

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 087**

51 Int. Cl.:

G01N 21/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/IB2014/066129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14806452 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3071954**

54 Título: **Método de monitorización de un parámetro de control de una reacción de polimerización y aparato respectivo para implementar dicho método**

30 Prioridad:

19.11.2013 IT MI20131916

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.02.2021

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BONACINI, FRANCESCO;
MANTOVANI, ERIK y
FERRANDO, ANGELO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 804 087 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de monitorización de un parámetro de control de una reacción de polimerización y aparato respectivo para implementar dicho método

5 La presente invención se refiere a un método de monitorización de un parámetro de control de una reacción de polimerización y al aparato correspondiente para implementar dicho método.

10 Tal como es conocido, en procedimientos para la producción industrial de polímeros, la posibilidad de controlar en continuo las condiciones a las que tiene lugar la reacción de polimerización a fin de obtener un producto de alta calidad y con rendimientos de producción elevados, además de garantizar la gestión de la planta de producción bajo condiciones de seguridad, resulta de importancia fundamental.

15 El control de un procedimiento de polimerización industrial se basa generalmente en la monitorización de algunos parámetros físicos y químicos de la mezcla de reacción, tales como, por ejemplo, la temperatura y presión dentro del reactor, y el estado de progreso de la reacción.

20 En el caso, por ejemplo, de la síntesis en suspensión del poliestireno expandido (EPS), entre los parámetros de control más importantes que deben monitorizarse se incluyen el tamaño de las partículas o perlas de polímero que se forman y crecen a medida que transcurre la reacción y el grado de conversión del monómero estireno en polímero.

Se encuentran disponibles diversas técnicas y dispositivos en el estado de la técnica, que permiten monitorizar con precisión los parámetros de control de las reacciones de polimerización.

25 Entre ellas, en particular, las técnicas de monitorización basadas en la espectroscopía del infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) están recibiendo una atención creciente, ya que permiten medir en línea con rapidez y precisión los parámetros anteriormente indicados, es decir, directamente en la mezcla de reacción dentro del reactor.

30 Los dispositivos de medición en línea basados en la espectroscopía de NIR comprenden generalmente una sonda de medición conectada mediante fibra óptica a una fuente de luz y a un espectrofotómetro. La sonda se aloja en el reactor, con el cabezal de medición sumergido en la mezcla de polimerización. El cabezal de medición comprende una cavidad dentro de la cual fluye la mezcla de polimerización sometida a análisis. Durante la medición, la sonda irradia la mezcla de polimerización a través de una ventana transparente a la radiación NIR (ventana de muestreo) presente en la cavidad de medición, con una radiación de luz que presenta una longitud de onda en el infrarrojo cercano (radiación incidente) producida por la fuente de luz y, simultáneamente, recoge la radiación luminica dispersada por la mezcla de reacción - creada por el efecto de irradiación con la radiación incidente, enviándola al espectrofotómetro.

40 En el campo técnico de la presente invención, la espectroscopía de NIR se aplica sustancialmente en modos denominados de "transmitancia" o "transflectancia".

En la espectroscopía de transmitancia, la radiación analizada por el espectrofotómetro es la fracción de radiación incidente que pasa a través de la muestra, es decir, la fracción que no resulta absorbida ni reflejada por la misma.

45 En la espectroscopía de "transflectancia", la radiación analizada por el espectrofotómetro es la fracción de radiación incidente que, después de pasar a través de la muestra, resulta reflejada por una pantalla reflectante específica situada en la cavidad de medición a lo largo del camino de la radiación, más allá de la muestra; la radiación reflejada por la pantalla pasa a través de la muestra una segunda vez, antes de alcanzar el espectrofotómetro.

50 Mediante métodos de calibración quimiométrica, las características de absorción de un espectro de NIR de una mezcla de polimerización pueden correlacionarse con el parámetro de control deseado (p.ej., el tamaño medio de las partículas de polímero o el grado de conversión del monómero inicial), obteniendo un modelo matemático predictivo del parámetro de control. Tras una validación apropiada del método de calibración, el modelo predictivo puede utilizarse para estimar el valor del parámetro de control de una mezcla de polimerización a partir de un espectro de NIR medido en ella en línea.

55 Los métodos de monitorización de parámetros de control de las reacciones de polimerización en fase heterogénea mediante espectroscopía de NIR conocida de la técnica presentan diversos aspectos críticos.

60 En estas reacciones, la mezcla de polimerización tiende a pegarse a la ventana de muestreo de la sonda de inmersión debido a su naturaleza altamente viscosa. En consecuencia, se acumula un residuo del material sobre la ventana a medida que transcurre la reacción, interfiriendo con la medición e impidiendo la determinación correcta del parámetro de control. Por lo tanto, el ensuciamiento de las ventanas de muestreo requiere paradas frecuentes de la planta para permitir el lavado o la sustitución de la sonda.

65 Además, las sondas de NIR generalmente consisten en un cuerpo metálico que presenta una forma alargada que se inserta en una pared del reactor de manera que el cabezal de medición se mantenga constantemente sumergido en

la mezcla de polimerización. El cuerpo de la sonda se extiende desde la pared del reactor hacia su interior, en algunos casos sobresaliendo hasta una distancia de aproximadamente 20 centímetros. En consecuencia, la sonda, con sus dimensiones, afecta a la dinámica de fluidos de la reacción de polimerización.

5 Un ejemplo de utilización de espectroscopía de transmitancia de NIR para la monitorización en línea de los parámetros de control de la síntesis de poliestireno en suspensión acuosa y los aspectos críticos indicados anteriormente, se describe en A.F. Santos et al., Journal of Applied Polymer Science, vol. 70, 1737-1745, 1998.

10 Las desventajas de las mediciones en línea pueden superarse parcialmente mediante la utilización de sistemas de medición de NIR que operan en línea. En los sistemas de medición en línea, se extrae la muestra que debe analizarse, continua o discontinuamente, del reactor durante la reacción de polimerización y se transfiere al instrumento de medición mediante una línea de transferencia. En las mediciones en línea, la ausencia de una sonda sumergida en la mezcla de polimerización, sin embargo, no elimina el problema de ensuciamiento de las ventanas de muestreo, ya que la mezcla de polimerización debe en cualquier caso pasar al interior de una celda de medición (situada fuera del reactor y conectada a éste mediante una línea de transferencia) con problemas completamente análogos a los de las cavidades de medición de las sondas de inmersión. Además, en muchos casos, durante la transferencia de la muestra de la mezcla de reacción desde el reactor al instrumento de medición, puede producirse una alteración estructural en la muestra misma, que también puede influir significativamente sobre el resultado de la determinación del parámetro de control (por ejemplo, pueden aparecer fenómenos de coalescencia de las partículas, con la consecuente sobreestimación de las dimensiones reales de las partículas de la mezcla de polimerización).

15 Los aspectos críticos ilustrados anteriormente hasta hoy han impedido un aprovechamiento adecuado de la potencialidad de la espectroscopía de NIR en la monitorización de parámetros de control de reacciones de polimerización en fase heterogénea. Por ejemplo, en el caso de la síntesis de EPS, a la luz de las desventajas comentadas anteriormente, la utilización de métodos de evaluación del tamaño medio de las perlas de polímero durante la reacción, basada en la inspección visual de la mezcla de polimerización por parte del

25 operador o en el análisis de muestras de la mezcla de reacción realizado en un laboratorio (denominadas mediciones fuera de línea), todavía resulta frecuente.

30 El documento nº US 2002/082383 se refiere a un procedimiento para la producción de poliamidas que pueden utilizarse como materiales de moldeo o envasado. En particular, dicho documento se refiere a un procedimiento para la polimerización de poliamidas, en el que la proporción molar de un componente diamina y un componente ácido dicarboxílico en una mezcla de reacción, y algunas propiedades físicas, tales como, por ejemplo, el peso molecular, se miden rápidamente mediante un espectrómetro de infrarrojo cercano durante la polimerización, y dichas proporción molar y propiedades se controlan autónoma y rápidamente basándose en los resultados obtenidos de las mediciones de NIR.

