

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 123**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/30** (2006.01)

**C07C 41/36** (2006.01)

**B01J 39/20** (2006.01)

**C07C 43/11** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2016 E 16163614 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3228649**

54 Título: **Tratamiento de productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.03.2021**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUBERT, FRANK;  
KNOTT, WILFRIED;  
VILLA, ANDREA;  
ZELLMER, VOLKER y  
WIENHÖFER, GERRIT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 814 123 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Tratamiento de productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina

5 La presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento de productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina utilizando intercambiadores iónicos de ácido sulfónico. Los catalizadores alcalinos tales como hidróxidos alcalinos y alcoholatos alcalinos se utilizan ampliamente en reacciones de alcoxilación. A este respecto, en condiciones muy básicas, se añaden habitualmente óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno y óxido de propileno, a compuestos de partida con funcionalidades hidroxilo o carboxilo, tales como alcoholes, fenoles o ácidos carboxílicos.

10 Los productos de alcoxilación obtenidos, a menudo denominados poliéteres, polieteroles o polieterpolioles, contienen en su estado bruto los restos del catalizador alcalino y, en la mayor parte de los casos, en una etapa posterior del proceso antes de la aplicación, deben procesarse, es decir, neutralizarse, liberarse de restos alcalinos y salinos y filtrarse.

15 La neutralización a menudo se realiza mediante la adición de ácido fosfórico o ácido sulfúrico acuosos. Los restos del catalizador se convierten, a este respecto, en primer lugar en fosfatos alcalinos, hidrogenofosfatos alcalinos, sulfatos alcalinos o hidrogenosulfatos alcalinos, se precipitan después de eliminar por destilación el agua y, a continuación, se eliminan por filtración. La eliminación de sales alcalinas es a menudo una etapa larga y relevante para la calidad. Generalmente, la eliminación de la sal no se puede realizar cuantitativamente, ya que una parte permanece disuelta en el poliéter, otra parte está presente de forma tan finamente cristalina que no se puede eliminar por completo del producto final con medios técnicos razonables, incluso con la ayuda de auxiliares de la filtración. Después de la neutralización, permanecen en el reactor de producción restos salinos adheridos al poliéter, que deben disolverse o lixiviarse en operación por lotes antes de comenzar la siguiente producción. De esta forma, se generan aguas residuales contaminadas con restos orgánicos y salinos. Como producto de desecho, se obtiene una torta de filtro húmeda que contiene poliéter, que debe eliminarse y conduce a una pérdida de rendimiento.

20

25

La neutralización de los alcoxilatos alcalinos con ácidos carboxílicos tales como ácido acético o ácido láctico, dependiendo de la estructura química del poliéter, a menudo conduce a la formación de carboxilatos alcalinos solubles que no se pueden eliminar por precipitación y filtración. Por una parte, esto elimina algunas de las etapas y las desventajas de procesamiento mencionadas anteriormente, y por otra parte, los carboxilatos alcalinos disueltos en el producto final representan subproductos no deseados para muchas aplicaciones. Las fracciones de carboxilato tienen un efecto de interferencia sobre las reacciones posteriores de los poliéteres neutralizados. En reacciones de hidrosililación catalizadas por platino de hidrogenosiloxanos con poliéteres terminalmente insaturados tales como alilpoliéteres, a menudo representan venenos catalíticos que inhiben el catalizador de Pt. Aunque los carboxilatos alcalinos se disuelven en el poliéter, precipitan en el procesamiento químico posterior, por ejemplo después de la modificación del poliéter con unidades estructurales hidrófobas tales como siloxanos o restos hidrocarburo del producto de reacción resultante y causan una turbidez inaceptable. La alta viscosidad de los productos derivados a menudo imposibilita la posterior filtración de los restos salinos problemáticos, de modo que las sales deben eliminarse directamente de los productos de alcoxilación y antes del procesamiento posterior.

30

35

40

Los poliéteres son compuestos muy versátiles. Una clase importante de productos derivados la representan copolímeros de poliéter-siloxano, también denominados polietersiloxanos, polietersiliconas o siliconapoliéteres. La amplitud de su aplicación se basa en la posibilidad de ajustar específicamente varios principios activos a través de una combinación adecuada de estructura de siloxano y de poliéter. De particular importancia son, a este respecto, poliéteres que se derivan de alcohol alílico y que se hacen reaccionar en presencia de catalizadores de Pt con siloxanos con funcionalidades Si-H para dar polietersiloxanos acoplados a SiC. Durante la producción catalizada de forma alcalina de alilpoliéteres, una parte de los grupos alilo se isomeriza inevitablemente para dar grupos propenilo termodinámicamente más estables. La reacción de hidrosililación requiere dobles enlaces terminales para la reacción de acoplamiento de Si-C, de modo que los prepenilpoliéteres resultantes representan subproductos no reactivos en el sentido de la síntesis de polietersiloxano. Teniendo esto en cuenta, se utiliza un exceso considerable del componente de poliéter en la hidrosililación para asegurar una conversión cuantitativa de Si-H.

45

50

Tal como se muestra en el documento DE 10024313 A1, la presencia de propenilpoliéteres es la causa de otras diversas propiedades no deseadas. Con la influencia de la humedad (del aire) y favorecida por trazas de ácido, los propenilpoliéteres experimentan hidrólisis. El propionaldehído se libera con el transcurso del tiempo y emite parcialmente gas. En reacciones secundarias se generan a partir de propionaldehído oligómeros cíclicos (aldoxanos, trioxanos) y acetales, que presentan una tendencia a escindirse y, por lo tanto, a liberar aldehído nuevamente. Especialmente los productos que se utilizan en el sector del cuidado personal y en interiores requieren una neutralidad con respecto al olor y, por lo tanto, a menudo un tratamiento posterior. Los acetales a menudo se forman ya durante la producción de poliéteres mediante reacción de aldehído con el poliéter con funcionalidad OH. Los acetales aumentan la viscosidad por medio de la acumulación de masa molar y alteran las propiedades deseadas de los productos finales.

55

60

La técnica anterior describe distintos procedimientos para evitar o eliminar los problemas presentes en los sistemas basados en alilpoliéter:

5 El documento EP 0118824 A1 describe polietersiloxanos como aceites para fines cosméticos con un contenido total de compuestos que portan grupos carbonilo (aldehídos y cetonas)  $\leq 100$  ppm, que se obtienen por hidrosililación en presencia de antioxidantes y, dado el caso, un tampón.

