

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

ES

11

21

22

NUMERO

464.956

FECHA DE PRESENTACION

12-12-1977

AI

| | | |
|------------------------------|------------|---------|
| 30 PRIORIDADES: 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 749.966 | 13-12-1976 | EE.UU. |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C08F | |

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COPOLIMEROS DE MONOMEROS CICLICOS"

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION (C-10830-SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Robert John Knopf, Kenneth Look Hoy y Charles Frank Hauser

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.414)

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

jga

UNE A - 4 MOD. 3106

20 JUL 1978

1 Los copolímeros producidos por copolimerización
por adición con apertura de anillo de por lo menos dos mo-
nómeros orgánicos cíclicos diferentes, tales como óxido de
5 etileno, óxido de propileno, óxido de estireno o tetrahi-
drofurano, son muy conocidos e incluyen compuestos que tie-
nen una amplia gama de propiedades físicas y químicas y de
usos finales. Generalmente, la copolimerización por adi-
ción con apertura de anillo se inicia mediante cualquiera
10 de los iniciadores que contienen hidrógeno activo, muy co-
nocidos, que incluyen alcoholes, aminas, tioles, ácidos
carboxílicos o los correspondientes iniciadores difuncio-
nales o trifuncionales, y la polimerización puede ser ca-
talizada por ácido o catalizada por base. El copolímero de
15 adición, de anillo abierto, así producido, tiene uno o más
grupos hidroxilo terminales, de acuerdo con la funcionalidad
del iniciador. Como los grupos hidroxilo terminales
son altamente reactivos, estos copolímeros son útiles como
compuestos intermedios para la producción de muchas clases
de compuestos, industrialmente importantes, incluidos los
20 poliésteres, poliuretanos, poliacetales, polisiloxanos, po-
liéteres y policarbonatos.

Cada grupo hidroxilo terminal del copolímero de
adición de anillo abierto, puede ser un grupo hidroxilo pri-
25 mario o secundario, dependiendo de la naturaleza de la uni-
dad monómera a la que está unido el grupo hidroxilo termi-
nal. Los expertos en la técnica reconocerán que durante la
polimerización, ciertos monómeros orgánicos cíclicos, ta-
les como el óxido de etileno y el tetrahidrofurano, experi-
mentan la adición con apertura de anillo, a la cadena de
30 polímero, de tal modo que forman grupos terminales hidroxi-

1 lo primarios en la mayor parte de los casos (a los que se
hace referencia en lo que sigue como "monómeros formadores
de hidroxilos primarios"), mientras que otros monómeros
orgánicos cíclicos experimentan la adición con apertura
5 de anillo a la cadena de polímeros, de tal modo que for-
man grupos terminales hidroxilo secundarios en la mayor
parte de los casos (a los que se hace referencia en lo que
sigue como "monómeros formadores de hidroxilos secunda-
rios"). Así, por ejemplo, un copolímero de óxido de etile-
10 no (un monómero formador de hidroxilos primarios) y óxido
de propileno (un monómero formador de hidroxilos secunda-
rios) tiene grupos terminales hidroxilos primarios en la
mayor parte de los puntos en los que la unidad monómera
añadida en último lugar a la cadena de polímero, es una
15 unidad monómera derivada del óxido de etileno, y grupos
terminales hidroxilo secundarios, en la mayor parte de
los puntos en los que la última unidad monómera añadida a
la cadena de polímero es una unidad monómera derivada del
óxido de propileno.

20 En la copolimerización de uno o más monómeros
orgánicos cíclicos del tipo que forma hidroxilos primarios
(por ejemplo, óxido de etileno) y uno o más monómeros or-
gánicos cíclicos del tipo que forma hidroxilos secundarios
(por ejemplo, óxido de propileno), es altamente deseable
25 poder controlar la proporción de grupos terminales hidro-
xilo primarios a grupos terminales hidroxilo secundarios,
en el copolímero resultante. Como los grupos hidroxilo
primarios son más altamente reactivos que los grupos hi-
droxilo secundarios, esta proporción afecta a la veloci-
30 dad de reacción del copolímero con otros compuestos reac-

1 tivos. Aunque se desea con frecuencia hacer máxima la ve-
 locidad de reacción del copolímero con otros compuestos
 reactivos, por razones económicas, se puede desear tam-
 bién que el polímero reaccione con otro compuesto a una
5 velocidad de reacción controlada y relativamente lenta.
 Por ejemplo, al hacer reaccionar el copolímero de adición
 de anillo abierto, con un compuesto de isocianato, para
 producir una resina de poliuretano, puede desearse una ve-
 locidad de reacción lenta para aumentar la duración de la
10 resina en envase abierto. Además, la proporción de grupos
 terminales hidroxilo primarios a secundarios, afecta a la
 distribución de los productos de reacción en ciertas reac-
 ciones del copolímero, tales como, por ejemplo, la distri-
 bución de cetonas y aldehidos, que se obtienen por oxida-
15 ción de los grupos hidroxilo terminales del copolímero.

 En la técnica anterior, los copolímeros produ-
 cidos por copolimerización por adición con apertura de
 anillo, de uno o más monómeros orgánicos cíclicos del ti-
 po que forma hidroxilos primarios, y uno o más monómeros
20 orgánicos cíclicos del tipo que forma hidroxilos secunda-
 rios (denominados en lo que sigue "copolímeros de grupos
 terminales hidroxilos mixtos"), han ofrecido poco control
 de la proporción de grupos terminales hidroxilo primarios
 a secundarios. Los copolímeros de grupos terminales hidro-
25 xilo mixtos, producidos por copolimerización de bloque con
 vencional,³ están terminados predominantemente por grupos
 hidroxilo primarios o predominantemente por grupos hidro-
 xilo secundarios, dependiendo de si el último monómero
 alimentado al reactor de polimerización es del tipo que
30 forma hidroxilos primarios o secundarios. Los copolímeros

1 de grupos terminales hidroxilo mixtos, producidos por
copolimerización al azar convencional, tienen una propor-
ción de grupos terminales hidroxilo primarios a secunda-
rios, que está determinada sustancialmente para cualquier
5 proporción dada de monómeros formadores de hidroxilos pri-
marios a secundarios de la corriente de alimentación. Así,
puede verse que la proporción de grupos terminales hidro-
xilo primarios a secundarios en los copolímeros de grupos
terminales hidroxilo mixtos producidos por estos métodos,
10 depende de la estructura global de la cadena de copolíme-
ro. Esto no es deseable, puesto que puede impedir que el
operario experto en la técnica, produzca un copolímero
de grupo terminal hidroxilo mixto que tenga tanto la re-
lación óptima de grupos terminales hidroxilo primarios a
15 secundarios, como la estructura de cadena de copolímero
global óptima para un uso final particular. Los expertos
en la técnica reconocerán que la estructura de cadena glo-
bal afecta a importantes propiedades del copolímero, ta-
les como actividad superficial y viscosidad. Por ejemplo,
20 los copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de
propileno, tienen generalmente una actividad superficial
alta, debido a la homogeneidad dentro del bloque hidrófo-
bo (bloque de óxido de propileno) y del bloque hidrófilo
(bloque de óxido de etileno), mientras que los copolíme-
25 ros al azar de óxido de etileno y óxido de propileno, ca-
recen de las pronunciadas características de actividad su-
perficial de sus equivalentes de bloque. Hasta ahora, no
ha habido disponibles copolímeros de grupo terminal de
hidroxilo mixto, que tuvieran relaciones de grupos termi-
nales hidroxilo primarios a secundarios que pudieran va-

1 riarse independientemente de la estructura de cadena de
copolímero global.

5 La presente invención proporciona copolímeros
de grupos terminales hidroxilo mixtos que tienen una re-
lación controlada de grupos hidroxilo terminales prima-
rios a secundarios, siendo dicha relación independiente
de la distribución secuencial global de los monómeros en
10 la cadena de copolímeros. Como consecuencia, los copolí-
meros de esta invención muestran propiedades no alcanza-
bles hasta ahora en los copolímeros de grupo terminal hi-
droxilo mixto. El procedimiento utilizado para producir
los nuevos copolímeros de esta invención, es esencialmen-
te el que se describe en la patente de Estados Unidos
3.804.881. Sin embargo, los copolímeros de esta invención
15 no se describen en ella y no son conocidos en la técnica
anterior.

20 La única figura es una ilustración esquemática
de un aparato adecuado para la preparación de los nuevos
compuestos de esta invención, por el procedimiento des-
crito en ella.

25 Los nuevos copolímeros de la presente invención
se producen partiendo de por lo menos dos monómeros orgá-
nicos cíclicos, capaces de experimentar la copolimeriza-
ción por adición con apertura de anillo, con un iniciador
que contiene hidrógeno activo. Por lo menos uno de los mo-
nómeros orgánicos cíclicos es uno que experimenta adición
con apertura de anillo a la cadena de polímero, de tal
modo que forma un grupo terminal de hidroxilo primario y
por lo menos uno de los monómeros orgánicos cíclicos es
30 uno que experimenta adición con apertura de anillo a la

1 cadena de polímero, de tal modo que forma un grupo termi-
nal de hidroxilo secundario. Típicamente, el monómero que
forma hidroxilo primario, puede ser óxido de etileno o te-
trahidrofurano, y el monómero que forma hidroxilo secun-
5 dario es un 1,2-epóxido distinto del óxido de etileno, in-
cluyendo óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de
estireno, óxido de ciclohexeno, 1,2-epoxibutadieno, óxido
de 3-fenoxi-1,2-propileno, acrilato de glicidilo, 1,2-
-epoxi-4,4,4-triclorobutano, 1,2-epoxiciclohexeno, 5,6-
10 -epoxi-2-norborneno, metacrilato de glicidilo, epiclorhi-
drina, ciclohex-3-en-1,2-epoxietano, epóxido de aceite de
linaza, 1,2-epoxitetradecano y similares. Adicionalmente,
pueden utilizarse otras clases de monómeros orgánicos cí-
clicos, para producir los nuevos copolímeros de esta in-
15 vención, siempre que experimenten la polimerización por
adición con apertura de anillo, con un iniciador que cu-
tiene hidrógeno activo, para formar grupos hidroxilo ter-
minales. Ejemplos de otras clases adecuadas son las lacto-
nas, tales como β -propiolactona, épsilon-caprolactona y
20 valerolactona, oxazolidin-2,5-dionas, tales como N-carbo-
xianhídrido de glicina, y las lactidas. Los expertos en
la técnica sabrán cuales de los monómeros orgánicos cí-
clicos adecuados experimentan adición con apertura de ani-
llo a la cadena de polímero, para formar grupos terminales
25 de hidroxilo primario, y cuales experimentan adición con
apertura de anillo a la cadena de polímero, para formar
grupos terminales de hidroxilo secundario. Las únicas li-
mitaciones referentes a las combinaciones de monómeros
formadores de hidroxilos primarios y secundarios que pue-
den emplearse adecuadamente, es que el sistema de catali-

1 zador utilizado debe ser activo para todos los tipos de
monómeros utilizados, y que las condiciones de reacción
empleadas deben ser compatibles, por otro lado, con las
propiedades químicas de los respectivos monómeros.

