인-라인으로 획득된다. 이 같은 목적을 위해, 프로브는 예를 들면 푸리에 변환 또는 다이오드 어레이 분광광도계로 연결된다.
- [0093] 검출 시스템에 의해 분석되고 수집된 샘플로부터 반사된 광선 방사선은 입사 방사선의 파수(cm⁻¹)와 관련하여 흡수 스펙트럼(A)의 형태로, 당업자에게 알려진 기술에 따라 처리될 수 있다. 이 같은 흡수(A)는 관련식 $A = \log(1/R)$ 에 따라 측정된 반사 값(R)으로부터 계산된다.
- [0094] 값이 획득되면, 캘리브레이션 그리고 측정 스펙트럼은 예를 들면 베이스 라인의 시프트로 인한 가능한 스펙트럼 왜곡을 교정하도록 당업계에서 알려진 방법으로 사전 처리될 수 있다.
- [0095] EPS 입자 크기의 캘리브레이션 스펙트럼 그리고 참조 값(참조 측정 방법으로 결정된)이 알려진 단 변량 및/또는 다 변량 선형 회귀 수학-통계 방법으로 분석되어, NIR 스펙트럼의 분광 특징과 중합체 입자의 평균 크기 값 사이의 수학적인 상관관계(검량 곡선)를 결정하도록 한다.
- [0096] 다 변량 선형 회귀 방법은 멀티플 최소 자승법, 부분 최소 자승법, 메인 컴포넌트 방법 그리고 이들의 조합으로부터 선택되는 것이 좋다.
- [0097] 상기 다변량 회귀방법의 적용으로부터 발생하는 검량 곡선은 다음과 같은 식으로 표시된다:
- [0098]
$$P = K_0 + K_1L(\lambda_1) + K_2L(\lambda_2) + \dots + K_nL(\lambda_n),$$
- [0099] 이때 P는 제어 파라미터 값, K₀, 1, 2, ..., n은 선형 회귀 계수이며,
- [0100] L(λ₁), L(λ₂), ..., L(λ_n)은 파장 λ_n 에서 흡광도 값(L)또는 흡광도로부터 유도 가능한 다른 값이다.
- [0101] 다변량 회귀 분석으로부터 얻어지니 검량 곡선은 뒤이어서 일련의 제어 배치 샘플을 사용하여 타당성 검증을 받

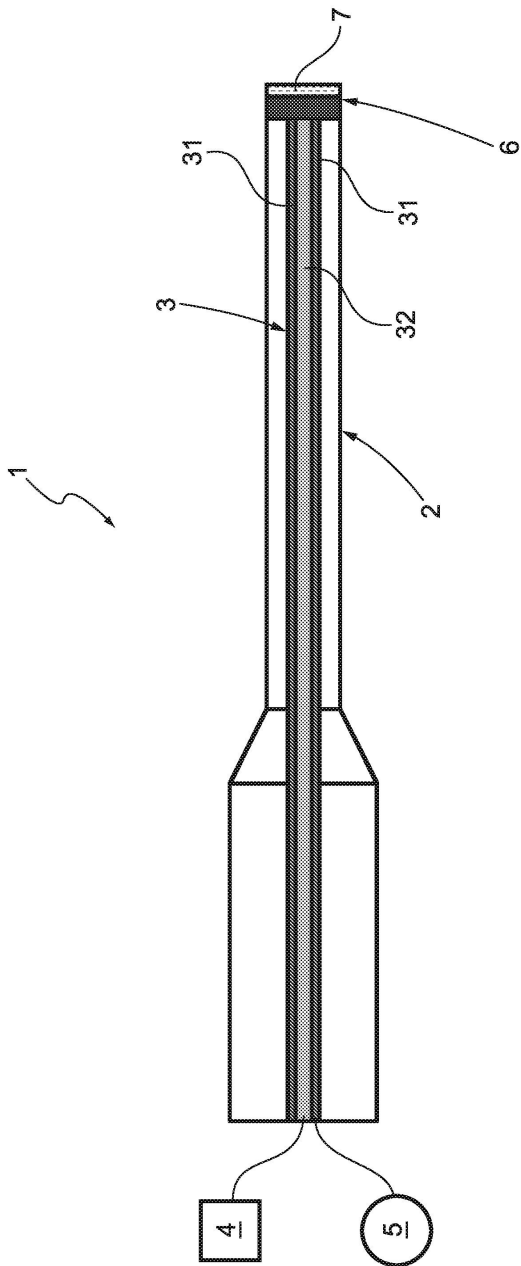
으며, 상기 일련의 제어 배치 샘플은 검량 곡선을 위해 사용된 그리고 이를 위해 채택된 동일한 온도 프로필에 따라 중합되는 배치 샘플과 유사하게 준비된다.

