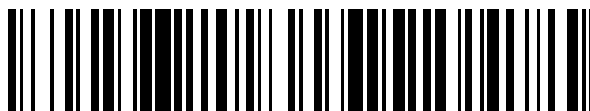


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 370**

51 Int. Cl.:

C08F 6/08 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 6/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2013 PCT/JP2013/063327**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14073230**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2013 E 13853390 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2918614**

54 Título: **Procedimiento para producir polímero**

30 Prioridad:

06.11.2012 JP 2012244624

06.11.2012 JP 2012244626

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

04.05.2018

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, DAISUKE;
SHIBUYA, KENTA y
SUZUKI, TAKUYA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 666 370 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

Procedimiento para producir polímero.

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la técnica**

10 Se ha usado ampliamente como elastómero un polímero de un dieno conjugado tal como 1,3-butadieno e isopreno, o un copolímero formado de un dieno conjugado con un monómero vinilaromático (copolimerizable con un dieno conjugado) tal como estireno.

15 Tal copolímero (de bloques) de un dieno conjugado y un monómero vinilaromático es un elastómero termoplástico que no se vulcanizará y se usará como un modificador de una resina transparente resistente a impactos, una poliolefina o una resina de poliestireno. Sin embargo, un polímero que contiene un doble enlace insaturado olefínico tiene problemas de estabilidad tal como resistencia al calor, resistencia a la oxidación y resistencia al clima, debido a la reactividad de un doble enlace. Debido a esto, el polímero que contiene un doble
20 enlace insaturado olefínico se usa dentro de un intervalo limitado en el que el polímero no se expone a la luz solar ni a temperatura elevada. En las circunstancias, a fin de mejorar la durabilidad y la resistencia a la oxidación del polímero, se ha conocido que el polímero se modifica añadiendo hidrógeno a los dobles enlaces en el polímero para saturarlos parcial o totalmente y usarlo.

25 Se han dado a conocer diversos informes sobre un procedimiento general para hidrogenar un polímero que tiene un doble enlace olefínico. Los procedimientos de hidrogenación se dividen aproximadamente en los dos tipos siguientes. El primero es un procedimiento de uso de un catalizador no homogéneo, tal como un catalizador que porta un metal, en el que un metal noble tal como platino, paladio y rodio es portado, por ejemplo, por carbono, sílice o alúmina. El segundo es un procedimiento de uso de un catalizador de Ziegler que usa níquel o cobalto, o
30 un catalizador homogéneo tal como un compuesto metálico orgánico tal como rodio y titanio.

Una reacción de hidrogenación que use un catalizador no homogéneo tiene un inconveniente por cuanto la reacción de hidrogenación se debe llevar a cabo en una condición de temperatura elevada y presión elevada, y siendo el catalizador caro se debe reciclar para recuperarlo después de terminar la reacción mediante un filtro; y
35 tiene otro inconveniente por cuanto el coste de una instalación de reacción es caro. Por el contrario, una reacción de hidrogenación que use un catalizador homogéneo tiene ventajas: puesto que la actividad del catalizador es elevada, se puede esperar una reacción de hidrogenación de alto rendimiento con una cantidad en trazas, incluso en condiciones suaves tales como una condición de baja temperatura y baja presión; y el coste de la instalación es bajo. Sin embargo, la reacción de hidrogenación que usa un catalizador homogéneo tiene un
40 inconveniente por cuanto es difícil de separar el catalizador homogéneo de un producto tras la reacción.

Ya se conocen muchos procedimientos para la reacción de hidrogenación usando un catalizador homogéneo. Los ejemplos de los procedimientos conocidos en la técnica pueden incluir un procedimiento de hidrogenación que usa un catalizador que emplea un compuesto de un metal de la familia VIII de la Tabla Periódica, en
45 particular níquel o cobalto, en combinación con un agente reductor apropiado, tal como un compuesto de alquilaluminio; y un procedimiento para hidrogenar un doble enlace insaturado de un polímero de dieno conjugado mediante uso de un catalizador que emplea un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio en combinación con un agente reductor apropiado tal como un compuesto de alquilaluminio.

50 La reacción de hidrogenación que usa un catalizador homogéneo puede alcanzar generalmente una velocidad de hidrogenación elevada y una elevada reproducibilidad, incluso con una pequeña cantidad; sin embargo, todavía existe un problema por cuanto el resto de catalizador en una disolución de polímero tras la reacción de hidrogenación no se elimina fácilmente. El componente metálico que queda en el polímero provoca una reacción tras ser expuesto a aire o a rayos UV, descompone el polímero y deteriora el tono de un polímero final,
55 reduciendo el valor comercial. Por estas razones, se desea eliminar el componente metálico. En general, un catalizador homogéneo raramente es separado por medios físicos tales como filtración llevada a cabo después de la reacción, y se debe de separar mediante una reacción química.

Entonces, para resolver este problema, se han realizado varias propuestas de un procedimiento para eliminar
60 residuo metálico de un catalizador homogéneo que queda en una disolución de polímero. Por ejemplo, para eliminar un catalizador que consiste en un metal de la familia VIII de la Tabla Periódica, tal como níquel, la bibliografía 1 de patente describe un procedimiento para eliminar el residuo tratándolo con un oxidante y un ácido dicarboxílico; la bibliografía 2 de patente describe un procedimiento para eliminar un catalizador adsorbiendo un metal oxidado a un silicato; la bibliografía 3 de patente describe un procedimiento para eliminar un catalizador de níquel que se hace reaccionar con oxígeno adsorbiéndolo a carbono activo; y la bibliografía 4 de patente
65 describe un procedimiento para eliminar un catalizador de níquel mediante el uso de fosfato de aluminio.

Hasta el momento, se sabe poco sobre un procedimiento para eliminar residuo de titanio. Por ejemplo, la bibliografía 5 de patente describe la eliminación de residuo de titanio mediante un ácido inorgánico, un alcohol y agua; y la bibliografía 6 de patente describe la eliminación de residuo de titanio mediante un ácido orgánico, un alcohol y agua. Estas son las materias conocidas hasta ahora en la técnica.

Listado de referencias

Bibliografía de Patente

- 10 Bibliografía 1 de patente: patente US nº 4.595.749
- Bibliografía 2 de patente: patente US nº 5.104.972
- 15 Bibliografía 3 de patente: patente US nº 5.089.541
- Bibliografía 4 de patente: patente US nº 3.531.448
- 20 Bibliografía 5 de patente: Patente japonesa abierta al público nº 2002-167406
- Bibliografía 6 de patente: Patente japonesa abierta al público nº 2009-91574

25 El documento EP 2048164 A2 D1 describe un procedimiento para la preparación de un polímero a base de dieno conjugado hidrogenado que comprende mezclar una disolución de polímero a base de dieno conjugado hidrogenado con un compuesto ácido seleccionado de ácido oxálico y un compuesto a base de ácido α -hidroxicarboxílico, en el que se puede llevar a cabo una separación de una disolución de una mezcla de alcohol-polímero, o la separación de la disolución de polímero del agua, con un separador decantador usando una diferencia de gravedad específica, una centrifugadora o un extractor de contracorriente.

30 El documento EP 1752473 describe un procedimiento para producir un copolímero de bloques de isobutileno mediante polimerización catiónica viviente usando un ácido de Lewis.

35 El documento EP 1209169 A1 describe un procedimiento para eliminar un catalizador metálico de un polímero hidrogenado selectivamente con un compuesto de organotitanio, comprendiendo el procedimiento, tras la hidrogenación del polímero, eliminar el catalizador metálico residual del polímero hidrogenado usando un alcohol que contiene un ácido inorgánico, y agua, en el que la separación de la capa alcohólica de la disolución de polímero se lleva a cabo selectivamente usando separación por gravedad o una centrifugadora.

40 El documento JP2002-356509 describe que una separación de bicapa de una disolución de polímero y una disolución acuosa, que se pusieron en contacto y se mezclaron, se lleva a cabo mediante un procedimiento públicamente conocido. Como ejemplo del procedimiento de separación, se menciona la sedimentación por gravedad en un sedimentador, la filtración, la separación centrífuga, el uso de materiales textiles de cohesión, etc.

45 Sumario de la invención

Problema técnico

50 Sin embargo, en los procedimientos descritos en las bibliografías 5 y 6 de patente, se debe usar una gran cantidad de alcohol y agua para eliminar metal, y el tratamiento del agua residual se convierte en un serio problema desde el punto de vista de la producción industrial. Incluso si el alcohol y el agua se reciclaran, es necesario un equipo a gran escala para la purificación. Además, la productividad es un problema, puesto que se requiere un tiempo prolongado para separar una disolución de polímero y alcohol entre sí en un procedimiento de eliminación del metal.

55 Para obtener un producto que tiene excelente estabilidad y calidad, se requiere desarrollar un procedimiento para eliminar totalmente residuo metálico, incluyendo no solo residuo de titanio, sino también residuo de aluminio derivado de un compuesto de aluminio empleado generalmente como agente reductor para un compuesto de titanio, así como residuo de litio derivado de un iniciador de la polimerización para un polímero base.

60 Sin embargo, todavía no se ha descrito en absoluto un procedimiento para eliminar eficientemente residuo metálico de una disolución de polímero sin usar alcohol.

65 Entonces, a partir de los problemas anteriores, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un polímero en el que el residuo de metales tales como titanio, aluminio y litio se elimina de una disolución de polímero que contiene el residuo metálico para obtener con éxito una disolución de polímero purificada que

contiene una cantidad más pequeña de residuo metálico y que tiene un tono de color y transparencia satisfactorios, una disolución de polímero, y un polímero obtenido mediante el procedimiento de producción.

Solución al problema

5 En el contexto de la presente invención se han realizado estudios exhaustivos para resolver los problemas mencionados anteriormente. Como resultado, se ha descubierto que el residuo metálico en una disolución de polímero se puede eliminar eficientemente en un tiempo corto, por ejemplo, mezclando agua con una disolución de un polímero, que se obtiene hidrogenando un doble enlace insaturado de un polímero de dieno conjugado
10 mediante uso de un catalizador homogéneo formado por un compuesto de titanio orgánico en combinación con un agente reductor de aluminio; poniendo en contacto entre sí el residuo catalítico y agua de manera que la fase acuosa de la mezcla de la disolución de residuo de catalizador y agua alcance un pH predeterminado; y separando y eliminando el agua de la mezcla de la disolución obtenida. En base al hallazgo, se logró la presente invención.

15 Más específicamente, la presente invención se define mediante las reivindicaciones.

Efectos ventajosos de la invención

20 Según la presente invención, es posible proporcionar un procedimiento para producir un polímero eliminando eficientemente residuo de metales, tales como titanio, aluminio y litio, de una disolución de polímero que contiene el residuo de estos metales, para obtener con éxito una disolución de polímero purificada que contiene una cantidad más pequeña del residuo metálico y que tiene un tono de color y una transparencia satisfactorios, una disolución de polímero, y un polímero obtenido mediante el procedimiento de producción.