35 La patente nº US 5.898.056 da a conocer un procedimiento y un dispositivo para llevar a cabo dicho procedimiento de monitorización de la calidad de los látex de polímeros de vinilo que contienen halógeno durante la polimerización en emulsión acuosa, en la que se emite una radiación lumínica directamente hacia el interior de la emulsión acuosa, la luz dispersada por las partículas de polímero del látex en la banda del espectro situada entre 1100 y 2500 nm resulta capturada y transmitida a un espectrofotómetro de infrarrojo cercano y se mide a longitudes de onda específicas relacionadas mediante ecuaciones de correlación con propiedades específicas del látex que se monitoriza.

40 La patente nº US 6.864.331 da a conocer un procedimiento para la preparación de un polímero. El procedimiento incluye por lo menos un flujo de procedimiento y el flujo de procedimiento presenta por lo menos una característica de interés. El procedimiento incluye además hacer pasar el flujo de procedimiento más allá de una sonda detectora conectada con un espectrofotómetro de IR cercano y pasar luz procedente de una fuente de luz a través de la sonda y hacia el interior del espectrómetro en el que la fuente de luz, espectrómetro y sonda detectora están conectados mediante un cable de fibra óptica. El efecto de la interacción del flujo de procedimiento y la luz que pasa a través de la sonda detectora se mide y se utiliza para definir un valor para la característica de interés. El valor de la característica de interés es un componente de un algoritmo y el algoritmo se utiliza, en tiempo real, para monitorizar, controlar, o monitorizar y controlar, el procedimiento de preparación de un polímero.

45 El objetivo de la presente invención es superar o, como mínimo, reducir, las desventajas del estado de la técnica indicadas anteriormente.

50 Dentro de dicho objetivo general, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para monitorizar un parámetro de control de una reacción de polimerización en fase heterogénea que resulte fiable, resulte capaz de garantizar una monitorización del parámetro anteriormente indicado también en continuo y que no requiera intervenciones de mantenimiento frecuentes de los equipos.

55 A la luz de dichos objetivos y otros que resultarán más evidentes posteriormente en la presente memoria, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un método de monitorización de un parámetro de control de una mezcla de reacción de polimerización en fase heterogénea según la reivindicación 1 o la reivindicación 6.

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método de control de una reacción de polimerización en fase heterogénea que comprende la etapa de monitorizar por lo menos un parámetro de control de dicha reacción según el método de monitorización anteriormente mencionado.

5

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un aparato según la reivindicación 11.

El Solicitante ha encontrado inesperadamente que las desventajas del estado de la técnica pueden superarse utilizando un método para la determinación de los parámetros de control de una reacción de polimerización en fase heterogénea, en la que se adquieren los espectros de NIR de la mezcla de polimerización en reflectancia, y no en transmitancia o en transfectancia. La espectroscopía de reflectancia de NIR, utilizada frecuentemente en el estado de la técnica para la caracterización de superficies de sólidas, de hecho, permite la utilización de sondas de fibra óptica, que no requieren la inmersión en la mezcla de polimerización para permitir la adquisición en línea de los espectros de NIR, sino que sólo requieren encontrarse en contacto con la misma.

15

Gracias al hecho de que las sondas para espectroscopía de reflectancia de NIR se basan en un procedimiento diferente de análisis espectroscópico al de las sondas para espectroscopía de transmitancia y transfectancia, no presentan cavidades de medición por las que debe fluir la mezcla de reacción, y en consecuencia son mucho menos susceptibles a fenómenos de ensuciamiento. De hecho, las sondas para espectroscopía de reflectancia de NIR adquieren los espectros a través de una ventana de muestreo que sólo requiere encontrarse en contacto con la mezcla de polimerización. Por lo tanto, dichas sondas pueden alinearse sustancialmente con la pared interna del reactor de polimerización.

20

Las ventajas que pueden obtenerse mediante la utilización de la espectroscopía de reflectancia según la presente invención son incluso más inesperadas cuando se considera que la intensidad de la radiación reflejada por la mezcla de polimerización que puede ser recogida por una sonda (y posteriormente procesada por el sistema de detección) es mucho menor que la que puede recogerse con sondas de medición de transmitancia o transfectancia.

25

El método según la presente invención y el aparato correspondiente para implementarlo se describen posteriormente en la presente memoria para una mejor comprensión de las características de la presente invención, haciendo referencia a las figuras a continuación:

30

- Figura 1, que muestra una representación esquemática de una sonda para espectroscopía de reflectancia de NIR según el estado de la técnica, que puede utilizarse para los fines de la presente invención.
- Figura 2, que muestra una representación esquemática de un aparato para implementar la presente invención.

35

En referencia a la figura 1, la sonda 1 para espectroscopía de reflectancia de NIR comprende un cuerpo 2 generalmente de forma cilíndrica, en el que se aloja por lo menos un haz de fibras ópticas 3. El cuerpo anterior 2 se acopla en un extremo con un cabezal de medición 6 que, a su vez, se acopla con una ventana de muestreo 7.

40

Una primera fracción 32 de dicho haz de fibras ópticas 3, por ejemplo las posicionadas en la parte interna del haz, se conecta ópticamente, en un primer extremo, con una fuente de radiación lumínica 4 (por ejemplo, una lámpara halógena de tungsteno) y, en un segundo extremo, con la ventana de muestreo 7. Una segunda fracción 31 de dichas fibras, por ejemplo la situada en la parte más externa del haz 3, por otra parte, se conecta ópticamente, en un primer extremo, con un sistema de detección 5, al que se transmite la radiación reflejada desde la muestra debido a la irradiación realizada con la primera fracción de fibras 32, y, en un segundo extremo, con la ventana de muestreo 7.

45

En una configuración alternativa, la fracción de fibras ópticas conectadas con la fuente de radiación lumínica 4 puede estar en la parte más externa del haz 3, mientras que la fracción de fibras ópticas que transmite la radiación reflejada al sistema de detección 5 está en la parte más interna.

50

La ventana de muestreo 7 está realizada en un material transparente a la radiación lumínica (por ejemplo, cuarzo o zafiro) procedente de la fuente de radiación lumínica 4.

Durante el funcionamiento, la sonda 1 puede radiar, a través de la ventana de muestreo 7, la radiación lumínica procedente de la fuente 4, por las fibras ópticas 32, sobre una mezcla de polimerización 8 situada en un reactor de polimerización 9 y, simultáneamente, recoger sustancialmente sólo la radiación reflejada a partir de dicha mezcla 8 en respuesta a dicha irradiación. La radiación reflejada a continuación se envía mediante las fibras ópticas 31 al sistema de detección 5, que procesa la señal lumínica y la envía a un procesador electrónico 10, donde puede ser procesada y visualizada en la forma de un espectro de NIR (por ejemplo, un espectro de unidades de absorción con respecto a un número de onda).

60

La fuente de radiación lumínica 4 y el sistema de detección 5 pueden alojarse ambas ventajosamente en un dispositivo de medición espectrofotométrica 19 (figura 2).

La sonda 1 se inserta dentro del reactor de polimerización 9 de manera que la ventana de muestreo 7 se encuentre en contacto con la mezcla de polimerización 8. La sonda 1 preferentemente se encuentra insertada en una pared 11 del reactor 9 en una dirección sustancialmente transversal con respecto a la misma. En esta configuración, la ventana de muestreo 7 es sustancialmente paralela a dicha pared 11 del reactor 9. La superficie de dicha ventana 7 orientada hacia la mezcla de polimerización también está sustancialmente alineada con la superficie interna de la pared 11 del reactor 9. Dicha superficie de dicha ventana 7, de hecho, sobresale con respecto a la superficie de la pared interna 11 del reactor menos de 1 cm, preferentemente menos de 0,5 cm, todavía más preferentemente menos de 0,2 mm. Esta disposición de la sonda además de garantizar un ensuciamiento significativamente bajo de la ventana 7, no influye sobre la dinámica de fluidos de la reacción de polimerización dentro del reactor 9, ya que la sonda 1 ocupa una fracción despreciable del volumen interior del reactor 9.