- [0102] 일단 타당성이 검증되면, 검량 곡선은 중합 혼합물에 대하여 인-라인으로 획득된 NIR 스펙트럼에 이를 적용함에 의해, 제어 파라미터(예를 들면, 중합체 입자의 평균 크기)의 값을 계산하기 위해 사용된다. 반응 중에 상기 중합 혼합물에 대한 상기 파라미터의 에벌루션이 모니터링된다.
- [0103] 또 다른 바람직한 실시 예에서, 본 발명의 방법은 이중상으로 중합 반응 동안 참조 모노모(reference monomer)의 변환 정도를 모니터링하도록 사용될 수 있다.
- [0104] 이 같은 목적을 위해, 검량 곡선은 참조 모노모(reference monomer)의 변환 퍼센트 값을 상관시킴에 의해 만들어지며, 이 같은 변환 퍼센트 값은 동일한 배치 샘플에 대하여 인-라인으로 획득된 상응하는 NIR 스펙트럼으로 참조 방법(reference method) 으로 측정된다.
- [0105] 배치 샘플의 준비, 제어 파라미터에 대한 스펙트럼과 상응하는 참조 측정 그리고 검량 곡선을 얻기 위해 수집된 데이터에 대한 수학적-통계적 처리는 입자 크기를 모니터링하기 위해 앞서 설명된 것들과 같다.
- [0106] EPS의 합성 경우, 참조 모노모(스티렌 모노모)에 대한 변환 정도 모니터링은 "제로 분리" 포인트의 도달 그리고 또한 반응의 종료 및 결과적으로 반응 프로덕트의 러커버리를 위한 순간의 도달 모두를 결정하기 위해 특히 중요하다.
- [0107] 이와 관련하여, 어떤 경우에는 NIR 스펙트럼의 동일한 습득 조건 하에서 제어 파라미터의 참조 값을 측정하는 것은 곤란하거나 불가능하기 조차하다. 예를 들면, EPS 합성의 경우, NIR 반사 측정은 또한 반응 혼합물이 약 200° C 인 때 실시될 수도 있으나, 합성 혼합물이 약 90° C 보다 높은 온도에서는 리액터로부터 수집될 수 없으므로, 변환 정도의 참조 값은 동일한 온도에서 얻어질 수 없다.
- [0108] 이와 같은 경우, 제어 파라미터의 값을 적절히 예측하는 검량 곡선은 낮은 온도, 즉 NIR 검량 스펙트럼이 얻어지는 그리고 참조 측정 방법으로 분석을 받게 될 샘플이 수집될 수 있는 온도 레인지 내에서 얻어질 수 있을 뿐이며, 상기 온도 레인지 최대한도 보다 높은 온도에서는, 예측된 제어 파라미터의 값이 실제 값으로부터 -절대적으로- 심지어 크게 벗어날 수 있다.
- [0109] 그러나, 본 발명의 방법, 목적은 어느 경우에도 참조 모노모의 최대 변환 포인트가 양호한 근사치로 식별될 수 있도록 한다. 중합 반응이 최대 변환 포인트에 접근하는 때, 사실 실제 값으로부터 크게 벗어난다 하여도(일반적으로 100% 보다 높은 변환 값) 검량 곡선의 적용을 통하여 변환 퍼센트에 대하여 예측된 값은 어느 경우에도 시간에 대하여 일정한 최대 값에 도달함이 관찰될 수 있다.
- [0110] 다음 실시 예는 본 발명을 더욱 설명하기 위해 제공된다.
- [0111] 실시 예1
- [0112] In the case of a synthesis reaction of EPS in aqueous suspension수성 서스펜션, 13 batch samples were prepared for setting up a calibration curve 검량 곡선.
- [0113] 수성 서스펜션 내 EPS의 합성 반응 경우, 13개의 배치 샘플이 검량 곡선을 세팅하기 위해 준비되었다.