25 Descripción de las formas de realización

A continuación, la forma de realización de la presente invención (en adelante denominada en la presente memoria "la presente forma de realización") se describe con mayor detalle; sin embargo, la presente invención
30 no está limitada a la siguiente forma de realización, y se puede modificar de diversas maneras dentro del alcance de las reivindicaciones.

[Método para producir un polímero]

35 El procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización comprende

la etapa 1 de preparación de una disolución de polímero que contiene uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en aluminio, litio y titanio;

40 la etapa 2 de obtención de una mezcla de la disolución mezclando la disolución de polímero y agua en una relación en volumen de 0,1 a 10 basado en la disolución de polímero,

la etapa A de separación y eliminación de la fase acuosa de la mezcla de la disolución, tras la etapa 2 y antes de la etapa 3, y

45 la etapa 3 de aplicación de una aceleración centrífuga a la mezcla de la disolución, tras la etapa 2,

en el que

50 en la etapa 1, cuando el contenido de aluminio en un polímero contenido en la disolución de polímero es menor que 30 ppm, un pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución se controla para que sea 10 o menos en la etapa 2, y

55 en la etapa 1, cuando el contenido de aluminio en el polímero contenido en la disolución de polímero es 30 ppm o más y 200 ppm o menos, el pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución se controla para que sea 5,5 o menos, o 7 a 10 en la etapa 2.

[Etapa 1]

60 En el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, la etapa 1 es una etapa de preparación de una disolución de polímero que contiene uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en aluminio, litio y titanio. Un procedimiento para preparar la disolución de polímero no está particularmente limitado; sin embargo, una disolución de polímero que contiene litio se puede obtener si un polímero se obtiene usando, por ejemplo, un iniciador de la polimerización de tipo litio. La disolución de polímero
65 así preparada no contiene aluminio, y solamente contiene litio. Si la disolución de polímero se somete a una reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador que contiene un compuesto de titanio, se puede

obtener una disolución de polímero que contiene titanio. Además, cuando el polímero se somete a una reacción de hidrogenación, si se usa un agente reductor que contiene aluminio junto con el catalizador, se puede obtener una disolución de polímero que contiene aluminio.

- 5 A partir de los aspectos de productividad y económico, la disolución de polímero contiene preferentemente titanio, y más preferentemente litio y titanio.

10 El contenido de litio en el polímero de la disolución de polímero preparada en la etapa 1 es preferentemente 1 a 1000 ppm, más preferentemente 1 a 500 ppm, y adicionalmente de forma preferible 1 a 200 ppm. El procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización trabaja además de forma más eficaz si el contenido de litio en el polímero de la disolución de polímero cae dentro del intervalo anterior, y se puede obtener una disolución de polímero muy pura que tiene una cantidad más pequeña de residuo metálico.

15 El contenido de litio en el polímero de la disolución de polímero preparada en la etapa 1 es preferentemente 1 a 500 ppm, más preferentemente 1 a 300 ppm, y adicionalmente de forma preferible 1 a 100 ppm. El procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización funciona además de forma más eficaz si el contenido de titanio en el polímero de la disolución de polímero cae dentro del intervalo anterior, y se puede obtener una disolución de polímero muy pura que tiene una cantidad más pequeña de residuo metálico.

20 Obsérvese que, en la presente forma de realización, el contenido de residuo de metales tales como litio y titanio en el polímero de la disolución de polímero se puede determinar mediante los procedimientos descritos en los Ejemplos (descritos a continuación).

25 En el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, un caso en el que el contenido de aluminio en un polímero contenido en la disolución de polímero en la etapa 1 es 30 ppm o más y 200 ppm o menos se define como una primera forma de realización; mientras que un caso en el que el contenido de aluminio en un polímero contenido en la disolución de polímero en la etapa 1 es menor que 30 ppm se define como un segundo aspecto de la presente forma de realización. Estos aspectos de la presente forma de realización se describirán a continuación.

30 (Primer aspecto de la presente forma de realización)

35 En la etapa 1, si el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero es 30 ppm o más y 200 ppm o menos, el pH de la fase acuosa de una mezcla de la disolución en la etapa 2 (descrito a continuación) se controla para que sea 5,5 o menos, o 7 a 10.

40 En general, en una reacción de hidrogenación de un polímero, si se usa un compuesto de aluminio como un agente reductor en combinación con un iniciador de la polimerización y un catalizador de hidrogenación, un componente de aluminio permanece en el polímero tras terminar la reacción de hidrogenación. Para ser más específico, este es un caso en el que un agente reductor, tal como un alquilaluminio, se usa en combinación con un catalizador de hidrogenación de tipo titanio (para uso en una reacción de hidrogenación), tal como un compuesto de monociclopentadieniltitanio o un compuesto de bis(ciclopentadienil)titanio.

45 El agente reductor que se debe utilizar en combinación con tal catalizador de hidrogenación de tipo titanio no está particularmente limitado en tanto que sea un compuesto de aluminio usado de forma general. Sus ejemplos incluyen un trialquilaluminio. Como el catalizador para una reacción de hidrogenación, preferentemente se usa un agente reductor en una cantidad en el intervalo de relación molar de 0,5 a 30 moles por catalizador de titanio (1 mol) que sirve como el catalizador principal i.

50 Según sea el caso, el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero se puede controlar para que caiga dentro del intervalo anterior usando juntos un compuesto metálico, excepto aluminio, tal como un compuesto de litio, como agente reductor.

55 Habitualmente, un componente de residuo de aluminio contenido en un polímero frecuentemente tiene un efecto de emulsionamiento en una mezcla de la disolución, tal como una mezcla de disolución de polímero-alcohol o una mezcla de disolución de polímero-agua. Debido a esto, si se añade a o se mezcla con la disolución de polímero un líquido tal como un alcohol y agua incompatible con una disolución de polímero que contiene residuo de aluminio, a fin de eliminar el residuo de aluminio, la disolución de polímero a menudo se emulsiona y/o se separa insuficientemente. Si la disolución de polímero se emulsiona y/o se separa insuficientemente al eliminar el residuo metálico, no solo la producción estará en problemas, sino también la eliminación del residuo metálico estará en una situación difícil.

60 Sin embargo, si el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero se regula para que sea 30 a 200 ppm, incluso si se añade agua a la disolución de polímero, el residuo metálico en el polímero, tal como residuo de aluminio, se puede eliminar eficientemente sin provocar un problema de emulsionamiento y/o separación insuficiente.

En el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, si está contenido el aluminio, el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero preparada en la etapa 1 es preferentemente 30 a 200 pp, más preferentemente 30 a 150 ppm, y adicionalmente de forma preferible 30 a 100 ppm. Si el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero preparada en la etapa 1 cae dentro del intervalo, se puede suprimir el efecto de emulsionamiento de la disolución de polímero causado por el residuo de aluminio, y la separación insuficiente tienden a producirse raramente. Debido a esto, las etapas 2 y 3 (descritas a continuación) se pueden llevar a cabo satisfactoriamente, y el residuo metálico de una disolución de polímero se puede eliminar eficientemente.

Los ejemplos del procedimiento para controlar el contenido de aluminio en el polímero de una disolución de polímero pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un procedimiento para regular previamente la cantidad de compuesto de aluminio usada como catalizador, de manera que el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, en la preparación de la disolución de polímero; y un procedimiento para eliminar un componente de aluminio de la disolución de polímero por medio de filtración y adsorción tras terminar una reacción de hidrogenación, para reducir la concentración del componente de aluminio hasta el valor mencionado anteriormente. A partir de la simplificación de un procedimiento y coste de producción, preferentemente se emplea el procedimiento para regular previamente la cantidad de compuesto de aluminio usado como catalizador.

(Segundo aspecto de la presente forma de realización)

En la etapa 1, si el contenido de aluminio en el polímero contenido en la disolución de polímero es menor que 30 ppm, el pH de la fase acuosa de una mezcla de la disolución se controla para que sea 10 o menos en la etapa 2 (descrita a continuación). Si el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero se regula para que sea menor que 30 ppm, se puede suprimir la aparición de emulsionamiento y separación insuficiente debido a la acción del residuo de aluminio mencionado anteriormente, y se pueden eliminar de forma más eficaz diversos residuos metálicos, tales como residuo de litio, en el polímero.

En el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero en la etapa 1 es preferentemente menor que 30 ppm, más preferentemente menor que 15 ppm, y adicionalmente de forma preferible 0 ppm. Si el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero preparada en la etapa 1 cae dentro del intervalo, se puede suprimir un efecto de emulsionamiento causado por el residuo de aluminio, y el emulsionamiento y la separación insuficiente tienden a producirse raramente. Debido a esto, las etapas 2 y 3 (descritas a continuación) se pueden llevar a cabo de forma satisfactoria, y se pueden eliminar de forma más eficiente diversos residuos metálicos, tal como residuo de aluminio, en la disolución de polímero.

Los ejemplos de un procedimiento para preparar una disolución de polímero que tiene un contenido de aluminio menor que 30 ppm en el polímero de la disolución de polímero pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un procedimiento que implica regular el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero a menos de 30 ppm controlando la cantidad del agente reductor de aluminio usado basado en un compuesto de níquel y un compuesto de titanio, por ejemplo, si se lleva a cabo una reacción de hidrogenación. Si el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero supera 30 ppm tras una reacción de hidrogenación, el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero se puede regular para que sea menor que 30 ppm llevando a cabo un pretratamiento para eliminar aluminio de la disolución de polímero por medio de filtración y adsorción. Entre ellos, en vista de la simplificación de un procedimiento y coste de producción, preferentemente se emplea el procedimiento de controlar previamente la cantidad del agente reductor de aluminio usado.

Debe apreciarse que, en la presente forma de realización, el contenido de aluminio en el polímero de la disolución de polímero se puede medir mediante el procedimiento descrito en los ejemplos (descritos a continuación).

[Polímero]

Los ejemplos de un polímero a contener en una disolución de polímero pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un polímero obtenido mediante un iniciador de la polimerización de tipo litio, y un polímero hidrogenado, que se obtiene sometiendo el polímero a una reacción de hidrogenación llevada a cabo en presencia de un catalizador que consiste en un compuesto de titanio y opcionalmente un agente reductor que contiene aluminio. Los ejemplos de tal polímero pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un polímero de dieno conjugado y un polímero hidrogenado del mismo.

El polímero de dieno conjugado no está particularmente limitado; sin embargo, por ejemplo, se puede usar un homopolímero de dieno conjugado que tiene un peso molecular medio ponderal de 500 a 1.000.000, o un copolímero aleatorio, ahusado o de bloques de un dieno conjugado y un monómero vinilaromático. Además, se pueden usar polímeros obtenidos hidrogenando dobles enlaces insaturados de unidades diénicas conjugadas de

estos.

