

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 444 429**

(51) Int. Cl.:

C08C 19/44

(2006.01)

C08C 2/02

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2009 E 09756607 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2358762**

(54) Título: **Proceso para retirar silanol de la preparación de un polímero modificado**

(30) Prioridad:

11.11.2008 US 113301 P

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

25.02.2014

(73) Titular/es:

**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)
Bachtobelstrasse 3
8810 Horgen, CH**

(72) Inventor/es:

**THIELE, SVEN;
BOEHM, JOCHEN;
JANTSCH, NORBERT y
BERNDT, CHRISTIANE**

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 444 429 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

Proceso para retirar silanol de la preparación de un polímero modificado

Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. Nº. 61/113.301, presentada el 11 de noviembre de 2008, y que se incorpora en su totalidad en la presente memoria por referencia.

Antecedentes

La invención se refiere a un método para la retirada de silanol de un disolvente de polimerización en una preparación continua o por lotes consecutivos de un interpolímero de alfa-olefina/dieno conjugado modificado o una preparación de polímero de dieno conjugado.

- 10 Los agentes de modificación para la preparación de polímeros modificados incluyen los modificadores descritos en las siguientes referencias: WO2007047943, JP2003-171418, WO03/029299, WO07/047943, Solicitud Internacional Nº. PCT/US07/087564 y la Solicitud Provisional de EE.UU. Nº. 61/059278. Estas referencias describen el uso de agentes de modificación para la preparación de polímeros modificados. Normalmente, los polímeros modificados comprenden enlaces de fósforo-silicio, enlaces nitrógeno-silicio, o enlaces azufre-silicio. Los polímeros modificados y los agentes de modificación pueden formar silanoles tras la adición de agentes protolizantes, tales como ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y agua. En un proceso continuo o por lotes consecutivos, se reciclan los silanoles con el disolvente de polimerización de nuevo al reactor para una polimerización consecutiva. Es necesario un proceso eficaz de retirada de silanol para dichas polimerizaciones.
- 15 La Solicitud Internacional Nº WO2003093391 A1 (Resumen) describe materiales de cambio de fase (PCM) que comprenden al menos una capa superior sobre la superficie del PCM, seleccionada entre la capa A y la capa B. La capa A consiste en al menos una sustancia inorgánica que está seleccionada entre un óxido, un hidrato de óxido, un hidróxido y una sal que contiene grupos OH. La capa B consiste en al menos un reactivo de acoplamiento. La referencia también se refiere a métodos de producción para generar PCM modificados en superficie de este tipo y a su uso en un medio de soporte.
- 20 La Solicitud Internacional Nº WO2004041398 A2 describe materiales híbridos copoliméricos homogéneos orgánicos/inorgánicos porosos, que incluyen partículas y monolitos, métodos para su fabricación, y sus usos, por ejemplo, como materiales de separación cromatográficos.
- 25 La Solicitud de Patente de Reino Unido 2199817 A describe una disolución de revestimiento para formar un revestimiento de SiO₂ que no contiene un ión de halógeno. La disolución de revestimiento se obtiene haciendo reaccionar un alcoxisilano y/o uno de sus oligómeros con agua, en presencia de un catalizador ácido sólido y un disolvente.
- 30 La Solicitud de Patente Japonesa JP11130864 A (Resumen) describe un método para generar un producto compuesto de un híbrido inorgánico-orgánico con partículas inorgánicas capaz de formar eficazmente enlaces químicos en las interfaces de los híbridos inorgánicos-orgánicos y las partículas inorgánicas. Las partículas se dispersan en una disolución que contiene uno o dos polisiloxanos y un organoalcoxisilano en un disolvente orgánico.
- 35 La publicación de EE.UU. Nº 2003/0176559 A1 describe óxidos inorgánicos hidrófobos en forma de partículas útiles para reforzar una composición polimérica, por ejemplo, caucho. Los materiales se caracterizan por lo siguiente: (a) la ausencia sustancial de grupos funcionales capaces de reacción química con el caucho; (b) un área superficial BET dentro del intervalo de 40 a 350 m²/g; (c) un contenido de hidroxilo dentro del intervalo de 2 a 15 OH/m²; (d) un contenido de carbono dentro del intervalo de 0,1 a 6 por ciento en peso que es sustancialmente no apto para extracción; (e) un pH dentro del intervalo de 3 a 10; (f) un Área Blanca Normalizada M1 menor que 0,4 por ciento, y (g) una humectabilidad en metanol de 15 a 45 por ciento. También se describen composiciones tales como polímeros, artículos de caucho curado orgánicos, lotes-maestro y suspensiones que contienen las sustancias de relleno hidrófobas.
- 40 La Solicitud de Patente Japonesa JP2007126332 A (resumen) describe una placa de vidrio que repele el agua, cubierta con partículas finas, repelentes de agua, transparentes, unidas covalentemente a la superficie de la placa. Una parte principal de la superficie de cada partícula fina, repelente de agua y transparente está cubierta con un revestimiento repelente de agua. Una parte de las partículas finas, repelentes de agua y transparentes se une covalentemente a la superficie de una placa de vidrio de base a través de una película orgánica, una parte de la cual contiene un grupo funcional reactivo en un extremo, y se une covalentemente a la superficie de cada partícula fina transparente a través de Si en el otro extremo. Una película orgánica, que contiene un grupo funcional reactivo en un extremo, se une covalentemente a la placa de vidrio de base a través de Si en el otro extremo.
- 45 La Solicitud de Patente Japonesa JP2007126332 A (resumen) describe una placa de vidrio que repele el agua, cubierta con partículas finas, repelentes de agua, transparentes, unidas covalentemente a la superficie de la placa. Una parte principal de la superficie de cada partícula fina, repelente de agua y transparente está cubierta con un revestimiento repelente de agua. Una parte de las partículas finas, repelentes de agua y transparentes se une covalentemente a la superficie de una placa de vidrio de base a través de una película orgánica, una parte de la cual contiene un grupo funcional reactivo en un extremo, y se une covalentemente a la superficie de cada partícula fina transparente a través de Si en el otro extremo. Una película orgánica, que contiene un grupo funcional reactivo en un extremo, se une covalentemente a la placa de vidrio de base a través de Si en el otro extremo.
- 50 La Solicitud de Patente Japonesa JP2007126332 A (resumen) describe una placa de vidrio que repele el agua, cubierta con partículas finas, repelentes de agua, transparentes, unidas covalentemente a la superficie de la placa. Una parte principal de la superficie de cada partícula fina, repelente de agua y transparente está cubierta con un revestimiento repelente de agua. Una parte de las partículas finas, repelentes de agua y transparentes se une covalentemente a la superficie de una placa de vidrio de base a través de una película orgánica, una parte de la cual contiene un grupo funcional reactivo en un extremo, y se une covalentemente a la superficie de cada partícula fina transparente a través de Si en el otro extremo. Una película orgánica, que contiene un grupo funcional reactivo en un extremo, se une covalentemente a la placa de vidrio de base a través de Si en el otro extremo.

Cost-Effective Surface Modifications of Silica and Alumina Achieved by Way of a Single In-House Set-Up (Resumen),
A. Taralp et al., ASC National Meeting, Marzo 2003, describe alúmina y sílice porosa funcionalizadas en superficie.
Comparison of Octadecyl-Bonded Alumina and Silica for Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography,

J.E. Haky et al., J. of Chromatography, 505 (1990), 307-308, describe propiedades cromatográficas de una fase estacionaria de cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) de alúmina unida a octadecilo (ODA). La ODA se compara con fases estacionarias convencionales de octadecilsilice (ODS).

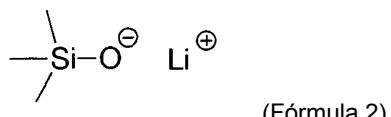
- 5 El silanol, cuando está presente, reacciona con compuestos de iniciador metálico de alquilo, o con cadenas poliméricas salientes en el proceso de polimerización en disolución aniónica de dienos conjugados, preferentemente butadieno, o en un proceso de co-polimerización en disolución aniónica de dienos conjugados con alfa olefinas, preferentemente de butadieno y estireno. Dependiendo de la concentración de silanol, se deterioran uno o más de los siguientes aspectos de un proceso de polimerización aniónica: (a) disminuye la concentración de iniciador metálico de alquilo, y el inicio de la reacción de copolimerización o polimerización aniónica se ve afectado negativamente, (b) las características de peso molecular del copolímero o el polímero se ven modificadas de manera no deseada, (c) la producción a largo plazo del polímero con características de polímero consistentes, y con ello las propiedades del polímero, se ve dificultada, y/o (d) la reacción de polimerización se termina de forma prematura antes de lograr la conversión de monómero deseada. La cantidad de compuesto de iniciador activo presente en una disolución polimérica, tras la reacción con silanol, es difícil de detectar. El uso de un compuesto iniciador adicional, para corregir la pérdida de iniciador con respecto a la reacción con silanol, provoca el aumento de los costes de iniciador. De igual forma el uso de una fracción de compuesto iniciador adicional no conduce a un producto cualitativamente idéntico al producto generado sin la impureza de silanol.
- 10
- 15
- 20

Los silanoles se forman particularmente cuando los polímeros modificados y los agentes de modificación se exponen a agua a una temperatura que varía de 90 °C a 150 °C. Normalmente, estas condiciones representan las de un proceso de separación de vapor, que es el procedimiento convencional para el aislamiento del polímero.

Los silanoles se retiran convencionalmente por medio del uso de una mayor concentración de iniciador metálico de alquilo; no obstante este proceso de retirada conduce a la formación de silanolatos metálicos que comprenden enlaces iónicos como se muestra en la Fórmula 1.



- 25 Los compuestos de iniciador convencionales, tales como por ejemplo, iniciadores de alquil(C1-C6)-litio, cuando se ponen en contacto con silanoles, forman compuestos que comprenden enlaces iónicos como se muestra en la Fórmula 2.



- 30 Los compuestos que comprenden los enlaces de la Fórmula 1 o la Fórmula 2 son convertidos de nuevo en silanoles, cuando entran en contacto con el agua, tal como la presente en los procesos convencionales de aislamiento de polímeros. Por tanto, en el caso de procesos de polimerización continua o por lotes consecutivos, los silanoles se pueden acumular en el medio de polimerización con el tiempo. De este modo en un momento, el número reducido de compuestos de iniciador no puede verse compensado desde el punto de vista económico.

- 35 Los procesos convencionales de aislamientos de polímeros no proporcionan un método práctico para reducir y/o eliminar silanoles del polímero. Esta cuestión es particularmente un problema para procedimientos asociados con los procesos de polimerización continuos o por lotes consecutivos. De este modo, existe una necesidad de un proceso eficaz y rentable para retirar silanoles de un proceso de polimerización. Esta necesidad y otras se ven satisfechas por medio de la siguiente invención.

Sumario de la invención

- 40 La invención proporciona un método para la preparación de un polímero seleccionado entre los siguientes: (a) un interpolímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado y una alfa-olefina aromática, o (b) un polímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado; y en el que dicho método comprende al menos las etapas de:

45 polimerizar monómeros que comprenden al menos un monómero de dieno conjugado en al menos un reactor de polimerización, en presencia de al menos un disolvente, para formar el polímero,

opcionalmente acoplar una fracción de las cadenas poliméricas usando al menos un agente de acoplamiento, modificar el polímero con al menos un agente de modificación, en al menos un reactor, en presencia de al

menos un disolvente, para formar una disolución de polímero modificado;

opcionalmente, poner en contacto la disolución de polímero modificado con al menos un compuesto donador de protones;

poner en contacto la disolución de polímero modificado con agua;

5 retirar al menos un disolvente;

poner en contacto el disolvente retirado con al menos un material que reaccione con y/o absorba, silanol para formar un disolvente purificado,

recircular el disolvente purificado de nuevo a al menos un reactor de polimerización o a un recipiente de almacenamiento.

10 **Descripción detallada**

Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona un método para la preparación de un polímero seleccionado entre los siguientes: (a) interpolímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado y una alfa-olefina aromática, o (b) un polímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado; y en el que dicho método comprende al menos las siguientes etapas:

15 polimerizar monómeros que comprenden al menos un monómero de dieno conjugado en al menos un reactor de polimerización, en presencia de al menos un disolvente, para formar el polímero,

opcionalmente acoplar una fracción de las cadenas poliméricas usando al menos un agente de acoplamiento,

modificar el polímero con al menos un agente de modificación, en al menos un reactor, en presencia de al menos un disolvente, para formar una disolución de polímero modificado;

20 opcionalmente, poner en contacto la disolución de polímero modificado con al menos un compuesto donador de protones;

poner en contacto la disolución de polímero modificado con agua;

retirar al menos un disolvente;

25 poner en contacto el disolvente retirado con al menos un material que reaccione con y/o absorba, silanol para formar un disolvente purificado,

recircular el disolvente purificado de nuevo a al menos un reactor de polimerización o a un recipiente de almacenamiento.

En una realización, la polimerización es una polimerización continua o una polimerización por lotes consecutivos.

En una realización, la polimerización tiene lugar por medio de una polimerización por lotes consecutiva.

30 En una realización, la polimerización tiene lugar por medio de una polimerización continua.

En una realización, al menos un reactor de la etapa de modificación es al menos un reactor de polimerización.

En una realización, al menos un compuesto donador de protones está seleccionado entre un alcohol, ácido inorgánico o ácido orgánico.

35 En una realización, el disolvente está seleccionado entre un alcano, cicloalcano, disolvente aromático o sus combinaciones.

En una realización, al menos un disolvente comprende ciclohexano. En otra realización, al menos un disolvente comprende un alcano.

40 En una realización, el polímero es un interpolímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado y una alfa-olefina aromática. En una realización adicional, el interpolímero modificado además comprende hasta 10 por ciento en peso de una mono-olefina no aromática y/o hasta 10 por ciento en peso de una diolefina no conjugada, cada una basada en el peso del interpolímero modificado.

45 En una realización, el polímero es un polímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado. En una realización adicional, el polímero modificado comprende además hasta 10 por ciento en peso de una mono-olefina no aromática y/o hasta 10 por ciento en peso de una diolefina no conjugada, cada una basada en el peso del polímero modificado.

En una realización, el polímero es un homopolímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado.

En una realización, el polímero modificado está seleccionado entre un interpolímero de estireno-butadieno modificado o un polibutadieno modificado.

- 5 En una realización, el polímero modificado está seleccionado entre un copolímero de butadieno-estireno o un polibutadieno modificado.

En una realización, el polímero modificado es un interpolímero de estireno-butadieno modificado.

En una realización, el polímero modificado es un copolímero de estireno-butadieno modificado.

En una realización, el polímero modificado es un polibutadieno modificado.

- 10 En una realización, el polímero se modifica con un agente de modificación de extremo de cadena polimérica o un agente de acoplamiento de modificación.

En otra realización, el polímero se modifica con un agente de modificación de extremo de cadena polimérica y un agente de acoplamiento de modificación.

- 15 En otra realización, el polímero se modifica con un agente de modificación de cadena principal polimérica y un agente de acoplamiento de modificación.

En una realización, el disolvente se retira del polímero modificado por medio de un proceso de separación de vapor.

En una realización, el material comprende grupos Si-OH de superficie y/o grupos Al-OH de superficie, y preferentemente grupos Al-OH de superficie.

