



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

00-51051

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TITULO**

POLIMERIZACION DE OXIDOS DE ALQUILENO USANDO CATALIZADORES
DE CIANURO DE METAL Y COMPUESTOS INICIADORES INSATURADOS

RECIBO TITULO FOLIO 53 Y 54

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL**

C08G 63/00

71. **SOLICITANTE**

THE DOW CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO

Midland, Michigan, Estados Unidos

74. **APODERADO**

EMILIO FERRERO

Código No. : 1092

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.**

07-07-2000



00 51051

**SOLICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION**

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00051051 00000000

Folios: 47

Fecha (A.M.D): 2000-07-07 16:49:29

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTACION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TRAMITE: 02 EVENTO: 01 ACTUACION: 411

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

THE DOW CHEMICAL COMPANY

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Estados Unidos de América

Departamento o Estado

Michigan 48640

Dirección

2030 Dow Center, Abbot Road,

Ciudad

Midland

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35 Piso 4o.,

BOGOTA, COLOMBIA

Ciudad

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

1- Katherine S. CLEMENT

2- Louis L. WALKER

3- Richard M. WEHMEYER

4- Wanda W. RAUSCHER

5- Robert H. WHITMARSH

Identificación

1- 115 Poinciana, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América

2- 246 Barbara Drive, Clute, Texas 77531, Estados Unidos de América.

3- 205 Zinna, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América.

Dirección

4- 709 Noreda, Angleton, Texas 77515, Estados Unidos de América

5- 130 Sugar Cane Circle, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América.

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

**POLIMERIZACION DE OXIDOS DE ALQUILENO USANDO CATALIZADORES
DE CIANURO DE METAL Y COMPUESTOS INICIADORES INSATURADOS**

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

US.

Fecha

9 de Julio de 1999

No. Solicitud

60/143.075

US.

9 de julio de 1999

60/143.078

US.

9 de Julio de 1999

60/143.079

US.

9 de julio de 1999

60/143.081

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

US.

9 de Julio de 1999

60/143.082

US.

19 de Mayo de 2000

60/205.772

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

Convención de París:

Colo: 00286-801-117-8

C O B G 60/00

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a ciertos iniciadores de alcohol conteniendo dobles enlaces de carbono-carbono, no conjugados, pueden ser alcoxilados con excelente eficiencia y baja producción de subproductos usando un catalizador de cianuro de metal.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica | ☒ |
| Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva <i>por v/r de \$608-000.</i> | ☒ |
| Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Andina: | |
| Copia de la primera solicitud | ☐ |
| Traducción oficial | ☐ |
| Si se reivindica prioridad Unionista: | |
| Copia certificada de la primera solicitud: | ☐ |
| Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior | |
| Traducción simple | ☐ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☐ |
| Capítulo reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietarios según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| Extracto para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms | ☐ |
| Otros Documentos | ☐ |

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA



NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

POLIMERIZACION DE OXIDOS DE ALQUILENO USANDO
CATALIZADORES DE CIANURO DE METAL Y COMPUESTOS
INICIADORES INSATURADOS

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a procesos para preparar polímeros de poli(oxialquileno) y a métodos para preparar los mismos.

Los poliéteres hechos a partir de óxidos de alquileno son bien conocidos y útiles en una variedad de aplicaciones, tales como, 10 composiciones de detergentes y limpiadores, fluidos de perforación de pozos petroleros, tintas, fluidos de trabajo de metales, lubricantes en composiciones de recubrimiento de papel, fabricación de cerámica, intermediarios químicos para surfactantes no iónicos, los cuales a su vez son usados en cosméticos, textiles y procesamiento químico, poliuretanos, 15 los cuales son usados como espumas y elastómeros flexibles, intermediarios químicos para ésteres, los cuales son usados en acabados de hilado de textiles, agentes cosméticos y como agentes de control de espuma para una amplia variedad de procesos. Estos polímeros puede no tener más de un grupo de oxialquileno en sucesión, o pueden ser un 20 polímero de mayor peso molecular conteniendo una o más cadenas largas de grupos de oxialquileno consecutivos.

Los poliéteres de este tipo están hechos comúnmente a través de un proceso de polimerización aniónica, por lo cual el óxido de alquileno se combina con un compuesto iniciador y un catalizador fuertemente básico, 25 tal como, hidróxido de potasio o ciertas aminas orgánicas. El compuesto

iniciador contiene uno o más grupos oxialquilables, tales como, hidroxilo, tiol, ácido carboxílico y similares. El compuesto iniciador determina la funcionalidad (es decir, el número de grupos hidroxilo/molécula de producto) y en algunos casos puede introducir algún grupo funcional deseado en el producto.

Existen algunas desventajas de polimerizar óxidos de alquileo usando estos catalizadores fuertemente básicos. Un problema es que los catalizadores fuertemente básicos no producen un producto de baja polidispersidad, cuando se usa un compuesto iniciador de alcohol terciario. Además, el catalizador básico usualmente debe ser removido del producto antes de que se use, lo cual aumenta los costos de fabricación.

Además, algunas clases de compuestos iniciadores no pueden ser alcoxiladas usando catalizadores fuertemente básicos, debido a que contienen grupos funcionales sensibles a base. Por ejemplo, los iniciadores que contienen ciertos tipos de grupos alquenoilo o alquinoilo experimentan una reacción lateral, en la cual el grupo alquenoilo o alquinoilo "migrará" a lo largo de la cadena molecular, de manera que la insaturación en el poliéter está en un lugar diferente del que estaba en el iniciador. Esto es de particular preocupación cuando se desea una insaturación terminal. Frecuentemente, la insaturación que está en la posición terminal en el iniciador migra a una posición no terminal durante la reacción de alcoxilación.

Los compuestos insaturados en los cuales un triple enlace está adyacente a un átomo de carbono substituido con hidroxilo son propensos a descomponerse durante la reacción de alcoxilación. Muchos compuestos

de este tipo son productos de reacción de acetileno con una cetona, tal como, acetona o un aldehído, tal como, acetaldehído. Las bases de metal alcalino o alcalinotérreo pueden provocar que estos iniciadores se descompongan para regenerar el acetileno. El acetileno es un peligro de explosión.

Con el fin de intentar evitar estos problemas, se han probado ácidos de Lewis, tales como, eterato de dietilo-trifluoruro de boro y aminas orgánicas, tales como, trietilamina. Sin embargo, algunos de estos catalizadores tienden a promover la formación de grandes cantidades de subproductos, especialmente cuando se intenta adicionar tres o más moles de óxido de alquileo por equivalente de compuesto iniciador. Los catalizadores de ácido de Lewis tienden a catalizar reacciones "retro-penetrantes", donde la cadena de polímero en crecimiento reacciona con ella misma. Las reacciones forman éteres cíclicos, tales como, dioxano, dimetildioxano y varios éteres de corona. Estos no pueden ser removidos fácilmente del producto deseado, y de esta manera el producto no puede ser usado en muchas aplicaciones.

Así, sería deseable proporcionar un método por el cual los poliéteres hechos usando ciertos compuestos iniciadores insaturados pudieran ser usados en buen rendimiento con bajos niveles de subproductos.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

En un aspecto, esta invención es un proceso para preparar un poliéter, que comprende formar una mezcla de un compuesto iniciador que tiene uno o más grupos oxialquilables, al menos un óxido de alquileo y un

complejo de catalizador de cianuro de metal, someter la mezcla a condiciones suficientes para activar el complejo de catalizador y alcoxilar los grupos oxialquilables del iniciador, en donde el compuesto iniciador contiene insaturación de carbono-carbono no conjugada, que es (a) capaz de migrar, como se define más adelante, (b) adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo, o tanto (a) como (b).

En un segundo aspecto, esta invención es un polímero de poli(oxialquilenos) conteniendo el residuo de un compuesto iniciador que tiene una insaturación de carbono-carbono no conjugada que es (a) capaz de migrar, como se define más adelante, (b) adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo, o tanto (a) como (b), teniendo el polímero un grado de polimerización de alcoxi promedio de al menos tres moles de óxido de alquilenos por equivalente de compuesto iniciador.

Esto permite la fácil formación de polímeros de iniciadores insaturados conteniendo ciertos tipos de insaturación de carbono-carbono que tienden a acoplarse en reacciones laterales durante procesos de alcoxilación previos. Los polímeros de producto contienen tipos predeterminados, deseados, de insaturación de carbono-carbono que son predecibles a partir de la selección del compuesto iniciador.