El peso molecular medio ponderal se puede obtener mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en términos de poliestireno.

Los ejemplos específicos del monómero de dieno conjugado que se pueden usar pueden incluir, pero no están particularmente limitados a, compuestos de dieno conjugado que tienen 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 prefieren 1,3-butadieno e isopreno.

Los ejemplos específicos del monómero vinilaromático copolimerizable con un monómero de dieno conjugado pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, estireno, α -metilestireno, estireno sustituido con un grupo alcoxi, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, vinilnaftaleno, y un compuesto vinilalílico, tal como vinilnaftaleno sustituido con un grupo alquilo. Entre ellos, se prefieren estireno y α -metilestireno.

En el caso en el que se produzca un copolímero mezclando un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático, más específicamente, el monómero de dieno conjugado y el monómero vinilaromático se usan preferentemente en una relación en peso de 5:95 a 95:5. Si la relación en peso cae dentro del intervalo, tiende a obtenerse un copolímero que tiene una excelente resistencia al impacto y una procesabilidad satisfactoria.

(Reacción de polimerización)

Tal polímero de dieno conjugado se puede producir mediante un procedimiento de polimerización conocido en la técnica. Aunque tal procedimiento de polimerización no está particularmente limitado. Sus ejemplos incluyen un procedimiento de polimerización aniónica usando como iniciador un compuesto de litio orgánico.

El compuesto de litio orgánico usado en la presente memoria no está particularmente limitado. Específicamente, se puede usar, por ejemplo, n-butil-litio y s-butil-litio. La cantidad de tal iniciador usado no está particularmente limitada en tanto que sea la cantidad usada generalmente en la técnica, y se puede controlar de forma flexible dependiendo del peso molecular de un polímero deseado. Después de que se obtiene una disolución de polímero, si la disolución de polímero se somete a una reacción de hidrogenación usando, por ejemplo, un compuesto de titanio y opcionalmente un agente reductor, se puede obtener un polímero de dieno conjugado hidrogenado.

(Reacción de hidrogenación)

Aunque el compuesto de titanio que se debe utilizar en una reacción de hidrogenación no está particularmente limitado en tanto que se use generalmente en la técnica. Sus ejemplos incluyen un compuesto de ciclopentadieniltitanio. Los ejemplos del compuesto de ciclopentadieniltitanio pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un haluro de ciclopentadieniltitanio, un dihaluro de ciclopentadienil(alcoxi)titanio, un dihaluro de bis(ciclopentadienil)titanio, un compuesto de dialquilo de bis(ciclopentadienil)titanio, un compuesto dialílico de bis(ciclopentadienil)titanio, y un compuesto de dialcoxi de bis(ciclopentadienil)titanio. Éstos se pueden usar solos o en combinación (dos o más).

La cantidad de compuesto de titanio usado por polímero de dieno conjugado (100 g) es preferentemente 0,01 a 20 mmoles, y más preferentemente 0,05 a 5 mmoles. Si la cantidad de compuesto de titanio usado cae dentro del intervalo, se mejora una velocidad de reacción de hidrogenación, y la productividad se hace satisfactoria. Además, es económicamente favorable que la cantidad de catalizador innecesario sea baja, y la cantidad de sustancia química usada para eliminar el catalizador tras la reacción tiende a suprimirse.

El agente reductor que se debe utilizar en combinación con el compuesto de titanio no está particularmente limitado en tanto que se use generalmente en la técnica. Sus ejemplos pueden incluir un compuesto de alquilaluminio, un compuesto de alquilmagnesio, un compuesto de organolitio, y un hidruro metálico. Éstos se pueden usar solos o en combinación (dos o más).

Los ejemplos de la reacción de hidrogenación que usa el catalizador de titanio incluyen, pero no se limitan particularmente a, los procedimientos descritos en la publicación internacional n° WO 00/08069, patente US n° 4.501.857, patente US n° 4.673.714, patente US n° 4.980.421, patente US n° 5.753.778, patente US n° 5.910.566, y patente US n° 6.020.439.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un disolvente inerte. La expresión "disolvente inerte" se refiere a un disolvente que no reacciona con ninguno de los agentes reaccionantes usados en las reacciones de polimerización y de hidrogenación. Los ejemplos específicos del disolvente inerte pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, 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. Éstos se pueden usar solos o en combinación (dos o más). La concentración de un

polímero de dieno conjugado en tal disolvente inerte es preferentemente 5 a 50% en masa, y más preferentemente 10 a 25% en masa.

5 La reacción de hidrogenación anterior se lleva a cabo preferentemente manteniendo una disolución de polímero a una temperatura constante en una atmósfera de un gas inerte tal como hidrógeno, helio, argón y nitrógeno, añadiendo un catalizador de hidrogenación mientras se agita o no, e inyectando hidrógeno gaseoso a una presión constante. Resulta preferido que la temperatura de la reacción de hidrogenación esté comprendida dentro del intervalo de 30 a 150°C, y su presión esté comprendida dentro del intervalo de 2 a 30 kg/cm².

10 Si la temperatura de la reacción de hidrogenación cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, se mejora su reactividad, y se puede obtener un rendimiento de reacción suficiente. Además, se tiende a suprimir una reacción secundaria causada por el deterioro por calor de un polímero. Si la presión de la reacción de hidrogenación cae dentro del intervalo mencionado anteriormente, la velocidad de la reacción mejora, y el tiempo de reacción tiende a reducirse. Además, es económicamente favorable que se pueda reducir el coste requerido para una reacción.

15 El catalizador de hidrogenación se puede usar para hidrogenar de forma selectiva solamente dobles enlaces insaturados de una unidad de dieno conjugado de un polímero de dieno conjugado o un copolímero aleatorio, ahusado o de bloques formado de un dieno conjugado y un monómero vinilaromático y que presenta un peso molecular medio ponderal de 500 a 1.000.000.

A continuación, como procedimiento para eliminar residuo metálico de una disolución de polímero que contiene el residuo metálico, por ejemplo una disolución de un polímero de dieno conjugado después de que se termina la reacción de hidrogenación mencionada anteriormente, se describen con mayor detalle la etapa 2 y la etapa 3.

25 [Etapa 2]

En el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, la etapa 2 es una etapa de obtención de una mezcla de la disolución mezclando la disolución de polímero obtenida en la etapa 1 y agua en una relación en volumen de 0,1 a 10 basado en la disolución de polímero.

30 En la etapa 2, el residuo metálico contenido en la disolución de polímero se deja estar en contacto con agua mezclando la disolución de polímero obtenida en la etapa 1, por ejemplo una disolución de un polímero hidrogenado y de dieno conjugado, y agua. De esta manera, un residuo metálico soluble en agua se disuelve en una fase acuosa y se facilita la eliminación de un residuo metálico insoluble en agua a realizar en la etapa 3 (descrita a continuación). En la etapa 2, la cantidad de agua añadida basado en la disolución de polímero es 0,1 a 10 veces en volumen, preferentemente 0,2 a 5,0 veces en volumen, y más preferentemente 0,5 a 2,0 veces en volumen. Si la cantidad de agua añadida en la etapa 2 cae dentro del intervalo, el residuo metálico contenido en la disolución de polímero se elimina fácilmente. Además, la separación de la disolución de polímero y agua en la mezcla de la disolución tiende a completarse rápidamente. Además, se puede reducir la cantidad de agua a descargar.

40 En la etapa 2, resulta preferido que se añada adicionalmente un ácido inorgánico en el momento de mezclar la disolución de polímero y agua. Si el ácido inorgánico se añade en el momento de mezclar la disolución de polímero y agua, el pH de una fase acuosa se puede regular fácilmente, y se puede llevar a cabo rápidamente la separación de fases de la disolución de polímero y agua en la mezcla de la disolución. Como resultado, se puede mejorar la velocidad de eliminación del residuo metálico.

45 (Primera forma de realización)

50 Si la cantidad de residuo de aluminio contenido en una disolución de polímero es 30 ppm a 200 ppm en términos de átomo de aluminio en el polímero, resulta preferido que se controle el pH para que esté comprendido dentro del intervalo de 5,5 o menos, o 7,0 a 10,0. Si el pH es 5,5 o menos, la eficacia de la eliminación del residuo metálico tiende a ser más satisfactoria. Por el contrario, si el pH está comprendido dentro del intervalo de 7,0 a 10,0, puesto que la acción de la sustancia ácida que queda en el polímero es baja, se tiende a obtener un polímero que tiene un tono de color más satisfactorio. En la presente forma de realización, incluso en uno cualquiera de los intervalos de pH, la separación de una mezcla de la disolución de polímero y agua se puede completar satisfactoriamente en un tiempo corto. Entre los intervalos de pH mencionados anteriormente, resulta más preferido un intervalo de pH de 7,0 a 9,0, y es adicionalmente preferido un intervalo de pH de 7,0 a 8,5. El control del pH para que esté comprendido dentro de tal intervalo es particularmente preferible a la vista de la eficacia de la eliminación del residuo metálico y del balance de la eficacia de la eliminación con el tono de color.

55 Si el pH de la fase acuosa de una mezcla de la disolución es 5,5 o menos, o 7,0 o más, el emulsionamiento de la disolución de polímero con la fase acuosa y su separación insuficiente tienden a producirse raramente.

60

(Segunda forma de realización)

Por el contrario, si la cantidad de residuo de aluminio contenido en la disolución de polímero es menor que 30 ppm en términos de átomo de aluminio en el polímero, o completamente 0, es preferible que el pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución se controle para que sea 10 o menos, más preferentemente 9,5 o menos, adicionalmente preferentemente 9,0 o menos, y adicionalmente de forma más preferible 8,5 o menos. El valor del límite inferior del pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución es preferentemente 5 o más, y más preferentemente 6,5 o más. El pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución se controla preferentemente para que sea 5,0 a 8,5, más preferentemente 6,0 a 8,5, adicionalmente preferentemente 6,5 a 8,5, y adicionalmente más preferentemente 7,0 a 8,5. Si el pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución está comprendido dentro del intervalo anterior, la eficacia de la eliminación del residuo metálico en el polímero se hace satisfactoria, y la disolución de polímero y el agua mezclados se pueden separar satisfactoriamente en un tiempo corto.

En una cualquiera de la primera forma de realización y la segunda forma de realización, el pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución se controla preferentemente para que sea 7 a 8,5 independientemente de la cantidad de residuo de aluminio, más preferentemente 7,2 a 8,3, y adicionalmente preferentemente 7,5 a 8,2. Si el pH está comprendido dentro del intervalo anterior, la disolución de polímero y la fase acuosa se pueden separar en un tiempo corto. Además, un residuo metálico soluble en agua contenido en el polímero se puede extraer de forma eficaz en la fase acuosa y además, un residuo metálico insoluble en agua se puede eliminar fácilmente en la etapa 3 (descrita a continuación). De este modo, resulta preferido el intervalo de pH anterior.

