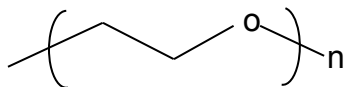


PURIFICACIÓN DE POLÍMEROS DE ÓXIDO DE POLIALQUILENO CRUDOS CON SILICAS Y SILICATOS METÁLICOS FUNCIONALIZADOS CON ÁCIDOS

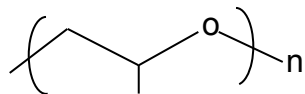
Esta solicitud reivindica prioridad basada en la Solicitud Provisional con N° de Serie 62/475,458, presentada el 23 de marzo de 2017, y la Solicitud Provisional con N° de Serie 62/557,370, presentada el 12 de septiembre de 2017, cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad.

Esta invención se refiere a la purificación de polímeros de óxido de polialquileno crudo que contienen un catalizador que se empleó en la producción de tales polímeros de óxido de polialquileno crudo. Más particularmente, esta invención se refiere a la purificación de un polímero de óxido de polialquileno crudo poniendo en contacto el polímero de óxido de polialquileno crudo con un silicato funcionalizado con ácido, tal como un adsorbente de silicato de magnesio funcionalizado con ácido que contiene al menos un ácido. Los polímeros de óxido de polialquileno crudo se ponen en contacto con el silicato funcionalizado con ácido, tal como un adsorbente de silicato de magnesio funcionalizado con ácido, en una cantidad efectiva para eliminar el catalizador del polímero de óxido de polialquileno crudo.

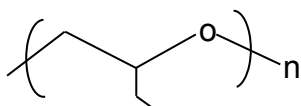
Los polímeros de óxido de polialquileno, también conocidos a veces como poliéteres, e incluyen alcoxilatos de un solo alcohol, también conocidos como monoles de óxido de polialquileno, y polioles de poliéter. Los polímeros de óxido de polialquileno se forman a partir de monómeros de óxido de alquileno tales como óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) y óxido de butileno (BO). Tales polímeros tienen las siguientes estructuras.



polietilenglicol (PEG)/óxido de polietileno (PEO)



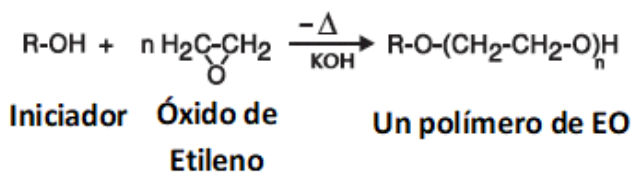
óxido de polipropileno (PPO)



óxido de polibutileno (PBO)

n es un número entero que, en una realización no limitante, es suficientemente grande como para que los compuestos anteriores, en su conjunto, tengan pesos moleculares de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000.000.

La polimerización de óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno se efectúa haciendo reaccionar el óxido de alquileo con un compuesto iniciador, tal como un alcohol, por ejemplo. Cuando el iniciador tiene un solo grupo OH o un solo grupo alcohol, el polímero resultante a veces se denomina poliéter monol. Por ejemplo, la polimerización de óxido de etileno, iniciada por un alcohol, se muestra en la siguiente ecuación:



(Preferiblemente, n es de 2 a 18.)

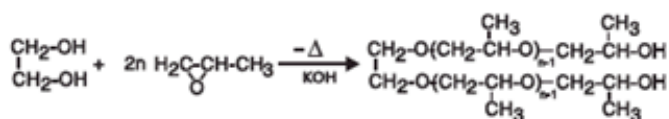
ROH es un monol (un solo OH o un solo grupo de alcohol) en el que R es un radical hidrocarbonado que tiene hasta 18 átomos de carbono, y cuando reacciona con

óxido de etileno, proporciona un alcohol etoxilado (o etoxilato de alcohol) con solo un único grupo alcohol en su extremo. Los ejemplos de monoles etoxilados incluyen tensoactivos no iónicos tales como etoxilatos de nonilfenol (NPE) y etoxilatos de alcohol graso.

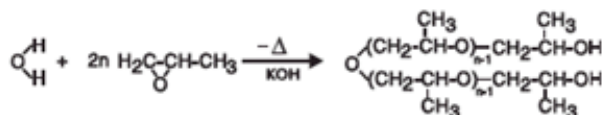
Estas moléculas obtienen sus propiedades tensoactivas de su sección etoxilada hidrófila combinada con una sección grasa o hidrófoba "R". Los ácidos grasos también pueden ser etoxilados. La Patente de Estados Unidos N° 8,273,925 proporciona una lista exhaustiva de alcoholes grasos, ácidos grasos y aminas secundarias que darán como resultado un alcohol etoxilado (o alcoholes etoxilados).

Otro grupo de polímeros de óxido de polialquileno, conocidos como polioles de poliéter, se generan cuando el iniciador es un diol, triol o superior. El término "poliol", como se usa en el presente documento, significa múltiples grupos OH o alcohol. El término "poliéter", como se usa en el presente documento, significa que la molécula de polímero final se hace a través de un iniciador más un óxido de alquileno tal como EO, PO o BO.

Cuando se usa agua o un diol como iniciador, el producto de reacción será un diol. Los ejemplos de dioles que se pueden producir se muestran en las siguientes ecuaciones:



Etilenglicol Óxido de
propileno

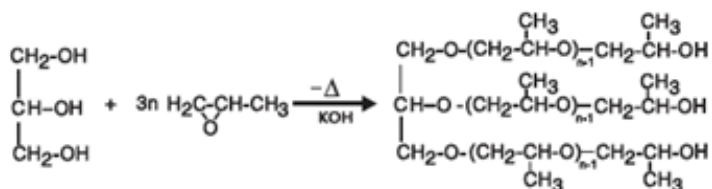


Agua Óxido de
propileno Un Diol

n es un número entero lo suficientemente grande como para que los compuestos, en su conjunto, tengan pesos moleculares de aproximadamente 300 a aproximadamente 26.000.

Los dioles (que tienen 2 grupos OH) y los trioles (que tienen 3 grupos OH) son útiles para fabricar polímeros de poliuretano haciendo reaccionar el poliéter poliol multifuncional con un isocianato multifuncional para crear una estructura polimérica altamente interconectada de alto peso molecular.

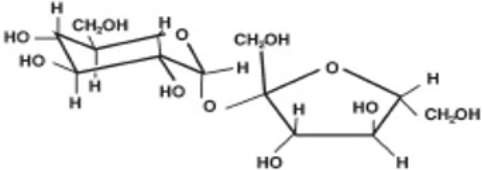
Cuando se usa un triol como la glicerina como iniciador, el producto de reacción será un triol poliéter poliol. Los trioles de poliéter de alto peso molecular generalmente se usan para hacer espuma de poliuretano flexible. Un ejemplo de un triol que se puede producir, se muestra en la siguiente ecuación:



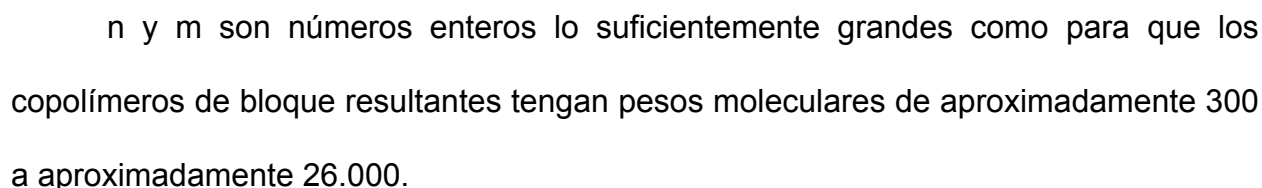
Glicerina Óxido de polipropileno

n es un número entero lo suficientemente grande como para que el compuesto, en su conjunto, tenga un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 26.000.