5 El procedimiento para producir los nuevos polí-
meros de esta invención incluye por lo menos una etapa
que comprende las operaciones de introducir por lo menos
una composición principal de alimentación polimerizable,
10 que comprende por lo menos uno de los monómeros orgánicos
cíclicos capaces de polimerizarse por adición con apertu-
ra de anillo, desde por lo menos una fuente principal de
alimentación a una zona de polimerización, variando la
composición principal de alimentación polimerizable, en
cuanto a contenido de composición de los monómeros poli-
15 merizables existentes en ella, durante la introducción
continua; simultáneamente, añadir a la fuente de alimen-
tación principal por lo menos una composición de alimen-
tación polimerizable, auxiliar y diferente, que comprende
por lo menos uno de los monómeros orgánicos cíclicos capa-
20 ces de polimerización por adición con apertura de anillo,
desde por lo menos una fuente de alimentación auxiliar,
de tal manera que varíe continuamente el contenido de com-
posición de los monómeros polimerizables en la composi-
ción de alimentación polimerizable principal; y polimeri-
25 zar de manera continua, la composición principal de ali-
mentación polimerizable introducida en la zona de polime-
rización, hasta que se haya conseguido la polimerización
deseada. Inicialmente, el monómero o monómeros formadores
de hidroxilo primarios y el monómero o monómeros formado-
res de hidroxilos secundarios, pueden estar presentes en
30 -
26127

1 cualquiera de las composiciones de alimentación principal
o auxiliar, en cualquier concentración deseada, sometidos
solamente a la restricción de que las concentraciones de
monómeros formadores de hidroxilos primarios y de monóme-
5 ros formadores de hidroxilos secundarios inicialmente pre-
sentes en la composición de alimentación principal, sean
diferentes de las concentraciones de monómeros formadores
de hidroxilos primarios y de monómeros formadores de hi-
droxilos secundarios en las composiciones de alimentación
10 auxiliares. Debido a la diferencia de reactividades de los
monómeros formadores de hidroxilos primarios y de los mo-
nómeros formadores de hidroxilos secundarios, es esencial
mantener en la zona de polimerización, unas condiciones
que se aproximen al empobrecimiento en monómero, de tal
15 modo que la composición de la cadena de polímero que se
está formando en cualquier momento, se asemeje exactamen-
te a la composición de la alimentación principal que es-
tá siendo alimentada a la zona de polimerización.

20 Puede apreciarse fácilmente que la presente in-
vención permite al operario experto, controlar cuidadosa-
mente el contenido de composición de las unidades monóme-
ras derivadas de los monómeros formadores de hidroxilos
primarios y las unidades monómeras derivadas de los monó-
meros formadores de hidroxilos secundarios, a lo largo de
25 la longitud total de la cadena de polímero. Controlando
el contenido de composición de las unidades monómeras en
la porción terminal de la cadena de polímero, el operario
experto controla de este modo la relación de grupos hidro-
xilo terminales primarios a secundarios. Además, mediante
la elección apropiada del contenido de composición y de

1 las velocidades de alimentación de las fuentes de aliment-
tación principal y auxiliar, las cuales resultarán eviden-
tes para el operario experto por la presente memoria, pue-
de variarse la relación de grupos terminales hidroxilo
5 primarios a secundarios, independientemente del contenido
de composición del resto de la cadena de polímeros.

Los nuevos polímeros de esta invención pueden tener, por lo tanto, cualesquiera de un número ilimitado de combinaciones de estructura de cadena y de relaciones de grupos terminales hidroxilo primarios a secundarios.

10 Por ejemplo, se puede tener un polímero en el cual la porción principal de la cadena de polímero consiste en bloques alternativos de unidades monómeras derivadas de monómeros formadores de hidroxilos primarios y unidades monómeras derivadas de monómeros formadores de hidroxilos secundarios y la porción terminal contiene un 50% de grupos hidroxilo primarios y un 50% de grupos hidroxilo secundarios. Se puede tener también un polímero en el cual la porción principal de la cadena de polímero consiste en una estructura uniformemente al azar, que tiene un 80% de unidades monómeras derivadas de los monómeros formadores de hidroxilos secundarios, y un 20% de unidades monómeras derivadas de monómeros formadores de hidroxilos primarios, y la porción terminal contiene un 95% de grupos hidroxilo primarios y un 5% de grupos hidroxilo secundarios. Se puede obtener también un polímero en el cual la porción principal de la longitud de cadena es una disposición al azar de unidades monómeras derivadas de monómeros formadores de hidroxilos primarios y unidades monómeras derivadas de monómeros formadores de hidroxilos secun-

15
20
25
30

1 - darios, en el cual la relación de los dos tipos de unida-
des monómeras varía de modo continuo a lo largo de la lon-
gitud de cadena, según se desee, y la porción terminal con-
tiene cualquier relación deseada de grupos hidroxilo pri-
5 marios a grupos hidroxilo secundarios. Alternativamente,
se puede tener un polímero en el cual la porción princi-
pal de la cadena de polímero contiene una serie de segmen-
tos, cada uno de los cuales puede tener cualquiera de las
disposiciones de unidades monómeras de bloque o al azar
10 anteriormente mencionadas, estando dispuestos los segmen-
tos en cualquier orden deseado, y la porción terminal con-
tiene cualquier relación deseada de grupos hidroxilo pri-
marios a grupos hidroxilo secundarios. Los ejemplos ante-
riores pretenden ser solamente ilustrativos del ilimita-
15 do número de estructuras que pueden obtenerse, y no signi-
fican ninguna limitación del alcance de la invención.

El procedimiento descrito arriba, permite al
científico de la polimerización controlar el procedimien-
to de polimerización, de una manera tal que pueda producir
20 polímeros que tengan cualquier combinación de (a) propie-
dades que sean dependientes de la relación de grupos hi-
droxilo primarios a secundarios (por ejemplo, la reactivi-
dad) y (b) propiedades que son dependientes de la estruc-
tura de cadena global (por ejemplo, actividad superficial
25 y estado de agregación). Los polímeros se producen por un
procedimiento en el cual las concentraciones de monómeros
formadores de hidroxilos primarios y monómeros formadores
de hidroxilos secundarios de la composición de alimenta-
ción polimerizable principal, varían continuamente durante
30 la introducción de la mezcla de alimentación polimeriza-

1 - ble principal a la zona de polimerización, mediante la
adición simultánea de una mezcla de alimentación de monó-
mero orgánico cíclico polimerizable, auxiliar y diferente,
a la mezcla de alimentación polimerizable principal. La re-
5 lación de grupos terminales hidroxilo primarios a grupos
terminales hidroxilo secundarios, está determinada por las
concentraciones de monómeros formadores de hidroxilos pri-
marios y monómeros formadores de hidroxilos secundarios
en la mezcla de alimentación polimerizable principal, du-
10 rante la formación de las porciones terminales de las ca-
denas de polímero. Variando continuamente la composición
de la mezcla de alimentación polimerizable principal du-
rante toda la polimerización, se pueden obtener las com-
binaciones, antes imposibles de obtener, de estructura de
15 cadena global y de relación de grupos terminales hidroxilo
primarios a grupos terminales hidroxilo secundarios. La
característica distintiva del procedimiento es la introduc-
ción de una composición de alimentación de monómero poli-
merizable principal a la zona de polimerización, desde una
20 fuente de alimentación principal, mientras se introduce si-
multáneamente por lo menos una composición de alimentación
polimerizable auxiliar, que tiene una concentración dife-
rente de monómeros formadores de hidroxilos primarios y
de monómeros formadores de hidroxilos secundarios, en la
25 composición de alimentación polimerizable principal de la
fuente de alimentación principal.

La zona de polimerización es cualquier reactor,
apropiadamente equipado, que pueda utilizarse para la pro-
ducción de polímeros. Los diferentes tipos de reactores y
su adecuación para una reacción de polimerización particu-

1 lar, son muy conocidos por los expertos en la técnica y
no requieren ser detallados aquí. Al reactor de polimeri-
zación se conecta por lo menos una fuente de alimentación
principal. El término "fuente de alimentación principal"
5 define uno o más depósitos o fuentes de monómeros orgáni-
cos cíclicos, que alimentan directamente la zona o reac-
tor de polimerización, por ejemplo, aquélla puede ser un
mezclador o un depósito conectados en serie. La fuente de
alimentación principal está equipada con medios mezclado-
10 res eficaces para asegurar una mezcla adecuada de su con-
tenido. A cada una de las fuentes de alimentación princi-
pales se conecta, a su vez, al menos una fuente de alimen-
tación auxiliar. El término "fuente de alimentación auxi-
liar" define uno o más depósitos o fuentes de monómeros
15 orgánicos cíclicos que alimentan a cada una de las fuentes
de alimentación principales. Puede haber una o más fuen-
tes de alimentación auxiliares, alimentando directamente
a la fuente de alimentación principal todas las fuentes
de alimentación auxiliares, o bien una o más de las fuen-
20 tes de alimentación auxiliares pueden alimentar en serie
a otra fuente de alimentación auxiliar y ser íntimamente
mezcladas en ella, finalmente, con una última fuente de
alimentación auxiliar, que alimenta directamente a una o
más de las fuentes de alimentación principales. La veloci-
25 dad de alimentación de cada una de las fuentes o depósi-
tos de alimentación a cada una de las otras fuentes o de-
pósitos de alimentación, tanto si es una fuente de alimen-
tación principal como si es una fuente de alimentación au-
xiliar, puede variarse a voluntad del científico experto,
30 para obtener la relación deseada de grupos terminales hi-

1 droxilo primarios a secundarios. Las configuraciones que
pueden diseñarse son numerosas; sin embargo, en todos los
casos debe haber una zona o reactor de polimerización co-
nectada a por lo menos una fuente o depósito de alimenta-
5 ción principal, equipada con medios mezcladores, la cual
a su vez está conectada a por lo menos una fuente o depó-
sito de alimentación auxiliar, las cuales fuentes de ali-
mentación auxiliares (cuando se utilizan más de una de és-
tas) pueden, todas ellas o parte de ellas, alimentar di-
10 rectamente a una o más de las fuentes o depósitos de ali-
mentación principales o pueden alimentar, en serie, a otra
y, finalmente, alimentar a la fuente o depósito de alimen-
tación principal.