En una realización, el material comprende alúmina, sílice y/o aluminosilicatos.

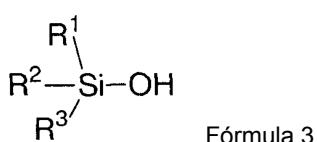
- 20 En una realización, el material comprende alúmina.

En una realización, la capacidad de alúmina varía de 10 a 100.000 ppm de silanol, preferentemente varía de 100 a 100.000 ppm de silanol, y más preferentemente varía de 1.000 a 100.000 ppm de silanol.

En una realización, el material está presente en una columna.

En una realización, el material está presente en una suspensión.

- 25 En una realización, el silanol está seleccionado entre un compuesto de acuerdo con la Fórmula 3.



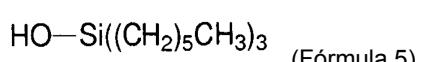
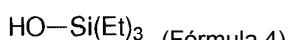
en la que:

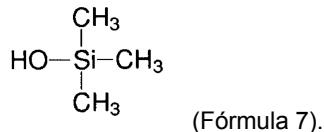
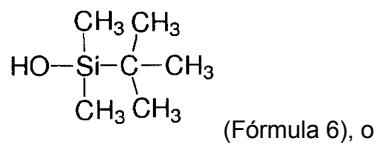
Si es silicio; O es oxígeno; H es hidrógeno;

- 30 R1, R2 y R3 son iguales o diferentes, y son cada uno, de manera independiente, un grupo que tiene de 1 a 80 átomos que no son hidrógeno, y que es hidrocábilo, y en el que cada grupo hidrocábilo, de manera independiente, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, y en el que cada grupo hidrocábilo, de manera independiente, puede estar opcionalmente sustituido con alquilo (C1-C4), alcoxi (C1-C4), arilo (C6-C16), aralquilo (C7-C16) o sus combinaciones. En otra realización, R1, R2 y R3 son iguales o diferentes, y se escogen cada uno de

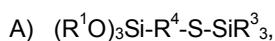
- 35 manera independiente entre el grupo que consiste en los siguientes: -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₄CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -(CH₂)₆CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂-CH(CH₃)₂ y -CH₂Ph.

En una realización, el silanol está seleccionado entre uno o más de los siguientes compuestos:





En una realización, el agente de modificación está seleccionado entre uno o más de los siguientes A) a E):



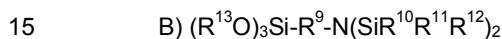
5 Fórmula 8

en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

10 R^4 es un grupo seleccionado entre aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{100}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{100}$), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{100}$) o éter dialquílico($\text{C}_2\text{-C}_{100}$) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado;

R^1 y R^3 son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo ($\text{C}_7\text{-C}_{16}$) o tri(hidrocarbilo)sililo($\text{C}_3\text{-C}_{30}$), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$) o aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$);



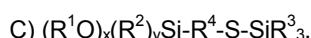
Fórmula 9

en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

20 R^9 es un grupo seleccionado entre aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{100}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{100}$), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{100}$) o éter dialquílico($\text{C}_2\text{-C}_{100}$) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado;

25 R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$) o tri(hidrocarbilo)sililo($\text{C}_3\text{-C}_{30}$), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$) o aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$);



Fórmula 10

en la que:

30 Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

x es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

y es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

$x + y = 3$;

35 R^4 es un grupo seleccionado entre aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{100}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{100}$), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{100}$) o éter dialquílico($\text{C}_2\text{-C}_{100}$) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado;

R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes, y están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$) o tri(hidrocarbilo)sililo($\text{C}_3\text{-C}_{30}$), y en el que los grupos

hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆);



Fórmula 11

5 en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno,

p es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

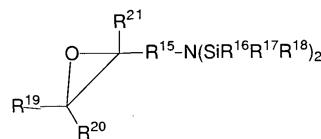
q es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

$$p + q = 3;$$

10 R⁹ es un grupo seleccionado entre aralquilo(C₇-C₁₀₀), arilo(C₆-C₁₀₀), alquilo(C₁-C₁₀₀) o éter dialquílico(C₂-C₁₀₀) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado;

15 R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbil)sililo(C₃-C₃₀), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆);

E)



Fórmula 12

en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno,

25 R¹⁵ es un grupo seleccionado entre aralquilo(C₇-C₁₀₀), arilo(C₆-C₁₀₀), alquilo(C₁-C₁₀₀) o un éter dialquílico(C₂-C₁₀₀) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado;

30 R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ y R²¹ son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbil)sililo(C₃-C₃₀), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆) o sus combinaciones.

En una realización, el agente de modificación está seleccionado entre los compuestos de Fórmula 13:



en la que

Y es alquilo(C₁₂-C₁₀₀), aralquilo(C₁₂-C₁₀₀) o arilo(C₁₂-C₁₀₀);

35 S es azufre;

A es hidrógeno, -(S)_p-R1 o -SiR2R3R4;

Z es -SH, -S-SiR2R3R4, -S-(S)_p-R8- NR9R10, -NR11COR12 ó -COOR14;

p es el número uno, dos, tres, cuatro o cinco; y

40 R1, R2, R3, R4, R8, R9, R10, R11, R12 Y R14 son iguales o diferentes y están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbil)sililo(C₃-C₃₀). Los grupos hidrocarbilo se escoge cada uno de manera independiente entre

alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆).

En una realización, el agente de modificación está seleccionado entre los compuestos de Fórmula 14:

A-S-R'-S-A (Fórmula 14).

en la que

- 5 R' es alquilo(C_{12} - C_{100}), que es lineal o ramificado, aralquilo(C_{12} - C_{100}) o arilo(C_{12} - C_{100});
S es azufre;
A es hidrógeno, -S-(S)_p-R1 o -SiR2R3R4;
p es el número uno, dos o tres; y
10 R1, R2, R3 y R4 son iguales o diferentes, están seleccionados cada uno, de manera independiente entre
alquilo(C_1 - C_{16}), arilo(C_6 - C_{16}) o aralquilo(C_7 - C_{16}).

En una realización, se pone en contacto al menos un disolvente con al menos un material, que está presente en al menos dos columnas. En una realización adicional al menos dos columnas se operan en modo de intercambio.

- Modo de intercambio ejemplar significa que se hace pasar el disolvente a través de una primera columna, mientras que la segunda columna no se conecta a la corriente de disolvente, y la segunda columna se regenera o se rellena y se activa. Una vez que se agota la primera columna que está conectada a la corriente de disolvente, lo que significa que ya no se puede retirar más silanol de manera eficaz, se conecta de nuevo la segunda columna regenerada o rellenada y activada a la corriente de disolvente, y se desconecta la primera columna de la corriente de disolvente.

En una realización, la longitud de cada columna, de manera independiente, de 1 a 8 metros, preferentemente de 3 a 6 metros.

- 20 En una realización, el diámetro de cada columna es, de manera independiente, de 0,1 a 1,5 metros, preferentemente de 0,2 a 1,0 metros.

En una realización, la velocidad de elución de disolvente a través de cada columna es, de manera independiente, de 1 cm/s a 2 cm/s.

- En una realización, el tiempo de residencia del disolvente en cada columna es, de manera independiente, de 1 a 5 minutos.

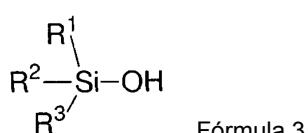
En una realización, se hace pasar al menos un disolvente a través de al menos dos columnas (que contienen el material) conectadas en serie. En una realización adicional, se controla la capacidad de cada columna para reaccionar con, y/o absorber, el silanol. En una realización, se controla la capacidad de una columna por medio de cromatografía de gases de la concentración de silanol en el disolvente tras hacerlo pasar a través de la columna. Un valor detectable y creciente de silanol indica que la columna es ineficaz en cuanto a la retirada de silanol de disolvente de polimerización (por ejemplo, la columna es ineficaz cuando se detecta una cantidad no especificada de silanol (por ejemplo, 1 ppm o más) en el disolvente). En una realización, una vez que se agota la columna (capacidad completa), se deriva el flujo de al menos un disolvente de esta columna, y se hace fluir al interior de otra columna. En una realización, se regenera o la columna agotada o se somete a intercambio con un nuevo material, de manera que se re-direcciona el flujo de al menos un disolvente al interior de esta columna.

En una realización, se recicla al menos un disolvente a una velocidad de 50 a 70 m³ de disolvente por hora.

Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se ha descrito en el presente documento.

Silanoles

- 40 Se pretende que el término silanol signifique los compuestos descritos en el presente documento con referencia a la Fórmula 3.



en la que:

Si es silicio: O es oxígeno: H es hidrógeno:

5 R1, R2 y R3 son iguales o diferentes, y son cada uno, de manera independiente, un grupo que tiene de 1 a 80 átomos que no son hidrógeno, que es un hidrocarbilo y, en el que cada grupo de hidrocarbilo, de manera independiente, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, y en el que cada grupo de hidrocarbilo, de manera independiente, puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C1-C4), alcoxi(C1-C4), arilo(C7-C16), aralquilo(C7-C16).

10 Más particularmente R1, R2 y R3 son iguales o diferentes, y son cada uno, de manera independiente, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos que no son hidrógeno, y en el que cada grupo alquilo, de manera independiente, puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado, y en el que cada grupo hidrocarbilo, de manera independiente, puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C1-C4), arilo(C6-C16), aralquilo(C7-C16) o sus combinaciones.

15 Especies específicas de silanol objetivo incluyen los compuestos representados por medio de las siguientes fórmulas:

(CH₃)₃Si-OH, (CH₃CH₂)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₂)₃Si-OH, ((CH₃)₂CH)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₃)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₄)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₅)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₆)₃Si-OH, ((CH₃)₃C)(CH₃)₂Si-OH, ((CH₃)₂CH-CH₂)(CH₃)₂Si-OH, ((CH₃)₂CH)(CH₃)₂Si-OH, ((CH₃)₂CH)₂(CH₃)Si-OH, ((CH₃)₂CH-CH₂)₂(CH₃)Si-OH, ((CH₃)₂CH-CH₂)₃-Si-OH, (PhCH₂)(CH₃)₂Si-OH, (PhCH₂)₃Si-OH, (Ph)(CH₃)₂Si-OH, (Ph)₂(CH₃)Si-OH, (Ph)₃Si-OH y (PhCH₂)(Ph)₂Si-OH.

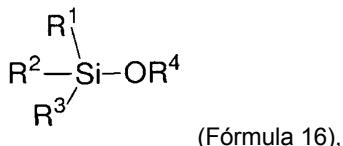
20 Especies más específicas del silanol objetivo incluyen los compuestos representados por medio de las siguientes fórmulas: (CH₃)₃Si-OH, (CH₃CH₂)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₃)₃Si-OH, (CH₃(CH₂)₅)₃Si-OH, ((CH₃)₃C)(CH₃)₂Si-OH y (Ph)₃Si-OH.

25 Se pueden formar los silanoles definidos anteriormente a partir de sitios o restos -S-SiR₃, =N-SiR₃ o de =P-SiR_i, que están presentes como grupos funcionales en el polímero, o presentes en compuestos de modificador como resultado de procesos de hidrólisis. La hidrólisis tiene lugar en presencia de agua o un medio que contiene agua, y se acelera en presencia de un agente protolizante, tal como, por ejemplo ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos.

Un alcohol de acuerdo con la Fórmula 15 puede servir como agente protolizante

30 25 R₄-OH (Fórmula 15)

La reacción de un alcohol (Fórmula 4) con un compuesto de acuerdo con la Fórmula 8 a 14, o con un polímero que se modifica con un compuesto de acuerdo con la Fórmula 8 a 14, incluyendo pero sin limitarse a, un polímero 8P a 12P y 18P a 20P, puede conducir a la formación de un compuesto de acuerdo con la Fórmula 16.



35 30 en la que:

Si es silicio; O es oxígeno; H es hidrógeno;

40 R1, R2, R3 y R4 son iguales o diferentes, y son cada uno, de manera independiente, un grupo que tiene de 1 a 80 átomos que no son hidrógeno, y que es un hidrocarbilo y, en el que cada grupo de hidrocarbilo, de manera independiente, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, y en el que cada grupo de hidrocarbilo, de manera independiente, puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C1-C4), alcoxi(C1-C4), arilo(C6-C16), aralquilo(C7-C16) o sus combinaciones.

Más particularmente R1, R2, R3 y R4 son iguales o diferentes, y son cada uno, de manera independiente, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos que no son hidrógeno, y en el que cada grupo alquilo, de manera independiente, puede ser lineal o ramificado y saturado o insaturado, y en el que cada grupo hidrocarbilo, de manera independiente, puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C1-C4), arilo(C6-C16), aralquilo(C7-C16) o sus combinaciones.

45 Grupos R₄ específicos preferidos, incluyen los siguientes restos representados por medio de las siguientes fórmulas: -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₄CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -(CH₂)₆CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂CH(CH₃)₂ y -CH₂Ph.

45 Los agentes protolizantes, tales como por ejemplo, ácidos orgánicos o inorgánicos y agua, cada uno cuando se encuentra presente en un proceso de separación de vapor, transfieren compuestos de tipo éter de sililo de acuerdo con la Fórmula 5 cuantitativamente, o al menos parcialmente, a compuestos de silanol de acuerdo con la Fórmula 3.

Agentes de Modificación

Los agentes de modificación incluyen compuestos de acuerdo con la Fórmula 17:



en la que

5 Y es aralquilo(C_{12} - C_{100}), arilo(C_{12} - C_{100}), alquilo(C_{12} - C_{100}) o éter dialquílico(C_{12} - C_{100}) (alquilo-O-alquilo) y en el que cada uno puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C_1 - C_4), alcoxi(C_1 - C_4), arilo(C_6 - C_{16}), aralquilo(C_7 - C_{16}), nitrilo, amina, NO_2 , alcoxi, tioalquilo o una de sus combinaciones.

S es azufre;

A es hidrógeno, $-(\text{S})_p\text{-R}_1$ o $-\text{MR}_2\text{R}_3\text{R}_4$;

10 Z es $-\text{SH}$, $-\text{S-MR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $-\text{S}-(\text{S})_p\text{-R}_8$, $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, $-\text{NR}_{11}\text{COR}_{12}$, $-\text{O-CO-R}_{13}$, $-\text{NCO}$ o $-\text{COOR}_{14}$;

M es silicio o estaño;

N es nitrógeno;

O es oxígeno; y

m es el número uno, dos o tres;

15 p es el número uno, dos, tres, cuatro o cinco; y

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13 y R14 son iguales o diferentes, y están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1 - C_{16}), arilo(C_6 - C_{16}), aralquilo(C_7 - C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo(C_3 - C_{30}). Los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1 - C_{16}), arilo(C_6 - C_{16}) o aralquilo(C_7 - C_{16}). Preferentemente, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13 y R14 son iguales o diferentes, y están cada uno seleccionados, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1 - C_{16}) o trialquilsililo.

En una realización, Y es aralquilo(C_{12} - C_{100}), arilo(C_{12} - C_{100}), alquilo(C_{12} - C_{100}) o éter dialquílico(C_{12} - C_{100}) (alquilo-O-alquilo), y en el cada uno puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, y opcionalmente puede estar sustituido con alquilo(C_1 - C_4), alcoxi(C_1 - C_4), arilo(C_6 - C_{16}), aralquilo(C_7 - C_{16}), nitrilo, amina, NO_2 , alcoxi, tioalquilo o sus combinaciones.