Cuando una disolución de polímero y agua se mezclan para obtener una mezcla de la disolución, el pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución aumenta normalmente, por la acción del residuo metálico (por ejemplo, residuo de litio alcalino) presente en la disolución de polímero, y de un aditivo de la polimerización tal como un compuesto amínico. El grado del incremento varía enormemente dependiendo de la cantidad de residuo metálico, de la cantidad de aditivo de la polimerización, y del pH y de la cantidad de agua antes del mezclamiento. Cuando se añade una disolución acuosa de ácido inorgánico (pH 3,0) en una relación en volumen de 2 a la disolución de polímero, el pH de la fase acuosa obtenido tras mezclarla con la disolución de polímero a menudo está comprendido dentro del intervalo de 4,0 a 12,0. Si el pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución se regula para que esté comprendido dentro del intervalo de 5,5 o menos, o 7,0 a 10,0, incluso si el polímero contiene 30 a 200 ppm de residuo de aluminio, la separación de fases entre la disolución de polímero y el agua se produce rápidamente en un tiempo corto sin provocar emulsiónamiento ni separación insuficiente. Como resultado, la operación de separar después ambas fases se puede llevar a cabo de forma extremadamente fácil, y la productividad se mejora drásticamente, y además, el residuo de un metal tal como aluminio se puede eliminar eficazmente de la disolución de polímero.

Los ejemplos de un procedimiento de adición de un ácido pueden incluir, pero no se limitan particularmente a, un procedimiento de mezclamiento de un agua ácida preparada previamente a una disolución de polímero, y un procedimiento de mezclamiento de una disolución de polímero y agua, seguido de la adición de un ácido, y la agitación de ellos. Entre estos procedimientos, en vista de la simplificación del procedimiento, se prefiere un procedimiento de adición de agua ácida a una disolución de polímero. El ácido no está particularmente limitado en tanto que sea un ácido inorgánico usado generalmente en la técnica. Entre ellos, los ejemplos del ácido inorgánico incluyen al menos un ácido inorgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. Resulta preferido el uso de tal ácido inorgánico puesto que es excelente a la hora de reducir la contaminación medioambiental provocada por un agua residual.

(Alcohol)

En el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, se puede usar un aditivo tal como un acelerador de la compatibilidad, tal como un alcohol, a fin de potenciar la miscibilidad de una disolución de polímero y una fase acuosa. Sin embargo, incluso si no se va a usar tal aditivo, se puede obtener una eficacia de eliminación del metal elevada. El acelerador de la compatibilidad no está particularmente limitado. Sus ejemplos incluyen un alcohol. Sin embargo, el uso de un acelerador de la compatibilidad, tal como un alcohol, tiene el riesgo de provocar una separación insuficiente entre una disolución de polímero y una fase acuosa, y además tiene el problema de incrementar la carga de agua residual a tratar. Debido a esto, la concentración de alcohol a la hora de mezclar una disolución de polímero y agua es preferentemente 5% o menos, más preferentemente 1% o menos, y adicionalmente preferentemente 500 ppm o menos. Si la concentración de alcohol en el momento del mezclamiento está comprendida dentro del intervalo anterior, se puede reducir el tiempo para separar la disolución de polímero y la fase acuosa en la mezcla de la disolución. Además, se puede reducir el contenido de agua en la disolución de polímero, y se puede reducir la cantidad de residuo metálico en la disolución de polímero. De este modo, resulta preferido el intervalo de la concentración de alcohol anterior. La concentración de alcohol en el polímero se puede obtener mediante cromatografía de gases.

Además, también resulta preferido no usar alcohol. Si no se usa un alcohol en un procedimiento de eliminación de metal, la disolución de polímero y el agua se separan de forma más satisfactoria, y el agua residual se trata

más fácilmente.

En la etapa 2 un procedimiento para mezclar la disolución de polímero y agua no está particularmente limitado en tanto que el residuo de catalizador de la disolución de polímero se pueda poner en contacto de forma eficaz con agua, y se pueda aplicar cualquier procedimiento, tal como un procedimiento de mezclado haciendo girar una paleta agitadora en una mezcladora en línea o un tanque usado generalmente. Si la disolución de polímero y el agua se mezclan usando un aparato de una fuerza de agitación elevada, el residuo metálico se puede eliminar eficazmente en un tiempo corto. Incluso si se usa un aparato de una fuerza de agitación pequeña, se puede lograr la eficacia equivalente de eliminación del metal si se prolonga el tiempo de mezclado.

En la etapa 2, el mezclado de la disolución de polímero y el agua se lleva a cabo preferentemente en las siguientes condiciones.

[Condición de mezclado]

$$(P/V) \cdot T_1 \geq 100$$

en la que P representa potencia (kw), V representa volumen (m³), y T₁ representa tiempo de mezclado (s).

El valor de (P/V)·T es preferentemente 100 o más, más preferentemente 1000 o más, y adicionalmente de forma preferible 3000 o más. El límite superior del valor de (P/V)·T no está particularmente limitado; por ejemplo, 1000000 o menos, preferentemente 100000 o menos, y más preferentemente 30000 o menos. Si la disolución de polímero y el agua se mezclan usando, por ejemplo, una máquina de dispersión giratoria que tiene una estructura de engranajes como se describe en la patente japonesa abierta al público n° 6-136034, bajo cizallamiento elevado (P/V = 3 × 10⁴), el residuo metálico se puede eliminar eficazmente en un tiempo muy corto de 0,01 a 1 segundo. De este modo, es preferible el uso de tal máquina de dispersión giratoria.

El símbolo de referencia P (kw) usado en la presente memoria representa una potencia de mezclado, y se obtiene fácilmente midiendo el consumo de potencia durante el mezclado. El símbolo de referencia V (m³) representa un volumen espacial de una porción de mezclado, es decir, el volumen espacial en el que se aplica fuerza de cizallamiento a una disolución. El símbolo de referencia T₁ (s) representa el tiempo para mezclar una disolución de polímero. En una mezcladora de un sistema continuo, T₁ (s) representa el tiempo en el que una disolución pasa a través de una porción de la mezcladora, mientras que, en una mezcladora de un sistema por lotes, T₁ (s) representa el tiempo de retención de la disolución en una mezcladora.

[Etapa 3]

El procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización tiene, después de la etapa 2 y la etapa A descrita a continuación, al menos la etapa 3 de aplicar aceleración centrífuga a una disolución de polímero. Generalmente es bien conocido que dos fases se separan mediante un procedimiento de aplicación de una aceleración centrífuga aguas abajo de una etapa de mezclado de una disolución de polímero, agua y alcohol. Sin embargo, en el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, la etapa 3 no se dirige solamente a separar simplemente dos fases. Cuando una disolución de polímero y agua se mezclan en la etapa 2, un componente soluble en agua de residuo metálico presente en un polímero se extrae en una fase acuosa, mientras que un componente insoluble en agua permanece en el polímero. La etapa 3 se lleva a cabo con el fin de eliminar suficientemente agua que queda en una pequeña cantidad en la disolución de polímero aplicando aceleración centrífuga, eliminando completamente de ese modo del polímero un componente de residuo metálico soluble en agua; y también con el fin de eliminar residuo metálico en estado sólido que queda en la disolución de polímero mediante aplicación de aceleración centrífuga. Tales fines difieren significativamente en idea de los fines convencionales para la aplicación de aceleración centrífuga.

La disolución de polímero preparada en la etapa 1 se mezcla con agua en la etapa 2. Tras la etapa 2 y la etapa A, se lleva a cabo la etapa 3 de aplicación de una aceleración centrífuga a la disolución de polímero. De esta manera, se puede reducir la cantidad de agua contenida en la disolución de polímero tras la separación de fases; el residuo metálico contenido en el polímero de la disolución de polímero se puede eliminar más eficazmente; y el polímero se puede obtener simple y eficientemente a partir de la disolución de polímero. Este procedimiento es también preferible a la vista de la eficiencia energética. En la etapa 3, la aceleración centrífuga se aplica preferentemente en las siguientes condiciones.

[Condición de centrifugación]

$$0,01 \leq (G \cdot T_2) \leq 5000$$

en la que G representa una tasa de aceleración centrífuga relativa, y T₂ representa el tiempo de centrifugación (h).

En la etapa 3, cuando se aplica aceleración centrífuga, las condiciones tales como una velocidad de aceleración no están particularmente limitadas; sin embargo, el valor de $G \cdot T_2$ cae preferentemente en el intervalo de 0,01 a 5000, más preferentemente 0,1 a 1000, y adicionalmente de forma preferible 1 a 500. El símbolo de referencia G usado en la presente memoria representa una tasa de aceleración centrífuga relativa, T_2 representa tiempo (h) para aplicar la aceleración centrífuga.

Un medio para aplicar aceleración centrífuga no está particularmente limitado en tanto que se use generalmente en la técnica; sin embargo, puesto que se eliminan simultáneamente de la disolución de polímero una fase acuosa y residuo metálico, es preferible una máquina centrifugadora. Entre las máquinas centrifugadoras, resulta preferida una máquina centrifugadora de tipo disco, puesto que el área de sedimentación es grande y se puede esperar un efecto de separación elevado.

[Etapa A]

Como se mencionó anteriormente, en el procedimiento para producir un polímero según la presente forma de realización, cuando la disolución de polímero preparada en la etapa 1 se mezcla con agua según la manera de la etapa 2, se puede suprimir la aparición de emulsionamiento y de separación insuficiente, y la disolución de polímero y el agua se pueden separar fácilmente en dos fases tras terminar el mezclamiento en la etapa 2. La etapa A de separación y eliminación del agua a partir de una mezcla de la disolución de la disolución de polímero y agua obtenida en la etapa 2 está incluida además entre la etapa 2 y la etapa 3. Si la fase acuosa separada se elimina antes de que comience la etapa 3, se puede eliminar la fase acuosa, que es básicamente innecesario que sea tratada con aceleración centrífuga. También en la etapa 3, el tiempo de aplicación de la aceleración centrífuga a la disolución de polímero se puede prolongar. Como resultado, el residuo metálico contenido en el polímero de la disolución de polímero se puede reducir adicionalmente. El procedimiento de separación y eliminación del agua a partir de una mezcla de la disolución de una disolución de polímero y agua no está particularmente limitado. Sus ejemplos incluyen separación sedimentada usando una separación mediante tanque y decantador.

[Disolución polimérica]

La disolución de polímero obtenida mediante el procedimiento mencionado anteriormente para producir un polímero es una disolución de polímero purificada. Puesto que la disolución de polímero se purifica mediante el procedimiento mencionado anteriormente para producir un polímero, se obtiene una disolución de polímero muy purificada con una cantidad más pequeña de residuo metálico.

