



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 21/359 (2018.05); G01N 21/85 (2018.05); G01N 21/8507 (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016116157, 18.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.11.2014

Дата регистрации:
23.07.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.11.2013 IT MI2013A001916

(45) Опубликовано: 23.07.2018 Бюл. № 21

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.06.2016

(86) Заявка РСТ:
IB 2014/066129 (18.11.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/075629 (28.05.2015)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

БОНАЧИНИ Франческо (ИТ),
МАНТОВАНИ Эрик (ИТ),
ФЕРРАНДО Анджело (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):
Версалис С.П.А. (ИТ)

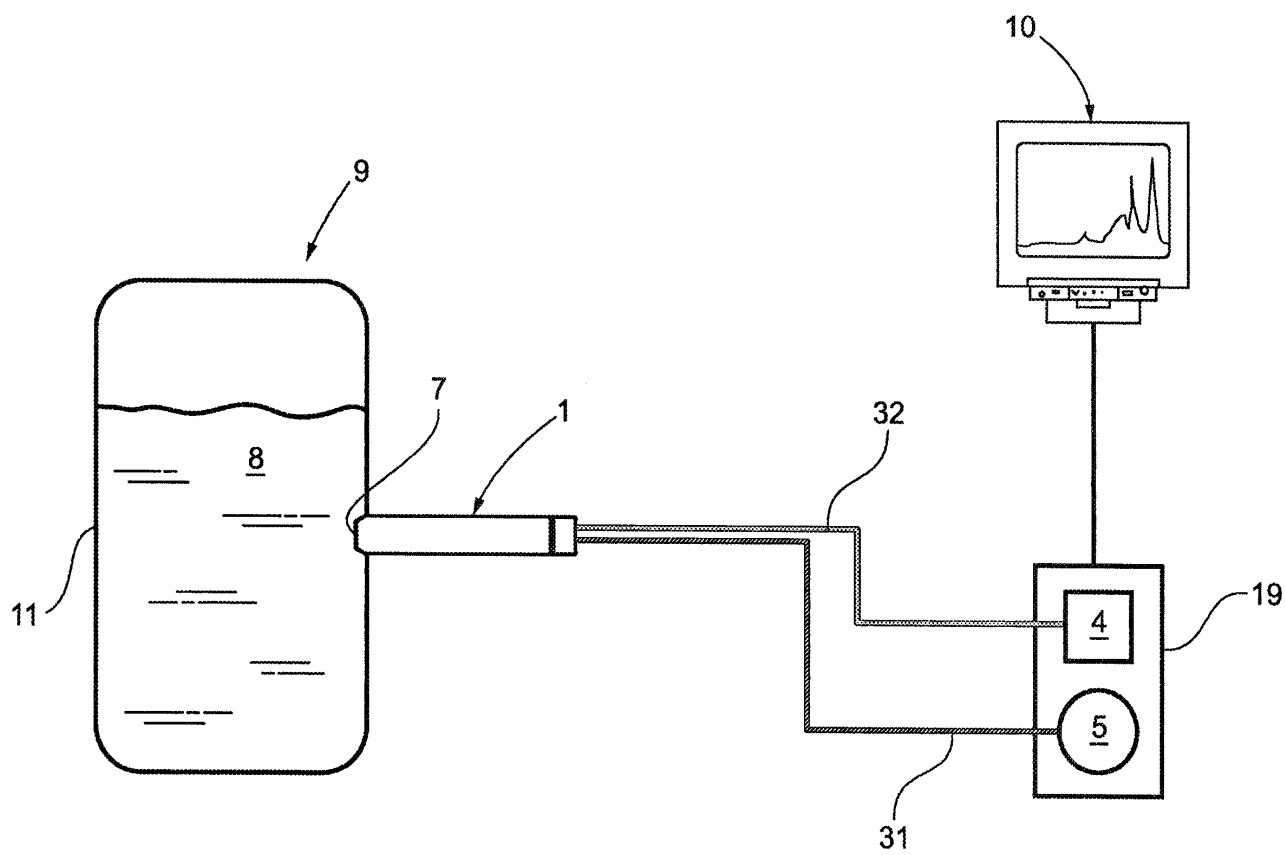
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 102288575 A 21.12.2011. US
2005277196 A1 15.12.2005. US 2012203472 A1
09.08.2012. US 2002082383 A1 27.06.2002.

(54) СПОСОБ МОНИТОРИНГА КОНТРОЛИРУЕМОГО ПАРАМЕТРА РЕАКЦИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ
УКАЗАННОГО СПОСОБА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу мониторинга контролируемого параметра смеси, в которой протекает реакция полимеризации в гетерогенной фазе, устройству для осуществления этого способа, а также способу регулирования реакции полимеризации. Мониторинг состоит из стадий: получение по меньшей мере одного БИК-спектра отражения реакционной смеси; расчет величины указанного контролируемого параметра с помощью калибровочной кривой, которая устанавливает соотношение между БИК-

спектром отражения и величинами указанного контролируемого параметра, измеренного с помощью измерительного метода сравнения. Техническим результатом изобретения является заметное снижение или полное предотвращение загрязнения пробоотборных окон и ячеек, а также предотвращение структурных изменений в образце при переносе его из реактора в измерительное устройство. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 5 ил.



Фиг. 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 21/359 (2018.05); *G01N 21/85* (2018.05); *G01N 21/8507* (2018.05)(21)(22) Application: **2016116157, 18.11.2014**(24) Effective date for property rights:
18.11.2014Registration date:
23.07.2018

Priority:

(30) Convention priority:
19.11.2013 IT MI2013A001916(45) Date of publication: **23.07.2018** Bull. № 21(85) Commencement of national phase: **20.06.2016**(86) PCT application:
IB 2014/066129 (18.11.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/075629 (28.05.2015)Mail address:
191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT"

(72) Inventor(s):

**MANTOVANI Erik (IT),
FERRANDO Angelo (IT),
FERRANDO Andzhelo (IT)**

(73) Proprietor(s):

Versalis S.p.A. (IT)(54) **METHOD FOR MONITORING A CONTROL PARAMETER OF A POLYMERIZATION REACTION AND RELATIVE DEVICE FOR IMPLEMENTING SAID METHOD**

(57) Abstract:

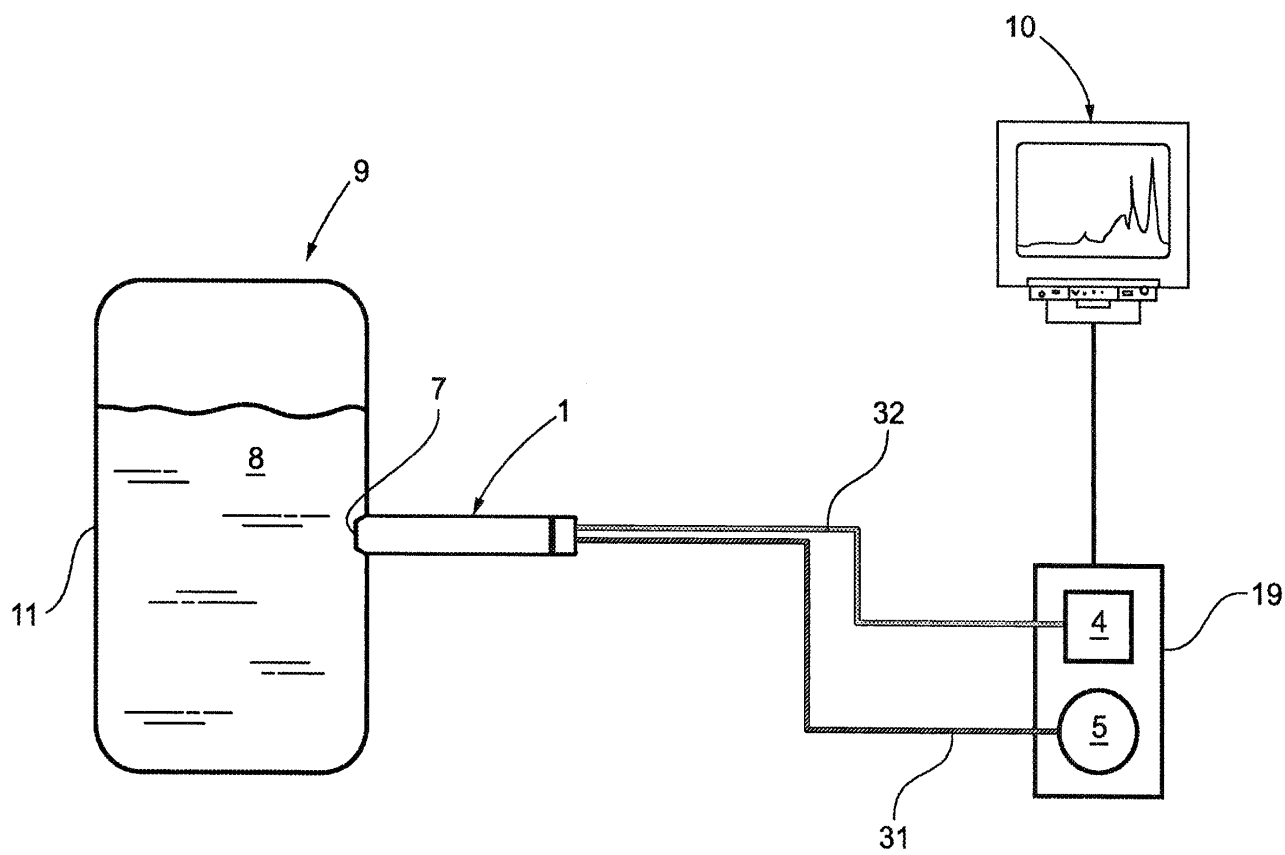
FIELD: measurement; testing.

SUBSTANCE: invention relates to a method for monitoring a controlled parameter of a polymerization reaction mixture in a heterogeneous phase, a device for carrying out this method, and a method for controlling the polymerization reaction. Monitoring consists of stages: acquiring at least one NIR reflectance spectrum of the reaction mixture; calculating a value of said control parameter by means of a calibration curve that

establishes the relationship between the NIR reflectance spectrum and the values of the controlled parameter measured with a reference measurement method.

EFFECT: technical result of the invention is a significant reduction or complete prevention of contamination of sampling windows and cells, and also prevention of structural changes in the sample during its transfer from a reactor to a measuring device.

14 cl, 5 dwg



Фиг. 2

Настоящее изобретение относится к способу мониторинга контролируемого параметра реакции полимеризации и к соответствующему устройству для осуществления указанного способа.

5 Как известно, в процессах промышленного производства полимеров основополагающее значение имеет возможность непрерывного регулирования условий, при которых происходит реакция полимеризации для получения высококачественного продукта с высокими выходами, в дополнение к обеспечению управления промышленным предприятием в безопасных условиях.

10 Контроль за промышленным процессом полимеризации обычно основан на мониторинге некоторых физических и химических параметров реакционной смеси, таких как, например, температура и давление внутри реактора, а также степень протекания реакции.

В случае, например, суспензионного синтеза вспениваемого полистирола (ВПС), наиболее важные контролируемые параметры, которые необходимо отслеживать, 15 включают размер частиц или гранул полимера, которые образуются и растут по мере протекания реакции, а также степень конверсии мономера стирола в полимер.

На существующем уровне техники доступны различные технологии и устройства, которые позволяют точно отслеживать контролируемые параметры реакций полимеризации.

20 Среди них, в частности, все возрастающее внимание привлекают технологии мониторинга, основанные на спектроскопии в ближней инфракрасной (БИК) области спектра, поскольку они позволяют быстро и точно измерить вышеуказанные параметры в подключенном режиме (in-line), то есть непосредственно на реакционной смеси, находящейся внутри реактора.

25 Устройства для проведения измерений в подключенном режиме на основе БИК-спектроскопии обычно включают измерительный зонд, соединенный посредством оптических волокон с источником света и со спектрофотометром. Зонд размещен в реакторе, при этом измерительная головка погружена в полимеризационную смесь. Измерительная головка имеет полость, внутри которой протекает полимеризационная 30 смесь, подвергающаяся анализу. В ходе проведения измерений зонд облучает полимеризационную смесь через окно, пронизаемое для БИК-излучения, (пробоотборное окно), имеющееся в измерительной полости, с помощью светового излучения, имеющего длину волны в ближней инфракрасной области (падающее излучение), которое генерирует источник света, и, в то же время, собирает световое излучение, рассеянное 35 реакционной смесью - возникшее под действием облучения с помощью падающего излучения - направляя его в спектрофотометр.

В области техники настоящего изобретения БИК-спектроскопию применяют по существу в так называемых режимах «пропускания» или «пропускания и отражения».

40 При спектроскопии в режиме пропускания излучение, анализируемое спектрофотометром, представляет собой долю падающего излучения, которая проходит через образец, то есть долю, которая не поглощается и не отражается образцом.

При спектроскопии в режиме «пропускания-отражения» излучение, анализируемое спектрофотометром, представляет собой долю падающего излучения, которая, после прохождения через образец, отражается от специального отражающего экрана, 45 расположенного в измерительной полости вдоль пути излучения по другую сторону образца; это излучение, отраженное экраном, проходит через образец второй раз перед тем, как достигает спектрофотометра.

С помощью методов хемометрической калибровки можно установить корреляцию

между абсорбционными характеристиками БИК-спектра полимеризационной смеси и определенным контролируемым параметром (например, средним размером частиц полимера или степенью конверсии исходного мономера) с получением расчетной математической модели для контролируемого параметра. После надлежащей валидации метода калибровки расчетную модель можно использовать для оценки величины контролируемого параметра полимеризационной смеси на основании БИК-спектра, полученного на смеси в подключенном режиме.

Известные в уровне техники способы мониторинга контролируемых параметров реакций полимеризации в гетерогенной фазе посредством БИК-спектроскопии обладают различными важными особенностями.

В этих реакциях полимеризационная смесь имеет тенденцию прилипать к пробоотборному окну погружного зонда из-за своей высоковязкой природы. Остаток материала последовательно накапливается на окне по мере протекания реакции, что мешает проведению измерения, препятствуя точному определению контролируемого параметра. Таким образом, загрязнение пробоотборного окна требует частых остановок установки для обеспечения очистки или замены зонда.

Кроме того, БИК зонды обычно состоят из имеющего продолговатую форму металлического корпуса, который вставлен в стенку реактора таким образом, что измерительная головка постоянно остается погруженной в полимеризационную смесь. Корпус зонда проходит от стенки реактора в направлении его внутренней части, в некоторых случаях выступая на расстояние примерно 20 сантиметров. Следовательно, зонд и его размеры влияют на гидродинамику реакции полимеризации.

Пример применения БИК-спектроскопии в режиме пропускания для мониторинга в подключенном режиме контролируемых параметров синтеза полистирола в водной суспензии и вышеуказанные важные особенности описаны в работе A.F. Santos et al., *Journal of Applied Polymer Science*, т. 70, 1737-1745 (1998).

Недостатки измерений в подключенном режиме можно частично преодолеть путем применения систем БИК-измерения, работающих в интерактивном режиме (on-line). В системах измерения, работающих в интерактивном режиме, анализируемый образец непрерывно или периодически извлекают из реактора в ходе реакции полимеризации и перемещают в измерительное устройство по автоматической линии. Однако при измерениях в интерактивном режиме отсутствие зонда, погруженного в полимеризационную смесь, не устраняет проблему загрязнения пробоотборных окон, так как полимеризационная смесь в любом случае должна проходить через измерительную ячейку (расположенную вне реактора и соединенную с ним посредством автоматической линии), сталкиваясь при этом с проблемами, полностью аналогичными проблемам с измерительными полостями погружных зондов. Более того, во многих случаях при переносе образца реакционной смеси из реактора в измерительное устройство могут происходить структурные изменения в самом образце, которые также могут значительно повлиять на результат определения контролируемого параметра (например, могут возникнуть явления коалесценции частиц с последующим завышением реальных размеров частиц полимеризационной смеси).