Debe entenderse que Y, tal y como se describe en la presente memoria, sería al menos divalente.

Aunque no se muestra en la Fórmula 17, debe entenderse que los compuestos objetivo incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahidrofurano, éter dietílico, dimetoxietano coordinado con átomos de silicio).

30 El término "arilo", según se usa en la presente memoria, se refiere a al menos un anillo aromático, y también se puede referir a dos o más anillos aromáticos. Debe entenderse que un grupo arilo usado como "Y", tal y como se describe en la presente memoria, sería al menos divalente.

35 Se entiende que el término "arilo", según se usa en la presente memoria, incluye fenilos, bifenilos y otros compuestos bencenoides, cada uno de ellos opcionalmente sustituido con alquilo, alcoxi, hidroxilo u otros heteroátomos, tales como nitrógeno, azufre y fósforo.

40 El término "alquilo", según se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo alifático, y puede también referirse a dos o más grupos alifáticos. El grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o una de sus combinaciones, y saturado o insaturado. Debe entenderse que un grupo alquilo usado como "Y", según se usa en la presente memoria, sería al menos divalente. Debe entenderse que el término "alquilo", según se usa en la presente memoria, incluye grupos hidrocarburos tanto lineales como alifáticos (por ejemplo, metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr), n-butilo (Bu), n-pentilo, n-hexilo, etc.), grupos hidrocarburos alifáticos ramificados (por ejemplo, isopropilo, terc-butilo, etc.) y anillos no aromáticos basados en carbono, grupos de hidrocarburos alifáticos. En el presente documento, "alquilo" se refiere a grupos de hidrocarburo saturado, lineal, ramificado, cíclico o sus combinaciones y grupos de hidrocarburo alifático insaturado, lineal, ramificado, cíclico o sus combinaciones.

45 El término "aralquilo", según se usa en la presente memoria, se refiere a al menos un anillo aromático, y también al menos un grupo alquilo. Se entiende que un grupo aralquilo usado como "Y", según se usa en la presente memoria, sería al menos divalente. Se entiende que el término "aralquilo" significa un grupo arilo unido a un alquilo.

Se entiende que el término "alcoxi", según se usa en la presente memoria, incluye metoxi (MeO), etoxi (EtO), propoxi

(PrO), butoxi (BuO), isopropoxi, isobutoxi, pentoxi y similares.

Se pretende que la designación de (C_a-C_b), por ejemplo ($C_{12}-C_{100}$) según se usa en la presente memoria, signifique un intervalo de átomos de carbono desde a hasta b, e incluya todos los valores individuales y subintervalos desde a hasta b.

- 5 En una realización, el modificador objetivo está seleccionado entre la clase definida por medio de la Fórmula 13:



en la que

Y es alquilo($C_{12}-C_{100}$), aralquilo($C_{12}-C_{100}$) o arilo($C_{12}-C_{100}$);

S es azufre;

10 A es hidrógeno, $-(S)_p-R_1$ o $-SiR_2R_3R_4$;

Z es $-SH$, $-S-SiR_2R_3R_4$, $-S-(S)_p-R_8$, $-NR_9R_{10}$, $-NR_{11}COR_{12}$ o $-COOR_{14}$;

p es el número uno, dos, tres, cuatro o cinco; y

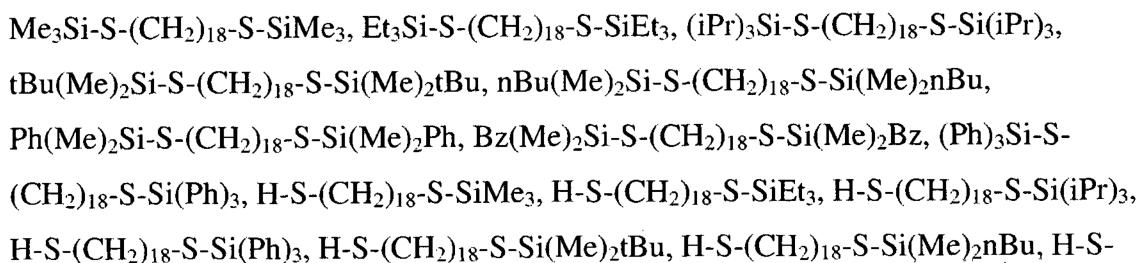
15 R1, R2, R3, R4, R8, R9, R10, R11, R12 y R14 son iguales o diferentes, y están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbil)sililo(C_3-C_{30}). Los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}) o aralquilo(C_7-C_{16}). Preferentemente, R1, R2, R3, R4, R8, R9, R10, R11, R12 y R14 son iguales o diferentes, y están cada uno seleccionados, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}) o trialquilsililo(C_1-C_{16}); y alquilo incluye especialmente Me, Et, Pr y Bu.

20 Aunque no se muestra en la Fórmula 13, debe entenderse que los compuestos objetivo incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahidrofurano, éter dietílico, dimetoxietano coordinado con átomos de silicio).

25 En una realización, Y es aralquilo($C_{12}-C_{100}$), arilo($C_{12}-C_{100}$), alquilo($C_{12}-C_{100}$) o éter dialquílico($C_{12}-C_{100}$) (alquilo-O-alquilo) y en el que cada uno puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado y estar opcionalmente sustituido con alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_7-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), nitrilo, amina, NO_2 , alcoxi, tioalquilo o una de sus combinaciones.

Se entiende que Y, según se describe en la presente memoria, sería al menos divalente.

Especies específicas preferidas del modificador objetivo incluyen los compuestos (y sus correspondientes aductos de base de Lewis que no se muestran) representados por medio de las siguientes fórmulas:



(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂Ph, H-S-(CH₂)₁₈-S-Si(Me)₂Bz, Me₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiMe₃, Et₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiEt₃, (iPr)₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(iPr)₃, tBu(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂tBu, nBu(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂nBu, Ph(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Ph, Bz(Me)₂Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Bz, (Ph)₃Si-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiMe₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-SiEt₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(iPr)₃, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂tBu, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂nBu, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Ph, H-S-C₆H₁₀-C(Me)₂-C₆H₁₀-S-Si(Me)₂Bz, Me₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiMe₃, Et₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiEt₃, (iPr)₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(iPr)₃, tBu(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂tBu, nBu(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂nBu, Ph(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Ph, Bz(Me)₂Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Bz, (Ph)₃Si-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiMe₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-SiEt₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(iPr)₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Ph)₃, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂tBu, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂nBu, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Ph, H-S-C₆H₄-C(Me)₂-C₆H₄-S-Si(Me)₂Bz. En las fórmulas anteriores, la notación "Bz" se refiere a bencilo (-CH₂-Ph o -CH₂-C₆H₅).

- 5 En una realización, el agente de modificación es uno de los siguientes agentes:



en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

- 10 R⁴ es un grupo seleccionado entre aralquilo(C₇-C₁₀₀), arilo(C₆-C₁₀₀), alquilo(C₁-C₁₀₀) o éter dialquílico(C₂-C₁₀₀) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado,

Se entiende que R⁴, como se describe en la presente memoria, sería al menos divalente;

- 15 R¹ y R³ son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbilo)sililo(C₃-C₃₀), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆);



en la que:

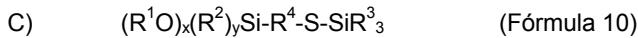
Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

- 20 R⁹ es un grupo seleccionado entre aralquilo(C₇-C₁₀₀), arilo(C₆-C₁₀₀), alquilo(C₁-C₁₀₀) o éter

dialquílico(C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado,

Se entiende que R^9 , según se describe en la presente memoria, sería al menos divalente;

- 5 R^{10} , R^{11} , R^{12} y R^{13} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo(C_3-C_{30}), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}) o aralquilo(C_7-C_{16});



- 10 en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

x es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

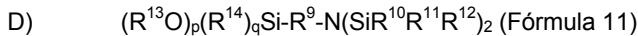
y es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

$$x + y = 3;$$

- 15 R^4 es un grupo seleccionado entre aralquilo(C_7-C_{100}), arilo(C_6-C_{100}), alquilo(C_1-C_{100}) o éter dialquílico(C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado,

Se entiende que R^4 , según se describe en la presente memoria, sería al menos divalente.

- 20 R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes, y están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo(C_3-C_{30}), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}) o aralquilo(C_7-C_{16});



- 25 en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno,

p es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

q es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

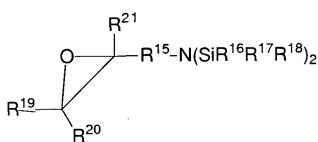
$$p + q = 3;$$

- 30 R^9 es un grupo seleccionado entre aralquilo(C_7-C_{100}), arilo(C_6-C_{100}), alquilo(C_1-C_{100}) o éter dialquílico(C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado,

Se entiende que R^9 , según se describe en la presente memoria, sería al menos divalente;

- 35 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo(C_3-C_{30}), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}) o aralquilo(C_7-C_{16});

E)



(Fórmula 12)

- 40 en la que:

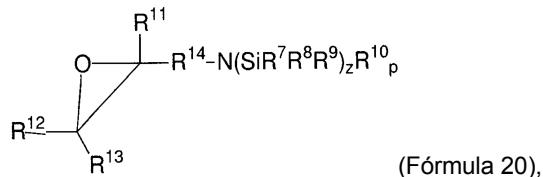
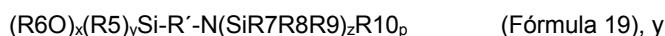
Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno,

- 5 R^{15} es un grupo seleccionado entre aralquilo(C_7-C_{100}), arilo(C_6-C_{100}), alquilo(C_1-C_{100}) o un éter dialquílico(C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado,

Se entiende que R^{15} , según se describe en la presente memoria, sería al menos divalente;

- 10 $R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{20} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo(C_3-C_{30}), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}) o aralquilo(C_7-C_{16}) o sus combinaciones.

Agentes de modificación adicionales incluyen los siguientes compuestos:



- 15 en la que

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno

x es un número entero seleccionado entre 1, 2 y 3;

y es un número entero seleccionado entre 0, 1 y 2;

$x + y = 3$; z es un número entero seleccionado entre 1 ó 2,

- 20 p es un número entero seleccionado entre 0 ó 1 y $z + p = 2$;

- 25 R' y R^{14} son cada uno, de manera independiente, un grupo seleccionado entre aralquilo(C_7-C_{100}), arilo(C_6-C_{100}), alquilo(C_1-C_{100}) o éter dialquílico(C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado.

Se entiende que R' y R^{14} , cada uno como se describe en la presente memoria, serían al menos divalentes.

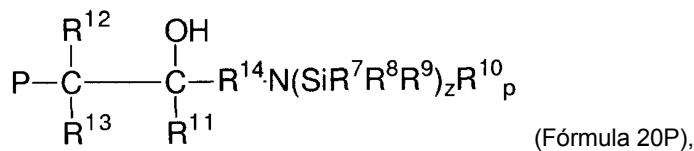
- 30 $R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ y R_{13} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o tri(hidrocarbilo)sililo(C_3-C_{30}), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C_1-C_{16}), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}) o sus combinaciones.

- 35 $R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ y R_{13} son preferentemente alquilo(C_1-C_{16}), más preferentemente alquilo(C_1-C_8) y del modo más preferido alquilo(C_1-C_5) que incluyen especialmente: Me, Et, Pr y Bu; y R' y R^{14} son aralquilo(C_7-C_{100}), arilo(C_6-C_{100}), alquilo(C_1-C_{100}) o éter dialquílico(C_2-C_{100}) (alquilo-O-alquilo) y en el que cada uno puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, y puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C_1-C_4), alcoxi(C_1-C_4), arilo(C_6-C_{16}), aralquilo(C_7-C_{16}), nitrilo, amina, NO₂, alcoxi o tioalquilo; preferentemente alquilo(C_1-C_{16}), y más preferentemente alquilo(C_1-C_5).

Polímeros Modificados

Los polímeros modificados, antes de la hidrólisis, incluyen, pero sin limitarse a, los siguientes polímeros a continuación.

- 40 A) Polímero tras modificación usando modificador 20:



en la que P es una cadena polimérica, y en la que todas las letras restantes son como se ha descrito anteriormente.

B) Polímero tras modificación usando modificador 19:



- 5 en la que P es una cadena polimérica, r es 1 ó 2, y q es 0 ó 1, y en la que todas las otras letras son como se ha descrito anteriormente.

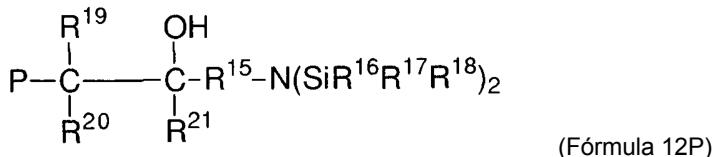
C) Polímero tras modificación usando un modificador 18:



en la que P es una cadena polimérica, u es 1 ó 2, y z es 0 ó 1.

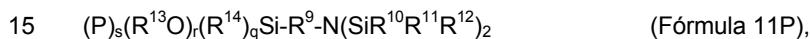
- 10 y todas las otras letras son como se ha definido anteriormente.

D) Polímero tras modificación usando modificador 12:



en la que P es una cadena polimérica, y en la que todas las otras letras son como se ha descrito anteriormente.

E) Polímero tras modificación usando modificador 11:



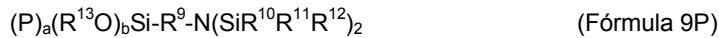
- en la que P es una cadena polimérica y s es 1 ó 2 y r es 0 ó 1 y en la que las otras letras son como se ha descrito anteriormente.

F) Polímero tras la modificación usando modificador 10:



- 20 en la que P es una cadena polimérica, u es 1 ó 2 y z es 0 ó 1, y en la que todas las otras letras son como se ha descrito anteriormente.

G) Polímero tras modificación usando modificador 9:



- 25 en la que P es una cadena polimérica, a es 1, 2 ó 3, y b es 0, 1 ó 2, y en la que todas las otras letras son como se ha definido anteriormente.

H) Polímero tras modificación usando modificador 8:



- en la que P es una cadena polimérica, a es 1, 2 ó 3, y b es 0, 1 ó 2, y en la que todas las otras letras son como se ha definido anteriormente.

- 30 Aunque no se muestra en las Fórmulas 8P-12P y 18P-20P, se entenderá que los compuestos objetivo incluyen sus correspondientes aductos de base de Lewis (por ejemplo, con moléculas de disolvente de tetrahidrofurano, éter dietílico, dimetoxietano coordinado con átomos de silicio). Las especies preferidas específicas del modificador objetivo incluyen los compuestos (y sus correspondientes aductos de Lewis que no se muestran) incorporados en las solicitudes de patente WO 08/076875, WO 07/047943, WO 03/029299, JP 2003-171418 y la Solicitud Provisional de EE.UU. N°. 61/059278, cada una incorporada por referencia en la presente memoria.

Los polímeros modificados de acuerdo con las Fórmulas 8P-12P y 18P-20P preparados a partir de los polímeros y

agentes de modificación de acuerdo con las Fórmulas 8A-12A y 18A-20A, respectivamente, en disolución, también forman silanoles de acuerdo con la Fórmula 3, tras la adición de un agente protolizante, incluyendo, pero sin limitarse a, ácidos orgánicos o inorgánicos y agua.