10 El documento JPH 07304627 A divulga un proceso para el tratamiento de polietersiloxanos basados en alilpoliéteres con ácido clorhídrico acuoso a 60 °C dentro de un periodo de 24 horas. También se describe la hidrólisis inducida por ácido de fracciones de propenilpoliéter con eliminación de propionaldehído en J. Soc. Cosmet Japan (1993), 27 (3), 297-303. El documento EP 0398684 A2 describe la preparación de siliconapoliéteres con un olor reducido mediante tratamiento con ácido clorhídrico diluido durante algunas horas con calor con una destilación al vacío posterior, obteniéndose un copolímero casi inodoro.

15 La adición de ácido fítico también conduce según las formas de realización del documento US 4.515.979 a una reducción de olores no deseados en polietersiloxanos basados en alilpoliéteres. Es desventajoso que el ácido fítico permanezca en el producto final y se impida su uso en sectores sensibles tales como barnices y productos de cuidado personal. Procesos tales como la hidrogenación a presión catalítica son complejos y caros y, por lo tanto, solo son viables para campos de aplicación pequeños y de alto precio.

20 Tal como se expone en el documento EP 1531331 A2, los polietersiloxanos tratados con ácido según los procesos conocidos no son adecuados para su uso como estabilizantes de espuma de poliuretano. El tratamiento con ácido tiene efectos desastrosos sobre las propiedades de aplicación y, en lugar de la estabilización de espuma deseada, se observa un colapso de la estructura de espuma lábil, particularmente en sistemas de espuma blanda. En cambio, se prefiere un tratamiento cuidadoso de los siliconapoliéteres con peróxido de hidrógeno seguido de la separación de los aditivos formadores de olores por destilación.

25 Por el estado de la técnica se conocen catalizadores de alcoxilación alternativos que proporcionan poliéteres exentos de sal y casi exentos de propenilo olfativamente adecuados. Estos incluyen catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) tal como se expone, por ejemplo, en el documento EP 2241352 A2. Tal como sabe el experto en la técnica, debido a su mecanismo de acción completamente diferente, los catalizadores DMC conducen a poliéteres con una distribución de masa molecular muy estrecha. La secuencia de unidades de etileno y propileno en poliéteres mixtos difiere en alcoxilatos estadísticamente mezclados de aquellos en poliéteres catalizados de forma alcalina. Ambos influyen en las propiedades del producto, tales como la hidrofiliidad/hidrofobicidad, el punto de enturbiamiento o la compatibilidad en diferentes medios. El uso de catálisis DMC también está sujeto a determinadas restricciones. En particular, los alil- y butil-poliéteres importantes para los polietersiloxanos no se pueden producir directamente utilizando catálisis DMC, ya que, por ejemplo, los alcoholes de cadena corta inhiben el catalizador DMC. Por lo tanto, para muchas aplicaciones, la catálisis DMC no es una alternativa funcional a la catálisis alcalina generalizada.

30 En el documento DE 10024313 A1 se expone un proceso en el que se utiliza un intercambiador de cationes para eliminar iones de metales alcalinos de alcoxilatos alcalinos y para evitar la entrada de fosfato en el producto final. El producto de alcoxilación alcalino se disuelve, a este respecto, en un disolvente orgánico inerte, se trata a 20-60 °C con un intercambiador de cationes y finalmente se libera del disolvente.

35 El documento US 5.342.541 divulga el uso de intercambiadores de cationes ácidos con el objetivo de reducir el contenido de propenilpoliéter en el producto final. Una desventaja del proceso es la entrada de trazas de ácido procedentes de los intercambiadores iónicos de tipo gel utilizados en los poliéteres tratados con los mismos, lo que hace prácticamente imposible la utilización de los productos directamente en poliuretanos. Por lo tanto, el proceso requiere un tratamiento posterior de los poliéteres ácidos con un compuesto epoxídico tal como un captador de ácidos. La aplicabilidad del proceso se limita a los intercambiadores iónicos de tipo gel, ya que solo estos disponen de poros tan pequeños que los polímeros de cadena larga no tienen acceso. La degradación del poliéter se suprime al evitar el contacto directo con los grupos ácidos de ácido sulfónico.

40 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un proceso cuidadoso, respetuoso con el medio ambiente y eficaz para purificar productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina y proporcionar productos de alcoxilación purificados correspondientemente.

45 Sorprendentemente, se ha descubierto que se obtienen poliéteres purificados versátiles y de alta calidad si las materias primas catalizadas de forma alcalina en soluciones alcohólico-acuosas se tratan a temperaturas elevadas de más de 40 °C con intercambiadores iónicos de ácido sulfónico, preferentemente con intercambiadores iónicos de ácido sulfónico macroporosos especialmente seleccionados.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para el tratamiento de productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina utilizando intercambiadores iónicos de ácido sulfónico, que comprende

- 5 a) proporcionar una mezcla que comprende el producto de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se va a tratar, alcohol con 1 a 4 átomos de carbono y agua,
- b) tratar la mezcla obtenida en la etapa a) con un intercambiador catiónico de ácido sulfónico a  $> 40$  °C,
- 10 c) separar, preferentemente separar por destilación, el producto de alcoxilación de la mezcla obtenida en la etapa b),

en el que los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se van a tratar comprenden alilpoliéteres y propenilpoliéteres contenidos en los mismos, para eliminar restos de metales alcalinos y aditivos formadores de olor de los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina, en el que con el tratamiento del producto de alcoxilación catalizada de forma alcalina se produce una reducción en los grupos propenilo.

Los términos "alcoxilato" y "producto de alcoxilación" se utilizan como sinónimos en el contexto de la presente invención e incluyen en particular los productos de reacción formados por poliadición catalizada de forma alcalina de óxidos de alquileo a grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo, también conocidos como poliéteres, polioles, polieteroles, polietilenglicol o polipropilenglicoles. Esto incluye sustancias puras, así como mezclas formadas utilizando compuestos de partida que portan diferentes óxidos de alquileo y/o diferentes grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo.

El objeto de la invención no solo posibilita eliminar iones de metales alcalinos o metales alcalinos de los alcoxilatos alcalinos y neutralizar los alcoxilatos, sino también eliminar compuestos o aditivos formadores de olores no deseados tales como propenilpoliéter o acetales y, por lo tanto, garantizar la obtención de poliéteres versátiles prácticamente exentos de sal y olfativamente adecuados.

La combinación de la mezcla de disolventes, que incluye alcohol y agua, así como preferentemente tiempos de contacto cortos con el calor ( $T > 40$  °C) en intercambiadores iónicos de ácido sulfónico, preferentemente con tamaños de poro específicamente seleccionados, permite la desalinización y la eliminación de ingredientes formadores de olores en un solo proceso.