Проиллюстрированные выше важные особенности до сих пор препятствовали корректному использованию возможностей БИК-спектроскопии при мониторинге контролируемых параметров реакций полимеризации в гетерогенной фазе. Например, в случае синтеза вспениваемого полистирола (ВПС), в свете обсуждаемых выше недостатков, все еще часто применяют методы оценки среднего размера гранул полимера в ходе реакции, основанные на визуальной оценке полимеризационной смеси оператором,

или на анализе образцов реакционной смеси, который проводят в лаборатории (так называемые измерения в неподключенном режиме (off-line)).

Задачей настоящего изобретения является преодоление или по меньшей мере уменьшение влияния вышеуказанных недостатков существующего уровня техники.

В рамках этой общей задачи цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить способ мониторинга контролируемого параметра реакции полимеризации в гетерогенной фазе, который является надежным, способным гарантировать отслеживание вышеуказанного параметра, в том числе и в непрерывном режиме, и который не требует частых остановок оборудования на техобслуживание.

В свете этих задач, а также других, которые могут стать более очевидными впоследствии, согласно первому аспекту настоящее изобретение относится к способу мониторинга контролируемого параметра смеси, в которой проходит реакция полимеризации в гетерогенной фазе, включающему следующие стадии:

(а) получение по меньшей мере одного БИК-спектра отражения указанной смеси;

(б) расчет величины указанного контролируемого параметра с помощью калибровочной кривой, которая устанавливает соотношение между БИК-спектром отражения и величинами указанного контролируемого параметра, измеренного с помощью измерительного метода сравнения.

Согласно второму аспекту настоящее изобретение относится к способу контроля реакции полимеризации в гетерогенной фазе, который включает этап мониторинга по меньшей мере одного контролируемого параметра указанной реакции в соответствии с вышеуказанным способом мониторинга.

Согласно дополнительному аспекту, настоящее изобретение относится к устройству для осуществления вышеуказанного способа мониторинга, которое включает по меньшей мере один реактор полимеризации, снабженный по меньшей мере одной системой получения БИК-спектров отражения, включающей:

- по меньшей мере один зонд для облучения содержащейся в указанном реакторе смеси, в которой проходит реакция полимеризации, световым излучением и для накопления по существу только того излучения, которое отражается от указанной смеси, в качестве отклика на указанное облучение,

- по меньшей мере одну систему регистрации, оптически соединенную с указанным зондом для регистрации указанного отраженного излучения.

Автор заявки неожиданно обнаружил, что недостатки существующего уровня техники можно преодолеть, используя способ определения контролируемых параметров реакции полимеризации, протекающей в гетерогенной фазе, в котором БИК-спектры полимеризационной смеси получают в режиме отражения, а не в режиме пропускания, или пропускания-отражения. БИК-спектроскопия в режиме отражения, которую часто используют в существующем уровне техники для получения характеристик твердых поверхностей, в действительности позволяет применять оптоволоконные зонды, которые не требуют погружения в полимеризационную смесь для получения БИК-спектров в подключенном режиме, необходимо только, чтобы они находились в контакте с ней.

Благодаря тому факту, что зонды для БИК-спектроскопии отражения работают на основе процедуры спектроскопического анализа, отличной от процедуры для зондов, применяемых для спектроскопии в режиме пропускания или пропускания-отражения, они не имеют измерительных полостей, через которые должна протекать реакционная смесь и, следовательно, в значительно меньшей степени подвержены действию явлений загрязнения. Зонды для БИК-спектроскопии отражения фактически получают спектры через пробоотборное окно, которое должно лишь находиться в контакте с

полимеризационной смесью. Таким образом, эти зонды могут по существу находиться на уровне внутренней стенки реактора полимеризации.

Преимущества, которые можно получить с использованием спектроскопии отражения по настоящему изобретению, являются еще более неожиданными, учитывая, что мощность отраженного полимеризационной смесью излучения, которую может накопить зонд (и которую впоследствии может обработать система регистрации), является значительно более низкой по сравнению с той, которую могут накопить зонды для измерения в режиме пропускания или пропускания-отражения.

Способ по настоящему изобретению и соответствующее устройство для его осуществления описаны далее для лучшего понимания отличительных особенностей настоящего изобретения со ссылкой на следующие чертежи:

- фиг. 1, на которой приведено схематическое изображение зонда для БИК-спектроскопии отражения согласно существующему уровню техники, который может быть использован для целей настоящего изобретения;

- фиг. 2, на которой приведено схематическое изображение устройства для осуществления настоящего изобретения.

Со ссылкой на Фиг. 1, зонд 1 для БИК-спектроскопии отражения включает корпус 2, обычно цилиндрической формы, в который заключен по меньшей мере один пучок оптических волокон 3. Вышеуказанный корпус 2 соединен на одном конце с измерительной головкой 6, которая, в свою очередь, соединена с пробоотборным окном 7.

Первая часть 32 указанного пучка оптических волокон 3, например, часть, расположенная во внутренней части пучка, оптически соединена на первом конце с источником 4 светового излучения (например, вольфрамовой лампой накаливания), а на втором конце - с пробоотборным окном 7. С другой стороны, вторая часть 31 указанных волокон, например, та, что находится во внешней части пучка 3, оптически соединена на первом конце с регистрирующей системой 5, к которой передают излучение, отраженное от образца за счет облучения, осуществляемого первой частью 32 волокон, а на втором конце - с пробоотборным окном 7.

В альтернативной конфигурации часть оптических волокон, соединенных с источником 4 светового излучения, может находиться во внешней части пучка 3, в то время как часть оптических волокон, которые проводят отраженное излучение к регистрирующей системе 5, находятся во внутренней части пучка.

Пробоотборное окно 7 сделано из материала, проницаемого для светового излучения, поступающего от источника 4 светового излучения (например, из кварца или сапфира).

В процессе функционирования зонд 1 может испускать через пробоотборное окно 7 световое излучение, падающее от источника 4 по оптическим волокнам 32, на полимеризационную смесь 8, находящуюся в реакторе 9 полимеризации, и, в то же время, по существу накапливать только то излучение, которое отражается от указанной смеси 8 в виде отклика на указанное облучение. Это отраженное излучение затем направляют с помощью оптических волокон 31 к регистрирующей системе 5, которая обрабатывает световой сигнал и направляет его на электронный процессор 10, где его могут обработать и визуализировать в форме БИК-спектра (например, спектра, приведенного в единицах поглощения в зависимости от длины волны).

Как источник 4 светового излучения, так и регистрирующая система 5 преимущественно могут размещаться внутри корпуса спектрофотометрического измерительного устройства 19 (Фиг. 2).

Зонд 1 вставляют внутрь реактора 9 полимеризации таким образом, чтобы

пробоотборное окно 7 находилось в контакте с полимеризационной смесью 8. Зонд 1 предпочтительно вставляют внутрь стенки 11 реактора 9, в направлении, по существу перпендикулярном этой стенке. В такой конфигурации пробоотборное окно 7 является по существу параллельным указанной стенке 11 реактора 9. Также поверхность указанного окна 7, обращенная к полимеризационной смеси, находится по существу на одном уровне с внутренней поверхностью стенки 11 реактора 9. Указанная поверхность указанного окна 7 фактически выступает по отношению к поверхности внутренней стенки 11 реактора менее чем на 1 см, предпочтительно менее чем на 0,5 см, еще более предпочтительно менее чем на 0,2 мм. Такое исполнение зонда, в дополнение к гарантии существенно более низкого загрязнения окна 7, не влияет на гидродинамику реакции полимеризации, протекающей внутри реактора 9, так как зонд 1 занимает пренебрежимо малую долю внутреннего объема реактора 9.