- 5 Los polímeros modificados de acuerdo con las Fórmulas 8P-12P y 18P-20P que contienen restos procedentes de agentes de modificación de acuerdo con las Fórmulas 8A-12A y 18A-20A, respectivamente, también forman compuestos de tipo éter silílico de acuerdo con la Fórmula 16 tras la adición de alcoholes de acuerdo con la Fórmula 15.

- 10 Los agentes protolizantes, incluyendo, pero sin limitarse a, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, o agua, presentes en el proceso de separación de vapor de polímeros convierten los compuestos de éter silílico de acuerdo con la Fórmula 16, cuantitativamente, o al menos parcialmente, en compuestos de silanol de acuerdo con la Fórmula 3.

Alúmina

- 15 Se ha descubierto que se puede usar un "agente de captura de silanol", tal como alúmina, sílice, aluminosilicatos, o tamices moleculares, para eliminar silanol del disolvente en un proceso de polimerización continuo o por lotes consecutivos. En particular, se pueden retirar las impurezas de silanol de un disolvente de polimerización usado en la producción continua o por lotes consecutivos de un interpolímero de alfa olefina-dieno conjugado modificado o un homopolímero de dieno conjugado. En un proceso preferido, el polímero es un copolímero de estireno-butadieno modificado o un polibutadieno modificado.

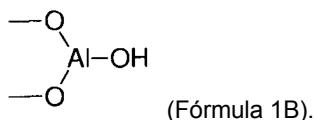
- 20 El "agente de captura de silanol", tal como alúmina, evita la necesidad de la adición de una concentración continua creciente de iniciador metálico de alquilo para su uso como "agente de neutralización de silanol", y por tanto ahorra costes de iniciador. Además, el uso de alúmina para la eliminación de silanol simplifica la evaluación de la concentración del compuesto de iniciador, necesaria para la etapa de polimerización por lotes, en un proceso de polimerización por lotes consecutivos, y/o simplifica la evaluación de la concentración de iniciador en un proceso de polimerización aniónica continuo a largo plazo y consistente. De este modo, el uso de alúmina como "agente de captura de silanol" conduce a un proceso de polimerización en disolución aniónica fácilmente controlable.

- 25 En una realización, se retiran eficazmente los compuestos de silanol a través del contacto con óxido de aluminio activado (también denominado alúmina). Se produce un óxido de aluminio activado típico o alúmina (Al_2O_3) por medio de calcinación moderada de hidróxido de aluminio (boehmita, trihidrato de aluminio) que es un intermedio en la producción industrial de aluminio a partir de bauxita. Se precipita (cristaliza) a partir de una disolución de aluminato de sodio. Por medio de calentamiento de hidróxido de aluminio, obtenido a temperaturas de 450 °C a 500 °C, se puede retirar aproximadamente 33 por ciento del agua de constitución, de manera que la estructura del cristal de boehmita permanezca intacta.

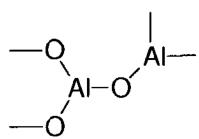
- 30 Además, para la purificación del disolvente, se puede usar alúmina activada para retirar agua de los disolventes orgánicos. Dicho agua se absorbe en cavidades vacías de alúmina. La alúmina activada puede contener cantidades diferentes de agua, dependiendo de las condiciones de activación, tales como, por ejemplo, la temperatura de activación y la duración del período de activación. El contenido de agua puede variar de 0,5 a 20 por ciento. Dependiendo de la concentración de agua en la alúmina, se pueden obtener actividades diferentes de alúmina, también denominadas actividades de Brockmann [por ejemplo, véase la página web de Sigma-Aldrich http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech_Bulletins/AL_143/Activate_Alumina.html].

- 35 40 Preferentemente, la actividad de alúmina más elevada hacia el agua se logra con una alúmina que tenga el menor contenido de agua. En el caso de la concentración más baja de agua, las cavidades de la alúmina están vacías, y pueden ser ocupadas por agua u otros compuestos polares.

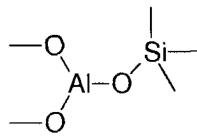
La alúmina comprende grupos hidroxilo enlazados sobre la superficie de la alúmina, por ejemplo, como se muestra en la Fórmula 1B siguiente.



- 45 Se ha descubierto que los grupos hidroxilo unidos pueden condensar con moléculas que comprenden grupos OH-metal, en particular grupos Al-OH o Si-OH, y formar restos químicos de acuerdo con, por ejemplo, la Fórmula 2B o la Fórmula 3B siguientes, que no se pueden reconvertir a temperaturas elevadas.



(Fórmula 2B),



(Fórmula 3B).

De acuerdo con esto, dos mecanismos conducen a una retirada eficaz de los compuestos de silanol presentes en un disolvente no polar;

A) un enlace covalente formado a través de la condensación de un grupo Si-OH silanol con grupos Al-OH ubicados en la superficie de la alúmina, y

B) absorción de moléculas de silanol en las cavidades vacías de la alúmina activada. Se requieren ambos mecanismos A) y B) para retirar eficazmente los diferentes tipos de silanoles. Debería anticiparse que la contribución del mecanismo A) aumenta con un carácter no polar creciente de los silanoles, tal como por medio de silanoles con grupos alquilo en desarrollo. A través de la reacción de los silanoles tanto de cadena larga como de cadena corta con los grupos Al-OH ubicados en la superficie de la alúmina, disminuye la tendencia a absorber grupos menos polares en las cavidades de la alúmina. Además, el grado de absorción de silanol depende del tamaño de las cavidades de la alúmina. Si las cavidades de la alúmina son grandes, todavía tiene lugar el mecanismo A), mientras que la tendencia a mantener las moléculas de silanol en las cavidades, basada en las interacciones de grupo polar, sería reducida. De este modo, para una retirada eficaz de silanol a partir del disolvente, el tamaño de la cavidad también resulta esencial.

Dependiendo de la concentración del grupo aniónico ácido o de hidroxilo, tal como, por ejemplo, la concentración de anión de cloruro, sobre la superficie de la alúmina, se obtienen diferentes calidades de alúmina con diferentes valores de pH. Generalmente, se encuentran disponibles calidades de alúmina con valores de pH desde pH 11 a pH 3. Aunque no se ha comprobado que el pH del aluminio tenga un efecto significativo sobre la reducción de silanol presente en un disolvente no polar, preferentemente, se usan calidades de alúmina con un valor de pH neutro, es decir pH = 7 o próximo a pH = 7, para una retirada eficaz de silanol. Por consiguiente, la reacción de condensación del silanol con los grupos -OH ubicados sobre la superficie de la alúmina no necesariamente debe estar catalizada por ácidos.

El papel importante del mecanismo A (formación de enlace estable) para la retirada de silanol se demuestra en un experimento comparativo usando un siloxano. Se pone en contacto hexametildisiloxano ejemplar con alúmina, pero no se pudo medir la reducción de la concentración de siloxano en el disolvente no polar. No se encuentra disponible ningún grupo reactivo bajo formación de enlace covalente sobre la superficie de la alúmina de acuerdo con, o de manera similar a, el mecanismo A. Además, se ha comprobado que el enlace polar Si-O-Si presente en los siloxanos no es suficientemente polar para absorber moléculas en las cavidades de alúmina (mecanismo B).

En una realización, la alúmina presenta volúmenes de poro que varían de 0,1 a 0,5 ml/g, y diámetro medio de poro que varía desde 0,15 a 0,7 angstroms, y un área superficial específica desde 50 a 300 m²/g.

En una realización, el aluminio está seleccionado entre los compuestos listados a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1: Calidades de aluminio (página web de CAMAG)

Calidad	5016-A básico	507-C neutro	504-C ácido
pH de una suspensión acuosa de 5 % (agitada)	9,5 ± 0,5	7,0 ± 0,5	4,5 ± 0,5
Superficie específica [m ² /g]	150 ± 10 %	150 ± 10 %	150 ± 10 %
Actividad de Brockmann	cualquiera	cualquiera	cualquiera
Diámetro medio de poro [angstrom]	60	60	60
Volumen de poro [ml/g]	~ 0,25	~ 0,25	~ 0,25
Cl ⁻ [mval/g]	cero	0,03	0,14
Fe ₂ O ₃ [%]	0,01 - 0,03	0,01 - 0,03	0,01 - 0,03
Na ₂ O [%]	0,25 - 0,4	0,25 - 0,4	0,25 - 0,4
Densidad aparente [g/l]	~ 920	~ 920	~ 920

En una realización, la alúmina tiene un diámetro medio de poro de 40 Angstrom a 80 Angstrom, preferentemente de 50 Angstrom a 70 Angstrom.

En una realización, la alúmina tiene un volumen de poros de 0,1 a 0,5 ml/g, preferentemente de 0,2 a 0,3 ml/g.

5 Se ha descubierto que la puesta en contacto de silanoles con alúmina retira eficazmente los silanoles formados como impurezas en el proceso de producción de polímeros modificados.

10 En una realización, se prefiere el uso de una tecnología de lecho de alúmina. En otra realización, se coloca la alúmina en al menos una columna. El "disolvente de polimerización que contiene silanol", incluyendo tanto el disolvente retirado de una disolución polimérica que contiene disolvente, como el disolvente procedente de recipientes de almacenamiento de disolventes, se puede hacer pasar a través de la columna que contiene alúmina activada.

15 En una realización, se puede calentar la columna que contiene alúmina activada hasta una temperatura dentro del intervalo de 100°C hasta 500 °C, en condiciones inertes, para la regeneración y activación, al menos parcial, de la alúmina. El procedimiento de activación retira de la alúmina la mayoría de los compuestos absorbidos, tales como, por ejemplo, agua, alcoholes y silanoles. Dependiendo del tipo de silanol presente en el disolvente, el silano que se pone en contacto con la alúmina no puede conseguir su capacidad original. Una menor capacidad se puede explicar con una reducción de los grupos Al-OH disponibles en la superficie de la alúmina. La estructura del compuesto de silanol que es preciso retirar del disolvente determina el tipo de alúmina que se necesita para una proceso eficaz de retirada de silanol. En el caso de un mecanismo de retirada de silanol que funciona predominantemente por medio de un mecanismo A, es necesario sustituir la alúmina de manera más frecuente por alúmina nueva con el fin de mantener un rendimiento elevado constante de retirada de silanol. Por ejemplo, el proceso técnico no se debe interrumpir o detener para el intercambio de alúmina, cuando existen dos columnas de alúmina en paralelo, que se pueden usar de forma alterna.

20 En una realización, se retiran los silanoles en uno o más recipientes de suspensión que contienen cada uno alúmina. En una realización adicional, para una operación por lotes, se agita el disolvente de polimerización con alúmina activada durante un período predeterminado, y posteriormente se destila el disolvente, se filtra o se retira a través de la aplicación de presión reducida, con una perturbación mínima procedente de una fase de alúmina sólida sedimentada. En otra realización, para un recipiente de operación continuo que contiene una suspensión de alúmina, se retira el disolvente de polimerización del recipiente de suspensión cuando se logra el tiempo de residencia necesario.

25 30 Normalmente se forma de 1 a 100, preferentemente de 10 a 100, más preferentemente de 30 a 100 por ciento en moles de silanol, con respecto al modificador añadido a la disolución que contiene el polímero, durante el transcurso del proceso de preparación del polímero.

35 30 Normalmente, de 1 a 500 ppm, más frecuentemente de 1 a 250 ppm, e incluso con más frecuencia de 1 a 120 ppm de silanol está presente en el disolvente de polimerización tras completar el proceso de tratamiento del polímero, que incluye un proceso completo de separación de vapor. Normalmente, se necesitan de 1 a 500 toneladas, preferentemente de 1 a 100 toneladas, o más preferentemente de 3 a 75 toneladas de "disolvente de polimerización que contiene silanol" recuperado, por hora, para purificar el silanol. Normalmente, se purifica el disolvente, libre de polímero, para retirar el silanol.

40 40 En una realización, es necesario ajustar la concentración de alúmina a una concentración de silanol con respecto a alúmina dentro del intervalo de 10 a 100000 ppm, preferentemente de 100 a 70000 ppm, y más preferentemente de 1000 a 50000 ppm (de 1000 a 50000 mg de silanol/kg de alúmina). Por ejemplo, si hay 10 toneladas de disolvente de polimerización que contiene 30 ppm (300 g) de silanol, es necesario que la concentración de alúmina está dentro del intervalo de 6 kg de alúmina (para 50000 ppm de silanol con respecto a alúmina) a 300 kg de alúmina (para 1000 ppm de silanol con respecto a alúmina).

45 45 En una realización, la proporción en peso de alúmina con respecto a silanol, por cada 100 gramos de disolvente, es de 300/1 a 25/1, preferentemente de 250/1 a 40/1, y más preferentemente de 200/1 a 50/1.

En una realización, la temperatura de operación de una columna que contiene alúmina es de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 10 °C a 100 °C, y del modo más preferido de 20 °C a 80 °C.

50 50 En una realización, la temperatura de operación de una "suspensión de disolvente que contiene alúmina" es de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 10 °C a 100 °C, y del modo más preferido de 20 °C a 80 °C.

En una realización, se calienta la alúmina a una temperatura de 100 °C a 500 °C, en atmósfera inerte, para la regeneración y activación de alúmina.

En una realización, se añade el agente de modificación a una tasa de conversión de polimerización de más que 80 por ciento, y más preferentemente a una tasa de conversión de más que 90 por ciento.

En una realización, se añade el agente de modificación de forma intermitente (a intervalos regulares o irregulares) durante la polimerización. En una realización adicional, se añade el agente de modificación a una tasa de conversión de polimerización de más que 80 por ciento, y más preferentemente a una tasa de conversión de más que 90 por ciento.

- 5 En una realización, se añade el agente de modificación de forma continua durante la polimerización. En una realización adicional, se añade el agente de modificación a una tasa de conversión de polimerización de más que 80 por ciento, y más preferentemente a una tasa de conversión de más que 90 por ciento.

En una realización, el polímero modificado comprende de 0,0005 a 0,300 mmoles de restos, procedentes del agente de modificación añadido, por gramo de polímero. Preferentemente, el polímero modificado comprende de 0,0010 a 0,100 mmoles de restos, procedentes del agente de modificación añadido, por gramo de polímero. Incluso más preferentemente, el polímero elastomérico modificado comprende preferentemente de 0,0015 a 0,050 mmoles de restos procedentes del agente de modificación añadido, por gramo de polímero.

En una realización, de 0,1 a 99,9 por ciento en peso de la cantidad total del agente de modificación usado, reacciona para formar polímeros modificados, durante el tránscurso de la preparación del polímero modificado.

- 15 En una realización, para la modificación de los extremos de cadena polimérica, de 30 a 99,9 por ciento en peso de la cantidad total del agente de modificación usado, reacciona para formar polímeros modificados durante el tránscurso de la preparación del polímero modificado.

En otra realización, se añade al polímero no modificado a un modificador de cadena principal, por ejemplo, de acuerdo con las Fórmulas 13, 14 y 17, en la cantidad de 0,0050 a 0,700 mmol/g de polímero no modificado, preferentemente de 0,0080 a 0,50 mg/g de polímero no modificado, y más preferentemente de 0,010 a 0,35 mmol/g de polímero no modificado.

