

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 869**

51 Int. Cl.:

C08G 65/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2004 E 11161761 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2390278**

54 Título: **Separación de sólidos colorantes de polímeros de polítrimetileno éter glicol.**

30 Prioridad:

06.05.2003 US 468226 P
05.08.2003 US 634687

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

14.06.2013

73 Titular/es:

E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19898, US

72 Inventor/es:

SUNKARA, HARI BABU y
DO, HIEP QUANG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 407 869 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

Separación de sólidos colorantes de polímeros de politrimetileno éter glicol

Prioridad

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. con número de serie 60/468.226 presentada el 6 de mayo de 2003, y la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 10/634.687, presentada el 5 de agosto de 2003, las cuales se incorporan ambas a la presente memoria por referencia

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la separación de sólidos colorantes de politrimetileno éter glicol usando adsorbentes de sólidos. La materia objeto de la presente invención son los productos según las reivindicaciones 1-3.

10 Antecedentes de la invención

El 1,3-propanodiol (también denominado de aquí en adelante "PDO") es un monómero útil en la producción de una variedad de polímeros que incluyen poliésteres, poliuretanos, poliéteres y compuestos cíclicos. Los homo y copoliéteres de politrimetileno éter glicol (de aquí en adelante denominado "PO3G") son ejemplos de polímeros tipo poliéter. Los polímeros son finalmente usados en varias aplicaciones que incluyen fibras, películas, etc.

15 Se conocen rutas químicas para generar 1,3-propanodiol. Por ejemplo, el 1,3-propanodiol puede prepararse a partir de:

1. Óxido de etileno sobre un catalizador en presencia de fosfina, agua, monóxido de carbono, hidrógeno y un ácido (la "ruta de hidroformilación");
2. La hidratación catalítica en disolución de acroleína seguida por reducción (la "ruta de la acroleína").

20 Ambas rutas sintéticas a 1,3-propanodiol implican la síntesis intermedia de 3-hidroxi-propanal (de aquí en adelante también denominado "HPA"). El HPA se reduce a PDO en una etapa final de hidrogenación catalítica. La subsiguiente purificación final implica varios procedimientos, que incluyen la destilación a vacío.

Se han descrito rutas bioquímicas a 1,3-propanodiol que utilizan materias primas producidas a partir de fuentes biológicas y renovables tales como maíz. Tal PDO se denomina de aquí en adelante "PDO bioquímico" o "PDO bioquímicamente derivado". Por ejemplo, se encuentran cepas bacterianas capaces de convertir el glicerol en 1,3-propanodiol en, por ejemplo, las especies *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium* y *Lactobacillus*. La técnica se describe en varias patentes, que incluyen las patentes de EE.UU. 5.633.362, 5.686.276 y, más recientemente, 5.821.092, todas las cuales se incorporan a la presente memoria como referencia. En la patente de EE.UU. 5.821.092, Nagarajan et al describen, entre otros, un procedimiento para la producción biológica de 1,3-propanodiol a partir de glicerol usando organismos recombinantes. El procedimiento incorpora bacterias *E. coli*, transformadas con un gen heterólogo pdo diol deshidratasa, que tiene especificidad para 1,2-propanodiol. La *E. coli* transformada se hace crecer en presencia de glicerol como fuente de carbono y el 1,3-propanodiol se aísla del medio de crecimiento. Puesto que las bacterias y las levaduras pueden convertir la glucosa (por ejemplo, el azúcar de maíz) u otros carbohidratos a glicerol, el procedimiento de la invención proporcionaba una fuente rápida, barata y ambientalmente responsable de monómero 1,3-propanodiol útil en la producción de poliésteres, poliéteres y otros polímeros.