20

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En esta invención, ciertos compuestos iniciadores son alcoxilados por reacción con uno o más óxidos de alquilenos en la presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador de cianuro de metal. La alcoxilación es conducida al combinar el iniciador, catalizador de

25

cianuro de metal y óxido de alquileo. Entonces se permite que el catalizador se vuelva activo en la presencia del óxido de alquileo. Una vez que el catalizador se ha vuelto activo, la mezcla es sometida a condiciones suficientes para polimerizar el óxido de alquileo. En esta manera, el compuesto iniciador se vuelve alcoxilado hasta que se introducen cadenas de poli(oxialquileo) de una longitud deseada. Como se discute más adelante, una vez que la polimerización ha empezado, otros tipos de monómeros que son copolimerizables con óxidos de alquileo también pueden ser polimerizadas.

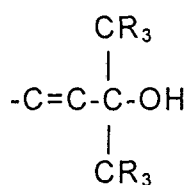
10 El compuesto iniciador usado en el proceso contiene insaturación de carbono-carbono, es decir, un enlace doble de carbono-carbono (es decir, un grupo alqueno) y/o un enlace triple de carbono-carbono (es decir, un grupo alquino). La insaturación de carbono-carbono es no conjugada, es decir, no es parte de una secuencia de dos o más dobles o triples enlaces
15 que alternan con enlaces simples. De esta manera, la insaturación de carbono-carbono no es parte de una estructura conjugada de hidrocarbilo alifático (tal como, $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH}-)_x$), parte de un grupo aromático, ni parte de una estructura conjugada incluyendo grupos carbonilo (tales como, un agrupamiento $-\text{CR}=\text{CR}-\text{C}(\text{O})-$, como está presente, por ejemplo,
20 en compuestos acrílicos o metacrílicos, ácido maleico, ácido fumárico y similares). En la estructura anterior, cada R representa independientemente hidrógeno o un hidrocarburo de grupo no sustituido o inertemente sustituido, que está unido al átomo de carbono indicado a través de un enlace simple de carbono-carbono. Por "inertemente

substituido", se quiere decir un grupo que no reacciona bajo las condiciones del proceso de alcoxilación de la invención.

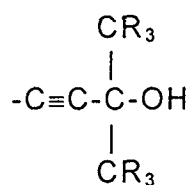
Además, la insaturación de carbono-carbono es ya sea capaz de migrar, adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo, un alquino, el cual es sensible a base o cualquier combinación de los anteriores. En el caso de un doble enlace de carbono-carbono, "capaz de migrar" significa que la insaturación es adyacente a un grupo $-\text{CHR}^6-$ que no está substituido con cualquier heteroátomo, donde R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo no substituido o inertemente substituido.

De esta manera, un grupo alquenilo capaz de migrar tendría la estructura $-\text{CR}=\text{CR}-\text{CHR}^6-\text{R}^1\text{OH}$, donde R es como se definió antes y R^1 es un grupo alquilenno no substituido o inertemente substituido. Un grupo alquinilo capaz de migrar es adyacente a un grupo metileno y tendría la estructura $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}^1\text{OH}$, donde R^1 es como se definió antes. La insaturación de este tipo puede "migrar" al grupo $-\text{CHR}^6-$ o $-\text{CH}_2-$ adyacente bajo condiciones básicas. En la misma forma, el grupo alquinilo capaz de migrar mostrado antes puede isomerizarse para formar un grupo $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1\text{OH}$. Entre los iniciadores de este tipo, aquéllos en los cuales la insaturación de carbono-carbono ocupa una posición terminal, (es decir, aquéllos de estructura general $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CHR}^6-\text{R}^1-\text{OH}$ o $\text{H}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}^1-\text{OH}$ son de particular interés. Entre los iniciadores de este tipo se encuentran 3-butin-1-ol, 3-buteno-1-ol, ciclohex-2-eno-1-ol y similares. La insaturación de carbono-carbono adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo puede ser representada por las estructuras

5



y



donde R es como se definió antes. Estos compuestos son de particular interés porque forman productos que tienen amplias polidispersidades bajo condiciones de alcoxilación estándar con catálisis alcalina o alcalinotérrea. Adicionalmente, la insaturación de alquino adyacente a un átomo de carbono substituido con hidroxilo o substituido con alcoxi tiende a descomponerse bajo condiciones básicas que forman acetileno en algunos casos y que crean un peligro de explosión. Entre los iniciadores de este tipo se encuentran 2-metil-3-butin-2-ol, 2-metil-3-butino-2-ol, 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, 3,6-dimetil-3-octino-3,6-diol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, 3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-3-butin-2-ol y similares, así como otros alcoholes terciarios de alquinilo que se forman en la reacción de acetileno y una cetona, tal como, acetona en varias proporciones, y derivados etoxilados de los mismos.

La alcoxilación se realiza al mezclar primero el iniciador, el catalizador y un óxido de alquileo y permitir que la mezcla se asiente durante un periodo a temperatura ambiente o elevada. Cuando estos materiales se mezclan, ocurre el así llamado periodo de inducción, durante el cual la reacción de oxialquileo ocurre muy lentamente. El periodo de inducción puede variar desde unos cuantos minutos a varias horas, dependiendo del catalizador particular que se use y la temperatura.

Durante este periodo de inducción, el catalizador se vuelve activo, y comienza entonces la rápida polimerización del óxido de alquileo.

La mezcla de inicio de catalizador, compuesto iniciador y óxido de alquileo se hace convenientemente al combinar el catalizador y compuesto iniciador en un reactor de presión (o al formar el catalizador en el iniciador), y entonces presurizar el reactor con una cantidad inicial de óxido de alquileo. El periodo de inducción continúa, como se indica por una presión casi constante o que disminuye lentamente en el reactor. El comienzo de la rápida polimerización que sigue al periodo de inducción es evidenciado por una caída de presión conforme se consume el óxido de alquileo.

La mezcla de inicio del catalizador, compuesto iniciador y óxido de alquileo puede llevarse a cualquier temperatura conveniente, tal como, desde aproximadamente 20°C, preferiblemente desde aproximadamente 50°C, más preferiblemente desde aproximadamente 70°C, aún más preferiblemente desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 150°C, muy preferiblemente hasta aproximadamente 100°C. Estas temperaturas también son adecuadas para conducir la polimerización una vez que el catalizador es activado.

Dependiendo del grado deseado de alcoxilación, todo el óxido de alquileo necesario puede adicionarse al reactor en el comienzo. Usualmente se prefiere adicionar más óxido de alquileo al reactor una vez que el catalizador se ha vuelto activo, especialmente cuando se hacen poliéteres de mayor peso molecular. Una manera conveniente de adicionar el óxido de alquileo es presurizar el reactor con óxido de alquileo y

permitir que el óxido de alquileo se alimente al reactor sobre demanda, manteniendo una presión más o menos constante dentro del reactor. De manera alternativa, cualquier óxido de alquileo adicional puede ser alimentado en uno o más incrementos discretos.

5 La cantidad total de óxido de alquileo que es alimentada dependerá del peso equivalente deseado del producto. Puede adicionarse tan poco como un mol de óxido de alquileo por equivalente de compuesto iniciador. Esta invención es particularmente adecuada para polimerizar al menos aproximadamente 3 moles de óxido de alquileo por equivalente de
10 compuesto iniciador. Puede adicionarse suficiente óxido de alquileo para hacer cualquier poliéter de peso molecular deseable, tal como uno teniendo un peso molecular promedio de peso de 200,000 daltones o más. Sin embargo, en la mayoría de los casos el uso final pretendido del producto dictará su peso molecular o equivalente. De esta manera, por
15 ejemplo, para hacer polioles para aplicaciones de poliuretano, pesos equivalentes de poliéter desde aproximadamente 75-500 son de particular interés para espumas de poliuretano rígidas, pesos equivalentes desde aproximadamente 300-1300 son de particular interés para hacer espumas moldeadas y espumas de base gruesa convencional y elastómeros
20 moldeados por inyección de reacción. Para aplicaciones de surfactantes, son de particular interés pesos moleculares desde aproximadamente 350 hasta aproximadamente 6000. En la mayoría de las aplicaciones, es deseable que el producto sea un líquido. Los homopolímeros de poli(oxietileno) tienden a formar sólidos cuando sus pesos moleculares
25 promedio de peso exceden aproximadamente 700 daltones. Así, cuando se

hace un homopolímero de poli(oxietileno) de acuerdo con la invención, los pesos moleculares preferidos son aproximadamente 1000 o menores. Todos los pesos reportados antes son pesos moleculares promedio de número.