20 Los intervalos para los agentes de modificación, intervalos de monómero con respecto a iniciador, temperatura de polimerización y procesos de polimerización, y similares, se describen en los documentos WO 08/076875, WO 07/047943 y la Solicitud Internacional Nº. PCT/US2009/045553 (Solicitud Provisional de EE.UU. Nº. 61/059278), 25 cada uno incorporado por referencia en la presente memoria.

Polimerizaciones

En general, se puede conseguir la polimerización del(de los) monómero(s) de dieno o la polimerización del(de los) monómero(s) de dieno con el(los) monómero(s) de α -olefina en condiciones bien conocidas en la técnica para las reacciones de polimerización de tipo aniónica en crecimiento, para reacciones de polimerización basadas en catalizadores de complejo metálico, o para reacciones de polimerización en emulsión por radicales. Para dichas polimerizaciones, las temperaturas típicas son de -50 a 250 °C, preferentemente de 0 a 120 °C. La temperatura de reacción puede ser la misma que la temperatura de inicio de la polimerización. La polimerización se puede llevar a cabo a presión atmosférica, a presión sub-atmosférica o a presiones elevadas de hasta, o incluso mayores que, 500 mPa, de forma continua o discontinua. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo a presiones de 0,01 a 500

35 mPa, más preferentemente de 0,01 a 10 MPa, y del modo más preferido de 0,1 a 2 MPa. Se pueden aplicar presiones más elevadas. En dicho proceso de presión elevada, también se puede usar el iniciador de acuerdo con la presente invención con buenos resultados. Normalmente, dichas polimerizaciones tienen lugar a presiones bajas, preferentemente por debajo de 10 MPa. La polimerización se puede llevar a cabo en fase gas, así como también en un medio de reacción líquido.

40 Generalmente, la polimerización se lleva a cabo en condiciones de polimerización discontinua, continua o semi-continua. La polimerización se puede llevar a cabo como polimerización en disolución, en la que el polímero formado es sustancialmente soluble en la mezcla de reacción, o una polimerización en suspensión en la que el polímero formado es sustancialmente soluble en el medio de reacción, o el denominado proceso de polimerización en bloque en el que se usa un exceso de monómero objeto de polimerización como medio de reacción.

45 Normalmente, la polimerización del monómero, en el caso de reacciones de polimerización de tipo aniónico en crecimiento, se inicia con un iniciador aniónico, tal como, pero sin limitarse a, un compuesto organo metálico que tiene al menos un átomo de litio, sodio o potasio y en el que los compuestos organo metálicos contienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Preferentemente, el compuesto organo metálico tiene al menos un ión de litio, tal como, por ejemplo, etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-butil litio, fenil litio, hexil litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,3-di(2-litio-2-hexil)benceno y preferentemente n-butil litio y sec-butil litio.

50 De manera opcional, los compuestos coordinadores polares se pueden añadir opcionalmente a la mezcla de polimerización para ajustar la microestructura (el contenido de enlace de vinilo) de la parte de diolefina conjugada del homopolímero de tipo diolefina, copolímero, o terpolímero, o para ajustar la distribución de la composición del compuesto vinil aromático en el copolímero que contiene monómero de dieno conjugado, o terpolímero, y de este modo por ejemplo servir como componente de aleatorización. Los compuestos de coordinador polares incluyen, pero sin limitarse, compuestos de éter, tales como éter dietílico, éter di-n-butílico, éter dietílico de etilenglicol, éter dibutílico de etilen glicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de propilenglicol, éter dietílico de

propilenglicol, éter dibutílico de propilenglicol y tetrahidrofurano.

Opcionalmente, la polimerización puede incluir aceleradores para aumentar la reactividad del iniciador, con el fin de disponer aleatoriamente los compuestos vinílicos aromáticos introducidos en el polímero, o para proporcionar una cadena individual de compuestos vinílicos aromáticos, y de este modo ejercer influencia sobre la distribución de la

5 composición de los compuestos vinílicos aromáticos en un terpolímero o copolímero modificado que contiene dieno conjugado. Ejemplos de aceleradores aplicables incluyen, pero sin limitarse a, alcóxidos de sodio o fenóxidos de sodio y alcóxidos de potasio o fenóxidos de potasio.

También se puede añadir un compuesto de alcóxido de metal alcalino junto con el iniciador de polimerización, para aumentar la reactividad de la polimerización. El compuesto de alcóxido de metal alcalino viene representado de forma exemplar por medio de alcóxidos metálicos de alcohol tetrahidrofurílico, N,N-dimetil etanolamina, N,N-diethyl etanolamina, 1-piperazin etanolamina o similares.

10 Para los procesos de polimerización basados en disolución, la polimerización se lleva a cabo en un disolvente apropiado, agentes de dispersión o diluyente. Se prefieren los líquidos inertes no coordinantes, incluyendo pero sin limitarse a hidrocarburos de cadena lineal o ramificada tales como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, hidrocarburos cíclicos o alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, metilciclopentano, compuestos aromáticos y compuestos aromáticos con sustitución de alquilo, tales como benceno, tolueno y xileno e isómeros de los anteriores, y sus mezclas, así como también heptano o fracciones de aceite mineral tales como petrol ligero o regular, nafta, queroseno o gasóleo.

15 Para controlar de manera adicional el peso molecular del polímero y las propiedades del polímero, se puede emplear un agente de acoplamiento o un agente de enlace. Por ejemplo, se puede añadir de forma continua un haluro de estaño, haluro de silicio, alcóxido de estaño, alcóxido de silicio, o una mezcla de los compuestos anteriormente mencionados, durante la polimerización en los casos en los que se desee un acoplamiento asimétrico. Esta adición continua normalmente se lleva a cabo en una zona de reacción, separada de la zona donde tiene lugar el grueso de la polimerización. Se puede añadir el agente de acoplamiento en una disolución de hidrocarburos, por ejemplo,

20 ciclohexano, a la mezcla de polimerización con una mezcla apropiada para distribución y reacción. Normalmente, se añade el agente de acoplamiento únicamente después de haber logrado un elevado grado de conversión. Por ejemplo, normalmente se añade el agente de acoplamiento únicamente después de haber conseguido una conversión mayor que aproximadamente 85 por ciento. Normalmente, se prefiere que la conversión del monómero

25 alcance al menos 90 por ciento antes de añadir el agente de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento de haluro comunes incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tetrafluoruro de estaño, tetrayoduro de estaño, tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetrafluoruro de silicio, tetrayoduro de silicio, y también se pueden usar trihaluros de estaño y silicio y dihaluros de estaño y silicio.

30 Se pueden usar diferentes tipos de agentes de modificación, como se describe en la presente memoria para formar los polímeros modificados. Todos los modificadores, independientemente de su función y tipo específicos, tienen al menos un resto lábil o sensible al agua en común. El resto lábil o sensible al agua comprende un enlace de heteroátomo-silicio, que preferentemente es uno de los siguientes enlaces: un enlace de fósforo-silicio, un enlace de nitrógeno-silicio, o enlaces de azufre-silicio.

35 Estos modificadores (y también los polímeros formados por medio del uso de los modificadores) forman silanoles tras la adición de agentes protolizantes, tales como ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos y agua.

40 Los modificadores mencionados se pueden dividir en las siguientes clases de modificadores:

A) agentes de modificación de cadena principal incluyen modificadores de las Fórmulas 13, 14 y 17 (véase también el documento WO 08/076875).

B) agentes de modificación de extremo de cadena incluyen modificadores de las Fórmulas 10, 11, 12, 18, 19 y 20 (véase también WO07/047943 y el documento Provisional de EE.UU. 61/059278 (ahora PCT/US2009/045553)).

45 C) agentes de acoplamiento modificados incluyen modificadores de las Fórmulas 8 y 9 (véase también el documento Provisional EE.UU. 61/059278).

Los modificadores de categoría A) modifican la cadena principal del polímero bien durante el trascurso de la preparación de los polímeros no reticulados o durante el trascurso de la preparación de los polímeros elastoméricos reticulados.

50 Los modificadores de la categoría B) modifican los extremos de cadena del polímero aniónico o en crecimiento dando lugar a la formación de polímeros con extremo de cadena modificado.

Los modificadores de categoría (C) reaccionan con dos o más cadenas poliméricas aniónicas o en crecimiento y forman polímeros ramificados modificados.

La expresión "polímero modificado", según se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que ha

reaccionado con uno o más agentes de modificación, como se describe en la presente memoria.

El término "composición", según se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

5 El término "polímero" se usa en la presente memoria para indicar, un homopolímero (un tipo de monómero), un copolímero (dos tipos de monómero), o un terpolímero (tres tipos de monómero) y similares. El término "polímero", según se usa en la presente memoria, incluye interpolímeros como se describe a continuación.

10 El término "interpolímero", según se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. El término genérico interpolímero incluye de este modo copolímeros, empleados para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más que dos tipos de monómeros diferentes.

Los polímeros, y preferentemente los polímeros elastoméricos, se pueden dividir en dos grupos de "polímeros elastoméricos reticulados" y "polímeros elastoméricos no reticulados".

15 Se pretende que la expresión "polímero reticulado, preferentemente polímero elastomérico reticulado" signifique elastómeros o cauchos, que representan polímeros al menos parcialmente reticulados que tienen propiedades conocidas como las de, o similares a las de, caucho natural vulcanizado (*cis*-1,4-polisisopreno); por ejemplo, estiramiento bajo tensión y retracción relativamente rápidos hasta aproximadamente la longitud original cuando se liberan. Por ejemplo, las reticulaciones de los polímeros se forman a través de vulcanizado usando azufre o a través de la aplicación de compuestos que forman radicales, tales como compuestos que contienen azo- o peróxido.

20 Se pretende que la expresión "polímero no reticulado, preferentemente polímero elastomérico no reticulado" signifique polímeros de precursor no reticulados de los polímeros elastoméricos reticulados descritos anteriormente. Se aprecia que "polímeros elastoméricos no reticulados" comprende una cantidad predominante de polímero en forma no reticulada, pero puede también comprender cantidades menores de polímero en forma reticulada. El grado de reticulación, cuando se mide como contenido de gel de polímero, corresponde a una concentración de gel menor que 25 por ciento en peso, preferentemente menor que 10 por ciento en peso, más preferentemente menor que 5 por ciento en peso, e incluso más preferentemente menor que 2 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. Preferentemente, el grado de reticulación, de un polímero reticulado, incluyendo un polímero vulcanizado, corresponde a una concentración de gel de más que 50 por ciento en peso, más preferentemente más que 75 por ciento e incluso más preferentemente más que 90 por ciento, basado en el peso del polímero. Se puede determinar 25 el contenido de gel por medio de disolución de aproximadamente 0,2 gramos de polímero en 150 ml de tolueno, durante 24 horas a temperatura ambiente, separación de los insolubles, secado de los insolubles y medición de la cantidad de insolubles.

30 La expresión "polímeros, preferentemente polímeros elastoméricos", si se usa como tal, incluye ambos grupos definidos anteriormente, "polímeros elastoméricos reticulados" y "polímeros elastoméricos no reticulados".

35 Preferentemente, se pueden preparar polímeros no reticulados, preferentemente polímeros elastoméricos no reticulados, de acuerdo con la invención, para su uso en compuestos en presencia de los agentes de modificación anteriormente definidos, por medio de polimerización usando catalizadores de coordinación en presencia de un disolvente o por medio de polimerización aniónica. En este sentido, se entiende que los catalizadores de coordinación son catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de coordinación y sistemas de catalizador mono-metálico. Preferentemente, los catalizadores de coordinación son los basados en níquel, cobalto, titanio, vanadio, 40 cromo o neodimio. Los catalizadores para polimerización en disolución aniónica están basados en metales alcalinos y alcalinotérreos.

45 Como se ha comentado anteriormente, se pueden usar iniciadores de litio para polimerizar monómeros aromáticos y alifáticos conjugados de dieno, trieno y monovinilo (polimerización en disolución aniónica). Estas polimerizaciones trascurren de acuerdo con mecanismos de polimerización aniónica, en los que la reacción de los monómeros es por medio de iniciación nucleófila para formar y propagar una estructura polimérica. A través de la polimerización, la estructura de polímero es iónica o "en crecimiento". De este modo, la estructura polimérica tiene al menos un extremo reactivo o "en crecimiento". Este es el contexto del término "en crecimiento", según se usa en la presente memoria, para describir los polímeros elastoméricos reticulados preparados por medio de una tecnología de polimerización en disolución aniónica.

50 Los monómeros útiles para preparar los polímeros elastoméricos no reticulados objetivo incluyen olefinas conjugadas y olefinas escogidas entre el grupo que comprende α -olefinas (preferentemente α -olefinas aromáticas), olefinas internas, olefinas cíclicas, olefinas polares y diolefinas no conjugadas. Preferentemente, los monómeros insaturados conjugados apropiados son dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2-alquil-1,3-butadieno, preferentemente, isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-ciclooctadieno.

Olefinas preferidas son α -olefinas C₂₋₂₀, que incluyen, pero sin limitarse a, α -olefinas macromoleculares de cadena larga, y preferentemente α -olefinas aromáticas C₆₋₂₀, tales como un compuesto vinílico aromático. Los compuestos vinílicos aromáticos preferidos son estireno, incluyendo estireno con sustitución alquilo C₁₋₄, tal como 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metilestireno y estilbeno, 2,4-diisopropilestireno, 4-terc-butilestireno, vinil bencil dimetilamina (4-vinilbencil)dimetil aminoethyl éter, N,N-dimetilaminoethyl estireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y sus mezclas.

Ejemplos de polímeros no reticulados aplicables, preferentemente polímeros elastoméricos no reticulados, incluyen, pero sin limitarse, homopolímeros de dienos conjugados, especialmente butadieno o isopreno, y terpolímeros y copolímeros de bloques o aleatorios de al menos un dieno conjugado, especialmente butadieno o isopreno, con al menos un dieno conjugado o con al menos una α -olefina aromática especialmente estireno y 4-metilestireno, diolefina aromática, especialmente divinilbenceno. Especialmente preferida es la copolimerización aleatoria, opcionalmente terpolimerización, de al menos un dieno conjugado con al menos una α -olefina aromática, y opcionalmente al menos una diolefina aromática o una α -olefina alifática, y especialmente butadieno o isopreno con estireno, 4-metilestireno y/o divinilbenceno. De manera adicional, se prefiere especialmente la copolimerización aleatoria de butadieno con isopreno.

Ejemplos de polímeros aplicables incluyen los siguientes:

BR- polibutadieno, CR - policloropreno, IR - poliisopreno,

SBR - copolímeros de estireno/butadieno con un contenido de unidades de estireno de 1 a 60 por ciento en peso, preferentemente de 20 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero,

IIR - copolímeros de isobutileno/isopreno

NBR - copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con un contenido de unidades de acrilonitrilo de 5 a 60 por ciento en peso, preferentemente de 20 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero, y mezclas de estos cauchos.

En una realización, el polímero es polibutadieno.

En otra realización, el polímero elastomérico es un copolímero de butadieno/acrilato de alquilo C1-C4.

En otra realización, el polímero es un copolímero de butadieno/estireno.

En otra realización, el polímero es un policloropreno.