A continuación se enumeran otros iniciadores para la fabricación de polioles de poliéter:

Ejemplo de iniciador	Estructura del iniciador
Agua	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Etilenglicol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
1,2-propilenglicol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Glicerina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
Trimetilolpropano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
Etilendiamina (1,2-diaminoetano)	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Pentaeritritol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{HOCH}_2\text{-C-CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
Dietilentriamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$
Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
Sacarosa	

Además, los óxidos de alquileo se pueden mezclar para hacer copolímeros aleatorios o de bloque, lo que mejora el costo, la morfología, el rendimiento y la reactividad del polirol de poliéter:



6

aproximadamente 10.000 ppm), y preferiblemente de aproximadamente 0,17% en peso a aproximadamente 0,40% en peso (es decir, de aproximadamente 1.700 ppm a aproximadamente 4.000 ppm).

Los polioles de poliéter, como se mencionó anteriormente, se usan comúnmente en la producción de polímeros de uretano. En particular, los polioles de poliéter se hacen reaccionar con poliisocianato en presencia de un catalizador añadido y otros materiales para producir polímeros de uretano que pueden estar en forma de elastómeros similares a caucho, espuma flexible o rígida, y similares; sin embargo, el proceso descrito anteriormente para hacer polioles de poliéter proporciona un poliol crudo que contiene impurezas que incluyen uno o más de los catalizadores mencionados anteriormente.

Para que se produzcan polímeros de uretano que tengan las propiedades y características deseadas, es importante que los polioles de poliéter que reaccionan con el poliisocianato estén esencialmente libres de impurezas que pueden funcionar como catalizadores indeseables o de otra manera en la reacción del polímero de uretano. Más particularmente, antes de hacer reaccionar los polioles de poliéter con poliisocianato, la concentración del catalizador empleado en la producción de los polioles de poliéter debe reducirse a menos del 0,001% (es decir, menos de 10 ppm).

Se han realizado varios intentos para purificar los polioles de poliéter crudos eliminando el catalizador alcalino y otras impurezas de los mismos. Estos intentos incluyen, por ejemplo, neutralización con ácido (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4,306,943) y la eliminación de las sales resultantes, la adsorción selectiva de catalizadores alcalinos, la eliminación de catalizadores alcalinos mediante técnicas de intercambio iónico, y similares. La adsorción de catalizadores alcalinos por

silicato de magnesio sintético es uno de los métodos más efectivos para la purificación de polioles de poliéter crudos. (Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses N° 4,029,879; 4,129,718; 4,306,943; y 7,247,699.)

También se han empleado combinaciones de los tratamientos mencionados anteriormente. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4,306,943 describe la adición de un ácido a un poliol de poliéter crudo para neutralizar el catalizador, seguido de poner en contacto el poliol de poliéter crudo con un adsorbente de silicato de magnesio.

La presente invención se dirige a un método mejorado y más eficiente para purificar polímeros de óxido de polialquilenos en bruto que contienen un catalizador alcalino.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para purificar un polímero de óxido de polialquilenos crudo. El polímero de óxido de polialquilenos crudo contiene un catalizador. El método comprende poner en contacto un polímero de óxido de polialquilenos crudo con una composición que comprende un adsorbente de silicato funcionalizado con ácido que contiene al menos un ácido. El polímero de óxido de polialquilenos crudo se pone en contacto con la composición en una cantidad eficaz para eliminar el catalizador del polímero de óxido de polialquilenos crudo.

Los silicatos ácidos funcionalizados que contienen al menos un ácido que puede emplearse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, silicatos metálicos funcionalizados con ácido, tales como, pero sin limitación, silicato de magnesio funcionalizado con ácido, silicato de calcio funcionalizado con ácido y silicato de aluminio funcionalizado con ácido, así como geles de sílice funcionalizados con ácido. En una

realización no limitante, el silicato funcionalizado con ácido es un silicato metálico funcionalizado con ácido. En otra realización no limitante, el silicato metálico funcionalizado con ácido es un silicato de magnesio funcionalizado con ácido.

El silicato de magnesio es un compuesto que contiene óxido de magnesio (MgO) y dióxido de silicio (SiO_2), y puede hidratarse. El silicato de magnesio puede tener la fórmula $\text{MgO} \times \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, en donde x es la relación molar de SiO_2 a MgO , y m es el número de moles de agua unida químicamente.

El silicato de magnesio sintético se fabrica efectuando una reacción de precipitación entre una sal de magnesio soluble, como, por ejemplo, sulfato de magnesio (MgSO_4), cloruro de magnesio (MgCl_2) o nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) y un silicato metálico, tal como, por ejemplo, silicato de sodio.

En general, la sal de magnesio y el silicato metálico se hacen reaccionar en una solución acuosa para producir una suspensión de silicato de magnesio, que puede ser un silicato de magnesio hidratado, suspendido en una solución acuosa. Luego, la suspensión se filtra y el silicato de magnesio recogido se lava, se seca y se clasifica por tamaño de partícula. Los ejemplos de tales silicatos de magnesio sintéticos que pueden emplearse se describen en las patentes de Estados Unidos números 4,681,768; 5,006,356; 5,597,600; 7,635,398; y 9,295,810.

El silicato de magnesio se pone en contacto con al menos un ácido, por lo que algunos de los grupos básicos y/o grupos que contienen magnesio se convierten en grupos ácidos, proporcionando de ese modo el silicato de magnesio funcionalizado con ácido o injertado con ácido.

Aunque el alcance de la presente invención no se limita a ningún razonamiento teórico, el silicato de magnesio incluye dos tipos principales de sitios químicamente activos en la superficie, es decir, grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$), que son ácidos y grupos magnesil ($\equiv\text{Si-O-Mg OH}$), que son básicos. Cuando el silicato de magnesio se pone en contacto con el ácido, algunos de los grupos básicos de magnesil y otros grupos de magnesio se convierten en grupos ácidos de superficie. Estos grupos funcionalizados con ácido, junto con los grupos silanol, pueden funcionar como sitios activos para la eliminación del catalizador del polímero de óxido de polialquileo crudo. Esto es aplicable especialmente al tratamiento de polímeros de óxido de polialquileo crudos que contienen un catalizador alcalino y/u otros materiales alcalinos.

En una realización no limitante, el al menos un ácido es al menos un ácido poliprótico.

En otra realización no limitante, el al menos un ácido poliprótico se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico (H_2SO_4), H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ácido fosfórico (H_3PO_4), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2PO_2 , H_3PO_3 , H_2CO_3 , y mezclas de los mismos.

En una realización no limitante, el al menos un ácido poliprótico es ácido sulfúrico. En otra realización no limitante, el al menos un ácido poliprótico es ácido fosfórico.

En una realización no limitante, el al menos un ácido está presente en el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, en una cantidad de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 40% en peso. En otra realización no limitante, el al menos un ácido está presente en el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, en una cantidad de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 25% en peso. En

otra realización no limitante, el al menos un ácido está presente en el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 15% en peso.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 1:1,0 a aproximadamente 1:4,0. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 1:1,4 a aproximadamente 1:4,0. En otra realización no limitante más, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 1:2,5 a aproximadamente 1:3,6.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 10,8. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 10,5. En otra realización no limitante más, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,5.