5 De manera similar, la selección de óxido de alquileno dependerá en un enorme grado del uso final pretendido del producto. Entre los óxidos de alquileno que pueden ser polimerizados con el complejo de catalizador de la invención se encuentran óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de estireno y mezclas de los mismos. Pueden
10 usarse mezclas de éstos y dos o más de ellos pueden ser polimerizados secuencialmente para hacer copolímeros de bloque. Para aplicaciones de poliuretanos, los óxidos de alquileno preferidos son óxido de propileno solo, mezclas de al menos 50% en peso de óxido de propileno y hasta aproximadamente 50% en peso de óxido de etileno (para formar un
15 copolímero aleatorio), y óxido de propileno seguido por óxido de etileno, con el fin de formar cadenas de poli(oxietileno) terminal constituyendo hasta aproximadamente 30% del peso total del producto. Para otras aplicaciones, óxido de etileno solo, óxido de 1,2-butileno, mezclas de óxido de etileno/óxido de 1,2-butileno, óxido de etileno seguido por óxido
20 de propileno u óxido de butileno, óxido de butileno seguido por óxido de etileno y/o propileno, óxido de propileno solo, mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno y/o butileno, y óxido de propileno seguido por óxidos de etileno y/o butileno son óxidos de alquileno preferidos.

Además, pueden usarse monómeros que se copolimerizarán con el
25 óxido de alquileno en la presencia del complejo de catalizador para

preparar poliéter polioles modificados, después de que se ha vuelto activo el catalizador. Tales comonomeros incluyen oxetanos, como se describen en las patentes estadounidenses nos. 3,278,457 y 3,404,109, y anhídridos como se describen en las patentes estadounidenses nos. 5,145,883 y 3,538,043, los cuales producen poliéteres y poliéster o polieteréster polioles, respectivamente. Las lactonas como se describen en la patente estadounidense no. 5,525,702 y dióxido de carbono son ejemplos de otros monómeros adecuados que pueden ser polimerizados con el catalizador de la invención.

10 La reacción de polimerización puede ser realizada continuamente o en forma de lote. En tales procesos continuos, la mezcla de iniciador activado/catalizador es alimentada continuamente en un reactor continuo, tal como, un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) o un reactor tubular. Se introduce una alimentación de óxido de alquileo en el reactor y el producto es removido continuamente.

Una ventaja de esta invención es que no se necesitan inhibidores de polimerización con el fin de prevenir la polimerización de vinilo del compuesto iniciador. De manera similar, no existe la necesidad de emplear temperaturas de baja alcoxilación con el fin de prevenir la polimerización de vinilo.

La concentración del catalizador es seleccionada para polimerizar el óxido de alquileo a una velocidad deseada o dentro de un periodo deseado. Generalmente, una cantidad adecuada de catalizador es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10,000 partes en peso de complejo de catalizador de cianuro de metal por partes por millón del

producto. Para determinar la cantidad de complejo de catalizador a usar, el peso del producto es considerado generalmente para igualar el peso combinado de óxido de alquileo e iniciador, más cualquier comonomero que pueda ser usado. Los niveles de complejo de catalizador más
 5 preferidos son desde aproximadamente 10, especialmente desde aproximadamente 25, hasta aproximadamente 5000, más preferiblemente aproximadamente 3000 ppm, en la misma base.

El catalizador de cianuro de metal puede ser representado por la fórmula general:



en donde M es un ión metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$ y el cual tiene al menos una sal soluble en agua;

M^1 y M^2 son iones de metal de transición que pueden ser iguales o diferentes;

15 cada X representa independientemente un grupo diferente a cianuro que se coordina con un ión M^1 o M^2 ;

L representa un agente de formación de complejo orgánico;

$M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ión metálico M^3 y anión A, donde M^3 es igual que o diferente a M;

20 b y c son números positivos que, junto con d, reflejan un complejo electrostáticamente neutral;

d es cero o un número positivo;

x y y son números que reflejan una sal electrostáticamente neutral;

r es desde 4 hasta 6; t es desde 0 hasta 2;

z es cero o un número positivo y n es un número positivo que indica las cantidades relativas del gente de formación de complejo y M_xA_y , respectivamente. z y n pueden ser fracciones.

Los grupos X en cualquier $M^2(X)_6$ no tienen que ser todos iguales.

5 La proporción molar de c:d es ventajosamente desde aproximadamente 100:0 hasta aproximadamente 20:80, más preferiblemente desde aproximadamente 100:0 hasta aproximadamente 50:50, y aún más preferiblemente desde aproximadamente 100:0 hasta aproximadamente 80:20.

10 De manera similar, el catalizador puede contener dos o más tipos de grupos $M^1(CN)_r(X)_t$ y dos o más tipos de grupos $M^2(X)_6$.

M y M^3 son preferiblemente iones metálicos seleccionados del grupo que consiste de Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} . M y M^3 son más preferiblemente
15 Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} . M es muy preferiblemente Zn^{+2} .

Los aniones adecuados A incluyen haluros, tales como, cloruro y bromuro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato y un carboxilato de C_{1-4} . El ión cloruro es especialmente preferido.

20 M^1 y M^2 son preferiblemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} y V^{+5} . Entre los anteriores, aquéllos en estado de oxidación más tres son más preferidos. Co^{+3} y Fe^{+3} son aún más preferidos y Co^{+3} es el más preferido.

Los grupos X preferidos incluyen aniones, tales como, haluro
25 (especialmente cloruro), hidróxido, sulfato, carbonato de C_{1-4} , oxalato,

tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato de C_{1-4} y nitrito (NO_2), y especies no cargadas, tales como, CO , H_2O y NO . Los grupos particularmente preferidos X son NO , NO_2 y CO .

El catalizador usualmente está en complejo con un agente formador de complejo orgánico. Un mayor número de agentes formadores de complejos son potencialmente útiles, aunque la actividad de catalizador puede variar de acuerdo con la selección de un agente formador de complejo particular. Ejemplos de tales agentes formadores de complejos incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, amidas, nitrilos, sulfuros y similares.

Alcoholes adecuados incluyen monoalcoholes y polialcoholes. Los monoalcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, octanol, octadecanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-1-ol, 1-t-butoxi-2-propanol y similares. Los monoalcoholes adecuados también incluyen alcoholes halogenados, tales como, 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol así como nitroalcoholes, cetoalcoholes, éster-alcoholes, cianoalcoholes y otros alcoholes inertemente substituidos.

Los polialcoholes adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,3-trihidroxi-butano, pentaeritritol, xilitol, arabitól, mannitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, sacarosa, sorbitol,

glucósidos de alquilo, tales como, glucósido de metilo y glucósido de etilo y similares. Poliéter polioles de bajo peso molecular, particularmente aquéllos que tienen un peso equivalente de aproximadamente 350 o menor, más preferiblemente alrededor de 125-250, también son útiles
5 agentes formadores de complejos.

Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, aldehído valérico, glioxal, benzaldehído, aldehído toluico y similares. Las cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etil cetona, 3-pentanona, 2-hexanona y similares.

10 Los éteres adecuados incluyen éteres cíclicos, tales como, dioxano, trioximetileno y paraformaldehído, así como éteres acíclicos, tales como, dietil éter, 1-etoxi pentano, bis(betacloro etil) éter, metil propil éter, dietoxi metano, dialquil éteres de alquilen o polialquilen glicoles (tales como, dimetil éter de etilen glicol, dimetil éter de dietilen glicol, dimetil éter de
15 trietilen glicol y dimetil éter de octaetilen glicol) y similares.

Las amidas, tales como, formamida, acetamida, propionamida, butiramida y valeramida son útiles agentes formadores de complejos. Ésteres tales como, formato de amilo, formato de etilo, formato de hexilo, formato de propilo, acetato de etilo, acetato de metilo, diacetato de
20 trietilen glicol y similares, también pueden ser usados. Los nitrilos adecuados incluyen acetonitrilo, propionitrilo y similares. Los sulfuros adecuados incluyen sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de diamilo y similares.

Los agentes formadores de complejos preferidos son t-butanol, 1-t-
25 butoxi-2-propanol, poliéter polioles teniendo un peso equivalente de

aproximadamente 75-350 y dialquil éteres de alquilen y polialquilen glicoles. Los agentes formadores de complejos especialmente preferidos son t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, poliéter polioles teniendo un peso equivalente de 125-250 y un dimetil éter de mono- di- o trietilen glicol.

5 Especialmente se prefieren t-butanol y glima (1,2-dimetoxi etano).

Un agente formador de complejo funcional de silano, como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, solicitud no. 09/574,842, titulada Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts using Silane-functional Ligands (Método para preparar catalizadores de cianuro de metal usando ligandos funcionales de silano), presentada el 19 de mayo de 2000, puede ser usado en lugar de, o además de, los agentes formadores de complejos antes mencionados. Como se describe en la misma, el agente formador de complejo funcional de silano puede ser polimerizado para formar una película o polímero, opcionalmente en un soporte, o puede funcionar como un agente de acoplamiento para unir el complejo de catalizador a un material e soporte.