En otra realización, el polímero es un poliisopreno.

En otra realización, el polímero es un copolímero de estireno/butadieno con un contenido de unidades de estireno de 1 a 60 por ciento en peso, preferentemente de 20 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero.

En otra realización, el polímero es un copolímero de isobutileno/isopreno.

En otra realización, el polímero elastomérico es un caucho de NBR parcial o completamente hidrogenado.

Para producir neumáticos de vehículos, caucho natural, cauchos de SBR de emulsión y cauchos de SBR de disolución con una temperatura de transición vítreo por encima de -50 °C, caucho de polibutadieno con un elevado contenido cis 1,4 (> 90 %), que ha sido preparado usando catalizadores basados en níquel, cobalto, titanio o neodimio, y caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo de 0 a 75 %, y sus mezclas, son de particular interés.

Para producir neumáticos de vehículos, además, los siguientes polímeros son de interés: caucho de polibutadieno con un elevado contenido trans 1,4 (> 75 %) o SBR que preferentemente contiene entre 5 y 40 por ciento en peso de estireno y un elevado contenido de trans 1,4-polibutadieno (> 75 %) de la fracción de polibutadieno del copolímero.

Se puede preparar cada tipo de polímero (SBR o BR) con uno o más compuestos de iniciador que comprenden compuestos de metal alcalino téreo, tal como los descritos por ejemplo en las patentes de EE.UU. Nos. 6.693.160; 6.627.715; 6.489.415; 6.103.842; 5.753.579; 5.086.136 y 3.629.213, incorporadas por referencia en la presente memoria, o por medio del uso de catalizadores basados en cobalto, tal como los descritos por ejemplo en las patentes de EE.UU. Nos. 6310152; 5.834.573; 5.753.761; 5.448.002 y 5.089.574 y en la Publicación de EE.UU. Nº. 20030065114 o mediante el uso de catalizadores basados en vanadio, tal como los descritos por ejemplo en la Solicitud de Patente Europea Nº. 1367069; solicitud de patente japonesa Nº. 11301794 y patente de EE.UU. Nº. 3951936, o mediante el uso de catalizadores basados en neodimio, tal como los descritos, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea Nos. EP0964008 y EP 0924214 y en las patentes de EE.UU. Nos. 6.184.168;

6.018.007; 4931376; 5.134.199 y 4.689.368.

Aunque no hay limitaciones específicas con respecto a la cantidad de alfa-olefina aromática usada en el polímero

modificado objetivo, en la mayoría de las aplicaciones los monómeros vinílicos aromáticos comprenden de 5 a 60 por ciento en peso del contenido total de monómero, y más preferentemente de 10 a 50 por ciento en peso (basado en el peso total del polímero). Valores menores que 5 por ciento en peso pueden conducir a menores propiedades de deslizamiento en húmedo, resistencia a la abrasión, y resistencia a la tracción; mientras que valores mayores que 60 por ciento en peso condujeron a una mayor pérdida por histéresis.

Aunque depende del polímero específico y de la aplicación de uso final deseado, preferentemente los polímeros modificados de la presente invención tienen una viscosidad de Mooney (ML 1+4, 100 °C, medida de acuerdo con ASTM D 1646 (2004)) dentro del intervalo de 20 a 150, y preferentemente de 45 a 125.

En una realización, la distribución preferida de peso molecular del polímero modificado objetivo, representada por medio de la relación de peso molecular medio expresado en peso con respecto a peso molecular medio expresado en número, (M_w/M_n), varía preferentemente de 1,3 a 3,0.

Los compuestos que contienen azufre y los peróxidos son los agentes de vulcanizado más comunes. Se puede usar un acelerador de vulcanizado de tipo sulfen-amida, tipo guanidina o tipo tiurama, junto con un agente de vulcanizado, según se requiera. Opcionalmente, se pueden añadir otros aditivos tales como blanco de cinc, sustancias auxiliares de vulcanizado, conservantes de curado, adyuvantes de procesado. Normalmente, se añade un agente de vulcanizado a la composición polimérica en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, y preferentemente de 1 a 6 partes en peso, por cada 100 partes en peso del polímero elastomérico total. Se puede encontrar información adicional con respecto a los agentes de vulcanizado en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3rd, Ed., Wiley Interscience, N.Y. 1982, volumen 20, pp. 365-468, específicamente "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials", pp. 390-402, incorporada por referencia en la presente memoria. Se puede preparar una formulación que comprende el polímero modificado por medio de amasado del polímero con otros aditivos, tales como un aceite y una sustancia de relleno. Tras enfriar, se añade/n uno o más agentes de vulcanizado tales como azufre, acelerador(es) de vulcanizado, y se homogeneiza la mezcla resultante usando un mezclador de Banbury o un molino de rodillos abierto, se conforma la mezcla con la forma deseada, y se vulcaniza a 140 °C a 180 °C, obteniéndose de este modo un producto elastomérico vulcanizado.

Se explicará la presente invención con más detalle por medio de los ejemplos, que no se pretende que limiten la presente invención.

Experimental

Se determinó la concentración de silanol por medio de un dispositivo combinado de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS). Los datos técnicos del dispositivo y de la medición se listan a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas

Condiciones de Espectrometría de Masas		Condiciones de Cromatografía de Gases (HP 6980 GC)	
Especrómetro de masas	MSD 5973 N	Columna:	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm RXi 5 MS
Modo de Ionización:	Impacto electrónico	Programa del Horno:	40 °C (1 min) 10 °K/min hasta 300 °C (3 min)
Voltaje de Electrones:	70 V	Gas Portador;	Helio, flujo constante de 1 ml/min
Corriente de Emisión:	35 mA	Inyección:	división (proporción de división: 10) 1 µl
Intervalo de Detección:	35-450 Dalton	Temperatura del Inyector:	250 °C
Retraso del Disolvente:	3,5 minutos	Dispositivo automático de toma de muestras:	MPS 2
Multiplicador:	1671 V		
Tiempo de Retraso:	3 minutos		

Se determinó la relación entre el contenido de 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-polidieno de los polímeros de butadieno o isopreno por medio de espectroscopia de IR, RMN-1H y RMN 13C (RMN (dispositivo AVANCE 400 (1H = 400 MHz; 13 C = 100 MHz) de BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl₃ (d1-cloroformo tanto para RMN 1H como para RMN 13C)).

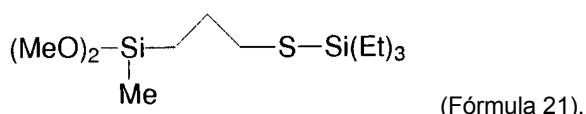
Adicionalmente, se determinó el contenido de vinilo de los segmentos conjugados de diolefina por medio de espectro de absorción de IR (método Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR de BRUKER ANALYTIC GmbH). Se prepararon las muestras IR usando CS₂ como agente de hinchamiento.

- 5 Se determinó el contenido de estireno unido usando una curva de calibración, preparada por medio de espectro de absorción IR (IR (espectrómetro IFS 66 FT-IR de BRUKER ANALYTIC GmbH). Se prepararon las muestras IR usando CS₂ como agente de hinchamiento). Se determinó alternativamente el contenido de estireno por medio de una técnica de RMN (RMN (dispositivo AVANCE 400 (1H = 400 MHz; 13 C = 100 MHz) de BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl₃ (d1-cloroformo tanto para RMN 1H como para RMN 13C)).
- 10 Se determinó una unidad de compuesto vinílico aromático de cadena individual (una unidad con un compuesto de vinilo aromático unido de forma individual) y una unidad de compuesto vinílico aromático de cadena larga (una unidad en la que se unen ocho o más compuestos vinílicos aromáticos) por medio de una técnica RMN (RMN (dispositivo AVANCE 400 (1H = 400 Mhz; 13 C = 100 MHz) de BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl₃ (d1-cloroformo tanto para RMN 1H como para RMN 13C)).
- 15 Se determinó la distribución de peso molecular (M_w/M_n) a partir de la relación de peso molecular medio expresado en peso (M_w) y peso molecular medio expresado en número (M_n) de poliestireno que se midió por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (SEC con detección de viscosidad (calibración universal) en THF a temperatura ambiente. Mp corresponde al peso molecular medio expresado en peso del polímero no acoplado. Mp₂ corresponde al peso molecular medio expresado en peso de la fracción polimérica acoplada que representa 2 brazos o 2 cadenas poliméricas unidas al agente de modificación. Mp₁ corresponde al peso molecular medio expresado en peso de la fracción polimérica acoplada que representa 3 brazos o 3 cadenas poliméricas unidas al agente de modificación. Se calibró SEC con un patrón de poliestireno de distribución estrecha. Instrumento: AGILENT SERIE 1100/1200; Ajuste del Módulo; bomba Iso, dispositivo automático de toma de muestras, termostato, VW - Detector, RI-Detector, Desgasificador; Columnas PL Mixta B/HP Mixta B. Preparación de muestra: se stabilizó 1 l de tetrahidrofurano con 20 mg de estearilamina. Se disolvieron aproximadamente 9-11 mg de muestra seca de polímero (libre de aceite, contenido de humedad < 0,6 %) en 10 ml de tetrahidrofurano, usando un vial marrón de 10 ml de tamaño. Se disolvió el polímero agitando el vial durante 20 minutos a 200 u/min. Se transfirió la solución de polímero al interior de un vial de 2 ml usando un filtro desecharable de 0,45 µm. Se colocó el vial de 2 ml sobre un dispositivo automático de toma de muestra para el análisis GPC. El volumen de inyección: 100,00 µm (GPC-método B 50,00 µm) y la velocidad de elución: 1,00 ml/min.
- 20
- 25
- 30
- A menos que se afirme lo contrario, la expresión "durante la noche" se refiere a un tiempo de aproximadamente 16-18 horas, y la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C.

35 Ejemplos:

Se proporcionan los siguientes Ejemplos con el fin de ilustrar más la invención y no se pretende que sean limitantes.

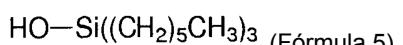
El Modificador de Extremo de Cadena 1 está representado por medio de la Fórmula 21 siguiente:



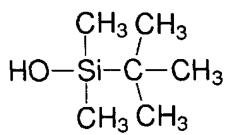
Silanol 1 está representado por medio de la Fórmula 4 siguiente:



Silanol 2 está representado por medio de la Fórmula 5 siguiente:



Silanol 3 está representado por medio de la Fórmula 6 siguiente:



(Fórmula 6).

Preparación de Silanol 1 a partir de Modificador de Extremo de Cadena 1

Se diluyó el Modificador de Extremo 1 (1 mmol; 295 mg) con ciclohexano seco (1 kg) y posteriormente se colocó en un recipiente separador de laboratorio de 10 l, que ya contenía 2 l de agua caliente. Se equipó el recipiente separador de 10 l de vidrio con una válvula inferior, una tubería de descarga interna, una conexión para un condensador, y una abertura superior, que se pudo sellar con una placa de acero inoxidable. Se usó la tubería de descarga para transferir vapor desde un generador de vapor externo al interior de la parte inferior del recipiente de vidrio separador. Se conectó el condensador de la parte superior del recipiente separador con una trampa enfriada de dióxido de carbono sólido/isopropanol. Tras cerrar el recipiente separador, se inició el proceso de separación (se transfirió el vapor al interior del recipiente separador), y se continuó, hasta que se retiró todo el ciclohexano del recipiente de separación. Ciclohexano, los productos de reacción destilados del Modificador de Extremo 1 y agua quedaron atrapados y se analizaron por medio de GC-MS. Los resultados se muestran a continuación.

Muestra de Referencia (Modificador 1 en ciclohexano seco): 0,5 pp de Silanol 1

15 Ciclohexano recuperado tras el experimento de separación de vapor: 64 ppm de Silanol 1

Preparación de Silanol 1 a partir de un Polímero Modificado de Extremo de Cadena (Ej.-1 en la Tabla 4 siguiente)

Se colocó una disolución polimérica del Ejemplo 1 (véase propiedades en las Tablas 4 a 6; véase preparación de polímero a continuación) en el recipiente separador de laboratorio de 10 l descrito anteriormente, que ya contenía 2 l de agua caliente. Tras cerrar el recipiente separador, se comenzó el proceso de separación (se transfirió el vapor al interior del recipiente separador). Ciclohexano, los productos de reacción destilados del Modificador de Extremo 1, y agua quedaron atrapados y se analizaron por medio de GC-MS. Se retiró el polímero libre de disolvente del recipiente separador y se secó. Los resultados GC-MS se muestran a continuación.

Muestra de Referencia (Modificador 1 en ciclohexano seco): 0,5 pp de Silanol 1

Ciclohexano recuperado tras el experimento de separación de vapor: 64 ppm de Silanol 1

25 Procedimiento de Copolimerización de 1,3-Butadieno con Estireno (Ejemplos 1-3)

Se llevó a cabo cada co-polimerización en un reactor de acero de 20 litros de pared doble, que en primer lugar se purgó con nitrógeno antes de la adición de disolvente orgánico, monómeros, compuesto coordinador polar, compuesto iniciador u otros componentes. Se atemperó el reactor de polimerización a 60 °C, a menos que se afirme lo contrario. Posteriormente se añadieron los siguientes componentes en el siguiente orden: disolvente de ciclohexano (9000 gramos); monómero de butadieno, monómero de estireno y tetrametilenetilen diamina (TMEDA). Se agitó la mezcla durante una hora, seguido de valoración con n-butil litio para retirar las trazas de humedad y otras impurezas. Tras completar la reacción de valoración, se transfirieron las cantidades adicionales de Silanol 1 del Ejemplo 2 y Ejemplo 3, diluidas con 20 ml de disolvente de ciclohexano, a un reactor de polimerización usando un cilindro de dosificación de acero inoxidable. Posteriormente, se añadió n-butil litio para comenzar las reacciones de polimerización de los Ejemplos 1 a 3.

Se llevó a cabo la polimerización durante 80 minutos, no permitiendo que la temperatura de polimerización superara 60 °C. Posteriormente, se añadió 0,5 % de la cantidad total de monómero de butadieno, seguido de la adición del agente de acoplamiento. Se agitó la mezcla durante 20 minutos. Posteriormente, se añadió 1,8 % de la cantidad total de monómero de butadieno, seguido de la adición de Modificación de Extremo de Cadena 1, a menos que se afirmara lo contrario. Para concluir el proceso de polimerización, se transfirió la disolución polimérica, transcurridos 45 minutos, al interior de un reactor de acero de pared doble separado, que contenía 100 ml de metanol y 5 g de IRGANOX 1520 como estabilizador del polímero. Se agitó la mezcla durante 15 minutos. Posteriormente, se separó la disolución polimérica resultante con vapor durante una hora para retirar el disolvente y otros volátiles, y a continuación se secó en un horno a 70 °C, durante 30 minutos, y posteriormente de manera adicional durante uno a tres días a temperatura ambiente.

Las Tablas 3-5 siguientes recogen la composición polimérica resultante y varias de sus propiedades. La Tabla 5 muestra la conversión de monómero en porcentaje y la microestructura polimérica. A menos que se afirme lo contrario, las cantidades se expresan en mmoles. Se prepararon los ejemplos en condiciones de polimerización idénticas, a menos que se afirme particularmente lo contrario.