En una realización no limitante, cuando el silicato de magnesio funcionalizado con ácido es un silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 9,7, y una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 2,8. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene un pH en una suspensión al 5% de

aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,5, y una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 3,6.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una conductancia en una suspensión al 1,0% de aproximadamente 0,2 milisiemens (mS)/cm a aproximadamente 5,0 mS/cm. En otra realización no limitante, cuando el silicato de magnesio funcionalizado es un silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene una conductancia en una suspensión al 1,0% de aproximadamente 0,2 mS/cm a aproximadamente 2,6 mS/cm. En otra realización no limitante más, cuando el silicato de magnesio funcionalizado con ácido es un silicato de magnesio funcionalizado con ácido fosfórico, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido fosfórico tiene una conductancia en una suspensión al 1,0% de aproximadamente 0,2 mS/cm a aproximadamente 1,5 mS/cm.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una pérdida por ignición de aproximadamente 10,0% a aproximadamente 15,0%.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un área superficial de al menos 30 metros cuadrados por gramo. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un área superficial de aproximadamente 50 metros cuadrados por gramo. En otra realización no limitante más, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un área superficial de aproximadamente 50 metros cuadrados por gramo a aproximadamente 700 metros cuadrados por gramo.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un volumen de poro total de al menos 0,1 ml por gramo. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un volumen de poro total de aproximadamente 0,1 ml por gramo a aproximadamente 1,2 ml por gramo.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 1.000 micrómetros. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 250 micrómetros. En otra realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 175 micrómetros. En otra realización no limitante más, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 125 micrómetros. En una realización adicional no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.

En una realización no limitante, el silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una densidad aparente de 0,2 g/cc a aproximadamente 0,8 g/cc.

En una realización no limitante, el poliol crudo se pone en contacto con el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, en

una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, basado en el peso del polímero de óxido de polialquileno. En otra realización no limitativa, el poliol crudo se pone en contacto con el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, basado en el peso del polímero de óxido de polialquileno.

Los catalizadores que pueden estar contenidos en el polímero de óxido de polialquileno crudo, y que se eliminan poniendo en contacto el poliol crudo con el silicato funcionalizado con ácido, como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, incluyen, pero no se limitan a, catalizadores alcalinos, así como Al (OR)_3 , Zn (OR)_2 , Ti (OR)_4 , en donde R es un grupo alquilo o un alcohol, y catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) que tienen la fórmula $\text{Zn}_3 [\text{Co(CN)}_6]_2$. En una realización no limitante, el catalizador es un catalizador alcalino. En otra realización no limitante, el catalizador alcalino se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), metóxido de sodio, alcóxidos de sodio, alcóxidos de potasio, hidróxidos y alcóxidos de litio, rubidio, cesio, estroncio, o bario, potasio, carbonato de potasio y carbonato de sodio. En otra realización no limitante más, el catalizador es un hidróxido alcalino. En una realización adicional no limitante, el hidróxido alcalino es hidróxido de potasio.

Aunque el alcance de la presente invención no pretende limitarse a ningún razonamiento teórico, se cree que, cuando el polímero de óxido de polialquileno crudo contiene un catalizador alcalino, el catalizador se elimina del polímero de óxido de polialquileno crudo principalmente por una reacción química superficial con grupos

silanol que es similar a una reacción de intercambio iónico. El catalizador alcalino adicional también se elimina mediante los grupos metálicos funcionalizados con ácido, tales como los grupos de magnesio funcionalizados con ácido.

En otra realización no limitante, después de poner en contacto el polímero de óxido de polialquileno crudo con el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, el polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con un líquido que comprende agua. Aunque el alcance de la presente invención no se limita de este modo, se cree que la adición de agua promueve y acelera la eliminación del catalizador del polímero de óxido de polialquileno crudo, y activa los grupos funcionalizados con ácido en la superficie del silicato funcionalizado con ácido adsorbente, tal como un adsorbente de silicato de magnesio funcionalizado con ácido. En una realización no limitante, el polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con un líquido que comprende agua en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4,0% en peso, basado en el peso del polímero de óxido de polialquileno crudo.

En otra realización no limitativa, el líquido que comprende agua además comprende al menos un alcohol. En otra realización no limitante, el al menos un alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y mezclas de los mismos.

En otra realización no limitante más, después de poner en contacto el polímero de óxido de polialquileno crudo con el silicato funcionalizado con ácido, tal como un silicato de magnesio funcionalizado con ácido, el polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con al menos un alcohol. El al menos un alcohol puede seleccionarse

de los descritos anteriormente. En una realización no limitativa, el polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con el al menos un alcohol en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4,0% en peso, basado en el peso del polímero de óxido de polialquileno crudo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La invención se describirá ahora con respecto a las figuras, en los que:

La Figura 1 es un gráfico que muestra la concentración residual de hidróxido de potasio (KOH) (en ppm) en polioles tratados con silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico, ya sea solo o en combinación con 2% en peso de adición de agua;

La Figura 2 es un gráfico que muestra la capacidad de adsorción de KOH (mg/g) de silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico que se empleó para tratar un catalizador de KOH crudo que contiene poliol, ya sea solo o en combinación con 2% en peso de adición de agua;

La Figura 3 es un gráfico que muestra la constante de distribución (K_d) con respecto a la concentración de ácido sulfúrico en un silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico empleado, ya sea solo o en combinación con 2% en peso de adición de agua, para tratar un poliol crudo que contiene un catalizador de KOH;

La Figura 4 es un gráfico que muestra el efecto de la adición de agua sobre la adsorción de KOH (mg/g) sobre un silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico que tiene 4% en peso de ácido sulfúrico, en el tratamiento de un poliol crudo que contiene un catalizador de KOH;

Las Figuras 5A y 5B son gráficos que muestran isotermas de adsorción de KOH a partir de muestras de un dipropilenglicol (DPG) tratado durante 40 minutos a 95°C con un silicato de magnesio no funcionalizado con ácido (Muestra S0) o un silicato de magnesio funcionalizado con ácido tratado con 5,3% ácido sulfúrico (muestra S9);

La Figura 6 es un gráfico que muestra el efecto de la dosis de adsorbente sobre el contenido residual de potasio en polioles comerciales de alto peso molecular tratados con la Muestra S0 o la Muestra S9; y

La Figura 7 es un gráfico que muestra el efecto de la adición de agua sobre la adsorción de KOH a partir de muestras de DPG tratadas con la Muestra S0 o la Muestra S9.

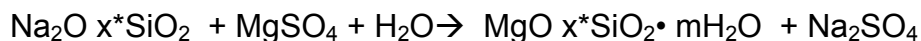
EJEMPLOS

La invención se describirá ahora con respecto a los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que el alcance de la presente invención no pretende limitarse de ese modo.

Ejemplo 1

Producción de silicato de magnesio.

El silicato de magnesio sintético se produjo mediante una reacción de precipitación entre silicato de sodio concentrado, sulfato de magnesio (10% en peso) y agua en un proceso continuo. Los tres reactivos se dosificaron en un reactor grande donde tiene lugar la siguiente reacción de precipitación. En la ecuación de reacción a continuación, $x = 2,5$ y $m = 0,78$.