Однако нельзя исключать того, что зонд 1 может быть вставлен в реактор 9 и в других конфигурациях (например, при наклонном расположении измерительной головки 6 по отношению к стенке 11 реактора 9), так как отсутствие измерительной полости в любом случае гарантирует ограниченное загрязнение пробоотборного окна 7 в ходе реакции.

С помощью способа мониторинга по настоящему изобретению в одном и том же реакторе можно последовательно провести до сотни циклов (партий) полимеризации без необходимости вмешательства для очистки зонда между одним циклом и следующим.

Способ по настоящему изобретению можно применять для непрерывного или периодического отслеживания характера изменения одного или нескольких контролируемых параметров реакции полимеризации, протекающей в гетерогенной фазе. Величины контролируемого параметра, полученные при мониторинге, можно успешно использовать для регулирования развития реакции и, возможно, для вмешательства в нее, например, путем модификации рабочих параметров реактора и/или соединенного с ним оборудования.

Способ по настоящему изобретению можно с успехом применять для мониторинга реакций полимеризации α -олефинов, имеющих общую формулу $R_1R_2C=CH_2$, в которой:

- R_1 представляет собой водород или метил;

- R_2 представляет собой группу, выбранную из C_1 - C_{10} алкила, C_1 - C_6 арила, возможно замещенной одной или несколькими группами, выбранными из галогена, C_1 - C_4 алкила и C_1 - C_4 алкоксила.

Особенно предпочтительным является применение способа по настоящему изобретению для мониторинга реакции синтеза полистирола, предпочтительно в водной суспензии.

Контролируемые параметры, которые можно отслеживать способом по настоящему изобретению, по существу включают параметры, коррелирующие с физико-химическими свойствами полимеризационной смеси, которые влияют на характеристики ее БИК-спектра.

Предпочтительными контролируруемыми параметрами являются следующие: средний размер (или диаметр) частиц полимера, образованных в ходе реакции полимеризации, и степень конверсии по меньшей мере одного мономера полимеризационной смеси (мономера сравнения).

В случае мониторинга среднего размера частиц, способ является особенно эффективным для определения средних размеров частиц полимера в диапазоне от 100 мкм до 3 мм, предпочтительно от 300 мкм до 1,5 мм. Частицы, имеющие размеры в

пределах указанного выше диапазона, фактически вызывают явления интерференции с падающим световым излучением, которое генерирует БИК-спектры с пониженным фоновым уровнем.

Далее настоящее изобретение дополнительно описано со ссылкой на случай мониторинга контролируемого параметра реакции синтеза вспениваемого полистирола (ВПС) в водной суспензии, в частности, мониторинга размеров частиц полимера, образованных в ходе реакции. Этот пример воплощения в любом случае следует рассматривать как предпочтительный и не ограничивающий пример воплощения объема настоящего изобретения.

Реакция синтеза ВПС представляет собой реакцию радикальной полимеризации стирола. Эта реакция обычно проходит при температуре в пределах диапазона 80-200°C в присутствии одного или более инициаторов радикальных реакций.

Реакцию полимеризации в суспензии проводят путем диспергирования стирола в воде внутри реактора (например, автоклава). Реактор обычно снабжают системой перемешивания, системой нагревания полимеризационной смеси и системой охлаждения для отведения тепла, образующегося в ходе реакции.

Реакционная смесь обычно содержит стирол и воду в массовом соотношении стирол : вода, находящемся в диапазоне от 0,5:1 до 1:0,5.

Для создания условий для диспергирования стирола в воде и/или исключения явлений коалесценции частиц полимера, полимеризационная смесь может включать суспендирующие агенты, такие как неорганические соли фосфорной кислоты (например, трифосфат кальция) и/или антикомкователи, такие как поверхностно-активные вещества (например, додецилбензолсульфонат), поливиниловый спирт и поливинилпирролидон.

Суспендирующие агенты обычно присутствуют в полимеризационной смеси в общем количестве от 0,001% до 1% масс. в пересчете на массу полимеризационной смеси, при этом указанное количество выбирают также с учетом размеров реактора и связанной с ним гидродинамики.

Антикомкователи обычно присутствуют в полимеризационной смеси в общем количестве от 0,1 до 1000 частей на млн по массе в пересчете на массу полимеризационной смеси.

Пероксидные соединения, такие как бензоилпероксид, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат и трет-бутилпербензоат можно использовать, например, в качестве инициаторов радикальных реакций.

Каждый инициатор радикальных реакций обычно присутствует в полимеризационной смеси в количестве от 0,05 до 1,0% масс. в пересчете на массу полимеризационной смеси.

Для получения гранул вспениваемого полимера, полимеризационная смесь также включает по меньшей мере одну вспенивающую добавку. Примерами вспенивающих добавок являются алифатические или циклоалифатические углеводороды, содержащие от 3 до 6 атомов углерода (например, н-пентан, изопентан, циклопентан), галогенированные производные алифатических углеводородов, содержащих от 1 до 3 атомов углерода (например, дихлордифторметан, 1,2,2-трифторэтан, 1,1,2-трифторэтан), диоксид углерода, вода и этиловый спирт.

Вспенивающая добавка обычно присутствует в полимеризационной смеси в количестве от 2 до 10% масс. в пересчете на массу полимеризационной смеси.

Полимеризационная смесь может также включать агенты передачи цепи, активаторы вспенивания, зародышеобразователи, пластификаторы и т.д.

В предпочтительном воплощении реакцию полимеризации проводят в присутствии по меньшей мере двух пероксидных инициаторов, при этом первый активен при первой

температуре (например, 85-95°C), а второй активен при второй температуре, более высокой, чем вышеуказанная первая температура (например, 110-140°C).

В этом воплощении полимеризационную смесь сначала нагревают до температуры, при которой активен первый инициатор (например, около 90°C), и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока не будет достигнута так называемая точка «нулевого разделения».

Точка «нулевого разделения» соответствует точке, в которой плотность полимера, который образован в полимеризационной смеси, по существу равна плотности воды. После достижения точки «нулевого разделения» температуру полимеризационной смеси повышают до температуры, при которой активен второй инициатор (например, около 115°C), а затем выдерживают при этой температуре до тех пор, пока не завершится реакция полимеризации.

Вспенивающую добавку можно добавлять к полимеризационной смеси с самого начала, совместно с мономером стирола, или в процессе реакции, например, после достижения точки «нулевого разделения».

В процессе реакции внутри полимеризационной смеси образуются частицы (гранулы) ВПС, которые увеличиваются в размерах по мере развития реакции. Рост частиц можно регулировать, например, путем добавления более или менее больших количеств диспергирующих агентов и/или антикомкователей, которые препятствуют слиянию частиц друг с другом.

В конце реакции гранулы ВПС отделяют от реакционной смеси и подвергают промывке для удаления остатков реакционной смеси, а также сушке.

Конечный продукт состоит из гранул ВПС, имеющих по существу сферическую форму и средний диаметр, обычно находящийся в диапазоне от 0,2 до 2 мм, предпочтительно от 0,5 до 1,0 мм.

Чтобы применить способ по настоящему изобретению для мониторинга контролируемого параметра реакции синтеза ВПС, такого как, например, указанного выше размера гранул полимера, необходимо иметь калибровочную кривую, приводящую корреляцию между БИК-спектром отражения смеси, в которой протекает реакция полимеризации ВПС, и величинами этого контролируемого параметра.

Калибровочную кривую можно получить способами, известными специалистам в данной области. Калибровочную кривую предпочтительно получают методами одномерной регрессии или, более предпочтительно, с помощью методов хемометрической многомерной регрессии.

