

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 466**

51 Int. Cl.:

C07D 301/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2007** **E 07866290 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 2102179**

54 Título: **Procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana**

30 Prioridad:

20.12.2006 EP 06126675

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2014

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:

**BECKERS, JOHANNES GERHARDUS JOSEPH;
DEN BOESTERT, JOHANNES LEENDERT
WILLEM CORNELIS y
WAGSTAFF, NIGEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 500 466 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 retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana

La presente invención se refiere a un procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana.

- 5 El óxido de propileno es ampliamente usado como precursor para preparar poliéter-poliol, que tras reacción con compuestos de poliisocianato dan poliuretanos. Típicamente, los métodos para preparar poliéter-poliol implican hacer reaccionar un compuesto de partida que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos con óxido de propileno, opcionalmente junto con uno o más otros óxidos de alqueno como óxido de etileno u óxido de butileno. Los compuestos de partida adecuados incluyen alcoholes polifuncionales, que contienen generalmente 2 a 6 grupos
- 10 hidroxilo. Son ejemplos de tales alcoholes los glicoles, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolamina, sorbitol, manitol, etc. Normalmente se usa una base fuerte como el hidróxido de potasio como catalizador en este tipo de reacción.

- La calidad del óxido de propileno usado para preparar el poliéter-poliol tiene un impacto significativo en la calidad de las espumas de poliuretano obtenidas finalmente, especialmente cuando estas espumas son espumas de poliuretano flexibles de alta resiliencia. Particularmente, se sabe que la presencia de poli(óxido de propileno) causa efectos indeseados en la formación de la espuma de poliuretano. Son ejemplos de tales efectos indeseados la aparición de orificios de soplado, bajo aumento de la espuma e incluso el colapso de la espuma formada. Particularmente, en aplicaciones de moldeo, la presencia de poli(óxido de propileno) en el óxido de propileno usado para preparar el poliéter-poliol de partida puede causar problemas en términos de calidad de la espuma de poliuretano. La presencia de poli(óxido de propileno) en el óxido de propileno usado para preparar un poliéter-poliol para hacer espumas de poliuretano en bloques, puede ser menos problemática.
- 15
- 20

- En la producción de espumas de poliuretano en bloques, se producen continuamente o discontinuamente bloques de espuma de poliuretano como productos semiacabados, y se cortan finalmente a la forma y tamaño requeridos. El rasgo característico de las espumas de poliuretano moldeadas en el que difieren fundamentalmente de las espumas de poliuretano en bloques es la manera de su producción. Esta tiene lugar por reacción de las materias primas del poliuretano en moldes. El producto moldeado acabado ya no tiene que ser cortado a la forma y tamaño deseados. Para una descripción más detallada de las diferencias entre espumas de poliuretano en bloques y moldeadas, se hace referencia a manuales sobre espumas de poliuretano, tales como "Polyurethane Handbook / Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties" de Günter Oertel (Carl Hanser Verlag, Munich 1985).
- 25

- Ha aparecido en la práctica que, en general, donde se va a usar óxido de propileno para preparar un poliéter-poliol para preparar espumas de poliuretano moldeadas, no debe estar presente más que 1 ppm de poli(óxido de propileno) en dicho óxido de propileno. Si está presente más poli(óxido de propileno), pueden ocurrir uno o más de los efectos indeseados mencionados anteriormente cuando se prepara la espuma. Por otro lado, donde se va a usar óxido de propileno para preparar un poliéter-poliol para preparar espumas de poliuretano en bloques, en general, pueden estar presentes hasta 3 ppm de poli(óxido de propileno) en el óxido de propileno.
- 30
- 35

- Los métodos para fabricar óxido de propileno son bien conocidos en la técnica. La producción comercial normalmente tiene lugar por el procedimiento de la clorohidrina o por el procedimiento del hidroperóxido. En este último procedimiento se hace reaccionar propeno con un hidroperóxido orgánico. Este hidroperóxido es bien hidroperóxido de terc-butilo o bien hidroperóxido de etilbenceno. En el primer caso se forma alcohol terc-butilico como co-producto (a ser convertido posteriormente en éter metil-terc-butilico), en el segundo caso se forma estireno como co-producto. En el procedimiento de la clorohidrina, se hacen reaccionar cloro, propeno y agua para formar propilclorohidrina, que es posteriormente deshidroclorada con hidróxido de calcio para formar óxido de propileno. Para el fin de la purificación de óxido de propileno, es irrelevante qué ruta de preparación se use. A saber, en todos los procedimientos se forma poli(óxido de propileno) en cantidades indeseablemente altas. Además, se sabe (p.ej. del documento US-A-4692535) que se puede formar poli(óxido de propileno) de alto peso molecular durante el almacenamiento o transporte, por ejemplo tras el contacto con un metal y/o óxido metálico, tal como óxido metálico de acero al carbono.
- 40
- 45

- Se conoce un método para la purificación de óxido de propileno por separación en membrana del documento US-A-5248794. Según este método, son membranas adecuadas las membranas poliméricas de poli(fluoruro de vinilideno) y poli(acrilonitrilo). Tales polímeros se usan comúnmente en la técnica como materiales para membranas de ultrafiltración. Véase por ejemplo la Tabla II.12 en la página 56 de "Basic Principles of Membrane Technology", Marcel Mulder, segunda edición, Kluwer Academic Publishers, 1996. En dicha Tabla II.12, poli(fluoruro de vinilideno) y poli(acrilonitrilo), pero también polisulfona y ésteres de celulosa, se mencionan como ejemplos de polímeros para membranas de ultrafiltración. Por lo tanto, las membranas descritas en el documento US-A-5248794 son membranas de ultrafiltración. Las membranas de ultrafiltración son membranas porosas que tienen un tamaño medio de poro mayor que 5 nm.
- 50
- 55