Sin embargo, no puede descartarse que la sonda 1 pueda insertarse en el reactor 9 también en otras configuraciones (por ejemplo, con el cabezal de medición 6 inclinado con respecto a la pared 11 del reactor 9), ya que la ausencia de una cavidad de medición en cualquier caso garantiza un ensuciamiento limitado de la ventana de muestreo 7 durante la reacción.

Con el método de monitorización de la presente invención, pueden llevarse a cabo consecutivamente hasta cien ciclos (lotes) de polimerización en el mismo reactor sin necesidad de intervenir para el lavado de la sonda entre un ciclo y el siguiente.

El método según la presente invención puede utilizarse para la monitorización continua o discontinua de la tendencia de uno o más parámetros de control de una reacción de polimerización en fase heterogénea. Los valores del parámetro de control adquirido en la monitorización pueden utilizarse ventajosamente para controlar el progreso de la reacción y posiblemente para intervenir en la misma, por ejemplo mediante modificación de los parámetros operativos del reactor y/o los equipos conectados al mismo.

El método según la presente invención puede aplicarse ventajosamente a la monitorización de reacciones de polimerización de α -olefinas con la fórmula general $R_1R_2C=CH_2$, en la que:

- R_1 es hidrógeno o metilo,
- R_2 es un grupo seleccionado de: alquilo C_1 - C_{10} , arilo C_1 - C_6 posiblemente sustituido con uno o más grupos seleccionados de halógeno, alquilo C_1 - C_4 y alcoxilo C_1 - C_4 .

La aplicación del método según la presente invención a la monitorización de una reacción de síntesis de poliestireno, preferentemente en suspensión acuosa, resulta particularmente preferente.

Los parámetros de control que pueden monitorizarse con el presente método incluyen sustancialmente parámetros correlacionados con las propiedades físico-químicas de la mezcla de polimerización que influyen sobre las características de su espectro de NIR.

Los parámetros de control preferentes son: el tamaño medio de las partículas (o diámetro) del polímero formado durante la reacción de polimerización y el grado de conversión de por lo menos un monómero de la mezcla de polimerización (monómero de referencia).

En el caso de la monitorización del tamaño medio de las partículas, el método resulta particularmente eficaz para determinar las dimensiones medias de las partículas de polímero dentro del intervalo de 100 μm a 3 mm, preferentemente de 300 μm a 1,5 mm. Las partículas con dimensiones dentro del intervalo anteriormente indicado, de hecho, causan fenómenos de interferencia con la radiación lumínica incidente que generan espectros de NIR con un ruido de fondo reducido.

La invención se describe adicionalmente posteriormente en la presente memoria en referencia al caso de la monitorización de un parámetro de control de la reacción de síntesis de poliestireno expandible (EPS) en suspensión acuosa, en particular la monitorización de las dimensiones de las partículas de polímero formadas durante la reacción. Dicha realización debe en cualquier caso considerarse que es una realización preferente y no limitativa del alcance de aplicación de la invención.

La reacción de síntesis de EPS es una reacción de polimerización de radicales de estireno. La reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida en el intervalo de 80°C a 200°C en presencia de uno o más iniciadores de radicales.

La reacción de polimerización en suspensión se lleva a cabo mediante dispersión de estireno en agua dentro de un reactor (p.ej., un autoclave). El reactor está típicamente dotado de un sistema de agitación, un sistema de calentamiento de la mezcla de polimerización y un sistema de enfriamiento para disipar el calor formado durante la reacción.

La mezcla de reacción generalmente comprende estireno y agua en una proporción en peso de estireno:agua comprendida en el intervalo de 0,5:1 a 1:0,5.

5 Con el fin de favorecer la dispersión del estireno en el agua y/o evitar los fenómenos de coalescencia entre las partículas de polímero, la mezcla de polimerización puede comprender agentes de suspensión, tales como sales inorgánicas de ácido fosfórico (p.ej., trifosfato de calcio) y/o agentes antiapelmazantes, tales como surfactantes (p.ej., dodecilbencenosulfonato), alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona.

10 Los agentes de suspensión se encuentran generalmente presentes en la mezcla de polimerización en una cantidad total de entre 0,001% y 1% en peso con respecto al peso de la mezcla de polimerización, seleccionando además dicha cantidad en relación a las dimensiones del reactor y la dinámica de fluidos respectiva.

15 Los agentes antiapelmazantes se encuentran generalmente presentes en la mezcla de polimerización en una cantidad global comprendida entre 0,1 y 1.000 ppm en peso con respecto al peso de la mezcla de polimerización.

Los compuestos de peróxido, tales como peróxido de benzoílo, terc-butilperoxi-2-etilhexanoato y terc-butilperbenzoato, pueden utilizarse, por ejemplo, como iniciadores de radicales.

20 Cada iniciador de radical se encuentra generalmente presente en la mezcla de polimerización en una cantidad comprendida entre 0,05% y 1,0% en peso con respecto al peso de la mezcla de polimerización.

25 Con el fin de obtener perlas de polímero expandible, la mezcla de polimerización comprende además por lo menos un agente de expansión. Son ejemplos de agentes de expansión: hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen 3 a 6 átomos de carbono (p.ej., n-pentano, isopentano, ciclopentano), derivados halogenados de hidrocarburos alifáticos que contienen 1 a 3 átomos de carbono (p.ej., diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano), dióxido de carbono, agua y alcohol etílico.

30 El agente de expansión se encuentra generalmente presente en la mezcla de polimerización en una cantidad comprendida entre 2% y 10% en peso con respecto al peso de la mezcla de polimerización.

La mezcla de polimerización puede comprender además agentes de transferencia de cadena, adyuvantes de expansión, agentes de nucleación, plastificadores, etc.

35 En una realización preferente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de por lo menos dos iniciadores de peróxido, siendo activo el primer a una primera temperatura (p.ej., 85°C a 95°C); siendo activo el segundo a una segunda temperatura superior a la primera temperatura anteriormente indicada (p.ej., 110°C a 140°C).

40 En dicha realización, la mezcla de polimerización se calienta inicialmente hasta la temperatura a la que el primer iniciador está activo (p.ej., aproximadamente 90°C) y se mantiene a dicha temperatura hasta alcanzar el denominado punto de "separación cero".

45 El punto de "separación cero" corresponde al punto en que la densidad del polímero que se ha formado en la mezcla de polimerización es sustancialmente igual a la del agua. Tras alcanzar el punto de "separación cero", la temperatura de la mezcla de polimerización se eleva hasta la temperatura a la que está activo el segundo iniciador (p.ej., aproximadamente 115°C) y después se mantiene a dicha temperatura hasta que se ha completado la reacción de polimerización.

50 El agente de expansión puede añadirse a la mezcla de polimerización desde el inicio junto con el monómero de estireno o durante la reacción, por ejemplo una vez se ha alcanzado el punto de "separación cero".

55 Durante la reacción, dentro de la mezcla de polimerización, se forman partículas de EPS (perlas), que se incrementan de tamaño a medida que avanza la reacción. El crecimiento de las partículas puede regularse, por ejemplo, mediante la adición de cantidades más o menos elevadas de agentes de dispersión y/o agentes antiapelmazantes, que evita que las partículas se fusionen entre sí.

Al final de la reacción, las perlas de EPS se separan de la mezcla de reacción y se someten a lavado, a fin de eliminar los residuos de la mezcla de reacción, y se secan.