Desde comienzos de la década de 1980 las precipitaciones (por ejemplo, con 1,2-propilenglicol así como con carboxilatos u otros materiales) se han usado para separar los componentes coloreados y olorosos de los productos deseados (tales como enzimas) para obtener preparaciones purificadas. Se conoce la precipitación de los constituyentes de alto peso molecular de los licores de fermentación y el blanqueado posterior de estos componentes con un agente reductor (documento DE 3917645). Alternativamente, también se ha encontrado útil la microfiltración seguida por nanofiltración para separar los compuestos residuales (documento EP 657529) en la que las sustancias de alto peso molecular por encima del tamaño de separación quedan retenidas. Sin embargo, las membranas de nanofiltración se obturan rápidamente y pueden ser bastante caras.

En la técnica anterior se describen varios métodos de tratamiento para separar los precursores del color presentes en el PDO, sin embargo, los métodos son laboriosos, caros y aumentan el coste del polímero. Por ejemplo, Kelsey, patente de EE.UU. 5.527.973, describe un procedimiento para proporcionar un 1,3-propanodiol purificado que pueda usarse como material de partida para poliésteres de poco color. Ese procedimiento tiene varias desventajas que incluyen el uso de un gran equipamiento y la necesidad de diluir con grandes cantidades de agua, las cuales son difíciles de separar del producto. Sunkara et al., patente de EE.UU. 6.235.948, describen un procedimiento para la separación de 1,3-propanodiol de impurezas que forman color precalentando, preferiblemente con catalizadores ácidos heterogéneos tales como polímeros perfluorados de intercambio de iones. El catalizador se separa por filtración y a continuación se aísla el 1,3-propanodiol, preferiblemente por destilación a vacío. La preparación de politrimetileno éter glicol a partir del diol purificado dio valores APHA de 30 – 40, sin embargo, no se informó del peso molecular de los polímeros.

En general, los polialquileno éter glicoles se preparan a partir del correspondiente alquileno glicol por eliminación de agua catalizada por ácidos o por polimerización por apertura de anillo del óxido de alquileno catalizada por ácidos. Por ejemplo, el politrimetileno éter glicol puede prepararse por deshidratación de 1,3-propanodiol o por polimerización de apertura de anillo de oxetano usando catalizadores ácidos solubles. En las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. n.ºs 2002/0007043A1 y 2002/0010374A1, las cuales se incorporan en la presente memoria como referencia, se describen completamente métodos para fabricar PO3G a partir del glicol usando ácido sulfúrico como catalizador. Debe advertirse que las condiciones de síntesis de polioles determinan en gran medida las cantidades de impurezas, precursores del color y sólidos colorantes formados. El poliéter glicol preparado mediante el procedimiento se purifica por los métodos conocidos en la técnica. El procedimiento de purificación de politrimetileno éter glicol comprende típicamente: (1) una etapa de hidrólisis para hidrolizar los ésteres de ácido formados durante la polimerización, (2) etapas de extracción con agua para separar el catalizador ácido, el monómero sin reaccionar, los oligómeros lineales de bajo peso molecular y los oligómeros de éteres cíclicos, (3) tratamiento con una base, típicamente con una suspensión de hidróxido de calcio, para neutralizar y precipitar el ácido residual presente, y (4) secado y filtración del polímero para separar el agua y los sólidos residuales.

Es bien conocido que el politrimetileno éter glicol producido por policondensación de 1,3-propanodiol catalizada por ácidos tiene problemas de calidad, en particular el color no es aceptable para la industria. La calidad del polímero depende en general de la calidad de la materia prima, PDO. Además de la materia prima, las condiciones del procedimiento de polimerización y la estabilidad del polímero también son responsables de la decoloración en alguna extensión. Particularmente, en el caso del politrimetileno éter glicol, los poliéter dioles tienden a tener un color claro, una propiedad que es indeseable en muchos usos finales. Los politrimetileno éter glicoles se decoloran fácilmente en contacto con oxígeno o aire, particularmente a elevadas temperaturas, por lo tanto la polimerización se efectúa en atmósfera de nitrógeno y los poliéter dioles se almacenan en presencia de un gas inerte. Como precaución adicional se añade una pequeña concentración de un antioxidante adecuado. El preferido es hidroxitolueno butilado (BHT, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) en una concentración de aproximadamente 100-500 microgramos/gramo de poliéter.

