

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 490**

51 Int. Cl.:

C08F 6/08 (2006.01)

C08C 2/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 6/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2013 PCT/JP2013/062099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO2013161890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2013 E 13782285 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2842973**

54 Título: **Método para la producción de un polímero**

30 Prioridad:

26.04.2012 JP 2012101314
26.04.2012 JP 2012101315

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.05.2017

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105 Kandajinbo-cho
Chiyoda-ku, Tokyo , JP

72 Inventor/es:

SHIMIZU, DAISUKE y
SHIBUYA, KENTA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 490 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 para la producción de un polímero

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un polímero.

5 Técnica anterior

En los últimos años, ha habido mucha utilización en el amplio campo de los elastómeros termoplásticos, que son materiales blandos que tienen la elasticidad del caucho, que no requieren procedimientos de vulcanización y que permiten el procesamiento por moldeo y el reciclado, como las resinas termoplásticas.

10 Por ejemplo, los polímeros de un monómero de dieno conjugado, tales como el 1,3-butadieno e isopreno, o los copolímeros de un monómero de dieno conjugado con un monómero aromático de vinilo tales como estireno copolimerizable con el monómero de dieno conjugado son muy importantes como modificadores para las resinas transparentes resistentes a los impactos o las poliolefinas y resinas de poliestireno.

15 Los polímeros hidrogenados obtenidos mediante el agregado de hidrógeno a los grupos olefínicos de enlaces dobles contenidos en los polímeros diénicos conjugados tienen la característica de tener un excelente desempeño ante las inclemencias climáticas. Los polímeros hidrogenados son los que más presentan esta característica y se usan para partes de automotores, partes de electrodomésticos, recubrimientos para alambres eléctricos, partes médicas, artículos varios, calzado y similares.

20 El polímero diénico conjugado, por lo general, se produce mediante polimerización aniónica viva, usando alquil-litio o similares como iniciador. Además, en caso de proveer un polímero hidrogenado, después de la polimerización, se lleva a cabo una reacción de hidrogenación en los grupos olefínicos de enlaces dobles usando un metal del grupo VIII o IV de la tabla periódica como un catalizador.

25 Se han explicado diversos métodos para hidrogenar un polímero que tiene enlaces olefínicos dobles y, por ejemplo, se conoce un método de hidrogenación que utiliza un catalizador de una combinación de un compuesto de un metal del grupo VIII de la tabla periódica, en particular níquel o cobalto, con un agente reductor adecuado, tales como un compuesto de alquilaluminio. Además, se conoce un método para hidrogenar enlaces dobles insaturados de polímeros diénicos conjugados, que emplean un catalizador de una combinación de un compuesto de titanio, que es un metal del grupo IV de la tabla periódica, por ejemplo, un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio, con un agente reductor adecuado, tales como un compuesto de alquilaluminio.

30 Tal como se ha descrito anteriormente, los elastómeros termoplásticos, en particular los polímeros diénicos conjugados y los polímeros hidrogenados de los mismos, según se ha descrito con anterioridad, contienen residuos metálicos originados a partir de un iniciador de la polimerización y un catalizador de hidrogenación. Como los residuos metálicos en una solución polimérica conducen a menoscabos en diversas cualidades, lo cual incluye aspereza y rugosidad de las superficies, coloración y turbidez de los productos, los residuos metálicos deben eliminarse de una manera eficiente en el proceso de producción.

35 Entonces, se proponen algunos métodos de eliminar los residuos metálicos que permanecen en una solución polimérica. Por ejemplo, la patente 1 de la bibliografía describe un método de eliminar un residuo de litio en una solución polimérica, mezclando vigorosamente la solución polimérica y agua, mediante el uso de una máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes.

40 La patente 2 de la bibliografía describe un método para eliminar el residuo de un metal del grupo VIII de la tabla periódica incluido el níquel, mediante el uso de un agente oxidante y un ácido dicarboxílico. Por otra parte, la patente 3 de la bibliografía describe un método de adsorción en una sal de silicato. Además de lo anterior, la eliminación de litio y de metales del grupo VIII de la tabla periódica se ha descrito hasta la fecha en muchos documentos bibliográficos anteriores.

45 Por otra parte, casi no se ha reportado hasta el momento método alguno para eliminar un residuo de titanio. Por ejemplo, en la patente 4 de la bibliografía, se describe una tecnología para eliminar residuos de titanio y litio mediante el uso de un ácido inorgánico, un alcohol y agua. La patente 5 de la bibliografía apenas alude a eliminar los residuos de titanio y litio mediante el uso de un ácido orgánico, un alcohol y agua.

Lista de documentos

Bibliografía de patentes

50 Patente 1 de la bibliografía: patente japonesa en trámite n.º 6-136034.

Patente 2 de la bibliografía: patente de los EE. UU. n.º 4.595.749.

Patente 3 de la bibliografía: patente de los EE. UU. n.º 5.104.972.

Patente 4 de la bibliografía: patente japonesa en trámite n.º 2002-167406.

Patente 5 de la bibliografía: patente japonesa en trámite n.º 2009-91574.

5 El documento de patente japonesa con el número JP 202-356509 A describe un método para eliminar el metal catalizador de una solución de polímero hidrogenado, usando una solución acuosa que contiene un ácido fuerte y un ácido carboxílico orgánico.