Además, el complejo de catalizador frecuentemente contiene una cantidad de agua que está unida a las rejillas cristalinas del complejo. Aunque la cantidad de agua unida es difícil de determinar, se cree que esta cantidad normalmente es desde aproximadamente 0.25 hasta aproximadamente 3 moles de agua por mol de iones M^1 y M^2 .

Los catalizadores ejemplares incluyen:

Hexacianocobaltato de cinc • zL • aH₂O • nZnCl₂;

Zn[Co(CN)₅NO] • zL • aH₂O • nZnCl₂;

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

5 Hexacianocobaltato de cinc $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

$Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$ (o, p, q =

10 números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de cinc $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$;

$Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$;

$Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

15 $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nCrCl_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de magnesio $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$;

$Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$;

$Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

20

$Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de magnesio $\cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

$Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot aH_2O \cdot nLaCl_3$;

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \cdot z\text{L} \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{LaCl}_3$ ($o, p = \text{números positivos}$, $s=1.5o + p$);

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \cdot z\text{L} \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{LaCl}_3$ ($o, p, q = \text{números positivos}$, $s=1.5(o+p)+q$);

5 Hexacianocobaltato de magnesio $\cdot z\text{L} \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrCl}_3$;

$\text{Mg}[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot z\text{L} \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrCl}_3$;

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_p \cdot z\text{L} \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrCl}_3$ ($o, p = \text{números positivos}$, $s=1.5o + p$);

$\text{Mg}_s[\text{Co}(\text{CN})_6]_o[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_p[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_q \cdot z\text{L} \cdot a\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrCl}_3$ ($o, p, q =$

10 números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

así como los diversos complejos, tales como, se describen en la columna 3 de la patente estadounidense no. 3,404,109, incorporada en la presente por referencia.

El complejo de catalizador puede ser soportado. Un método para
15 hacer un catalizador soportado es al precipitar el catalizador en la presencia de un compuesto de policarboxilo o policarboxilato, como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, solicitud número 09/574,848, titulada Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts using Policarboxylic Acids (Método para preparar catalizadores de cianuro de
20 metal usando ácidos policarboxílicos), presentada el 19 de mayo de 2000. Los catalizadores soportados como se describe en WO 99/44379 también son útiles. Además, los catalizadores soportados pueden ser preparados como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, número de solicitud 09/574,842 titulada Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts
25 using Silane-functional Ligands, presentada el 19 de mayo de 2000.

El complejo de catalizador convenientemente se hace usando métodos de precipitación estándares como se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nos. 3,278,457, 3,278,458, 3,278,549, 3,404,109, 3,427,256, 3,427,334, 3,427,335, 5,470,813, 5,482,908, 5,536,883, 5,589,431, 5,627,120, 5,627,122, 5,639,705, 5,714,428, 5,731,407, 5,780,584, 5,783,513, todas incorporadas en la presente por referencia. Además, el catalizador puede formarse directamente como una dispersión en un compuesto iniciador, como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, solicitud no. 09/574,847 titulada Method for Preparing Metal Cyanide Catalyst/Polyol Initiator Slurries (Método para preparar pastas de catalizador de cianuro de metal/iniciador de poliol), presentada el 19 de mayo de 2000, o a través de una técnica de humedad incipiente como se describe en la solicitud copendiente de Molzahn et al., solicitud no. 09/574,844 titulada Incipient Wetness Method for Making Metal-Containing Cyanide Catalysts (Método de humedad incipiente para hacer catalizadores de cianuro conteniendo metal), presentada el 19 de mayo de 2000.

El poliéter de producto contiene una o más cadenas de grupos de oxialquileno que están unidas al compuesto iniciador a través de un heteroátomo. El heteroátomo es preferiblemente oxígeno y el enlace es muy preferiblemente un enlace de éter.

El poliéter de producto normalmente se prepara en buen rendimiento con solo pequeñas cantidades de subproductos no deseados. En algunos casos, el producto puede contener una fracción de peso molecular alta que tiene un peso molecular promedio de peso de 1.5X o más de aquél del

producto deseado. Normalmente, cuando esta fracción está presente, constituye aproximadamente 20% o menos, más normalmente menos de aproximadamente 10% del peso total del producto.

Diferente a la fracción de peso molecular alto, el proceso de la
5 invención permite la alcoxilación de un amplio rango de compuestos iniciadores con la formación de pocos subproductos. Subproductos diferentes a materiales de inicio sin reaccionar y la fracción de peso molecular alto, normalmente constituyen menos de aproximadamente 10% en peso del producto, más normalmente menos de aproximadamente 5
10 porciento en peso y aún más normalmente menos de aproximadamente 2 porciento en peso.

En particular, el producto está caracterizado porque la insaturación del compuesto iniciador no es afectada a un grado muy grande por el proceso de polimerización. La insaturación de carbono-carbono capaz de
15 migrar, tiende a no migrar bajo las condiciones de la reacción de polimerización. Los átomos de carbono terciario substituidos por hidroxilo adyacentes a la insaturación de carbono-carbono, tienden a no ser afectados por el proceso, y en particular, estos carbonos terciarios no se cortan del grupo insaturado adyacente para formar subproductos, tales
20 como, acetileno. Así, el producto de esta invención normalmente contiene no más de aproximadamente 10 porciento en peso, de preferencia menos de aproximadamente 5 porciento en peso y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 2 porciento en peso de subproductos, diferentes a materiales de inicio sin reaccionar y la fracción de peso

molecular alto, con base en el peso total del producto, antes de cualquier limpieza o purificación.

El poliéter de producto generalmente está caracterizado por tener una buena polidispersidad, normalmente menos de aproximadamente 2.0, más normalmente menos de aproximadamente 1.6 y de preferencia, menos de aproximadamente 1.2, como productos crudos antes de la purificación para remover especies de alto peso molecular. Estas polidispersidades pueden ser obtenidas aún cuando el iniciador contenga grupos oxialquilables secundarios o terciarios.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se indique de otra manera.

Ejemplo 1

Se cargan un complejo de hexacianocobaltato de cinc/t-butanol/poli(oxipropilen) triol de 450 MW (6.8 g) y 229.86 de 2-metil-3-butin-2-ol a un reactor de 7.57 l, teniendo cuidado para transferir todo el complejo de catalizador al reactor. El reactor es sellado y desgasificado/purgado varias veces con nitrógeno, manteniendo la presión por encima de la presión atmosférica todo el tiempo para prevenir la pérdida de iniciador. La mezcla es agitada y calentada a 90°C. Se adiciona una porción de óxido de etileno (50 g). La mezcla se calienta y se agita. Se observa una pequeña caída de presión después de aproximadamente 20 minutos. Treinta minutos después de la adición inicial de óxido de etileno, se agregan 50 g adicionales de óxido de

etileno. Entonces se agregan otros 950 g de óxido de etileno sobre demanda. Conforme la reacción progresa, se desarrolla una exoterma vigorosa. El EO se alimenta rápidamente y es digerido velozmente. El producto es un líquido amarillo pálido que se vuelve opaco, pero
5 permanece líquido conforme se enfría a temperatura ambiente. El M_n del producto es 560 y la polidispersidad es 1.63. El análisis de NMR muestra que el óxido de etileno se ha adicionado al iniciador.

Ejemplo 2

10 Se polimerizan 2-metil-3-butin-2-ol (233.84 g), 4.26 g del complejo de catalizador descrito en el Ejemplo 1 y 950 gramos de óxido de etileno en la misma manera que como se describió en el Ejemplo 1, excepto que la carga inicial de óxido de etileno pesa aproximadamente 75-100 g. La reacción procede más lentamente que aquélla del Ejemplo 1. Se obtiene
15 un producto café de 370 M_n y 2.03 de polidispersidad. El análisis de NMR muestra claramente que el 2-metil-3-butin-2-ol ha iniciado la polimerización.

Ejemplo 3

20 Se cargan un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc/t-butanol/poli(oxipropilen) triol de 450 MW (6.0 g) y 271.87 g de 2-metil-3-butin-2-ol a un reactor de 7.57 l, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador al reactor. El reactor es sellado y desgasificado/purgado varias veces con nitrógeno, manteniendo la presión
25 por encima de la presión atmosférica todo el tiempo para prevenir la

pérdida de iniciador. La mezcla se agita y se calienta a 90°C. Se adiciona una porción de óxido de etileno (135 g). Después de 30 minutos, se agregan 50 g de óxido de etileno adicionales. Después de otros 90 minutos, se agregan otros 50 g de óxido de etileno. Aproximadamente dos horas después de eso, empieza una alimentación de óxido de etileno al reactor, comenzando a 1 g/min y aumentando gradualmente a 4 g/min y entonces disminuyendo a 3.5 g/min, hasta que se ha adicionado un total de 1105 g de óxido de etileno. El rendimiento es 1260 g de un líquido de color muy claro, el cual se vuelve opaco al dejarlo durante la noche pero permanece fluido. El análisis de GPC muestra que el producto tiene un M_n de 380, con una fracción principal a M_n de 360 (polidispersidad de 1.31) y una pequeña fracción a M_n de 1560 (polidispersidad de 1.03). La polidispersidad global es 1.37. El análisis de C^{13} NMR mostró que algo de material de inicio permanece en el producto.