Se descubrió que cuando un exceso molar de sulfato de magnesio se mantenía entre 5 y 30% de la cantidad estequiométrica, la reacción de precipitación se completaba mucho más rápido y el producto final tenía menos impurezas de sodio. La temperatura de reacción generalmente se mantuvo entre 20° y 60°C, el pH fue de 8,5 y el contenido de sólidos varió de 5 a 20% en peso, dependiendo de la adición de agua. Después de la reacción de precipitación, la suspensión de silicato de magnesio se lavó con agua y se concentró por filtración.

Preparación de muestras de silicato de magnesio con grupos que contienen magnesio activado.

Se usó una suspensión concentrada de silicato de magnesio para la funcionalización ácida de grupos que contienen magnesio. Se preparó una suspensión de silicato de magnesio mediante una reacción de precipitación y tenía una relación molar igual a 2,5 ($MR = \text{SiO}_2/\text{MgO}$). La suspensión se lavó con agua. El pH inicial de la suspensión concentrada fue de 9,9 y la conductancia fue igual a 3,2 mS/cm.

Se añadieron 200 g de suspensión concentrada a un recipiente inoxidable y se calentaron a 45 °C con suficiente agitación. Una solución concentrada de H_2SO_4 (del 1 al 15% en peso basado en el peso de la muestra seca) se añadió directamente a la suspensión y se agitó durante 15 minutos. La suspensión tratada con ácido se secó a 105 °C en un horno durante la noche. Luego, el material seco se molió y se encontró que tenía tamaños de partícula de 53 a 212 μm . Las muestras de silicato de magnesio modificadas con ácido sulfúrico se designaron con la letra S #, donde # es el ejemplo de la muestra. Se preparó una muestra no modificada (S0) de la misma manera, excepto sin adición de ácido. Los contenidos de ácido sulfúrico en las muestras modificadas se

midieron de acuerdo con el método gravimétrico y el método de conductancia (método exprés), calibrados previamente con una cantidad conocida de sulfato en silicato de magnesio.

Los datos sobre el pH de 5% de suspensión de polvo, conductividad y % de LOI (pérdida de ignición) se muestran en la Tabla 1. Un mayor porcentaje de adición de ácido se correlaciona con una mayor conductancia en una suspensión de adsorbente de 1.0% en agua desionizada (DI). Los datos de conductancia demostraron que todo el ácido sulfúrico se funcionalizó en silicato de magnesio y se observó una pérdida mínima después del secado. Un mayor porcentaje de adición de ácido se correlaciona con un pH más bajo del adsorbente. El silicato de magnesio sintético, debido a la presencia de grupos básicos de magnesil, tiene una capacidad de amortiguación para los ácidos y el pH se reduce cuando aumenta la cantidad de dosis de ácido.

Tabla 1. Propiedades químicas de las muestras secadas en horno modificadas con ácido sulfúrico.

Muestra	% de adición de ácido	pH	Conductancia, mS/cm	LOI, %
S0	0	9.7	0.32	13.8
S1	1.1	9.14	0.34	10.7
S2	2.2	8.68	0.53	10.5
S3	3.0	8.51	0.64	10.9
S4	5.0	8.39	0.88	11.0
S5	6.6	8.26	1.33	12.3
S6	9.8	8.15	1.94	13.2
S7	15.6	8.03	2.63	13.0

Las estructuras porosas de las muestras de silicato de magnesio modificado con ácido sulfúrico se analizaron mediante un método estándar de adsorción de nitrógeno a -193 °C utilizando un instrumento ASAP 2020 (Micromeritics, Inc). El área superficial fue

determinada por el método BET (A_{BET}). El volumen total de poros (V_{tot}) se calculó a partir del último punto de isoterma de adsorción a $P/P_0 = 0,99$. El diámetro medio de poro se calculó mediante la fórmula

$$D_{\text{poro}} = 4 V_{\text{tot}} / A_{\text{BET}}.$$

Los parámetros de las estructuras porosas de muestras secadas en horno de silicato de magnesio modificado con ácido sulfúrico se muestran en la Tabla 2. La funcionalización ácida del silicato de magnesio dio como resultado un aumento significativo en el área superficial a dosis bajas de ácido, mientras que a dosis altas de ácido este efecto fue insignificante. El volumen total de poros se redujo gradualmente después del tratamiento con ácido. Todos estos cambios dieron como resultado la formación de nuevos poros pequeños, lo que se refleja en una reducción promedio del diámetro de poro.

Tabla 2. Parámetros de la estructura porosa de muestras secadas en horno modificadas con ácido sulfúrico.

Muestra	Área de superficie BET, m^2/g	Volumen Total de Poros, cc/g	Diámetro Medio de Poro, Å
S0	265	0.506	76
S3	507	0.495	39
S4	453	0.501	44
S5	469	0.457	39
S6	391	0.403	41
S7	300	0.365	49

Ejemplo 2

Prueba de adsorción de KOH

Las capacidades de adsorción de hidróxido de potasio (KOH) de los adsorbentes preparados en el Ejemplo 1 se determinaron en una prueba especial utilizando un poliol

de poliéter (dipropilenglicol - DPG) de bajo peso molecular que contiene 3000 ppm (3,0 mg de KOH/g poliol) de hidróxido de potasio como catalizador. Se ajustó un matraz de 3 bocas con un agitador y un termómetro. Se añadieron 200 gramos de DPG que contenía 3000 ppm de KOH al matraz de 3 bocas. La solución de DPG se calentó a 95 grados Celsius bajo la agitación requerida. Para evitar la degradación oxidativa del poliol, se usó una capa de nitrógeno purgando nitrógeno sobre el tratamiento con poliol. La solución de poliol se calentó a 95 grados Celsius y luego se añadieron 2 gramos de adsorbente (% dosis igual al 1% en peso). La mezcla de adsorbente/poliol se calentó y se agitó durante 40 minutos y luego se filtró inmediatamente bajo 25 pulgadas de vacío en un embudo Buchner de 5 centímetros de diámetro usando un papel de filtro Whatman # 1. El filtrado se analizó para determinar el KOH residual mediante valoración con HCl 0,02N y/o mediante el método de absorción atómica (AA).

La concentración residual de KOH (C_{res}) se calculó a partir de los datos de titulación mediante la fórmula:

$$C_{res} \text{ (mg/ g poliol)} = V_{tit.} \times N \text{ HCl} \times 56.1 / P. \text{ filtrado},$$

Donde $V_{tit.}$ es el volumen del titulante usado (ml de HCl), N es la normalidad del titulante (0,02N) y $P. \text{ filtrado}$: es el peso de la muestra de poliol filtrada (g).

La capacidad de adsorción o adsorción de KOH del adsorbente se calculó a partir de:

$$\text{Capacidad de adsorción (mg KOH/g ads)} = 200 \times (C_{in} - C_{res}) / P_{ads},$$

Donde C_{in} y C_{res} son las concentraciones iniciales y residuales de KOH en poliol, P_{ads} es el peso del adsorbente, g.

El % de dosis del adsorbente es igual a

$$\%Dosis = P_{ads} / P_{polyol} \times 100.$$

La constante de distribución (KD) se calculó mediante:

$$K_D = \text{Capacidad de adsorción} / C_{res}$$

La adsorción de KOH es el parámetro de la capacidad de adsorción del adsorbente KOH, cuanto mayor sea la adsorción, mejor será el adsorbente, lo que significa que se requiere menos adsorbente para lograr la misma concentración residual de KOH. La Constante Distribución muestra la relación de KOH presente en la fase adsorbente a KOH presente en la fase de poliol, cuanto mayor sea el KD, más efectivo será el adsorbente.