Los documentos de patente con los números US 5.767.207, EP 0781784 A1 y US 3.780.138 describen la eliminación de contaminantes catalizadores tales como Ni o Li, mediante el uso de soluciones acuosas de ácido cítrico o succínico.

10 **Compendio de la invención**

Problema técnico

15 Cada especie de residuo de metal en un producto, tales como el litio, titanio y níquel, provoca efectos negativos, lo cual incluye el tono del color y la turbidez del producto, así como también, oclusiones en los filtros. Por tanto, los residuos metálicos deben eliminarse de una manera eficiente de una solución polimérica. No obstante, según se ha descrito con anterioridad, en las tecnologías convencionales casi no se han reportado técnicas para eliminar las múltiples especies de residuos metálicos de manera eficiente de una solución polimérica que comprenda titanio, en particular, sobre un método de eliminación que muestre un efecto importante sobre el titanio y el litio. Pese a que las patentes 4 y 5 de la bibliografía describen tecnologías para eliminar el titanio y el litio, hacen falta grandes cantidades de alcohol y agua para eliminar el metal, lo cual presenta un problema de magnitud con el tratamiento de los líquidos residuales en las producciones industriales.

20 Aun cuando el alcohol y el agua se reutilizarán, hace falta una planta de refinado a gran escala. Además, en el proceso de eliminación de los metales, también surge un problema con la productividad, lo cual incluye el requisito de un largo periodo de separación de la solución polimérica y el alcohol.

25 La presente invención se ha logrado considerando el problema en las tecnologías convencionales antes citadas, y tiene el objeto de ofrecer un método para producir un polímero, que pueda eliminar de manera eficiente los residuos de los metales que comprenden al menos litio y/o titanio de una solución polimérica que comprende el litio y/o titanio, al menos uno de ellos, para obtener de esa manera, una solución polimérica refinada que tiene poco residuo de metal.

Solución al problema

30 Como resultado de estudios exhaustivos para solucionar los problemas antes mencionados, los presentes inventores han descubierto que al mezclar un compuesto ácido que tiene una estructura química específica y agua en una solución polimérica que comprende litio y/o titanio, al menos uno de ellos, es posible eliminar los residuos metálicos presentes en la solución polimérica de manera eficiente en un breve periodo; y este hallazgo condujo a la realización de la presente invención.

35 Es decir, la presente invención es tal como se explica a continuación.

1. Un método para producir un polímero, que comprende:

la etapa 1 de preparar una solución polimérica que comprende al menos litio o al menos litio y titanio;

40 la etapa 2 de adicionar y mezclar agua en un volumen que es 0,1 a 20 veces el volumen de la solución polimérica y un compuesto ácido seleccionado entre los compuestos representados por la siguiente fórmula (1) a la solución polimérica, para obtener de este modo un líquido mezclado y

la etapa 3 de eliminar la fase de agua del líquido mezclado, para obtener de esta manera una solución polimérica refinada:

Fórmula 1



en la que R_1 , R_2 y R_3 , cada uno de ellos de manera independiente, son un sustituyente constituido por elementos seleccionados entre C, H, O y N, y

- 5 donde el compuesto ácido comprende 4 átomos de oxígeno o más en la molécula,
- donde en la etapa (2), la mezcla se lleva a cabo mediante el uso de una máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes, y durante el funcionamiento de la máquina de dispersión rotativa, el valor P/V es 3×10^4 (kW/m³) o más.
- 10 2. El método para producir el polímero según el punto 1 antes descrito, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad de grupos hidroxilo (con la condición de que se excluya -OH del grupo carboxilo) de 0 o 1.
3. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 o 2 antes descritos, en el que la solución polimérica comprende, asimismo, aluminio.
4. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 3 antes descritos, en el que el compuesto ácido tiene un número total de átomos de oxígeno de 5 o más.
- 15 5. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 4 antes descritos, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad total de átomos de oxígeno de 7 o más.
6. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 5 antes descritos, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad total de átomos de carbono de 20 o menos.
- 20 7. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 6 antes descritos, en el que el compuesto ácido es un ácido carboxílico polivalente.
8. El método para producir el polímero según uno de los ítems 1 a 7 antes descritos, en el que el compuesto comprende 3 o más grupos carboxilo.
9. El método para producir el polímero según uno de los ítems 1 a 8 antes descritos, en el que en la etapa 2, se adiciona y mezcla, además, un agente oxidante.
- 25 10. El método para producir el polímero según el ítem 9 antes descrito, en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
11. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 10 antes descritos, en el que R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula (1) son un sustituyente constituido por un elemento seleccionado entre C, H y O.
- 30 12. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 11 antes descritos, en el que en la etapa 3, la fase de agua comprende litio y/o titanio.
13. El método para producir el polímero según uno cualquiera de los ítems 1 a 12 antes descritos, en el que en la etapa 2, el líquido mezclado tiene una concentración de alcohol de 500 ppm o menos.

Efectos ventajosos de la invención

- 35 La presente invención puede proporcionar un método para producir un polímero, método que elimina de manera eficiente un residuo de litio y/o titanio que queda en una solución polimérica, mezclando la solución polimérica, un compuesto ácido que tiene una estructura específica y agua, para poder ofrecer de esa manera una solución polimérica refinada que tenga poco residuo de metal.