En la Tabla 2 del Ejemplo 1 del documento US-A-5248794, se mencionan los resultados de separación del poli(óxido de propileno) para algunos tipos diferentes de membranas. Las membranas de poli(propileno) no se consideraron

adecuadas. Sólo las membranas de ultrafiltración de poli(fluoruro de vinilideno) y poli(acrilonitrilo) se consideraron adecuadas para el fin del documento US-A-5248794. Una manera de determinar la idoneidad de una membrana para separar poli(óxido de propileno) (PPO) de óxido de propileno es calculando el rechazo de PPO, como sigue:

$$\text{Rechazo de PPO (\%)} = (1 - ([\text{PPO}]_p / [\text{PPO}]_i)) * 100$$

- 5 en donde $[\text{PPO}]_p$ es la concentración de poli(óxido de propileno) en el permeado y $[\text{PPO}]_i$ es la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación. Donde se hace referencia en la presente memoria descriptiva al rechazo de PPO, se quiere decir el rechazo de PPO definido de la manera anterior.

10 En el Ejemplo 1 del documento US-A-5248794, usar membranas de poli(propileno) dio como resultado un rechazo de PPO negativo. Además, usar membranas de ultrafiltración de poli(fluoruro de vinilideno) y poli(acrilonitrilo) dio como resultado rechazos de PPO relativamente bajos (< 30%). Las concentraciones de poli(óxido de propileno) en los permeados mencionados en la Tabla 2 del documento US-A-5248794 son tan altas que estos permeados no se pueden usar en la producción de espumas de poliuretano moldeadas ni en la producción de espumas de poliuretano en bloques.

15 Además, en el Ejemplo 2 del documento US-A-5248794, la misma membrana de poli(acrilonitrilo) usada en el Ejemplo 1 se ensayó con un flujo continuo de óxido de propileno no filtrado durante un periodo de 86 días. Los resultados se enumeran en la Tabla 3 del documento US-A-5248794. A partir de esta aparece que en el curso del tiempo, el rechazo de PPO aumenta desde un valor de sólo 31% (en el día 1) a un máximo de 100% (en los días 52 y 55) y después disminuye de nuevo a un valor de sólo 67% (en el día 86). Por lo tanto, la membrana usada es desventajosa en que hay un periodo de espera relativamente largo (de aproximadamente 52 días) antes de que se produzca el permeado, la calidad del cual es tal que se puede usar en la producción de espumas de poliuretano moldeadas y espumas de poliuretano en bloques. Además, después del día 55, se produce de nuevo un permeado de inferior calidad. Además de un bajo e inestable rechazo de PPO en el tiempo, otra desventaja es que el flujo de permeado es también inestable. En dicho Ejemplo 2, el flujo de permeado va desde un valor máximo de 90 ml/min en el comienzo del experimento, hasta un valor de sólo 37 ml/min al final. Esto indica que la membrana, que es una
25 membrana de ultrafiltración de poli(acrilonitrilo), se obstruye o atasca en el curso del tiempo.

En resumen, tanto la selectividad de y el flujo a través de la membrana usada en el Ejemplo 2 del documento US-A-5248794 son relativamente bajos e inestables en el tiempo. El volumen o "flujo" de masa (volumen o "tasa de permeación" de masa) se define como el volumen o masa que fluye a través de la membrana por unidad de área y tiempo (expresado en l/h/m² y kg/h/m², respectivamente). La permeabilidad de una membrana se define como el
30 flujo a través de la membrana por unidad de presión, y se expresa en l/h/m²/bar o kg/h/m²/bar. Cuando se realiza el procedimiento del documento US-A-5248794, se obtiene una fuerte fluctuación de resultados de separación en el tiempo. Eso es desventajoso en que es difícil de predecir si una cierta especificación, por ejemplo una concentración máxima de poli(óxido de propileno) en el permeado de PO puede ser cumplida en un cierto día o no.

35 Un método adicional para mejorar la calidad de óxido de propileno por separación en membrana se conoce del documento GB-A-2348200. En este método, se somete óxido de propileno líquido a un tratamiento que usa una membrana de ultrafiltración (porosa) cerámica bajo condiciones tales que la cantidad de poli(óxido de propileno) es reducida. En el Ejemplo del documento GB-A-2348200, se usó una membrana de ultrafiltración cerámica que tenía un tamaño de poro de 6 nm en la separación de poli(óxido de propileno) de óxido de propileno. En dicho Ejemplo, se afirma que se encontró que dicha membrana retiró aproximadamente 50% de poli(óxido de propileno). Más en particular, aparece que en dicho Ejemplo, la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación de óxido de propileno fue 1,03 mg/l y que la concentración de poli(óxido de propileno) en el permeado fue sin embargo 0,54 mg/l. Esto se corresponde con un rechazo de PPO de sólo 48%.

45 En los métodos de la técnica anterior discutidos anteriormente para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana, se usan membranas de ultrafiltración. La ultrafiltración es una técnica de filtración en membrana dirigida por diferencia de presión, en donde se usan membranas porosas que tienen un tamaño medio de poro mayor que 5 nm. Una de las desventajas de usar membranas de ultrafiltración como las discutidas anteriormente es que las membranas se atascan durante la operación (obstruyéndose o atascándose los poros de la membrana) y tienen que ser extraídas al final de la operación para fines de limpieza. Esto disminuirá severamente la eficacia de separación en el tiempo. Una desventaja adicional de usar membranas de ultrafiltración
50 poliméricas es que se hinchan. El hinchamiento tiene un efecto sobre el tamaño de poro y da como resultado inestabilidad de la permeabilidad y selectividad.

