

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 571**

51 Int. Cl.:

**C08F 6/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007 E 07011537 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 1873170**

54 Título: **Procedimiento para la destilación por arrastre de polioles poliméricos**

30 Prioridad:

**26.06.2006 DE 102006029588**

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

**18.06.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**BROCKELT, MICHAEL;  
DEIBELE, LUDWIG, DR.;  
DIETRICH, MANFRED, DR.;  
HADLEY, MARKUS, DR.;  
LEU, THOMAS JAN, DR.;  
NABERFELD, GUIDO, DR. y  
DOHRN, RALF, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 469 571 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la destilación por arrastre de polioles poliméricos

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de polioles poliméricos mediante destilación por arrastre a través de columnas de relleno.

5 Debido a puntos de vista (eco)toxicológicos, pero también para minimizar el denominado efecto de niebla (deposición de películas delgadas pero muy refractantes sobre lados internos de acristalamientos por migración debida al calor de sustancias volátiles de materiales usados) mediante piezas de plástico incorporadas en el habitáculo de automóviles, cobra importancia cada vez más también en la preparación de polieterpolioles cargados de polímero ("polioles poliméricos"; "PMPO") la eliminación básica de componentes volátiles tales como monómeros  
10 residuales, reguladores de cadena o productos de reacción de bajo peso molecular tales como productos de recombinación o reacción del iniciador de polimerización usado. En particular para el mercado europeo es al mismo tiempo importante que los polioles poliméricos no experimenten a este respecto ninguna coloración fuerte (índice de amarillez < 25, medición según la norma DIN 5033, calculado según la norma DIN 6167 o ASTM E 313). Por tanto no se tiene en cuenta ninguno de los procedimientos usados habitualmente tales como por ejemplo el uso de  
15 evaporadores de película delgada, dado que en este caso son necesarias temperaturas de > 160 °C para conseguir el resultado de eliminación deseado.

Por el documento WO 00/00531 y el documento WO 98/52988 se conoce someter a polioles poliméricos, tras la polimerización por radicales de los monómeros insaturados usados para la carga y un tiempo de reacción posterior, a una etapa de purificación. Para ello se propone la destilación por arrastre a vacío, sin embargo no indicándose  
20 modos de procedimiento ni condiciones de procedimiento concretos.

La purificación y el desodorizado de polieterpolioles y dispersiones poliméricas acuosas sin embargo se han descrito bien en el estado de la técnica. Los procedimientos allí indicados tales como destilación a vacío (evaporación instantánea), evaporación en aparatos de tubo descendente, el uso de evaporadores de capa delgada o el uso de  
25 columnas de platos, con cuerpos llenadores o de relleno y sus condiciones sin embargo no pueden aplicarse directamente a polioles poliméricos, dado que en caso de las sustancias que van a separarse se trata fundamentalmente de otros compuestos. Además, los polioles poliméricos presentan con iguales condiciones de funcionamiento y temperaturas de hasta 160 °C viscosidades claramente más altas de hasta 500 mPas que los polieterpolioles (hasta 60 mPas) y dispersiones poliméricas acuosas (hasta 10 mPas).

La solicitud de patente DE-A 198 28 183 trata de la destilación por arrastre de dispersiones y suspensiones poliméricas acuosas, en la que se describe la eliminación de componentes volátiles mediante desodorizado químico, seguido de un desodorizado físico preferentemente con vapor de agua en columnas de contracorriente. También en la solicitud de patente DE-A 19716 373 se describe la eliminación de monómeros y compuestos de bajo punto de ebullición mediante desodorizado físico. Éste se realiza preferentemente con vapor de agua en platos perforados de  
30 lluvia o de corriente transversal, cuyos detalles constructivos son contenido de la patente. Las columnas de contracorriente con platos perforados de lluvia o de corriente transversal para la eliminación de componentes orgánicos volátiles no deseados se describen también en el documento DE-C 198 47 115. Como medios de arrastre se usan preferentemente sustancias gaseosas, sin embargo de manera especialmente preferente vapor de agua.