Tabla 3: Composición de los Ejemplos

Ej.	Silanol 1 mmoles	Ciclohexano (moles)	Modificador de Extremo de Cadena (mmoles)	Agente de Acoplamiento (mmoles)	Butadieno (moles)	Estireno (moles)	TMEDA	n-butil litio moles
1	0	54,7	(1) 3,762	[TTC* 0,308]	12,97	1,81	8,88	4,52
2	2,21	54,7 + 19,1**	(1) 3,98	[TTC* 0,302]	12,98	1,80	8,87	4,43
3	6,23	54,7	(1) 3,87	[TTC* 0,305]	12,98	1,80	8,88	4,46

* TTC.... tetracloruro de estaño - referencia de agente de acoplamiento no modificado

** añadido antes de acoplamiento de cadena polimérico debido a la elevada viscosidad del polímero

Tabla 4: Propiedades de Peso Molecular del Polímero

Ej.	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mp [g/mol]	Mp 1 [g/mol]	Mp 2 [g/mol]	Tasa de Acoplamiento [5]	Viscosidad de Mooney [MU]
1	455.789	314.113	296.572	1033823	738338	26,1	61,4
2*	1.017.915	616.355	607.916	1754912	-	44,0	94,8
3**	1.862.623	847.332	817.692	No detectable	No detectable	No detectable	119

5 No detectable significa que no se determinaron los valores

* Silanol que consume iniciador - da como resultado cadenas poliméricas de peso molecular más elevado.

** Silanol que consume la mayoría del iniciador - da como resultado cadenas poliméricas de peso molecular mucho más elevado y una conversión de monómero relativamente baja.

Tabla 5: Estructura de Polímero y Conversión de Monómero

Ej.	Contenido de vinilo* [% en peso]	Contenido de Estireno** [% en peso]	Conversión de Monómero [%]
1	63,61	21,0	99,9
2	62,3	21,2	97,8
3	62,8	21,0	2,7

10 *Porcentaje en peso de unidades de 1,2-polibutadieno, basado en el contenido total de polibutadieno del copolímero.

**Estireno en porcentaje en peso del copolímero (basado en el peso del copolímero)

Tasa de Acoplamiento

La tasa total de acoplamiento (CR(total)) representa la suma de las fracciones en peso de polímeros acoplados con respecto al peso total del polímero, incluyendo la suma de las fracciones en peso de todos los polímeros acoplados y el polímero no acoplado. La tasa total de acoplamiento se calcula como se muestra a continuación.

CR(total) = (Σ Fracción en área de todos los picos acoplados [Pico con máximo Mp2 con respecto a pico con máximo de pico del índice más elevado])/(Σ Fracción de área de todos los picos [Pico con máximo de pico Mp1 con respecto a máximo de pico del índice más elevado]).

Determinación del Contenido de Vinilo y Estireno

20 Para la determinación IR del estireno unido en los copolímeros de estireno-butadieno se observaron cuatro bandas: a) banda para unidades de trans-1,4-polibutadieno a 966 cm^{-1} , b) banda para unidades de cis-1,4-polibutadieno a 730 cm^{-1} , c) banda para unidades de 1,2-polibutadieno a 910 cm^{-1} , y banda para estireno unido (enlace aromático de estireno) a 700 cm^{-1} . Las alturas de banda se normalizan de acuerdo con los coeficientes de extinción apropiados y se refieren a un total de un 100 %. La normalización se hace por medio de RMN 1H y 13C. Se determinó de manera alternativa el contenido de estireno por medio de una técnica de RMN (RMN (dispositivo AVANCE 400 (1H = 400 MHz; 13C = 100 MHz) de BRUKER ANALYTIK GmbH, CDCl₃)).

Conversión de Monómero por Medio de la Determinación del Contenido de Sólidos

Se determinó el contenido de sólidos de la disolución polimérica final por medio de la aplicación de un método termo-gravimétrico.

- 5 Determinación del Contenido de Sólidos: Se coloca la disolución del polímero en un plato de aluminio de peso conocido, se equilibran y posteriormente se coloca en un HR73 METTLER TOLEDO HALOGEN MOISTURE ANALYZER. Se evapora el disolvente a una temperatura de 140 °C usando radiación infrarroja. El analizador midió el peso de la muestra cada 50 segundos. Cuando cinco valores consecutivos no se distinguen en más de 1 mg, se detiene la medición. En este momento, se asume que el peso de la muestra de polímero es constante, y se equilibra el polímero de nuevo para determinar el peso final de la muestra de polímero.

- 10 Se lleva a cabo el siguiente cálculo para la determinación del contenido de sólidos:

Contenido de sólidos = Cantidad de Polímero Seco / Cantidad de Disolución Polimérica x 100.

El polímero formado como resultado del experimento de polimerización (denominado rendimiento polimérico) se calcula a partir del contenido en sólidos de acuerdo con la siguiente ecuación:

- 15 Rendimiento Polimérico = (Cantidad Total de Todos los Componentes Añadidos al Recipiente de Polimerización x Contenido en Sólidos) / 100

Se calcula la conversión de monómero de acuerdo con la siguiente ecuación:

Conversión de Monómero = (Rendimiento Polimérico / Cantidad Total de Monómeros Dosificados al Interior del Reactor de Polimerización) x 100.

- 20 La polimerización, de acuerdo con el Ejemplo 1 (véase Tabla 4), representa la polimerización de referencia. Una baja concentración de Silanol 1 de 2,21 mmoles (Ejemplo 2) conduce a un aumento importante del peso molecular del polímero, tal como un aumento del peso molecular medio M_w desde 455,785 g/mol hasta más de un millón de g/mol. Otro aumento significativo adicional de Silanol 1 presente en la polimerización (Ejemplo 3) conduce a una inactivación casi completa del activador de polimerización. De este modo, de acuerdo con el Ejemplo 3 apenas tiene lugar ninguna polimerización (grado de conversión del monómero de únicamente 2,7 % - véase la Tabla 6).

- 25 *La Retirada de Silanoles por Medio del Uso de Alúmina*

Se adquirió la alúmina aplicada, tipo 507-C neutra (óxido de aluminio para análisis de adsorción cromatográfica de acuerdo con Brockmann) en CAMAG Chemie Euzeugnisse und Adsorptionstechnik AG.

Alúmina tipo 507 -C neutra tamaño de partícula: 0,040 - 0,160 mm

Alúmina tipo 507 -C neutra tamaño medio de poro: 6 nm

- 30 Alúmina tipo 507-C neutra valor pH: a 100 g/l de H₂O (20 °C) 6,5 - 7,5 (suspensión)

Activación de Alúmina - Procedimiento General

- 35 La alúmina tipo 507-C neutra (100g) se calentó en un horno a 250°C durante tres horas. Posteriormente, se vertió la alúmina en el interior de un "recipiente de vidrio de fondo redondo de 250 ml", que posteriormente se cerró y se conectó a una tubería de vacío. A presión reducida (-0,5 mbar) se enfrió la alúmina hasta temperatura ambiente (20-24 °C) y posteriormente se transfirió al interior de un sistema de caja seca. Allí, se purgó el recipiente que contenía alúmina con nitrógeno. Posteriormente, se cerró el recipiente que contenía alúmina y se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

- 40 En primer lugar, se purgó un recipiente Schlenk de 500 ml con nitrógeno antes de la adición de 200 g de ciclohexano y 20,5 mg de Silanol 1, Silanol 2, Silanol 3 o hexametildisiloxano. Se agitó la disolución durante cinco minutos. Posteriormente, se retiró una alícuota de 0,5 ml de la disolución (muestra de referencia a) para la determinación de GC-MS. Posteriormente, se añadió alúmina activada (10 g) al interior del recipiente de Schlenk. Se agitó posteriormente la suspensión durante cinco minutos adicionales, se retiró una segunda alícuota (muestra b) a partir del recipiente Schlenk. A continuación, se agitó el contenido del recipiente Schlenk durante cinco minutos adicionales antes de retirar una tercera alícuota (muestra c) a partir del recipiente Schlenk. Todas las alícuotas de muestra estaban libres de alúmina. A continuación, se determinó la concentración individual de muestra de silanol por medio de GC-MS. Los resultados se muestran a continuación.

Retirada de Silanol 1 (Triethylsilanol)

Muestra de referencia a) 88 ppm de Silanol 1

5 minutos de período de contacto muestra b) < 1 ppm de Silanol 1

20 minutos de período de contacto muestra c) < 1 ppm de Silanol 1

Retirada de Silanol 2 (Trihexilsilanol)

Muestra de referencia a) 92 ppm de Silanol 2

5 minutos de período de contacto muestra b) < 1 ppm de Silanol 2

5 20 minutos de período de contacto muestra c) < 1 ppm de Silanol 2

Retirada de Silanol 3 (terc-butil-dimetil-silanol)

Muestra de referencia a) 89 ppm de Silanol 3

5 minutos de período de contacto muestra b) < 1 ppm de Silanol 3

20 minutos de período de contacto muestra c) < 1 ppm de Silanol 3

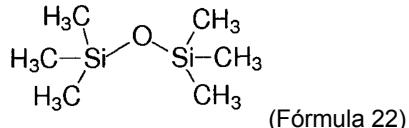
10 *Retirada hexametildisiloxano*

Muestra de referencia a) 112 ppm de hexametildisiloxano

5 minutos de período de contacto muestra b) 108 ppm de hexametildisiloxano

20 minutos de período de contacto muestra c) 108 ppm de hexametildisiloxano

Hexametildisiloxano viene representado por medio de la Fórmula 22 siguiente



Como se muestra a partir de los resultados anteriores, el contacto de la disolución de silanol con la alúmina activada redujo significativamente la cantidad de silanol en la fase de disolución. No se retiraron los compuestos de estructura similar pero carentes de un grupo Si-OH, tal como por ejemplo, hexametildisiloxano, de la alúmina activada escogida.

20 *Eficacia de Alúmina Regenerada*

Experimento N°. 1a (véase Tabla 6):

Se activó alúmina, CAMAG 507-C, como se ha descrito anteriormente, en un recipiente Schlenk. Posteriormente, en un recipiente Schlenk separado, se añadió Silanol 1 (21,0 mg) a 200 mg de ciclohexano, y se agitó la disolución durante cinco minutos. Posteriormente, se retiró una alícuota de 0,2 ml de la disolución (muestra de referencia 1a antes del contacto con la alúmina) para la determinación de GC-MS que representa la muestra S. N°. 1a-1.

25 Posteriormente, se añadió alúmina activada (2,5 g) en el recipiente Schlenk que contenía la leyenda "21,0 mg de Silanol 1 en 200 g de ciclohexano". Posteriormente, se agitó la suspensión durante cinco minutos adicionales, y se retiró una segunda alícuota (Muestra 1a, muestra tras el contacto con alúmina) del recipiente Schlenk para una determinación de GC-MS (S. N°. 1a-2).

30 *Preparación de "Alúmina Regenerada" para el Experimento Ej. N°. 2a y 2b*

En primer lugar se purgó un segundo recipiente Schlenk con nitrógeno antes de la adición de 5 g de la misma "CAMAG 507-C neutra activada de carga" usada para la preparación de la Muestra 1a-2. Posteriormente, se cubrió la alúmina en el recipiente Schlenk completamente con 15 g de Silanol 1, que se añadieron al recipiente, y se almacenó la mezcla durante tres días. Trascurridos tres días, se retiró el Silanol 1 a baja presión (vacío) y se activó de nuevo la alúmina seca como se ha descrito anteriormente.

35 *Experimento Ej. N°. 2a (véase Tabla 6)*

Posteriormente, se usó alúmina reactivada (2,5 g) para el Ej. N°. 2a.

40 Se determinó la concentración de Silanol 1 en ciclohexano puro (ciclohexano que no contenía Silanol 1 añadido) por medio del uso de mediciones de GC-MS, antes de la adición de ciclohexano a la alúmina reactivada (muestra S. N°. 2a-1). Posteriormente, se añadieron 2,5 g de alúmina reactivada, seguido de 80 g de ciclohexano, al recipiente Schlenk. Se agitó la disolución durante cinco minutos. Posteriormente, se retiró una alícuota de 0,5 ml de la disolución para una determinación de GC-MS (muestra S. N°. 2a-2). A continuación, se retiró el disolvente de ciclohexano usando baja presión y una temperatura de 30 °C. Se usó la alúmina resultante libre de disolvente para el

experimento Ex. Nº. 2b.

Experimento Ej. Nº. 2b (véase Tabla 6)

Se añadieron ciclohexano (80 g) y Silanol 1 (20,5 mg) a un recipiente Schlenk. Se agitó la disolución durante cinco minutos. Posteriormente, se retiró una alícuota de 0,5 ml de la disolución (Muestra S. Nº. 2b-1) para una determinación de GC-MS. A continuación se añadió la disolución marcada como "20,5 mg de Silanol 1 en 80 g de ciclohexano" a la alúmina reactivada obtenida tras completar el experimento Ej. Nº. 2a. Se agitó la disolución durante cinco minutos. Posteriormente, se retiró una alícuota de 0,5 ml de disolución para una determinación de GC-MS (muestra S. Nº. 2b-2).

Todas las muestras estaban visualmente libres de alúmina. Se determinó la muestra de silanol individual por medio de GC-MS. La Tabla 7 siguiente muestra los resultados.

Tabla 6: Análisis de Ciclohexanos Antes de y Después del Tratamiento con Alúmina Activada y Regenerada

Experimento Nº	Alúmina ² [g] ⁴	Silanol 1 - tras el contacto con alúmina ² - [ppm] ³	Silanol 1* - antes del contacto con alúmina ² - [ppm] ¹
Ej. Nº. 2a	2,5 Reactivado***	< 1 S. Nº. 2a-2	0 (0 mg)** S.Nº. 2a-1
Ej. Nº. 2b	2,5 Reactivado***	50 (4mg) S.Nº. 2b-2	256 (20,5 mg)** S. Nº. 2b-1
Ej. Nº. 1a	2,5****	< 1 (0,2 ppm) S. Nº. 1a-2	105 (21,0)mg* S.Nº. 1a-1

* Cantidad de Silanol 1 diluida en 200 g de Ciclohexano

** Cantidad de Silanol 1 diluida en 80 g de Ciclohexano

*** Alúmina reactivada tras la exposición a 15 g de Silanol 1 durante tres días.

**** Alúmina activada, que no se expuso a Silanol 1 antes

¹ppm significa partes de Silanol 1 por millón de partes de ciclohexano y se calcula a partir de la cantidad de Silanol 1 añadida a la cantidad de equilibrio de ciclohexano antes de la adición de alúmina.

² Para cada muestra se usó Typ CAMAG 507-C neutra.

³ppm significa partes de Silanol 1 por cada millón de partes de ciclohexano determinado por medio de cromatografía de gases (GC) tras exposición del Silanol 1 en disolución de ciclohexano a 2,5 g de alúmina durante 5 minutos.

⁴g es la unidad para gramos

S. significa muestra

Aunque se puso en contacto una cantidad casi idéntica de Silanol 1 con la alúmina de reactivación, se observó una concentración mayor de Silanol 1 tras el contacto con esta alúmina. Esta observación indica que al menos parte de los grupos-OH de la superficie de la alúmina no se encontraban disponibles para reaccionar con Silanol 1 tras la reactivación de la alúmina.