Descripción de las realizaciones

- 40 En adelante, se describirá de un modo detallado una realización para llevar a la práctica a la presente invención (en adelante, denominada "la presente realización"). La presente invención no debe limitarse a la siguiente realización, puesto que pueden hacerse diversas variantes y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones.

Método para producir un polímero

Un método para producir un polímero según la presente realización comprende:

la etapa 1 de preparar una solución polimérica, que comprende litio y/o titanio, al menos uno de ellos;

5 la etapa 2 de adicionar y mezclar agua en un volumen que es 0,1 a 20 veces el volumen de la solución polimérica y un compuesto ácido, representado por la siguiente fórmula (1), a la solución polimérica, para obtener de este modo un líquido mezclado y

la etapa 3 de eliminar la fase de agua del líquido mezclado, para obtener de esta manera una solución polimérica refinada:

Fórmula 2 [SIC]



10 en la que R_1 , R_2 y R_3 , cada uno de ellos de manera independiente, son un sustituyente constituido por elementos seleccionados entre C, H, O y N, y R_1 , R_2 y R_3 pueden ser idénticos o diferentes, y en el que el compuesto ácido representado por la fórmula anterior comprende al menos 4 átomos de oxígeno o más en la molécula,

15 en el que en la etapa (2), la mezcla se lleva a cabo mediante el uso de una máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes, y durante el funcionamiento de la máquina de dispersión rotativa, el valor P/V 3×10^4 (kW/m^3) o más

A continuación se describirá cada etapa de manera detallada.

Etapa 1

20 En el método para producir un polímero según la presente realización, la etapa 1 es una etapa que consiste en preparar una solución polimérica que comprende al menos litio o al menos litio y titanio.

Una solución polimérica que comprende litio o litio y titanio

25 Una solución polimérica a refinar en la presente realización comprende al menos litio o al menos litio y titanio, y puede contener, adicionalmente, aluminio. Un método para preparar la solución polimérica no se limita específicamente, aunque incluye, por ejemplo, un método someter a un polímero diénico conjugado polimerizado usando un iniciador de polimerización basado en litio a una reacción de hidrogenación, en presencia de un catalizador constituido por un compuesto de titanio y diversos tipos de agentes reductores, para preparar de esta manera una solución de copolímeros diénicos conjugados e hidrogenados. En la presente realización, como solución polimérica a refinar, puede prepararse una solución de polímero diénico conjugado antes de la reacción de hidrogenación.

30 Un disolvente de la solución polimérica a emplear en la presente realización es, preferiblemente, un disolvente que se pueda separar de la fase de agua cuando se añade agua, y es un disolvente inactivo que no reacciona con ningún producto de reacción en la reacción de polimerización y la reacción de hidrogenación; sus ejemplos específicos incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano y éteres, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano; y el disolvente se selecciona entre estos y se lo puede emplear solo o como una mezcla de los mismos.

35 El polímero diénico conjugado no tiene limitaciones específicas, siempre y cuando sea un polímero diénico conjugado empleado normalmente en el campo de interés, aunque específicamente se emplean un homopolímero de dieno conjugado que tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 1.000.000, un copolímero aleatorio, cónico o de bloques de un monómero de dieno conjugado y un monómero aromático de vinilo, o similares. Los copolímeros obtenidos por hidrogenación de enlaces dobles insaturados de estas unidades de dieno conjugado también se pueden usar.

40 El peso molecular promedio en peso puede determinarse en función del poliestireno, mediante el uso de cromatografía de permeación de gel (GPC, *gel permeation chromatography*).

El monómero de dieno conjugado utilizable no tiene limitaciones especiales, pero específicamente utilizables

resultan los compuestos diénicos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, fenilbutadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno; entre ellos, se usan preferiblemente el 1,3-butadieno e isopreno. El monómero aromático de vinilo copolimerizable con el monómero de dieno conjugado no tiene limitaciones especiales, pero específicamente utilizables resultan los compuestos de vinilarilo, tales como estireno, α -metilestireno, un estireno sustituido con un grupo alcoxi, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, un vinilnaftaleno y un vinilnaftaleno sustituido con un grupo alquilo. Entre estos, se usan preferiblemente el estireno y α -metilestireno.

La relación en masa de un monómero de dieno conjugado a un monómero aromático de vinilo, en caso de que el copolímero se produzca mezclando el monómero de dieno conjugado y el monómero aromático de vinilo, no tiene limitaciones especiales, aunque con preferencia es de 5:95 a 95:5. Si la cantidad de un monómero de dieno conjugado usada es 5 o más en relación en masa, el copolímero es bueno en cuanto a la resistencia al impacto y permite su uso en diversas aplicaciones. En contraposición, si la cantidad de un monómero de dieno conjugado empleada es 95 o menos en relación en masa, la procesabilidad del producto se torna buena. Por tanto, con preferencia, el intervalo anterior se mantiene.

Dicho polímero diénico conjugado puede producirse mediante un método de polimerización, usualmente utilizado en el campo de interés. En la presente realización, por ejemplo, puede llevarse a cabo una polimerización aniónica utilizando un compuesto de organolitio como iniciador. El compuesto de organolitio no tiene limitaciones especiales, pero específicamente utilizables resultan el n-butil-litio, el s-butil-litio y similares. La cantidad usada de dicho iniciador es la cantidad normalmente empleada en el campo de interés, y de manera opcional se la puede regular, dependiendo del peso molecular de un polímero objetivo.