15

Ejemplo 4

Se homogenizan un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc/t-butanol/poli(oxipropilen) triol de 450 MW (0.53 g) y 235.05 g de 2-metil-3-buten-2-ol y se cargan bajo nitrógeno a un reactor de 7.57 l, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador en el reactor. El reactor es sellado y desgasificado/purgado varias veces con nitrógeno, manteniendo la presión por encima de la presión atmosférica todo el tiempo para prevenir la pérdida de iniciador. La mezcla se agita y calienta a 90°C. Se adiciona una porción de óxido de etileno (aproximadamente 50-150 g). Cuando la presión en el reactor cae,

25

indicando el inicio de la polimerización, comienza una alimentación de óxido de etileno. La velocidad de alimentación se varía hasta que se obtiene una presión de reactor constante. Se adiciona un total de 2165 g de óxido de etileno. Conforme la reacción progresa, se desarrolla una exoterma vigorosa. El producto tiene un M_n de 940 y una polidispersidad de aproximadamente 1.1.

Ejemplo 5

A. Preparación de catalizador de cianuro de metal soportado

10 Se prepara una mezcla de 600 ml de agua y 5 g (aproximadamente 0.0454 eq. de $-\text{COO}-$) de perlas de sal de potasio de poli(ácido acrílico) ligeramente reticulada pequeñas (99% < 1000 micras) (Catálogo de Aldrich #43,532-5). Las perlas se hincha cuando se agregan al agua. A la mezcla se adiciona una solución de 4.0 g (0.036 eq.) de $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en 100 ml de
15 agua. Con el mezclado, se agrega una solución de 19.35 g (0.284 eq.) de cloruro de cinc en 50 ml de agua a la mezcla de perlas sobre aproximadamente 1 minuto. Tan pronto como se completa la adición de cloruro de cinc, se agregan 100 ml de t-butanol. La mezcla resultante es agitada durante 10 minutos, entonces se filtra a través de papel filtro
20 Whatman® #4. Los sólidos recolectados se vuelven a hacer pasta en una solución de 6.45 g (0.094 eq.) de cloruro de cinc en 140 ml de t-butanol y 60 ml de agua, se agitan durante 10 minutos y se filtran nuevamente. Los sólidos se hacen nuevamente pasta en 200 ml de t-butanol, se agitan durante 10 minutos y se filtra como antes. Se obtiene filtrado blanco,

pulverulento, el cual es secado durante la noche en un horno de vacío (30 mm Hg, 50°C). La masa del complejo de catalizador seco es 8.85 g.

B. Etoxilación de 2-metil-3-butin-2-ol

5 2-metil-3-butin-2-ol (259.24 g) es etoxilado con 1050 g de óxido de etileno de acuerdo con el método general descrito en el Ejemplo 1, usando 16.6 g del catalizador soportado de la parte A. El producto tiene un M_n de 380 y una polidispersidad de aproximadamente 1.66.

10 **Ejemplo 6**

A. Preparación de catalizador de cianuro de metal soportado

Se adicionan 89.65g de una solución al 3.66% en peso de $H_3Co(CN)_6$ en metanol ($H_3Co(CN)_6$ 15.05 mmol) sobre 15 minutos a una mezcla agitada de $ZnCl_2$ (6.15 g, 45.2 mmol), 25.0 g de un poli(oxipropileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) (catálogo de Aldrich #45,041-3) y 15 g de ortosilicato de tetraetilo (15.0 g) en 150 ml de metanol. Se forma inmediatamente una pasta. Después de agitar la pasta durante 15 minutos, se adiciona agua (5.2 g) y la mezcla se agita durante 5 minutos. Entonces la pasta se adiciona en pequeños lotes sobre aproximadamente 110 minutos a 150 g de gel de sílice (partículas de malla 60-200, tamaño de poro de 150A, catálogo de Aldrich #24-3998-1), mientras que el matraz es revuelto ocasionalmente y agitado para permitir que el sílice se humedezca de manera uniforme. El sílice es removido en un rotoevaporador a 70-75°C de temperatura de baño y 84.650×10^3 Pa una vez durante el proceso de recubrimiento, después de que se han

adicionado aproximadamente dos terceras partes del total de la pasta. Después de que se adiciona la pasta, el sílice es secado adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C de temperatura de baño y 84.650×10^3 Pa de vacío, y entonces finalmente a 70-75°C de temperatura de baño
5 ($>101.580 \times 10^3$ Pa de vacío) durante aproximadamente 10-15 min. El producto es secado adicionalmente en un horno de vacío a vacío de bomba completo (90-95°C/ $>101.580 \times 10^3$ Pa) durante 14 horas. El producto resultante contiene aproximadamente 4.2% de catalizador.

10 B. Etoxilación de 2-metil-3-butin-2-ol

2-metil-3-butin-2-ol (257.61 g) es etoxilado con 1005 g de óxido de etileno de acuerdo con el método general descrito en el Ejemplo 1, usando 16.6 g del catalizador soportado de la parte A. El producto tiene una polidispersidad de aproximadamente 1.4.

15

Ejemplo 7

Alcohol alílico (284.37 g) es etoxilado con 1615 g de óxido de etileno en la presencia de 2.86 g de un complejo de catalizador de hexacianocobatlato de cinc/t-butanol/poli(oxipropilen) triol de 450 MW, de
20 acuerdo con el método general descrito en el Ejemplo 1. C^{13} NMR confirma que se ha formado el etoxilado de alcohol alílico. La insaturación en material de inicio de alcohol alílico aparece en 115 ppm y 137 ppm y la insaturación de producto aparece a 117 ppm y 135 ppm. El M_n del producto primario es 380. La cera de alto peso molecular constituye 3.4%

en peso del producto total y tiene un M_n de 3300. La polidispersidad es 1.06 por GPC.

Ejemplo 8

5 La capacidad de varios catalizadores para etoxilar varios compuestos iniciadores es evaluada al colocar una cantidad del iniciador, un catalizador y óxido de etileno en un frasco Wheaton seco ajustado con una barra de agitación. El frasco es sellado con una tapa de septum y se purga con nitrógeno. Se adiciona aproximadamente 0.5 g de óxido de
10 etileno mediante jeringa y se reemplaza la tapa de septum con una tapa sólida bajo nitrógeno. El frasco es calentado a 90°C durante 14 horas. La Tabla 1 identifica otros ciertos parámetros de reacción, así como características del polímero resultante.

En todos los casos, C^{13} NMR confirma que el compuesto iniciador es
15 consumido en la reacción de alcoxilación.

Los iniciadores son:

- A. 3-butin-1-ol
- B. 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol
- C. 3-metil-1-pentil-3-ol
- 20 D. 2-metil-3-butin-2-ol
- E. 2-metil-3-buten-2-ol

Los catalizadores son:

- A. Hexacianocobaltato de cinc en complejo con t-butanol y tratado con un poli(oxipropilen) triol de peso molecular de 450.
- 25 B. Hexacianocobaltato de cinc en complejo con glima.

C. Un catalizador soportado hecho como sigue: Se prepara una mezcla de 600 ml de agua y 5 g (aproximadamente 0.0454 eq. de -COO-) de perlas de sal de potasio de poli(ácido acrílico) ligeramente reticulada pequeñas (99% < 1000 micras) (Catálogo de Aldrich #43,532-5). A la
5 mezcla se adiciona una solución de 4.0 g (0.036 eq.) de $\text{K}_3\text{Co(CN)}_6$ en 100 ml de agua. Con el mezclado, se agrega una solución de 19.35 g (0.284 eq.) de cloruro de cinc en 50 ml de agua a la mezcla de perlas sobre aproximadamente 1 minuto. Tan pronto como se completa la adición de cloruro de cinc, se agregan 100 ml de t-butanol. La mezcla resultante es
10 agitada durante 10 minutos, entonces se filtra a través de papel filtro Whatman® #4. Los sólidos recolectados se vuelven a hacer pasta en una solución de 6.45 g (0.094 eq.) de cloruro de cinc en 140 ml de t-butanol y 60 ml de agua, se agitan durante 10 minutos y se filtran nuevamente. Los sólidos se hacen nuevamente pasta en 200 ml de t-butanol, se agitan
15 durante 10 minutos y se filtra como antes. Se obtiene filtrado blanco, pulverulento, el cual es secado durante la noche en un horno de vacío (30 mm Hg, 50°C).