También se han realizado intentos de reducir el color de politrimetileno éter glicoles por medios convencionales sin mucho éxito. Por ejemplo, Morris et al., patente de EE.UU. 2.520.733, advierte la peculiar tendencia a la decoloración del politrimetileno éter glicol procedente de la polimerización de PDO en presencia de un catalizador ácido. Los muchos métodos que probaron y que fracasaron en mejorar el color de politrimetileno glicoles incluían el uso de carbones activados, alúminas activadas, geles de sílice, sólo percolación y sólo hidrogenación. Consecuentemente, desarrollaron un procedimiento para la purificación de polioles preparados a partir de 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador ácido (2,5 a 6% en peso) y a una temperatura de aproximadamente 175°C a 200°C. Este procedimiento de purificación implica la percolación del polímero a través de tierra de Fuller seguido por hidrogenación. Este procedimiento de purificación extensivo dio un producto final que fue de color amarillo claro. De hecho, este procedimiento dio politrimetileno éter glicol (ejemplo XI del mismo) en el que el color sólo se redujo a un valor 8 en la escala Gardner, una calidad que corresponde a un valor APHA de > 300 y totalmente inadecuado para los requisitos actuales.

Mason, en la patente de EE.UU. 3.326.985, describe un procedimiento para la preparación de politrimetileno éter glicoles de pesos moleculares que varían entre 1200-1400 y que poseen mejor color extrayendo por arrastre a vacío, en atmósfera de nitrógeno, el politrimetileno éter glicol de bajo peso molecular. Sin embargo, no se cuantificaron las intensidades de color y no se habrían aproximado al requisito anterior.

Sumario de la invención

Se describe un procedimiento que comprende poner en contacto PO3G que tiene color con adsorbente, y separar el PO3G y el adsorbente, en el que el PO3G, después de entrar en contacto con el adsorbente, tiene un peso molecular de aproximadamente 250 a aproximadamente 5000 y un color APHA de menos que 50. La materia objeto de la presente invención son los productos según las reivindicaciones 1-3.

Descripción detallada de la invención

A menos que se especifique otra cosa, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., son en peso.

Las macas comerciales se muestran en letras mayúsculas.

Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se da como un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores preferidos superiores y valores preferidos inferiores, esto se ha de entender como que describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite del intervalo superior o valor preferido y cualquier límite del intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se describen separadamente.

En el uso del término "adsorbente" se hace referencia a materiales que normalmente se usan para separar cantidades relativamente pequeñas de componentes indeseados, sea tal separación ya por el procedimiento de adsorción o por el de absorción, ya que muchos procedimientos de decoloración implican ambos mecanismos.

Por el término “color” y “sólidos colorantes” se quiere decir la existencia de color visible que puede cuantificarse mediante el uso de un espectrocolorímetro en el intervalo de luz visible, usando una longitud de onda de aproximadamente 400-800 nm, y por comparación con agua pura. Los precursores del color en PDO no son visibles en este intervalo, pero contribuyen al color después de la polimerización.

5 El PO3G fabricado a partir del PDO de la presente invención puede ser PO3G homo o copolímero. Por ejemplo, el PDO puede polimerizarse con otros dioles (véase más adelante) para fabricar un copolímero. Los copolímeros de PDO útiles en la presente invención pueden contener hasta 50% en peso (preferiblemente 20% en peso o menos) de comonómeros dioles además del 1,3-propanodiol y/o sus oligómeros. Los comonómeros dioles que son adecuados para usar en el procedimiento incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilenodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,5-pentanodiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluoro-1,12-dodecanodiol, dioles cicloalifáticos, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida, compuestos polihidroxílicos, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Un grupo preferido de comonómeros dioles se selecciona del grupo que consiste en 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-diethyl-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, isosorbida y sus mezclas. A la mezcla de polimerización pueden añadirse estabilizantes térmicos, antioxidantes y materiales colorantes o, si es necesario, al polímero final.