[Polímero]

El polímero está contenido en la disolución de polímero mencionada anteriormente, y se obtiene de la disolución de polímero. El polímero de la presente forma de realización se puede obtener, por ejemplo, secando la disolución de polímero mencionada anteriormente. Los ejemplos del procedimiento para secar la disolución de polímero incluyen secado a vacío. El polímero, que se obtiene a partir de la disolución de polímero mencionada anteriormente, tiene una cantidad más pequeña de residuo metálico, y excelente tono de color, particularmente tono de color tras calentarlo, así como una excelente transparencia.

Ejemplos

En la presente memoria en adelante, la presente invención se describe a partir de los ejemplos; sin embargo, la presente invención no está limitada a los mismos.

<Método para determinar la estructura del polímero obtenido en el ejemplo de producción, y procedimiento para medir propiedades físicas>

(1) Determinación del contenido de estireno en el polímero

El contenido de estireno se determinó usando una disolución clorofórmica de cada uno de los polímeros obtenidos en los Ejemplos de Producción por medio de un espectrofotómetro de UV (UV-2450) fabricado por Shimadzu Corporation.

(2) Determinación del peso molecular medio ponderal del polímero

El peso molecular (equivalente de poliestireno) de un polímero se determinó usando una disolución de THF de cada uno de los polímeros obtenidos en los Ejemplos de Producción por medio de GPC (HLC-8220, fabricado por TOSOH CORPORATION).

(3) Determinación de la velocidad de hidrogenación

Las disoluciones poliméricas obtenidas en los ejemplos de producción se secaron a vacío. Los polímeros así obtenidos se sometieron a medida de RMN (nombre del aparato: JNM-ECS400, fabricado por JEOL) para obtener una velocidad de hidrogenación de sus dobles enlaces.

(4) Medida de la cantidad de metal contenido en el polímero obtenido en el ejemplo de producción

Las disoluciones poliméricas obtenidas en los ejemplos de producción se secaron a vacío para obtener polímeros. La cantidad de residuo metálico contenido en los polímeros se midió mediante análisis elemental usando un plasma acoplado de forma inductiva (nombre del aparato: ICPS-7510, fabricado por Shimadzu Corporation).

[Ejemplo 1 de Producción]

La disolución de polímero del Ejemplo 1 de Producción que contiene 12,5% en masa 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 medio ponderal: 50.000) se preparó usando como iniciador de la polimerización n-butil-litio en un ciclohexano según un procedimiento de polimerización aniónica viviente secuencial conocido en la técnica. En este momento, se añadió etanol como inactivador de la polimerización, en una cantidad igual al litio viviente. La disolución de polímero obtenida se secó a vacío para obtener un polímero. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 2 de Producción]

La disolución de polímero preparada en el Ejemplo 1 de Producción se colocó en un reactor de autoclave y se calentó hasta 60°C mientras se agitaba a 400 rpm. La disolución de polímero calentada, hidruro de litio (1,0 mmol) y dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (0,8 mmoles) se añadieron y se sometieron a presión mediante hidrógeno a 10 kg/cm² para llevar a cabo una reacción de hidrogenación. Como resultado, se obtuvo la disolución de polímero del Ejemplo 2 de Producción que contiene un polímero hidrogenado. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 3 de Producción]

La disolución de polímero preparada en el Ejemplo 1 de Producción se colocó en un reactor de autoclave y se calentó hasta 60°C mientras se agitaba a 400 rpm. La disolución de polímero calentada, trimetilaluminio (1,0 mmol) y dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (0,8 mmoles) se añadieron y se sometieron a presión mediante hidrógeno a 10 kg/cm² para llevar a cabo una reacción de hidrogenación. Como resultado, se obtuvo la disolución de polímero del Ejemplo 3 de Producción que contiene un polímero hidrogenado. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 4 de Producción]

Una disolución ciclohexánica (2800 g) que contiene el polímero (400 g) obtenido secando la disolución de polímero del Ejemplo 1 de Producción a vacío se colocó en un reactor de autoclave de 5 l y se calentó hasta 60°C mientras se agitaba a 400 rpm para obtener una disolución de polímero. Después, se añadieron trietilaluminio y dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio a la disolución de polímero respectivamente, de manera que la relación de la cantidad de titanio basado en el polímero fue 100 ppm y la relación de la cantidad de aluminio basado en el polímero fue 100 ppm, se sometieron a presión mediante hidrógeno a 10 kg/cm² para llevar a cabo una reacción de hidrogenación. Como resultado, se obtuvo una disolución de polímero del Ejemplo 4 de Producción que contiene un polímero hidrogenado. La concentración del polímero en la disolución de polímero obtenida fue 12,5% en masa. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 5 de Producción]

La disolución de polímero del Ejemplo 5 de Producción se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 4 de Producción, excepto que se añadió trietilaluminio a la disolución de polímero de manera que la relación de la cantidad de aluminio basado en la del polímero fue 30 ppm. La concentración de un polímero en la disolución de polímero obtenida fue 12,5% en masa. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo

una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 6 de Producción]

5 La disolución de polímero del Ejemplo 6 de Producción se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 4 de Producción, excepto que se añadió trietilaluminio a la disolución de polímero de manera que la relación de la cantidad de aluminio basado en la del polímero fue 200 ppm. La concentración de un polímero en la disolución de polímero obtenida fue 12,5% en masa. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo
10 una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 7 de Producción]

15 Una disolución ciclohexánica (2800 g) que contiene el polímero (400 g) obtenido secando la disolución de polímero del Ejemplo 1 de Producción a vacío se colocó en un reactor de autoclave de 5 l y se calentó hasta 60°C mientras se agitaba a 400 rpm para obtener una disolución de polímero. Después, se añadieron 2-etilhexanoato de níquel y un catalizador de trietilaluminio a la disolución de polímero respectivamente, de manera
20 que la relación de la cantidad de níquel basado en el polímero fue 100 ppm, y de tal manera que la relación de la cantidad de aluminio basado en el polímero fue 100 ppm, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 700 psig durante 60 minutos. Después de eso, la disolución de polímero se elevó en temperatura hasta 90°C y se mantuvo a la temperatura durante otros 25 minutos para llevar a cabo una reacción de hidrogenación. Como resultado, se obtuvo una disolución de polímero del Ejemplo 7 de Producción que
25 contiene un polímero hidrogenado. La concentración del polímero en la disolución de polímero obtenida fue 12,5% en masa. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 8 de Producción]

30 La disolución de polímero del Ejemplo 8 de Producción se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 7 de Producción, excepto que se añadió trietilaluminio a la disolución de polímero de manera que la relación de la cantidad de aluminio basado en la del polímero fue 30 ppm. La concentración de un polímero en la disolución de polímero obtenida fue 12,5% en masa. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo
35 una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 9 de Producción]

40 La disolución de polímero del Ejemplo 9 de Producción se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 7 de Producción, excepto que se añadió trietilaluminio a la disolución de polímero de manera que la relación de la cantidad de aluminio basado en la del polímero fue 200 ppm. La concentración de un polímero en la disolución de polímero obtenida fue 12,5% en masa. La disolución de polímero se secó a vacío. El polímero resultante tuvo
45 una relación de hidrogenación de 98% o más. Se midió la cantidad de residuo metálico contenido en el polímero obtenido. Los resultados de la medida se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Cantidad de residuo metálico en el polímero (ppm)			
	Li	Ti	Ni	Al
Ejemplo 1 de Producción	100	0	0	0
Ejemplo 2 de Producción	120	100	0	0
Ejemplo 3 de Producción	100	100	0	20
Ejemplo 4 de Producción	100	100	0	100
Ejemplo 5 de Producción	100	100	0	30
Ejemplo 6 de Producción	100	100	0	200
Ejemplo 7 de Producción	100	0	100	100
Ejemplo 8 de Producción	100	0	100	30
Ejemplo 9 de Producción	100	0	100	200

50 <Método para determinar la estructura del polímero obtenido en el Ejemplo y Ejemplo Comparativo, y procedimiento para determinar propiedades físicas>

(5) Medida del residuo metálico contenido en el polímero obtenido en el Ejemplo y Ejemplo Comparativo

5 La cantidad de residuo metálico contenido en cada uno de los polímeros obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (descritos a continuación) se midió mediante análisis elemental usando un plasma acoplado de forma inductiva (nombre del aparato: ICPS-7510, fabricado por Shimadzu Corporation).

(6) Tono de color

10 El polímero obtenido en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (descritos a continuación) se sometió a moldeo por compresión para obtener una lámina que tiene un grosor de 2 mm. El valor b de la lámina obtenida se midió mediante un colorímetro (ZE-2000, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD.). Cuanto mayor es el valor b, más fuerte es el color amarillento del polímero, y más inferior es el tono de color. En base a esto, se realizó la evaluación.

15 [Criterios de evaluación]

AAA: el valor b fue menor que 1
 AA: el valor b fue 1 o más, y menos de 3
 A: el valor b fue 3 o más, y menos de 5
 20 B: el valor b fue 5 o más, y menos de 10
 C: el valor b fue 10 o más

(7) Tono de color tras el calentamiento

25 El polímero obtenido en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (descritos a continuación) se sometió a moldeo por compresión para obtener una lámina que tiene un grosor de 2 mm. La lámina obtenida se colocó en un horno Geer y se calentó a 200°C durante 30 minutos. Después, el valor b de la lámina se midió mediante un colorímetro (ZE-2000, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD.). Cuanto más grande es el valor b, más fuerte es el color amarillento del polímero, y más inferior es el tono de color tras el calentamiento. En base a esto, se realizó la evaluación.

[Criterios de evaluación]

35 AAA: el valor b fue menor que 3
 AA: el valor b fue 3 o más, y menos de 6
 A: el valor b fue 6 o más, y menos de 10
 B: el valor b fue 10 o más, y menos de 15
 C: el valor b fue 15 o más

40 (8) Transparencia

45 El polímero obtenido en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (descritos a continuación) se sometió a moldeo por compresión para obtener una lámina que tiene un grosor de 2 mm. La lámina obtenida se colocó en parafina líquida, y el valor de turbidez (enturbiamiento) se midió mediante un turbidómetro (NDH-1001DP, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., LTD.). El valor de turbidez se usó como un índice para la transparencia. Cuanto más pequeño es el valor de la turbidez, más transparente es el polímero. En base a esto, se realizó la evaluación.

[Criterios de Evaluación]

50 AAA: el valor de turbidez fue menor que 5%
 AA: el valor de turbidez fue 5% o más, y menor que 10%
 A: el valor de turbidez fue 10% o más, y menor que 15%
 B: el valor de turbidez fue 15% o más, y menor que 20%
 55 C: el valor de turbidez fue 20% o más

(9) Contenido de agua

60 Después de que se produjo un polímero en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (descritos a continuación), el contenido de agua contenida en la disolución de polímero se midió mediante un higrómetro de Karl Fischer (MKA-610, fabricado por KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.).