60 El producto final consiste en perlas de EPS con una forma sustancialmente esférica y un diámetro medio generalmente comprendido entre 0,2 y 2 mm, preferentemente entre 0,5 y 1,0 mm.

65 Con el fin de aplicar el método según la presente invención a la monitorización de un parámetro de control de una reacción de síntesis de EPS, tal como, por ejemplo, el tamaño anteriormente indicado de perlas de polímero, resulta necesario disponer de una curva de calibración capaz de correlacionar un espectro de reflectancia de NIR de una mezcla de reacción de polimerización de EPS con los valores de dicho parámetro de control.

La curva de calibración puede prepararse con métodos conocidos por el experto en la materia. La curva de calibración se obtiene preferentemente con métodos de regresión univariante o, más preferentemente, mediante métodos de regresión multivariante quimiométricos.

5 Con el fin de obtener la curva de calibración, por ejemplo, puede prepararse una pluralidad de mezclas de polimerización de muestra (también indicadas posteriormente en la presente memoria como "muestras de lote"), cada una de las cuales se somete a polimerización según el mismo perfil térmico preestablecido.

10 Para los fines de la presente invención, el perfil de temperaturas se refiere a la secuencia temporal de las etapas de elevar y bajar la temperatura de la mezcla de polimerización y a periodos correspondientes de mantenimiento de dicha mezcla a cada temperatura. El perfil de temperaturas utilizado para obtener la curva de calibración es preferentemente el utilizado para la misma reacción de polimerización en el procedimiento de producción en el que debe aplicarse el método de monitorización según la presente invención.

15 En general, a mayor número de muestras de lote utilizadas para preparar la curva de calibración, más exacta será la determinación del parámetro de control durante la reacción de polimerización sometida a monitorización.

20 El número de muestras de lote se selecciona generalmente en relación al número de variables que pueden influir sobre el parámetro de control que debe monitorizarse.

El número de muestras de lote utilizado para definir la curva de calibración es preferentemente igual a por lo menos 5, más preferentemente por lo menos 10. En una realización particularmente preferente, el número de muestras de lote está comprendido entre 10 y 50.

25 Se adquiere una pluralidad de espectros de reflectancia de NIR en cada muestra de lote a fin de obtener la curva de calibración. Cada uno de dichos espectros se adquiere en un grado de progreso diferente de la reacción de polimerización.

30 El valor del parámetro o parámetros de control se determina en correspondencia con la adquisición de cada espectro de NIR, utilizando un método de medición de referencia.

35 Para los fines de la presente invención, un método de medición de referencia es un método de medición diferente del de la presente invención, que permite determinar el valor del parámetro de control de interés en la mezcla de polimerización. Para los fines de la presente invención, el valor determinado con el método de referencia también se indica como "valor de referencia" del parámetro.

40 Básicamente, los métodos conocidos de la técnica utilizados comúnmente para la monitorización de parámetros de control de reacciones de polimerización en fase heterogénea pueden utilizarse sustancialmente como métodos de referencia. El método de referencia utilizado es preferentemente un método que permite determinar el valor del parámetro de control con un margen bajo de incertidumbre.

45 En el caso del tamaño medio de partículas del polímero, el valor de referencia puede determinarse sometiendo, por ejemplo, la mezcla de polimerización a los análisis siguientes: espectroscopía acústica, espectrofotometría (p.ej., difracción láser, dispersión de luz dinámica) y análisis de imágenes.

50 El valor de referencia del tamaño medio de las partículas de polímero también puede obtenerse mediante comparación visual de las partículas de polímero presentes en la mezcla de polimerización con muestras estándares de partículas del mismo polímero que presentan dimensiones conocidas.

El método de referencia para determinar el tamaño medio de partícula es preferentemente la espectroscopía acústica, más preferentemente la espectroscopía ultrasónica.

55 En el caso de que el parámetro de control sea el porcentaje de conversión de un monómero de referencia presente en la mezcla de polimerización (en el caso de EPS, el monómero estireno), dicho parámetro puede determinarse, por ejemplo, mediante el análisis del índice de refracción o el análisis termogravimétrico de la mezcla de polimerización según técnicas conocidas.

60 La determinación del parámetro de control con el método de referencia puede llevarse a cabo, por ejemplo, extrayendo una alícuota de la muestra de lote de la que se ha adquirido el espectro de NIR y se somete a una medición fuera de línea del parámetro de control. La determinación del parámetro de control con el método de referencia también puede llevarse a cabo mediante métodos de medición en línea y dentro de línea.

65 Tal como ya se ha especificado, los espectros de NIR utilizados para la calibración se adquieren en cada muestra de lote en diferentes grados de progreso de la reacción de polimerización. El grado de progreso, en lo sucesivo en la presente memoria también indicado como "tiempo de reacción", es el periodo de tiempo que ha transcurrido entre el

inicio de la polimerización (tiempo “cero”) y un momento dado durante la reacción (por ejemplo, el momento de adquisición de un espectro de NIR).

5 En el caso de la síntesis de EPS indicada anteriormente, el inicio de la polimerización está generalmente asociado a alcanzar la temperatura más baja a la que uno de los iniciadores de radicales presente en la mezcla de polimerización se encuentra activo.

10 Los tiempos de reacción en los que los espectros de NIR de una primera muestra de lote se adquieren pueden ser iguales que los de un segundo o posterior muestra de lote, o diferentes.

15 En el caso de la síntesis de EPS, en una realización preferente, los espectros de NIR y la determinación del parámetro de control (p.ej., tamaño medio de partícula) con el método de referencia se llevan a cabo, para todas las muestras de lote, a la temperatura a la que el primer iniciador de radicales está activo (p.ej., 90°C) y en porcentajes de conversión diferentes del monómero de estireno (por ejemplo: conversión de 10%, 30%, 50% y 65%).

20 Según la presente invención, durante la preparación de la curva de calibración, resulta generalmente preferente adquirir los espectros de NIR y determinar los valores de referencia correspondientes del parámetro de control de interés en una serie de muestras de lote, en el que la polimerización se lleva a cabo bajo condiciones suficientes para que el valor de dicho parámetro sea sustancialmente independiente del grado de conversión del monómero de referencia.

25 En particular, en el caso de la monitorización del tamaño medio de partícula de EPS, la reacción de polimerización se lleva a cabo preferentemente en cada una de las muestras de lote bajo condiciones en las que, con el mismo grado de conversión del monómero, cada una de las muestras de lote contiene partículas de EPS de diferentes dimensiones.

30 Para la síntesis en suspensión de EPS, se ha observado que el tamaño de partícula depende principalmente del grado de agitación de la mezcla de polimerización y de la cantidad de agente de suspensión, mientras que el porcentaje de conversión del monómero de estireno depende principalmente del perfil de temperaturas adoptado para la reacción y de la cantidad de iniciador de radicales.

35 En el caso de EPS, la condición anterior de independencia del tamaño de partida respecto del grado de conversión puede, por lo tanto, obtenerse mediante agitación de las muestras de lote con una intensidad diferente y/o utilizando diferentes concentraciones de agentes de suspensión y/o de agentes antiapelmazantes.

40 Los espectros de NIR, tanto para obtener la curva de calibración (espectros de calibración) como para determinar el parámetro de control en la aplicación del método según la presente invención (espectros de medición), se adquieren preferentemente dentro del intervalo de números de onda de 4.000 a 15.000 cm^{-1} , preferentemente en el intervalo de 6.000 a 10.000 cm^{-1} .

45 La calibración de NIR y los espectros de medición se adquieren en línea, utilizando una sonda de reflexión de NIR del tipo conocido de la técnica, por ejemplo tal como se ha indicado en referencia a las figuras 1 y 2 adjuntas. Con este fin, la sonda puede conectarse, por ejemplo, con una transformada de Fourier o con un espectrofotómetro de matriz de diodos.

