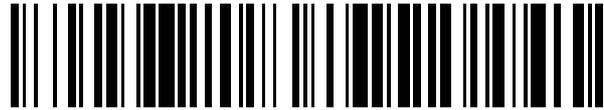


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 330**

51 Int. Cl.:

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2013** **E 13719505 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016** **EP 2855559**

54 Título: **Procedimiento para la producción de poliéter-poliolés**

30 Prioridad:

29.05.2012 EP 12169832

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

12.04.2016

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US**

72 Inventor/es:

**DEN HEETEN, RENE y
TERMORSHUIZEN, PAUL ANTON**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 566 330 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).

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIÉTER-POLIOLES**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a la producción de poliéter-poliol, y más particularmente a la neutralización y eliminación del catalizador básico usado en la producción de poliéter-poliol.

Métodos para preparar poliéter-poliol, también denominados algunas veces poli(óxido de alquileo)-poliol, suponen normalmente hacer reaccionar un compuesto de partida que tiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activo con uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador básico, preferiblemente una base fuerte tal como hidróxido de potasio. Compuestos de partida adecuados son, entre otros, alcoholes polifuncionales, que comprenden normalmente de 2 a 6 grupos hidroxilo. Ejemplos de tales alcoholes son glicol, por ejemplo dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, di y poligliceroles, pentaeritritol, trimetilolpropano, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, manitol, etc. Óxidos de alquileo usados son normalmente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de dos o más de éstos. Tras la adición de los óxidos de alquileo al material de partida, se obtiene un poliéter-poliol básico, en bruto, que necesita neutralización del catalizador básico.

Tras la neutralización, se requieren diversas etapas para proporcionar un poliéter-poliol que cumpla las especificaciones para el uso adicional del poliéter-poliol. El poliéter-poliol puede usarse por ejemplo como materia prima en la producción de poliuretano, en la que el poliol se hace reaccionar, en general, con un componente de diisocianato, tal como diisocianato de difenilmetano (MDI) o diisocianato de tolueno (TDI). El documento US 4.306.943 describe un procedimiento para la preparación de poliéter-poliol en el que se neutralizan los poliols añadiendo al poliéter-poliol en bruto un ácido mineral que tiene una constante de disociación mayor de 10^{-3} a 25°C y desde el 0,01 hasta el 0,3% en peso, basándose en el peso de poliol en bruto, del hidrato de una sal de metal del ácido mineral aplicado para promover el crecimiento de cristales de sal formada a partir del catalizador alcalino mediante la neutralización. Posteriormente se elimina el agua mediante destilación y se filtra la mezcla de reacción. Un inconveniente de este método es que los hidratos de sal de metal deben prepararse en una etapa de procedimiento separada y que mediante esta adición se aumenta la cantidad de residuo de filtración.

30 La desventaja de este y otros procedimientos de la técnica anterior es que la neutralización que provoca la cristalización de la sal, proporciona cristales pequeños y/o cristales que tienen una variación considerable en el tamaño de partícula. Esto provoca que la eliminación de las partículas, por ejemplo mediante filtración, resulte difícil.

35 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para la preparación de poliéter-poliol, en el que la neutralización del medio de reacción y eliminación del catalizador básico (también denominado catalizador alcalino o catalizador de polimerización alcalino), que cataliza la reacción entre el óxido de alquileo (epóxido) y el poliol de partida o los grupos de alcohol del poliéter-poliol, se optimizan con respecto al tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y/o tiempo de procedimiento.