En una solicitud modificada del cliente, se añadieron 4 gramos de agua desionizada (DI) (dosis de agua = 2%) al poliol antes de la dosificación del adsorbente. Luego se continuó el tratamiento de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Los datos para la concentración residual de KOH, la adsorción de KOH y la Constante de Distribución para experimentos de poliol de bajo peso molecular realizados en una prueba en seco (sin adición de agua) y en la prueba modificada con 2% de adición de agua se muestran en la Tabla 3 y las Figuras 1 a 3.

Tabla 3. Parámetros de adsorción de KOH para muestras modificadas con ácido sulfúrico. KOH inicial = 3000 + 50 ppm

Muestra	Prueba en seco (Sin adición de agua)			2% de adición de agua		
	KOH Residual, ppm	Adsorción KOH, mg/g	Constante de Distribución, Kd	KOH Residual, ppm	Adsorción KOH, mg/g	Constante de Distribución, Kd
S0	1169	189	162	907	210	232
S1	1188	193	162	819	224	274
S2	1193	193	162	813	225	277

S3	1007	205	204	582	247	424
S4	1030	202	196	491	256	522
S5	1180	177	150	550	242	440
S6	940	202	215	360	261	725
S7	1080	188	174	340	263	774

Las concentraciones residuales de KOH en la prueba en seco fueron mucho más altas que en la prueba con 2% de adición de agua. De las Figuras 1 a 3 se ve claramente que el rendimiento de los adsorbentes de silicato de magnesio funcionalizados con ácido sulfúrico hasta 15% en peso es significativamente mejor que en el adsorbente no modificado. Al usar un adsorbente funcionalizado con ácido es posible lograr una concentración residual de KOH mucho menor que en un adsorbente no modificado, especialmente cuando se usa una adición de agua del 2%. Para el adsorbente S4 con 5% de H_2SO_4 , la concentración residual de KOH es dos veces menor que para el adsorbente S0 no modificado, mientras que para S6 con 10% de H_2SO_4 , la concentración residual de KOH es tres veces menor en la prueba con 2% de adición de agua.

La adsorción de KOH aumenta para los adsorbentes de silicato de magnesio funcionalizados con ácido sulfúrico hasta un 15% en peso, Fig.2. La adsorción de KOH es de hasta 250-260 mg/g cuando el contenido de ácido sulfúrico aumenta hasta un 15% en peso. También se encontró que a una dosis de agua superior al 4%, la adsorción de KOH alcanzó un máximo, ver Fig.4.

Ejemplo 3

Prueba en planta

Se produjo silicato de magnesio sintético mediante una reacción de precipitación entre silicato de sodio concentrado, 10% en peso de sulfato de magnesio y agua en un proceso continuo. Los tres reactivos se dosificaron en un reactor grande donde tuvo lugar

la reacción de precipitación. La temperatura de reacción se mantuvo a 45°C y el pH fue de 8,5. La suspensión se lavó con agua para tener una conductancia de 3,5 mS/cm y se concentró. La suspensión concentrada se transfirió luego al siguiente reactor, donde se añadió ácido sulfúrico concentrado, y la mezcla de reacción se agitó intensamente para evitar la formación de zonas muertas. Esta suspensión se envió a una máquina de secado por atomización donde se secó.

Las propiedades químicas de las muestras de silicato de magnesio secadas por pulverización (S8) y (S9), modificadas respectivamente con 3,8% y 5,3% de ácido sulfúrico (prueba en planta) se muestran en la Tabla 4 en comparación con la muestra estándar no modificada (S0). El tamaño medio de partícula (VM) medido por el método de difracción láser para la muestra de planta fue de alrededor de 93 micras. Los datos de porosidad para la muestra de prueba de la planta se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4. Propiedades químicas del silicato de magnesio secado por pulverización modificado con ácido sulfúrico (prueba en planta)

Muestra	% Adición de ácido	pH	Conductancia, mS/cm	LOI, %	Densidad a Granel, g/cc
S0	0	9.7	0.32	13.8	0.43
S8 (prueba en planta)	3.8	8.75	0.76	12.9	0.41
S9 (prueba en planta)	5.3	8.70	1.0	13.0	0.42

Tabla 5. Parámetros de la estructura porosa de las muestras de silicato de magnesio secadas por pulverización modificadas con ácido sulfúrico.

Muestra	Área Superficial BET, m²/g	Volumen total de poro, cc/g	Diámetro medio de poro, Å
S0	265	0.506	76
S8 (prueba en planta)	389	0.528	54

S9 (prueba en planta)	343	0.490	57
-----------------------	-----	-------	----

Las muestras de planta se analizaron para determinar la adsorción de KOH de acuerdo con el Ejemplo 2. Para comparación, se analizaron dos muestras de silicato de magnesio comercialmente disponibles que no estaban funcionalizadas con ácido y se usan en la industria del poliol para la eliminación de potasio en las mismas condiciones. Estas muestras se designaron como muestras A y B. También se incluyen datos para la muestra no modificada (S0). Los datos se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6. Parámetros de adsorción de KOH para muestras de plantas modificadas con ácido sulfúrico. KOH inicial = 3000 ± 50 ppm

Muestra	Prueba en seco (Sin adición de agua)			2% de adición de agua		
	KOH Residual, ppm	Adsorción de KOH, mg/g	Constante de distribución, Kd	KOH Residual, ppm	Adsorción de KOH, mg/g	Constante de distribución, Kd
S0	1169	189	162	907	210	232
S8	749	213	284	505	238	471
S9	710	230	324	420	258	614
A	800	215	269	680	227	334
B	970	198	204	790	216	273

Las muestras de planta, de silicato de magnesio funcionalizado con ácido con 3,8% y 5,3% de ácido sulfúrico se desempeñaron mejor que la muestra no modificada y los dos productos comerciales A y B en la prueba en seco, así como en la prueba con 2% de adición de agua.

Ejemplo 4

Preparación de adsorbentes de silicato de magnesio modificados con ácido fosfórico.

Se usó una suspensión concentrada de silicato de magnesio con un contenido sólido del 25% para la modificación del ácido fosfórico. El silicato de magnesio en suspensión se preparó mediante una reacción de precipitación y tenía una relación molar igual a 2,5 ($MR = SiO_2/MgO$). La suspensión se lavó con agua. El pH inicial de la suspensión concentrada fue de 9,9 y la conductancia fue de 3,2 mS/cm.

Se introdujeron 200 g de suspensión concentrada en un recipiente inoxidable y se calentaron a 45 °C con suficiente agitación. Luego se añadió H_3PO_4 al 85% (del 1 al 5% en peso basado en el peso de la muestra seca) directamente a la suspensión y se agitó durante 15 minutos. La suspensión tratada con ácido se secó a 105 °C en un horno durante la noche. Luego, el material seco se molió y se encontró que tenía un tamaño de partícula de 53 a 212 μm . Las muestras de silicato de magnesio modificadas con ácido fosfórico se designaron con la letra P #, donde # es el ejemplo de la muestra. La muestra no modificada (P0) se preparó de la misma manera solo sin ninguna adición de ácido. Los datos sobre el pH de la suspensión de polvo al 5% y la conductividad se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades químicas de muestras secadas en horno modificadas con ácido fosfórico

Muestra	% Adición de ácido	pH	Conductancia, mS/cm	LOI, %
P0	0	9.7	0.32	13.8
P1	1.4	9.52	0.28	11.3
P2	2.1	9.45	0.29	10.9
P3	2.5	9.47	0.33	11.5
P4	3.0	9.39	0.34	11.8
P5	5.1	9.27	0.35	11.7

Los datos con respecto al área superficial BET, el volumen total de poros y el diámetro promedio de poros se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8. Parámetros de la estructura porosa de muestras secadas en horno modificadas con ácido fosfórico.