En resumen, a partir de la discusión anterior de los métodos de la técnica anterior para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana, aparece que hay aún una necesidad en la técnica de un procedimiento que use una membrana que, durante un periodo de tiempo relativamente largo, pueda separar
55 poli(óxido de propileno) de óxido de propileno, de una manera estable, tanto en términos de un rechazo de PPO estable como en términos de un flujo de permeado estable. Además, este rechazo de PPO estable, constante, debe ser suficientemente alto, de tal modo que el permeado producido en cualquier momento se pueda usar por ejemplo en la producción de espumas de poliuretano moldeadas y/o espumas de poliuretano en bloques.

Es el objeto de la presente invención cumplir dicha necesidad y proporcionar un procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana, que no tenga las desventajas de los procedimientos de la técnica anterior discutidos anteriormente. Este objeto se consigue usando una membrana que es una membrana no porosa (sin poros) o de nanofiltración (poros que tienen un tamaño medio de 5 nm como máximo). Como se discute más adelante, tales membranas no porosas o de nanofiltración se denominan comúnmente en la técnica membranas densas, y funcionan de manera similar. Por consiguiente, el procedimiento según la presente invención es un procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana, en donde se usa una membrana que tiene un tamaño medio de poro de 0 a 5 nm.

Preferiblemente, la membrana a ser usada en la presente invención es resistente a los hidrocarburos, tales como óxido de propileno. Esto implica que la membrana no se disuelve en el óxido de propileno que tiene que purificar.

En general, en un procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana, una alimentación líquida que comprende óxido de propileno y poli(óxido de propileno) es separada por la membrana en un permeado que comprende óxido de propileno y o bien nada de poli(óxido de propileno) o bien poli(óxido de propileno) en una concentración que es más baja que la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación, y un retenido que comprende óxido de propileno y poli(óxido de propileno) en una concentración que es más alta que la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación.

Los solicitantes han encontrado que cuando se usa una membrana no porosa o de nanofiltración, se obtienen resultados de separación muy buenos y estables en tal procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno. Por ejemplo, se produce menos atascamiento de la membrana y por lo tanto la membrana tiene que ser extraída de la operación menos frecuentemente que cuando se usa una membrana de ultrafiltración como en los procedimientos de la técnica anterior discutidos anteriormente. Por lo tanto, el presente procedimiento puede ser realizado eficazmente en una base continua.

El uso de una membrana no porosa o de nanofiltración en la purificación de hidrocarburos en general se describe en el documento WO-A-01060771 (que está a nombre de Shell). Este documento describe un procedimiento para purificar un producto hidrocarbonado líquido que comprende 5% en peso o menos de contaminantes de alto peso molecular que tienen un peso molecular de al menos 1.000, en donde la corriente de producto es puesta en contacto con una membrana no porosa o de nanofiltración y la corriente de producto purificado es recuperada como permeado. Aunque no hay limitación específica en cuanto a la naturaleza del producto hidrocarbonado líquido en el documento WO-A-01060771, los productos mencionados específicamente son típicamente corrientes de productos químicos producidos industrialmente que contienen un enlace olefínico polimerizable. Los productos pueden incluir uno o más heteroátomos, y los ejemplos nombrados de productos hidrocarbonados líquidos incluyen hidrocarburos per se, tales como ciclopentadieno, dicitopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, ciclohexeno, estireno, isopreno, butadieno, cis-1,3-pentadieno, trans-1,3-pentadieno, benceno, tolueno, xilenos, eteno y propeno. Los productos hidrocarbonados líquidos nombrados que contienen heteroátomos son acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo. Sin embargo, no hay mención en el documento WO-A-01060771 de purificación de una corriente de óxido de propileno que comprende poli(óxido de propileno) por medio de una membrana no porosa o de nanofiltración.

La membrana no porosa o de nanofiltración para ser usada en la presente invención puede ser de tipo cerámico o polimérico. Preferiblemente, la membrana usada es hidrófoba, porque la corriente a ser tratada es una corriente de hidrocarburos que debe ser capaz de pasar a través de la membrana. Una ventaja adicional de usar una membrana hidrófoba en lugar de una hidrófila es que usar una membrana hidrófoba impedirá que el agua pase la membrana y entre en el permeado. Es bien sabido que el agua puede iniciar la polimerización del óxido de propileno, dando como resultado un poliol, lo que es indeseado.

Las membranas no porosas y de nanofiltración se denominan comúnmente en la técnica membranas densas. Los ejemplos de membranas no porosas y de nanofiltración son membranas de tipo ósmosis inversa. Las membranas no porosas y de nanofiltración deben ser distinguidas de las membranas de ultrafiltración, que son siempre porosas. Las membranas de ultrafiltración tienen un tamaño medio de poro mayor que 5 nm hasta aproximadamente 800 nm. Donde se usan membranas de nanofiltración que son porosas, tienen un tamaño medio de poro de membrana que es 5 nm como máximo (membranas nanoporosas). Donde tal membrana de nanofiltración o nanoporosa se usa de acuerdo con la presente invención, el tamaño medio de poro de membrana es adecuadamente menos que 5 nm, preferiblemente 3 nm como máximo, más preferiblemente 2 nm como máximo, más preferiblemente 1 nm como máximo, más preferiblemente 0,7 nm como máximo, más preferiblemente 0,5 nm como máximo, más preferiblemente 0,3 nm como máximo, más preferiblemente 0,1 nm como máximo, más preferiblemente 0,05 nm como máximo, y lo más preferiblemente 0,01 nm como máximo.

El termino "poli(óxido de propileno)", como se emplea en toda la presente memoria descriptiva en relación con la presente invención, se refiere a poli(óxido de propileno) que tiene un peso molecular de 1.500 Dalton o superior, o que tiene un peso molecular de 1.000 Dalton o superior, o que tiene un peso molecular de 900 Dalton o superior, o que tiene un peso molecular de 750 Dalton o superior, o que tiene un peso molecular de 500 Dalton o superior, a menos que se indique lo contrario. Los pesos moleculares empleados en toda esta memoria descriptiva se expresan en Dalton (1 Da = 1 g/mol) y están basados en una determinación por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC,

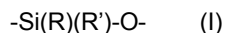
por sus siglas en inglés) como se explica adicionalmente en los presentes Ejemplos.