40 Según la presente invención, se proporciona un método para proporcionar poliéter-poliol. El método comprende las etapas de

- proporcionar una mezcla de poliéter-poliol en bruto que comprende poliéter-poliol y un catalizador básico;
- 45 • mezclar la mezcla de poliéter-poliol en bruto con un ácido y agua, neutralizando de este modo dicho catalizador básico y proporcionando una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado;
- eliminar, en una primera etapa de deshidratación, al menos parte del agua de dicho primer poliéter-poliol neutralizado, proporcionando de este modo una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado que tiene un contenido en agua del 0,00 al 5,00% en peso y que comprende dicho poliéter-poliol y sal de dicho catalizador básico y dicho ácido, estando dicha sal presente como cristales de sal;
- 50 • volver a disolver al menos parte de esa sal añadiendo agua a dicha primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado, proporcionando de este modo una segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado;
- 55 • eliminar, en una segunda etapa de deshidratación, al menos parte del agua de dicha segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado, proporcionando de este modo una segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado que comprende dicho poliéter-poliol y sal de dicho catalizador básico y dicho ácido, estando dicha sal presente como cristales de sal;
- 60 • eliminar dichos cristales de sal de dicho segundo poliéter-poliol neutralizado deshidratado, proporcionando de este modo la mezcla de poliéter-poliol.

65 Según algunas realizaciones de la presente invención, la mezcla de poliéter-poliol puede comprender del 0,00 al 0,08% en peso de agua, expresándose dicho % en peso con respecto al peso total de la mezcla de poliéter-poliol.

En la etapa de mezclar la mezcla de poliéter-poliol en bruto con un ácido y agua, neutralizando de este modo el catalizador básico y proporcionando la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado, puede añadirse el agua y el ácido de forma separada, o puede añadirse el ácido y agua como una disolución acuosa de ácido. Opcionalmente sólo se usa parte del agua añadida para preparar la disolución acuosa de ácido, mientras que se añade el agua restante como tal.

Por tanto según algunas realizaciones de la presente invención, el ácido puede añadirse al poliéter-poliol en bruto como una disolución acuosa de ácido.

El catalizador básico usado para catalizar la reacción entre los óxidos de alquileo y los grupos de alcohol durante la polimerización del poliéter-poliol es normalmente una base fuerte tal como un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio, o mezclas de los mismos, mientras que se usa lo más preferiblemente hidróxido de potasio. Normalmente en la mezcla de reacción durante la reacción de polimerización se usa una cantidad en el intervalo del 0,05 al 2% en peso, por ejemplo en el intervalo del 0,10 al 0,35% en peso, y lo más preferido una cantidad en el intervalo del 0,13 al 0,29% en peso de catalizador, basándose dicho % en peso en el peso total del poliéter-poliol que va a prepararse en la mezcla de poliéter-poliol en bruto.

Por tanto según algunas realizaciones de la presente invención, el catalizador básico es hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de cesio o combinaciones de los mismos.

Se proporciona la mezcla de poliéter-poliol en bruto polimerizando de forma catalítica un compuesto de partida con óxidos de alquileo (también denominados epóxidos). Compuestos de partida adecuados son, entre otros, alcoholes polifuncionales, que comprenden normalmente de 2 a 6 grupos hidroxilo. Ejemplos de tales alcoholes son glicoles, por ejemplo dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, di y poligliceroles, pentaeritritol, trimetilolpropano, dietanolamina, trietanolamina, sorbitol, manitol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, sacarosa, 1,2,6-hexanotriol, o poliaminas tales como etilendiamina y diaminodifenilmetano (MDA), y cualquier combinación de los mismos.