D. Un catalizador soportado hecho como sigue: Se prepara una mezcla de 50 ml de agua y 5 g de una solución al 45% de sal de sodio de
20 poli(ácido acrílico) en agua (catálogo de Aldrich #41,601-0, aproximadamente 0.053 mol de Na^+). A la mezcla se adiciona una solución de 4.0 g (0.036 eq.) de $\text{K}_3\text{Co(CN)}_6$ en 70 ml de agua. Con el mezclado, se agrega una solución de 19.35 g (0.142 eq.) de cloruro de cinc en 40 ml de agua sobre aproximadamente 1 minuto. Inmediatamente se forma un
25 precipitado blanco. Se agrega una mezcla de 50 ml de t-butanol y 50 ml

de agua, y la mezcla es agitada durante 10 minutos y filtrada a través de papel filtro Whatman® #4. Los sólidos recolectados se vuelven a hacer pasta en una solución de 6.45 g de cloruro de cinc en 140 ml de t-butanol y 60 ml de agua, se agitan durante 10 minutos y se filtran nuevamente.

5 Los sólidos se hacen nuevamente pasta en 200 ml de t-butanol, se agitan como antes y se filtran nuevamente. Se obtiene filtrado blanco, el cual es secado durante la noche en un horno de vacío (30 mm Hg, 50°C).

E. Un catalizador soportado hecho como sigue: Una solución de hidróxido de potasio en agua (0.053 moles de KOH en 50 ml de agua) se
10 adiciona a ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico (BTA) sólido (3.71 g, 0.177 mmol) y se diluye a un volumen de 300 ml con agua adicional. Se agregan 0.26 g adicionales de KOH al 85% sólido y una pequeña cantidad de bicarbonato de potasio para formar una solución clara, incolora. Se
adiciona $K_3Co(CN)_6$ sólido (4.0 g, 0.012 mol) con agitación. Entonces, se
15 adiciona una solución de 19.35 g (0.142 mol) de cloruro de cinc en 40 ml de agua con agitación continuada. Se forma un blanco floculento conforme se adiciona la solución de cloruro de cinc. Se adiciona inmediatamente una solución de 50 ml de agua y 50 ml de t-butanol. La mezcla es agitada durante 10 minutos y se filtra a través de papel filtro Whatman® #41. El
20 sólido filtrado se vuelve a hacer pasta en una solución de cloruro de cinc (6.45 g, 0.047 mol) en 140 ml de t-butanol y 60 ml de agua, se agita 10 minutos y se filtra nuevamente. Los sólidos filtrados se vuelven a hacer pasta en 200 ml de t-butanol, se agitan 10 minutos, se filtran y se secan en un horno de vacío durante la noche a 50°C. La masa del producto final es
25 10.16 g.

F. Un catalizador soportado hecho como sigue: 30.72 g de la solución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ($\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 6.02 mmol) se agitan en una mezcla de cloruro de cinc (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g de un poli(oxipropileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular de 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3), ortosilicato de tetraetilo (1.0 g, 4.8 mmol) y 30 ml de metanol. Se forma una pasta, la cual es agitada durante aproximadamente 10 minutos antes de que se adicionen 0.36 g de agua. Entonces se agita la pasta durante unos 5-10 minutos extra antes de la adición a los diversos soportes. La pasta metanólica resultante contiene aproximadamente 4.53% en peso de catalizador de cianuro de metal. Se adiciona parte (22.9 g) de la pasta en una porción de 10 g (peso no seco) de Grado 62, partículas de gel de sílice de malla 60-200. El solvente es removido entonces usando un rotoevaporador, inicialmente a $70-75^\circ\text{C}/84.650 \times 10^3$ Pa de vacío, seguido por unos cuantos minutos a 101.580×10^3 Pa de vacío en el rotoevaporador. El producto es secado adicionalmente durante la noche en un horno de vacío a $50^\circ\text{C}/<101.580 \times 10^3$ Pa de vacío. Se estima que el producto contiene 7.7% en peso de catalizador de cianuro de metal (como $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{ZnCl}_2$, ignorando cualquier agente formador de complejo y agua asociada).

G. Un catalizador soportado hecho como sigue: 30.72 g de la solución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ($\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 6.02 mmol) se agitan en una mezcla de cloruro de cinc (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g de un poli(oxipropileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular de 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3), ortosilicato de tetraetilo (1.0 g, 4.8 mmol) y 30 ml de metanol. Se forma una pasta, la cual es agitada durante aproximadamente 10

minutos antes de que se adicionen 0.36 g de agua. Entonces se agita la pasta durante unos 5-10 minutos extra antes de la adición a los diversos soportes. La pasta metanólica resultante contiene aproximadamente 4.53% en peso de catalizador de cianuro de metal. Se adicionan 20 g de la pasta resultante en lotes a 25 g (peso no seco, incluyendo aproximadamente 13% de agua) de hojuelas de gel de sílice, de forma irregular, de malla 6-16, con remoción periódica de solvente durante las adiciones usando un rotoevaporador. Después de que se completa la adición de la pasta, el producto es removido adicionalmente en el rotoevaporador a $70-75^{\circ}\text{C}/84.650 \times 10^3 \text{ Pa}$ de vacío. Esto es seguido por unos cuantos minutos a $101.580 \times 10^3 \text{ Pa}$ de vacío en el rotoevaporador. El producto es secado adicionalmente durante la noche en un horno de vacío a $50^{\circ}\text{C}/<101.580 \times 10^3 \text{ Pa}$ de vacío. Se estima que el producto contiene 3.5% en peso de catalizador de cianuro de metal.

H. Un catalizador soportado hecho como sigue: 30.72 g de la solución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ ($\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 6.02 mmol) se agitan en una mezcla de cloruro de cinc (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g de un poli(oxipropileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular de 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3), ortosilicato de tetraetilo (1.0 g, 4.8 mmol) y 30 ml de metanol. Se forma una pasta, la cual es agitada durante aproximadamente 10 minutos antes de que se adicionen 0.36 g de agua. Entonces se agita la pasta durante unos 5-10 minutos extra antes de la adición a los diversos soportes. La pasta metanólica resultante contiene aproximadamente 4.53% en peso de catalizador de cianuro de metal. Se adicionan 20.0 g de la pasta en lotes de esferas de alúmina de 0.555 cm de diámetro de 25 g,

con remoción periódica de solvente durante las adiciones usando un rotoevaporador. Después de que se completa la adición de la pasta, el producto es removido adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/84.650 x 10³ Pa de vacío. Esto es seguido por unos cuantos minutos a 101.580 x 10³ Pa de vacío en el rotoevaporador. El producto es secado adicionalmente durante la noche en un horno de vacío a 50°C/<101.580 x 10³ Pa de vacío. Se estima que el producto contiene 3.3% en peso de catalizador de cianuro de metal.

I. Un catalizador soportado hecho como sigue: Aproximadamente 15.36 g de una solución de H₃Co(CN)₆ (H₃Co(CN)₆ 3.01 mmol) se agitan en una mezcla de cloruro de cinc (1.026 g), 2 g de un poli(oxipropileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular de 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3) y 20 ml de metanol. Se forma una pasta, la cual es agitada durante aproximadamente 10 minutos antes de que se adicionen 0.25 g de ortosilicato de tetraetilo. Después de agitar otros 10 minutos, la pasta resultante se adiciona en lotes a 10 g de partículas de gel de sílice malla 60-200, Grado 62, con remoción periódica de solvente durante las adiciones usando un rotoevaporador (70-75°C/84.650 x 10³ Pa de vacío). Después de que se completa la adición de la pasta, el producto es removido adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/84.650 x 10³ Pa de vacío. Esto es seguido por unos cuantos minutos a 101.580 x 10³ Pa de vacío. Secando adicionalmente durante la noche a 50°C, el producto contiene aproximadamente 10.2% en peso de catalizador de cianuro de metal.