Se posibilita proporcionar productos de alcoxilación purificados y prácticamente exentos de sal con, como máximo, un bajo contenido de ácido residual.

Es posible proporcionar poliéteres purificados que presentan un contenido reducido de aditivos causantes de olor, por ejemplo de propeniléteres, aldehídos y acetales, para que no requieran más tratamiento posterior y puedan utilizarse directamente para la producción de productos derivados.

Los poliéteres purificados producidos según la invención combinan la distribución de masa molar más amplia que es importante para algunas aplicaciones y es típica para los poliéteres catalizados de forma alcalina, con las ventajas de los poliéteres catalizados por DMC que están básicamente exentos de sal y de propenilo.

Como resultado, la presente invención permite el uso de los productos de alcoxilación que pueden obtenerse según la invención en la producción de espuma PUR, polímeros tales como polietersiloxanos y poliésteres, como estabilizantes de espuma de poliuretano, en pinturas, recubrimientos, adhesivos y sellantes, aglutinantes, preparaciones cosméticas, productos de cuidado personal y agentes de limpieza, tales como tensioactivos, emulsionantes, dispersantes, antiespumantes, agentes humectantes, reductores de la fricción, lubricantes, deslizantes, agentes de desmoldeo, aditivos en combustibles tales como gasolina y diésel y modificadores de la reología y el suministro de productos derivados particularmente de alta calidad, que se caracterizan, por ejemplo, por una neutralidad de olor particular.

En el contexto de la presente invención, los términos "exento de metales alcalinos" y "exento de sales" significan que preferentemente están contenidos menos de 10 ppm, en particular menos de 5 ppm, de metales alcalinos.

El proceso según la invención sirve para eliminar residuos de metales alcalinos y aditivos formadores de olor de los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina.

Para la configuración preferida de la etapa a) del proceso según la invención:

Los productos de alcoxilación utilizados en la etapa a) son productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina. Estos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden preparar en presencia de catalizadores de hidróxido alcalino o alcoholato alcalino según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica y generalmente contienen de 100 ppm a 6000 ppm, preferentemente de 500 ppm a 4000 ppm de metales alcalinos.

Se utilizan ampliamente, por ejemplo, alcoxilatos catalizados de forma alcalina, que se sintetizaron utilizando hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metanolato de sodio y/o metanolato de potasio. Dichos alcoxilatos catalizados de forma alcalina se pueden utilizar preferentemente para los fines de la presente invención.

5 El proceso según la invención puede aplicarse a productos de alcoxilación alcalina de cualquier masa molar. Se prefieren los productos de alcoxilación con masas molares promedio en peso Mw de 150 g/mol a 15.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 400 g/mol a 5.000 g/mol. Las masas molares promedio en peso Mw se pueden determinar utilizando el procedimiento GPC: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, velocidad de flujo 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, evaluación frente a patrón de polipropilenglicol.

La polidispersidad de los productos de alcoxilación utilizados puede variar en un amplio intervalo. Los alcoxilatos alcalinos utilizados presentan preferentemente una polidispersidad de Mw/Mn de 1,04 a 1,5, de forma particularmente preferida entre 1,05 y 1,35, según el procedimiento GPC frente a patrón de PPG.

15 Corresponde a una forma de realización particularmente preferida de la invención que cuando los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se van a tratar se originen a partir de un proceso de alcoxilación catalizado con hidróxido alcalino y/o alcoholato alcalino presenten una masa molar Mw (procedimiento GPC frente a patrón PPG) de 150 g/mol a 15.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 10.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 400 g/mol a 5.000 g/mol y una polidispersidad de 1,04 a 1,5, de forma particularmente preferida entre 1,05 y 1,35.

Se pueden utilizar productos de alcoxilación que son tanto líquidos a temperatura ambiente (20 °C) como sólidos a temperatura ambiente, ya que estos se añaden a una mezcla de disolventes antes del tratamiento de intercambio iónico. La viscosidad de la mezcla resultante se puede ajustar mediante la cantidad de disolvente.

25 Los alcoxilatos catalizados de forma alcalina utilizados en la etapa a) son en particular los productos de reacción de una poliadición de compuestos epoxídicos a un compuesto de partida con funcionalidad OH o con funcionalidad carboxilo. Como óxidos de alquileo se utilizan preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de 2-butileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno, de forma particularmente preferida óxido de etileno y óxido de propileno. Los monómeros epoxídicos pueden utilizarse en forma pura, en sucesión o en mezcla. Los polioxilalquilenos resultantes están por lo tanto sujetos a una distribución estadística en el producto final. El experto en la técnica conoce la relación entre la dosificación y la estructura del producto.

35 En principio, todos los compuestos iniciadores con una o varias funcionalidades OH, saturados o insaturados, lineales o ramificados, son adecuados como iniciadores con funcionalidad OH. Los iniciadores preferidos son compuestos del grupo de alcoholes, dioles, polioles, polieteroles y fenoles, preferentemente alcohol alílico, n-butanol, 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, generalmente alcoholes grasos que tienen 8-22 átomos de carbono, tales como alcohol estearílico, 2-etilhexanol, isononanol, 3,5,5-trimetilhexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, hexilenglicol, eugenol, alquifenoles, líquido de cáscara de anacardo, hexenol, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- y polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di- y polipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina, pentaeritritol, sorbitol o compuestos derivados de sustancias naturales que portan grupos hidroxilo.

45 Los compuestos iniciadores preferidos tienen en promedio de 1 a 6, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferida de 1 a 2, de forma muy particularmente preferida 1 grupo OH por molécula.

El que los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se van a tratar tengan en consecuencia de 1 a 6 grupos OH, preferentemente de 1 a 3 grupos OH, de forma particularmente preferida de 1 a 2 grupos OH, en particular 1 grupo OH, se considera una forma de realización preferida de la invención.

50 Además, se puede utilizar cualquier ácido carboxílico como iniciador. Se prefieren los ácidos carboxílicos alifáticos, los ácidos carboxílicos aromáticos y los ácidos carboxílicos cicloalifáticos mono- o polivalentes. Son particularmente preferidos los ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados con 6 a 22 átomos de carbono tales como, por ejemplo, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido octadecanoico, ácido 2-etilhexanocarboxílico, ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanocarboxílico, ácido neodecanoico, ácido isotridecanocarboxílico, ácido isoesteárico, ácido undecilénico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido ricinoleico. También se prefieren ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico y ácido cinámico.