50 La radiación lumínica reflejada a partir de la muestra analizada y recogida por el sistema de detección puede procesarse ventajosamente, según las técnicas conocidas por el experto en la materia, en forma de espectro de absorción (A) en relación al número de onda (cm^{-1}) de la radiación incidente. La absorción (A) se calcula partiendo del valor de reflectancia (R) medido basándose en la reacción $A=\log(1/R)$.

55 Una vez adquiridos, los espectros de calibración y medición pueden preprocesarse con métodos conocidos de la técnica a fin de corregir cualesquiera posibles distorsiones espectrales debidas a, por ejemplo, desplazamientos de la línea base.

Los espectros de calibración y valores de referencia de los tamaños de partícula de EPS (determinados con el método de medición de referencia) se analizan con métodos matemáticos-estadísticos de regresión lineal univariante y/o multivariante a fin de determinar una correlación matemática (curva de calibración entre las características espectroscópicas de los espectros de NIR y los valores de las dimensiones medias de las partículas de polímero.

60 El método de regresión lineal multivariante se selecciona preferentemente de: método de múltiples cuadrados mínimos, método de cuadrados mínimos parciales, métodos de los componentes principales y combinaciones de los mismos.

La curva de calibración que resulta de la aplicación de los métodos de regresión multivariante anteriormente indicados puede representarse, por ejemplo, mediante la ecuación:

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

en la que P es el valor del parámetro de control,

$K_0, 1, 2, \dots, n$ son los coeficientes de regresión lineal y

$L(\lambda_1), L(\lambda_2), \dots, L(\lambda_n)$ son los valores de absorbancia (L) en la longitud de onda λ_n , u otro valor derivable a partir de la absorbancia.

La curva de calibración obtenida a partir del análisis de regresión multivariante seguidamente se somete a validación utilizando una serie de muestras de lote de control preparadas análogamente a las muestras de lote utilizadas para la curva de calibración y sometidas a polimerización según el mismo perfil de temperaturas adoptado para las mismas.

Una vez validada, la curva de calibración puede utilizarse para el cálculo del valor del parámetro de control (p.ej., el tamaño medio de las partículas de polímero), mediante la aplicación a la misma de un espectro de NIR adquirido en línea en una mezcla de polimerización en la que debe monitorizarse la evolución de dicho parámetro durante la reacción.

En otra realización preferente, el método de la presente invención puede utilizarse para monitorizar el grado de conversión de un monómero de referencia durante una reacción de polimerización en fase heterogénea.

Con este fin, se construye la curva de calibración mediante la correlación de los valores de porcentaje de conversión del monómero de referencia, medidos con un método de referencia, con los espectros de NIR correspondiente adquiridos en línea en las mismas muestras de lote.

La preparación de las muestras de lote, la adquisición de los espectros y las mediciones de referencia correspondientes del parámetro de control y el tratamiento matemático-estadístico de los datos recogidos para obtener la curva de calibración son los mismos que los indicados anteriormente para la monitorización del tamaño de partícula.

En el caso de la síntesis de EPS, la monitorización del grado de conversión de un monómero de referencia (es decir, monómero de estireno) resulta particularmente importante para determinar tanto que se ha alcanzado el punto de "separación cero" como también la completitud de la reacción y, en consecuencia, el momento para proceder con la recuperación de los productos de reacción.

A este respecto, debe indicarse que, en algunos casos, puede resultar difícil o incluso imposible medir valores de referencia de un parámetro de control bajo las mismas condiciones de adquisición de los espectros de NIR. En el caso de la síntesis de EPS, por ejemplo, también pueden llevarse a cabo mediciones de reflectancia de NIR en el caso de que la mezcla de reacción se encuentre a una temperatura de aproximadamente 200°C, mientras que los valores de referencia del grado de conversión no pueden obtenerse a la misma temperatura, ya que las muestras de la mezcla de polimerización no pueden recogerse del reactor a temperaturas generalmente superiores a aproximadamente 90°C.

En estos casos, una curva de calibración que prediga adecuadamente los valores del parámetro de control sólo puede obtenerse a una temperatura baja, es decir, dentro del intervalo de temperaturas en el que se adquirieron los espectros de calibración de NIR y en el que las muestras que deben someterse a análisis con el método de medición de referencia podían recogerse, mientras que a temperaturas más elevadas que el límite máximo de dicho intervalo, el valor del parámetro de control predicho puede apartarse (en términos absolutos) incluso significativamente del valor real.

Sin embargo, el método, objetivo de la presente invención, en cualquier caso, permite ventajosamente identificar el máximo punto de conversión del monómero de referencia con una buena aproximación. Cuando la reacción de polimerización alcanza el punto de máxima conversión, de hecho, puede observarse que el valor predicho del porcentaje de conversión mediante la aplicación de la curva de calibración, aunque se ha apartado significativamente del valor real (generalmente mayor que un valor de conversión de 100%), alcanza en cualquier caso un valor máximo que se mantiene constante con el tiempo. Por lo tanto, alcanzar dicho valor máximo es un índice de que se ha alcanzado el grado máximo de conversión de la reacción.

El ejemplo de realización siguiente se proporciona a título de ilustración adicional de la invención.

EJEMPLO 1

En el caso de una reacción de síntesis de EPS en suspensión acuosa, se prepararon 13 muestras de lote para construir una curva de calibración.

Cada muestra de lote sometida a polimerización contenía:

- agua y un monómero de estireno en una proporción en peso igual a 1:1 (3,5 kg cada uno),