Для построения калибровочной кривой, например, можно получить множество образцов полимеризационных смесей (здесь и далее обозначенных также как «образцы из партии»), каждый из которых подвергают полимеризации в соответствии с одинаковым заданным температурным профилем.

Для целей настоящего изобретения температурный профиль представляет собой последовательность во времени фаз повышения и понижения температуры полимеризационной смеси и соответствующих периодов выдержки указанной смеси при каждой температуре. Температурный профиль, применяемый для получения калибровочной кривой, предпочтительно представляет собой профиль, применяемый для той же реакции полимеризации в производственном процессе, к которому нужно применить способ мониторинга по настоящему изобретению.

В целом, чем больше число образцов, применяемых для получения калибровочной кривой, тем более точно можно будет определить контролируемый параметр в процессе реакции полимеризации, которую подвергают мониторингу.

Число образцов обычно выбирают в соответствии с числом переменных, которые влияют на контролируемый параметр, подлежащий мониторингу.

Число образцов, применяемых для построения калибровочной кривой, предпочтительно равно по меньшей мере 5, более предпочтительно по меньшей мере 10. В особенно предпочтительном воплощении число образцов составляет от 10 до 50.

Множество БИК-спектров отражения получают на каждом образце из партии для получения калибровочной кривой. Каждый из указанных спектров получают при различной степени развития реакции полимеризации.

Величину контролируемого(ых) параметра(ов) определяют в соответствии с каждым БИК-спектром, полученным с помощью измерительного метода сравнения.

Для целей настоящего изобретения измерительный метод сравнения представляет собой метод измерения, отличающийся от метода измерения по настоящему изобретению, что позволяет определить величину представляющего интерес контролируемого параметра полимеризационной смеси. Для целей настоящего изобретения величину, определенную с помощью метода сравнения, обозначают также как «величина сравнения» параметра.

В основном, методы, известные в уровне техники и обычно применяемые для мониторинга контролируемых параметров реакций полимеризации в гетерогенной фазе можно по существу использовать в качестве методов сравнения. Применяемый метод сравнения предпочтительно представляет собой метод, который позволяет определить величину контролируемого параметра с небольшой допустимой величиной неопределенности.

В случае среднего размера частиц полимера величину сравнения можно определить, например, подвергая полимеризационную смесь следующим типам анализа: акустической спектроскопии, спектрофотометрии (например, методу лазерной дифракции, методу динамического рассеяния света) и анализу изображений.

Величину сравнения среднего размера частиц полимера можно также получить путем визуального сравнения частиц полимера, присутствующих в полимеризационной смеси, со стандартными образцами частиц того же полимера, имеющими известные размеры.

Методом сравнения для определения среднего размера частиц предпочтительно является акустическая спектроскопия, а более предпочтительно - ультразвуковая спектроскопия.

Если контролируемый параметр представляет собой процент конверсии мономера сравнения, присутствующего в полимеризационной смеси (в случае ВПС, мономера стирола), указанный параметр можно определить, например, с помощью анализа показателя преломления или с помощью термогравиметрического анализа полимеризационной смеси в соответствии с технологиями, известными на данном уровне техники.

Определение контролируемого параметра с помощью метода сравнения можно, например, провести, отбирая аликвоту образца, БИК-спектр которого был получен, и подвергая ее измерению контролируемого параметра в неподключенном режиме. Определение контролируемого параметра с помощью метода сравнения можно также осуществить посредством методов измерения, осуществляемых в подключенном и интерактивном режимах.

Как уже было указано, БИК-спектры, применяемые для калибровки, получают на каждом образце при различных степенях развития реакции полимеризации. Степень развития реакции, здесь и далее называемая также «время реакции», представляет собой интервал времени, который прошел между началом полимеризации (время «ноль») и

данным моментом в процессе реакции (например, момент получения БИК-спектра).

В случае синтеза ВПС, описанного выше, начало полимеризации обычно связано с достижением самой низкой температуры, при которой становится активным один из инициаторов радикальных реакций, присутствующих в полимеризационной смеси.

5 Времена реакции, при которых получают БИК-спектры первого образца, могут быть такими же, как для второго или последующего образцов, или отличаться от них.

В предпочтительном воплощении в случае синтеза ВПС получение БИК-спектров и определение контролируемого параметра (например, среднего размера частиц) для всех образцов проводят с помощью метода сравнения при температуре, при которой
10 становится активным первый инициатор радикальных реакций (например, 90°C), а также при различных процентных значениях конверсии мономера стирола (например, при степени конверсии 10%, 30%, 50% и 65%).

Согласно настоящему изобретению, при получении калибровочной кривой обычно предпочтительно получать БИК-спектры и определять соответствующие величины
15 сравнения представляющего интерес контролируемого параметра на серии образцов, при этом полимеризацию проводят при таких условиях, что величина указанного параметра по существу не зависит от степени конверсии мономера сравнения.

В частности, в случае мониторинга среднего размера частиц ВПС, реакцию полимеризации предпочтительно проводят в каждом из образцов при таких условиях,
20 что при одинаковой степени конверсии мономера каждый из образцов содержит частицы ВПС, имеющие разные размеры.

Для суспензионного синтеза ВПС наблюдали, что размер частиц в основном зависит от степени перемешивания полимеризационной смеси и количества суспендирующего агента, в то время как процент конверсии мономера стирола, в основном, зависит от
25 температурного профиля, принятого для реакции, а также количества инициатора радикальных реакций.

Таким образом, в случае ВПС вышеуказанное условие независимости размера частиц от степени конверсии можно получить путем перемешивания образца с различной интенсивностью и/или при использовании различных концентраций суспендирующих
30 агентов и/или антикомкователей.

И для построения калибровочной кривой (калибровочные спектры), и для определения контролируемого параметра при применении способа по настоящему изобретению (измерительные спектры) БИК-спектры предпочтительно получают в пределах диапазона волновых чисел 4000-15000 см⁻¹, предпочтительно в пределах
35 диапазона 6000-10000 см⁻¹.

Калибровочные и измерительные БИК-спектры получают в подключенном режиме с использованием БИК-зонда отражательного типа, известного в уровне техники, например, как это ранее было описано со ссылкой на прилагаемые к настоящему
40 описанию Фиг. 1 и Фиг. 2. Для этой цели зонд можно соединить, например, с Фурье преобразователем или со спектрофотометром с диодной матрицей.

Световое излучение, отраженное от анализируемого образца и уловленное системой регистрации, можно успешно обработать, используя способы, известные специалистам в данной области, в виде спектра поглощения (A) в зависимости от волнового числа
45 (см⁻¹) падающего излучения. Поглощение (A) рассчитывают, исходя из величины отражательной способности (R), измеренной на основе соотношения $A = \log(1/R)$.

После получения калибровочные и измерительные спектры можно предварительно обработать способами, известными в данной области для того, чтобы скорректировать

любые возможные искажения спектра, например, из-за смещения базовой линии.

Калибровочные спектры и величины сравнения размеров частиц ВПС (определенные измерительным методом сравнения) анализируют известными математико-статистическими методами одномерной и/или многомерной линейной регрессии для

5 определения математической корреляции (калибровочной кривой) между спектроскопическими характеристиками БИК-спектров и значениями средних размеров частиц полимера.

Метод многомерной линейной регрессии предпочтительно выбирают из обобщенного метода наименьших квадратов, взвешенного метода наименьших квадратов, метода

10 главных компонент и их комбинаций.

Калибровочную кривую, полученную в результате применения вышеприведенных методов многомерной регрессии, можно представить, например, уравнением:

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

где P является значением контролируемого параметра,

15 $K_0, 1, 2, \dots, n$ представляют собой коэффициенты линейной регрессии, и

$L(\lambda_1), L(\lambda_2), \dots, L(\lambda_n)$ представляют собой величины оптической плотности (L) при длине волны λ_n или другую величину, являющуюся производной оптической плотности.