60 Se utilizan de forma muy particularmente preferida alilpoliéteres, ya que con estos productos el aprovechamiento del proceso según la invención en forma de una degradación amplia de los propenilpoliéteres contenidos en los mismos es muy particularmente pronunciada.

Según la invención, el producto de alcoxilación alcalina se mezcla con alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y agua. Los alcoholes adecuados son metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol, utilizándose preferentemente metanol y etanol. Se añade agua como un componente disolvente adicional. La relación

de alcohol con respecto a agua varía dentro de un amplio intervalo y se adapta a la estructura del poliéter y, por lo tanto, a la solubilidad del producto de alcoxilación en cuestión que se va a purificar. La relación de producto de alcoxilación con respecto a alcohol y agua se selecciona preferentemente según el proceso según la invención de tal forma que se obtenga una solución homogénea lo más transparente posible.

5 Para aumentar la economía y evitar desechos (reciclaje), el destilado de alcohol/agua recuperado en la etapa c) puede reutilizarse para la preparación de la solución de alcoxilato en la etapa a). Si es necesario, se puede añadir disolvente alcohólico puro y/o agua a este destilado para ajustar la composición de la solución requerida.

10 La mezcla, en particular la solución, que se va a tratar con el intercambiador iónico, está constituida ventajosamente en del 35 al 95% en peso, preferentemente del 45 al 85% en peso, de forma particularmente preferida del 50 al 80% en peso, por el producto de alcoxilación alcalina. La proporción de alcohol en la mezcla, preferentemente la solución, es ventajosamente del 4 al 64% en peso, preferentemente del 12 al 53% en peso, de forma particularmente preferida del 17 al 48% en peso. El contenido de agua de la solución es preferentemente del 1 al 15% en peso, preferentemente del 2 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 3 al 8% en peso. La suma de producto de alcoxilación, alcohol y agua es 100% en peso, siempre que no haya otras sustancias presentes.

Para la configuración preferida de la etapa b) del proceso según la invención:

20 En principio, todos los intercambiadores de cationes de ácido sulfónico conocidos pueden utilizarse en el contexto del proceso según la invención. Los intercambiadores de cationes con grupos de ácido sulfónico basados en resinas sintéticas, por ejemplo, polímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados, han demostrado ser particularmente eficaces en la purificación de poliéteres según la invención. Sorprendentemente, se ha encontrado que los intercambiadores catiónicos de ácido sulfónico macroporosos son particularmente adecuados para los fines de la presente invención. Incluso tiempos de contacto cortos, preferentemente inferiores a 50 minutos, en condiciones preferidas inferiores a 40 minutos, son suficientes para eliminar iones alcalinos y por ejemplo para efectuar la hidrólisis de propenilpoliéteres y acetales.

30 Están disponibles comercialmente numerosos intercambiadores catiónicos de ácido sulfónico. Estos incluyen intercambiadores iónicos de DOW (denominaciones comerciales, por ejemplo, Amberlyst®, Amberjet® y Amberlite®), Lanxess (denominación comercial Lewatit®) y Purolite (Purolite®).

35 Los intercambiadores iónicos macroporosos granulados con grupos de ácido sulfónico son particularmente adecuados para el proceso según la invención. Los intercambiadores iónicos preferidos presentan ventajosamente partículas con un tamaño de partícula promedio de 500-900 µm, medido por análisis de tamiz, y una capacidad de intercambio iónico superior o igual a 1,5 equiv/litro (forma H<sup>+</sup>), lo que corresponde a una forma de realización preferida de la invención. Estos incluyen, por ejemplo, los intercambiadores catiónicos Amberlyst® 15 y Amberlite® 252H.

40 Por ejemplo, se pueden utilizar inmediatamente aquellos intercambiadores iónicos sulfonados macroporosos y que contienen agua que ya están disponibles en forma H en la fábrica. Estos se pueden utilizar sin pretratamiento. Después de su uso, los intercambiadores iónicos preferidos recubiertos totalmente o parcialmente con iones alcalinos pueden regenerarse de una forma conocida con ácidos acuosos fuertes tales como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, es decir, se convierten de nuevo a la forma H y se reutilizan muchas veces.

45 El tratamiento de la solución de alcoxilato de la etapa a) con los intercambiadores catiónicos de ácido sulfónico mencionados anteriormente se puede llevar a cabo en un proceso en lotes o de forma continua y tanto en un reactor agitado como en un proceso de lecho fijo.

50 En la operación en lotes en un recipiente agitable, la solución de alcoxilato alcohólico-acuosa de la etapa a) y el intercambiador iónico de ácido sulfónico se pueden disponer en forma H y llevarlos a la temperatura deseada. La cantidad de intercambiador iónico utilizada depende del contenido de metales alcalinos de la solución de alcoxilato y de la capacidad disponible (contenido de grupos SO<sub>3</sub>H utilizables) en el intercambiador iónico. Para la eliminación cuantitativa de metales alcalinos del alcoxilato, se debe utilizar una cantidad al menos estequiométrica de grupos de ácido sulfónico del intercambiador iónico con respecto a los iones de metales alcalinos que se van a eliminar. Es ventajoso utilizar una cantidad de intercambiador iónico que corresponda a un exceso al menos 0,1 molar de grupos ácidos, con respecto a la concentración de álcali que se va a eliminar. Un exceso mayor de intercambiadores iónicos no es perjudicial, sino que más bien favorece una purificación rápida y profunda de los productos de alcoxilación. La supervisión del procesamiento se realiza de la forma más sencilla mediante una sonda de pH sumergida. La mezcla de intercambiador iónico y solución de alcoxilato se agita en particular hasta que el pH se ha reducido de un valor inicial de 12 a 14 a un valor inferior o igual a un pH de 7.

La solución exenta de metal alcalino así obtenida ventajosamente tiene un contenido residual de metal alcalino, con respecto al producto de alcoxilación purificado, inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm.

La temperatura influye en la duración de la neutralización y en la hidrólisis simultánea de los propenilpoliéteres y los acetales presentes y es superior a 40 °C, preferentemente superior a 60 °C, de forma particularmente preferida superior a 70 °C. La temperatura máxima en sistemas abiertos solo está limitada por el punto de ebullición de la mezcla de alcoxilato-alcohol-agua, y el proceso según la invención también puede tener lugar en el punto de ebullición y con reflujo. En un reactor agitado cerrado, resistente a la presión, el tratamiento de la solución de alcoxilato con el intercambiador iónico también se puede llevar a cabo por encima del punto de ebullición bajo presión, por ejemplo en etanol/agua a 100 °C.