Las membranas no porosas y de nanofiltración como tales se conocen en la técnica, y en principio se puede usar en la presente invención cualquier membrana no porosa o nanoporosa capaz de retener 80% en peso o más, preferiblemente 90% en peso o más, lo más preferiblemente 95% en peso o más, y de manera muy preferible 99% en peso o más del poli(óxido de propileno). El límite superior para el peso molecular del poli(óxido de propileno) a ser retirado no es crítico, y puede ser tan alto como 500.000.

En una realización preferida de la presente invención, la membrana no porosa o de nanofiltración es una membrana polimérica. Tal membrana polimérica está preferiblemente reticulada para proporcionar la red necesaria para evitar la disolución de la membrana una vez que está en contacto con óxido de propileno. En general, la reticulación se puede efectuar de varias maneras, por ejemplo por reacción con agentes reticuladores (reticulación química) y/o por irradiación. Preferiblemente, la capa de membrana tiene una estructura de siloxano que ha sido reticulada por medio de irradiación, como se describe por ejemplo en el documento WO-A-9627430.

Los ejemplos de membranas no porosas o de nanofiltración adecuadas disponibles en la actualidad son membranas basadas en caucho de silicona reticulada, de las cuales las membranas de polisiloxano reticulado son un grupo particularmente útil de membranas. Tales membranas de polisiloxano reticulado se conocen en la técnica, por ejemplo del documento US-A-5102551.

Por regla general, los polisiloxanos usados contienen la unidad repetitiva -Si-O-, en donde los átomos de silicio llevan hidrógeno o un grupo hidrocarbonado. Preferiblemente las unidades repetitivas son de la fórmula (I)



en donde R y R' pueden ser los mismos o diferentes, y representan hidrógeno o un grupo hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo, y alcarilo. Preferiblemente, al menos uno de los grupos R y R' es un grupo alquilo, y lo más preferiblemente ambos grupos son grupos alquilo, más especialmente grupos metilo. El grupo alquilo también puede ser un grupo 3,3,3-trifluoropropilo. Son polisiloxanos muy adecuados para el fin de la presente invención los polidimetilsiloxanos y polioctilmetilsiloxanos terminados en -OH o -NH₂. Así, preferiblemente, el polisiloxano está reticulado. La reticulación se puede efectuar mediante un grupo -OH o -NH₂ terminal reactivo del polisiloxano. Las membranas de polisiloxano preferidas son membranas de polisiloxano elastoméricas reticuladas.

Los ejemplos de membranas de polisiloxano elastoméricas reticuladas adecuadas se describen extensamente en el documento US-A-5102551 mencionado anteriormente. Así, las membranas adecuadas están compuestas de un polímero de polisiloxano tal como los descritos anteriormente que tienen un peso molecular de 550 a 150.000, preferiblemente 550 a 4.200 (antes de la reticulación), que es reticulado con, como agente reticulador, (i) un poliisocianato, o (ii) un poli(cloruro de carbonilo) o (iii) R_{4-a}Si(A)_a, en donde A es -OH, -NH₂, -OR o -OOCR, a es 1, 2, 3 o 4, y R es hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo, alcarilo o aralquilo. Se pueden encontrar más detalles con respecto a membranas de polisiloxano adecuadas en el documento US-A-5102551.

Para el fin de la presente invención, la membrana no porosa preferida es una membrana de polidimetilsiloxano, que está preferiblemente reticulada. También se podrían usar otras membranas no porosas de caucho. En general, las membranas de caucho se pueden definir como membranas que tienen una capa superior no porosa de un polímero o una combinación de polímeros, de la que al menos un polímero tiene una temperatura de transición vítrea muy por debajo de la temperatura de operación, es decir, la temperatura a la que tiene lugar la separación real. Aún otro grupo de membranas no porosas potencialmente adecuadas son los llamados polímeros supervítreos. Un ejemplo de tal material es el poli(trimetilsililpropino).

La membrana no porosa o de nanofiltración está típicamente soportada sobre al menos una capa sustrato porosa para proporcionar la resistencia mecánica requerida. Adecuadamente, esta otra capa sustrato porosa está hecha de un material poroso cuyos poros tienen un tamaño medio mayor que 5 nm. Tal otro material poroso puede ser un material microporoso, mesoporoso o macroporoso que se usa normalmente para microfiltración o ultrafiltración, tal como poli(acrilonitrilo). El grosor de la capa base debe ser suficiente para proporcionar la necesaria resistencia mecánica. Además, este sustrato puede a su vez estar soportado en un soporte poroso adicional para proporcionar la necesaria resistencia mecánica. Por regla general, el grosor de la capa base es de 100 a 250 µm, más adecuadamente de 20 a 150 µm. Donde la membrana no porosa o de nanofiltración está combinada con tal capa base, la membrana tiene adecuadamente un grosor de 0,5 a 10 µm, preferiblemente de 1 a 5 µm.

La combinación de una capa de membrana superior fina y una capa de soporte porosa gruesa se denomina a menudo membranas compuestas o materiales compuestos de película fina. La membrana está dispuesta adecuadamente de tal modo que el permeado fluye primero a través de la capa superior de la membrana y después a través de la capa base, de tal modo que la diferencia de presión sobre la membrana empuja a la capa superior sobre la capa base. Los materiales porosos adecuados para la capa base que tienen un tamaño medio de poro mayor que 5 nm son poli(acrilonitrilo), poli(amidamida) + TiO₂, poli(eterimida), polidifluoruro de vinilideno y poli(tetrafluoroetileno). Se prefiere especialmente el poli(acrilonitrilo). La combinación preferida según la presente invención es una combinación de poli(dimetilsiloxano)-poli(acrilonitrilo).