La composición de alimentación polimerizable
15 principal es la mezcla de reaccionantes presentes en cual-
quier momento particular en la fuente o depósito de ali-
mentación principal. Esta mezcla puede contener los monó-
meros orgánicos cíclicos solos, o puede incluir cualquier
aditivo que no tenga un efecto perjudicial sobre los monó-
20 meros orgánicos cíclicos, por ejemplo, diluyentes o disol-
ventes, colorantes, agentes de dispersión o de emulsión,
antioxidantes, estabilizadores, agentes de transferencia
de cadena, agentes de reticulación, iniciadores, uno de
los componentes de un sistema catalítico redox, y simila-
25 res. El contenido de composición de la composición de ali-
mentación polimerizable principal, varía de modo continuo
a medida que se alimenta a ella composición de alimenta-
ción polimerizable auxiliar y se mezcla con ella. Por la
expresión contenido de composición se entiende el conteni-
30 do o concentración de cada reaccionante en la composición

1 de alimentación polimerizable. Como resulta evidente de
esta enseñanza y descripción, la alimentación simultánea
de la composición de alimentación polimerizable principal
desde la fuente de alimentación principal a la zona de
5 polimerización y la alimentación de una composición de
alimentación polimerizable diferente desde la fuente de
alimentación auxiliar a la fuente de alimentación princi-
pal, darán como resultado una variación continua del con-
tenido o concentración de cada reaccionante presente en
10 la composición de alimentación polimerizable principal
o del contenido de composición de la composición de ali-
mentación polimerizable principal. Esta variación conti-
nua del contenido de composición puede tener lugar tam-
bién en las composiciones de alimentación polimerizables
15 auxiliares, cuando se utiliza más de una de ellas y se
alimentan en serie mutuamente, antes de alimentar final-
mente a la composición de alimentación polimerizable prin-
cipal. La variación continua de las concentraciones re-
lativas de monómeros formadores de hidroxilos primarios
20 y de monómeros formadores de hidroxilos secundarios en
la composición de alimentación polimerizable principal,
durante la formación de las porciones terminales de las
cadenas de polímeros, es la que permite controlar la re-
lación de grupos terminales hidroxilo primarios a secun-
25 darios, independientemente de la estructura de cadena de
polímero global.

La composición de alimentación polimerizable
auxiliar es la mezcla de reaccionantes presente en cual-
quier momento particular en cualquiera de una o más de
30 las fuentes o depósitos de alimentación auxiliares, y

1 puede contener los mismos tipos de aditivo que se indica-
ron anteriormente que podrían estar presentes en la compo-
sición de alimentación polimerizable principal. Sin embar-
5 go, debe recordarse que si una de las mezclas de alimenta-
ción polimerizables contiene uno de los componentes de un
sistema catalítico, la otra de tales mezclas no puede con-
tener el otro componente del mismo, puesto que, de otro
modo, tendrá lugar la polimerización en los depósitos de
almacenamiento antes de que los reaccionantes polimeriza-
10 bles sean introducidos en la zona de polimerización.

Como se ha indicado, en el procedimiento de es-
ta invención se utilizan composiciones de alimentación po-
limerizables principales y composiciones de alimentación
polimerizables auxiliares. La composición de alimentación
15 polimerizable principal puede contener inicialmente, un
único monómero orgánico cíclico polimerizable, o puede
contener inicialmente una pluralidad de monómeros orgáni-
cos cíclicos polimerizables; lo mismo es cierto para la
composición de alimentación polimerizable auxiliar. Sin
20 embargo, cuando la composición de alimentación polimeriza-
ble principal es un único reaccionante, la composición de
alimentación polimerizable auxiliar no puede consistir so-
lamente en este mismo único reaccionante, pudiendo ser un
único reaccionante diferente o una mezcla de una plurali-
25 dad de reaccionantes que pueden incluir dicho mismo reac-
cionante en la mezcla. De igual modo, cuando la compo-
sición de alimentación polimerizable principal es una mezcla
de una pluralidad de reaccionantes, la composición de ali-
mentación polimerizable auxiliar no puede ser la misma mez-
30 cla que tenga las mismas concentraciones de cada reaccio-

1 nante; puede ser una mezcla diferente de reaccionantes o
puede ser una mezcla de los mismos reaccionantes, pero en
diferentes concentraciones iniciales de los reaccionantes.
En todos los casos, por lo menos una de las composiciones
5 de alimentación polimerizables debe contener un monómero
orgánico cíclico del tipo formador de hidroxilos primarios
y por lo menos una de las composiciones de alimentación
polimerizables debe contener un monómero orgánico cíclico
del tipo formador de hidroxilos secundarios. Además, un
10 factor importante y siempre presente, es que los conteni-
dos de composición iniciales de la composición de ali-
mentación polimerizable principal y de la composición de ali-
mentación polimerizable auxiliar, son siempre diferentes,
no siendo aquellas inicialmente idénticas en la reposición
15 de reaccionantes polimerizables.

Como resultado de las diferencias iniciales de
los contenidos de composición de las composiciones de ali-
mentación polimerizables principales y auxiliares, y de
la adición simultánea de composiciones de alimentación po-
20 limerizables auxiliares a la composición de alimentación
polimerizable principal, mientras se introduce la compo-
sición de alimentación polimerizable principal en la zona
de polimerización, hay una variación continua del conteni-
do de composición de la composición de alimentación poli-
25 merizable principal. De aquí que cualquier porción de la
composición de alimentación polimerizable principal, que
entra en la zona de polimerización, sea en todo momento
diferente de la porción que la precede y de la porción que
le sucede. Por consiguiente, la composición del polímero
30 producido en el reactor durante la adición, es igualmente

1 variable de una manera continua, y refleja la composición
de la composición de alimentación polimerizable principal
que entra en la zona de polimerización. En una rápida reac-
ción de polimerización, en la que hay una reacción esen-
5 cialmente instantánea de los monómeros cuando se introducen
en la zona de polimerización, se tiene lo que se conoce
como un sistema empobrecido en monómero. En otras reaccio-
nes, se puede tener un sistema denominado rico en monóme-
ros, es decir, un sistema en el cual existe algún retraso
10 entre la introducción de los reaccionantes en la zona de
polimerización y la polimerización esencialmente completa
de los reaccionantes. Así, en un sistema empobrecido en
monómero, el polímero producido en cualquier período de
tiempo, difiere en contenido constitucional del polímero
15 producido antes de este período de tiempo o después de es-
te período de tiempo. Empleando un sistema empobrecido en
monómero y los medios anteriormente mencionados de variar
continuamente el contenido de composición de la composi-
ción de la alimentación polimerizable, se puede producir
20 un polímero que tiene una porción terminal que tiene una
estructura molecular que es enteramente independiente de
la estructura del resto de la cadena de polímero.

El procedimiento utilizado para producir los
nuevos polímeros de la presente invención, puede definirse
25 en su manera más sencilla, por una reacción que implica
una fuente de alimentación principal única que contiene
inicialmente un único monómero formador de hidroxilos pri-
marios (o monómero formador de hidroxilos secundarios) y
una única fuente de alimentación auxiliar, que contiene
30 inicialmente un único monómero formador de hidroxilos se-

1 cundarios (o monómero formador de hidroxilos primarios,
cuando la fuente de alimentación principal contiene un
monómero formador de hidroxilos secundarios). Los conteni-
dos de la fuente o depósito de alimentación principal, en
5 cualquier momento del procedimiento, se conocen como la
composición de alimentación polimerizable principal, y los
contenidos de la fuente o depósito de alimentación auxi-
liar, se conocen como la composición de alimentación poli-
merizable auxiliar. La fuente de alimentación auxiliar
10 alimenta a la fuente de alimentación principal, mediante
conducciones y bombas adecuadas; la fuente de alimenta-
ción principal, está equipada con un agitador o mezclador
eficaz, y alimenta a la zona de polimerización. Al iniciar-
se la reacción de polimerización, comienza, a una velocidad
15 previamente determinada, el flujo de la composición de
alimentación primaria principal desde la fuente de alimen-
tación principal a la zona de polimerización, se inicia
simultáneamente el flujo de composición de alimentación
polimerizable auxiliar desde la fuente de alimentación
20 auxiliar a la fuente de alimentación principal, y este
caudal puede ser el mismo o diferente que el caudal desde
la fuente de alimentación principal a la zona de polimeri-
zación. A medida que la composición de alimentación poli-
merizable auxiliar entra en la fuente de alimentación prin-
25 cipal, aquélla es mezclada íntimamente con el contenido de
ésta, dando como resultado una variación continua del con-
tenido de composición de la composición de alimentación
polimerizable principal. Esta composición de alimentación
polimerizable principal, que varía de modo continuo, entra
30 simultáneamente y continuamente, en la zona de polimeriza-

1 ción. Como es evidente por la descripción anterior, cual-
quiera de las fuentes de alimentación principal o auxiliar,
o ambas, pueden contener más de un reaccionante polimeriza-
ble.