Los óxidos de alquileo usados son normalmente óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO) o mezclas de dos o más de los mismos. El poliéter-poliol que comprende más de un tipo de óxido de alquileo puede ser un denominado poliéter de bloque que comprende al menos dos óxidos de alquileo diferentes, obtenidos por ejemplo haciendo reaccionar el compuesto de partida con uno de los componentes de óxido de alquileo. Tras la finalización de esta reacción de poliadición, se hace reaccionar el poliéter-poliol intermedio con otro de los óxidos de alquileo. Se puede repetir esta adición secuencial de bloques de óxidos de alquileo. Como tal, se añaden bloques de óxidos de alquileo diferentes al poliéter-poliol. El poliéter-poliol que comprende más de un tipo de óxido de alquileo puede ser un denominado poliéter al azar que comprende al menos dos óxidos de alquileo diferentes, obtenidos por ejemplo haciendo reaccionar el compuesto de partida con una combinación de al menos dos componentes de óxido de alquileo diferentes. Tras la finalización de esta reacción de poliadición, los óxidos de alquileo diferentes estarán al azar en las secuencias de las cadenas de poliéter. Se entiende que también puede proporcionarse una combinación de bloques de sólo un óxido de alquileo, y bloques de óxidos de alquileo colocados al azar a los poliéter-poliol. Aunque pueden usarse poliéter-poliol con un contenido en EO de hasta el 100%, lo más preferiblemente, el poliéter-poliol comprende menos del 80% de EO, un contenido en EO del 5 al 80% de EO, y lo más preferido un contenido en EO en el intervalo del 5 al 35% tal como en el intervalo del 10 al 30%. El contenido en EO es el número de monómeros de EO en el poliéter-poliol con respecto al total de monómeros de óxido de alquileo en el poliéter-poliol, expresado como porcentaje.

Estos EO pueden estar presentes al azar o como bloques, y se combinan preferiblemente con PO en el poliéter-poliol. Lo más preferiblemente el poliéter-poliol es un poliéter-poliol de EO-PO combinado, lo que significa que el poliéter-poliol se proporciona haciendo reaccionar el componente de partida con óxidos de alquileo seleccionados sólo de EO y PO, y esto al azar o en secuencias para proporcionar polímeros de bloque. Los poliéter-poliol pueden tener EO en los extremos, lo que significa que al menos el último óxido de alquileo añadido al poliéter-poliol es un EO.

Por tanto según algunas realizaciones de la presente invención, el contenido en EO del poliéter-poliol puede estar en el intervalo de 5 al 80%.

Se mezcla la mezcla de poliéter-poliol alcalina en bruto con un ácido, opcionalmente proporcionado como una disolución acuosa de ácido. De este modo se neutraliza el catalizador básico. Para neutralizar el poliéter-poliol en bruto, se añade un ácido mono o poliprótico al poliéter-poliol sin neutralizar, de tal manera que se añaden "A" moles del ácido mono o poliprótico al poliéter-poliol sin neutralizar, de tal manera que $B \leq n \cdot A$, donde B son los moles de protones necesarios para neutralizar completamente el poliéter-poliol en bruto y siendo n el número de protones que puede donar dicho ácido mono o poliprótico. Como el catalizador básico es normalmente un hidróxido de metal alcalino, B es normalmente el número de moles de hidróxido de metal alcalino en el poliéter-poliol en bruto. Cuando se usa un ácido monoprótico tal como cloruro de hidrógeno (HCl), normalmente se añaden de 1,00 a 1,064 moles de ácido monoprótico por mol de hidróxido de metal alcalino. Para ácidos dipróticos, tales como ácido adipico, se añaden normalmente de 0,50 a 0,53 moles de ácido por mol de hidróxido de metal alcalino. La acidez del poliéter-poliol neutralizado, es decir el índice de acidez, se expresa como el peso de KOH (mg) por gramo de poliéter que

necesita añadirse para neutralizar el ácido. Normalmente el poliéter-poliol neutralizado tiene un índice de acidez de 0,01 a 0,1 mg de KOH/g.

5 Se añade el ácido usado para neutralizar el catalizador básico como tal en combinación con agua que se añade, o como una disolución acuosa. Puede añadirse todo este agua como parte de la disolución acuosa de ácido, o alternativamente, sólo se usa una parte de este agua para proporcionar la disolución acuosa de ácido, se añade el agua restante de forma separada. Normalmente se añaden de 0,5 a 10 partes en peso de agua por 100 partes en peso del poliéter-poliol en el poliéter-poliol en bruto.

10 Ácidos adecuados son entre otros ácidos inorgánicos tales como H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, CO_2 (añadido como gas que forma H_2CO_3 en agua) o ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido tartárico, ácido adípico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido acético, ácido cítrico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico, o cualquier mezcla de estos ácidos.