La membrana no porosa o de nanofiltración también se puede usar sin una capa sustrato, pero se entenderá que en tal caso el grosor de la membrana debe ser suficiente para resistir las presiones aplicadas. Se puede requerir entonces un grosor mayor que 10 μm . Esto no se prefiere desde el punto de vista de la economía del procedimiento, ya que tal membrana gruesa limitará significativamente el rendimiento de la membrana, disminuyendo de este modo la cantidad de producto purificado que se puede recuperar por unidad de tiempo y área de membrana.

Cuando se usa una membrana no porosa o densa, la transmisión del permeado tiene lugar mediante el mecanismo de disolución-difusión. El óxido de propileno a ser permeado se disuelve en la matriz de la membrana y se difunde a través de la capa de membrana selectiva fina, después de lo cual se desorbe en el lado del permeado. La fuerza impulsora principal para la permeación es la presión hidrostática. Son ejemplos de tales membranas las membranas de tipo ósmosis inversa. En el caso de que se use una membrana nanoporosa en la presente invención, se cree que la separación tiene lugar tanto en base al mecanismo de disolución-difusión mencionado anteriormente como en base a diferencias de tamaño molecular. En este último caso, no hay cuestión de disolución del permeado en la matriz de la membrana, sino sólo de transporte a través de la membrana por sus nanoporos. Donde está funcionando tal mecanismo de disolución-difusión, se cree que es importante que el material de la membrana no disuelva el contaminante a ser retirado de la alimentación de la membrana sino, preferentemente, sólo el componente que tiene que ser liberado del contaminante. Los presentes inventores han encontrado que, especialmente las membranas de polisiloxano, por ejemplo membranas de poli(dimetilsiloxano), son capaces de tal disolución preferente del óxido de propileno, en lugar del poli(óxido de propileno), que no disuelven.

Una ventaja de usar membranas no porosas en comparación con el uso de membranas nanoporosas es que no hay efecto de atascamiento. Esto significa que no hay posibilidad de que la membrana llegue a ser bloqueada por moléculas grandes atascadas en los poros. Esto podría suceder en membranas porosas, como resultado de lo cual es más difícil regenerar un flujo estable. Por lo tanto, se prefiere para el fin de la presente invención usar una membrana no porosa o densa. Sin embargo, se quiere recalcar que también se podrían usar membranas nanoporosas en el procedimiento de la presente invención como membrana de nanofiltración.

El retenido comprenderá aún óxido de propileno valioso, y por esa razón el retenido puede ser reciclado adecuadamente a la etapa de separación de la membrana y mezclado con alimentación fresca. Sin embargo, cuando se recicla el retenido, parte del retenido tendrá que ser descargado para evitar la acumulación del poli(óxido de propileno) que es para ser separado del óxido de propileno por medio de dicho procedimiento de membrana. En lugar de reciclar el retenido dentro del mismo procedimiento, también puede ser sometido a una segunda y opcionalmente adicional etapa de separación, en cuyo caso el retenido de una primera etapa de separación se usa como alimentación para una segunda etapa de separación.

Además, en lugar de reciclar (parte de) el retenido o purificarlo adicionalmente en una segunda y opcionalmente adicional etapa, el retenido también puede ser descargado en su totalidad. Esto es de lo más ventajoso donde la composición del retenido es tal que tiene algún valor como material de partida en otro procedimiento, sin tener que tratar adicionalmente el retenido antes de tal uso (ningún procesamiento posterior). El retenido ha sido mejorado en el sentido de que su nivel de contaminación ha sido disminuido. Por consiguiente el permeado ha obtenido un valor más alto en comparación con el producto original. El retenido, que contiene una proporción aumentada de poli(óxido de propileno) en comparación con el producto original, tiene un valor que depende de la concentración de poli(óxido de propileno) y el uso final percibido. El valor del retenido puede ser más bajo que o similar al valor de la alimentación original.

El corte de fases se define como el porcentaje en peso de la alimentación original que pasa a través de la membrana y se recupera como permeado. Ajustando el corte de fases, es posible variar la concentración de un contaminante en el permeado, así como la concentración de dicho mismo contaminante en el retenido. Cuanto más alto es el corte de fases, más alta es la concentración de contaminante en el retenido.

En la presente invención, el corte de fases puede variar dentro de amplios límites: 10 a 99% en peso, adecuadamente 30 a 95% en peso o 50 a 90% en peso. Todo lo que importa es que se consiga una concentración de poli(óxido de propileno) en el permeado y/o retenido que esté por debajo de un cierto máximo. Por ejemplo, donde se pretende usar el permeado en la producción de espuma de poliuretano moldeada, podría tener que alcanzarse un corte de fases relativamente alto. Otro factor relevante a considerar es la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación.

El corte de fases deseado puede ser ajustado variando, para una permeabilidad de la membrana dada, la presión trans-membrana y/o el flujo de la alimentación. La primera opción implica que, para un flujo de alimentación dado, aumentar la presión trans-membrana da como resultado un mayor flujo del permeado a través de la membrana, y por lo tanto un corte de fases más alto. Según la segunda opción, tal corte de fases más alto también se puede conseguir disminuyendo el flujo de la alimentación a la vez que se mantiene un cierto flujo de permeado a través de la membrana.

En la presente invención, el flujo de volumen a través de la membrana está típicamente en el intervalo de 5 a 1.000, adecuadamente 10 a 500, y más adecuadamente 15 a 200 l/h/m^2 . El flujo a través de la membrana también se puede expresar como flujo de masa. Preferiblemente, el flujo a través de la membrana es constante en el tiempo.