- [0114] 중합 처리를 받는 배치 샘플 각각은 다음을 포함한다:
- [0115] - 물과 스티렌 모노모 중량비는 1:1(각각 3.5 kg);
- [0116] - 벤조일 퍼옥사이드(85-95° C에서 활성인 퍼옥사이드 개시제), 중합 혼합물 전체 중량 대비 0.4%;
- [0117] - tert-부틸 퍼 벤조산염(110-120° C 에서 활성인 퍼옥사이드 개시제), 중합 혼합물 전체 중량 대비 0.2%;
- [0118] - 칼슘 3 인삼 염(서스펜딩 제), 중합 혼합물 전체 중량 대비 0.2%;
- [0119] - Na 도데실벤젠 술포산염(안티-케이킹 제), 중합 혼합물 전체 중량 대비 20 ppm;
- [0120] - 펜탄(팽창제), 중합 혼합물 전체 중량 대비 8.5%;
- [0121] 모든 배치 샘플에 대하여, 중합 반응이 90° C에서 3.5시간 수행되었고 다음에 115° C(온도 상승 속도 0.5)에서 4.5시간 수행되었다. 중합 반응 각각이 스티어링 시스템 그리고 중합 반응의 가열 및 냉각 시스템이 장치된 8리터 용량의 오토클레이브(autoclave) 내에서 실시되었다.

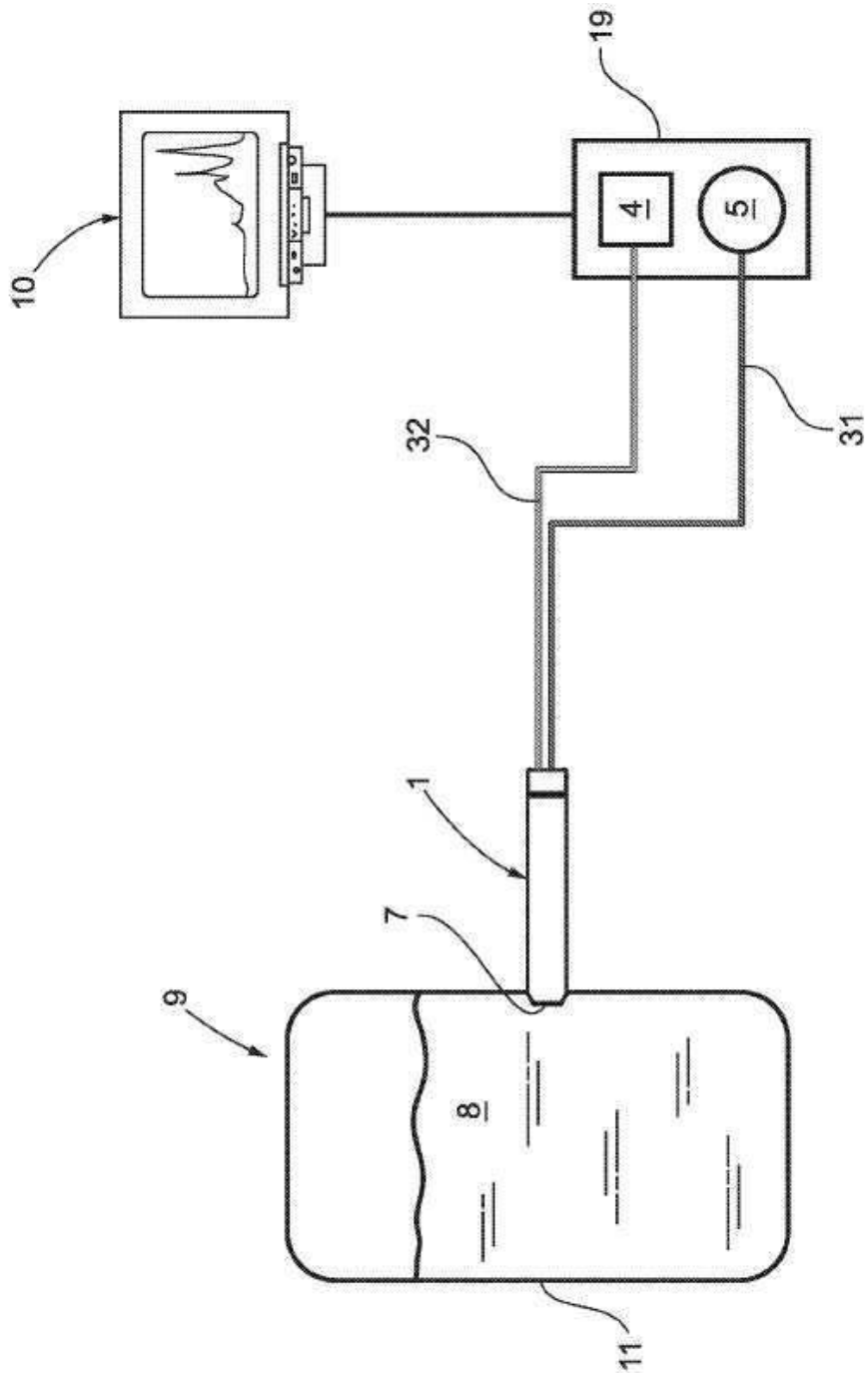
- [0122] 반응이 끝나는 때, 반응 혼합물이 냉각되었고 EPS 비드가 분리되고, 물로 세척되고 건조되었다.