Corresponde a una forma de realización preferida de la invención que en la etapa b) la mezcla de la etapa a) a 45 °C a 100 °C, preferentemente a más de 60 °C a 100 °C, de forma particularmente preferida a más de 70 °C a 100 °C se conduzca a través de un lecho de intercambio iónico.

La temperatura, el tipo y la cantidad de disolvente alcohólico, el contenido de agua, el contenido de álcali y la estructura química del producto de alcoxilación que se va a purificar, así como la cantidad de intercambiador iónico utilizado, influyen en la duración de la purificación. La duración del procesamiento se define como el tiempo medido desde el momento de añadir el intercambiador iónico a la solución de alcoxilato alcalino hasta que se alcanza un pH de 7. En una forma de realización preferida, las variables de influencia se eligen de tal forma que el pH de 7 se alcance en menos de 50 minutos. Se prefieren particularmente tiempos de residencia cortos inferiores a 40 minutos y, en particular, inferiores a 25 minutos hasta que se alcanza un pH de 7.

El uso de más disolventes, más intercambiadores iónicos y temperaturas más altas generalmente acelera el intercambio de iones y la purificación.

El paso de la solución alcalina de la etapa a) a través de un recipiente lleno de intercambiador iónico de ácido sulfónico a > 40 °C representa una alternativa ventajosa y fácil de usar para el proceso de reactor con agitación. Con la ayuda de una bomba, se hace pasar continuamente la mezcla alcoxilato-alcohol-agua, preferentemente la solución, que contiene el metal alcalino a través del lecho fijo del intercambiador iónico con temperatura regulable. El lecho fijo del intercambiador iónico se encuentra preferentemente en una columna o en un tubo, que se puede calentar desde el exterior. Por ejemplo, son particularmente adecuados recipientes equipados con una camisa doble en los que un medio de transferencia de calor líquido puede circular en la camisa exterior. Conectados a un sistema de transferencia de calor externo y controlable y equipados con un punto de medición de temperatura dentro del recipiente, se puede ajustar la temperatura en el lecho fijo a un valor predeterminado y mantenerse constante durante todo el periodo de operación.

Después de hacerla pasar a través de la columna de intercambio iónico, la solución de poliéter procesada se recoge en un recipiente de producto adecuado. Es aconsejable supervisar continuamente el pH de la solución efluente para que pueda reconocerse a tiempo cuando se agota la capacidad de intercambio iónico. Las condiciones de operación se ajustan preferentemente de forma que la corriente de producto que fluye al exterior tenga un pH inferior o igual a 7.

La solución exenta de metal alcalino así obtenida ventajosamente tiene un contenido residual de metal alcalino, con respecto al producto de alcoxilación purificado, inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm.

Además de la temperatura, el tipo y la cantidad de disolvente alcohólico, el contenido de agua y álcali, así como la estructura química y la cantidad de intercambiador iónico utilizada, la velocidad de alimentación influye en la calidad de la purificación en el proceso de lecho fijo. La velocidad de alimentación determina el tiempo de residencia promedio de la solución en el lecho fijo. En una forma de realización preferida según la invención, los parámetros del proceso están coordinados entre sí de tal forma que el pH de la corriente de producto emergente sea inferior o igual a 7. La velocidad de alimentación preferentemente se estrangula o el intercambiador iónico puede regenerarse con ácido si el pH de la corriente del producto es superior a un pH de 7.

En el caso de un próximo cambio de producto y antes de la regeneración con ácido, se prefiere liberar el lecho fijo del intercambiador iónico de la acumulación de producto enjuagando con disolvente y/o agua. Es ventajoso utilizar la mezcla de alcohol y agua utilizada en la etapa a) para lixiviar restos de poliéter.

Después de la regeneración con ácido es necesario enjuagar los restos de ácido con agua y/o un disolvente orgánico tal como alcohol. El punto final del proceso de enjuague se puede detectar fácilmente con la ayuda de una sonda de medición de pH en la salida del reactor.

La alimentación del ácido se puede realizar durante el proceso de regeneración, ya sea en la misma dirección de flujo que en la que se alimenta la solución de alcoxilato alcalino (proceso concurrente) o en la dirección opuesta (proceso en contracorriente). Se prefiere el proceso en contracorriente.

Para la configuración preferida de la etapa c) del proceso según la invención:

5 La mezcla resultante de la etapa b) se libera de la mezcla de disolventes en la etapa c) del proceso según la invención. Esto se realiza preferentemente mediante eliminación por destilación, en particular por destilación al vacío. Si es necesario, los últimos restos de disolvente pueden eliminarse del poliéter mediante destilación por arrastre con agua o un gas inerte tal como nitrógeno. La separación de la mezcla de disolventes se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua y tanto en el tanque agitado como, por ejemplo, en un evaporador de película fina.

10 Es particularmente ventajoso eliminar por destilación la primera parte de la mezcla de disolventes a presión normal y finalmente el resto al vacío. Hacia el final, la temperatura se aumenta preferentemente por encima de 100 °C y la presión se reduce preferentemente por debajo de 50 mbar hasta que no fluya más destilado. El destilado de alcohol/agua se puede reutilizar posteriormente para preparar una solución según la etapa a).

15 El producto de alcoxilación purificado obtenido después de la separación del disolvente está exento de sales y generalmente no debe filtrarse. Sin embargo, la filtración puede llevarse a cabo opcionalmente para eliminar las fracciones finas del intercambiador iónico.

20 Corresponde a una forma de realización preferida de la invención que, durante el tratamiento del producto de alcoxilación catalizada de forma alcalina, los grupos propenilo se reduzcan, lo que preferentemente da como resultado un contenido de grupos propenilo que es inferior en más del 40%, preferentemente del 50% al 95%, en comparación con el producto de alcoxilación utilizado para el tratamiento.

25 Se describe un producto de alcoxilación que puede obtenerse mediante el proceso según la invención tal como se ha descrito anteriormente, y se hace referencia a las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente.

30 En el contexto de una forma de realización preferida de la invención, el producto de alcoxilación que puede obtenerse según la invención tiene un índice de acidez de entre 0 y 0,5 mg de KOH/g, preferentemente inferior o igual a 0,3 mg de KOH/g.

35 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, el producto de alcoxilación que puede obtenerse según la invención está exento de fosfato y el contenido de metal alcalino, preferentemente sodio y potasio, es inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm.