Reacción de hidrogenación

El polímero obtenido se somete luego a una reacción de hidrogenación para poder producir así un polímero hidrogenado diénico conjugado.

El compuesto de titanio usado en la reacción de hidrogenación no tiene limitaciones especiales siempre y cuando sea un compuesto de titanio usado normalmente en el campo de interés, aunque específicamente incluye compuestos de de ciclopentadienil-titanio; estos se pueden usar de manera individual o como una mezcla de los mismos, por ejemplo, entre haluro de ciclopentadienil-titanio, dihaluro de ciclopentadienil(alcoxi)titanio, dihaluro de bis(ciclopentadienil)titanio, compuestos dialquílicos de bis(ciclopentadienil)titanio, compuestos diarílicos de bis(ciclopentadienil)titanio y compuestos de dialcoxi de bis(ciclopentadienil)titanio.

El compuesto de titanio se usa, con preferencia, en 0,01 a 20 mmol y, con mayor preferencia, en 0,05 a 5 mmol, por cada 100 g de un polímero diénico conjugado. Si la cantidad de un compuesto de titanio usado como catalizador es de 0,01 mmol o más, la reacción de hidrogenación avanza de manera eficiente para que la productividad sea excelente. Si la cantidad empleada es de 20 mmol o menos, la cantidad es una cantidad suficiente de catalizador añadido para hacer que la eficiencia sea buena en términos económicos y además, para suprimir el uso de una sustancia química en una cantidad excesiva, para eliminar el catalizador después de la reacción. Por tanto, con preferencia, se mantiene el intervalo anterior.

El agente reductor utilizable junto con el compuesto de titanio no tiene limitaciones especiales siempre y cuando sea un agente reductor normalmente empleado en el campo de interés, aunque específicamente incluye compuestos de alquil-aluminio, compuestos de alquil-magnesio, compuestos de organolitio e hidruros metálicos y estos se pueden usar de manera individual o en combinaciones de dos o más.

La reacción de hidrogenación que emplea el catalizador basado en titanio no tiene limitaciones especiales, aunque se puede llevar a cabo usando específicamente los métodos descritos en la solicitud de patente internacional con el número 00/08069, en los documentos de patente de los EE. UU. con los números 4.501.857, 4.673.714, 4.980.421, 5.753.778, 5.910.566 y 6.020.439 y similares.

La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en un disolvente inactivo. Aquí, un disolvente inactivo se refiere a un disolvente que no reacciona con ningún producto de reacción en la reacción de polimerización y en la reacción de hidrogenación, y no tiene limitaciones especiales, aunque específicamente incluye hidrocarburos alifáticos, tales como n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano y éteres, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano; y el disolvente se selecciona a partir de estos y se lo puede emplear individualmente o como una mezcla de ellos.

La concentración de polímeros en la solución polimérica en la etapa 1 no tiene limitaciones especiales, aunque con preferencia varía de 5 a 50 % en masa y, con mayor preferencia, de 10 a 25 % en masa. Si la concentración de polímeros se ubica en el intervalo anterior, la viscosidad de la solución polimérica se puede regular para que pueda manipularse fácilmente y para que ofrezca una buena productividad, lo cual por tanto, resulta preferible.

Por otra parte, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo, con preferencia, manteniendo la solución polimérica a una temperatura constante, bajo una atmósfera de gas inerte de hidrógeno, helio, argón, nitrógeno o similares, añadiendo después un catalizador de hidrogenación en un estado con agitación o en un estado sin agitación e

inyectando gas hidrógeno a una presión constante. La reacción de hidrogenación se lleva a cabo, con preferencia, a una temperatura variable en el intervalo de 30 a 150 °C y a una presión comprendida en el intervalo de 2 a 30 kg/cm².

5 Si la temperatura de la reacción de hidrogenación está en el intervalo anterior, la reactividad mejora, por lo que se puede obtener un rendimiento suficiente de la reacción, y es posible evitar las reacciones secundarias debidas a la degradación térmica del polímero. Si la presión de la reacción de hidrogenación está en el intervalo anterior, la velocidad de reacción mejora, para acortar así el tiempo de reacción, y también se pueden evitar los gastos de invertir en un reactor, lo cual resulta preferible desde el punto de vista económico.

10 A continuación se describirán la etapa 2 y la etapa 3, que son las etapas de eliminar un residuo de litio y un residuo de titanio remanentes de la solución polimérica, por ejemplo, una solución de polímeros diénicos conjugados en la que se ha completado la reacción de hidrogenación, según se ha descrito con anterioridad.

Etapa 2

15 En el método para producir un polímero según la presente realización, la etapa 2 es la etapa de añadir y mezclar agua y un compuesto ácido representado por la siguiente fórmula (1), a la solución polimérica obtenida en la etapa 1, por ejemplo, una solución de polímeros hidrogenados diénicos conjugados, para obtener de este modo, un líquido mezclado.

Cantidad de agua añadida

20 En la presente invención, el volumen de agua añadida es 0,1 a 20 veces el volumen de la solución polimérica. El volumen añadido, con preferencia, es 0,2 a 10 veces y, con mayor preferencia, 0,5 a 5 veces [el volumen de la solución polimérica]. Si el volumen de agua añadida se ubica en el intervalo anterior, es fácil eliminar un residuo de litio y un residuo de titanio contenidos en la solución polimérica, y así puede reducirse el volumen de agua drenada.