- [0123] 반응 동안, 배치 샘플이 블레이드 스테러에 의해 스테어링이 유지되었고, 그 속도는 180 내지 220 회전/분(rpm) 레인지 값으로 설정되었다.
- [0124] 배치 샘플 각각의 칼슘 3 인삼 염 농도는 중합 혼합물의 중량에 대하여 0.01-1% 레인지 내에서 선택되었다.
- [0125] 13개의 배치 샘플 각각은, 같은 변환 도에서, 비드의 상이한 평균 크기 값을 갖도록, 스테어링 속도 및 칼슘 3 인삼 염의 상이한 조합으로 특징이 되었다. 이와 같이 하여, 비드의 크기가 반응의 진행 정도에 종속되는 것으로부터 상당히 막아졌다.
- [0126] 5 내지 6개 NIR 스펙트럼이 총 60개 스펙트럼에 대하여 90° C 의 온도에서 배치 샘플 각각에 대하여 획득되었다. 스펙트럼은 다음 스티렌 모노머의 변환 퍼센트에 대하여 획득되었다: 10%, 30%, 50% and 65%.
- [0127] 이 같은 스펙트럼은 샘플링 윈도우를 중합 혼합물과 접촉하도록 함에 의해, NIR 반응 스펙트럼 프로브(Hellma의 Model GLADIUS)에 의해 획득되었다. 상기 프로브는 오토클레이브의 벽에 대하여 횡단으로 삽입되어서, 샘플링 윈도우의 내부 표면이 오토클레이브 벽의 내부 표면과 정렬되도록 하였다.
- [0128] NIR 푸리에 변환 분광광도계(FTIR)는 스펙트럼의 습득을 위해 사용되었다. 캘리브레이션을 위한 스펙트럼 처리는 9,400 - 6,000 cm^{-1} 의 주파수 레인지를 고려하였다.
- [0129] 상응하는 입자 크기 값이, 참조 방법으로서, 상기 배치 샘플 각각으로부터 수집된 수집된 샘플을 0.1 mm내지 1.7 mm 레인지의 알려진 크기를 갖는 EPS 비드의 10 개 참조 샘플 시리즈와 시각적인 비교를 사용하여, NIR 스펙트럼 측정을 받는 배치 샘플에 대하여 결정되었다.
- [0130] 검량 곡선은 부분 최소 제곱 법에 기초한 다 변량 선형 회귀 법에 의해 얻어지며, 8개 메인 컴포넌트를 식별한다. 검량 곡선은 크로스-타당성 검증에 의해 타당성이 검증되었으며, 0.05mm에 해당하는 평균 제곱 에러를 얻었다.
- [0131] 도 3은 검량 곡선(세로 좌표)에 의해 계산된 값 그리고 참조 값(가로 좌표) 사이의 상호관계 그래프를 도시한다.
- [0132] 도 4는 검량 곡선을 적용함에 의해 얻어진 반응 시간에 대하여 평균 입자 크기 값(mm 로)에 대한 예측 그래프를 도시하며, 검정색 원(●)은 파라미터 측정값을 나타내고; 흰색 원(○)은 기준 방법으로 결정된 값을 나타낸다.