Muestra	Área Superficial BET, m ² /g	Volumen total de poro, cc/g	Diámetro medio de poro, Å
P0	265	0.506	76
P2	480	0.50	39
P4	469	0.47	40
P5	479	0.494	41

Los datos sobre la concentración residual de KOH, la adsorción de KOH y la constante de distribución para experimentos de poliol de bajo peso molecular realizados en una prueba en seco (sin adición de agua) y en una prueba modificada con 2% de adición de agua se muestran en la Tabla 9

Tabla 9. Parámetros de adsorción de KOH para muestras modificadas con ácido fosfórico. KOH inicial = 3000 ± 50 ppm

Muestra	Prueba en seco (Sin adición de agua)			2% de adición de agua		
	KOH Residual, ppm	Adsorción de KOH, mg/g	Constante de distribución, Kd	KOH Residual, ppm	Adsorción de KOH, mg/g	Constante de distribución, Kd
P0	1130	192	170	907	210	232
P1	1320	180	136	819	224	274
P2	1370	175	128	761	230	302
P3	1407	171	122	773	231	299
P4	1144	191	167	616	244	395
P5	1060	199	188	723	233	322

La funcionalización del ácido fosfórico del silicato de magnesio sintético mejora significativamente la adsorción de KOH y logra una menor concentración residual de KOH después del tratamiento de polioles de bajo peso molecular. Los datos de adsorción atómica confirmaron que no se observó reacción de neutralización con ácido fosfórico y KOH en el volumen de poliol y, en consecuencia, no se observó cristalización de

monofosfato de potasio en el volumen del reactor. El silicato de magnesio modificado con ácido se separó fácilmente del poliol por filtración.

Ejemplo 5

Prueba de eficiencia de eliminación de KOH

Esta prueba de eficiencia de eliminación de KOH se realizó en un aparato como se describe en el Ejemplo 2. La muestra de silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico S8, que contenía 3,8% en peso de ácido sulfúrico como se describe en el Ejemplo 3, se usó en esta prueba. En este ensayo también se usó un polipropilenglicol crudo comercial, que tenía un peso molecular de 3.000 y un índice de hidroxilo de 56, que contenía 2.300 ppm de catalizador de KOH. Se calentaron 200 gramos del poliol a 120 °C bajo agitación. Para evitar la degradación oxidativa del poliol, se usó una capa de nitrógeno purgando nitrógeno sobre el poliol durante el tratamiento. Después de calentar el poliol, se añadieron 1,5 gramos (0,75% en peso) de la muestra S8 al poliol, seguido de la adición de 4 gramos (2% en peso) de agua desionizada. La mezcla de poliol, muestra S8 y agua se calentó y agitó durante 120 minutos, y luego se filtró inmediatamente bajo 25 pulgadas de vacío en un embudo Buchner de 5 cm de diámetro usando un papel de filtro Whatman # 1. El filtrado se analizó para determinar el KOH residual usando el método de absorción atómica (AA).

El experimento anterior se repitió usando 1% en peso y 1,5% en peso de adsorbente de muestra S8. Los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación.

Tabla 10. Resultados de la prueba de eficiencia de eliminación de KOH en la muestra de silicato de magnesio funcionalizado con ácido S8. KOH inicial = 2300 ppm.

Dosis de adsorbente, %	KOH residual, ppm	Adsorción de KOH, mg/g
0.75	84	309
1.0	6	240
1.5	<0.1	160

Ejemplo 6

En este ejemplo, se presentan más datos comparativos con respecto a la Muestra S0 y la Muestra S9.

Prueba de adsorción

Las capacidades de adsorción de hidróxido de potasio (KOH) de los adsorbentes de silicato de magnesio se determinaron como se describe en el Ejemplo 2.

Isoterma de adsorción

Una de las mejores formas de determinar la viabilidad de usar un adsorbente para una aplicación particular es determinar la isoterma de adsorción para el sistema. En el caso de la adsorción de KOH a partir de polioles, una isoterma es un gráfico de la cantidad de KOH adsorbido por unidad de peso adsorbente frente a la concentración de KOH que queda en el poliol (el residual). Para recopilar datos para una isoterma de adsorción de KOH, se realizó un conjunto de experimentos de acuerdo con la descripción anterior. La prueba de adsorción utilizó DPG como el modelo de poliol y se usaron muestras adsorbentes con diferentes pesos (generalmente 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 y 5,0 gramos). El tiempo de tratamiento fue de 40 minutos a 95 °C.

Los polioles crudos comerciales se trataron usando el mismo procedimiento. El tipo de adsorbente, el porcentaje de dosis de adsorbente, la temperatura del tratamiento y el tiempo variaron según el objetivo del experimento. Las concentraciones de potasio iniciales y residuales en poliol se midieron mediante un método de valoración usando

una solución de alcohol iso-propílico / agua DI y mediante una absorción atómica, o un método AA usando AAnalyst 200 (PerkinElmer). Para el análisis AA, las muestras de poliol se diluyeron con alcohol isopropílico (IPA). Los valores de pH de los polioles se determinaron como el pH de un 5% en peso de solución de poliol en solución 65/30 IPA/agua. Los valores del contenido de agua en los polioles se analizaron mediante un método de Karl Fisher (KF) utilizando el titulante DL31 (Mettler Toledo).

Selección de adsorbente a altas y bajas concentraciones de catalizador

La isoterma de la adsorción es la característica fundamental de los sistemas de adsorbentes y soluciones, y representa el equilibrio termodinámico entre el adsorbente (silicato de magnesio) y el adsorbato (KOH) en solvente (poliol). Las isothermas presentadas son un gráfico de adsorción en mg de KOH adsorbido por gramo de adsorbente representado en el eje Y en función de la concentración residual de KOH en el DPG en el eje X. Las isothermas de la adsorción de KOH de DPG en la muestra no modificada S0 y la muestra S9, modificada con ácido sulfúrico al 5,3%, muestran (Figura 5A) que la adsorción de KOH aumenta al aumentar la concentración de forma asintótica hacia la saturación. A concentraciones más bajas de catalizador, se hace más difícil eliminar el catalizador.

La adsorción de KOH en la muestra funcionalizada con ácido S9 es mayor que la adsorción en la muestra sin modificar S0 en todo el rango de concentraciones de KOH. Por ejemplo, la adsorción a una concentración de equilibrio de C_1 (~1.5 mg KOH/ g poliol) para la muestra adsorbente S9 (A2) es mayor que la adsorción (A1) para la muestra S0, que es líder en la industria. Por lo tanto, la Muestra S9 es un adsorbente más preferido desde el punto de capacidad de adsorción. Las presentaciones de isothermas en una

escala de concentración logarítmica (Figura 5B), permiten una visión más detallada a concentraciones más bajas. Estos son los mismos ejes que antes con adsorción en el eje Y y concentración en el eje X, pero con una escala logarítmica, se ve claramente la porción de menor concentración de la curva. Con la misma adsorción de KOH (aproximadamente 120 mg / g), la concentración residual de KOH lograda con la Muestra S9 (funcionalizada con ácido con ácido sulfúrico al 5,3%) es mucho más baja, $C_2 \ll C_1$, que en la Muestra S0, que es altamente beneficiosa para la purificación del poliol.