15 Según algunas realizaciones de la presente invención, puede usarse una disolución acuosa de ácido del ácido para neutralizar la mezcla de poliéter-poliol en bruto.

20 Normalmente, cuando se usa KOH o NaOH como catalizador básico, y se usa ácido adípico para neutralizar el poliéter-poliol en bruto, se añaden de 0,49 a 0,56 moles de ácido adípico, y preferiblemente de 0,5 a 0,53 moles de ácido adípico para cada mol de KOH o NaOH.

25 Se lleva o se mantienen la mezcla de poliéter-poliol alcalina en bruto preferiblemente a una temperatura de 25 a 150°C, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 70 a 150°C, más preferido a una temperatura de 80°C a 130°C antes de, durante y/o tras la neutralización.

30 Tras la neutralización de la mezcla de poliéter-poliol alcalina en bruto, se elimina al menos una parte del agua presente en esta mezcla proporcionando de este modo una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado que comprende el poliéter-poliol y la sal formada mediante el catalizador básico y el ácido añadido. Debido a la eliminación de al menos parte del agua, se cristaliza algo o toda la sal y por tanto proporciona cristales de sal. Este primer procedimiento de deshidratación puede ser un procedimiento de destilación, es decir calentando la mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto para eliminar el agua y/o someter la mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto a vacío para eliminar al menos parte del agua. Lo más preferido, se lleva o se mantiene la temperatura de la mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto en el intervalo de 25 a 250°C, tal como en el intervalo de 70 a 160°C, y más preferido en el intervalo de 80°C a 140°C, mientras que la presión del reactor se lleva a una presión de 0,20 a 0,01 bara.

35 El término "bara" significa "bar absoluto", es decir la presión expresada en la unidad bar, referenciada a cero frente a un vacío perfecto, es decir absoluto. Un bar es igual a 100000 Pa.

40 El agua en la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado tras la eliminación de al menos parte del agua está en el intervalo del 0,00 al 5,00% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,01 al 3,00% en peso, y más preferido en el intervalo del 0,10 al 1,00% en peso.

45 Opcionalmente, aunque no necesariamente, puede eliminarse una parte de los cristales formados, por ejemplo filtrarse, a partir de la primera mezcla de poliéter-poliol deshidratado.

50 Tras la deshidratación en la primera etapa de deshidratación, se añade agua de nuevo al primer poliéter-poliol neutralizado deshidratado. Este agua puede ser por ejemplo agua destilada (o condensada) o agua desmineralizada. La adición del agua provoca que al menos parte, y preferiblemente la totalidad, de los cristales de sal se vuelvan a disolver.

55 Lo más preferido, se lleva o se mantiene la temperatura de la mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado en el intervalo de 25 a 250°C, tal como en el intervalo de 25 a 150°C, más preferido en el intervalo de 80°C a 140°C. La temperatura del agua añadida puede usarse para controlar la temperatura de la mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado durante esta etapa de volver a disolver. También se lleva o se mantiene el agua añadida en el intervalo de 25 a 250°C, normalmente en el intervalo de 60 a 100°C, y más preferido en el intervalo 85 a 95°C.

60 La cantidad de agua añadida puede estar en el intervalo de 0,5 a 10 partes en peso, y más preferido en el intervalo de 1 a 5 partes en peso de agua por 100 partes en peso del poliéter-poliol en el poliéter-poliol en bruto.

65 Por tanto según algunas realizaciones de la presente invención, la cantidad de agua añadida a la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado puede estar en el intervalo de 0,5 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliéter-poliol en el poliéter-poliol en bruto.

Opcionalmente pero no preferido, durante o tras la adición del agua, pueden añadirse componentes adicionales tales como componentes que promueven el crecimiento de cristales (también denominados simientes), por ejemplo el

hidrato de una sal de metal del ácido mineral aplicado.