La solicitud de patente EP-A 0 982 341 describe un procedimiento para la preparación de polieterpolioles, en el que éstos se procesan mediante una combinación de etapas reactivas-destilativas. La etapa destilativa está constituida por una combinación de columnas de presión normal y de vacío, que se hacen funcionar con gas inerte, preferentemente nitrógeno.  
40

En el documento EP-A 0 819 712 se describe un procedimiento para la preparación de espumas blandas de poliuretano. Según esto se realiza la purificación de polioles en una etapa combinada térmica-destilativa en dispositivos de aumento de superficie, eventualmente usando gas inerte. Es característico que el tratamiento se realiza a como máximo un 0,1 % en peso de agua, preferentemente en estado anhidro.  
45

El documento WO-A 2006/110697 da a conocer un procedimiento para la preparación de hidrocarburos hidroxilados. El documento WO-A2006/110697 no da a conocer ningún procedimiento para la purificación de polieterpolioles cargados de polímero y el documento WO-A2006/110697 no da a conocer la eliminación de componentes volátiles por medio de vapor de agua sobrecalentado ni que se use un distribuidor de líquido con una densidad de puntos de goteo de más de 400 puntos de goteo por m<sup>2</sup> de sección transversal de la columna.  
50

El documento DE-C 198 30 171 da a conocer un procedimiento para la preparación de fitoescualeno que comprende una etapa de purificación. Como etapa de purificación, el documento DE-C 19830 171 da a conocer entre otras cosas una destilación de una mezcla que contiene ésteres de ácidos grasos, realizándose la destilación por ejemplo a través de una columna de relleno habitualmente a 250 - 290 °C / de 0,5 kPa a 2,5 kPa. Estos ésteres de ácidos grasos de acuerdo con el documento DE-C 198 30 171 se dan a conocer como ésteres de alcoholes polihidroxílicos (preferentemente trimetilolpropano o pentaeritritol) y ácidos grasos libres y glicéridos.  
55

El documento JP-A 56 104936 da a conocer un procedimiento para la purificación de polieterpolioles, realizándose

ésta con agua o nitrógeno. El documento JP-A 56 104936 sin embargo no da a conocer ningún procedimiento para la purificación de polieterpolioles cargados de polímero y el documento JP-A 56 104936 no da a conocer que se use un distribuidor de líquido con una densidad de puntos de goteo de más de 400 puntos de goteo por m<sup>2</sup> de sección transversal de la columna.

- 5 En el documento EP-A 0 864 598 se describe una etapa de tratamiento térmica-destilativa para polieterpolioles mediante uso de una columna de contracorriente usando un medio de purificación líquido y/o gaseoso con alto grado de insolubilidad en el polieterpoliol. Como medio de purificación se mencionan CO<sub>2</sub> y nitrógeno.

10 En la patente estadounidense 6.060.627 se describe la eliminación de productos secundarios de un poliol (glicerina propoxilada) en una columna de contracorriente con rellenos ordenados. Mediante uso de vapor de agua o nitrógeno como medio de arrastre se separan del poliol los productos secundarios alcohol alílico, propilenglicol así como mono y di-éteres de alcohol alílico. Con ello, por el estado de la técnica ni se conoce una destilación por arrastre de polieterpolioles puros ni cargados de polímero en columnas de relleno con vapor de agua como medio de arrastre.

15 El objetivo de la invención era poner a disposición un procedimiento para la purificación de polioles poliméricos que lograra resolver la tarea con temperaturas de < 160 °C y garantizara una reducción de acrilonitrilo, estireno así como de las cantidades residuales de reguladores de cadena eventualmente usados y productos de recombinación del iniciador que se producen con el uso de iniciadores azoicos de < 25 ppm de acrilonitrilo, < 50 ppm de estireno, < 50 ppm de regulador de cadena y < 280 ppm de productos de recombinación. Además no debe aumentar el índice de amarillez de los polioles poliméricos así purificados por encima de 20 y el contenido residual de agua no debe encontrarse por encima de 1000 ppm.

20 Pudo encontrarse ahora que los polioles poliméricos que satisfacen los requerimientos citados anteriormente pueden prepararse cuando se usa un procedimiento de destilación en el que en una primera etapa

A) a través de columnas de relleno por medio de vapor de agua sobrecalentado se separan componentes volátiles del poliol polimérico que va a purificarse y en una segunda etapa

25 B) el poliol polimérico purificado obtenido en A) se libera de agua aún contenida eventualmente a su vez a través de una columna de relleno,

en el que en la etapa A) para la alimentación del poliol polimérico que va a purificarse se usa un distribuidor de líquido con una densidad de puntos de goteo de más de 400 puntos de goteo por m<sup>2</sup> de sección transversal de la columna y en el procedimiento total no deben encontrarse las temperaturas por encima de 160 °C.

30 Los polioles poliméricos que pueden purificarse según el procedimiento de acuerdo con la invención son polieterpolioles cargados de polímero.