Калибровочную кривую, полученную в результате многомерного регрессионного

20 анализа, далее подвергают валидации, используя последовательность контрольных образцов, полученных аналогично образцам, применяемым для калибровочной кривой и подвергаемых полимеризации в соответствии с таким же температурным профилем, который принят для калибровочной кривой.

После валидации калибровочную кривую можно использовать для расчета величины

25 контролируемого параметра (например, среднего размера частиц полимера) путем применения ее к БИК-спектрам, полученным в подключенном режиме на полимеризационной смеси, процесс изменения указанного параметра которой в ходе реакции необходимо отслеживать.

В другом предпочтительном воплощении способ по настоящему изобретению можно

30 применить для отслеживания степени конверсии мономера сравнения в ходе реакции полимеризации в гетерогенной фазе.

Для этой цели калибровочную кривую строят путем корреляции процентных величин конверсии мономера сравнения, измеренных методом сравнения, с соответствующими БИК-спектрами, полученными в подключенном режиме на тех же образцах.

35 Приготовление образцов, получение спектров и соответствующие сравнительные измерения контролируемого параметра, а также математико-статистическая обработка данных, собранных для получения калибровочной кривой, являются такими же, как и описанные ранее для мониторинга размера частиц.

В случае синтеза ВПС мониторинг степени конверсии мономера сравнения (то есть

40 мономера стирола) является особенно важным для определения достижения точки «нулевого разделения» и завершения реакции и, следовательно, момента, когда приступают к извлечению продуктов реакции.

В этом отношении следует отметить, что в некоторых случаях может быть трудно или даже невозможно измерить величины сравнения контролируемого параметра при

45 одинаковых условиях получения БИК-спектров. Например, в случае синтеза ВПС БИК-измерения отражения можно осуществить и в том случае, когда реакционная смесь находится при температуре около 200°C, в то время как величины сравнения для степени конверсии невозможно получить при той же температуре, так как образцы

полимеризационной смеси обычно невозможно отобрать из реактора при температуре выше, чем примерно 90°C.

В этих случаях калибровочную кривую, которая адекватно предсказывает значения контролируемого параметра, можно получить только при низкой температуре, то есть в пределах температурного диапазона, в котором были получены калибровочные БИК-спектры, и при которых можно было отобрать образцы, которые должны быть подвергнуты анализу с помощью измерительного метода сравнения, в то время как при температурах более высоких, чем максимальный предел указанного диапазона, величина предсказанного контролируемого параметра может, и значительно, отклоняться - в абсолютном выражении - от действительного значения.

Однако способ по настоящему изобретению в любом случае позволяет успешно и с хорошим приближением определить точку максимальной конверсии мономера сравнения. Если реакция полимеризации приближается к точке максимальной конверсии, фактически можно наблюдать, что значение, предсказанное для процента конверсии посредством применения калибровочной кривой, даже если оно значительно отклонилось от действительного значения (обычно выше 100% величины конверсии), в любом случае достигает некоторой максимальной величины, которая остается постоянной с течением времени. Таким образом, достижение этой максимальной величины является показателем того, что была достигнута максимальная степень конверсии реакции.

Следующий пример воплощения приведен для дополнительной иллюстрации настоящего изобретения.

Пример 1

В случае реакции синтеза ВПС в водной суспензии были получены 13 образцов для построения калибровочной кривой.

Каждый образец, который подвергали полимеризации, содержал:

- воду и мономер стирола в массовом соотношении, равном 1:1 (3,5 кг каждого компонента);
- бензоилпероксид (пероксидный инициатор, активный при 85-95°C), 0,4% в пересчете на общую массу полимеризационной смеси;
- трет-бутилпербензоат (пероксидный инициатор, активный при 110-120°C), 0,2% в пересчете на общую массу полимеризационной смеси;
- трифосфат кальция (суспендирующий агент), 0,02% в пересчете на общую массу полимеризационной смеси;
- додецилбензолсульфонат натрия (антикомкователь), 20 частей на млн в пересчете на общую массу полимеризационной смеси;
- пентан (вспенивающая добавка), 8,5% масс. в пересчете на общую массу полимеризационной смеси.

Для всех образцов реакцию полимеризации проводили при 90°C в течение 3,5 часов, а затем продолжали ее при 115°C (скорость повышения температуры 0,5°C/мин) в течение 4,5 часов. Каждую реакцию полимеризации проводили в автоклаве емкостью 8 литров, снабженном системой перемешивания и нагревания, а также системой охлаждения полимеризационной смеси.

В конце реакции реакционную смесь охлаждали, и гранулы ВПС отделяли, промывали водой и сушили.

В процессе реакции образцы выдерживали при перемешивании с помощью лопастной мешалки, скорость которой устанавливали на уровне величины в диапазоне от 180 до 220 об/мин.

Концентрацию трифосфата кальция в каждом образце выбирали в диапазоне 0,01-1% в пересчете на массу полимеризационной смеси.

Каждый из 13 образцов отличался разным сочетанием величин скорости перемешивания и содержания трифосфата кальция, чтобы при одной и той же степени конверсии иметь разную величину среднего размера гранул. Таким образом, по существу предотвращали зависимость размера гранул от степени развития реакции.

Для каждого образца было получено 5 или 6 БИК-спектров при температуре 90°C при общем количестве в 60 спектров. Спектры получали в соответствии со следующими процентными величинами конверсии мономера стирола: 10%, 30%, 50% и 65%.

Спектры получали с помощью отражательного спектрального БИК-зонда (Модель GLADIUS компании Hellma), приводя пробоотборное окно в контакт с полимеризационной смесью. Зонд вводили перпендикулярно стенке автоклава так, чтобы внутренняя поверхность пробоотборного окна находилась по существу на одном уровне с внутренней поверхностью стенки автоклава.

Для получения спектров применяли БИК-спектрофотометр с Фурье преобразованием (BRUKER MATRIX F). Обработку спектров для калибровки проводили в диапазоне частот 9400-6000 см^{-1} .

Соответствующую величину размера частиц определяли на образцах, для которых были получены БИК-спектры, с использованием в качестве метода сравнения визуальное сравнение образца, отобранного от каждого из указанных образцов, с серией из 10 образцов сравнения гранул ВПС, имеющих известные размеры в диапазоне от 0,1 мм до 1,7 мм.

Калибровочную кривую получали с применением метода многомерной линейной регрессии на основе взвешенного метода наименьших квадратов, идентифицирующего 8 главных компонент. Валидацию калибровочной кривой проводили посредством перекрестной проверки с получением средней квадратичной погрешности, равной 0,05 мм.

Фиг. 3 изображает график корреляции между величиной сравнения (абсцисса) и расчетным значением, полученным с помощью калибровочной кривой (ордината).

Фиг. 4 изображает график, предсказывающий величину среднего размера частиц (в мм) в зависимости от времени реакции, полученный с применением калибровочной кривой, на котором заштрихованные кружки (•) указывают оценочное значение параметра, пустые кружки (○) указывают величину, определенную с помощью метода сравнения.

Результаты показывают, что способ по настоящему изобретению чувствителен к изменению среднего размера частиц и, следовательно, пригоден для эффективного и надежного мониторинга их роста в процессе реакции полимеризации.

Кроме того, циклы полимеризации образцов проводили в одном и том же автоклаве без необходимости проведения какой-либо очистки или вмешательства для техобслуживания зонда.

После валидации калибровки способ применяли для непрерывного мониторинга роста гранул ВПС в процессе полимеризации.

На Фиг. 5 приведены некоторые из БИК-спектров, измеренных в подключенном режиме в процессе реакции полимеризации, где ясно можно видеть повышение базовой линии спектра, связанное с увеличением средних размеров гранул ВПС примерно от 300 мкм (нижний спектр А) до 1,2 мм (верхний спектр В).