Compuesto ácido

Además, en la presente realización, se añade un compuesto ácido representado por la siguiente fórmula (1) junto con el con agua.

25 Fórmula 3 [SIC]



30 En la fórmula (1) anterior, R₁, R₂ y R₃, cada uno de ellos de manera independiente, son un sustituyente constituido por elementos seleccionados entre C, H, O y N, y preferiblemente, cada uno de ellos de manera independiente es un sustituyente constituido por elementos seleccionados entre C, H y O. Al hacer que R₁, R₂ y R₃ sean estos sustituyentes, es posible reducir la contaminación ambiental debida al drenaje de agua.

Desde el punto de vista del efecto de eliminar un residuo de litio y un residuo de titanio, es preferible que el compuesto ácido representado por la formula (1) tenga 2 o más grupos carboxilo en la molécula, y que comprenda al menos 4 átomos de oxígeno o más.

35 La cantidad de grupos hidroxilo (con la condición de que se excluya el grupo -OH del grupo carboxilo) en el compuesto ácido no tiene limitaciones especiales, pero con preferencia es de 0 o 1. Al hacer que la cantidad de grupos hidroxilos presentes en el compuesto ácido se ubique en el intervalo anterior, la eficiencia de eliminación del residuo de litio y el residuo de titanio aumenta y apenas queda compuesto ácido presente en la solución polimérica, lo que por tanto resulta preferible.

40 La cantidad total de átomos de oxígeno contenidos en el compuesto ácido, con preferencia, es de 4 o más, con mayor preferencia, de 5 o más y, con mayor preferencia todavía, de 7 o más. Al hacer que la cantidad total de átomos de oxígeno se ubique en el intervalo anterior, la eficiencia de eliminación del residuo de litio y del residuo de titanio aumenta, y casi no queda compuesto ácido en la solución polimérica, lo cual resulta preferible.

45 Además, la cantidad total de átomos de carbono contenidos en el compuesto ácido es, con preferencia, de 20 o menos, con mayor preferencia, de 3 a 10 y, con mayor preferencia todavía, de 6 a 8. Al hacer que la cantidad total de átomos de carbono se ubique en el intervalo anterior, la eficiencia de eliminación del residuo de litio y del residuo de titanio aumenta, y casi no queda compuesto ácido en la solución polimérica, lo cual resulta preferible.

En la presente realización, el compuesto ácido no tiene limitaciones especiales, siempre y cuando sea un compuesto ácido representado por la fórmula anterior, aunque desde el punto de vista del efecto de eliminar el residuo de litio y el residuo de titanio, pueden usarse convenientemente los derivados de ácido α -hidroxicarboxílico, los ácidos carboxílicos polivalentes que tienen 2 o más grupos carboxilo y los derivados de ácido carboxílico polivalente; y entre ellos, se prefieren los compuestos ácidos que tienen 3 o más grupos carboxilo en la molécula. Al hacer que el compuesto ácido tenga 3 o más grupos carboxilo, es posible obtener una solución polimérica refinada que tenga poco residuo de metal y que presente un excelente tono de color.

Los ejemplos específicos del compuesto ácido no tienen limitaciones especiales, aunque incluyen ácido malónico, ácido hidroximalónico, ácido succínico, ácido málico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido aconítico, ácido 1,2,3-propan-tri-carboxílico y ácido 1,2,3,4-butan-tetra-carboxílico. Un compuesto ácido que además comprende nitrógeno en la molécula incluye diversos tipos de derivados de aminoácidos y, por ejemplo, se puede usar ácido etilendiamin-tetraacético.

Cantidad del compuesto ácido mezclado

El compuesto ácido se usa en un número molar que es, con preferencia, 0,1 a 50 veces, con mayor preferencia, 0,25 a 20 veces y, con mayor preferencia todavía, 0,5 a 10 veces, con respecto al número molar total de átomos metálicos que incluyen átomos de litio y átomos de titanio contenidos en la solución polimérica. El uso del compuesto ácido en el intervalo anterior puede eliminar de una manera efectiva el residuo de litio y el residuo de titanio, y reducir, además, el remanente del compuesto ácido presente en la solución polimérica.

Método de adición

Un método de añadir el compuesto ácido no tiene limitaciones especiales e incluye, específicamente, un método en el que se mezclan el agua y el compuesto ácido de antemano, para obtener así una solución acuosa, y la solución acuosa se añade a la solución polimérica, y un método en el cual después de mezclar la solución polimérica y el agua, se añade el compuesto ácido. Entre estos métodos, desde el punto de vista de simplificación del proceso, resulta preferible el método de adicionar una solución acuosa de agua y el compuesto ácido a la solución polimérica. En este caso, la concentración y el volumen de la solución acuosa del compuesto ácido no tienen limitaciones especiales, aunque se prefiere que el volumen total de una fase de agua después de que se mezclan la solución polimérica, el agua y la solución acuosa del compuesto ácido se ajuste de modo tal que se ubique en el intervalo de 0,1 a 20 veces el volumen de la solución polimérica.

Método de mezcla

En la etapa 2, el método de mezclar la solución polimérica, agua y el compuesto ácido se lleva a cabo en las siguientes condiciones, mediante el uso de una máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes, tal como se describe en el documento de patente japonesa en trámite n.º 6-136034. El residuo de litio y el residuo de titanio pueden eliminarse así eficazmente de la solución polimérica.