Tales polioles poliméricos pueden prepararse disolviendo o dispersando uno o varios monómeros olefinicamente insaturados en un poliol base y a continuación se polimerizan por medio de iniciadores radicalarios, produciéndose una dispersión estable de partículas poliméricas en el poliol base.

35 Los polieterpolioles que sirven como polioles base presentan preferentemente funcionalidades OH promedio de 1,5 a 8, preferentemente de 2 a 6, de manera especialmente preferente de 3 a 6.

Éstos presentan normalmente índices OH de 15 mg de KOH/g a 120 mg de KOH/g, preferentemente de 20 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 25 mg de KOH/g a 52 mg de KOH/g.

Los polieterpolioles preferentes son polioles de óxido de propileno puros y éteres mixtos a base de óxido de etileno-óxido de propileno, que pueden presentar también bloques terminales de óxido de etileno.

40 A este respecto es insignificante si se trata de poliéteres que se prepararon a través de catálisis básica por ejemplo con KOH, o sin base, por ejemplo por medio de catalizadores de cianuro bimetálico (catalizadores de DMC).

Como monómeros insaturados olefinicos se usan en la preparación de los PMPO preferentemente estireno y acrilonitrilo.

45 Como iniciadores se tienen en cuenta iniciadores radicalarios, preferentemente iniciadores azoicos tales como 2,2-azodi(isobutironitrilo) o 2,2-azodi(2-metilbutironitrilo) o peróxidos orgánicos tales como peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo o peroxipivalato de terc-butilo.

50 Con el uso de iniciadores azoicos pueden producirse en el transcurso de la polimerización los denominados productos de recombinación del iniciador como productos secundarios. Esto se realiza por regla general tras la descomposición del iniciador y liberación de N<sub>2</sub> mediante recombinación de los dos radicales alquílicos que quedan para dar un dinitrilo.

Con el uso de peróxidos orgánicos como iniciadores pueden formarse en el transcurso de la polimerización entre otros ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas o aldehídos.

## ES 2 469 571 T3

Adicionalmente pueden usarse reguladores de cadena tales como alcoholes o mercaptanos y/o estabilizadores o macrómeros.

5 Los polioles poliméricos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención del tipo mencionado anteriormente presentan normalmente contenidos en cargas del 10 % al 60 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 % al 45 % en peso.

Su preparación puede realizarse de manera continua o en el procedimiento semicontinuo, pudiendo ser el modo de conducción de una o varias etapas.

10 Su viscosidad dinámica a 25 °C (medida de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219 en un viscosímetro de rotación con probetas DIN) asciende por regla general a de 1000 mPas a 8000 mPas, preferentemente de 1500 mPas a 6 500 mPas, de manera especialmente preferente de 1800 mPas a 6000 mPas.

15 Como aparatos de separación se prefieren en el procedimiento de acuerdo con la invención columnas que están equipadas en la sección activa con módulos que aumentan las superficies límites de sustancia empaquetados de manera axialmente continua. Las columnas pueden estar dotadas de un fondo y una sección para la deposición de gotas en la cabeza de la columna. Las columnas pueden estar equipadas además con un dispositivo para la redistribución del líquido así como para la distribución de vapor. El diámetro de las columnas y la longitud de las secciones activas se determinan de manera aritmética o experimental habitualmente considerando la carga de líquido y gas, la pérdida de presión tolerable y la pureza del producto requerida.

20 Como módulos pueden usarse rellenos estructurados y cuerpos llenadores apilados, preferentemente rellenos, de manera especialmente preferente rellenos con estructura de láminas en forma de tiras. La superficie específica asciende a este respecto habitualmente a de 150 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> a 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, preferentemente de 230 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> a 450 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

En las columnas se usa a este respecto preferentemente un distribuidor de líquido que presenta una densidad de puntos de goteo de 450 a 850, de manera especialmente preferente de 500 a 700 puntos de goteo por m<sup>2</sup> de sección transversal de la columna.

25 El vapor de agua usado en el procedimiento como medio de arrastre está caracterizado porque su temperatura de funcionamiento con presión de funcionamiento se encuentra por encima del punto de condensación definido termodinámicamente. Se designa por tanto también como sobrecalentado.

Para mantener constante la temperatura del fluido y evitar la condensación del vapor de agua sobrecalentado usado como medio de arrastre se aísla la camisa de la columna por toda la longitud del aparato normalmente de manera suficiente, preferentemente se realiza con un trazo eléctrico.