- peróxido de benzoilo (principio activo iniciador de peróxido a 85-95°C), 0,4% con respecto al peso total de la mezcla de polimerización,
 - terc-butilperbenzoato (principio activo iniciador de peróxido a 110-120°C), 0,2% con respecto al peso total de la mezcla de polimerización,
 - 5 – trifosfato cálcico (agente de suspensión), 0,02% con respecto al peso total de la mezcla de polimerización,
 - dodecilbencenosulfonato de Na (agente antiapelmazante): 20 ppm con respecto al peso total de la mezcla de polimerización,
 - pentano (agente de expansión), 8,5% en peso con respecto al peso total de la mezcla de polimerización.
- 10 Para todas las muestras de lote, se llevó a cabo la reacción de polimerización a 90°C durante 3,5 horas y después se continuó a 115°C (tasa de elevación de temperatura: 0,5°C/min) durante 4,5 horas. Cada reacción de polimerización se llevó a cabo en un autoclave con una capacidad de 8 litros, dotado de un sistema de agitación y un sistema de calentamiento y enfriamiento de la reacción de polimerización.
- 15 Al final de la reacción, se enfrió la mezcla de reacción y se separaron las perlas de EPS, se lavaron con agua y se secaron.
- Durante la reacción, las muestras de lote se mantuvieron bajo agitación mediante un agitador de hélice, cuya velocidad se fijó en un valor comprendido entre 180 y 220 rev./minuto (rpm).
- 20 La concentración de trifosfato cálcico de cada muestra de lote se seleccionó dentro del intervalo de 0,01% a 1% con respecto al peso de la mezcla de polimerización.
- Cada una de las 13 muestras de lote se caracterizó mediante una combinación diferente de velocidad de agitación y valores de trifosfato cálcico, de manera que se consiguió, con el mismo grado de conversión, un valor diferente de tamaño medio de las perlas. De esta manera, se evitó sustancialmente que las dimensiones de las perlas dependiesen del grado de progreso de la reacción.
- 25 Cada una de las 13 muestras de lote se caracterizó mediante una combinación diferente de velocidad de agitación y valores de trifosfato cálcico, de manera que se consiguió, con el mismo grado de conversión, un valor diferente de tamaño medio de las perlas. De esta manera, se evitó sustancialmente que las dimensiones de las perlas dependiesen del grado de progreso de la reacción.
- 30 Se adquirieron 5 o 6 espectros de NIR para cada muestra de lote a una temperatura de 90°C para un total de 60 espectros. Los espectros se adquirieron en correspondencia con los porcentajes de conversión siguientes de monómero de estireno: 10%, 30%, 50% y 65%.
- Los espectros se adquirieron mediante una sonda de espectros de reflexión de NIR (modelo GLADIUS de la compañía Hellma), poniendo la ventana de muestreo en contacto con la mezcla de polimerización. La sonda se introdujo transversalmente con respecto a una pared del autoclave, de manera que una superficie interna de la ventana de muestreo estuviese sustancialmente alineada con la superficie interna de la pared del autoclave.
- 35 Se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier de NIR (BRUKER MATRIX F) para la adquisición de los espectros. El procesamiento de los espectros para la calibración tuvo en consideración el intervalo de frecuencias de 9.400 a 6.000 cm^{-1} .
- 40 Se determinó el valor correspondiente de tamaño de partícula de las muestras de lote sometidas a las mediciones de espectros de NIR, utilizando, a modo de método de referencia, una comparación visual de una muestra recogida de cada una de dichas muestras de lote con una serie de 10 muestras de referencia de perlas de EPS con dimensiones conocidas comprendidas entre 0,1 mm y 1,7 mm.
- 45 Se obtuvo la curva de calibración mediante la aplicación de un método de regresión lineal multivariante basado en el método de cuadrados mínimos parciales, identificando 8 componentes principales. La curva de calibración se validó mediante validación cruzada, obteniendo un error cuadrático medio igual a 0,05 mm.
- 50 La figura 3 muestra el gráfico de correlación entre el valor de referencia (abscisas) y el valor calculado mediante la curva de calibración (ordenadas).
- 55 La figura 4 muestra un gráfico de predicción del valor del tamaño medio de partícula (en mm) respecto al tiempo de reacción obtenido mediante aplicación de la curva de calibración, en la que, los círculos negros (●) indican el valor estimado del parámetro; los valores blancos (○) indican el valor determinado con el método de referencia.
- Los resultados muestran que el método según la presente invención es sensible a una variación en el tamaño medio de las partículas y, por lo tanto, que resulta adecuado para monitorizar eficaz y fiablemente su crecimiento durante la reacción de polimerización.
- 60 Además, los ciclos de polimerización de las muestras de lote se realizaron en el mismo autoclave sin necesidad de ninguna intervención de lavado o mantenimiento de la sonda.
- 65 Tras la validación de la calibración, se utilizó el método para monitorizar continuamente el crecimiento de las perlas

de EPS durante la polimerización. La figura 5 muestra algunos de los espectros de NIR medidos dentro de la línea durante la reacción de polimerización, en la que la elevación de la línea base espectral ligada a un incremento de las dimensiones medias de las perlas de EPS, pasando de aproximadamente 300 micrómetros (espectro A, parte inferior) a aproximadamente 1,2 mm (espectro B, parte superior), puede observarse con claridad.

5

REIVINDICACIONES

1. Método para monitorizar un parámetro de control de una mezcla de reacción de polimerización en fase heterogénea que comprende las etapas de:
- 5
- (a) adquirir por lo menos un espectro de reflectancia de espectroscopía de infrarrojo cercano, NIR, de dicha mezcla,
- (b) calcular un valor de dicho parámetro de control mediante una curva de calibración que correlaciona el espectro de reflectancia de NIR con los valores de dicho parámetro de control medido con un método de medición de referencia,
- 10
- caracterizado porque dicho parámetro de control es el tamaño medio de las partículas de polímero que se forman durante dicha reacción de polimerización y en el que dicho tamaño medio de partícula se encuentra comprendido en el intervalo de 100 μm a 3 mm.
- 15
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha reacción de polimerización es una reacción de polimerización de uno o más monómeros seleccionados de α -olefinas con la fórmula general $R_1R_2C=CH_2$, en el que:
- 20
- R_1 es hidrógeno o metilo,
- R_2 es un grupo seleccionado de: alquilo C_1-C_{10} , arilo C_1-C_6 posiblemente sustituido con uno o más grupos seleccionados de halógeno, alquilo C_1-C_4 y alcoxilo C_1-C_4 .
3. Método según la reivindicación 2, en el que dicha reacción de polimerización es una reacción de síntesis de poliestireno en suspensión acuosa.
- 25
4. Método según la reivindicación 1, en el que dicho tamaño medio de partícula se encuentra comprendido en el intervalo de 300 μm a 1,5 mm.
- 30
5. Método según la reivindicación 1, en el que dicho método de medición de referencia se selecciona de: espectroscopía acústica, espectrofotometría, análisis de imágenes y comparación visual de dichas partículas de polímero con muestras estándares de partículas del mismo polímero con dimensiones conocidas.
- 35
6. Método de monitorización de un parámetro de control de una mezcla de reacción de polimerización en fase heterogénea, que comprende:
- (a) adquirir por lo menos un espectro de infrarrojo cercano, NIR, espectro de reflectancia de dicha mezcla,
- (b) calcular un valor de dicho parámetro de control mediante una curva de calibración que correlaciona el espectro de reflectancia de NIR con los valores de dicho parámetro de control medido con un método de medición de referencia,
- 40
- caracterizado porque dicho parámetro de control es el grado de conversión de por lo menos un monómero de la mezcla de polimerización y en el que dicho método de medición de referencia se selecciona de análisis de índice de refracción o análisis termogravimétrico.
- 45
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha curva de calibración se obtiene mediante correlación, mediante un método de regresión lineal multivariante, una pluralidad de espectros de reflectancia de NIR con una pluralidad correspondiente de valores de dicho parámetro de control, adquiriendo dichos espectros en una serie de mezclas de polimerización de muestra en diferentes grados de progreso de la reacción de polimerización, midiendo dichos valores de dicho parámetro de control en dichas mezclas de polimerización de muestra con un método de medición de referencia.
- 50
8. Método según la reivindicación 7, en el que dicho método de regresión lineal multivariante se selecciona de: método de cuadrados mínimos múltiples, método de cuadrados mínimos parciales, método de componentes principales y combinaciones de los mismos.
- 55
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos espectros de reflectancia de NIR se adquieren dentro del intervalo de números de onda de 4.000 a 15.000 cm^{-1} , preferentemente dentro del intervalo de 6.000 a 10.000 cm^{-1} .
- 60
10. Método para el control de una reacción de polimerización en fase heterogénea que comprende la etapa de monitorizar por lo menos un parámetro de control de dicha reacción según la reivindicación 1 o 6.
- 65
11. Aparato para implementar el método según la reivindicación 1 o 6, que comprende por lo menos un reactor de polimerización 9 dotado de un sistema de adquisición de espectros de reflectancia de espectroscopía de infrarrojos cercano, NIR, que comprende:

- 5 - por lo menos una sonda 1 para irradiar una radiación lumínica sobre una mezcla de reacción de polimerización 8 contenida en dicho reactor 9 y sustancialmente recogiendo sólo la radiación reflejada por dicha mezcla 8 en respuesta a dicha irradiación,
 - por lo menos un sistema de detección 5 acoplado ópticamente con dicha sonda 1 para detectar dicha radiación reflejada.
- 10 12. Aparato según la reivindicación 11, en el que dicha sonda 1 comprende por lo menos un cabezal de medición 6 y por lo menos una ventana de muestreo 7, incluyendo dicha sonda 1 en una pared 11 de dicho reactor 9, estando sustancialmente alineada la superficie interna de dicha ventana de muestreo 7 con la superficie interna de dicha pared 11.