J. Un catalizador soportado hecho como sigue: 89.65 g de una solución a 3.66% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol ($\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 15.05 mmol) sobre 15 minutos a una mezcla agitada de ZnCl_2 (6.15 g), 25.0 g de poli(oxipropileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular de 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3) y 15 g de ortosilicato de tetraetilo en 150 ml de metanol. Después de agitar la pasta durante 15 minutos, se adiciona agua (5.2 g) y la mezcla se agita durante 5 minutos. La pasta es adicionada entonces en pequeños lotes sobre aproximadamente 110 minutos a 150 g de gel de sílice (partículas de malla 60-200, tamaño de poro de 150A, catálogo de Aldrich #24,3998-1) mientras que el matraz es ocasionalmente revuelto y agitado para permitir que se humecte uniformemente el sílice. El sílice es removido en un rotoevaporador a 70-75°C de temperatura de baño y 84.650×10^3 Pa de vacío una vez durante el proceso de recubrimiento, después de que se han adicionado aproximadamente dos tercios de la pasta total. Después de que la pasta es adicionada, el sílice se seca adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C de temperatura de baño y 84.650×10^3 Pa de vacío, entonces finalmente a 70-75°C de temperatura de baño ($>101.580 \times 10^3$ Pa de vacío) durante aproximadamente 10-15 min. El producto es secado adicionalmente en un horno de vacío a vacío de bomba completo (90-95°C/ $>101.580 \times 10^3$ Pa de vacío) durante 14 horas. El producto resultante contiene aproximadamente 4.2% de catalizador.

Tabla 1

Letra de muestra	Iniciador		Catalizador		EO, gramos	Producto	
	Tipo	mg	Tipo	mg		M _n	PDI
A	A	115.3	A	6.1	.5	300	1.4
B	B	190.4	A	.12	.5	420	2.62
C	A	102.9	A	1.8	.5	460	1.24
D	C	146.7	A	1.37	.5	520	1.77
E	D	133.5	B	6.7	.5	470	2.13
F	A	115.3	B	6.1	.5	390	1.77
G	D	137.2	C	18.1	.5	240	2.17
H	D	164.3	D	32.9	.5	300	1.67
I	D	137.7	E	28.6	.5	310	2.06
J	D	125.1	F	8.03	.5	460	1.65
K	D	131.9	G	6.38	.5	320	1.63
L	D	136.2	H	23	.5	460	1.3
M	D	131.3	I	16	.5	450	1.38
N	E	130.4	J	35.5	.5	390	1.72

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un poliéter, que comprende formar una mezcla de un compuesto iniciador teniendo uno o más grupos oxialquilables, al menos un óxido de alquileo y un complejo de catalizador de cianuro de metal, y someter la mezcla a condiciones suficientes para activar el complejo de catalizador y alcoxilar los grupos oxialquilables del iniciador,
en donde el compuesto iniciador contiene una insaturación de carbono-carbono, no conjugada, que es (a) capaz de migrar, (b) adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo, o (c) tanto (a) como (b).
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la insaturación de carbono-carbono es un doble enlace capaz de migrar.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el óxido de alquileo es óxido de etileno.
4. El proceso de la reivindicación 2, en donde el óxido de alquileo es óxido de propileno o óxido de 1,2-butileno.
5. El proceso de la reivindicación 2, en donde el compuesto iniciador contiene al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario, se adicionan al menos tres moles de óxido de alquileo por equivalente de iniciador y la polidispersidad del producto es menor que aproximadamente 1.25.
6. El proceso de la reivindicación 5, en donde el compuesto iniciador es 3-buten-1-ol o ciclohex-2-eno-1-ol.

7. El proceso de la reivindicación 1, en donde la insaturación de carbono-carbono es un triple enlace capaz de migrar.

8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el óxido de alquileo es óxido de etileno.

5 9. El proceso de la reivindicación 7, en donde el óxido de alquileo es óxido de propileno o óxido de 1,2-butileno.

10. El proceso de la reivindicación 7, en donde el compuesto iniciador contiene al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario, se adicionan al menos tres moles de óxido de alquileo por equivalente de iniciador y la
10 polidispersidad del producto es menor que aproximadamente 1.25.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde el compuesto iniciador es 3-butin-1-ol.

12. El proceso de la reivindicación 1, en donde el iniciador contiene un grupo alquínico adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con
15 hidroxilo.

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el óxido de alquileo es óxido de etileno.

14. El proceso de la reivindicación 12, en donde el compuesto iniciador contiene al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario, se adicionan
20 al menos tres moles de óxido de alquileo por equivalente de iniciador y la polidispersidad del producto es menor que aproximadamente 1.25.

15. El proceso de la reivindicación 14, en donde el compuesto iniciador es 2-metil-3-butin-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 3-5-dimetil-1-hexin-3-ol, 3,6-dimetil-4-octino-3,6-diol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol o 2,4,7,9-tetrametil-5-
25 decino-4,7-diol.

16. Un polímero de poli(oxialquileno) iniciado conteniendo el residuo de un compuesto iniciador que tiene una insaturación de carbono-carbono no conjugada, que es (a) capaz de migrar, como se define más adelante, (b) adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo, o (c) tanto (a) como (b), teniendo el polímero un grado de polimerización de alcoxí promedio de al menos tres moles de óxido de alquileno por equivalente de compuesto iniciador.
17. El polímero de poli(oxialquileno) iniciado de la reivindicación 16, en donde el óxido de alquileno es óxido de etileno u óxido de propileno.
- 10 18. El polímero de poli(oxialquileno) iniciado de la reivindicación 17, en donde el óxido de alquileno es óxido de etileno y el peso molecular promedio de número del polímero es hasta aproximadamente 1000.
19. El polímero de poli(oxialquileno) iniciado de la reivindicación 18, en donde la insaturación de carbono-carbono es una insaturación de alquinilo, 15 capaz de migrar, terminal.
20. El polímero de poli(oxialquileno) iniciado de la reivindicación 19, en donde la insaturación de carbono-carbono es un grupo alquinilo adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo.

RESUMEN

Ciertos iniciadores de alcohol conteniendo dobles enlaces de carbono-carbono, no conjugados, pueden ser alcoxilados con excelente eficiencia y baja producción de subproductos usando un catalizador de cianuro de metal.

Para patentes, modelos y dibujos industriales.

GENERAL
REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

THE DOW CHEMICAL COMPANY.

of 2030 Dow Center, Abbott Road,
Midland, Michigan 48640,
UNITED STATES OF AMERICA

In due compliance with the terms of paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; and EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of this absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without the condition, especially those administrative, administrative, judicial, and judicial, in all matters concerning the granting of patents, trademarks, designs, models, and inventions.

change of name of domain, its renewal, assignment, voluntary cancellation and the registration of addresses of use of the above rights; b) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights, actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters (us) may substitute this Power of Attorney, compromise, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this 5th
day of September 1986
in Midland, Michigan 48640, U.S.A.

THE DOW ~~CHEMICAL~~ COMPANY

(Notary should execute on other side)
(Consular legalization necessary).

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 5 de septiembre de 1986

compareció(eron) ante mí

RICHARD G. WATERMAN

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad/Compañía denominada

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos: *

Artículos de Constitución fechados junio 10 de 1947

Resolución de la Junta Directiva fechada febrero 9 de 1978

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

1. Que THE DOW CHEMICAL COMPANY

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de Estado de DELAWARE, EE.UU.

2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Midland, Michigan 48640, EE.UU.

3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

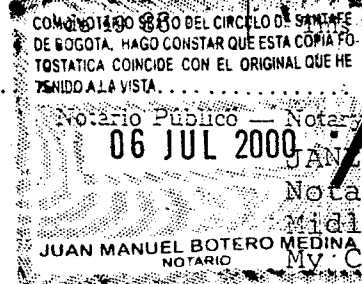
4. Que el Sr. RICHARD G. WATERMAN, Asesor General de Patentes, THE DOW CHEMICAL COMPANY, como apoderado

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Midland, Michigan 48640

Estado ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Hoy 5 de septiembre



TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, AER'L 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 5th day of Sept 1986

appeared before me

RICHARD G. WATERMAN

who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the Corporation/Company named THE DOW CHEMICAL COMPANY

I Certify:

1. That I have seen the following documents *:

Articles of Incorporation dated June 10, 1947

A Resolution of the Board of Directors dated February 9, 1978

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That THE DOW CHEMICAL COMPANY

is a Corporation/Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of the State of DELAWARE, U.S.A.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is Midland, Michigan 48640, U.S.A.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.

2.4. That Mr. RICHARD G. WATERMAN, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY as Attorney-in-fact is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Midland, Michigan 48640,

State UNITED STATES OF AMERICA

On this 5th day of Sept 1986

James E. Hoy

Notary Public

JAMES E. HOY

Notary Public

Midland County, Michigan

My Commission Expires April 7, 1990

* Documents must be identified with date and origin.



STATE OF MICHIGAN, }

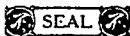
COUNTY OF MIDLAND

SS.