30 La carga de líquido relativa a la sección transversal de la columna asciende habitualmente a de 0,3 m<sup>2</sup>/h a 8 m<sup>2</sup>/h, preferentemente de 0,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h a 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, de manera especialmente preferente de 0,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h a 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h.

El flujo másico del medio de arrastre asciende con respecto al flujo másico de PMPO a del 5 % al 40 %, preferentemente del 10 % al 30 %, de manera especialmente preferente del 10 % al 20 %.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se conduce de manera que tanto la temperatura del PMPO precalentado como la del vapor de agua sobrecalentado y la de la camisa de la columna asciende a de 100 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 110 °C a 150 °C, de manera muy especialmente preferente de 120 °C a 140 °C.

La presión de funcionamiento en la cabeza de la columna en la etapa A) asciende a este respecto a de 1 kPa a 10 kPa, preferentemente de 1 kPa a 5 kPa, de manera especialmente preferente de 2 kPa a 3 kPa.

40 La presión en la cabeza de la columna en la etapa B), siempre que se use ésta, se ha reducido en comparación con la de la primera columna en de 0,5 kPa a 5 kPa.

Habitualmente, los polioles poliméricos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un contenido en agua residual de ≤ 1500 ppm, preferentemente ≤ 1000 ppm, de manera especialmente preferente ≤ 500 ppm.

45 Habitualmente, los polioles poliméricos tratados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un índice de amarillez de ≤ 25, preferentemente ≤ 20, de manera especialmente preferente ≤ 16 (medido según la norma DIN 5033 y calculado según la norma DIN 6167 o ASTM E 313).

50 Mediante uso del procedimiento de acuerdo con la invención es posible generar polioles poliméricos con contenidos en acrilonitrilo de ≤ 25 ppm, estireno de ≤ 50 ppm, regulador de cadena eventualmente usado de ≤ 50 ppm y producto de recombinación del iniciador radicalario que se produce con iniciadores azoicos de ≤ 280 ppm. Preferentemente, el contenido residual asciende a ≤ 10 ppm de acrilonitrilo, ≤ 20 ppm de estireno, ≤ 20 ppm de regulador de cadena y ≤ 150 ppm de producto de recombinación del iniciador radicalario, de manera especialmente preferente a ≤ 5 ppm de acrilonitrilo, ≤ 15 ppm de estireno, ≤ 15 ppm de regulador de cadena y ≤ 100 ppm de

producto de recombinación del iniciador radicalario.

En una forma de realización preferente del procedimiento se procede tal como en la figura 1. La figura 1 muestra el procedimiento de procesamiento de dos etapas con el dispositivo de destilación (1) y la columna de desgasificación (2) que se hacen funcionar ambos a vacío. Las dos columnas están rellenas con un relleno ordenado o cuerpos llenadores. En la cabeza del dispositivo de destilación se suministra el polioliol polimérico (3) cargado con productos secundarios, monómeros y eventualmente otras materias primas por medio de un distribuidor de líquido y fluye hacia el fondo de la columna, donde se extrae purificado (4). En contracorriente al polioliol polimérico fluye el vapor de arrastre hacia la cabeza de la columna. Éste se alimenta al dispositivo de destilación por arrastre en el fondo (5).

El dispositivo de destilación por arrastre se hace funcionar de manera isotérmica, manteniéndose la dispersión/disolución de polímero alimentada, el vapor de destilación y el revestimiento de la columna a la misma temperatura de columna (T1). Para ello se mantiene el revestimiento de la columna (6) a una temperatura constante con vapor, tal como se muestra en la figura 1, un medio de calefacción o eléctricamente por toda su longitud. Esta temperatura de columna debe encontrarse en un intervalo en el que por un lado la viscosidad de la dispersión/disolución de polímero sea lo más baja posible y por otro lado el producto no se vea afectado. El vacío de la columna (P1) se selecciona de modo que el vapor de agua esté sobrecalentado y por consiguiente no se condense en la columna.