(57) Формула изобретения

1. Способ мониторинга контролируемого параметра смеси, в которой протекает реакция полимеризации в гетерогенной фазе, включающий следующие стадии:

(а) получение по меньшей мере одного БИК-спектра отражения указанной смеси;

5 (b) расчет величины указанного контролируемого параметра с помощью калибровочной кривой, которая устанавливает соотношение между БИК-спектром отражения и величинами указанного контролируемого параметра, измеренного с помощью измерительного метода сравнения.

2. Способ по п. 1, в котором указанная реакция полимеризации представляет собой реакцию полимеризации одного или нескольких мономеров, выбранных из α -олефинов, имеющих общую формулу $R_1R_2C=CH_2$, в которой:

- R_1 представляет собой водород или метил;

15 - R_2 представляет собой группу, выбранную из C_1 - C_{10} алкила, C_1 - C_6 арила, возможно замещенного одной или несколькими группами, выбранными из галогена, C_1 - C_4 алкила и C_1 - C_4 алкоксила.

3. Способ по п. 2, в котором указанная реакция полимеризации представляет собой реакцию синтеза полистирола в водной суспензии.

4. Способ по п. 1, в котором указанный контролируемый параметр представляет собой средний размер частиц полимера, которые образуются в процессе указанной реакции полимеризации.

5. Способ по п. 4, в котором указанный средний размер частиц находится в диапазоне 100 мкм - 3 мм, предпочтительно 300 мкм - 1,5 мм.

6. Способ по п. 4, в котором указанный измерительный метод сравнения выбирают из акустической спектроскопии, спектрофотометрии, анализа изображений и визуального сравнения указанных частиц полимера со стандартными образцами частиц того же полимера, имеющими известные размеры.

7. Способ по п. 1, в котором указанный контролируемый параметр представляет собой степень конверсии по меньшей мере одного мономера полимеризационной смеси.

8. Способ по п. 7, в котором указанный измерительный метод сравнения выбирают из анализа показателя преломления или термогравиметрического анализа.

9. Способ по п. 1, в котором указанную калибровочную кривую получают посредством установления взаимосвязи с помощью метода многомерной линейной регрессии между множеством БИК-спектров отражения и соответствующим множеством значений указанного контролируемого параметра, при этом указанные спектры получают на серии образцов полимеризационных смесей с разной степенью развития реакции полимеризации, а указанные значения указанного контролируемого параметра измеряют на указанных образцах полимеризационных смесей с помощью измерительного метода сравнения.

10. Способ по п. 1, в котором указанный метод многомерной линейной регрессии выбирают из обобщенного метода наименьших квадратов, взвешенного метода наименьших квадратов, метода главных компонент и их комбинаций.

11. Способ по пп. 1-10, в котором указанные БИК-спектры отражения получают в диапазоне волновых чисел 4000 - 15000 см^{-1} , предпочтительно в диапазоне 6000 - 10000 см^{-1} .

12. Способ регулирования реакции полимеризации в гетерогенной фазе, который включает фазу мониторинга по меньшей мере одного контролируемого параметра указанной реакции согласно одному или нескольким из предшествующих пп. 1-11.

13. Устройство для осуществления способа по п. 1, включающее по меньшей мере один реактор 9 полимеризации, снабженный системой получения БИК-спектров отражения, включающей:

- по меньшей мере один зонд 1 для облучения полимеризационной реакционной смеси 8, заключенной в указанном реакторе 9, световым излучением и накапливающий по существу только то излучение, которое отражается от указанной смеси 8 в качестве отклика на указанное облучение,

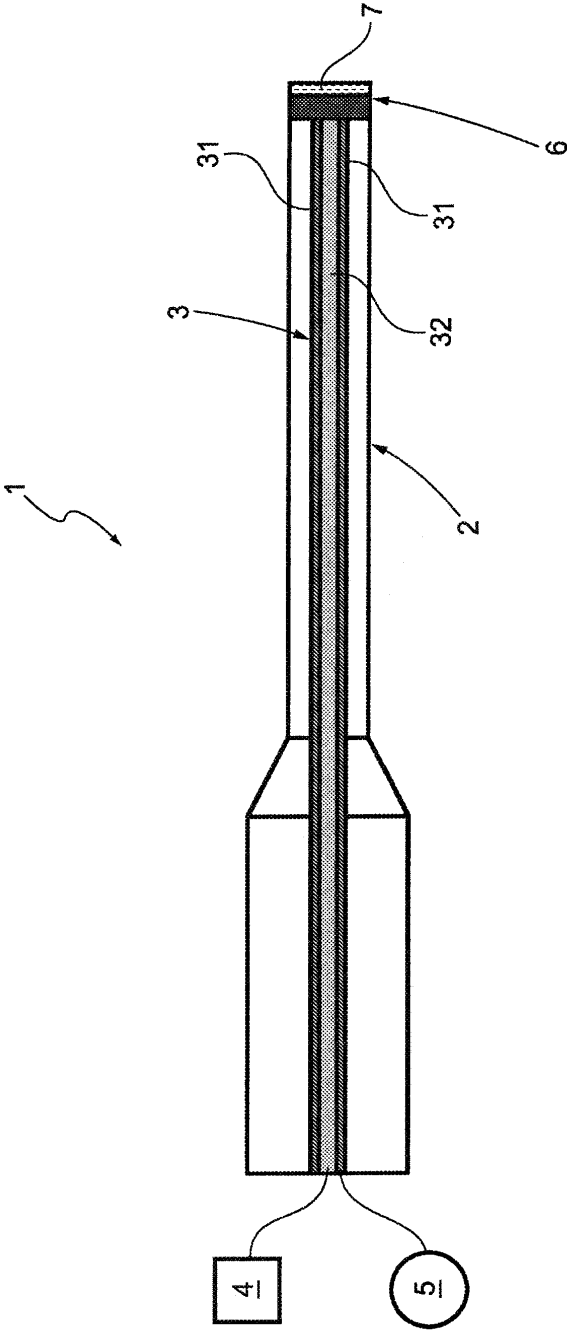
- по меньшей мере одну систему 5 регистрации, оптически соединенную с указанным зондом 1 для регистрации указанного отраженного излучения.

14. Устройство по предшествующему п. 13, в котором указанный зонд 1 включает по меньшей мере одну измерительную головку 6 и по меньшей мере одно пробоотборное окно 7, при этом указанный зонд 1 введен в стенку 11 указанного реактора 9, а внутренняя поверхность указанного пробоотборного окна 7 находится по существу на одном уровне с внутренней поверхностью указанной стенки 11.

1

СПОСОБ МОНИТОРИНГА КОНТРОЛИРУЕМОГО ПАРАМЕТРА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И
СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ УКАЗАННОГО СПОСОБА