5 Tras volver a disolver al menos parte de los cristales de sal añadiendo agua a la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado, se elimina al menos una parte del agua presente en la segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto proporcionando de este modo una segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado que comprende el poliéter-poliol y sal formada mediante el catalizador básico y el ácido añadido. Debido a la eliminación de al menos parte del agua, se cristaliza de nuevo algo o toda la sal y por tanto se proporcionan cristales de sal. Aunque no se entiende por qué, los cristales de sal obtenidos tras volver a disolver y volver a cristalizar tienen un tamaño de cristal más grande y/o una distribución de tamaño más estrecha, lo que permite un control y eliminación del cristal de sal mejor y más eficaz en la etapa siguiente. En particular en el caso de usar un procedimiento de filtración para eliminar los cristales de sal de la mezcla, la uniformidad de tamaño de cristal mejorada y el aumento de tamaño de cristal permiten un procedimiento de filtración más eficaz y mejor controlable. Dimensiones típicas de los cristales de sal son de desde menos de 10 micrómetros hasta aproximadamente 150 micrómetros o incluso más. Usando el método según la presente invención, una cantidad de cristales significativa tienen una dimensión de 10 micrómetros o más, mientras que los procedimientos conocidos en la actualidad a menudo proporcionan que la mayoría de los cristales tengan una dimensión de menos de 10 micrómetros.

20 Este segundo procedimiento de deshidratación puede ser un procedimiento de destilación, es decir calentando la segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto para eliminar el agua y/o someter la segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto a vacío para eliminar al menos parte del agua.

25 Lo más preferido, se lleva o se mantiene la temperatura de la mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto en el intervalo de 25 a 250°C, tal como en el intervalo de 70 a 160°C, y más preferido en el intervalo de 80°C a 140°C, mientras que la presión del reactor se lleva a una presión de 0,20 a 0,01 bara. Opcionalmente puede aumentarse la temperatura de forma gradual hasta de aproximadamente 110 a 150°C antes de terminar esta etapa de deshidratación.

30 El agua en la segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado tras la eliminación de al menos parte del agua es de menos del 0,08% en peso, más preferiblemente está en el intervalo del 0,01% en peso a como máximo el 0,08% en peso.

35 Tras la deshidratación de la segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto, se eliminan los cristales de sal del segundo poliéter-poliol neutralizado deshidratado. Como tal puede proporcionarse una mezcla de poliéter-poliol que comprende dicho poliéter-poliol y opcionalmente agua, hasta el 0,08% en peso, expresándose dicho % en peso con respecto al peso total de la mezcla de poliéter-poliol.

40 La eliminación de los cristales de sal es preferiblemente una etapa de filtración en la que el segundo poliéter-poliol neutralizado deshidratado continúa fluyendo a través de un filtro, que retiene los cristales de sal sobre el filtro y deja pasar el poliol y agua, si todavía está presente, a través del filtro.

Por tanto según algunas realizaciones de la presente invención, puede obtenerse la eliminación de los cristales de sal mediante filtración.

45 El poliéter-poliol puede usarse por ejemplo como materia prima en la producción de poliuretano, en la que se hace reaccionar el poliol, en general, con un componente de poliisocianato, tal como diisocianato de difenilmetano (MDI) o diisocianato de tolueno (TDI).

50 Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen rasgos característicos particulares y preferidos de la invención. Pueden combinarse rasgos característicos de las reivindicaciones dependientes con rasgos característicos de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según sea apropiado.

55 Las características, rasgos característicos y ventajas anteriores y otras de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, que ilustra, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Esta descripción se proporciona únicamente a modo de ejemplo, sin limitar el alcance de la invención. La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares. Debe observarse que el término "que comprende", usado en las reivindicaciones, no debe interpretarse como limitado a los significados enumerados después del mismo; no excluye otras etapas o elementos. Por tanto, debe interpretarse como que especifica la presencia de los rasgos característicos, etapas o componentes mencionados a los que hace referencia, pero no descarta la presencia o adición de uno o más de otros rasgos característicos, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende medios A y B" no debe limitarse a dispositivos que consisten únicamente en componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B. A lo largo de esta memoria descriptiva, se hace referencia a "una realización". Tales referencias indican que se incluye un rasgo característico particular, descrito en relación con la realización, en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, apariciones de la frase "en una realización" en diversos sitios a lo largo de toda la memoria descriptiva no hacen referencia necesariamente todas a

la misma realización, aunque podría ser así. Además, pueden combinarse los rasgos característicos o las características particulares de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones, como resultará evidente para un experto habitual en la técnica.