En la columna de desgasificación (2) se separan otros compuestos de bajo punto de ebullición y el agua introducida mediante la destilación. Para ello se suministra el polioliol polimérico (4) en la cabeza de la columna de desgasificación y tras realizar la desgasificación se extrae en el fondo (7). La columna de desgasificación se hace funcionar igualmente de manera isotérmica, manteniéndose la camisa de la columna (8) a una temperatura constante tal como en caso del dispositivo de destilación con vapor, tal como se muestra en la figura 1, un medio de calefacción o eléctricamente por toda su longitud. La temperatura de columna (T2) de la columna de desgasificación debería ser lo más igual posible a la temperatura de columna del dispositivo de destilación (T1), sin embargo debería encontrarse como máximo 10 ° por debajo de ésta. El vacío de la columna de desgasificación (P2) debe encontrarse por debajo del vacío del dispositivo de destilación (P1).

Los vapores desprendidos de la columna de desgasificación (9) se comprimen mediante un compresor (10), de la manera más sencilla un emisor de chorro de vapor tal como se muestra en la figura 1, a la presión del dispositivo de destilación (P1). A continuación se condensan los vapores desprendidos del dispositivo de destilación y de la columna de desgasificación conjuntamente en el condensador (11). El condensado (12) puede alimentarse directamente al procesamiento de aguas residuales.

La proporción de los compuestos de bajo punto de ebullición, o sea compuestos que a de 1 kPa a 10 kPa, preferentemente de 1 kPa a 5 kPa tienen un punto de ebullición inferior a 160 °C, preferentemente inferior a 130 °C, en la alimentación al dispositivo de destilación no debería sobrepasar el 2 % en peso con respecto a la alimentación, dado que por lo demás puede condensarse demasiado vapor de agua y ya no puede separarse en gran parte mediante la desgasificación de la dispersión/disolución de polímero. Por motivos económicos es conveniente conectar, en caso de proporciones más altas de compuestos de bajo punto de ebullición, por ejemplo una etapa de desgasificación antes del dispositivo de destilación. Entonces se alimenta, tal como se muestra en la figura 2, la dispersión/disolución de polímero (13) cargada con cantidades mayores de disolvente a un recipiente de expansión (14), cuando sea necesario a través de un distribuidor de líquido (15). La evaporación por expansión adiabática se realiza como consecuencia de la presión (P3) reducida con una bomba de vacío (23) y el calor sensible contenido en el flujo (13). Adicionalmente puede introducirse calor dependiendo de la cantidad necesaria mediante calentamiento directo del recipiente (14) a través de serpentines de calefacción (16) colocados y/o calentamiento de un flujo de recirculación por bomba (17) por medio de un intercambiador de calor (18) que se encuentra en el exterior. El flujo de polioliol polimérico empobrecido en compuestos de bajo punto de ebullición (19) se extrae y se alimenta a la columna de destilación (véase la figura 1). Los vapores desprendidos (20) que se producen durante la expansión se condensan en este caso con un condensador externo (21). Dado que el flujo de destilado (22) contiene de manera condicionada por el procedimiento sólo proporciones de agua bajas, éste puede alimentarse tras un procesamiento de nuevo al procedimiento.

#### Ejemplos:

La viscosidad dinámica se midió a la respectiva temperatura de funcionamiento de la columna de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219 en un viscosímetro de rotación con probetas DIN.

Para la separación se usaron relleno ordenado con estructura de lámina en forma de tiras y una superficie específica de 230 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> a 450 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (tipo Rombopak<sup>®</sup> 9M, empresa Kühni, Allschwil, CH).

#### Ejemplo comparativo 1

Se destilaron por arrastre 500 kg de PMPO con una viscosidad de funcionamiento dinámica de 200 mPas, un índice de amarillez de 8,65 y una proporción de los compuestos volátiles del 0,1 % en masa de acrilonitrilo, el 0,7 % en masa de isopropanol, el 0,4 % en masa de estireno, el 0,2 % en masa de producto de recombinación y el 0,05 % en masa de agua en una columna técnica (diámetro 150 mm, altura de llenado 3 m, relleno Rombopak<sup>®</sup> 9M). El

distribuidor de columna generó con 7 puntos de goteo una densidad de rociado de 400 /m<sup>2</sup>.

El dispositivo de destilación se hizo funcionar de manera continua a una presión de cabeza de 3 kPa. El PMPO alimentado en la cabeza de la columna se precalentó hasta 120 °C, el vapor de agua que fluye de manera contraria a éste se sobrecalentó hasta 138 °C y se mantuvo la camisa de la columna mediante un calentamiento adicional eléctrico a 125 °C.