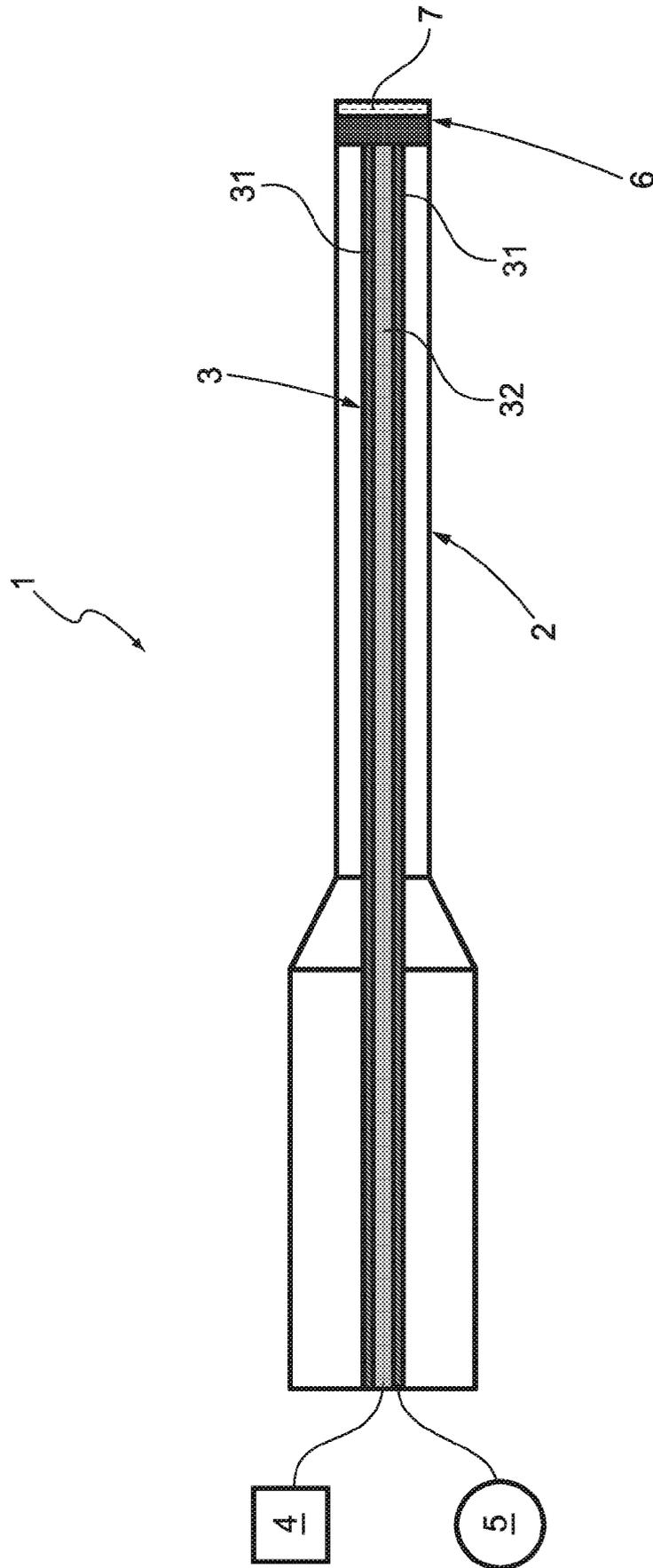


Fig. 1

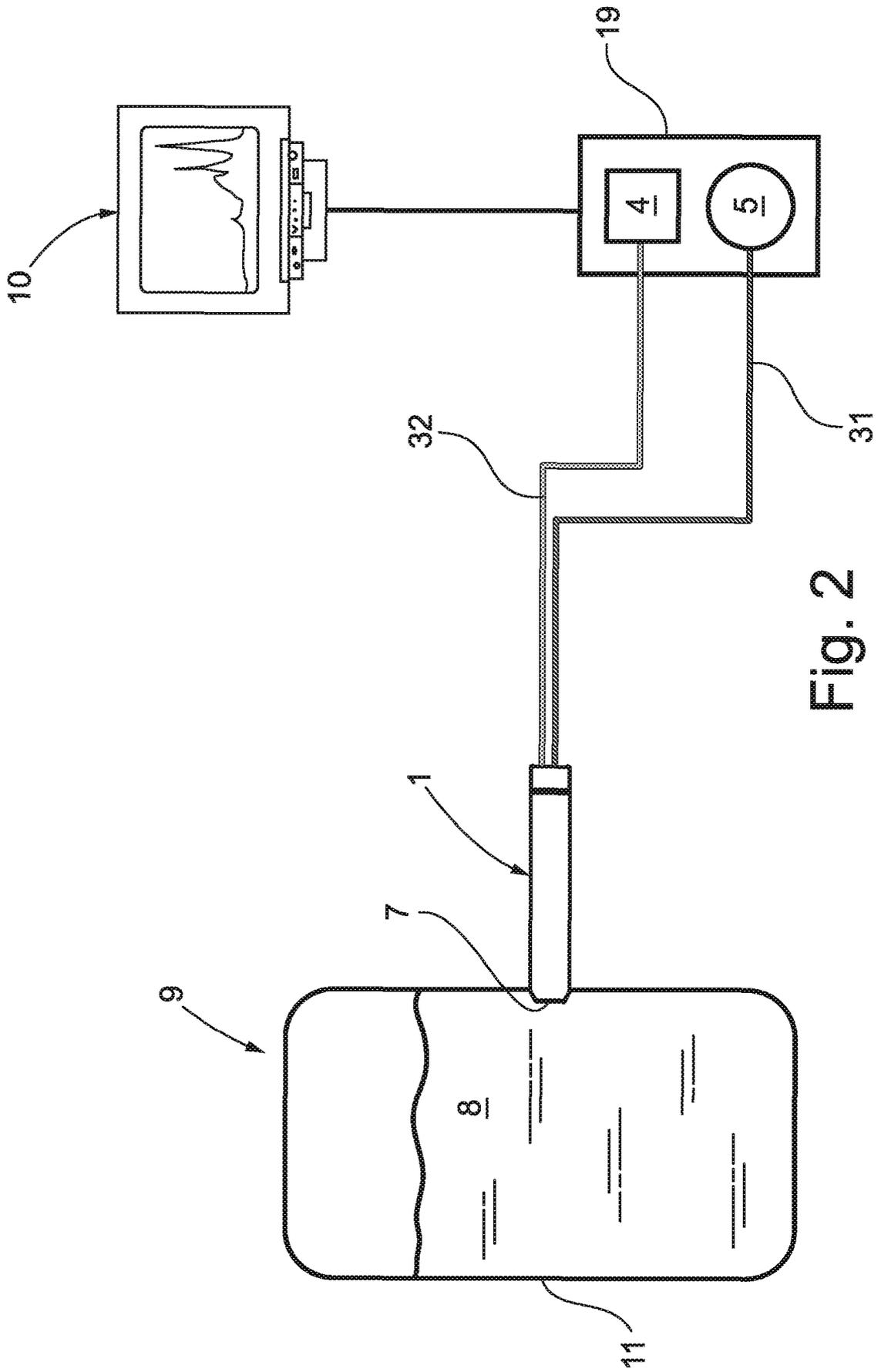


Fig. 2

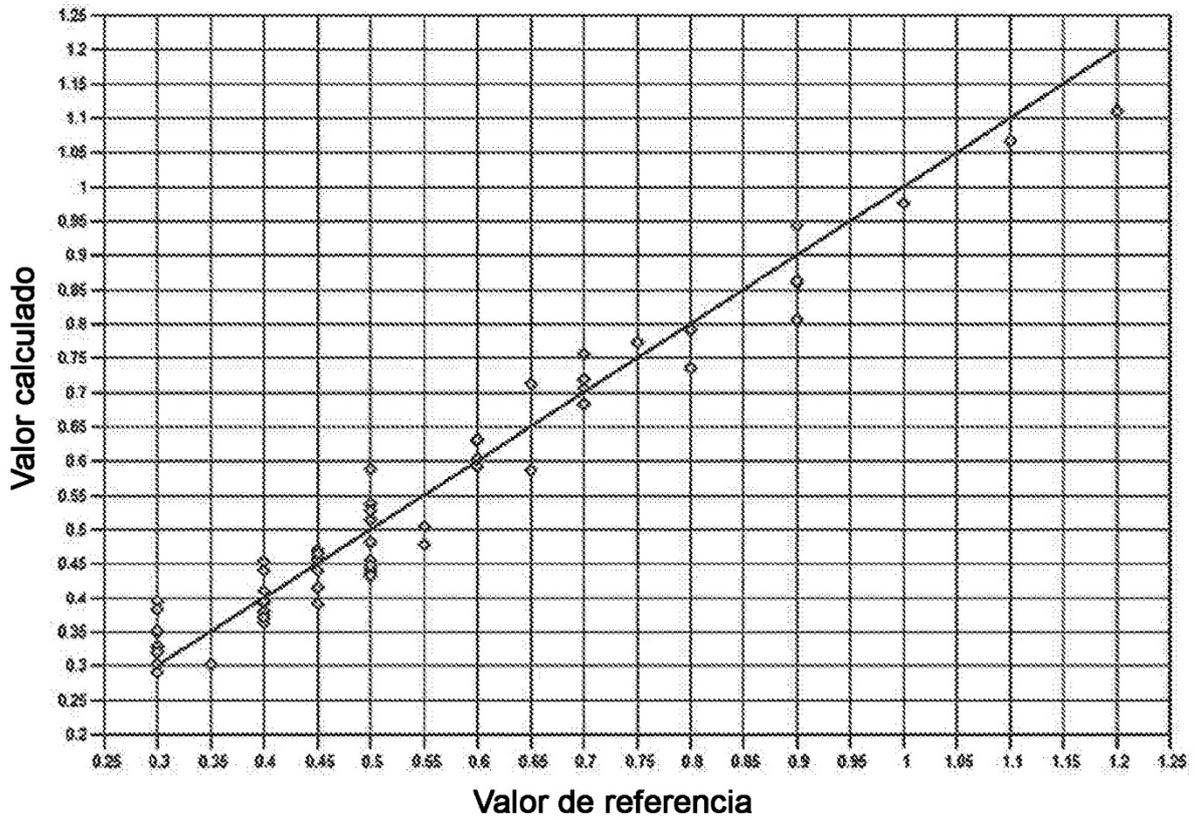