1/4

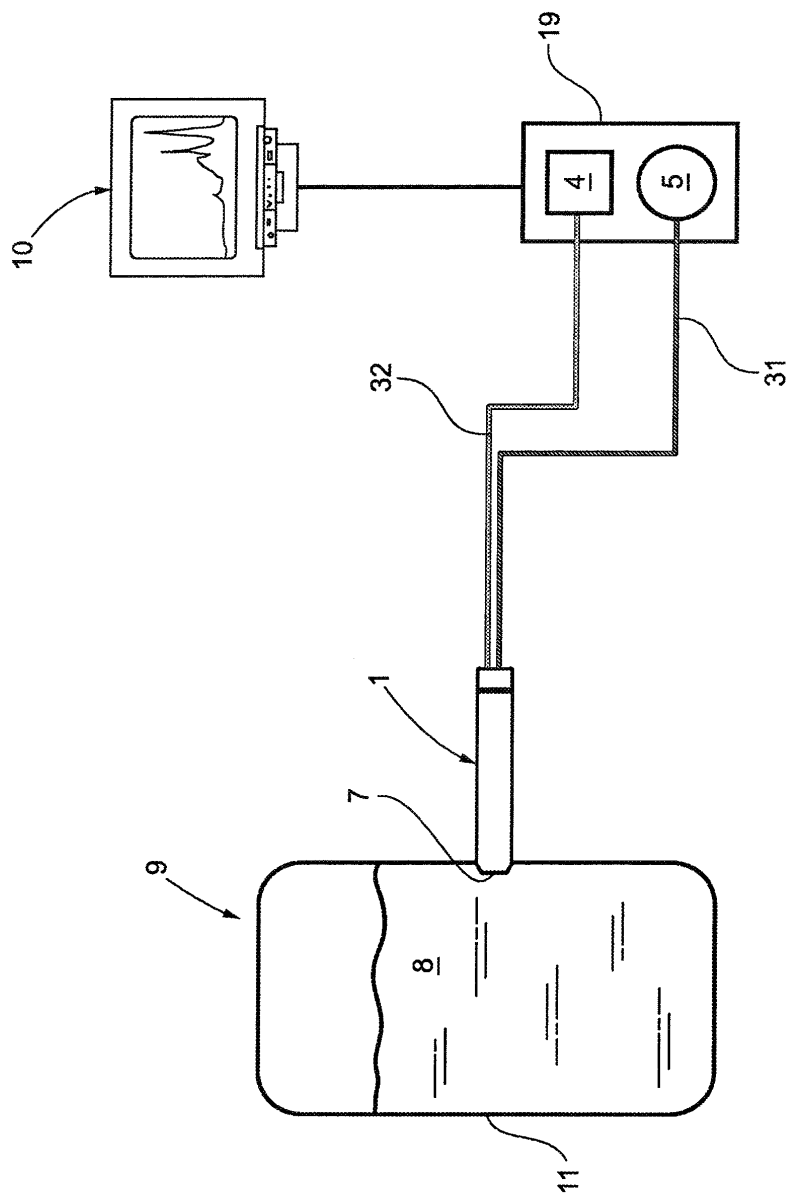


Фиг. 1

2

СПОСОБ МОНИТОРИНГА КОНТРОЛИРУЕМОГО ПАРАМЕТРА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И
СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ УКАЗАННОГО СПОСОБА

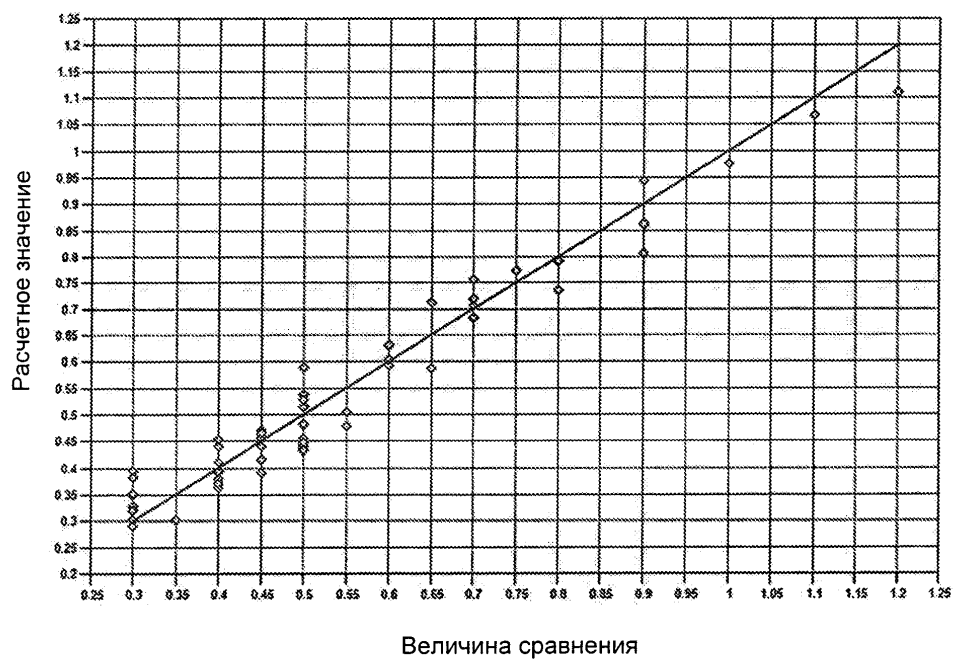
2/4



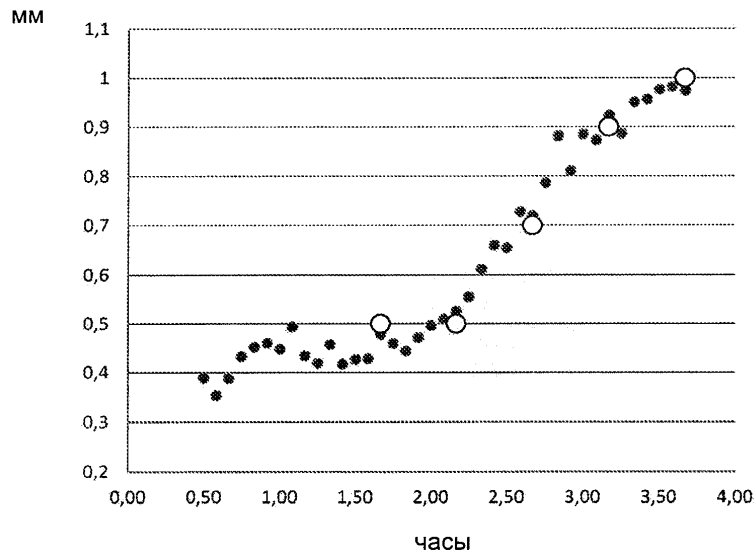
Фиг. 2

СПОСОБ МОНИТОРИНГА КОНТРОЛИРУЕМОГО ПАРАМЕТРА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И
СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ УКАЗАННОГО СПОСОБА

3/4



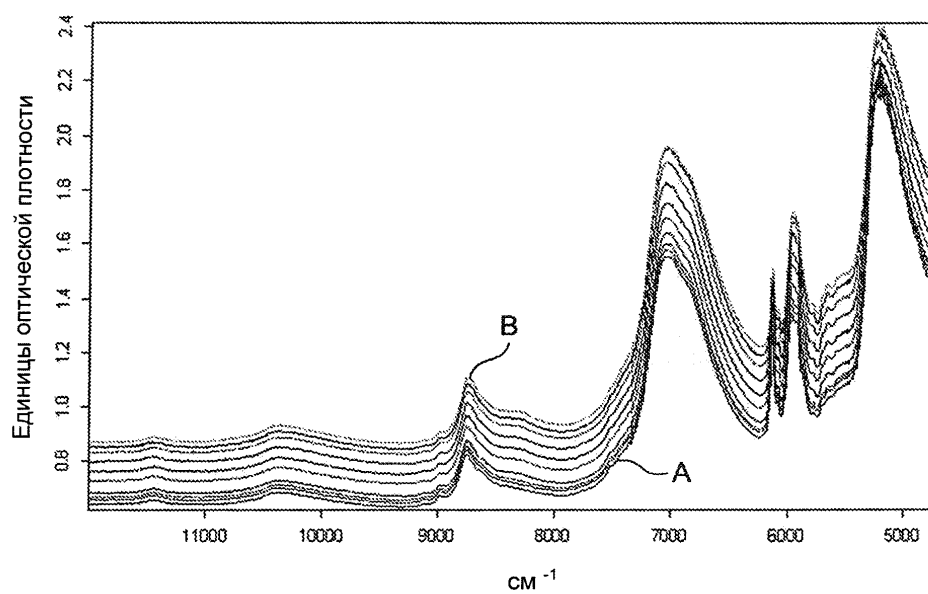
Фиг. 3



Фиг. 4

СПОСОБ МОНИТОРИНГА КОНТРОЛИРУЕМОГО ПАРАМЕТРА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И
СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ УКАЗАННОГО СПОСОБА

4/4



Фиг. 5