5 Las variaciones en las disposiciones de diseño
de las fuentes de alimentación principales y auxiliares,
son innumerables y no se hará ningún intento para exponer
cada una de las posibles configuraciones o disposiciones
10 específicas del depósito; éstas pueden ser fácilmente dedu-
cidas por las personas expertas, a su voluntad, con el fin
de obtener productos que tengan ciertas propiedades desea-
das. En el párrafo precedente se ha esbozado una disposi-
ción sencilla, que emplea una única fuente de alimentación
principal y una única fuente de alimentación auxiliar. Dis-
15 posiciones ligeramente más complicadas, serían aquellas en
las que hubiera una única fuente de alimentación princi-
pal y una pluralidad de fuentes de alimentación auxiliares;
en estos casos, la totalidad de las fuentes de alimentación
auxiliares podrían alimentar, en paralelo directamente, a
20 la fuente de alimentación principal, o algunas de las fuen-
tes de alimentación auxiliares podrían alimentar, en serie
a otras fuentes de alimentación auxiliares, alimentando fi-
nalmente, de modo directo, por lo menos una fuente de ali-
mentación auxiliar, bien sea en serie o no, a la fuente de
25 alimentación principal. Otras disposiciones serían aquellas
en las que hubiera una pluralidad de fuentes de alimenta-
ción principales; en estos casos, podría haber una única
fuente de alimentación auxiliar que alimentara a una o más
de la pluralidad de fuentes de alimentación principales, o
30 podría haber una pluralidad de fuentes de alimentación au-
27127

1 xiliares, alimentando todas ellas, en paralelo y direc-
tamente, a sólo una de las fuentes de alimentación princi-
pales, o una pluralidad de fuentes de alimentación auxilia-
res que alimentaran directamente a más de una fuente de
5 alimentación principal, o la totalidad de la pluralidad de
fuentes de alimentación auxiliares podría alimentar, en se-
rie, a solamente una de las fuentes de alimentación princi-
pales, o la pluralidad de fuentes de alimentación auxilia-
res pueden alimentar, en serie, a más de una de las fuen-
10 tes de alimentación principales. Cuando se utiliza una
pluralidad de fuentes de alimentación auxiliares, éstas
pueden utilizarse en cualquier combinación deseada, todas
ellas pueden ser utilizadas en serie, algunas pueden uti-
lizarse en serie, mientras que otras no se utilizan en se-
15 rie, o no es necesario utilizar ninguna en serie, siendo
añadidas todas ellas directamente a la fuente de alimenta-
ción principal. En todos los casos, las fuentes de alimen-
tación principales alimentan la composición de alimenta-
ción polimerizable principal, a la zona de polimerización;
20 las fuentes de alimentación auxiliares alimentan la compo-
sición de alimentación polimerizable auxiliar, directamen-
te a la fuente de alimentación principal o, en serie, a
otra fuente de alimentación auxiliar, terminando finalmen-
te los reactivos en ellas existentes, en la fuente de ali-
25 mentación principal, antes de entrar en la zona de polime-
rización. Durante estos movimientos de los reaccionantes
desde una fuente de alimentación a la otra, hay una varia-
ción continua y resultante, del contenido de composición
de los contenidos del depósito al que se añade reaccionan-
30 te polimerizable, y los contenidos de los depósitos se agi-

1 tan para obtener una mezcla eficaz de los contenidos de
los mismos. Se puede variar también el procedimiento, te-
niendo períodos de tiempo al principio, durante o cerca
del final de la reacción, en los que hay alimentación de
5 composición de alimentación polimerizable principal desde
la fuente de alimentación principal al reactor de polime-
rización, sin alimentación simultánea de composición de
alimentación de polimerización auxiliar a la fuente o depó-
sito de alimentación principal, durante un período de tiem-
10 po seleccionado. De esta manera, se puede producir un poli-
mero que tiene secciones de cadena del tipo producido por
técnicas de polimerización al azar o de bloque convencio-
nales. Además, los caudales entre depósitos de alimentación
o zona de polimerización, pueden variarse a voluntad, en
15 cualquier momento durante la reacción de polimerización.
Se puede también, con métodos conocidos y adecuados, uti-
lizando válvulas de alimentación variable, alimentar monó-
meros orgánicos cíclicos polimerizables desde una plurali-
dad de fuentes de alimentación auxiliares, a través de un
20 mezclador conectado en serie, que sirve como fuente de ali-
mentación principal, en donde se produce composición de
alimentación polimerizable principal. El mezclador conecta-
do en serie alimenta entonces la composición de alimenta-
ción polimerizable principal, directamente a la zona de
25 polimerización.

Como se ha mencionado anteriormente, la presen-
te invención está encaminada a nuevos polímeros, los cua-
les se producen por el procedimiento anterior, los cuales
tienen proporciones controladas de grupos terminales hidro-
30 xilo primarios a secundarios no obtenibles hasta ahora de
27127

1 manera independiente de la estructura global de la cadena
de polímero. Por consiguiente, los polímeros de esta in-
vención poseen combinaciones de propiedades no obtenibles
hasta ahora. Los comonomeros preferidos utilizados en la
5 producción de los nuevos polímeros, son el óxido de etile-
no y el óxido de propileno. Los copolímeros de bloque con-
vencionales de óxido de etileno y óxido de propileno con-
tienen grupos terminales hidroxilo sustancialmente todos
primarios o sustancialmente todos secundarios, dependiendo
10 del orden de la alimentación de monómero, pero no inclu-
yen copolímeros que tienen una mezcla de grupos terminales
hidroxilo primarios y secundarios. Estos copolímeros de
bloque son usualmente sólidos duros y céreos a la tempera-
tura ambiente, lo que limita su utilidad como flúidos fun-
15 cionales. Aunque se pueden producir en forma de líquidos,
los copolímeros al azar de óxido de etileno y óxido de pro-
pileno, su relación de grupos terminales hidroxilo prima-
rios a secundarios no puede ser controlada independiente-
mente, sino que viene fijada por el contenido global de
20 unidades monómeras de óxido de etileno y óxido de propile-
no del polímero. A título de comparación, se han producido
copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, de la
presente invención, los cuales son líquidos a la tempera-
tura ambiente y tienen relaciones de grupos terminales hi-
25 droxilo primarios a secundarios que van desde menos del
3% en peso de grupos hidroxilo primarios a más del 95% en
peso de grupos hidroxilo primarios. Además, esta gama de
relaciones de grupos terminales hidroxilo primarios a se-
cundarios, se ha obtenido sin variar la cantidad total de
30 unidades monómeras de óxido de etileno y óxido de propile-

1 no del copolímero.

5 Al producir los copolímeros de óxido de etileno/
óxido de propileno de esta invención, por el procedimiento
anteriormente descrito, es de particular importancia rea-
lizar la polimerización en condiciones empobrecidas en mo-
nómero, debido a la diferencia de reactividades entre el
10 óxido de etileno y el óxido de propileno. Operando en con-
diciones que se aproximan al empobrecimiento en monómero,
queda asegurado que el contenido de composición de aquella
porción de la cadena de polímero que se está formando en
un momento particular, es virtualmente el mismo que el con-
tenido de composición de la composición de alimentación
principal en este momento. Por lo tanto, se prefiere mante-
ner la presión atmosférica en el recipiente de polimeriza-
15 ción, durante la polimerización, para garantizar una baja
concentración de monómeros sin reaccionar en la fase líquida,
y alimentar monómeros a una velocidad tal que éstos
se consuman tan rápidamente como son alimentados. Al llevar
a cabo las copolimerizaciones de los ejemplos que se pre-
20 sentan en lo que sigue, se establecieron y mantuvieron las
condiciones próximas al empobrecimiento en monómero, ase-
gurándose de que la velocidad de reflujo vigilada visual-
mente, de los monómeros de óxido sin reaccionar no excedie-
ra de una gota por cada 15 gotas de material de alimenta-
25 ción de monómero introducidas.

Aparte de utilizar el método anteriormente des-
crito de alimentación de monómeros a la zona de polimeriza-
ción y de operar en condiciones que se aproximan al empo-
brecimiento en monómero, el método de producir los nuevos
30 copolímeros de esta invención no difiere de los procedi-

1 mientos convencionales que utilizan alimentaciones al azar
o en secuencia. Por ejemplo, un procedimiento preferido
para producir copolímeros de óxido de etileno, óxido de
propileno comprende alimentar las cantidades apropiadas
5 de los monómeros a una carga del recipiente que contiene
un iniciador, que contiene hidrógeno activo, y algo de ca-
talizador básico, usualmente el derivado de alcoholato po-
tásico del iniciador. Los iniciadores son conocidos por
los expertos en la técnica y pueden ser monofuncionales o
10 polifuncionales. Como estos compuestos están bien ilustra-
dos en la técnica anterior, no es necesario detallarlos
aquí adicionalmente para permitir que un experto en la
técnica comprenda qué compuestos se consideran. Se puede
utilizar cualesquiera de los iniciadores conocidos que con-
15 tienen hidrógeno activo. Incluyen compuestos de alcoholes,
de polioles, de aminas primarias o secundarias, de hidroxil-
aminas y de ácidos carboxílicos. La cantidad de carga de
iniciador viene dictada por el peso molecular deseado y por
la cantidad de monómero que ha de ser alimentado; por ejem-
20 plo, una carga de un mol de un iniciador de peso molecular
 x , con 2.000 gramos de monómeros de óxido, debe dar un
peso molecular medio numérico teórico de $2.000 + x$. Como
regla general, el peso molecular real conseguido es algo
inferior al teórico, debido a las reacciones secundarias,
25 a las trazas de humedad de la alimentación, y/o a otros
factores que tienden a disminuir el peso molecular. Una
carga de catalizador típica es de 0,1 a 0,5% en peso (tal
como hidróxido potásico) con relación al peso final del
producto esperado. La solución de catalizador puede prepa-
30 rarse a partir del iniciador alcohólico, bien sea por reac-

1 -ción directa con el potasio metálico o con el hidróxido
potásico, o mediante una reacción de transposición con al-
gún otro alcoholato potásico. Si se utiliza hidróxido po-
tásico, el agua generada en la preparación del catalizador
5 puede ser separada por algún medio, tal como destilación
azeotrópica y por ejemplo, antes de la adición de cuales-
quiera alimentaciones de monómero de óxido. En el caso de
la preparación de iniciador mediante una reacción de trans-
posición con un alcoholato, el alcohol de bajo punto de
10 ebullición liberado por la transposición, desde el alcoho-
lato añadido, debe ser separado, por ejemplo por destila-
ción, antes de la adición de alimentaciones de monómero de
óxido. También se pueden emplear como catalizadores de po-
limerización, otros metales alcalinos o sus derivados, ta-
15 les como sodio, hidróxido sódico o un alcoholato sódico,
pero se prefieren las especies de potasio.