5 Se preparan 4 polioles según la presente invención.

El poliol n.º I es un poliéter-poliol de EO/PO con EO en los extremos iniciado con glicerol con un peso molecular promedio de 6000. El poliol comprende el 15,2% en peso de EO (con respecto al total de EO y PO). El poliol n.º II es un poliéter-poliol de EO/PO con EO en los extremos iniciado con glicerol con un peso molecular promedio de 6000. El poliol comprende el 27,4% en peso de EO (con respecto al total de EO y PO). El poliol n.º III es un poliéter-poliol de EO/PO con EO en los extremos iniciado con dipropilenglicol con un peso molecular promedio de 3700. El poliol comprende el 16% en peso de EO (con respecto al total de EO y PO). El poliol n.º IV es un poliéter-poliol de EO/PO con EO en los extremos iniciado con glicerol con un peso molecular promedio de 5000. El poliol comprende el 17,0% en peso de EO (con respecto al total de EO y PO). El término "poliéter-poliol de EO/PO" anteriormente se refiere a un poliol que comprende tanto monómeros de EO como monómeros de PO en su cadena de polímero.

Los cuatro polioles anteriores se preparan usando un método según la invención. Los resultados se exponen en la tabla I a continuación (sufijo de poliol "a"). Para comparación, se preparan los mismo polioles, sin embargo sin adición de agua tras la primera etapa de deshidratación, y sin segunda etapa de deshidratación. Los resultados se exponen en la tabla I a continuación (sufijo de poliol "b").

Ejemplos según la invención:

Se lleva a cabo algún ejemplo de un método según la invención mediante el siguiente procedimiento general. Se proporciona una mezcla de poliéter-poliol alcalina en bruto, que comprende un poliéter-poliol y KOH como catalizador alcalino (básico). Se neutraliza la mezcla de poliéter-poliol alcalina en bruto, contenida en un recipiente (a continuación en el presente documento recipiente de neutralización), mediante la adición de una disolución acuosa de ácido adípico a 95°C. La disolución acuosa de ácido adípico contiene aproximadamente 0,51 moles de ácido adípico por mol de catalizador básico y 2,5 partes en peso de agua (condensada) por 100 partes en peso del poliol en la mezcla de poliéter-poliol en bruto. Se proporciona como tal una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado. Tras de 15 a 30 minutos de neutralización, se elimina el agua mediante disminución gradual de la presión en el recipiente desde 1,8 bara hasta 0,1 bara a lo largo de un intervalo de tiempo de 2 horas mientras se mantiene la temperatura a 95°C. Se proporciona como tal una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado. Cuando la presión en el recipiente de neutralización alcanza 0,1 bara, se ventila el recipiente a presión atmosférica. Luego, se añaden 5 partes en peso de agua (condensada) por 100 partes en peso del poliol en la mezcla de poliéter-poliol en bruto. Normalmente la temperatura del agua es de entre aproximadamente 80 y 100°C. Se proporciona como tal una segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado en bruto. Se deja volver a disolver el adipato de potasio disperso durante 15 minutos a 95°C.

Luego, se elimina el agua una segunda vez mediante la reducción gradual de la presión desde 1,8 bara hasta 0,25 bara, aumentando gradualmente la temperatura de la mezcla de poliol hasta 105 ó 115°C, a lo largo de un intervalo de tiempo variable (véanse las tablas). Después de esto, se reduce adicionalmente la presión de manera gradual hasta menos de 0,01 bara a lo largo de un intervalo de tiempo variable (véanse las tablas), mientras tanto se aumenta de manera gradual la temperatura de la mezcla de poliol hasta 140°C.