[Criterios]

65 AAA: el contenido de agua fue menor que 0,5% en masa
 AA: el contenido de agua fue 0,5% en masa o más, y menor que 1,0% en masa

- A: el contenido de agua fue 1,0% en masa o más, y menor que 3,0% en masa
- B: el contenido de agua fue 3,0% en masa o más, y menor que 5,0% en masa
- C: el contenido de agua fue 5,0% en masa o más

5 (10) Obturación del filtro

Después de que se produjo un polímero en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos (descritos a continuación), una disolución de polímero (500 ml) se filtró mediante un filtro de membrana (5 µm (40 φ)) fabricado por ADVANTEC, y entonces se evaluó la filtrabilidad (obturación del filtro, reducción en la velocidad de filtración, etc.).

[Criterios de evaluación]

15 AAA: la filtración se llevó a cabo sin contratiempos, sin obturación del filtro ni reducción en la velocidad de filtración

AA: la filtración se llevó a cabo casi sin obturación del filtro

A: la filtración se llevó a cabo, aunque se redujo la velocidad de filtración

20 B: la filtración se llevó a cabo hasta el final, aunque la velocidad de filtración fue lenta

C: fue difícil de llevar a cabo la filtración debido a obturación significativa del filtro

(11) Concentración de alcohol

25 A la mezcla de la disolución en la etapa 2, se añadió acetona en exceso para precipitar un polímero en estado sólido. Después, la concentración de alcohol en una fase líquida se analizó mediante cromatografía de gases (nombre del aparato: GC-2014, columna: Chromosorb-W AW-DMCS malla 60/80, fabricado por Shimadzu Corporation). Además, mediante el procedimiento de RMN, se confirmó que el alcohol no permaneció en el polímero en estado sólido. En base a la concentración de alcohol medida mediante la cromatografía de gases y la cantidad de acetona añadida, se calculó la concentración de alcohol de la mezcla de la disolución de la etapa 2.

[Ejemplo 1] (para referencia)

35 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el mismo volumen de agua que el de la disolución de polímero se mezclaron en una mezcladora en línea (que no tiene porción conductora), a 60°C durante 20 minutos, para obtener una mezcla de la disolución. La mezcla de la disolución así obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El pH de la fase acuosa separada fue 9,5, y el estado de separación fue satisfactorio.

40 La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener una disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

45 **[Ejemplos 2 a 5] (para referencia)**

50 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 1, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea como se muestra en la Tabla 2-1. La disolución de polímero obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

55 **[Ejemplos 6 a 8] (para referencia)**

60 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 2, excepto que la relación de mezclamiento de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua se cambió como se muestra en la Tabla 2-1. La disolución de polímero obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

[Ejemplo 9] (para referencia)

65 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, volumen V de porción de mezclamiento: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de

engranajes, a 60°C a una potencia P de 1 kw durante 6×10^{-4} segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 150. Obsérvese que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea 8,0.

5 La mezcla de la disolución así obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener una disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

[Ejemplos 10 a 12] (para referencia)

15 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 9, excepto que el valor de $(P/V) \cdot T1$ de la condición de mezclamiento se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-1. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

[Ejemplo 13]

20 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, potencia P de 1 kw, volumen V de porción de mezclamiento: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 25000. Obsérvese que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea 8,0.

30 A la mezcla de la disolución obtenida se aplicó aceleración centrífuga mediante una centrifugadora (centrifugadora de tipo disco, tasa de aceleración centrífuga relativa: 5000 G, fabricada por Alfalaval) durante 0,02 horas. En este momento, la condición de centrifugación (valor de $G \cdot T2$) fue 100.

35 La mezcla de la disolución así obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El estado de separación fue satisfactorio. La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener una disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

[Ejemplos 14 a 16]

45 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 13, excepto que el valor de $G \cdot T2$ de la condición de centrifugación se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-1. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

[Ejemplo 17]

50 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, potencia P de 1 kw, volumen V de porción de mezclamiento: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 25000. Obsérvese que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea 8,0.

60 Subsiguientemente, la fase acuosa se separó y se eliminó de la mezcla de la disolución mediante decantación para obtener la disolución de polímero. Obsérvese que el estado de separación fue satisfactorio. A la mezcla de la disolución obtenida se aplicó aceleración centrífuga mediante una centrifugadora (centrifugadora de tipo disco, tasa de aceleración centrífuga relativa: 5000 G, fabricada por Alfalaval) durante 0,04 horas. En este momento, la condición de centrifugación (valor de $G \cdot T2$) fue 200.

65 La disolución de polímero así centrifugada se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se

mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

[Ejemplos 18 a 20]

5 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 17, excepto que el valor de $G \cdot T^2$ de la condición de centrifugación se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-1. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

10

[Ejemplos 21 y 22]

15 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 19, excepto que se cambió la cantidad de ácido sulfúrico añadido en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar el pH de la mezcla de la disolución al valor como se muestra en la Tabla 2-1. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-1.

20 **[Ejemplo 23] (para referencia)**

25 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 3 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, volumen V de porción de mezclamiento: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C a una potencia P de 1 kw durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 25000.

30 La mezcla de la disolución obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C , y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El pH de la fase acuosa separada fue 9,5, y el estado de separación fue satisfactorio.

35 La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener la disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-2.

[Ejemplos 24 y 27] (para referencia)

40 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 23, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 3 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución tenga el valor como se muestra en la Tabla 2-2. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-2.

45

[Ejemplo 28]

50 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 3 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, potencia P de 1 kw, volumen V de porción de mezclamiento: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 25000.

55 Subsiguientemente, la fase acuosa se separó y se eliminó de la mezcla de la disolución mediante decantación para obtener la disolución de polímero. El pH de la fase acuosa separada fue 9,5, y el estado de separación fue satisfactorio. A la mezcla de la disolución obtenida se aplicó aceleración centrífuga mediante una centrifugadora (centrifugadora de tipo disco, tasa de aceleración centrífuga relativa: 5000 G, fabricada por Alfalaval) durante 0,2 horas. En este momento, la condición de centrifugación (valor de $G \cdot T^2$) fue 4000.

60 La disolución de polímero centrifugada se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-2.

[Ejemplos 29 a 32]

65 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 28, excepto que se

añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 3 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución tenga el valor como se muestra en la Tabla 2-2. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-2.

[Ejemplo 33] (para referencia)

La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, volumen V de porción de mezclado: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C a una potencia P de 1 kw durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 25000.

La mezcla de la disolución obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El pH de la fase acuosa separada fue 9,5, y el estado de separación fue satisfactorio.

La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener la disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

[Ejemplos 34 a 37] (para referencia)

Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 33, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución tenga el valor como se muestra en la Tabla 2-3. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

[Ejemplo 38]

La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, potencia P de 1 kw, volumen V de porción de mezclado: $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T1$ fue 25000.

Subsiguientemente, la fase acuosa se separó y se eliminó de la mezcla de la disolución mediante decantación para obtener la disolución de polímero. El pH de la fase acuosa separada fue 9,5, y el estado de separación fue satisfactorio.

A la mezcla de la disolución obtenida se aplicó aceleración centrífuga mediante una centrifugadora (centrifugadora de tipo disco, tasa de aceleración centrífuga relativa: 20000 G, fabricada por Alfalaval) durante 0,25 horas. En este momento, la condición de centrifugación (valor de $G \cdot T2$) fue 5000.

La disolución de polímero centrifugada se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

[Ejemplos 39 a 42]

Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 38, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 3 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución tenga el valor como se muestra en la Tabla 2-3. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

[Ejemplo 1 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 1, excepto que se añadió hidróxido sódico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la fase acuosa fuese 11. La disolución de polímero así obtenida se secó a

vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

5 **[Ejemplo 2 Comparativo]**

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 2, excepto que la relación de mezclado de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua (agua/disolución polimérica (relación en volumen)) se cambió a 0,05. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

15 **[Ejemplo 3 Comparativo]**

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 3, excepto que la relación de mezclado de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua (agua/disolución polimérica (relación en volumen)) se cambió a 15,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

20 **[Ejemplo 4 Comparativo]**

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 38, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 de Producción, y que se añadió hidróxido sódico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la fase acuosa fuese 11. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

25 **[Ejemplo 5 Comparativo]**

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 39, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 de Producción, y que la relación de mezclado de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y agua (agua/disolución polimérica (relación en volumen)) se cambió a 0,05. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

35 **[Ejemplo 6 Comparativo]**

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 40, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 1 de Producción, y que la relación de mezclado de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 2 de Producción y agua (agua/disolución polimérica (relación en volumen)) se cambió a 15,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-3.

45 **[Ejemplo 43] (para referencia)**

55 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una mezcladora en línea (que no tiene porción conductora), a 60°C durante 20 minutos, para obtener una mezcla de la disolución. La mezcla de la disolución así obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El pH de la fase acuosa separada fue 9,5, y el estado de separación fue satisfactorio.

60 La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener la disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-4.

65

[Ejemplos 44 a 46] (para referencia)

5 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 43, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea como se muestra en la Tabla 2-4. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-4.

10 [Ejemplos 47 a 49] (para referencia)

15 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 44, excepto que la relación de mezclado de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua se cambió como se muestra en la Tabla 2-4. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-4.

[Ejemplos 50] (para referencia)

20 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, volumen V de porción de mezclado: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C a una potencia P de 1 kw durante 6×10^{-4} segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de (P/V)·T1 fue 150. Debe apreciarse que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea 8,0.

25 La mezcla de la disolución así obtenida se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El estado de separación fue satisfactorio.

30 La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener una disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-4.

35 [Ejemplos 51 a 53] (para referencia)

40 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 50, excepto que el valor de (P/V)·T1 de la condición de mezclado se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-4. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-4.

[Ejemplos 54]

45 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, potencia P de 1 kw, volumen V de porción de mezclado: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de (P/V)·T1 fue 25000. Obsérvese que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea 8,0.

50 A la mezcla de la disolución obtenida se aplicó aceleración centrífuga mediante una centrifugadora (centrifugadora de tipo disco, tasa de aceleración centrífuga relativa: 5000 G, fabricada por Alfalaval) durante 0,02 horas. En este momento, la condición de centrifugación (valor de G·T2) fue 100.

55 La mezcla de la disolución centrifugada se alimentó a un tanque calentado a 60°C, y se dejó reposar para separar una fase de disolución de polímero y una fase acuosa. El estado de separación fue satisfactorio.