La temperatura de polimerización usual para las
copolimerizaciones de óxido de etileno/óxido de propileno
de este tipo, es de aproximadamente 100 a 125°C, siendo el
20 margen preferido de aproximadamente 100 a 110°C. En general,
la temperatura utilizada debe ser la temperatura mínima
compatible con una velocidad de reacción aceptable, debido
a que las temperaturas más altas favorecen reacciones se-
cundarias o isomerizaciones, que generan especies no satu-
25 radas. La polimerización puede ser llevada a cabo en pre-
sencia de nitrógeno o de algún otro gas inerte, para reprimi-
r las reacciones de oxidación que conducen a un color de-
ficiente. Se pueden emplear reacciones atmosféricas o supe-
riores a la atmosférica, pero para los fines de la presente
30 invención se prefieren las presiones próximas a la atmósfe-

1 rica, con el fin de evitar una apreciable acumulación de
monómeros de óxido sin reaccionar en la fase líquida. Des-
pués de completar la adición de monómero de óxido, se uti-
liza un método típico para someter la carga a cocción du-
5 rante un corto período de tiempo antes de la neutralización,
filtración y rectificación. La neutralización puede llevar-
se a cabo con diversos ácidos minerales u orgánicos, o,
alternativamente, con ciertas tierras de diatomeas, tales
como silicato magnésico. Son también aceptables otros méto-
10 dos, tales como el intercambio de iones. Después de la neu-
tralización, que se realiza preferiblemente a 100 - 110°C,
se filtra la carga para separar las sales de neutralización,
y se mantiene durante un corto período de tiempo bajo pre-
sión reducida, de manera que aquélla quede liberada de cua-
15 lesquiera monómeros residuales o de otros volátiles.

Debe hacerse hincapié sobre el hecho de que esta
invención no está limitada a ninguna técnica particular de
operación o de elaboración. Cada fabricante tiene ciertos
métodos y/o técnicas que prefiere y que pueden ser inigua-
20 lables para su caso. El procedimiento descrito en lo que
antecede, es con fines de ilustración; la utilidad del pro-
cedimiento de esta invención, no está limitada en alcance
a ningún grupo específico de condiciones o métodos.

En la figura se muestra el aparato adecuado para
25 realizar la presente invención. Se pueden utilizar otros
aparatos. El aparato mostrado en la figura, se utilizó para
realizar los ejemplos que se presentan en lo que sigue.

Con referencia a la figura, el aparato ilustrado
incluye un recipiente o reactor de polimerización 1, equipa-
do con un agitador 2, accionado por un motor 3, y un termo-
30

1 par 4 para vigilar la temperatura de polimerización. El
recipiente de polimerización 1 es cerrado y está equipado
con una abertura de salida 5 conectada a un condensador
de hielo seco 6, el cual está conectado a colectores fríos
5 (no mostrados). El recipiente de polimerización 1 está
equipado, también, con una entrada 7 conectada a una fuente
de alimentación principal 8, denominada también depó-
sito de alimentación I en lo que sigue. El depósito de
alimentación I o fuente de alimentación principal 8, está
10 equipado con un agitador 9, un motor 10 y medios 11 de re-
frigeración con salmuera. Una válvula 12 está situada en
la conducción 13 que conduce desde la fuente de alimenta-
ción principal 8 al recipiente de polimerización 1, para
controlar el caudal de la composición de alimentación po-
15 limerizable principal desde la fuente 8 al recipiente 1.
La fuente de alimentación principal 8 está también pro-
vista de una entrada 14, la cual está conectada a una fuen-
te de alimentación auxiliar 15, denominada también en lo
que sigue depósito de alimentación II, el cual contiene
20 medios 16 de refrigeración con salmuera, y una entrada de
nitrógeno 17. Una válvula 18 está situada en la conducción
19 que va desde la fuente de alimentación auxiliar 15 has-
ta la fuente de alimentación principal 8, para controlar
el caudal de composición de alimentación polimerizable
25 auxiliar desde la fuente de alimentación auxiliar 15 hasta
la fuente de alimentación principal 8.

La disposición descrita en la figura, es una de
las más sencillas disposiciones de entre las muchas posi-
bilidades de múltiples depósitos de alimentación posibles,
30 inherentes al método empleado para producir los nuevos po-

1 límeros de esta invención. Una característica que es pre-
feriblemente común para todas las configuraciones, es la
de la capacidad de mezcla del depósito de alimentación
principal 8, el cual alimenta finalmente, de manera direc-
5 ta, al reactor de polimerización 1.

El procedimiento utilizado para producir los nue-
vos polímeros de este invento, puede considerarse como un
procedimiento de etapas múltiples, que tiene un número de
etapas infinito. Está implícito en su uso para la produc-
10 ción de polímeros a partir de monómeros que tienen velo-
cidades de polimerización divergentes (por ejemplo, óxido
de etileno y óxido de propileno), el cumplimiento del re-
querimiento de que la polimerización sea llevada a cabo en
condiciones que se aproximen al empobrecimiento en monóme-
15 ros, es decir, condiciones que garantizan el que la con-
versión de la alimentación de monómero a polímero trans-
curra a una velocidad igual o superior a la velocidad a
la cual se introducen los monómeros en la zona de reacción
1. Así, la composición del copolímero formado en cualquier
20 instante dado, deberá necesariamente diferir ligeramente
de la de aquel que se forma justamente antes o justamente
después, en términos de tiempo. Por lo tanto, el contenido
de composición de los monómeros de la composición de ali-
mentación polimerizable principal, durante la formación de
25 la porción terminal de la cadena de polímero, que determi-
na la relación de grupos terminales hidroxilo primarios a
secundarios, puede variarse por el operario experto, de
tal modo que sea diferente del contenido de composición
durante la formación de cualquier segmento de la cadena de
30 polímero previamente formado.

1 Los siguientes ejemplos pretenden ser solamente
ilustrativos, y no pretenden limitar la invención de nin-
gún modo. A menos que se indique de otro modo, todas las
partes y porcentajes son con relación al peso y todas las
5 temperaturas son de la escala centígrada.

Los ensayos de evaluación ejecutados para obte-
ner datos en los siguientes ejemplos que caractericen los
productos de esta invención analítica y funcionalmente,
se indican a continuación.

10 A. Caracterización analítica

1. Contenido de la relación grupo terminal hi-
droxilo primario:secundario - Se determinó el contenido
de hidroxilo primario mediante un método aproximado de
cinética de reacción, diferencial, de orden pseudoprimer.
15 El copolímero se hace reaccionar con isocianato de fenilo
y se observa, en función del tiempo, la desaparición de
la banda NCO para 4,42 micras en la zona del espectro in-
frarrojo. El contenido de hidroxilo primario del poliol
se obtiene por determinación del tiempo de vida fraccio-
nario eficaz en la reacción de uretanación, y mediante el
20 uso de una curva de calibración previamente determinada.
El contenido de hidroxilo secundario se determina por di-
ferencia. El método requiere un conocimiento previo del
contenido de hidroxilo total de la muestra, y exige bajos
25 contenidos de agua ($< 0,87\%$) y bajas alcalinidades
($< 0,003$ miliequivalentes/g) en la muestra. Estas condicio-
nes se satisfacen mediante intercambio de iones de la mues-
tra, seguido por una rectificación eficaz.

30 -
27127

2. Peso molecular - Se obtuvieron los pesos mo-
leculares numéricas medio, mediante una técnica química

1 por vía húmeda, en la que el contenido de hidroxilo se determina mediante reacción con anhídrido ftálico en un medio de piridina, seguida por valoración del exceso de anhídrido con una solución patrón de hidróxido sódico.

5 3. Composición en bruto. Las composiciones en bruto se determinaron por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, en deuterocloroformo como disolvente. El área de los protones metilo del óxido de propileno, se resta del área total de la totalidad de los protones metileno y metino, en la zona de 3,2 a 3,0 partes por millón. La diferencia representa la contribución debida al óxido de etileno.

10 4. Distribución de la secuencia de monómero. Si se determinó, este dato se obtuvo por espectroscopía de resonancia magnética nuclear en disulfuro de carbono como disolvente, utilizando tris(dipivaloil-metanato)-europio como reactivo de desplazamiento. Las longitudes de secuencia se calculan a partir de un conocimiento de la distribución de triadas y de la composición en bruto.

15 B. Propiedades aparentes del fluido

20 1. Viscosidad. Las viscosidades aparentes se determinaron tanto por medidas con el viscosímetro de Brookfield, Syncho-Lectric, como por el método cinemático, utilizando viscosímetros de Ubbelohde en baños de temperatura constante, a las temperaturas indicadas.

25 2. Densidad. Se obtuvieron las densidades aparentes de los fluidos, mediante determinaciones en picnómetro a las temperaturas indicadas.

C. Propiedades de la solución.

30 1. Viscosidad en solución acuosa. Se determinaron

1 — cinemáticamente las viscosidades en solución acuosa, a
diversas temperaturas y concentraciones, utilizando visco-
símetros de Ubbelohde a las temperaturas indicadas.

5 2. Formación de espuma y estabilidad de la espuma. Los datos sobre formación de espuma y estabilidad de
la espuma, se obtuvieron agitando una solución acuosa al
0,2% en peso del fluido, durante 30 segundos, en un mez-
clador de accionamiento eléctrico, registrando los tiempos
10 en los que el nivel de líquido generado por escurrido de
la espuma, alcanza diversas marcas de volumen en el mezcla-
dor calibrado.

15 3. Características de humectación. Se determina-
ron las características de humectación de estos fluidos,
mediante el método de Graves (véase, American Dyestuff Re-
porter 20, 201 (1931)). En este método, se determina el
tiempo necesario para que una madeja de algodón normaliza-
da, unida a un peso de plomo normalizado, mediante un gan-
cho de cobre normalizado, se hunda en un recipiente gra-
duado de 500 ml, que contiene una solución acuosa al 0,1%
20 del fluido; el valor registrado es el promedio de dos de-
terminaciones.

25 4. Tensión superficial. Se determinaron los va-
lores de tensión superficial para soluciones acuosas al
0,1 y al 0,5% en peso de estos fluidos, utilizando un ten-
siómetro de anillo de De Nouy, y se corrigieron utilizando
el valor de calibrado del anillo (0,896) suministrado por
el fabricante del instrumento.

30 5. Punto de turbidez. Se obtuvieron valores, ca-
lentando 40 ml de una solución acuosa al 1% del fluido, en
un tubo de ensayo grande suspendido en un baño de calenta-

1 miento. La solución se agitó manualmente con un termómetro,
2 tro, y se tomó como punto de turbidez la temperatura para
3 la cual no se continuaba viendo el bulbo del termómetro,
4 debido al enturbiamiento de la solución contenida en el
5 tubo.

Ejemplos 1 y 2

6 Estos ejemplos ilustran el control sobre la re-
7 lación de grupos terminales hidroxilo primarios a secunda-
8 rios, que puede conseguirse en la preparación de copolíme-
9 ros de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados con
10 n-butanol, de esta invención, que se preparan para que ten-
11 gan un peso molecular medio de aproximadamente 3.000 y pa-
12 ra que contengan un 50/50% en peso de óxido de etileno y
13 óxido de propileno. C1, C2 y C3 se presentan como contro-
14 les para ilustrar las propiedades comparativas de los co-
15 polímeros al azar y de los copolímeros de bloque, conven-
16 cionales, que tienen pesos moleculares similares y conte-
17 nidos similares totales de óxido de etileno/óxido de pro-
18 pileno.