Es decir, durante la operación de la máquina de dispersión rotativa, el valor P/V es, con preferencia, 3×10^4 (kW/m³) o más, con mayor preferencia, 5×10^4 (kW/m³) y, con mayor preferencia todavía, 1×10^5 (kW/m³). Por consiguiente, puede impartirse una fuerza de cizallamiento potente, y los residuos metálicos pueden eliminarse de manera eficaz de la solución polimérica. Aquí, P (kW) es la potencia de la máquina de dispersión rotativa y se puede determinar fácilmente midiendo el consumo de energía eléctrica en el momento de mezclar. V (m³) es el volumen espacial de la sección de mezcla en la máquina de dispersión rotativa y es el volumen espacial de la sección donde se imparte la fuerza de cizallamiento a una solución. La velocidad periférica ($2\pi r \cdot n$) es, con preferencia, de 5 (m/s) o más, con mayor preferencia, de 7 (m/s) y, con mayor preferencia todavía, de 10 (m/s). Aquí, r (m) es el radio del diente más externo del rotor en la máquina de dispersión rotativa; y n (s⁻¹) es la frecuencia de rotación del rotor en la máquina de dispersión rotativa. Al realizar la mezcla de la solución polimérica y agua mediante la máquina de dispersión rotativa en las condiciones anteriores, los residuos metálicos originados en el catalizador contenido en la solución polimérica pueden eliminarse fácilmente en un tiempo de residencia promedio breve, variable entre 0,01 y 10 (s).

Agente oxidante

En la presente realización, en la etapa 2, es posible añadir además un agente oxidante a la solución polimérica. La adición del agente oxidante puede promover la disolución del residuo de litio y del residuo de titanio en la fase de agua. El agente oxidante no tiene limitaciones especiales, aunque incluye peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos y ozono. El método de usar peróxido de hidrógeno no tiene limitaciones especiales, pero aun la adición de una pequeña cantidad de solución acuosa, de un 30 % aproximadamente, surte el efecto. El uso de peróxido de hidrógeno puede eliminar los residuos metálicos en un período breve y de manera eficiente.

Los peróxidos orgánicos no tienen limitaciones especiales siempre y cuando sean los peróxidos orgánicos habitualmente empleados en el campo de interés, aunque específicamente incluyen peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(tert-butilperoxi)hexin-3,1,3-bis(terc-butilperoxi)isopropil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, terc-

butilperoxibenzoato, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroilo y peróxido de terc-butilcumilo. El método de usar ozono no tiene limitaciones especiales, pero puede implicar el uso de un aparato generador de ozono habitual, que incluye, por ejemplo, un aparato de descarga silencioso.

5 La cantidad empleada en moles de estos agentes oxidantes, con preferencia, es de 0,1 a 100 veces, con mayor preferencia, de 0,5 a 75 veces y, con mayor preferencia todavía, de 1,0 a 50 veces, con respecto al número molar total de átomos de metal, tales como átomos de litio y átomos de titanio que quedan en la solución polimérica. Al lograr que la cantidad del agente oxidante añadido se ubique en el intervalo anterior, la eficiencia de eliminación del residuo de litio y del residuo de titanio puede mejorarse y puede eliminarse aún más el resto de agente oxidante presente en la solución polimérica.

10 En la etapa 2, se prefiere no adicionar alcohol a la solución polimérica. Específicamente, la concentración de alcohol en el líquido mezclado en la etapa 2 es, con preferencia, de 500 ppm o menos. De esta manera, puede obtenerse un proceso excelente de eliminación de los metales, que separa bien la solución polimérica y la fase de agua, que puede eliminar los metales en un corto período y que facilita el tratamiento de los líquidos residuales. Un alcohol mencionado aquí incluye metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y 2-etil-1-hexanol. En particular, se prefiere no añadir un alcohol que no comprenda grupo carboxilo.

Etapa 3

20 En el método para producir un polímero según la presente realización, la etapa 3 es la etapa de eliminar (separar) la fase de agua del líquido mezclado, para obtener de esta manera una solución polimérica refinada. El método de separar el agua en la etapa 3 no tiene limitaciones especiales, siempre y cuando sea un método habitualmente usado en el campo de interés, aunque incluye, por ejemplo, el método de eliminar la fase de agua del líquido mezclado compuesto por la solución polimérica y la fase de agua por separación por asentamiento fijo, separación centrífuga, extracción por contraflujo o similares.

25 La fase de agua, con preferencia, comprende litio y/o titanio. Los residuos metálicos pueden eliminarse así con facilidad de la solución polimérica. Aquí, la cantidad de metales contenidos en la fase de agua puede determinarse por análisis elemental usando el plasma acoplado inductivamente (ICP, *inductively coupled plasma*).

Solución polimérica refinada

Como los residuos metálicos contenidos en la solución polimérica migran hacia la fase de agua, la solución polimérica refinada obtenida en la etapa 3 es una solución polimérica en la que los residuos metálicos se han eliminado más que en una solución polimérica preparada en la etapa 1.

30 Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá de manera detallada mediante ejemplos, aunque la presente invención no se limita a ellos.