60 La fase acuosa se eliminó de la mezcla para obtener la disolución de polímero. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

[Ejemplos 55 a 57]

5 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 54, excepto que el valor de $G \cdot T^2$ de la condición de centrifugación se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-5. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

10 [Ejemplos 58]

15 La disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y un volumen equivalente de agua al de la disolución de polímero se mezclaron en una máquina de dispersión giratoria (Cavitron 1010, potencia P de 1 kw, volumen V de porción de mezclado: $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, fabricada por EUROTEC. CO., LTD.) que tiene una estructura de engranajes, a 60°C durante 0,1 segundos, para obtener una mezcla de la disolución. En el momento, el valor de $(P/V) \cdot T^1$ fue 25000. Obsérvese que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea 8,0.

20 A continuación, la fase acuosa se separó y se eliminó de la mezcla de la disolución mediante decantación para obtener la disolución de polímero. Debe apreciarse que el estado de separación fue satisfactorio.

25 A la mezcla de la disolución obtenida se aplicó aceleración centrífuga mediante una centrifugadora (centrifugadora de tipo disco, tasa de aceleración centrífuga relativa: 5000 G, fabricada por Alfalaval) durante 0,04 horas. En este momento, la condición de centrifugación (valor de $G \cdot T^2$) fue 200.

30 La disolución de polímero así centrifugada se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

[Ejemplos 59 a 61]

35 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 58, excepto que el valor de $G \cdot T^2$ de la condición de centrifugación se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-5. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

40 [Ejemplos 62 y 63]

45 Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que se cambió la cantidad de ácido sulfúrico añadido en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea como se muestra en la Tabla 2-5. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

[Ejemplo 64]

50 Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 5 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

[Ejemplo 65]

60 Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 6 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-5.

[Ejemplo 66] (para referencia)

65 Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 43, excepto que se usó la

disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 7 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-6.

5

[Ejemplos 67 a 69] (para referencia)

Cada uno de los polímeros se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 66, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 7 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución sea como se muestra en la Tabla 2-6. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-6.

10

[Ejemplo 70]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 58, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 7 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-6.

20

[Ejemplos 71 a 73]

Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 70, excepto que el valor de G·T2 de la condición de centrifugación se cambió al valor mostrado en la Tabla 2-6. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-6.

25

30

[Ejemplo 74]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 8 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-6.

35

[Ejemplo 75]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que se usó la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 9 de Producción en lugar de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-6.

40

45

[Ejemplo 7 Comparativo]

Se intentó producir un polímero de la misma manera como en el Ejemplo 43, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la fase acuosa fuese 6,0. Sin embargo, la mezcla de la disolución, de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, se emulsionó, y no se pudo llevar a cabo la siguiente etapa. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

50

[Ejemplo 8 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 43, excepto que se añadió hidróxido sódico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la fase acuosa fuese 11,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

60

[Ejemplo 9 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 44, excepto que la relación de

65

mezclamiento de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua (agua/disolución polimérica (relación en volumen)) se cambió a 0,05. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

[Ejemplo 10 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 45, excepto que la relación de mezclamiento de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua (relación en volumen de agua a la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción) se cambió a 15,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

[Ejemplo 11 Comparativo]

Cada una de las disoluciones poliméricas se obtuvo de la misma manera como en el Ejemplo 57, excepto que se añadió ácido sulfúrico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la mezcla de la disolución fuese 6,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

[Ejemplo 12 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que se añadió hidróxido sódico en el momento de mezclar la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua, para controlar que el pH de la fase acuosa fuese 11,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

[Ejemplo 13 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 60, excepto que la relación de mezclamiento de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua (relación en volumen de agua a la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción) se cambió a 0,05. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

[Ejemplo 14 Comparativo]

Se obtuvo una disolución de polímero de la misma manera como en el Ejemplo 62, excepto que la relación de mezclamiento de la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción y el agua (relación en volumen de agua a la disolución de polímero obtenida en el Ejemplo 4 de Producción) se cambió a 15,0. La disolución de polímero así obtenida se secó a vacío para obtener un polímero en estado sólido. La disolución de polímero y el polímero en estado sólido así obtenidos se sometieron a las medidas como se mencionan anteriormente. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 2-7.

[Tabla 2-1]

	Ejemplo de producción	Etapa 1				Etapa 2				Etapa 3	Etapa A	Cantidad de metal (ppm)				Efecto			
		pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución Polimérica (vol/vol)	Método de mezclado (valor de (P/V)·T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)	Centrifugación (valor de G·T2)	Eliminación de la fase acuosa (separación mediante decantación)	Li	Ti			Al total	Tono de color de colorcalentamiento	Tono de color tras el calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro		
Ejemplo 1*	2	9,5	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	217	Ninguna	Ninguna	62	66	-	128	A	B	B	AA	A			
Ejemplo 2*	2	8,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	223	Ninguna	Ninguna	52	63	-	115	A	B	B	AA	A			
Ejemplo 3*	2	7,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	210	Ninguna	Ninguna	44	55	-	99	A	B	B	AA	AA			
Ejemplo 4*	2	6,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	214	Ninguna	Ninguna	36	51	-	87	B	B	B	AA	AA			
Ejemplo 5*	2	5,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	205	Ninguna	Ninguna	27	44	-	71	B	B	B	AA	AA			
Ejemplo 6*	2	8,0	0,5	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	302	Ninguna	Ninguna	57	66	-	123	AA	B	B	AA	A			
Ejemplo 7*	2	8,0	2,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	102	Ninguna	Ninguna	49	64	-	113	AA	B	B	AA	A			
Ejemplo 8*	2	8,0	5,0	Mezcladora	58	Ninguna	Ninguna	43	63	-	106	AA	B	B	AA	A			

Ejemplo 9*	2	8,0	1,0	en línea (sin porción conductora)	203	Ninguna	Ninguna	49	59	-	108	AA	B	A	AA	A	AA	AA
Ejemplo 10*	2	8,0	1,0	5000	211	Ninguna	Ninguna	43	54	-	97	AA	B	A	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 11*	2	8,0	1,0	25000	221	Ninguna	Ninguna	39	51	-	90	AA	B	A	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 12*	2	8,0	1,0	600000	216	Ninguna	Ninguna	33	45	-	78	AA	B	AA	AA	AA	AA	AA
Ejemplo 13	2	8,0	1,0	25000	214	100	Ninguna	35	47	-	82	AA	B	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
Ejemplo 14	2	8,0	1,0	25000	210	500	Ninguna	29	42	-	71	AA	B	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
Ejemplo 15	2	8,0	1,0	25000	220	2000	Ninguna	24	39	-	63	AAA	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
Ejemplo 16	2	8,0	1,0	25000	221	5000	Ninguna	19	34	-	53	AAA	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 17	2	8,0	1,0	25000	216	200	Se separa	31	45	-	76	AAA	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
Ejemplo 18	2	8,0	1,0	25000	214	1000	Se separa	26	38	-	64	AAA	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	AA
Ejemplo 19	2	8,0	1,0	25000	212	4000	Se separa	20	35	-	55	AAA	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 20	2	8,0	1,0	25000	215	10000	Se separa	14	30	-	44	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 21	2	7,0	1,0	25000	216	4000	Se separa	16	32	-	48	AA	AA	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 22	2	5,5	1,0	25000	215	4000	Se separa	10	29	-	39	A	A	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA

* para referencia

[Tabla 2-2]

	Ejemplo de producción	Etapa 2				Etapa 3	Etapa A	Cantidad de metal (ppm)			Efecto					
		pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución Polimérica (vol/vol)	Método de mezclado (valor de (P/V)·T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)			Li	Ti	Al	total	Tono de color	Tono de color tras calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro
Ejemplo 23*	3	9,5	1,0	25000	218	Ninguna	Ninguna	40	57	16	113	AA	B	A	AA	AA
Ejemplo 24*	3	8,0	1,0	25000	219	Ninguna	Ninguna	36	54	15	105	AA	B	A	AA	AA
Ejemplo 25*	3	7,0	1,0	25000	210	Ninguna	Ninguna	31	52	13	96	A	B	A	AA	AA
Ejemplo 26*	3	6,0	1,0	25000	218	Ninguna	Ninguna	27	47	11	85	B	B	A	AA	AA
Ejemplo 27*	3	5,0	1,0	25000	222	Ninguna	Ninguna	22	43	9	74	B	B	AA	AA	AA
Ejemplo 28	3	9,5	1,0	25000	214	4000	Se separa	16	35	7	58	AAA	AA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 29	3	8,0	1,0	25000	216	4000	Se separa	13	32	5	50	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 30	3	7,0	1,0	25000	215	4000	Se separa	10	28	4	42	AA	AA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 31	3	6,0	1,0	25000	212	4000	Se separa	8	25	3	36	AA	AA	AAA	AAA	AAA
Ejemplo 32	3	5,0	1,0	25000	220	4000	Se separa	6	23	2	31	AA	AA	AAA	AAA	AAA

* para referencia

[Tabla 2-3]

	Ejemplo de producción	Etapa 1				Etapa 2				Etapa 3	Etapa A	Cantidad de metal (ppm)				Efecto				
		pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución polimérica (vol/vol)	Método de mezclado (valor de (P/V)·T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)	Centrifugación (valor de GT2)	Eliminación de la fase acuosa (separación mediante decantación)	Li	Ti			Al total	Tono de color de color calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro				
Ejemplo 33*	1	9,5	1,0	25000	210	Ninguna	Ninguna	40	-	40	AAA	AAA	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 34*	1	8,0	1,0	25000	208	Ninguna	Ninguna	34	-	34	AAA	AAA	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 35*	1	7,0	1,0	25000	214	Ninguna	Ninguna	29	-	29	AA	A	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 36*	1	6,0	1,0	25000	215	Ninguna	Ninguna	26	-	26	A	A	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 37*	1	5,0	1,0	25000	217	Ninguna	Ninguna	22	-	22	A	A	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 38	1	9,5	1,0	25000	220	5000	Se separa	16	-	16	AAA	AAA	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 39	1	8,0	1,0	25000	218	5000	Se separa	12	-	12	AAA	AAA	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 40	1	7,0	1,0	25000	214	5000	Se separa	9	-	9	AA	AA	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 41	1	6,0	1,0	25000	212	5000	Se separa	5	-	5	A	A	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 42	1	5,0	1,0	25000	210	5000	Se separa	2	-	2	A	A	AAA	AA	AAA					
Ejemplo 1 Comparativo	2	11,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	214	Ninguna	Ninguna	104	91	195	B	C	C	AA	B					
Ejemplo 2 Comparativo	2	8,0	0,05	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	402	Ninguna	Ninguna	109	94	203	B	C	C	C	Separación insuficiente					
Ejemplo 3 Comparativo	2	7,0	15,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	15	Ninguna	Ninguna	108	94	202	C	C	C	C	Separación insuficiente					
Ejemplo 4 Comparativo	2	11,0	1,0	25000	212	5000	Se separa	102	85	187	B	C	B	AAA	B					
Ejemplo 5 Comparativo	2	8,0	0,05	25000	412	5000	Se separa	100	84	184	A	B	B	C	Separación insuficiente					