40 Los productos que se obtienen según la invención son particularmente adecuados para la producción de espuma de poliuretano, de polímeros tales como polietersiloxanos y poliésteres, como estabilizadores de espuma de poliuretano, para su uso en barnices y para el tratamiento de superficies, en recubrimientos, adhesivos y sellantes, aglutinantes, preparaciones cosméticas, productos para el cuidado personal y agentes de limpieza, tales como tensioactivos, emulsionantes, dispersantes, antiespumantes, agentes humectantes, reductores de la fricción, lubricantes, deslizantes, agentes de desmoldeo, aditivos en combustibles tales como gasolina y diésel y modificadores de la reología. Los alilpoliéteres muestran en particular una reactividad excelente en la reacción con hidrogenosiloxanos en reacciones de hidrosililación catalizadas con platino incluso a una concentración de uso de Pt tan baja como 2 ppm de Pt con respecto a la mezcla de reacción.

45 Se divulga el uso de los productos de alcoxilación que pueden obtenerse según la invención para la producción de polímeros tales como polietersiloxanos y poliésteres, como estabilizantes de espuma de poliuretano, en barnices y para tratamiento de superficies, en recubrimientos, adhesivos y sellantes, aglutinantes, preparaciones cosméticas, productos de cuidado personal y agentes de limpieza, tales como tensioactivos, emulsionantes, dispersantes, antiespumantes, humectantes, reductores de fricción, lubricantes, deslizantes, agentes de desmoldeo, aditivos en combustibles tales como gasolina y diésel y modificadores de la reología.

50 Se divulga una espuma PUR, que puede obtenerse haciendo reaccionar al menos un componente de polioliol y al menos un componente de isocianato en presencia de un polietersiloxano, que se ha obtenido utilizando el producto de alcoxilación que puede obtenerse según la invención.

55 En los ejemplos enumerados a continuación, la presente invención se describe a modo de ejemplo, sin que la invención, cuyo alcance se proporciona en la descripción completa y en las reivindicaciones, se vea restringida a las formas de realización mencionadas en los ejemplos. El proceso y el uso según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estas formas de realización ejemplares.

60

**Ejemplos:**

Mediciones por GPC:

5 Las mediciones por GPC para determinar la polidispersidad y las masas molares promedio Mw se llevaron a cabo en las condiciones de medición siguientes: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, velocidad de flujo 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, evaluación frente a patrón de polipropilenglicol.

10 Determinación del contenido de propenilpoliéter:

El contenido de propenilpoliéter se determinó utilizando espectroscopia de RMN de H<sup>1</sup>. Se utilizó un espectrómetro de RMN del tipo Bruker Avance 400. Para este propósito, las muestras se disolvieron en deuterometano. El contenido de propenilo se define como la proporción de propenilpoliéteres en % en moles con respecto a la totalidad de todos los poliéteres contenidos en la muestra.

La determinación cuantitativa del contenido de propionaldehído se realizó utilizando el procedimiento HPLC.

Determinación del contenido de álcali en poliéteres:

20 Para la determinación cuantitativa del contenido de sodio y potasio, las muestras se digirieron con ácido nítrico caliente y se midieron utilizando el procedimiento ICP-OES (espectrometría de emisión óptica por medio de plasma acoplado inductivamente).

25 Determinación del índice de yodo en poliéteres:

El índice de yodo se determinó utilizando el procedimiento de valoración de Hanus, descrito como procedimiento DGF C-V 17 a (53) por la Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (Sociedad Alemana de Ciencias de la Grasa).

30 Determinación del índice de acidez en poliéteres:

El índice de acidez se determinó utilizando un proceso de valoración basado en la norma DIN EN ISO 2114.

35 Para los tratamientos según la invención se utilizaron los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina siguientes (tabla 1):

Poliéter alcalino	Estructura química	Contenido alcalino	Catalizador	Contenido de propenilo	Índice de yodo
AP 1	Poli(oxipropilen)monobutiléter Mw 700 g/mol, Mw/Mn 1,10	3100 ppm de Na	Metanolato de sodio	se omite	se omite
AP 2	Poli(oxipropilen)monobutiléter Mw 1800 g/mol, Mw/Mn 1,16	3300 ppm de K	Metanolato de potasio	se omite	se omite
AP 3	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)monobutiléter Mw 1000 g/mol, Mw/Mn 1,08 50% en moles de EO, 50% en moles de PO	1700 ppm de K	Metanolato de potasio	se omite	se omite
AP 4	Poli(oxietilen)monoaliléter Mw 400 g/mol, Mw/Mn 1,15	850 ppm de Na	Metanolato de sodio	se omite	64,0 g de yodo/100 g
AP 5	Poli(oxietilen)monoaliléter Mw 600 g/mol, Mw/Mn 1,10	1600 ppm de K	Metanolato de potasio	0,6% en moles	43,0 g de yodo/100 g
AP 6	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)monoaliléter Mw 900 g/mol, Mw/Mn 1,09 70% en moles de EO, 30% en moles de PO	1200 ppm de Na	Metanolato de sodio	1,1% en moles	31,0 g de yodo/100 g
AP 7	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)monoaliléter Mw 4400 g/mol, Mw/Mn 1,27 50% en moles de EO, 50% en moles de PO	1500 ppm de K	Metanolato de potasio	20,3% en moles	5,8 g de yodo/100 g

Poliéter alcalino	Estructura química	Contenido alcalino	Catalizador	Contenido de propenilo	Índice de yodo
AP 8	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)monoaliléter Mw 500 g/mol, Mw/Mn 1,14 60% en moles de EO, 40% en moles de PO	1600 ppm de Na	Metanolato de sodio	1,3% en moles	49,0 g de yodo/100 g
AP 9	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)glicol Mw 2800 g/mol, Mw/Mn 1,05 55% en moles de EO, 45% en moles de PO	4400 ppm de K	Hidróxido de potasio	se omite	se omite
AP 10	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)monoaliléter Mw 1500 g/mol, Mw/Mn 1,16 10% en moles de EO, 90% en moles de PO	2900 ppm de K	Metanolato de potasio	5,1% en moles	17,0 g de yodo/100 g
AP 11	Poli(oxietilen)-co-(oxipropilen)monoaliléter Mw 4000 g/mol, Mw/Mn 1,28 50% en moles de EO, 50% en moles de PO	2900 ppm de Na	Metanolato de sodio	4,6% en moles	6,5 g de yodo/100 g

Se utilizaron los siguientes intercambiadores catiónicos siguientes, datos del fabricante (tabla 2):

		Tamaño de partícula	Capacidad	Contenido de agua	
Amberlyst® 15	macroporoso, con funcionalidad SO <sub>3</sub> H	media armónica 0,60-0,85 mm	≥ 1,7 eq/l, ≤ 4,7 eq/l	52-57 %	Según la invención
Amberlite® 252H	macroporoso, con funcionalidad SO <sub>3</sub> H	media armónica 0,6-0,8 mm	> 1,7 eq/l	52-58 %	Según la invención
Lewatit® CNP-80	macroporoso, con funcionalidad COOH	0,315-1,6 mm	> 4,3 eq/l	no conocida	Ejemplo comparativo

5 Ensayos de purificación según la invención de los productos de alcoxilación alcalina en el reactor con agitación:

Se dispusieron 250 g de un poliéter alcalino (véase la tabla 1), alcohol y agua en un recipiente de vidrio con temperatura controlada equipado con un agitador, sensor de temperatura y medidor de pH según la tabla 3 y se llevaron a la temperatura deseada con agitación. El medidor de pH mostró un valor de pH de 12 a 14. En todos los casos, cuando se alcanzó la temperatura objetivo, se añadió la cantidad respectiva de intercambiador iónico. El tiempo hasta alcanzar un pH de 7 se midió con un cronómetro.