- [0133] 상기 결과는 본 발명에 따른 방법이 평균 입자 크기의 변화에 민감하며 따라서 합성 반응 중에 이들의 성장을 효과적으로 그리고 신뢰할 수 있도록 모니터링하는 데 적당함을 보여준다.
- [0134] 또한, 배치 샘플의 중합 사이클은 프로브에 대한 클리닝 또는 유지 간섭 필요 없이 동일한 오토클레이브 내에서 실시되었다.
- [0135] 캘리브레이션의 타당성 검증이 있는 후, 상기 방법은 합성 중에 EPS 비드의 성장을 계속해서 모니터링하기 위해 사용되었다.
- [0136] 도 5는 중합 반응하는 동안 인-라인 측정된 NIR 스펙트럼을 도시하는 도면이다. EPS 비드(beads)의 평균 크기 증가에 링크된 스펙트럼 베이스 라인 상승이 약 300 마이크로미터(스펙트럼 A 아래)로부터 약 1.2 mm(스펙트럼 B 위)까지 통과한다.

도면

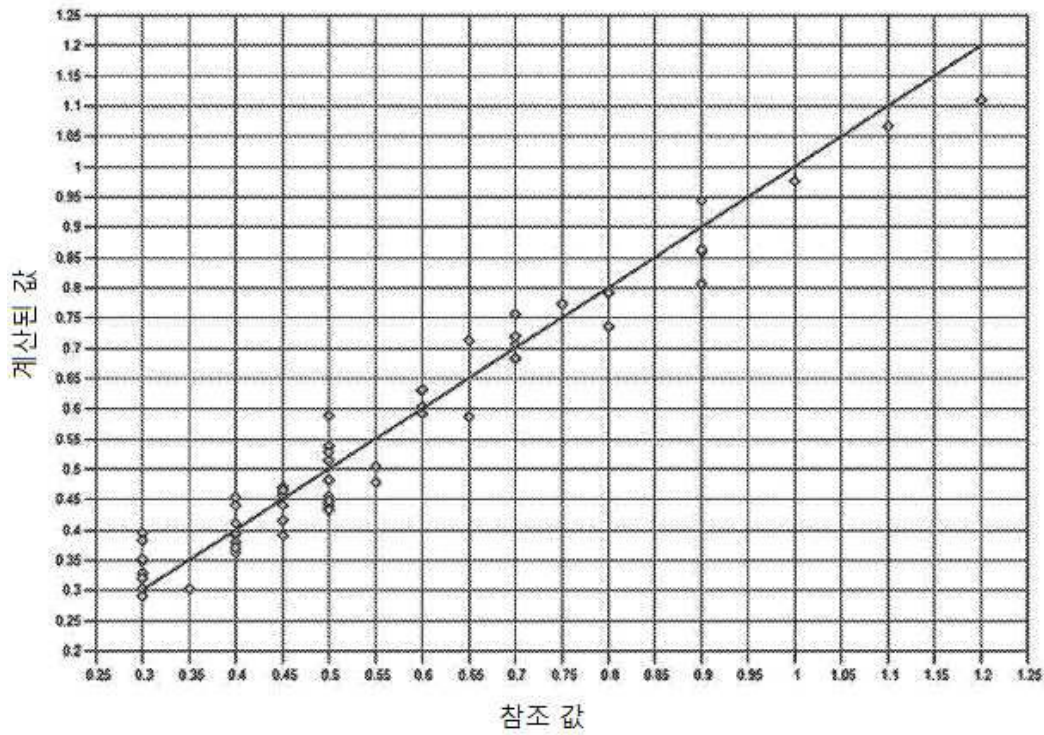
도면1



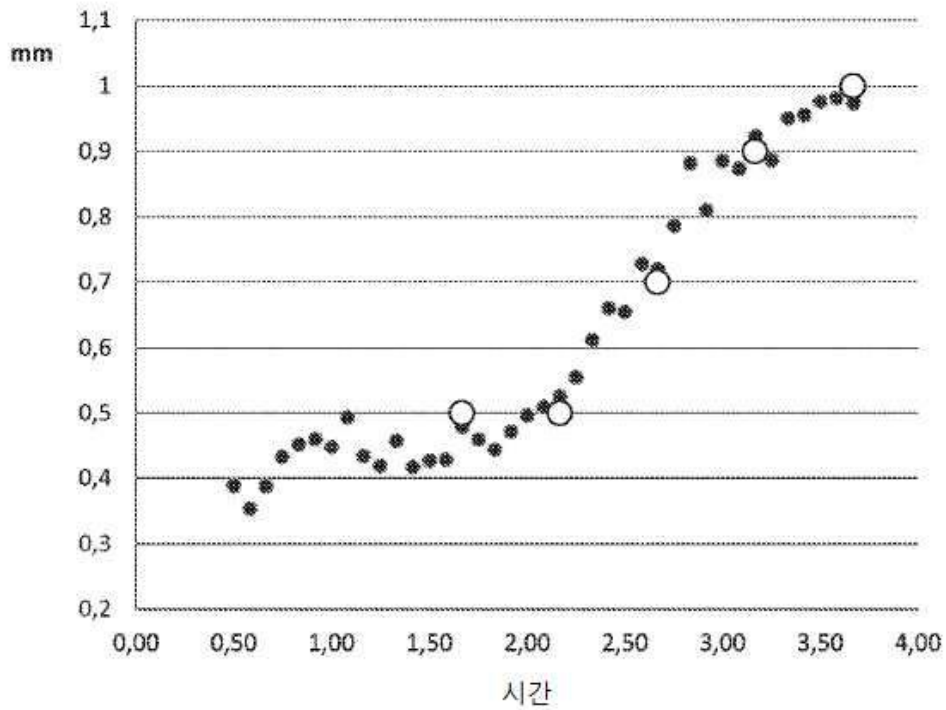
도면2



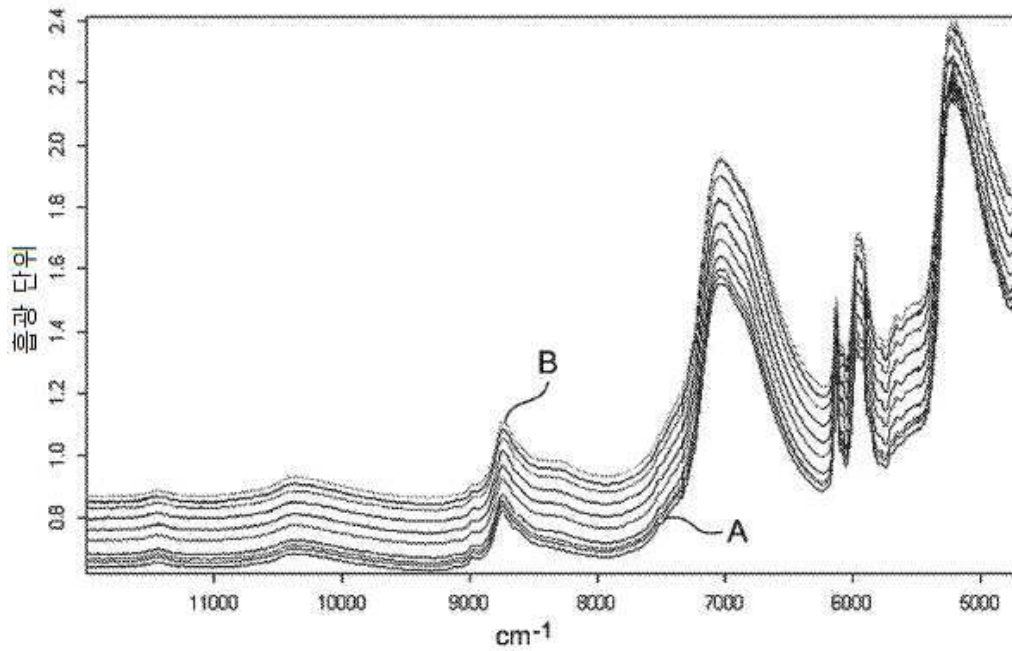
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다변량 선형 회귀 방법이: 멀티플 최소 자승법, 부분 최소 자승법, 메인 컴포넌트 방법 그리고 이들의 조합으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

【변경후】

제9항에 있어서, 상기 다변량 선형 회귀 방법이: 멀티플 최소 자승법, 부분 최소 자승법, 메인 컴포넌트 방법 그리고 이들의 조합으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.