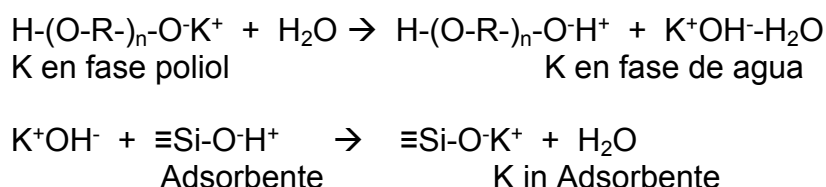
El bajo contenido residual de potasio en un poliol se puede lograr con adsorbentes de silicato de magnesio a través de la optimización de los parámetros de procesamiento. El tipo de adsorbente y la dosis de adsorbente son dos de los factores más importantes que influyen en el contenido residual de potasio para polioles específicos. Los resultados de la purificación de un poliol crudo comercial (MW = 3000 y número de hidroxilo, OH # = 56) que inicialmente contiene 1700 ppm de potasio se presentan en la Figura 6. El poliol se trató con diferentes dosis de la muestra de adsorbente estándar sin modificar S0 y la muestra funcionalizada con ácido sulfúrico S9 a 120 °C durante 2 horas en condiciones de laboratorio. El requisito de potasio de 5 ppm se puede lograr con una dosis del 1% para el producto de superficie modificada Muestra S9, mientras que se necesita una dosis del 1,5% para el producto estándar sin modificar Muestra S0.

Adición de Agua

Se sabe que la adición de agua a la suspensión de adsorbente de poliol antes del calentamiento y la filtración promueve y acelera la eliminación del catalizador de los polioles de poliéter crudo. (Patentes de Estados Unidos Nos. 4,029,879; 4,482,750; y 5,105,019). Los catalizadores de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de potasio, se

unen a la molécula de poliol después de completar la reacción de polimerización. La purificación de polioles con pesos moleculares más altos requiere dosis más altas de adsorbente y tiempos de tratamiento largos debido a la difusión lenta de polioles crudos de alto peso molecular a los sitios activos adsorbentes. (De Lucas, et al., Chem. Eng. J., Vol. 66, pág. 137 (1997)).

La adición de agua mejora la transferencia de potasio desde la fase de poliol a la fase de agua. Luego el potasio es adsorbido fácilmente por el silicato de magnesio de la fase acuosa:



El agua también activa sitios en la superficie del adsorbente en el proceso de purificación de poliol. Una dosis de agua de 0,5% y mayor en algunos polioles puede aumentar significativamente el rendimiento del silicato de magnesio. El dipropilenglicol que contenía 3000 ppm de KOH se trató con una dosis del 1% de la muestra S0 no modificada y los adsorbentes de la muestra S9 modificada a diferentes porcentajes de adición de agua (dosis de agua) a 95 °C en condiciones de laboratorio. Los resultados recogidos en la Figura 7 demuestran que se puede lograr un aumento significativo en la adsorción de KOH a una dosis de agua del 2% en peso para ambos adsorbentes. El efecto de adición de agua fue más pronunciado para la Muestra S9, donde se logró aproximadamente una mejora del 25% para la Muestra S9, mientras que solo se alcanzó una mejora del 10% para la Muestra S0. La dosis de agua está limitada por la capacidad

del proceso para eliminar el exceso de agua del poliol y la especificación de agua del producto final.

Ejemplo 7

Doce muestras de silicato de magnesio funcionalizadas con ácido, designadas de S10 a S21, a las que se añadió ácido sulfúrico en cantidades de 7,8% en peso a 62% en peso, se prepararon de acuerdo con el Ejemplo 1. Los datos sobre la cantidad de % de adición de ácido, pH de 5% de suspensión en polvo y conductividad se muestran en la Tabla 11 a continuación.

Tabla 11. Propiedades químicas de las muestras S10 a S21.

Muestra	% Adición de ácido	pH	Conductancia, mS/cm
S10	13	8.09	2.27
S11	7.8	8.28	1.21
S12	15	8.36	2.0
S13	20	8.29	2.43
S14	27	8.17	2.9
S15	30	8.15	3.03
S16	33	8.15	2.99
S17	40	7.98	3.06
S18	42	7.86	3.53
S19	45	2.78	3.3
S20	50	2.07	4.94
S21	62	1.75	6.54

Los resultados anteriores muestran que la adición de ácido en cantidades de 45% en peso o más resulta en una caída significativa en el pH. Esto se debe a que el ácido presente en las Muestras S19 a S21 está en exceso por encima de la cantidad estequiométrica. Esto da como resultado la conversión de una porción del silicato de magnesio en gel de sílice (SiO_2) y sulfato de magnesio (Mg SO_4).

Los datos de conductividad mostrados en este ejemplo, así como en el Ejemplo 1, muestran que la conductividad depende linealmente del porcentaje de adición de ácido

en cantidades de hasta 15% en peso. En cantidades de 20% en peso a 40% en peso, la dependencia de la conductividad del porcentaje de adición de ácido que se muestra es una tendencia hacia la saturación, y luego la conductividad aumenta bruscamente con la adición de ácido por encima de 45% en peso.

Las muestras S10 a S21 se analizaron para determinar el área superficial y el volumen de poro como se describe en el Ejemplo 1. Como se muestra en la Tabla 2 del Ejemplo 1, el área superficial BET de las Muestras S3, S4 y S5, tratadas con baja adición de ácido (es decir, por debajo de 7 %) se incrementó en comparación con la Muestra S0 no modificada. A porcentajes más altos de adición de ácido, hasta 40% en peso, hubo una disminución significativa en el área superficial BET y el volumen total de poro del adsorbente. La muestra S17 tenía un área superficial de $30\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poro de $0,14\text{ cc/g}$, mientras que la muestra S4 tenía un área superficial BET de $453\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poro de $0,501\text{ cc/g}$.

Las áreas superficiales y las porosidades de los adsorbentes se incrementan nuevamente a porcentajes de adición de ácido de 45% en peso más. Esto puede corresponder a la pérdida de estabilidad química del silicato de magnesio y la formación de gel de sílice.

Ejemplo 8

La capacidad de adsorción de KOH de las Muestras S10 a S21 se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que después de calentar y agitar la mezcla de adsorbente/poliol, la mezcla se filtró inmediatamente a 30 psi de presión de nitrógeno usando un filtro Gelman con Papel de filtro Whatman # 1. Además, se añadió agua desionizada al 2% al poliol después de la dosificación del adsorbente,

también como se describe en el Ejemplo 2. Los resultados de adsorción de KOH se muestran en la Tabla 12 a continuación.

Tabla 12. Adsorción de KOH para las muestras S10 a S21.