Ejemplo de producción 1

35 Se obtuvo una solución de ciclohexano de un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (contenido de estireno: 30,0 % en masa, contenido de butadieno: 70,0 % en masa, peso molecular promedio en número: 50.000), mediante un método de polimerización aniónica convencional y ampliamente conocido, usando alquil-litio como iniciador. La solución polimérica obtenida se secó al vacío y la cantidad de metales contenidos en el polímero sólido se midió por análisis elemental, usando plasma acoplado inductivamente (ICP) (fabricado por SHIMADZU CORPORATION, ICPS-7510; en adelante, el mismo), que reveló que la cantidad de residuo de Li era de 100 ppm.

Ejemplo de producción 2

45 2800 g de una solución de ciclohexano, que comprendía 400 g del copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno obtenido en el ejemplo de producción 1, se cargaron en un reactor con autoclave de 5 litros y se calentaron a 60 °C bajo agitación a 400 rpm. Después, se añadieron 1,5 mmol de trietilaluminio y 0,8 mmol de dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, y la mezcla se presurizó por hidrógeno de 10 kg/cm² a someter a una reacción de hidrogenación, para obtener de esta manera una solución de polímero hidrogenado. Como resultado de un análisis por RMN del polímero hidrogenado realizado de dicha manera, se confirmó que se había hidrogenado el 98 % o más de los enlaces dobles en el bloque de polibutadieno. La cantidad de metales contenidos en la solución polimérica obtenida se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP), lo cual reveló 50 que el residuo de Ti era de 102 ppm, que el residuo de Li era de 100 ppm y que el residuo de Al era de 101 ppm.

Ejemplo 1 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 1, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica y ácido succínico, que en número de moles era dos veces el número molar total de los

átomos de metal, se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 2 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 1, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica y ácido málico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 3 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica y ácido succínico, que en número de moles era dos veces el número molar total de los átomos de metal, se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 4 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido málico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 5 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido etilendiamin-tetraacético en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 6 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido 1,2,3-propan-tri-carboxílico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 7 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido cítrico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la

fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

5 Ejemplo 8

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica y ácido succínico, que en número de moles era dos veces el número molar total de los átomos de metal se mezclaron mediante una máquina de dispersión rotativa que tenía una estructura de engranajes (fabricada por NIKKO KOGYO CO., LTD., Cavitron 1010) en condiciones de 60 °C y 7600 rpm, durante 0,1 (s) para obtener, de este modo, un líquido mezclado. El valor P/V en ese momento era de 3×10^4 (kW/m³) y la velocidad periférica era de 28 (m/s). Con posterioridad a ello, el líquido mezclado obtenido se introdujo en un tanque calentado a 60 °C, donde se lo hizo permanecer durante 5 minutos, para que se separase de ese modo una fase de solución polimérica y una fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 9

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido málico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se mezclaron mediante una máquina de dispersión rotativa que tenía una estructura de engranajes (fabricada por NIKKO KOGYO CO., LTD., Cavitron 1010) en condiciones de 60 °C y 7600 rpm, durante 0,1 (s) para obtener, de este modo, un líquido mezclado. El valor P/V en ese momento era de 3×10^4 (kW/m³) y la velocidad periférica era de 28 (m/s). Con posterioridad a ello, el líquido mezclado obtenido se introdujo en un tanque calentado a 60 °C, donde se lo hizo permanecer durante 5 minutos, para que se separase de ese modo una fase de solución polimérica y una fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 10 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 %, en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido succínico, en un número molar que era dos veces el número molar total de átomos de titanio, se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C durante 10 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 11 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido 1,2,3,4-butantetra-carboxílico en un número molar que era dos veces el número molar total de átomos de titanio se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C durante 10 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 12 (para comparar)

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido etilendiamin-tetraacético en un número molar que era dos veces el número molar total de átomos de titanio se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C durante 10 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido oxálico, en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal, se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido láctico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se mezclaron mediante una máquina de dispersión rotativa que tenía una estructura de engranajes (fabricada por NIKKO KOGYO CO., LTD., Cavitron 1010) en condiciones de 60 °C y 7600 rpm, durante 0,1 (s) para obtener de este modo un líquido mezclado. El valor P/V en ese momento era de 3×10^4 (kW/m³) y la velocidad periférica era de 28 (m/s). Con posterioridad a ello, el líquido mezclado obtenido se introdujo en un tanque calentado a 60 °C, donde se lo hizo permanecer durante 5 minutos, para que se separase de ese modo una fase de solución polimérica y una fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, isopropanol en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y ácido glicólico en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal, se mezclaron mediante una máquina de dispersión rotativa que tenía una estructura de engranajes (fabricada por NIKKO KOGYO CO., LTD., Cavitron 1010) en condiciones de 60 °C y 7600 rpm, durante 0,1 (s) para obtener, de este modo, un líquido mezclado. El valor P/V en ese momento era de 25×10^4 (kW/m³) y la velocidad periférica era de 28 (m/s). Con posterioridad a ello, el líquido mezclado obtenido se introdujo en un tanque calentado a 60 °C, y se lo dejó permanecer allí durante 5 minutos, en un intento por separar la fase de la solución polimérica y la fase de agua, aunque el líquido mezclado estaba en un estado de emulsión y no se pudo separar.