La cantidad de alimentación de PMPO ascendía a 100 kg/h (densidad de rociado e 6 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) con una cantidad de vapor de arrastre de 12 kg/h. La pérdida de presión en la columna ascendía a 1,2 kPa. La proporción de los componentes volátiles en el PMPO disminuyó a este respecto tras la destilación hasta 5 ppm de acrilonitrilo, 40 ppm de isopropanol, 87 ppm de estireno y 600 ppm de producto de recombinación; el contenido en agua aumentó por el contrario hasta el 0,06 % en masa. El índice de amarillez del producto separado ascendía a 8,95.

### Ejemplo comparativo 2

Con condiciones de ensayo tal como en el ejemplo comparativo 1, sin embargo a una presión de cabeza de 9,3 kPa, una temperatura de alimentación de PMPO de 130 °C, una temperatura del revestimiento de la columna de 140 °C y una cantidad de alimentación de 146 kg/h se elevan, en comparación con el ejemplo comparativo 1, las cantidades residuales de compuestos volátiles hasta 15 ppm de acrilonitrilo, 85 ppm de isopropanol, 140 ppm de estireno y 1150 ppm de producto de recombinación. El contenido en agua ascendía aproximadamente al 0,1 % en masa. El índice de amarillez aumentaba en la destilación de 8,75 a 9,0.

### Ejemplo comparativo 3

Se calentaron 2 kg de PMPO con una viscosidad de funcionamiento dinámica de 370 mPas y una composición del 0,1 % en masa de acrilonitrilo, el 0,7 % en masa de isopropanol, el 0,4 % en masa de estireno y el 0,2 % en masa de producto de recombinación en un reactor de vidrio de 2,5 l hasta 130 °C y a continuación se desgasificó durante 90 minutos a esta temperatura y una presión de 3 kPa. La proporción de los componentes volátiles en el PMPO disminuyó a este respecto hasta 40 ppm de acrilonitrilo, 130 ppm de isopropanol, 1300 ppm de estireno y 1700 ppm de producto de recombinación. El índice de amarillez aumentó en la destilación de 10,0 a 10,9.

### Ejemplo comparativo 4

Se calentaron 2 kg de PMPO con una viscosidad de funcionamiento dinámica de 200 mPas y una composición del 0,1 % en masa de acrilonitrilo, el 0,7 % en masa de isopropanol, el 0,4 % en masa de estireno y el 0,2 % en masa de producto de recombinación en un reactor de vidrio de 2,5 l hasta 130 °C y a continuación se desgasificó durante 90 minutos a esta temperatura y una presión de 3 kPa. La proporción de los componentes volátiles en el PMPO disminuyó a este respecto hasta 60 ppm de acrilonitrilo, 240 ppm de isopropanol, 1500 ppm de estireno y 1670 ppm de producto de recombinación. El índice de amarillez aumentó en la destilación de 9,0 a 10,6.

### Ejemplo de acuerdo con la invención 1

Se destilaron por arrastre 500 kg de PMPO con una viscosidad de funcionamiento dinámica de 200 mPas, un índice de amarillez de 11,6 y una proporción de los compuestos volátiles del 0,1 % en masa de acrilonitrilo, el 0,7 % en masa de isopropanol, el 0,4 % en masa de estireno, el 0,05 % en masa de producto de recombinación y el 0,05 % en masa de agua en una columna técnica (diámetro 150 mm, altura de llenado 3 m, relleno *Rombopak*<sup>®</sup> 9M). El distribuidor de columna generó con 12 puntos de goteo una densidad de rociado de 679 /m<sup>2</sup>.

El dispositivo de destilación se hizo funcionar de manera continua a una presión de cabeza de 3 kPa. El PMPO alimentado en la cabeza de la columna se precalentó hasta 120 °C, el vapor de agua que fluye de manera contraria a éste se sobrecalentó hasta 136 °C y se mantuvo la camisa de la columna mediante un calentamiento adicional eléctrico a 130 °C.

La cantidad de alimentación de PMPO ascendía a 50 kg/h (densidad de rociado de 3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) con una cantidad de vapor de destilación de 10 kg/h. La pérdida de presión en la columna ascendía aproximadamente a 0,4 kPa. La proporción de los componentes volátiles en el PMPO disminuyó a este respecto tras la destilación hasta < 1 ppm de acrilonitrilo, 10 ppm de isopropanol, 6 ppm de estireno y < 100 ppm de producto de recombinación; el contenido en agua apenas aumentó. El índice de amarillez del producto destilado ascendía a 12,1.