En esta memoria se describen también un procedimiento que comprende poner en contacto PO3G que tiene color con adsorbente, y separar el PO3G y el adsorbente, en el que el PO3G, después de entrar en contacto con el adsorbente, tiene un peso molecular de aproximadamente 250 a aproximadamente 5000 y un color APHA menor que 50. Preferiblemente, el color APHA es menor que aproximadamente 40, más aproximadamente, menor que 30 y lo más preferiblemente, menor que aproximadamente 20. Los valores de color APHA son una medida del color como se define en ASTM-D-1209 (véase el método de ensayo 1, más adelante).

El peso molecular del PO3G es aproximadamente 250 a aproximadamente 5000. Más preferiblemente, el peso molecular es aproximadamente 500 a aproximadamente 4000. Mucho más preferiblemente, el peso molecular es aproximadamente 1000 a aproximadamente 3000.

El adsorbente es carbono activado en cantidades según la reivindicación 1. En esta memoria, la expresión “carbono activado” incluye “carbón”.

El carbono activado es un sólido amorfo que tiene un área específica interna y un volumen de poros muy grandes y tiene una baja afinidad por el agua. La cantidad de adsorbente usada depende de la naturaleza del adsorbente, la concentración de sólidos colorantes en el polímero, de la interacción con el sustrato y de las condiciones de proceso tales como el tiempo de contacto y la temperatura. En la práctica de la presente invención se añaden al PO3G que tiene color 0,25-5%, y preferiblemente 0,25-3%, de carbono activado basada en el peso del polímero glicol, con agitación en una atmósfera inerte tal como nitrógeno.

El contacto del PO3G con el adsorbente se lleva a cabo a una temperatura tal que el polímero es líquido y tiene una viscosidad lo bastante baja como para permitir el mezclado y la agitación. El mezclado y la agitación pueden llevarse a cabo a temperaturas de aproximadamente 10-150°C, preferiblemente aproximadamente 25-100°C. El contacto se lleva a cabo durante un período de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 min, y preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 30 min. Preferiblemente, el contacto del PO3G con el adsorbente y la subsiguiente filtración se terminan en una atmósfera inerte de nitrógeno.

Los procedimientos adecuados para filtrar a vacío son bien conocidos por los expertos en la técnica. Debido a la viscosidad del PO3G, la filtración se acelera convenientemente filtrando a una elevada temperatura. Típicamente, es suficiente una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C. Para preparaciones en pequeña escala, un lecho filtrante de CEPURE C65 se empaca firmemente sobre un papel de filtro Whatman de 1 micrómetro, soportado sobre un embudo de vidrio fritado de 250 mL, equipado con un medio para calentar y filtrar. Pueden usarse otros medios filtrantes y serán bien conocidos por los expertos en la técnica, siendo los requisitos una finura de filtro suficiente para retener el carbón e inerte con respecto al glicol.

Según otro aspecto de la presente invención, el polímero glicol tiene un color APHA, antes de entrar en contacto con el adsorbente, de al menos APHA 50. El color, antes de entrar en contacto con el adsorbente, puede ser aproximadamente 70 a aproximadamente 300. El color APHA, antes de entrar en contacto con el adsorbente, también puede ser aproximadamente APHA 85-250, o aproximadamente APHA 100-200.

Puede usarse un procedimiento discontinuo en el que el adsorbente se pone en contacto efectivamente mezclando con el polímero y, después de un período de tiempo, separar el polímero del adsorbente mediante medios adecuados, por ejemplo, por filtración, centrifugación, etc. El procedimiento de la invención también puede llevarse a cabo de manera continua o semicontinua. Por ejemplo, el polímero puede bombearse desde el depósito de almacenamiento a través de un lecho fijo de adsorbente.