Además, la corriente de entrada es puesta en contacto con la membrana a una presión trans-membrana (diferencia de presión) que está típicamente en el intervalo de 100 a 6.000 kPa (1 a 60 bar), adecuadamente 300 a 3.500 kPa (3 a 35 bar) y más adecuadamente 300 a 2.500 kPa (3 a 25 bar). La permeabilidad de la membrana está típicamente en el intervalo de 1 a 100, adecuadamente 2 a 50, y más adecuadamente 3 a 10 l/h/m²/bar.

5 De acuerdo con la presente invención, una alimentación líquida que comprende óxido de propileno y poli(óxido de propileno) puede ser separada por una membrana no porosa o de nanofiltración en un permeado que comprende óxido de propileno y o bien nada de poli(óxido de propileno) o bien poli(óxido de propileno) en una concentración que es más baja que la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación, y un retenido que comprende
10 óxido de propileno y poli(óxido de propileno) en una concentración que es más alta que la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación.

Preferiblemente, la concentración de poli(óxido de propileno) en dicho permeado es de esencialmente cero a 10 ppmp (partes por millón en peso) como máximo, más preferiblemente 5 ppmp como máximo, más preferiblemente 3 ppmp como máximo, más preferiblemente 1 ppmp como máximo, más preferiblemente 0,5 ppmp como máximo, más
15 preferiblemente 0,3 ppmp como máximo, y lo más preferiblemente 0,1 ppmp como máximo, en base al peso total del permeado. Tal permeado se puede usar adecuadamente como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano en bloque.

Además, preferiblemente, la concentración de poli(óxido de propileno) en dicho permeado es de esencialmente cero a menos que 1 ppmp, más preferiblemente de esencialmente cero a 0,5 ppmp, más preferiblemente de
20 esencialmente cero a 0,3 ppmp, y lo más preferiblemente de esencialmente cero a 0,1 ppmp, en base al peso total del permeado. Tal permeado se puede usar adecuadamente como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de o bien espuma de poliuretano en bloque o bien espuma de poliuretano moldeada.

En particular, donde el óxido de propileno es para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano moldeada, la concentración de poli(óxido de propileno) que tiene un peso molecular de 20.000 y superior, en tal óxido de
25 propileno, no debe exceder preferiblemente de 0,5 ppmp. Más preferiblemente, la concentración de dicho poli(óxido de propileno) de alto peso molecular es 0,4 ppmp como máximo.

Preferiblemente, la concentración de poli(óxido de propileno) en dicho retenido es de esencialmente cero a 20 ppmp como máximo, más preferiblemente 10 ppmp como máximo, más preferiblemente 5 ppmp como máximo, más
30 preferiblemente 3 ppmp como máximo, y lo más preferiblemente 2 ppmp como máximo, en base al peso total del retenido. Tal retenido se puede usar adecuadamente como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano en bloque.

Por tanto, una ventaja adicional es que, además del permeado, el retenido también puede tener algún valor de uso final, siempre y cuando el corte de fases sea controlado apropiadamente.

La separación en membrana se realizará en una unidad de membrana, que comprende uno o más módulos de
35 membrana. Los ejemplos de módulos adecuados se expresan típicamente en cómo está posicionada la membrana en tal módulo. Los ejemplos de estos módulos son los módulos enrollados en espiral, de plato y armazón (lámina plana), de fibras huecas y tubulares. Las configuraciones de módulo preferidas son las enrolladas en espiral y de plato y armazón. Lo más preferiblemente, la membrana no porosa o de nanofiltración se aplica en una unidad de membrana que comprende módulos de membrana enrollados en espiral. Estos módulos de membrana son bien
40 conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo los que se describen en Encyclopedia of Chemical Engineering, 4ª Ed., 1995, John Wiley & Sons Inc., Vol 16, páginas 158-164. Se describen ejemplos de módulos enrollados en espiral en, por ejemplo, los documentos US-A-5102551, US-A-5093002, US-A-5275726, US-A-5458774, US-A-5150118, y WO-A-2006040307.

Se apreciará que preferiblemente la temperatura de operación debe ser mantenida por debajo del punto de
45 ebullición de la alimentación de óxido de propileno, a fin de tener una corriente de entrada líquida. El punto de ebullición del óxido de propileno es aproximadamente 34°C. Por tanto, a presión atmosférica se pueden aplicar temperaturas de 0°C hasta 34°C. Adecuadamente, la separación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 30°C, más adecuadamente a temperatura ambiente.

La manera en la que se prepara el óxido de propileno a ser purificado de acuerdo con la presente invención es
50 irrelevante para la presente invención. Se puede haber aplicado cualquier procedimiento de preparación conocido. El óxido de propileno a ser tratado en el procedimiento según la presente invención puede ser el producto obtenido directamente de los procedimientos de preparación conocidos. Alternativamente, dicho óxido de propileno obtenido directamente también puede haber sido sometido a técnicas de purificación y recuperación convencionales antes de ser tratado de acuerdo con la presente invención. Suponiendo que el óxido de propileno es producido en un
55 procedimiento de hidroperóxido, tales técnicas de purificación y recuperación implican típicamente la retirada de propeno sin reaccionar e hidroperóxido orgánico, subproductos (como propano, aldehídos y alcohol) y otros agentes de tratamiento. Por regla general, la alimentación de óxido de propileno a ser purificada en el presente procedimiento ha sido obtenida mediante la epoxidación de propeno usando hidroperóxido de etilbenceno como

oxidante, separando después el propeno de la mezcla producto que comprende óxido de propileno y metilfenilcarbinol, y separando finalmente el óxido de propileno del metilfenilcarbinol.

En general, la corriente de óxido de propileno a ser tratada en el procedimiento de la presente invención comprende al menos 95% en peso de óxido de propileno.