### Ejemplo de acuerdo con la invención 2

Se destilaron por arrastre 1000 kg de PMPO con una viscosidad de funcionamiento dinámica de 370 mPas y una composición del 0,1 % en masa de acrilonitrilo, el 0,7 % en masa de isopropanol, el 0,4 % en masa de estireno, el 0,2 % en masa de producto de recombinación y el 0,05 % de agua en una columna técnica (diámetro 150 mm, altura de llenado 3 m, relleno *Rombopak*<sup>®</sup> 9M). El distribuidor de columna generó con 12 puntos de goteo una densidad de rociado de 679 /m<sup>2</sup>.

El dispositivo de destilación se hizo funcionar de manera continua a una presión de cabeza de 3 kPa. El PMPO alimentado en la cabeza de la columna se precalentó hasta 120 °C, el vapor de agua que fluye de manera contraria

a éste se sobrecalentó hasta 140 °C y se mantuvo la camisa de la columna mediante un calentamiento adicional eléctrico a 130 °C.

5 La cantidad de alimentación de PMPO ascendía a 40 kg/h (densidad de rociado de 2,8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) con una cantidad de vapor de arrastre de 8 kg/h. La proporción de los componentes volátiles en el PMPO disminuyó a este respecto tras la destilación hasta < 1 ppm de acrilonitrilo, 2 ppm de isopropanol, 7 ppm de estireno y 270 ppm de producto de recombinación; el contenido en agua aumentó por el contrario hasta el 0,1 %.

### **Ejemplo de acuerdo con la invención 3**

10 El dispositivo de destilación se hizo funcionar de manera continua con condiciones de ensayo tal como en el ejemplo de acuerdo con la invención 2, sin embargo con una cantidad de alimentación de PMPO de 30 kg/h (densidad de rociado de 1,8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>) y una cantidad de vapor de arrastre de 6 kg/h. La proporción de los componentes volátiles en el PMPO disminuyó a este respecto tras la destilación hasta < 1 ppm de acrilonitrilo, < 1 ppm de isopropanol, < 1 ppm de estireno y ≤ 100 ppm de producto de recombinación; el contenido en agua aumentó por el contrario hasta el 0,1 %.

15 La desgasificación posterior de los PMPO destilados de los ejemplos de acuerdo con la invención se realizó en la misma columna técnica que la propia destilación, a una presión de cabeza de 1 kPa. El PMPO alimentado en la cabeza de la columna se precalentó hasta 120 °C y se mantuvo la camisa de la columna mediante un calentamiento adicional eléctrico a 120 °C. La cantidad de alimentación de poliéter ascendía a 100 kg/h con el 0,1 % de agua. Tras la desgasificación se encontraba el contenido en agua en 200 ppm.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de polioles poliméricos, en el que
  - A) a través de columnas de relleno por medio de vapor de agua sobrecalentado se separan componentes volátiles del poliol polimérico que va a purificarse y
  - 5 B) eventualmente después el poliol polimérico purificado obtenido en A) se libera de agua aún contenida a su vez a través de una columna de relleno,
  - en el que en la etapa A) para la alimentación del poliol polimérico que va a purificarse se usa un distribuidor de líquido con una densidad de puntos de goteo de más de 400 puntos de goteo por m<sup>2</sup> de sección transversal de la columna y
  - 10 conduciéndose el procedimiento de manera que tanto la temperatura del poliol polimérico precalentado como la del vapor de agua sobrecalentado y la de la camisa de la columna ascienda a de 100 °C a 160 °C y en el que los polioles poliméricos son polieterpolioles cargados de polímero.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en las columnas se usan rellenos con estructura de láminas en forma de tiras y una superficie específica de 230 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> a 450 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en la etapa A) y eventualmente B) impera una carga de líquido relativa a la sección transversal de la columna de 0,5 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>h a 3 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>h.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa A) y eventualmente B) el flujo másico del medio de arrastre con respecto al flujo másico del poliol polimérico asciende a del 10 % al 20 %.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los polioles poliméricos purificados según el procedimiento presentan un contenido en agua residual de ≤ 500 ppm.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los polioles poliméricos purificados según el procedimiento presentan contenidos en acrilonitrilo de ≤ 25 ppm, estireno de ≤ 50 ppm, reguladores de cadena eventualmente usados de ≤ 50 ppm y producto de recombinación del iniciador radicalario que se produce con iniciadores azoicos de ≤ 280 ppm.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los polioles poliméricos de base se preparan disolviendo o dispersando monómeros que pueden polimerizarse por radicales en un poliol base y polimerizando éstos a continuación por medio de iniciadores radicalarios de modo que se produce una dispersión estable de partículas poliméricas en el poliol base.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el poliol base es un polieterpoliol.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** como monómeros que pueden polimerizarse por radicales se usan conjuntamente estireno y/o acrilonitrilo.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** como iniciador de radicales se usan iniciadores azoicos o peróxidos orgánicos.
- 35 11. Polieterpolioles cargados de polímero que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Poliuretanos que pueden obtenerse usando polieterpolioles cargados de polímero de acuerdo con la reivindicación 11.