El caudal de alimentación se ajusta según el tipo, cantidad y uso previo del adsorbente en el lecho y el grado de color de la materia prima para que el tiempo de contacto del polímero con el adsorbente sea suficientemente largo para

dar un efluente con la reducción de color deseado. El efluente puede mantenerse en un depósito de retención durante un corto tiempo, o usarse o envasarse inmediatamente. Otras variaciones serán reconocidas por los expertos en la técnica.

- 5 Según otro aspecto de la presente invención, el color APHA del polítrimetileno éter glicol se reduce en al menos aproximadamente 50%. Preferiblemente, el color APHA del polítrimetileno éter glicol se reduce en al menos aproximadamente 60%, mas preferiblemente en al menos aproximadamente 70%.

El procedimiento de la presente invención puede usarse para decolorar el polítrimetileno éter glicol preparado por polimerización de PDO preparado a partir de fuentes petroquímicas, tal como el procedimiento que usa acroleína, y también para decolorar el poliol preparado por polimerización de PDO preparado a partir de rutas bioquímicas.

- 10 El tratamiento con carbono activado puede realizarse para el polímero final o puede realizarse justo antes de la etapa de filtración del procedimiento de purificación. La forma preferida es añadir el carbono activado al polímero PO3G justo antes de la filtración final y almacenar el polímero filtrado en presencia de un antioxidante tal como BHT.

- 15 Muchas de las formas de carbono usadas parecen ser efectivas. El carbono activado está disponible en muchas fuentes en diferentes formas tales como productos en polvo, granulares y conformados. La forma preferida es carbono activado en polvo.

Pueden usarse varias marcas de carbono, que incluyen, pero no se limitan a, Norit America G60, NORIT RO 0.8, Calgon PWA, BL, WPH y Ceca ACTICARBONE ENO. Otras formas serán bien conocidas por los expertos en la técnica.

También se describe en la presente memoria, un procedimiento que comprende:

- 20 (a) proporcionar un reaccionante que comprende 1,3-propanodiol y un catalizador de policondensación;
 (b) policondensar el reaccionante con el PO3G que tiene color;
 (c) poner en contacto el PO3G con el adsorbente; y
 (d) separar el PO3G y el adsorbente,

- 25 en el que el color de PO3G tiene, después de entrar en contacto con el adsorbente, un color APHA menor que aproximadamente 50. El color APHA es preferiblemente menor que aproximadamente 40, más preferiblemente menor que 30 y mucho más preferiblemente menor que aproximadamente 20. El adsorbente es carbono activado, el PO3G se pone en contacto con 0,25% a 5% en peso del carbono activado basado en el peso de polítrimetileno éter glicol, y el contacto se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 10° a aproximadamente 150°C.

- 30 De acuerdo con un aspecto más de la presente invención, un producto comprende (i) PO3G que tiene color y (ii) adsorbente (como se ha descrito en esta memoria previamente) donde el PO3G tiene un color APHA menor que aproximadamente 50. Preferiblemente, el color APHA es aproximadamente 40, más preferiblemente aproximadamente 30, lo más preferiblemente aproximadamente 20. El producto contiene 0,25% a 5% de adsorbente, más preferiblemente aproximadamente 1% a aproximadamente 3% de adsorbente.

Materiales, equipos y métodos de ensayo

- 35 El polímero PO3G preparado a partir de 1,3-propanodiol es de DuPont o de una fuente comercialmente disponible. Los carbonos activados (DARCO, CALGON y CECA) y BHT son de Aldrich Chemicals (Milwaukee WI). Los productos Celpure son de Advanced Minerals (Santa Barbara, CA). Estos productos se usaron no sólo para separar sólidos colorantes del polímero sino también como productos auxiliares de filtración.