Mientras se elimina el agua de manera progresiva, se forman cristales de adipato de potasio. Cuando el contenido en agua está dentro de la especificación, es decir como máximo al 0,08% en peso de agua, se ventila el recipiente a presión atmosférica. Se proporciona como tal un segundo poliéter-poliol neutralizado deshidratado.

Se lleva a cabo un procedimiento de filtración con este segundo poliéter-poliol neutralizado deshidratado calentado. Las sales de adipato de potasio que se forman precipitan como cristales gruesos, de modo que la filtración no presenta ningún problema, incluso sin un adyuvante de filtración. Las mezclas de poliéter-poliol así obtenidas tienen contenidos en componente alcalino residual de menos de 5 ppm y contenidos en agua de cómo máximo el 0,08%. Se determinó la acidez de estas muestras obteniendo valores que variaban entre 0,01 - 0,10 mg de KOH/g.

Se realizaron las siguientes realizaciones de la presente invención:

Tabla I

Poliol	n.º Ia	n.º IIa	n.º IIIa	n.º IVa
KOH/lote ¹	0,18% en peso	0,18% en peso	0,18% en peso	0,18% en peso
Mol de ácido adípico/ mol de KOH	0,52	0,51	0,51	0,51
Cantidad de agua n.º 1 ¹	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%

ES 2 566 330 T3

T. de neutralización	95°C	95°C	95°C	95°C
Perfil de DH n.º 1	1,8 > 0,1 bara T=95°C, t=2 h	1,8 > 0,1 bara T=95°C, t=2 h	1,8 > 0,1 bara T=95°C, t=2 h	1,8 > 0,1 bara T=95°C, t=2 h
Cantidad de agua n.º 2 ¹	5%	5%	5%	5%
Perfil de DH n.º 2	1) 1,8 > 0,25 bara, T=125°C, t=2,25 h 2) 0,25 > mínimo bara, T=140°C, t=1,75 h	1) 1,8 > 0,25 bara, T=105°C, t=3,25 h 2) 0,25 > mínimo bara, T=140°C, t=2,25 h	1) 1,8 > 0,25 bara, T=105°C, t=3 h 2) 0,25 > mínimo bara, T=140°C, t=2 h	1) 1,8 > 0,25 bara, T=105°C, t=3,25 h 2) 0,25 > mínimo bara, T=140°C, t=2 h
Especificaciones de filtro ²	C	B	A	B
¹ : porcentaje en peso con respecto al peso de poliol en la mezcla de poliol en bruto ² : Especificaciones de filtración: Tiempo requerido para la filtración de 40 toneladas de poliol: [A] < 90 min: filtración muy rápida [B] 90<x<120 min: filtración rápida [C] 120<x<240 min: filtración media [D] >240 min: filtración lenta				

Ejemplos comparativos

5 Se tratan los mismos polioles de una forma similar tal como se expuso anteriormente, sin embargo sin adición de agua tras la primera etapa de deshidratación, y sin segunda etapa de deshidratación. Se cambiaron de manera gradual la temperatura y la presión como se expone en la tabla II. También en el presente documento, la presión mínima es de menos de 0,01 bara. Se separan por filtración los cristales de sal tras la primera etapa de deshidratación de una forma idéntica para proporcionar la mezcla de poliéter-poliol según la técnica anterior.