- 5 Si el producto de óxido de propileno a ser tratado es una corriente de óxido de propileno relativamente bruta, tal producto puede contener 5% en peso o menos de poli(óxido de propileno) en base al peso total del producto. Sin embargo, el presente método es particularmente adecuado cuando el producto de óxido de propileno a ser tratado contiene 3% en peso o menos, adecuadamente 1% en peso o menos, y más adecuadamente 0,1% en peso o menos del poli(óxido de propileno). Incluso a tales niveles relativamente altos de poli(óxido de propileno), el procedimiento de la presente invención es altamente eficaz.

- 10 Si el producto de óxido de propileno a ser tratado es una corriente de óxido de propileno relativamente puro, tal producto contiene preferiblemente menos que 500 ppmp, adecuadamente menos que 300 ppmp, más adecuadamente menos que 200 ppmp, más adecuadamente menos que 100 ppmp, más adecuadamente menos que 50 ppmp, y lo más adecuadamente menos que 20 ppmp de poli(óxido de propileno). Por regla general, tal corriente de entrada de óxido de propileno relativamente puro comprende 1 a 15 ppmp de poli(óxido de propileno).

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

- 20 Se retiró poli(óxido de propileno) (PPO) de una alimentación de óxido de propileno (PO) usando una unidad de membrana sin salida ("dead-end"). En una unidad de membrana sin salida, la alimentación fluye perpendicular a la superficie de la membrana. La configuración experimental usada en estos ejemplos se muestra esquemáticamente en la Fig. 1, en donde los números de referencia tienen los siguientes significados:

1: agitador

2: entrada de nitrógeno

- 25 3: mezcla de alimentación PO/PPO

4: membrana

5: salida del permeado

6: recipiente de recogida

- 30 En estos ejemplos, la diferencia de presión sobre la membrana 4 de la unidad de membrana sin salida de la Fig. 1, necesaria para que se efectúe el flujo del permeado a través de la membrana, se aplicó por medio de presurización alimentando gas nitrógeno por la entrada 2 de nitrógeno. Además, el nitrógeno se usó como un manto que cubría la mezcla 3 de alimentación de PO/PPO. La presión trans-membrana aplicada fue 500 kPa (5 bar) durante todo el periodo experimental.

- 35 Después de haber aplicado dicha presión trans-membrana, el recipiente mostrado en la Fig. 1 se llenó con 140 gramos de la alimentación de PO/PPO. Posteriormente, la agitación de esta alimentación bajo un manto de gas nitrógeno se inició usando el agitador 1. Dicha agitación se llevó a cabo durante un periodo de tiempo de 75 minutos, tiempo en el que aproximadamente 70 gramos de la alimentación original habían permeado a través de la membrana. El corte de fases fue por consiguiente aproximadamente 50% en peso. La temperatura durante todo el periodo experimental fue la temperatura ambiente.

- 40 En el Ejemplo 1, se usó una membrana soportada, en donde la capa superior que tenía un grosor de aproximadamente 3 μm estaba hecha de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) reticulado no poroso (denso) hidrófobo. La superficie total de la membrana era 5 cm^2 .

- 45 En los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se usaron diferentes tipos de membranas, a saber, membranas porosas de ultrafiltración que tenían un tamaño de poro mayor que 5 nm y que estaban hechas de poli(acrilonitrilo) (PAN) o bien poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), que se describen en el documento US-A-5248794, que se discute en la introducción de esta memoria descriptiva.

En el Ejemplo Comparativo 1, se usó una membrana soportada en donde la capa superior, que tenía un grosor de aproximadamente 3 μm , estaba hecha de poli(acrilonitrilo) (PAN) poroso hidrófobo que tenía un tamaño medio de poro de 25 nm. La superficie total de la membrana era 5 cm^2 .

- 50 En el Ejemplo Comparativo 2, se usó una membrana soportada en donde la capa superior, que tenía un grosor de

aproximadamente 3 μm , estaba hecha de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) poroso hidrófobo que tenía un tamaño medio de poro de 20 nm. La superficie total de la membrana era 5 cm^2 .

Al final del periodo de tiempo mencionado anteriormente, la parte de la mezcla de alimentación PO/PPO que permaneció dentro del recipiente y que no pasó a través de la membrana como permeado, se decantó y se recuperó como retenido. Se determinaron las concentraciones de PPO en el retenido y el permeado. Estas concentraciones de PPO se muestran en la Tabla 1, así como la concentración de PPO de la alimentación en el comienzo del experimento.

Las concentraciones de PPO se determinaron por medio de cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) y detección del índice de refracción combinados. Se evapora una muestra de ensayo de óxido de propileno y el residuo así obtenido se disuelve en tetrahidrofurano (THF). Una alícuota de la disolución así obtenida se inyecta sobre una columna SEC. Las moléculas son separadas según su volumen hidrodinámico (llamado tamaño) en disolución. Las moléculas separadas se detectan mediante un detector de índice de refracción diferencial (dRI, por sus siglas en inglés) de alta sensibilidad, y se registran según se eluyen de la columna según la concentración. De la distribución de pesos moleculares del residuo así obtenido, la fracción de PPO de alto peso molecular se identifica usando un patrón de poliestireno (PS) que tiene un peso molecular medio de 20.000 Da. Para la cuantificación de esta fracción, se aplica un patrón de poli(propilenglicol) (PPG) que tiene un peso molecular medio de 5.000 Da, usando una técnica de calibración estándar externa multipuntos. La concentración (en mg/l) del PPO de alto peso molecular (PS 20.000 Da y superior) en la muestra se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$C_{\text{cal}} * V_{\text{THF}} / V_{\text{PO}}$$

donde:

C_{cal} = concentración del PPO de alto peso molecular en la disolución de ensayo obtenida a partir del gráfico de calibración (en mg/l);

V_{THF} = volumen total de THF añadido para la dilución del residuo; y

V_{PO} = volumen total de PO evaporado de la muestra de ensayo.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Concentración de PPO en la alimentación (ppmp)	273	273	273
Concentración de PPO en el permeado (ppmp)	< 1	22	61
Rechazo de PPO (%)	> 99	92	78
Concentración de PPO en el retenido (ppmp)	746	493	409

A partir de la Tabla 1 se puede ver que el rechazo de PPO en el Ejemplo 1 es más alto que en los Ejemplos Comparativos 1 y 2. El permeado obtenido en el Ejemplo 1, que tiene una concentración de PPO que tiene un peso molecular de 20.000 y superior, menor que 1 ppmp, se puede usar adecuadamente como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano moldeada o en bloque.