19 Se preparó una solución de iniciador/catalizador,
20 haciendo reaccionar 30 g de lentejas de hidróxido potásico
21 con 185 g de n-butanol redestilado, en presencia de 150 g
22 de éter diisopropílico, como agente de formación de mezcla
23 azeotrópica para eliminar el agua de reacción. La reacción
24 se efectuó a reflujo y se separaron en un colector de
25 Dean-Stark, 9,4 gramos de agua. Seguidamente, el éter dii-
26 sopropílico se separó parcialmente por rectificación a la
27 presión atmosférica y a una temperatura de unos 90°C, y la
28 rectificación se terminó en un evaporador rotatorio que
29 funcionaba a 50°C y a una presión de 10 mm de Hg. Se ana-
30

1 lizó el residuo viscoso, determinándose un contenido de
alcalinidad de 2,514 miliequivalentes/gramo, que es equi-
valente a una concentración de butilato de potasio del
28,1%.

5 El aparato ilustrado en la figura se utilizó pa-
ra preparar los copolímeros. Las cantidades de las cargas
de reaccionantes a los depósitos de alimentación y los
caudales y condiciones de tratamiento, se indican en la
Tabla I. La solución de iniciador/catalizador se cargó
10 directamente al recipiente de reacción. Después de comple-
tada la carga de monómeros, se mantuvo la masa de reacción
a 110°C - 115°C, durante 30 minutos. Se analizó el produc-
to de reacción del recipiente, para determinar su alcalini-
dad, por valoración con una solución patrón de ácido clor-
15 hídrico 0,1N. Seguidamente, se neutralizó el producto por
agitación durante una hora a 100°C, con un exceso estequio-
métrico de 10% de ácido acético glacial, lo cual fue segui-
do por una agitación durante una hora a 110°C, con 15 g
de silicato magnésico.

20 El producto se filtró bajo presión, mientras es-
taba caliente, utilizando un filtro comercial Sparkler. Fi-
nalmente, se neutralizaron 250 gramos del producto, calen-
tándolo durante una hora a 55°C, con una mezcla de 25 gra-
mos de resina cambiadora de aniones y otros 25 gramos de
25 resina cambiadora de cationes, en una mezcla de isopropa-
nol/agua 80/10. La solución tratada se filtró para separar
las resinas cambiadoras de iones y el producto final se re-
cuperó por rectificación hasta peso constante a 110°C, ba-
jo una presión de 1 mm de mercurio, en un evaporador rota-
torio.

30

27127

1 Los resultados de estos ejemplos ilustran que la
presente invención proporciona copolímeros de óxido de etil-
leno y óxido de propileno, que son líquidos a 30°C y que
tienen sustancialmente la totalidad de los grupos termina-
5 les hidroxilo primarios (por ejemplo, más del 90% de gru-
pos primarios) o sustancialmente la totalidad de grupos
terminales hidroxilo secundarios (por ejemplo, más del 90%
de grupos secundarios), según desee el operario experto
que los prepara. Ni los copolímeros de bloque ni los copo-
10 límeros al azar muestran esta combinación de propiedades.

 En estos ejemplos y en aquellos que siguen, el
término tipo de alimentación "lineal" se refiere a un mé-
todo de alimentar los reaccionantes, en el cual las concen-
traciones de óxido de etileno y óxido de propileno en la
15 fuente de alimentación polimerizable principal, varían li-
nealmente con el tiempo. El término tipo de alimentación
"sesgado", se refiere a un método de alimentar los reac-
cionantes, en el cual las concentraciones de óxido de eti-
leno y de óxido de propileno en la fuente de alimentación
20 polimerizable principal, varían con el tiempo de modo no
lineal. El operario experto en la técnica, será capaz de
calcular las concentraciones exactas de monómeros de la
fuente de alimentación polimerizable principal, para cual-
quier tiempo dado, basándose en las cargas del depósito de
25 alimentación y en los caudales de alimentación indicadas
en las tablas.

TABLA I

| <u>Ejemplo:</u> | <u>C1</u> | <u>C2</u> | <u>C3</u> | <u>1</u> | <u>2</u> |
|--|-----------|-----------|-------------|-------------------|-------------------|
| <u>Tipo de alimentación</u> | Al azar | De bloque | De bloque | Etapa 1 lineal | Etapa 1 lineal |
| <u>Cargas de reaccionantes/g</u> | | | | | |
| <u>Reactor de polimerización</u> | | | | | |
| <u>Iniciador/catalizador</u> | 17,2 | 10,02 | 9,99 | 17,6 | 15,8 |
| <u>Depósito de alimentación I</u> | | | | | |
| <u>(agitado)</u> | | | | | |
| <u>Oxido de etileno</u> | 500 | 375 (1º) | 375 (2º) | 500 | 450 |
| <u>Oxido de propileno</u> | 500 | 375 (2º) | 375 (1º) | - | - |
| <u>Depósito de alimentación II</u> | | | | | |
| <u>(sin agitar)</u> | | | | | |
| <u>Oxido de etileno</u> | - | - | - | - | 450 |
| <u>Oxido de propileno</u> | - | - | - | 500 | - |
| <u>Caudales de alimentación, ml/hora</u> | | | | | |
| <u>Depósito de alimentación I</u> | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| <u>Depósito de alimentación II</u> | - | - | - | 31,2 | 28,8 |
| <u>Condiciones de reacción</u> | | | | | |
| <u>Temperaturas de reacción, °C</u> | ← | ← | 110 - 115 | ← | ← |
| <u>Presión de reacción</u> | ← | ← | Atmosférica | ← | ← |
| <u>Neutralizador, ácido acético, g</u> | 2,43 | 0,613 | 1,24 | 2,66 | 1,74 |
| <u>Silicato magnésico, g</u> | ← | ← | 15 | ← | ← |

TABLA I (continuación)

| Caracterización analítica | C1 | | C2 | | C3 | | 1 | | 2 | |
|--|---------------------------|--------|--------|---------------------------|---------------------------|--|---|--|---|--|
| | | | | | | | | | | |
| Peso molecular (Mn) | 3210 | 2920 | 3330 | 2820 | 3115 | | | | | |
| Aspecto a 15°C | Líquido trans- parente | Sólido | Sólido | Fangoso | Fangoso | | | | | |
| 30°C | Líquido turbio | Sólido | Sólido | Líquido trans- parente | Líquido trans- parente | | | | | |
| Viscosidad cinemática, cps, a | | | | | | | | | | |
| 30°C | 674 | Sólido | Sólido | 677,5 | 720,3 | | | | | |
| 40°C | 408,9 | Sólido | Sólido | 408,7 | 437,6 | | | | | |
| 50°C | 275,7 | 382,5 | 411,2 | 276,6 | 298,3 | | | | | |
| Viscosidad Brookfield, cps/°C | 790/26 | Sólido | Sólido | 880/26 | 2075/25,5 | | | | | |
| Densidad, g/cm ³ , 30°C | 1,0461 | Sólido | Sólido | 1,0467 | 1,0489 | | | | | |
| Composición, % en peso | | | | | | | | | | |
| Oxido de etileno | 52,8 | 51,4 | 50,9 | 52,3 | 52,7 | | | | | |
| Oxido de propileno | 47,2 | 48,6 | 49,1 | 47,7 | 47,3 | | | | | |
| pH, solución 10% | 5,0 | 3,3 | 4,2 | 4,9 | 5,4 | | | | | |
| Contenido de hidroxilo primario, % en peso | 16 | < 3 | 92 | < 3 | > 95 | | | | | |
| Punto de fusión, °C | n/a | 43 | 46 | n/a | n/a | | | | | |
| Propiedades en solución acuosa | | | | | | | | | | |
| Viscosidad cinemática, cps, a | | | | | | | | | | |
| Solución 50%, a | | | | | | | | | | |
| 30°C | 76,1 | gel | gel | 105,4 | 1445 | | | | | |
| 40°C | 48,7 | gel | gel | 114,0 | 1812 | | | | | |
| 50°C | 41,3 | gel | gel | 144,2 | infinito | | | | | |

TABLA I (continuación)

| | C1 | C2 | C3 | 1 | 2 |
|---|--------|-------|--------|--------|--------|
| Viscosidad cinemática, cps, Solución 25% a | | | | | |
| 30°C | 9,7 | gel | 37 | 9,7 | 14,4 |
| 40°C | 7,15 | gel | 29 | 7,4 | 16,1 |
| 50°C | 5,5 | gel | 19,5 | 8,7 | 13,7 |
| Densidad, g/cm ³ , Solución 50% a | | | | | |
| 30°C | 1,0540 | gel | gel | 1,0506 | 1,0473 |
| 40°C | 1,0451 | gel | gel | 1,0390 | 1,0390 |
| 50°C | 1,0363 | gel | gel | 1,0295 | 1,0304 |
| Densidad, g/cm ³ , Solución 25%, a | | | | | |
| 30°C | 1,0266 | gel | 1,0193 | 1,0262 | 1,0242 |
| 40°C | 1,0232 | gel | 1,0137 | 1,0211 | 1,0170 |
| 50°C | 1,0144 | gel | 1,0082 | 1,0111 | 1,0115 |
| Punto de turbidez, °C | 56 | 75 | >100 | 54 | 70 |
| Tiempo de humectación, segundos | 400 | 19 | 13 | 400 | 77 |
| Tensión superficial, dinas por cm ⁻¹ , : | | | | | |
| 25°C, a | | | | | |
| 0,1% | 42,55 | 40,25 | 36,5 | 41,25 | 40,0 |
| 0,05% | 45,0 | 41,15 | 37,5 | 42,15 | 40,75 |
| | 520 | 420 | 510 | 450 | 520 |
| Altura de espuma, cm ³ | | | | | |
| Tiempo en segundos para que la espuma deje escurrir | | | | | |
| 100 cm ³ de líquido | 4 | 37 | 60 | 3 | 52 |
| 125 " | 6 | 47 | 75 | 4 | 60 |
| 150 " | 7 | 61 | 90 | 5 | 70 |
| 175 " | 10 | 76 | 100 | 6 | 85 |
| 200 " | 11 | 95 | 140 | 7 | 140 |
| 225 " | 20 | 125 | 550 | 8 | 560 |

EJEMPLOS 3-7

5 Estos Ejemplos ilustran el control sobre la rela-
ción de grupos hidroxilo terminales primarios a secunda-
rios, que puede conseguirse al preparar copolímeros de -
este invento de óxido de etileno/óxido de propileno ini-
ciados con dietilenglicol, los cuales se preparan para -
10 tener un peso molecular medio de aproximadamente 5.000 a
6.000 y para contener aproximadamente 75% de óxido de etil-
eno y aproximadamente 25% de óxido de propileno. C5, C6 y
C7 se presentan como controles para ilustrar las propieda-
des comparativas de copolímeros al azar convencionales y
15 copolímeros de bloque que tienen similares pesos molecula-
res y contenidos totales de óxido de etileno/óxido de pro-
pileno.