10

Tabla 3: Tratamiento de productos de alcoxilación alcalina (250 g cada uno) en el reactor con agitación

Ensayo	Poliéter alcalino	Intercambiador iónico	Disolvente	Disolvente [g]	Agua [g]	Intercambiador iónico [g]	Temp. [°C]	Tiempo [min]
1*	AP 2	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	25	45	35
2*	AP 2	Amberlite® 252H	Etanol	125	10	25	45	45
3*	AP 2	Amberlyst® 15	Isopropanol	250	10	25	45	22
4*	AP 2	Amberlyst® 15	Propanol	250	10	25	45	30
5*	AP 2	Amberlyst® 15	Etanol	250	10	25	79	5
6*	AP 2	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	25	80	8
7 (no según la invención)	AP 2	Amberlite® 252H	(ninguno)	0	10	25	80	60
8*	AP 2	Amberlite® 252H	Etanol	75	10	25	80	20
9 (no según la invención)	AP 2	Lewatit® CNP-80	Etanol	250	10	20	80	> 200
10	AP 7	Amberlite® 252H	Metanol	250	10	25	45	35
11	AP 7	Amberlyst® 15	Etanol	125	10	25	80	30
12	AP 7	Amberlyst® 15	Etanol	250	10	25	80	25
13	AP 7	Amberlite® 252H	Isopropanol	250	10	25	45	56
14	AP 7	Amberlite® 252H	Etanol	75	10	25	80	20
15	AP 5	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	10	45	58
16	AP 5	Amberlite® 252H	Etanol	125	10	10	45	45
17	AP 5	Amberlite® 252H	Metanol	250	10	10	45	25
18	AP 5	Amberlite® 252H	Etanol	125	10	10	80	7
19*	AP 3	Amberlite® 252H	Etanol	75	10	20	80	20
20*	AP 3	Amberlyst® 15	Etanol	125	10	20	80	17
21*	AP 3	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	20	80	10
22*	AP 3	Amberlyst® 15	Etanol	250	10	20	80	10
23	AP 6	Amberlite® 252H	Etanol	75	10	15	80	26
24	AP 6	Amberlyst® 15	Etanol	125	10	15	80	22
25	AP 6	Amberlyst® 15	Propanol	250	10	15	45	45
26	AP 6	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	15	45	20

Ensayo	Poliéter alcalino	Intercambiador iónico	Disolvente	Disolvente [g]	Agua [g]	Intercambiador iónico [g]	Temp. [°C]	Tiempo [min]
27 (no según la invención)	AP 6	Amberlite® 252H	Etanol	250	0	15	45	> 240
28	AP 8	Amberlyst® 15	Etanol	250	10	15	45	18
29*	AP 9	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	25	45	45
30*	AP 9	Amberlite® 252H	Etanol	125	10	25	45	45
31*	AP 4	Amberlite® 252H	Etanol	250	10	10	45	20
32*	AP 4	Amberlite® 252H	Etanol	125	10	10	45	20
33	AP 10	Amberlyst® 15	Etanol	250	10	22,5	45	23
34	AP 10	Amberlyst® 15	Etanol	125	10	22,5	45	48
35 (no según la invención)	AP 10	Amberlyst® 15	(ninguno)	0	10	22,5	45	> 210

\* Ejemplos de referencia

5 Las soluciones de poliéter neutralizadas tratadas se liberaron del alcohol y el agua por destilación y a continuación se examinaron para determinar el contenido de álcali y el índice de acidez. Todos los poliéteres producidos según tenían un contenido de sodio o potasio < 5 ppm y un índice de acidez de entre 0 y 0,25 mg de KOH/g. Los ensayos 9, 27 y 35, por otra parte, tuvieron que detenerse porque no se alcanzó un pH de 7 incluso después de algunas horas. La muestra del ensayo 7 no se examinó porque un tiempo de residencia de 60 minutos no es económico.

Ensayos de purificación de los productos de alcoxilación alcalina según la invención en un reactor de lecho fijo:

10 Una columna de intercambio iónico con un volumen interno de aproximadamente 600 ml y equipada con un sensor de temperatura y una doble camisa calentable se llenó con 287 g de intercambiador iónico. A través de una bomba de pistón regulable se alimentaron en cada ensayo 3-5 litros de las soluciones alcalinas de poliéter (véase la tabla 1) preparadas según la tabla 4 en alcohol y agua en continuo durante un periodo de ensayo de algunas horas. Durante el periodo de ensayo, la temperatura interior se mantuvo constante regulando la temperatura de la camisa al valor de referencia. El tiempo de residencia de la solución de poliéter en la columna se varió por medio de la velocidad de dosificación de la bomba. El pH de la solución del producto que fluía hacia el otro extremo de la columna de intercambio iónico se midió continuamente y mostró un pH < 7 en todos los casos. Las soluciones purificadas se recogieron en un recipiente y a continuación se liberaron del disolvente respectivo. El alcohol y el agua se destilaron en primer lugar a presión normal, después al vacío a temperaturas crecientes de hasta 120 °C. Se obtuvieron poliéteres neutralizados transparentes, exentos de sales, con un contenido alcalino < 5 ppm y un índice de acidez de 0 a 0,25 mg de KOH/g.