Ejemplo 6 Comparativo	2	7,0	15,0	25000	13	5000	Se separa	10185	-	186	C	C	B	C Separación insuficiente	B
* para referencia															

[Tabla 2-4]

	Ejemplo de producción	Etapa 1				Etapa 2				Etapa 3	Etapa A	Cantidad de metal (ppm)				Efecto			
		pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución polimérica (vol/vol)	Método de mezclamiento (valor de (P/V).T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)	Eliminación de la fase acuosa (separación mediante decantación)	Li	Ti	Ni			Al total	Tono de color de color calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro			
Ejemplo 43*	4	9,5	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	212	Ninguna	Ninguna	52 65	-	63	180	A	B	B	AA	B			
Ejemplo 44*	4	8,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	213	Ninguna	Ninguna	46 63	-	60	169	A	B	B	AA	B			
Ejemplo 45*	4	7,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	211	Ninguna	Ninguna	37 56	-	52	145	A	B	B	AA	A			
Ejemplo 46*	4	5,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	217	Ninguna	Ninguna	21 45	-	45	111	B	B	A	AA	A			
Ejemplo 47*	4	8,0	0,5	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	312	Ninguna	Ninguna	51 65	-	61	177	A	B	B	AA	B			
Ejemplo 48*	4	8,0	2,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	114	Ninguna	Ninguna	41 64	-	61	166	A	B	B	AA	B			
Ejemplo 49*	4	8,0	5,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	54	Ninguna	Ninguna	36 64	-	59	159	A	B	B	AA	B			
Ejemplo 50*	4	8,0	1,0	150	212	Ninguna	Ninguna	41 60	-	58	159	A	B	B	AA	B			

Ejemplo 51*	4	8,0	1,0	5000	214	Ninguna	Ninguna	36 55	-	52	143	A	B	B	AA	A
Ejemplo 52*	4	8,0	1,0	25000	211	Ninguna	Ninguna	32 52	-	48	132	AA	A	B	AA	A
Ejemplo 53*	4	8,0	1,0	600000	213	Ninguna	Ninguna	27 47	-	43	117	AA	A	A	AA	A

* para referencia

[Tabla 2-5]

	Ejemplo de producción	Etapa 1				Etapa 2				Etapa 3				Etapa A				Cantidad de metal (ppm)				Efecto			
		pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución polimérica (vol/vol)	Método de mezclamiento (valor de (P/N)·T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)	Centrifugación (valor de GT2)	Eliminación de la fase acuosa (separación mediante decantación)	Li	Ti	Ni	Al	total	Tono de color de color	Tono de color tras el calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro								
Ejemplo 54	4	8,0	1,0	25000	214	100	Ninguna	29 48	-	44	121	AA	A	AA	AAA	A									
Ejemplo 55	4	8,0	1,0	25000	220	500	Ninguna	24 43	-	40	107	AA	A	AA	AAA	AA									
Ejemplo 56	4	8,0	1,0	25000	221	2000	Ninguna	19 38	-	36	93	AA	A	AA	AAA	AA									
Ejemplo 57	4	8,0	1,0	25000	209	5000	Ninguna	16 35	-	31	82	AA	AA	AA	AAA	AA									
Ejemplo 58	4	8,0	1,0	25000	216	200	Se separa	25 46	-	41	112	AA	A	AA	AAA	AA									
Ejemplo 59	4	8,0	1,0	25000	214	1000	Se separa	21 39	-	35	95	AAA	AA	AA	AAA	AA									
Ejemplo 60	4	8,0	1,0	25000	213	4000	Se separa	16 36	-	33	85	AAA	AA	AA	AAA	AA									
Ejemplo 61	4	8,0	1,0	25000	216	10000	Se separa	13 31	-	27	71	AAA	AAA	AAA	AAA	AA									
Ejemplo 62	4	7,0	1,0	25000	214	4000	Se separa	13 32	-	29	74	AA	AA	AAA	AAA	AA									
Ejemplo 63	4	5,5	1,0	25000	217	4000	Se separa	8 30	-	26	64	A	A	AAA	AAA	AAA									
Ejemplo 64	5	8,0	1,0	25000	210	4000	Se separa	15 35	-	12	62	AA	AA	AAA	AAA	AAA									
Ejemplo 65	6	8,0	1,0	25000	213	4000	Se separa	17 37	-	67	121	A	B	A	AAA	A									

[Tabla 2-6]

Ejemplo	Ejemplo de producción	Etapa 1				Etapa 2				Etapa 3	Etapa A	Cantidad de metal (ppm)				Efecto			
		pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución polimérica (vol/vol)	Método de mezclado (valor de (P/V)·T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)	Centrifugación (valor de GT2)	Eliminación de la fase acuosa (separación mediante decantación)	Li			Ti	Ni	Al total	Tono de color de color	Tono de color tras el calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro
Ejemplo 66*	7	9,5	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	213	Ninguna	Ninguna	52	-	64	62	178	B	B	B	AA	B		
Ejemplo 67*	7	8,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	215	Ninguna	Ninguna	45	-	62	60	167	B	B	B	AA	B		
Ejemplo 68*	7	7,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	214	Ninguna	Ninguna	36	-	54	53	143	B	B	B	AA	A		
Ejemplo 69*	7	5,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	218	Ninguna	Ninguna	20	-	43	45	108	A	B	A	AA	A		
Ejemplo 70	7	8,0	1,0	25000	214	200	Se separa	24	-	45	39	108	A	B	AA	AAA	A		
Ejemplo 71	7	8,0	1,0	25000	211	1000	Se separa	20	-	38	34	92	AAA	AA	AAA	AAA	AA		
Ejemplo 72	7	8,0	1,0	25000	219	4000	Se separa	15	-	35	31	81	AAA	AA	AAA	AAA	AA		
Ejemplo 73	7	8,0	1,0	25000	215	10000	Se separa	12	-	30	27	69	AAA	AAA	AAA	AAA	AA		
Ejemplo 74	8	8,0	1,0	25000	216	4000	Se separa	14	-	34	11	59	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA		
Ejemplo 75	9	8,0	1,0	25000	218	4000	Se separa	16	-	36	64	116	A	B	AA	AAA	A		

* para referencia

[Tabla 2-7]

	Ejemplo de producción	Ejemplo 1	Etapas 2				Etapas 3	Etapas A	Cantidad de metal (ppm)			Efecto						
			pH de la fase acuosa de la mezcla de la disolución	Agua/disolución polimérica (vol/vol)	Método de mezclado (valor de (P/V): T1)	Concentración de alcohol de la mezcla de la disolución (ppm)			Etapas 3	Etapas A	Li	Ti	Al total	Tono de color	Tono de color tras el calentamiento	Transparencia	Cantidad de agua	Obtención del filtro
Ejemplo 7 Comparativo	4	6,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	214	Ninguna	Ninguna	Emulsionó	Emulsionó	Emulsionó								
Ejemplo 8 Comparativo	4	11,0	1,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	211	Ninguna	Ninguna	8692 - 91269	B	C	C	A						C
Ejemplo 9 Comparativo	4	8,0	0,05	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	401	Ninguna	Ninguna	9395 - 92280	C	C	C	C						C
Ejemplo 10 Comparativo	4	7,0	15,0	Mezcladora en línea (sin porción conductora)	17	Ninguna	Ninguna	9293 - 91276	C	C	C	C						C
Ejemplo 11 Comparativo	4	6,0	1,0	25000	218	5000	Ninguna	7986 - 85250	C	C	B	A						C
Ejemplo 12 Comparativo	4	11,0	1,0	25000	216	4000	Se separa	8585 - 83253	B	C	B	A						C
Ejemplo 13 Comparativo	4	8,0	0,05	25000	406	4000	Se separa	8486 - 84254	B	C	B	A						C
Ejemplo 14 Comparativo	4	7,0	15,0	25000	15	4000	Se separa	8283 - 82247	C	C	B	A						C

Aplicabilidad industrial

La presente invención tiene aplicabilidad industrial como un procedimiento para producir un polímero que contiene menos residuo metálico.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un polímero, que comprende
 - 5 la etapa 1 de preparar una disolución de polímero que contiene uno o más metales seleccionados de entre el grupo que consiste en aluminio, litio y titanio;
 - la etapa 2 de obtener una mezcla de disolución mezclando la disolución de polímero y agua en una relación en volumen de 0,1 a 10 sobre la base de la disolución de polímero,
 - 10 la etapa A de separar y eliminar la fase acuosa de la mezcla de disolución, tras la etapa 2 y antes de la etapa 3, y
 - la etapa 3 de aplicar una aceleración centrífuga a la mezcla de disolución, tras la etapa 2,
 - 15 en el que
 - en la etapa 1, cuando un contenido de aluminio en un polímero contenido en la disolución de polímero es inferior a 30 ppm, un pH de una fase acuosa de la mezcla de disolución se controla para que sea 10 o inferior en la etapa 2,
 - 20 en la etapa 1, cuando el contenido de aluminio en el polímero contenido en la disolución de polímero es 30 ppm o superior y 200 ppm o inferior, el pH de la fase acuosa de la mezcla de disolución se controla para que sea 5,5 o inferior, o 7 a 10 en la etapa 2.
 - 25
2. Procedimiento para producir el polímero según la reivindicación 1, en el que la disolución de polímero en la etapa 1 contiene titanio.
3. Procedimiento para producir el polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que la disolución de polímero en la etapa 1 contiene litio y aluminio.
- 30 4. Procedimiento para producir el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, en la etapa 2, el mezclado de la disolución de polímero y el agua se lleva a cabo en una condición: $(P/V) \cdot T \geq 100$ en el que P representa una potencia (kw), V representa un volumen (m³), y T representa un tiempo de mezclado (s).
- 35 5. Procedimiento para producir el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la etapa 2, el mezclado de la disolución de polímero y el agua se lleva a cabo en la condición: $30000 \geq (P/V) \cdot T \geq 1000$ en el que P representa una potencia (kw), V representa un volumen (m³), y T representa un tiempo de mezclado (s).
- 40 6. Procedimiento para producir el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en la etapa 2, el pH de la fase acuosa de la mezcla de disolución se controla para que sea 7 a 8,5.
- 45 7. Procedimiento para producir el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en la etapa 2, se mezcla además un ácido inorgánico.
8. Procedimiento para producir el polímero según la reivindicación 7, en el que el ácido inorgánico comprende por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico.
- 50 9. Procedimiento para producir el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, en la etapa 2, un contenido de un alcohol en la mezcla de disolución es 5% o inferior.
- 55 10. Procedimiento para producir el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que, en la etapa 3, la aceleración centrífuga se aplica en una condición de $0,01 \leq (G \cdot T2) \leq 5000$ en la que G representa una tasa de aceleración centrífuga y T2 representa un tiempo de centrifugación (h).