 Se preparó una solución de iniciador/catalizador
alimentando una mezcla de una solución acuosa de hidróxi-
20 do potásico al 50% en una mezcla a reflujo agitada de -
155 gramos de dietilenglicol y 150 cm² de éter diisopro-
pílico. El agua de reacción y el agua introducida de la
alimentación caústica se separaron continuamente a medi-
da que se formaba por drenado de la capa del fondo del
25 azeótropo de éter diisopropílico-agua. Se continuó el re-
flujo hasta que ya no estaba presente más agua en el lí-
quido de reflujo. De este modo se eliminó un total de 42
gramos de agua. El éter diisopropílico fue sometido lue-
go a separación empleando el procedimiento descrito en -
30 los Ejemplos 1 y 2. La solución residual de cataliza--

dor/iniciador era un líquido viscoso y de color ambar - que tiene un contenido de alcalinidad de 2,47 miliequivalentes/gramo, correspondiente a un contenido de etilenglicolato potásico de 35,6% en peso.

5 El aparato ilustrado en la figura se utilizó para preparar los copolímeros. Las cantidades de cargas de reaccionantes a los depósitos de alimentación y los caudales y condiciones de tratamiento, se indican en la Tabla II. La solución de iniciador/catalizador se cargó
10 directamente al recipiente de reacción. Después de completada la carga de monómeros, el método empleado para preparar y recuperar el producto, fue similar al de los Ejemplos 1 y 2.

15 Los resultados de estos Ejemplos ilustran que se puede obtener en los copolímeros de esta invención, un amplio margen de proporciones de grupos terminales hidroxilo primarios a secundarios, sin variar el contenido global de monómero ni variar sustancialmente el peso molecular.

20

25

30

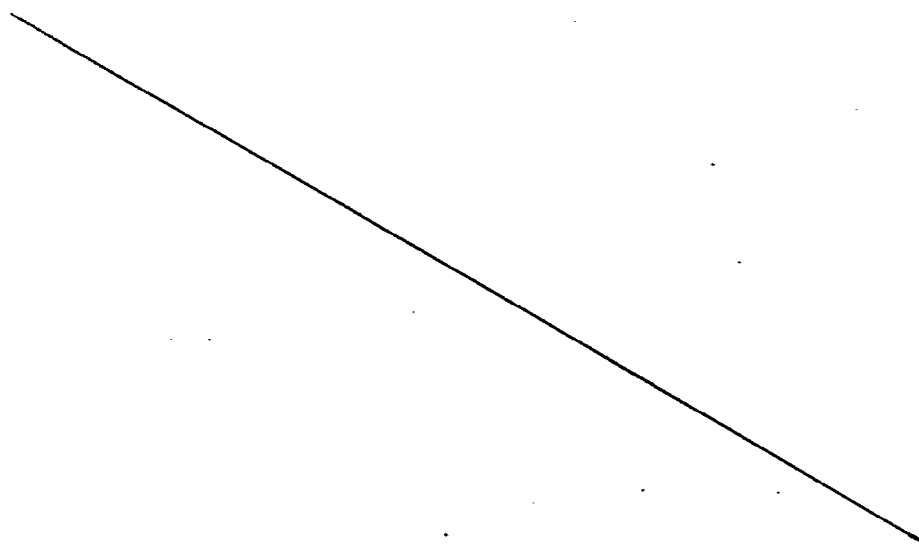


TABLA II

| Ejemplo: | Carga de reaccionante, g | | | | | | | |
|--|--------------------------|-----------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | C4 | C5 | C6 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| <u>Tipo de alimentación</u> | Al azar | De bloque | De bloque | Etapa li- neal | Etapa li- neal | Etapa li- neal | Etapa li- neal | Etapa li- neal |
| <u>Carga de reaccionante, g</u> | 10,6 | 10,7 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 |
| <u>Reactor de polimerización</u> | | | | | | | | |
| <u>Iniciador/catalizador</u> | | | | | | | | |
| <u>Depósito de alimentación I</u> | | | | | | | | |
| <u>(Agitado)</u> | | | | | | | | |
| <u>Oxido de etileno</u> | 562,5 | 562,5(29) | 565,5(19) | 375 | 187,5 | 206,25 | 225 | 243,75 |
| <u>Oxido de propileno</u> | 187,5 | 187,5(19) | 187,5(29) | - | 187,5 | 168,75 | 150 | 131,25 |
| <u>Depósito de alimentación II</u> | | | | | | | | |
| <u>(sin agitar)</u> | | | | | | | | |
| <u>Oxido de etileno</u> | - | - | - | 187,5 | 375 | 356,25 | 337,5 | 318,75 |
| <u>Oxido de propileno</u> | - | - | - | 187,5 | - | 18,75 | 37,5 | 56,25 |
| <u>Caudales de alimentación,</u> | | | | | | | | |
| <u>ml/hora</u> | | | | | | | | |
| <u>Depósito de alimentación I</u> | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| <u>Depósito de alimentación II</u> | - | - | - | 30,5 | 29,5 | 29,5 | 29,6 | 29,8 |
| <u>Condiciones de reacción</u> | | | | | | | | |
| <u>Temperatura de reacción, °C</u> | ← | | 110 - 115 | | | | | |
| <u>Presión de reacción</u> | ← | | Atmosférica | | | | | |
| <u>Neutralizador, ácido acético, g</u> | 1,39 | 1,17 | 1,12 | 1,86 | 1,43 | 1,44 | 1,22 | 1,73 |
| <u>Silicato magnésico, g</u> | ← | | 15 | | | | | |

TABLA II (continuación)

| | C4 | C5 | C6 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------------|----------------------|--------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Caracterización analítica | | | | | | | | |
| Peso molecular (Mn) | 6180 | 4940 | 5615 | 5836 | 5990 | 6060 | 6060 | 6358 |
| Aspecto a 15°C | Líquido transparente | sólido | sólido | fangoso | semi-sólido | líquido turbio | líquido turbio | semi-sólido |
| 30°C | Líquido transparente | sólido | sólido | líquido transparente | líquido transparente | líquido transparente | líquido transparente | líquido transparente |
| Viscosidad cinemática, cps a | | | | | | | | |
| 30°C | 2840 | sólido | sólido | 2984 | 2468 | 2372 | 2447 | 3338 |
| 40°C | 1768 | sólido | sólido | 1839 | 1534 | 1486 | 1531 | 1763 |
| 50°C | 1171 | 587 | sólido | 1211 | 1021 | 989 | 1020 | 1170 |
| Viscosidad Brookfield, cps/°C | | | | | | | | |
| Densidad, g/cm ³ , 30°C | 3575/27 | sólido | sólido | 3970/27 | 3460/26,5 | 3775/25 | 3270/26 | 4000/24 |
| Composición, % en peso | 1,0831 | - | - | 1,0852 | 1,0843 | 1,0816 | 1,0833 | 1,0842 |
| Oxido de etileno | 72,5 | 77,8 | 78,5 | 74,9 | 74,2 | 72,5 | 75,7 | 76,7 |
| pH, solución 10% | 27,5 | 22,2 | 21,5 | 25,1 | 25,8 | 27,5 | 23,3 | 23,3 |
| Contenido de hidroxilo primario, % | 4,7 | 5,0 | 5,5 | 4,8 | 4,6 | 4,6 | 4,2 | 5,4 |
| Punto de fusión, °C | 39 | 96 | 3 | 23 | 100 | 85 | 68 | 43 |
| Propiedades en solución acuosa | 48-50 | 48-50 | 53-54 | 28-29 | | | | |

=====
 Viscosidad cinemática, cps, solución 50% a

TABLA II (continuación)

| | C4 | C5 | C6 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 30°C | 162,1 | 276,9 | 257,8 | 155,7 | 139,3 | 141 | 145,4 | 149,6 |
| 40°C | 108,6 | 304 | 218,1 | 106 | 94,1 | 95,1 | 95,7 | 100,7 |
| 50°C | 77 | 310 | 192,1 | 75,7 | 66,8 | 67,5 | 68,1 | 71,9 |
| Viscosidad cinemática, cps, solución 25%, a | | | | | | | | |
| 30°C | 16,8 | 11,4 | 17,5 | 16,9 | 15,5 | 15,6 | 15,3 | 16,5 |
| 40°C | 12,5 | 9,0 | 13,3 | 12,6 | 11,5 | 11,6 | 11,8 | 12,2 |
| 50°C | 9,6 | 9,2 | 10,8 | 9,7 | 8,8 | 8,8 | 9,0 | 9,4 |
| densidad, g/cm ³ , solución 50% a | | | | | | | | |
| 30°C | 1,0705 | 1,0659 | 1,0690 | 1,0715 | 1,0712 | 1,0706 | 1,0712 | 1,0711 |
| 40°C | 1,0628 | 1,0578 | 1,0609 | 1,0636 | 1,0634 | 1,0626 | 1,0633 | 1,0631 |
| 50°C | 1,0546 | 1,0497 | 1,0523 | 1,0555 | 1,0552 | 1,0545 | 1,0552 | 1,0550 |
| densidad, g/cm ³ , solución 25%, a | | | | | | | | |
| 30°C | 1,0339 | 1,0334 | 1,0336 | 1,0341 | 1,0341 | 1,0336 | 1,0340 | 1,0339 |
| 40°C | 1,0286 | 1,0273 | 1,0281 | 1,0288 | 1,0288 | 1,0281 | 1,0286 | 1,0286 |
| 50°C | 1,0226 | 1,0203 | 1,0220 | 1,0229 | 1,0230 | 1,0223 | 1,0227 | 1,0226 |
| tiempo de turbidez, °C segundos | 89 | > 100 | 82 | 93 | 88 | 87 | 93 | 88 |
| tiempo de humectación, segundos | > 400 | > 400 | > 400 | > 400 | > 400 | > 400 | > 400 | > 400 |
| viscosión superficial, dinas. 0,1% | 44,75 | 37,3 | 41,7 | 50,6 | 50,2 | 50,40 | 51,5 | 47,1 |
| 0,05 | 48,0 | 40,2 | 44,55 | 50,75 | 50,5 | 51,5 | 51,5 | 51,0 |
| altura de espuma, Cm ³ | 540 | 550 | 500 | 525 | 610 | 550 | 560 | 600 |
| tiempo en segundos para que espuma deje escurrir 100 cm ³ de líquido | 5 | 65 | 8 | 4 | 52 | 42 | 45 | 45 |