Método de ensayo 1. Medida del color y valores APHA

- 40 Para medir el color de polímero antes y después del tratamiento con el sólido adsorbente se usó un espectrocolorímetro Hunterlab ColorQuest (Reston, VA). Los números del color del polímero se midieron como valores APHA (sistema de platino-cobalto) según la norma ASTM D-1209. Los pesos moleculares de los polímeros se calculan a partir de sus índices de hidroxilo obtenidos por el método de titulación.

Ejemplos

- 45 Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar la invención pero no se pretende que sean limitantes.

Ejemplo 1. Preparación de PO3G

- 50 Se añadieron 1,3-propanodiol, 13,9 kg, y 139 g de ácido sulfúrico concentrado a un reactor de vidrio de 22 L y el contenido se polimerizó a 160°C en atmósfera de nitrógeno hasta que se alcanzó el peso molecular promedio en número deseado. En general, los tiempos de reacción más largos dan polímeros con mayor peso molecular. Una porción del polímero bruto (5 kg) y un volumen igual de agua destilada se transfirieron a otro reactor de vidrio de 22

L y la mezcla de reacción se agitó lentamente en atmósfera de nitrógeno mientras se calentaba a 100°C durante 4 horas. Después de 4 horas, se dejó que la mezcla se enfriara y separara en dos fases por gravedad. La fase acuosa se separó y se descartó. El polímero se lavó una vez de nuevo con agua. El ácido sulfúrico residual presente en el polímero se neutralizó con un exceso de hidróxido de calcio. El polímero se secó a presión reducida a 90°C durante 3 horas y luego se filtró a través de un papel de filtro de Whatman prerrevestido con un producto auxiliar CELPURE. Se analizaron el peso molecular y el color del polímero PO3G purificado.

Ejemplo 2. Tratamiento con carbono activado para disminuir el color del polímero

Se montó y fijó un embudo de vidrio fritado de 250 mL. Se empaquetó firmemente CELPURE C65 (4,4 g, 1,2 kg/m²) sobre un papel de filtro de 1 micrómetro de tamaño que se colocó sobre la frita. Se enrolló alrededor del embudo una cinta de calentamiento para proporcionar calor al polímero durante el procedimiento de filtración. Se colocó PO3G (80 g, Mw = 2400) en un matraz de fondo redondo de 250 mL. Se añadió carbono activado (0,008 g, 0,01% en peso, DARCO G60). Se añadió una barra magnética al polímero que a continuación se agitó sobre un agitador durante 10 minutos en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. A continuación, el polímero se filtró a través de un embudo de vidrio fritado con la ayuda de vacío en una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se fijó entre 60°C y 70°C ajustando el controlador de temperatura (VARIAC). Se midió el color del polímero final en un espectrocolorímetro Hunterlab ColorQuest. Se añadió BHT (200 microgramos/g de polímero) al polímero tan pronto como se acabó. Se hizo una medida de control sobre una muestra a la que no se añadió carbón. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplos 3-5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2 usando varias cantidades de carbón activado DARCO G60. El peso molecular del PO3G fue 2170. Los resultados también se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Color del PO3G vs porcentaje en peso de carbono activado

Ejemplo	Carbono activado, % en peso	Color APHA del polímero
Testigo	0	126
2*	0,01	121
3*	0,05	104
4*	0,15	96
5*	0,25	88
(* no cae dentro de las reivindicaciones)		

Los datos de la tabla 1 muestran que el carbón activado separó las impurezas coloreadas del polímero PO3G y que el color disminuyó con el aumento de la cantidad de carbón de 0,01 a 0,25% en peso basado en el polímero.