20 Tabla 4: Tratamiento de productos de alcoxilación alcalina en el proceso de lecho fijo, cantidades utilizadas con respecto a 2,5 kg de producto de alcoxilación alcalina

Ensayo	Poliéter alcalino	Intercambiador iónico	Disolvente	Disolvente [g]	Agua [g]	Alimentación [g/min]	Temp. [° C]
A 1 *	AP 1	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	12,9	47
A 2 *	AP 1	Amberlite® 252H	Etanol	1250	100	15,3	80
A 3 *	AP 1	Amberlite® 252H	Etanol	625	100	13,1	80
A 4 *	AP 2	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	16,0	45
A 5 *	AP 2	Amberlite® 252H	Etanol	1250	100	16,0	78
A 6 *	AP 2	Amberlite® 252H	Etanol	625	100	15,2	80
A 7 *	AP 3	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	13,2	45
A 8 *	AP 3	Amberlyst® 15	Isopropanol	2500	100	13,9	45
A 9 *	AP 3	Amberlite® 252H	Etanol	1250	100	16,5	79
A 10	AP 6	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	13,8	46
A 11	AP 6	Amberlite® 252H	Etanol	1250	100	15,8	76
A 12	AP 7	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	15,1	45
A 13	AP 7	Amberlite® 252H	Etanol	2500	100	11,8	78
A 14	AP 7	Amberlite® 252H	Etanol	1250	100	13,4	78
A 15	AP 7	Amberlite® 252H	Etanol	650	100	4,5	78
A 16	AP 8	Amberlite® 252H	Etanol	2500	100	13,1	45
A 17	AP 8	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	14,2	45
A 18	AP 8	Amberlite® 252H	Etanol	625	100	19,3	76
A 19 *	AP 4	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	14,4	46
A 20 *	AP 4	Amberlite® 252H	Etanol	2500	100	15,6	79
A 21 *	AP 4	Amberlite® 252H	Etanol	625	100	22,3	75
A 22	AP 5	Amberlyst® 15	Etanol	2500	100	13,4	45
A 23	AP 11	Amberlite® 252H	Etanol	2500	100	17,7	80

\* Ejemplos de referencia

Tal como se muestra en la tabla 5 siguiente, el propenilpoliéter y otras mezclas formadoras de olores se destruyen hidrolíticamente de forma eficaz cuando se hacen pasar a través del lecho fijo del intercambiador iónico y después se eliminan por destilación. Los resultados analíticos de los espectros de RMN de H<sup>1</sup> se confirman mediante mediciones del índice de yodo, que indican una reducción en el contenido de dobles enlaces en comparación con el poliéter alcalino de partida respectivo.

5

Tabla 5: Contenido de dobles enlaces, propenilpoliéteres y otros aditivos antes y después de la purificación según la invención en un reactor de lecho fijo

Poliéter	Poliéteres alcalinos				Poliéteres purificados			
	Índice de yodo [g de yodo/100 g]	Contenido de propenilo [% en moles]	Propionaldehído [ppm]	Ensayo	Índice de yodo [g de yodo/100 g]	Contenido de propenilo [% mol]	Propionaldehído [ppm]	
AP 4 *	64,0	se omite	no determinado	A 19	64,0	se omite	no determinado	
AP 4 *	64,0	se omite	no determinado	A 20	63,2	se omite	no determinado	
AP 4 *	64,0	se omite	no determinado	A 21	63,8	se omite	no determinado	
AP 5	43,0	0,6	no determinado	A 22	42,8	0,3	no determinado	
AP 6	31,0	1,1	616	A 11	30,8	0,4	6	
AP 7	5,8	20,3	2500	A 15	5,3	3,7	no determinado	
AP 7	5,8	20,3	2500	A 14	5,3	3,9	no determinado	
AP 7	5,8	20,3	2500	A 12	4,8	2,4	370	
AP 8	49,0	1,3	940	A 17	48,2	0,4	no determinado	
AP 8	49,0	1,3	940	A 18	48,4	0,6	17	
AP 2 *	se omite	se omite	1190	A 6	se omite	se omite	<160	
AP 1 *	se omite	se omite	180	A 3	se omite	se omite	22	
AP 11	6,5	4,6	no determinado	A 23	6,4	2,1	no determinado	

\* Ejemplos de referencia

Los resultados en la tabla 5 demuestran claramente la reducción en la fracción de propenilpoliéter y el contenido de propionaldehído en los poliéteres producidos según la invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para el tratamiento de productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina utilizando intercambiadores iónicos de ácido sulfónico,
- que comprende
- 10 a) proporcionar una mezcla que comprende el producto de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se va a tratar, alcohol con 1 a 4 átomos de carbono y agua,
- b) tratar la mezcla obtenida en la etapa a) con un intercambiador catiónico de ácido sulfónico a  $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- 15 c) separar, preferentemente separar por destilación, el producto de alcoxilación de la mezcla obtenida en la etapa b),
- en el que los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se van a tratar comprenden alilpoliéteres y propenilpoliéteres contenidos en los mismos, para eliminar restos de metales alcalinos y aditivos formadores de olor de los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina, caracterizado por que con el tratamiento del producto de alcoxilación catalizada de forma alcalina se produce una reducción de los grupos propenilo.
- 20 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se van a tratar se originan a partir de un proceso de alcoxilación catalizada con hidróxido de metal alcalino y/o alcoholato de metal alcalino y presentan una masa molar  $M_w$  determinada por GPC frente a un patrón de PPG de 150 g/mol a 15.000 g/mol y una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 1,04 a 1,5.
- 25 3. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el intercambiador iónico utilizado contiene grupos de ácido sulfónico, tiene un tamaño de partícula promedio de 500-900  $\mu\text{m}$  y tiene una capacidad de intercambio iónico superior o igual a 1,5 equiv./litro (forma  $\text{H}^+$ ).
- 30 4. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la mezcla que se va a tratar con el intercambiador iónico en la etapa b) está constituida por del 35 al 95% en peso, preferentemente del 45 al 85% en peso, de forma particularmente preferida del 50 al 80% en peso, del producto de alcoxilación, del 4 al 64% en peso, preferentemente del 12 al 53% en peso, de forma particularmente preferida del 17 al 48% en peso, de alcohol con 1 a 4 átomos de carbono y del 1 al 15% en peso, preferentemente del 2 al 10% en peso, de forma particularmente
- 35 preferida del 3 al 8% en peso, de agua.
5. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los productos de alcoxilación catalizada de forma alcalina que se van a tratar son aductos de óxidos de alquileo, preferentemente del grupo que comprende óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de 2-butileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno, de forma particularmente preferida óxido de etileno y óxido de propileno, con alcohol alílico.
- 40 6. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la etapa b) la mezcla de la etapa a) se hace pasar a través de un lecho de intercambiador iónico a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- 45 7. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que da como resultado un contenido de grupos propenilo reducido en más del 40%, preferentemente del 50% al 95%, en comparación con el producto de alcoxilación utilizado para el tratamiento.