Ejemplo comparativo 4

La solución polimérica obtenida en el ejemplo de producción 2, agua en un volumen que era dos veces el volumen de la solución polimérica, y bis(2-etilhexil)-hidrogenofostato en un número molar que era dos veces el número molar total de los átomos de metal se cargaron en una mezcladora equipada con un agitador, y se agitaron vigorosamente a 60 °C, durante 15 minutos; con posterioridad a ello, se permitió que la mezcla se asentara durante 5 minutos, para poder separar así la fase de la solución polimérica y la fase de agua. El estado de separación fue bueno. Tras eliminar la fase de agua, la solución polimérica se secó al vacío, para obtener de esta manera un polímero sólido. La cantidad de metales contenidos en el polímero sólido obtenido se midió por análisis elemental, usando el plasma acoplado inductivamente (ICP). El resultado de la medición se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

	Condición de mezcla	Agua	Agente oxidante	Compuesto ácido	Cantidad de metal		
					Cantidad de Li (ppm)	Cantidad de Ti (ppm)	Cantidad de Al (ppm)
Ejemplo de producción 1	-	-	-	-	100	-	-
Ejemplo 1+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido succínico	32	-	-
Ejemplo 2+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido málico	18	-	-
Ejemplo de producción 2	-	-	-	-	102	100	101
Ejemplo 3+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido succínico	35	38	36

	Condición de mezcla	Agua	Agente oxidante	Compuesto ácido	Cantidad de metal		
					Cantidad de Li (ppm)	Cantidad de Ti (ppm)	Cantidad de Al (ppm)
Ejemplo 4+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido málico	22	27	26
Ejemplo 5+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido etilendiamin-tetraacético	10	15	14
Ejemplo 6+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido 1,2,3-propan-tricarboxílico	9	13	12
Ejemplo 7+	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido cítrico	8	11	10
Ejemplo 8	máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes	2	-	ácido succínico	12	16	15
Ejemplo 9	máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes	2	-	ácido málico	0	1	1
Ejemplo 10+	Mezcladora equipada con un agitador	2	solución acuosa de peróxido de hidrógeno	ácido succínico	15	17	19
Ejemplo 11+	Mezcladora equipada con un agitador	2	solución acuosa de peróxido de hidrógeno	ácido 1,2,3,4-butantetra-carboxílico	8	11	12
Ejemplo 12+	Mezcladora equipada con un agitador	2	solución acuosa de peróxido de hidrógeno	ácido etilendiamin-tetraacético	9	12	13
Ejemplo comparativo 1	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	ácido oxálico	46	62	58
Ejemplo comparativo 1	máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes	2	-	ácido láctico	41	53	53
Ejemplo comparativo 3	máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes	2*	-	ácido glicólico	no separado		
Ejemplo comparativo 4	Mezcladora equipada con un agitador	2	-	bis(2-etilhexil) hidrogenfos-fato	47	76	67

+ Para comparar

*: Se usó isopropanol en lugar de agua. Las partes en masa de isopropanol están indicadas.

En todos los ejemplos, la fase de agua contenía litio y/o titanio. La concentración de alcohol en el líquido mezclado era de 500 ppm o menos.

5 Aplicabilidad industrial

El método para producir un polímero según la presente invención tiene la aplicabilidad industrial como un método de eliminar residuos metálicos que quedan en una solución polimérica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polímero, que comprende:

la etapa 1 de preparar una solución polimérica que comprende al menos litio o al menos litio y titanio;

5 la etapa 2 de adicionar y mezclar agua en un volumen que es 0,1 a 20 veces el volumen de la solución polimérica y un compuesto ácido seleccionado entre los compuestos representados por la siguiente fórmula (1) a la solución polimérica, para obtener de este modo un líquido mezclado y

la etapa 3 de eliminar la fase de agua del líquido mezclado, para obtener de esta manera una solución polimérica refinada:

Fórmula 1



10 en la que R_1 , R_2 y R_3 , cada uno de ellos de manera independiente, son un sustituyente constituido por un elemento seleccionado entre C, H, O y N, y

donde el compuesto ácido comprende 4 átomos de oxígeno o más en la molécula,

15 donde en la etapa (2), la mezcla se lleva a cabo mediante el uso de una máquina de dispersión rotativa que tiene una estructura de engranajes, y durante el funcionamiento de la máquina de dispersión rotativa, el valor P/V es 3×10^4 (kW/m³) o más.

2. El método para producir el polímero según la reivindicación 1, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad de grupos hidroxilo (con la condición de que se excluya -OH del grupo carboxilo) de 0 o 1.

20 3. El método para producir el polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que la solución polimérica comprende, asimismo, aluminio.

4. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad total de átomos de oxígeno de 5 o más.

5. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad total de átomos de oxígeno de 7 o más.

25 6. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto ácido tiene una cantidad total de átomos de carbono de 20 o menos.

7. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto ácido es un ácido carboxílico polivalente.

30 8. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto ácido comprende 3 o más grupos carboxilo.

9. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa 2, se adiciona y mezcla, además, un agente oxidante.

10. El método para producir el polímero según la reivindicación 9, en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

35 11. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que R_1 , R_2 y R_3 en la fórmula (1) son el sustituyente constituido por un elemento seleccionado entre C, H y O.

12. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en la etapa 3, la fase de agua comprende litio y/o titanio.

40 13. El método para producir el polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa 2, el líquido mezclado tiene una concentración de alcohol de 500 ppm o menos.