POOR QUALITY

TABLA II (continuación)

| | 04 | 05 | 06 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------|----|-----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| 125 cm ³ de líquido | 6 | 75 | 9 | 5 | 66 | 54 | 56 | 56 |
| 150 " | 7 | 95 | 12 | 6 | 76 | 68 | 69 | 67 |
| 175 " | 8 | 135 | 18 | 7 | 90 | 83 | 85 | 81 |
| 200 " | 11 | 225 | 33 | 8 | 123 | 123 | 130 | 124 |
| 225 " | 18 | 735 | 80 | 10 | 230 | 320 | 290 | 250 |

1

Ejemplos 8 a 12

5

10

Estos ejemplos ilustran el control sobre la relación de grupos terminales hidroxilo primarios a secundarios que puede conseguirse en la preparación de copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno de esta invención, iniciados con glicerina, que se preparan para que tengan un peso molecular medio de aproximadamente 3.500 a 4.000 y para que contengan aproximadamente un 25% de óxido de etileno y un 75% de óxido de propileno, C8, C9 y C10 se presentan como controles para ilustrar propiedades comparativas de los copolímeros al azar y de los copolímeros de bloque convencionales, que tienen pesos moleculares similares y contenidos totales de óxido de etileno/óxido de propileno similares.

15

20

25

30

Se preparó una solución de iniciador/catalizador, haciendo reaccionar 134 g (1,46 moles) de glicerina con 35 g de hidróxido potásico acuoso al 50%, en presencia de 150 ml de éter diisopropílico, como agente formador de mezcla azeotrópica, para separar agua del sistema de reacción. La carga se calentó a reflujo hasta que no pudo recogerse agua adicional en un colector de Dean-Stark, conectado al condensador. La rectificación del éter diisopropílico se efectuó por calentamiento hasta una temperatura de 110°C dentro del recipiente, después de lo cual se redujo la presión a 250 mm de Hg, mientras se continuaba la rectificación. Se separaron trazas de éter, calentando a 50°C, a una presión de 10 mm Hg, en un evaporador rotatorio. El residuo altamente viscoso, que era casi sólido a la temperatura ambiente, se analizó para determinar su contenido de alcalinidad, que era de 3,17 miliequivalentes

1 tes/g, lo cual es equivalente al 41,6% en peso, calculado como glicerolato potásico.

5 El aparato ilustrado en la figura se utilizó para preparar los copolímeros. Las cantidades de cargas de reaccionantes a los depósitos de alimentación, y los caudales y condiciones de tratamiento, se indican en la Tabla III. La solución de iniciador/catalizador se cargó directamente al recipiente de reacción. Después de completada la carga de monómeros, el método empleado para preparar y recuperar el producto, fue similar al de los Ejemplos 1 y 2.

10 Los resultados de estos ejemplos ilustran adicionalmente, que se puede obtener en los copolímeros de esta invención, un amplio margen de relaciones de grupos terminales hidroxilo primarios a secundarios, independientemente de la estructura global de cadena o del contenido de monómeros.

TABLA III

| Ejemplo: | C7 | C8 | C9 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---------|-----------|-----------|----------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| <u>Tipo de alimentación</u> | Al azar | De bloque | De bloque | Etapa 1 lineal | Etapa 1 lineal | Etapa 2, 50% bloque, 50% lineal | Etapa 2, 25% bloque, 75% azar | Etapa 2, 70% azar, 40% sesgado |
| <u>Cargas de reaccionantes, g</u> | | | | | | | | |
| <u>Reactor de polimerización</u> | | | | | | | | |
| Iniciador/catalizador | 18,25 | 15,32 | 15,4 | 18,4 | 18,4 | 18,3 | 15,4 | 18,4 |
| <u>Depósito de alimentación, etapa 1</u> | | | | | | | | |
| Depósito I (agitado) | | | | | | | | |
| Oxido de etileno | 187,5 | 187,5(2º) | 157(1º) | 187,5 | 375 | 375 | 157 | 45 |
| Oxido de propileno | 562,5 | 562,5(1º) | 470(2º) | 187,5 | 375 | 375 | 157 | 405 |
| <u>Depósito II (sin agitar)</u> | | | | | | | | |
| Oxido de etileno | - | - | - | - | 187,5 | - | - | - |
| Oxido de propileno | - | - | - | 375 | 187,5 | - | - | - |
| <u>Depósitos de alimentación, Etapa 2</u> | | | | | | | | |
| Depósito I (agitado) | | | | | | | | |
| Oxido de etileno | - | - | - | - | - | 187,5 | 313 | 17,5 |
| Oxido de propileno | - | - | - | - | - | 187,5 | 157 | 157,5 |
| <u>Depósito II (agitado)</u> | | | | | | | | |
| Oxido de etileno | - | - | - | - | - | 187,5 | 157 | 125 |
| Oxido de propileno | - | - | - | - | - | 187,5 | 157 | 125 |

TABLA III (continuación)

| | C7 | C8 | C9 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---------|---------|---------|-------------|----------|---------|---------|---------|
| Caudales de alimentación ml/hora | | | | | | | | |
| Etapa 1 | | | | | | | | |
| Depósito I | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Depósito II | - | - | - | 30,5 | 29,5 | - | - | - |
| Etapa 2 | | | | | | | | |
| Depósito I | - | - | - | - | - | 60 | 60 | 60 |
| Depósito II | - | - | - | - | - | 28,9 | 19 | 24 |
| Condiciones de reacción | | | | | | | | |
| Temperatura de reacción, °C | | | | 110-115 | | | | |
| Presión de reacción | | | | Atmosférica | | | | |
| Neutralizador, ácido acé- tico, gramos | 3,77 | 2,8 | 2,65 | 4,22 | 3,6 | 3,23 | 2,77 | 3,48 |
| Silicato magnésico, g | 15 | 13 | 13 | 15 | 15 | 15 | 13 | 15 |
| Caracterización analítica | | | | | | | | |
| ===== Peso molecular, Mn | 4058 | 3835 | 3772 | 3760 | 3840 | 3480 | 3665 | 3755 |
| Estado físico, 25°C | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido |
| Viscosidad Brookfield, cps/°C | 772/26 | 730/26 | 770/25 | 712/26,5 | 605/26,5 | 535/27 | 655/25 | 655/26 |
| Composición, % en peso | | | | | | | | |
| Óxido de etileno | 26,1 | 25,3 | 24,7 | 25,4 | 25,4 | 25,6 | 22,6 | 27,8 |
| Óxido de propileno | 73,9 | 74,7 | 75,3 | 74,6 | 74,6 | 74,4 | 77,4 | 72,2 |
| pH, solución 10% | 5,5 | 4,9 | 5,6 | 4,9 | 4,8 | 4,6 | 4,6 | 5,4 |

TABLA III (continuación)

| | <u>C7</u> | <u>C8</u> | <u>C9</u> | <u>8</u> | <u>9</u> | <u>10</u> | <u>11</u> | <u>12</u> |
|---|-----------|------------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| contenido de hidroxilo primario, % en peso | 6 | 91 | 3 | 5 | 12 | 94 | 40 | 49 |
| solubilidad en agua, % en peso | 2,44 | 30 (geles) | 50 | 2,91 | 2,91 | 3,28 | 3,84 | 2,91 |
| solubilidad en 1,4-butanodiol, % | 13,8 | 34,2 | 16,7 | 13,8 | 16,2 | 23,1 | 19,3 | 19,3 |
| propiedades en solución acuosa. | | | | | | | | |
| ===== | | | | | | | | |
| Punto de turbidez, °C (Solución 0,5%) | 38 | 51 | 37,5 | 38 | 38 | 45 | 33 | 36 |
| Tiempo de humectación, segundos | 37 | 5 | 23 | 30 | 56 | 6 | 14 | 25 |
| litura de espuma, cm ³ tiempo en segundos para que la espuma deje escapar 225 cm ³ de líquido | 510 | 450 | 500 | 510 | 550 | 450 | 500 | 550 |
| | 18 | 250 | 200 | 17 | 175 | 105 | 220 | 200 |

POOR QUALITY

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30
27127

1ª.-Un procedimiento para preparar copolímeros de monómeros cíclicos de (a) al menos un monómero orgánico cíclico, que experimenta polimerización por adición con apertura de anillo en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo, para formar un grupo terminal hidroxilo primario, y (b) por lo menos un monómero orgánico cíclico, que experimenta polimerización por adición con apertura de anillo en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo, para formar un grupo terminal hidroxilo secundario, teniendo dicho copolímero una relación controlada de grupos terminales hidroxilo primarios a secundarios, comprendiendo dicho procedimiento introducir continuamente por lo menos una composición de alimentación polimerizable principal, desde una fuente de alimentación principal, a una zona de polimerización, variando continuamente dicha composición de alimentación polimerizable principal en cuanto a contenido de composición de (a) y (b) en dicha zona, durante dicha introducción continua; añadir simultáneamente a dicha fuente de alimentación principal y mezclar en ella íntimamente, por lo menos una composición de alimentación auxiliar diferente, desde por lo menos una fuente de alimentación auxiliar, de manera que varíe conti-

1 - nuamente el contenido de composición de (a) y (b) en dicha
fuente de alimentación polimerizable principal; y polime-
rizar la composición de alimentación polimerizable princi-
5 pal introducida en la zona de polimerización, hasta que
se haya conseguido la polimerización deseada.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el cual (a) es óxido de etileno y (b) es óxido de pro-
pileno.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,
en el cual dicho copolímero es líquido a 30°C y al menos
el 90 por ciento en peso de los grupos hidroxilo termina-
les, son grupos hidroxilo primarios.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,
en el cual dicho copolímero es líquido a 30°C y por lo me-
nos el 90% en peso de grupos hidroxilo terminales, son gru-
pos hidroxilo secundarios.

5ª.- Un procedimiento para preparar copolímeros
de monómeros cíclicos.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y con
los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 04.ENE.1978.

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