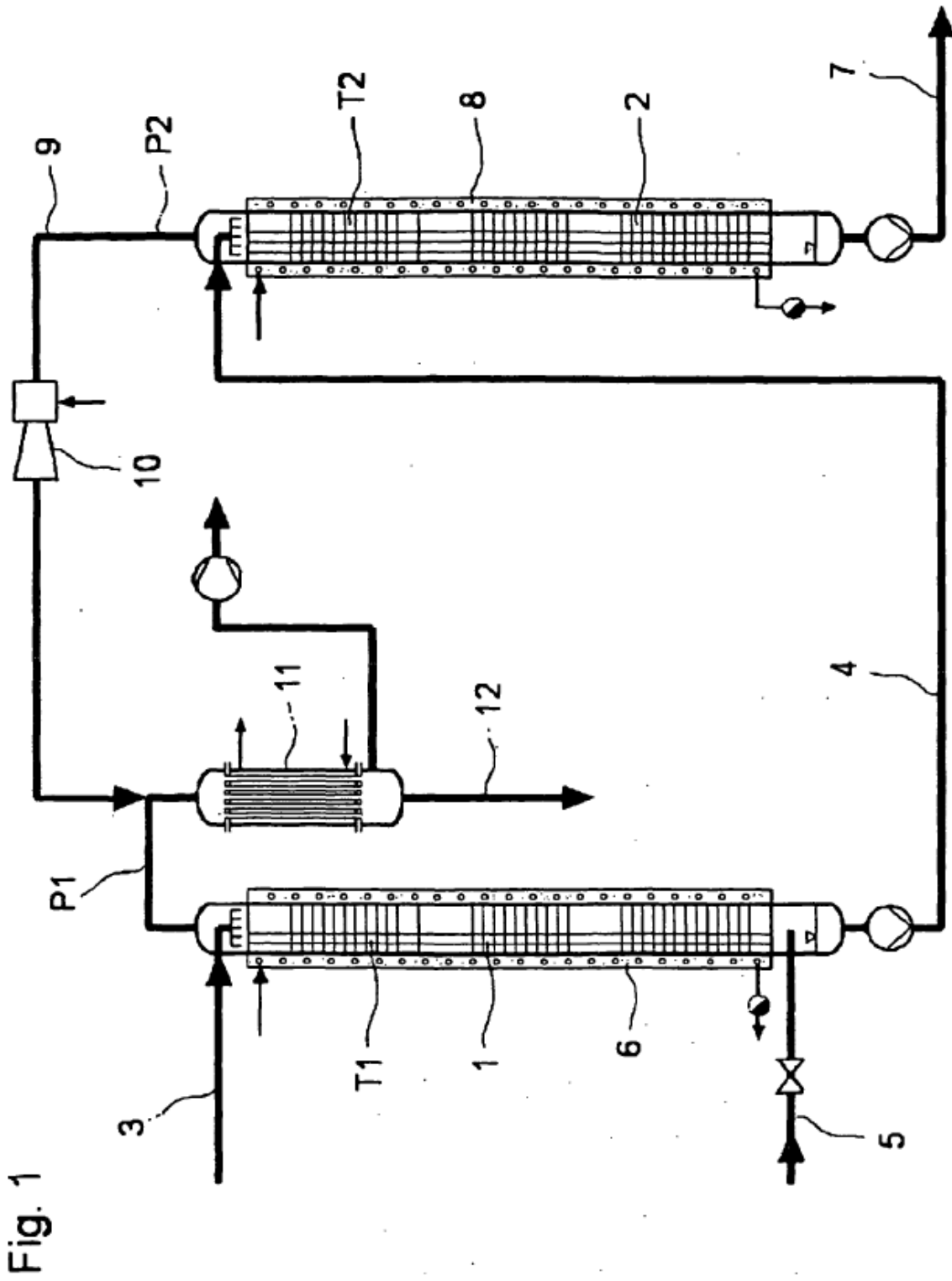


Fig. 1

Fig. 2