Diferentes Valores de pH de una Fuente de Alúmina

Se investigaron diferentes valores de pH de una fuente de alúmina en cuanto a la eficacia de retirada de silanol aplicando el procedimiento que se describe a continuación (véase la Tabla 7).

Se determinó la concentración de Silanol 3 de ciclohexano puro (destilado y seco) (muestra S. Nº. 6-1). En primer lugar se purgó un recipiente de Schlenk de 500 ml con nitrógeno antes de la adición de 200 g de ciclohexano y alúmina. Se agitó la disolución durante cinco minutos. Posteriormente, se retiró una alícuota de 0,5 ml de la disolución (muestra S. Nº. 6-2) para una determinación de GC-MS. La muestra S. Nº. 6-2 fue una referencia para la Muestra S. Nº. 3-2, S. Nº. 4-2 y S. Nº. 5-2 (véase Tabla 8) y se demostró que no fue posible detectar nada de silanol cuando no se añadió silanol). Para el Experimento Ej. Nº. 3, Ej. Nº. 4 y Ej. Nº. 5, se añadieron 3 diferentes concentraciones de silanol a 200 g de ciclohexano. Se calcularon las concentraciones de silanol en ppm, antes del contacto del silanol 3 de la disolución de ciclohexano con alúmina, a partir de la cantidad en equilibrio de silanol añadido a una cantidad equilibrada de ciclohexano (valores calculados V. Nº. 3-1; V. Nº. 4-1 y V. Nº. 5-1). Posteriormente, se añadió alúmina activada (2,5 g, básica, ácida o neutra) al recipiente Schlenk. Posteriormente, se agitó la suspensión durante cinco minutos, y se retiró una alícuota (Muestras S. Nº. 3-2, Nº. 4-2 o S. Nº. 5-2) del recipiente Schlenk. Todas las alícuotas de muestra estaban libres de alúmina. Posteriormente, se determinó la concentración individual de Silanol 3 por medio de GC-MS. Los resultados, así como también las cantidades y los tipos de alúmina, y las cantidades de Silanol 3, se muestran en la Tabla 7 siguiente.

Los resultados de la retirada de Silanol 3 que usan alúmina básica, ácida o neutra, muestran que no hay diferencias importantes en la absorción de silanol. Las diferentes calidades de alúmina dieron lugar a diferentes valores de pH en agua.

Tabla 7: Retirada de Silanol 3

Experimento Nº.	Alúmina [g] ³	Silanol 3 - tras contacto con alúmina - [ppm] ¹	Silanol 3 - antes del contacto con alúmina- [ppm] ²
Ej. Nº. 6	2,5**	< 1 S. Nº. 6-2	0 (0 mg)* S. Nº. 6-1
Ej. Nº. 5	2,5**	48 (9,6 mg) S. Nº. 5-2	250 (50 mg)* V. Nº. 5-1
Ej. Nº. 4	2,5****	58 (11,6 mg) S. Nº. 4-2	250 (50 mg)* V. Nº. 4-1
Ej. Nº. 3	2,5***	62 (12,4 mg) S. Nº. 3-2	250 (50 mg)* V. Nº. 3-1

5 ¹ppm significa partes de Silanol 3 por cada millón de partes de ciclohexano determinado por medio de cromatografía de gases (GC) tras exposición del Silanol 3 en disolución de ciclohexano a 2,5 g de alúmina durante 5 minutos Silanol 3 medido en 200 g de ciclohexano

10 ²ppm significa partes de Silanol 3 por cada millón de partes de ciclohexano calculado a partir de la cantidad de equilibrio de Silanol 3 añadida a 200 g de ciclohexano antes de la adición de alúmina.

³g es la unidad para gramo

*Cantidad (mg) de Silanol 3

** Typ CAMAG 507-C neutra

*** Typ CAMAG 5016-A-1 (pH: 9,5) básica

**** Typ CAMAG 504-C-1 (pH: 4,5) ácida

15 S. significa muestra

V. significa valor calculado

Diferentes Fuentes de Alúmina

20 Se sometieron a ensayo cuatro muestras de alúmina en cuanto a la retirada de silanol (terc-butildimetilsilanol), usando una proporción de alúmina con respecto a silanol de "2,5 g, 5,0 g o 10 g" con respecto a "50 mg" en 100 g de ciclohexano. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Se sometió a ensayo una muestra de alúmina en cuanto a la retirada de silanol (trimetilsilanol), usando una proporción de alúmina con respecto a silanol de 10 g con respecto a 50 mg, en 100 g de ciclohexano. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Activación de alúmina (activación análoga de CAMAG 507-C como se ha informado anteriormente):

- 25 a) Cuatro horas de calentamiento a 200° C,
- b) Enfriamiento hasta temperatura ambiente a presión reducida, y
- c) Almacenamiento y manipulación en atmósfera de nitrógeno.

La alúmina CAMAG- 507-C mostró la mejor retirada de silanol. La alúmina UOP AZ-300 (Adsorbente 7x14) mostró una retirada de silanol muy buena.

Tabla 8: Análisis de Silanol que Contiene Ciclohexano tras el Tratamiento con Diferentes Fuentes de Alúmina Activada

Tipo de Alúmina	Alúmina [g]	Terc-butildimetsilanol - tras el tratamiento con alúmina- medido por medio de GC [ppm] / [mg]	Terc-butildimetsilanol - antes del tratamiento con alúmina- calculado [ppm] / [mg]
CAMAG-507-C neutra	2,5	30/6	250/50,0*
UOP D-201 Alúmina Activada *****	2,5	259/51,8	250/50,0*
UOP D-201 Alúmina Activada *****	5,0	182/36,4	250/50,0*
UOP AZ-300 Adsorbente ****	5,0	166/33,2	250/50,0*
UOP CG-731 Adsorbente	5,0	178/35,6	250/50,0*
UOP 9139A Alúmina Activada	5,0	216/43,2	250/50,0*
Referencia (sin Alúmina)		481/48,1	500/50,0**
UOP D-201 Alúmina Activada *****	10,0	102/10,2	500/50,0**
UOP-AZ-300 Adsorbente ****	10,0	48/4,8	500/50,0**
UOP-CG-731	10,0	119/11,9	500/50,0**
UOP 9139A Alúmina Activada	10,0	246/24,6	500/50,0**
Alúmina [g]	Alúmina [g]	trimetilsilanol - tras el tratamiento con alúmina - medido por medio de GC [ppm]/[mg]	trimetilsilanol - antes del tratamiento con alúmina- calculado [ppm]/[mg]
Referencia (sin Alúmina)		519/51,9	500/50,0***
UOP-AZ-300 Adsorbente ****	10,0	6/0,6	500/50,0***

* terc-butildimetsilanol disuelto en 200 g de Ciclohexano; 5 min de agitación tras la adición de alúmina

** terc-butildimetsilanol disuelto en 100 g de Ciclohexano; 10 min. de agitación tras la adición de alúmina

5 *** cantidad de trimetilsilanol disuelto en 100 g de Ciclohexano; 10 min de agitación tras la adición de alúmina

**** malla metálica de 7x14 (2,8 mm x 1,4 mm) (1/16 pulgadas nominales)

***** malla metálica de 7x12 (2,8 mm x 1,4 mm) (1/16 pulgadas nominales)

UOP AZ-300 adsorbente 7x14 Información de Calidad de UOP:

a) información MSDS

- 10 contenido de óxido de aluminio < 90 % en peso
 contenido de zeolita < 30 % en peso
 agua < 15 % en peso

UOP 9139A Alúmina Activada Información de Calidad de UOP:

a) información MSDS

- 15 contenido de óxido de aluminio < 95 % en peso
 contenido de óxido de sodio < 15 % en peso
 agua < 15 % en peso

UOP D-201 Alúmina Activada 7x12 Información de Calidad de UOP:

a) información MSDS

- 20 contenido de óxido de aluminio < 95 % en peso

agua < 15 % en peso

UOP CG-731 Alúmina Activada 7X12 Información de Calidad de UOP:

a) información MSDS

contenido de óxido de aluminio (% en peso) < 95

5 agua (% en peso) < 15

óxido de sodio (% en peso) < 10

Aunque se ha descrito la invención con cierto detalle a través de las realizaciones específicas anteriores, este detalle es con fines principales de ilustración. Se pueden llevar a cabo muchas variaciones y modificaciones por parte del experto en la técnica, sin alejarse del espíritu y alcance de la invención, como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para la preparación de un polímero seleccionado entre los siguientes: (a) interpolímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado y una alfa-olefina aromática, o (b) un polímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado; y en el que dicho método comprende al menos las siguientes etapas:

polimerizar monómeros que comprenden al menos un monómero de dieno conjugado en al menos un reactor de polimerización, en presencia de al menos un disolvente, para formar el polímero;

10 opcionalmente acoplar una fracción de las cadenas poliméricas usando al menos un agente de acoplamiento, modificar el polímero con al menos un agente de modificación, en al menos un reactor, en presencia de al menos un disolvente, para formar una disolución polimérica modificada;

15 opcionalmente, poner en contacto la disolución polimérica modificada con al menos un compuesto donador de protones;

poner en contacto la disolución polimérica modificada con agua;

retirar al menos un disolvente;

15 poner en contacto el disolvente retirado con al menos un material que reaccione con, y/o absorba, silanol para formar un disolvente purificado,

recircular el disolvente purificado de nuevo a al menos un reactor de polimerización o a un recipiente de almacenamiento.

2. El método de la reivindicación 1, en el que al menos un disolvente comprende ciclohexano.

20 3. El método de la reivindicación 1, en el que al menos un disolvente comprende además un alcano.

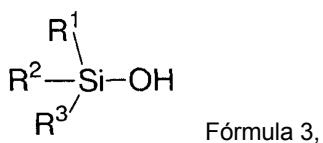
4. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero es un interpolímero modificado que comprende, en forma polimerizada, un dieno conjugado y una alfa-olefina aromática.

25 5. El método de la reivindicación 1, en el que la polimerización tiene lugar por medio de polimerización por lotes consecutivos o polimerización continua.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material comprende alúmina, sílice y/o aluminosilicatos.

25 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un material está presente en una columna.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el silanol está seleccionado entre un compuesto de acuerdo con la Fórmula 3:



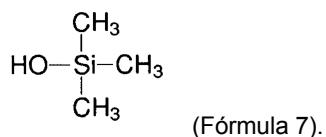
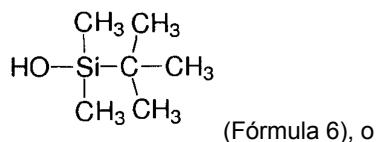
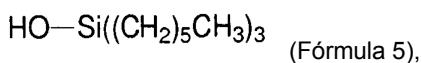
en la que:

Si es silicio; O es oxígeno; H es hidrógeno;

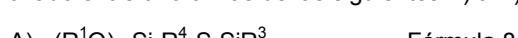
- 35 R1, R2 y R3 son iguales o diferentes, y son cada uno, de manera independiente, un grupo que tiene de 1 a 80 átomos que no son hidrógeno, y que es hidrocarbilo, y en el que cada grupo hidrocarbilo, de manera independiente, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, y en el que cada grupo hidrocarbilo, de manera independiente, puede estar opcionalmente sustituido con alquilo(C1-C4), alcoxi(C1-C4), arilo(C6-C16), aralquilo(C7-C16) o sus combinaciones.

40 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el silanol está seleccionado entre uno o más de los siguientes compuestos:

$\text{HO}-\text{Si}(\text{Et})_3$ (Fórmula 4)



- 5 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero modificado está seleccionado entre un copolímero de estireno-butadieno modificado o un polibutadieno modificado.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de modificación está seleccionado entre uno o más de las siguientes A) a E):

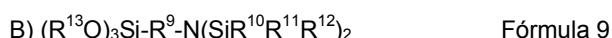


en la que:

- 10 Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

R^4 es un grupo seleccionado entre aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{100}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{100}$), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{100}$) o éter dialquílico($\text{C}_2\text{-C}_{100}$) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, y saturado o insaturado;

- 15 R¹ y R³ son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$) o tri(hidrocarbilo)sililo($\text{C}_3\text{-C}_{30}$), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$) o aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$);



en la que:

- 20 Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

R^9 es un grupo seleccionado entre aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{100}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{100}$), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{100}$) o éter dialquílico($\text{C}_2\text{-C}_{100}$) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, y saturado o insaturado;

- 25 R¹⁰, R¹¹, R¹² y R¹³ son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$) o tri(hidrocarbilo)sililo($\text{C}_3\text{-C}_{30}$), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{16}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$) o aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$);



- 30 en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno;

x es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

y es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

x + y = 3;

- 35 R^4 es un grupo seleccionado entre aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{100}$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{100}$), alquilo($\text{C}_1\text{-C}_{100}$) o éter dialquílico($\text{C}_2\text{-C}_{100}$) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxi($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo($\text{C}_6\text{-C}_{16}$), aralquilo($\text{C}_7\text{-C}_{16}$), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, y saturado o insaturado;

R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes, y están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbil)sililo(C₃-C₃₀), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆);

5 D) $(R^{13}O)_p(R^{14})_qSi-R^9-N(SiR^{10}R^{11}R^{12})_2$ Fórmula 11

en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno,

p es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

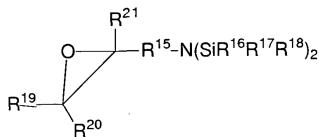
q es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

10 p + q = 3;

R^9 es un grupo seleccionado entre aralquilo(C₇-C₁₀₀), arilo(C₆-C₁₀₀), alquilo(C₁-C₁₀₀) o éter dialquílico(C₂-C₁₀₀) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, y saturado o insaturado;

15 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbil)sililo(C₃-C₃₀), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆);

E)



20

Fórmula 12

en la que:

Si es silicio; S es azufre; O es oxígeno; N es nitrógeno,

25 R^{15} es un grupo seleccionado entre aralquilo(C₇-C₁₀₀), arilo(C₆-C₁₀₀), alquilo(C₁-C₁₀₀) o un éter dialquílico(C₂-C₁₀₀) (alquilo-O-alquilo), y en el que cada grupo está opcionalmente sustituido con al menos uno de los siguientes: alquilo(C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆), amina, tioalquilo, o sus combinaciones; y en el que cada alquilo puede ser lineal o ramificado, y saturado o insaturado;

30 R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son iguales o diferentes, y cada uno está seleccionado, de manera independiente, entre hidrógeno (H), alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆), aralquilo(C₇-C₁₆) o tri(hidrocarbil)sililo(C₃-C₃₀), y en el que los grupos hidrocarbilo están seleccionados cada uno, de manera independiente, entre alquilo(C₁-C₁₆), arilo(C₆-C₁₆) o aralquilo(C₇-C₁₆) o sus combinaciones.

35 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se hace pasar al menos un disolvente a través de al menos dos columnas conectadas en serie.

13. El método de la reivindicación 12, en el que, una vez que se agota la columna (capacidad completa), se deriva el flujo de al menos un disolvente de esta columna, y fluye al interior de otra columna.

40 14. El método de la reivindicación 13, en el que se regenera la columna agotada o se somete a intercambio con un nuevo material y en el que el flujo de al menos un disolvente se re-dirige de nuevo para que fluya en el interior de esta columna.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se recicla al menos un disolvente a una velocidad de 50 a 70 m³ de disolvente por hora.