Fig. 3

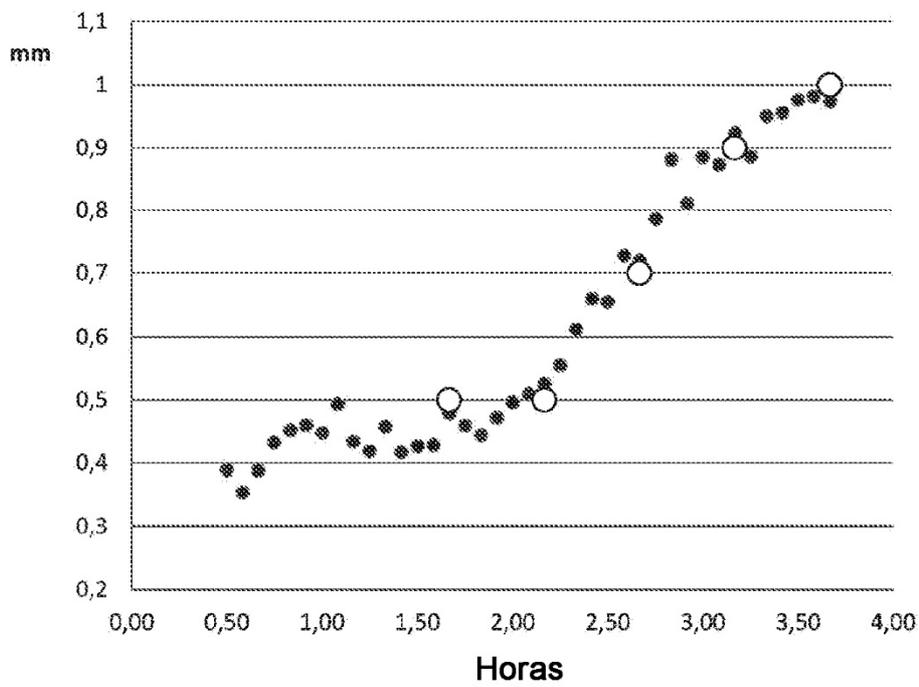


Fig. 4

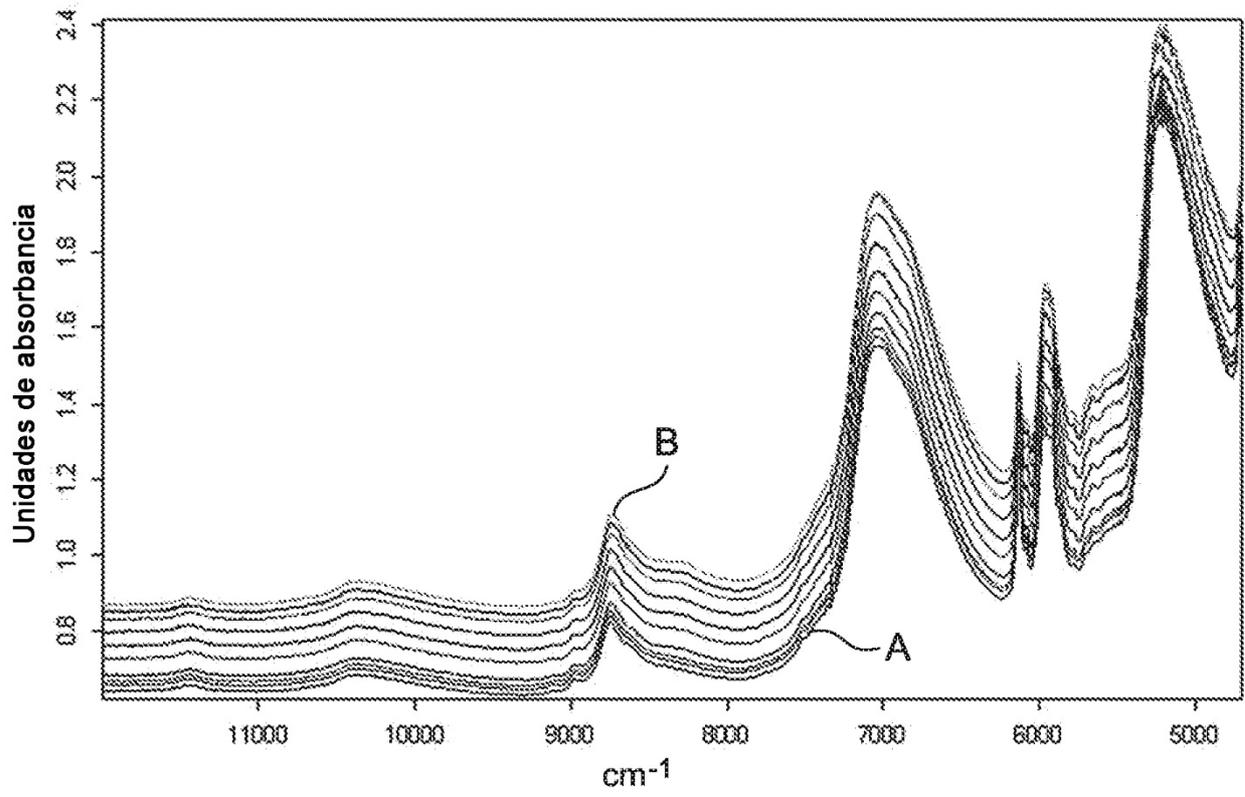


Fig. 5