Muestra	% Adición de ácido	Adsorción de KOH, mg/g
S10	13	260
S11	7.8	258
S12	15	262
S13	20	249
S14	27	253
S15	30	251
S16	33	247
S17	40	241
S18	42	225
S19	45	227
S20	50	241
S21	62	259

Como se muestra en la Tabla 3 en el Ejemplo 2 y en la Tabla 12, la adsorción de KOH se incrementa de 210 mg/g para la Muestra S0 no tratada a 263 mg/g para la Muestra S7, tratada con 15,6% en peso de adición de ácido. La mayor adsorción de KOH se observa para muestras con una adición de ácido de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 15% en peso. A porcentajes más altos de adición de ácido, la adsorción de KOH disminuye gradualmente y alcanza un mínimo a 42 % en peso de adición de ácido (Muestra S18). Después de este punto, la adsorción de KOH se incrementa nuevamente hasta 62 % en peso de adición de ácido (Muestra S21), pero esta muestra no se filtró bien y el tiempo de filtración (Datos no mostrados) aumentó 10

Las divulgaciones de todas las patentes y publicaciones, incluidas las solicitudes de patentes publicadas, se incorporan en este documento por referencia en la misma medida que si cada patente y publicación se incorporara individualmente por referencia.

Sin embargo, debe entenderse que el alcance de la presente invención no debe limitarse a las realizaciones específicas descritas anteriormente. La invención puede llevarse a la práctica de forma distinta a la descrita particularmente y aún estar dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES:

1. Un método para purificar un polímero de óxido de polialquileno crudo, dicho polímero de óxido de polialquileno crudo que contiene un catalizador, comprendiendo dicho método:

poner en contacto dicho polímero de óxido de polialquileno crudo con una composición que comprende un adsorbente de silicato funcionalizado con ácido que contiene al menos un ácido, en donde dicho polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con dicha composición en una cantidad efectiva para eliminar dicho catalizador de dicho polímero de óxido de polialquileno crudo.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho silicato funcionalizado con ácido es un silicato metálico funcionalizado con ácido.

3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho silicato metálico funcionalizado con ácido es un silicato de magnesio funcionalizado con ácido.

4. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido es funcionalizado con ácido poniendo en contacto silicato de magnesio con al menos un ácido.

5. El método de la reivindicación 4, en el que dicho al menos un ácido es al menos un ácido poliprótico.

6. El método de la reivindicación 5, en el que dicho al menos un ácido poliprótico se selecciona del grupo que consiste en H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2PO_2 , H_3PO_3 , H_2CO_3 y mezclas de los mismos.

7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho al menos un ácido poliprótico es ácido sulfúrico.

8. El método de la reivindicación 6, en el que dicho al menos un ácido poliprótico es ácido fosfórico.

9. El método de la reivindicación 3, en el que dicho al menos un ácido está presente en dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido en una cantidad de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 40 % en peso.

10. El método de la reivindicación 9, en el que dicho al menos un ácido está presente en dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido en una cantidad de aproximadamente el 0,2% en peso a aproximadamente el 25% en peso.

11. El método de la reivindicación 10, en el que dicho al menos un ácido está presente en dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 15% en peso.

12. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 1:1,0 a aproximadamente 1:4,0.

13. El método de la reivindicación 12, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 1:1,4 a aproximadamente 1:4,0.

14. El método de la reivindicación 13, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 1:2,5 a aproximadamente 1:3,6.

15. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 10,8.

16. El método de la reivindicación 15, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 10,5.

17. El método de la reivindicación 7, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,5.

18. El método de la reivindicación 17, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 9,7, y una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 2,8.

19. El método de la reivindicación 17, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene un pH en una suspensión al 5% de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,5, y una relación molar de MgO a SiO₂ de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 3,6.

20. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una conductancia en una suspensión al 1,0% de aproximadamente 0,2 mS/cm a aproximadamente 5,0 mS/cm.

21. El método de la reivindicación 7, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido sulfúrico tiene una conductancia en una suspensión de 1,0% de aproximadamente 0,2 mS/cm a aproximadamente 2,6 mS/cm.

22. El método de la reivindicación 8, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido fosfórico tiene una conductancia en una suspensión al 1,0% de aproximadamente 0,2 mS/cm a aproximadamente 1,5 mS/cm.

23. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una pérdida por ignición de aproximadamente 10,0% a aproximadamente 15,0%.

24. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un área superficial de al menos 30 metros cuadrados por gramo.

25. El método de la reivindicación 24, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un área superficial de al menos 50 metros cuadrados por gramo.

26. El método de la reivindicación 25, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un área superficial de aproximadamente 50 metros cuadrados por gramo a aproximadamente 700 metros cuadrados por gramo.

27. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un volumen de poro total de al menos 0,1 ml por gramo.

28. El método de la reivindicación 27, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un volumen de poro total de aproximadamente 0,1 ml por gramo a aproximadamente 1,2 ml por gramo.

29. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 1.000 micrómetros.

30. El método de la reivindicación 29, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros.

31. El método de la reivindicación 30, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 250 micrómetros.

32. El método de la reivindicación 31, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 175 micrómetros.

33. El método de la reivindicación 32, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 125 micrómetros.

34. El método de la reivindicación 33 en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.

35. El método de la reivindicación 3, en el que dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido tiene una densidad aparente de aproximadamente 0,2 g/cc a aproximadamente 0,8 g/cc.

36. El método de la reivindicación 3, en el que dicho polímero de óxido de polialquileo crudo se pone en contacto con dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, basado en el peso de dicho polímero de óxido de polialquileo crudo.

37. El método de la reivindicación 36, en el que dicho polímero de óxido de polialquileo crudo se pone en contacto con dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 3,0% en peso, basado en el peso de dicho polímero de óxido de polialquileo crudo.

38. El método de la reivindicación 3, en el que dicho catalizador es un catalizador alcalino.

39. El método de la reivindicación 38, en el que dicho catalizador alcalino es hidróxido de potasio.

40. El método de la reivindicación 3, y que comprende además:

poner en contacto dicho polímero de óxido de polialquileno crudo con un líquido que comprende agua después de poner en contacto dicho polímero de óxido de polialquileno crudo con dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido.

41. El método de la reivindicación 40, en el que dicho polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con dicho líquido que comprende agua en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4,0% en peso, basado en el peso de dicho polímero de óxido de polialquileno crudo.

42. El método de la reivindicación 40, en el que dicho líquido que comprende agua además comprende al menos un alcohol.

43. El método de la reivindicación 42, en el que dicho al menos un alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y mezclas de los mismos.

44. El método de la reivindicación 3, y que comprende además:

poner en contacto dicho polímero de óxido de polialquileno crudo con al menos un alcohol después de poner en contacto dicho polímero de óxido de polialquileno crudo con dicho silicato de magnesio funcionalizado con ácido.

45. El método de la reivindicación 44, en el que dicho al menos un alcohol se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol y mezclas de los mismos.

46. El método de la reivindicación 44, en el que dicho polímero de óxido de polialquileno crudo se pone en contacto con dicho al menos un alcohol en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 4,0% en peso, basado en el peso de dicho polímero de óxido de polialquileno crudo.

47. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de óxido de polialquileno crudo es un poliéter monol.

48. El método de la reivindicación 1, en el que dicho polímero de óxido de polialquileno crudo es un poliéter poliol.

49. El método de la reivindicación 2, en el que dicho silicato metálico funcionalizado con ácido es silicato cálcico funcionalizado con ácido.

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Un método para purificar un polímero de óxido de polialquileno crudo que contiene un catalizador, como el hidróxido de potasio. El método comprende poner en contacto el polímero de óxido de polialquileno crudo con una composición que comprende un silicato funcionalizado con ácido, tal como un adsorbente de silicato de magnesio funcionalizado con ácido que contiene al menos un ácido en una cantidad eficaz para eliminar el catalizador del polímero de óxido de polialquileno. Tal método proporciona una eliminación mejorada del catalizador del polímero de óxido de polialquileno.