Ejemplos 6-11

Se replicó el procedimiento del ejemplo 5 para determinar la reproducibilidad del procedimiento. El polímero PO3G usado en estos ejemplos tiene un peso molecular de 2449, un color APHA de 145 y contiene 200 microgramos de BHT/g de polímero. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Reproducibilidad del color de PO3G

Ejemplo	Carbono activado, % en peso	Color APHA del polímero
Testigo	0	145
6*	0,25	106
7*	0,25	104
8*	0,25	106
9*	0,25	109
10*	0,25	107
11*	0,25	109
(* no cae dentro de las reivindicaciones)		

Los datos de la tabla 2 muestran que la reproducibilidad de la reducción del color con carbón es aproximadamente ± 3 unidades APHA, comparable con la reproducibilidad de medidas replicadas sobre una única muestra.

Ejemplo 12

- 5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 5 usando 2,5 kg de PO3G (Mw = 2170; Color = APHA 126) y 62,5 g de carbón activado DARCO G-60 en una unidad de filtración de 3-L. Durante el procedimiento de filtración, el polímero se recogió en diferentes tiempos, se midió el color de cada fracción y los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Reducción del color de PO3G. Mayor escala

PO3G	Color APHA
Antes del tratamiento con carbono activado	126
Primera fracción	87*
Segunda fracción	88*
Tercera fracción	87*
Cuarta fracción	89*
(* no cae dentro de las reivindicaciones)	

Ejemplos 13-17

- 10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 5 usando mayores cantidades de polímero PO3G que tenía un peso molecular de 2212, y un color APHA de 70.

Tabla 4. Efecto de la cantidad de carbono sobre el color de PO3G

Ejemplo	Carbón activado, % en peso	Color APHA del polímero	Cambio, %
Testigo	0	70	-
13*	0,25	52	25,7
14	1,0	42	40,0
15	2,0	39	44,3
16	3,0	35	50,0
17	4,0	34	51,4
(* no cae dentro de las reivindicaciones)			

El polímero se filtró a 70°C para separar el carbono. Los datos de la tabla 4 indican que el color del polímero mejoró significativamente hasta aproximadamente 50% a mayores concentraciones de carbono (3% en peso).

Ejemplo 18 (No cae dentro de las reivindicaciones)

- 15 Se repitió el ejemplo 5 con el polímero bruto en lugar de con el polímero purificado. El polímero bruto tenía un color APHA de 134. Este polímero se hidrolizó, se neutralizó con un exceso de hidróxido de calcio y se secó. Se añadió un 0,25% en peso de carbono activado al polímero PO3G seco que contenía base residual y sales y se filtró como se describió anteriormente. Se midió el color del PO3G filtrado y se encontró que era APHA 80, lo que indicó que el carbono activado puede añadirse justo antes de la etapa final de filtración del procedimiento de purificación.

20 Ejemplos 19-24

Se usaron varios grados y formas diferentes de carbón activado en una cantidad fija (2% en peso) para tratar el polímero PO3G (Mw, 2070 y color APHA 92) y los resultados se dan en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	19*	20*	21*	22*	23*	24
Fabricante	Norit American	Norit American	CALGON	CALGON	CALGON	CECA
Grado	DARCO G60	NORIT RO 0.8	PWA	BL	WPH	ACTICARBONE ENO
Forma del carbono	Polvo	Pelets	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
Índice de yodo, mg/g	ND	1050	900	1000	800	ND
Color de PO3G	52	77	56	61	53	48
(* no cae dentro de las reivindicaciones)						

Los datos de la tabla 5 indican que todas las muestras de carbono en polvo redujeron efectivamente el color del polímero PO3G de APHA 92 a 48-61.

REIVINDICACIONES

1. Un producto que comprende:
 - (i) PO3G que tiene color y
 - (ii) un adsorbente que es carbono activado en una cantidad de 0,25 a 5% en peso basada en el peso del PO3G, en el que el PO3G tiene un color APHA menor que 50.
- 5 2. El producto según la reivindicación 1, que contiene 1% a 3% de carbono activado.
3. El producto según la reivindicación 1, en el que el PO3G tiene un color APHA, de aproximadamente 40, más preferiblemente aproximadamente 30, lo más preferiblemente aproximadamente 20.