Aún más, se encontró que después de haber decantado el retenido, la membrana usada en el Ejemplo 1 se podría usar de nuevo para tratar otro lote de PO/PPO a un flujo similar, dando como resultado un rechazo de PPO similar al de dicho Ejemplo 1. Esto implica que después del uso, la calidad de separación de la membrana usada en el Ejemplo 1 sigue siendo la misma.

Ejemplos 2 y 3

Se usó un módulo de membrana enrollado en espiral similar al mostrado en la Fig. 1 del documento WO-A-2006040307 y como se describe adicionalmente en el mismo, con la diferencia de que el módulo fue hecho resistente al PO, entre otras cosas usando espaciadores y sellos resistentes al PO, y que la membrana usada fue la misma que la membrana usada en el Ejemplo 1 de la presente memoria descriptiva. Para una descripción más detallada de dicho módulo y de su funcionamiento, se hace referencia al documento WO-A-2006040307.

En el uso de un módulo de membrana enrollado en espiral, la alimentación fluye paralela a la superficie de la membrana, entrando la corriente de alimentación de entrada en el módulo de membrana a una cierta composición (operación de flujo cruzado). La composición de la alimentación dentro del módulo cambia en función de la distancia en el módulo, mientras que la corriente de alimentación es separada en dos: una corriente de permeado y una corriente de retenido.

En los presentes Ejemplos 2 y 3, se hizo un seguimiento de la concentración de PPO tanto en la corriente de

permeado como en la corriente de retenido. Estas concentraciones se determinaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, y se muestran en la Tabla 2, así como la concentración de PPO de la alimentación. Durante todo el periodo experimental, la presión trans-membrana fue 500 kPa (5 bar) y la temperatura fue la temperatura ambiente. La superficie de membrana total de la membrana usada en los Ejemplos 2 y 3 fue 1 m².

5

Tabla 2

	Ej. 2	Ej. 3
Concentración de PPO en la alimentación (ppmp)	116	4,9
Concentración de PPO en el permeado (ppmp)	2,8	0,06
Rechazo de PPO (%)	98	99
Concentración de PPO en el retenido (ppmp)	153	6,4

Cada uno de los experimentos de los Ejemplos 2 y 3 se realizó de manera continua durante siete días. La permeabilidad, flujo, velocidad de flujo del permeado y velocidad de flujo del retenido fueron estables durante todo ese periodo experimental. Además, el rechazo de PPO fue estable.

10 A partir de la Tabla 2 se puede ver que el rechazo de PPO en los Ejemplos 2 y 3 es relativamente alto, casi 100%. Esto implica que los permeados obtenidos se podrían usar como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano moldeada. De hecho, el permeado obtenido en el Ejemplo 3 se puede usar adecuadamente en la producción de espuma de poliuretano moldeada. Dicho permeado sólo contenía 0,06 ppmp de PPO que tenía un peso molecular de 20.000 o superior. Sin embargo, el permeado
15 obtenido en el Ejemplo 2, que se originó a partir de una alimentación de PO más contaminada, no es adecuado para el uso en la producción de espuma de poliuretano moldeada ya que aún contiene demasiado PPO, más en particular 2,8 ppmp de PPO que tiene un peso molecular de 20.000 y superior. Esto está muy por encima de 0,4 ppmp, que en general se considera como la concentración máxima permisible de PPO que tiene un peso molecular de 20.000 y superior, en el PO para ser usado en la producción de espuma de poliuretano moldeada.

20 Además de conseguir un alto rechazo de PPO durante todo el periodo experimental, otra ventaja de la membrana usada en el módulo de membrana enrollado en espiral anterior es que la permeabilidad y el flujo permanecen al mismo nivel durante todo el periodo experimental. No hubo problemas de obstrucción o atascamiento de dicha membrana.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para retirar poli(óxido de propileno) de óxido de propileno por separación en membrana, en donde se usa una membrana que tiene un tamaño medio de poro de 0 a 5 nm, membrana que es una membrana polimérica preparada a partir de un polisiloxano que contiene unidades repetitivas de la fórmula (I)



en donde R y R' pueden ser los mismos o diferentes, y representan hidrógeno o un grupo hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en alquilo, aralquilo, cicloalquilo, arilo, y alcarilo.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde una alimentación líquida que comprende óxido de propileno y poli(óxido de propileno) es separada por la membrana en un permeado que comprende óxido de propileno y o bien nada de poli(óxido de propileno) o bien poli(óxido de propileno) en una concentración que es más baja que la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación, y un retenido que comprende óxido de propileno y poli(óxido de propileno) en una concentración que es más alta que la concentración de poli(óxido de propileno) en la alimentación.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde la concentración de poli(óxido de propileno) en el permeado es de esencialmente cero a 3 ppmp como máximo, en base al peso total del permeado.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde la concentración de poli(óxido de propileno) en el permeado es de esencialmente cero a 1 ppmp como máximo, en base al peso total del permeado.

5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, en donde el permeado es para el uso como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano en bloque.

20 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde el permeado es para el uso como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano moldeada.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde la concentración de poli(óxido de propileno) en el retenido es de esencialmente cero a 3 ppm en peso como máximo, en base al peso total del retenido.

25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde el retenido es para el uso como materia prima en la preparación de un poliéter-poliol para ser usado en la preparación de espuma de poliuretano en bloque.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la separación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 30°C.

Fig.1