10

Tabla II

Poliol	n.º Ib	n.º IIb	n.º IIIb	n.º IVb
KOH/lote ¹	0,18% en peso	0,18% en peso	0,18% en peso	0,18% en peso
Mol de ácido adípico/ mol de KOH	0,52	0,51	0,51	0,51
Cantidad de agua n.º 1 ¹	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%
T. de neutralización	95°C	95°C	95°C	95°C
Perfil de DH n.º 1	1,9 > mínimo bara T=95°C>140°C, t=3 h			
Especificaciones de filtro ²	D	D	C	C
¹ : porcentaje en peso con respecto al peso de poliol en la mezcla de poliol en bruto ² : Especificaciones de filtración: Tiempo requerido para la filtración de 40 toneladas de poliol: [A] < 90 min: filtración muy rápida [B] 90<x<120 min: filtración rápida [C] 120<x<240 min: filtración media [D] >240 min: filtración lenta				

15 Se determinó el contenido en agua siguiendo la norma ASTM D4672, el contenido en potasio según la norma ASTM D4668 y la acidez siguiendo la norma ASTM D4662.

Mediciones de PSD

20 A partir de los polioles Ia y Ib se midió la distribución de tamaño de partícula (PSD) de los cristales tras la última etapa de filtración. Los resultados se exponen en la tabla III.

Tabla III

PSD (% en volumen)	Poliol Ia	Poliol Ib
<10 micrómetros	14	63
10-20 micrómetros	22	27
20-50 micrómetros	44	9
50-100 micrómetros	18	1
>100 micrómetros	2	0

5 Tal como puede observarse, usando la práctica convencional, el 63% en volumen de los cristales tienen una dimensión de menos de 10 micrómetros. El método según la invención proporciona que sólo el 14% en volumen de los cristales tienen tal dimensión pequeña, mientras que la mayoría de las partículas tienen una dimensión en el intervalo de 10 a 100 micrómetros.

10 Debe entenderse que aunque se han comentado realizaciones y/o materiales preferidos para proporcionar realizaciones según la presente invención, pueden realizarse diversas modificaciones o cambios sin apartarse del alcance y espíritu de esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para proporcionar poliéter-poliol, comprendiendo el método las etapas de
- 5
- proporcionar una mezcla de poliéter-poliol en bruto que comprende poliéter-poliol y un catalizador básico;
 - mezclar la mezcla de poliéter-poliol en bruto con un ácido y agua, neutralizando de este modo dicho catalizador básico y proporcionando una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado;
- 10
- eliminar, en una primera etapa de deshidratación, al menos parte del agua de dicho primer poliéter-poliol neutralizado, proporcionando de este modo una primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado que tiene un contenido en agua en el intervalo del 0,00 al 5,00% en peso y que comprende dicho poliéter-poliol y sal de dicho catalizador básico y dicho ácido, estando dicha sal presente como cristales de sal;
- 15
- volver a disolver al menos parte de la sal añadiendo agua a dicha primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado, proporcionando de este modo una segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado;
- 20
- eliminar, en una segunda etapa de deshidratación, al menos parte del agua de dicha segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado, proporcionando de este modo una segunda mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado que comprende dicho poliéter-poliol y sal de dicho catalizador básico y dicho ácido, estando dicha sal presente como cristales de sal;
- 25
- eliminar dichos cristales de sal de dicho segundo poliéter-poliol neutralizado deshidratado, proporcionando de este modo la mezcla de poliéter-poliol.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de poliéter-poliol comprende del 0,00 al 0,08% en peso agua, expresándose dicho % en peso con respecto al peso total de la mezcla de poliéter-poliol.
- 30
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que se añade el ácido al poliéter-poliol en bruto como una disolución acuosa de ácido.
- 35
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador básico es hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de cesio o combinaciones de los mismos.
- 40
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido en óxido de etileno del poliéter-poliol está en el intervalo del 5 al 80%.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido en agua de la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado está en el intervalo del 0,01 al 3,00% en peso.
- 45
7. Método según la reivindicación 6, en el que el contenido en agua de la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado está en el intervalo del 0,10 al 1,00% en peso.
- 50
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad de agua añadida a la primera mezcla de poliéter-poliol neutralizado deshidratado está en el intervalo de 0,5 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliéter-poliol en el poliéter-poliol en bruto.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la eliminación de los cristales de sal se obtiene mediante filtración.