I, JEFFREY P. PORTER

Clerk of said County and Clerk of the Circuit Court for said County, the same being a Court of Record having a Seal:

Do Hereby Certify, That JANET E. HOY, COMM. EXP. 4-7-90, whose name is subscribed to the certificate of the proof or acknowledgment of the annexed instrument, was at the time of taking such proof or acknowledgment a NOTARY PUBLIC in and for said County, residing in said County, duly commissioned and sworn and duly authorized to take and certify the same, as well as to take and certify the proof and acknowledgment of deeds and other instruments in writing to be recorded in said State; and that I am well acquainted with the handwriting of said officer, and verily believe that the signature to the said certificate of proof or acknowledgment is genuine.



In Testimony Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of said County and Court, at MIDLAND, MICHIGAN

this 10 day of September 19 86

083/87 JEFFREY P. PORTER

TRADUCCION OFICIAL No.

ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1968
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

by

Thomas H. Cornell
THOMAS H. CORNELL

Clerk.

Deputy Clerk.

CONSULADO DE COLOMBIA EN DETROIT

No. 1362

Detroit, 16 de SEPTIEMBRE, de 19 86

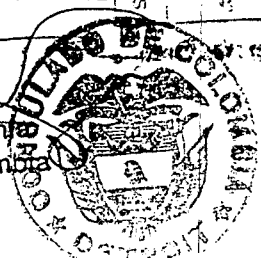
El suscrito Cónsul de Colombia, CERTIFICA:
Que el señor THOMAS H. CORNELL que autoriza
el presente documento ejercía legalmente, en la fecha
allí expresada, las funciones de DEPT. CLERK DEL CONDADO
DE MIDLAND, ESTADO MICHIGAN y que la firma y sello que
en el documento aparecen como suyos son los que usa y a-
costumbra en sus actos oficiales.
El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el conteni-
do del documento.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTIAGO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE VISTO A LA VISTA
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO



TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1968
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

Roberto Castro Polanco
Vice Consul De Colombia



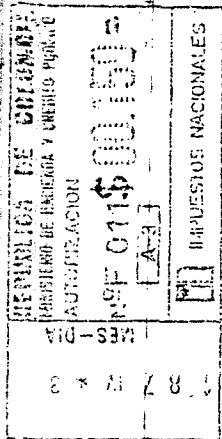
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 16 JUL 1986 No. 159577

HACE CONSTAR
que el señor Reydo Castro
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeña en esa fecha
las funciones allí indicadas.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FO-
TOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE
TENIDO A LA VISTA
06 JUL 2006
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

AL SEÑOR FERNAN RIVERA
Ministro General
del Poder Judicial

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1985
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.



TRADUCCION OFICIAL No. 083/87 de un documento escrito en Inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor lo mismo que la presente. ----- Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de Representación General y Poder, escrito en Inglés y en Español, otorgado por THE DOW CHEMICAL COMPANY a los doctores GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO.

Dado y firmado el día 5 de septiembre de 1986 en Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América.

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Por: (firmado) R. G. Waterman

RICHARD G. WATERMAN, Asesor Legal General de Patentes, THE DOW CHEMICAL COMPANY por y a nombre de una Resolución de la Junta Directiva fechada el 9 de febrero de 1978.

Al dorso, escrito en Inglés y en Español, Certificado Notarial (Sociedad) referente a la firma de Richard G. Waterman, en representación de THE DOW CHEMICAL COMPANY.

Otorgado en la Ciudad de Midland, Michigan, Estados Unidos de América, el día 5 de septiembre de 1986

(firmado) Janet E. Hoy

JANET E. HOY

Notaria Pública

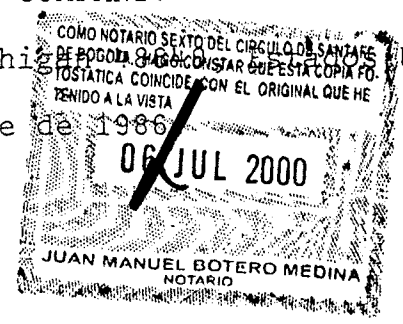
Condado de Midland, Michigan

Mi Comisión vence el 7 de abril de 1990.

Hay un sello en relieve que dice: JANET E. HOY - NOTARIA PUBLICA - Condado de Midland, Michigan.

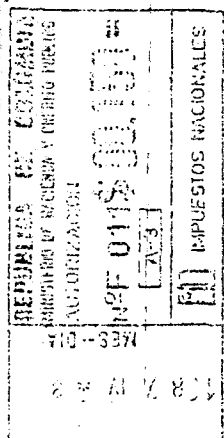
Anexo hay un certificado que dice:

Certificado del Escribano sobre la autoridad del Notario Público.



- 2 -

ESTADO DE MICHIGAN)
) SS.
 CONDADO DE MIDLAND)



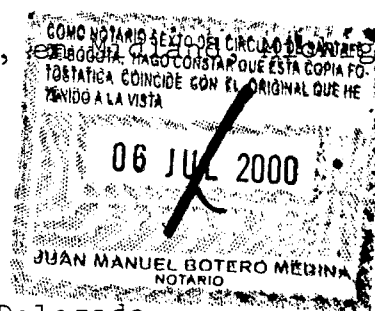
Yo, JEFFREY P. PORTER, Escribano de dicho Condado y Escribano de la Corte del Circuito para dicho Condado, siendo la misma una Corte de Registro que tiene un Sello; POR MEDIO DEL PRESENTE CERTIFICO, que JANET E. HOY, Su Comisión vence el 4-7-90, cuyo nombre está suscrito en el certificado de la prueba o reconocimiento del instrumento adjunto, era en el momento de recibir dicha prueba o reconocimiento, NOTARIA PUBLICA en dicho Condado y para el mismo, domiciliada en dicho Condado, debidamente comisionada y juramentada y debidamente autorizada para recibir y certificar el mismo, así como para recibir y certificar la prueba y reconocimiento de escrituras y demás instrumentos escritos que deban registrarse en dicho Estado; y que estoy suficientemente familiarizado con la letra de dicha funcionaria, y verdaderamente creo que la firma en dicho certificado de prueba o reconocimiento es auténtica.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado el presente y puesto el sello de dicho Condado y Corte, el día 10 de septiembre de 1986.

JEFFREY P. PORTER - Escribano

Por: (firmado) Thomas H. Cornell

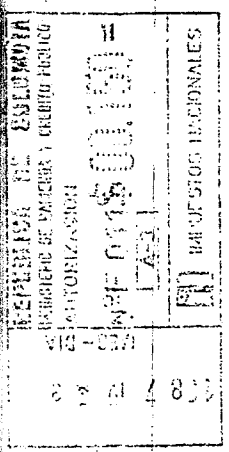
Thomas H. Cornell - Escribano Delegado



Sello: Hay un sello en relieve, que dice: CORTE DEL CIRCUITO DEL CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN.

En español, legalizaciones de la firma de Thomas H. Cornell, hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de la República de Colombia, bajo el Número 159577, de fecha 16 de octubre de 1986.

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
 ALICIA GROOT
 INTERPRETE OFICIAL
 RESOLUCION No. 2155, ABRIL 17, 1989
 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.



Adherida y debidamente anulada, estampilla del Servicio Exterior de Colombia por un valor de Cinco pesos (\$5.00). Pagado el Impuesto de Timbre, por máquina registradora, por un valor de Veinte pesos (\$20.00).

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA del documento en referencia. Bogotá, Abril 3 de 1987.

AG/o.

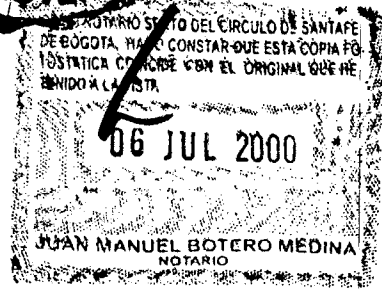
Alicia Groot

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1969
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

COMO NOTARIO SEXTO DE BOGOTA
HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA
QUE AUTORIZA ESTE DOCUMENTO
Y QUE DICE:

Alicia Groot

ES AUTENTICA
BOGOTA, D. E. 3 ABR 1987



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

97 JUL 21 AM 11:35

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

706139

COYA FIRMAR PARTICIPAR EN EL
DOCUMENTO DESCHACAR
LAS FUNCIONES INDICADAS

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35

BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVEYES

TELEFAX (57) (1) 2358850

TELEX 45479 CAVE CO.

(2317) 07375 CAVE UC

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: THE DOW CHEMICAL COMPANY

Poder conferido el: 05-09-86

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

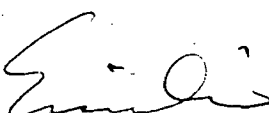
C.C. No. 2.877.924

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE ME TENIDO A LA VISTA

06 JUL 2000

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

SANTAFE DE BOGOTA, D. C.

30 AGO. 1993

MI TEN. CIGA DIOME DE OSPINA

NOTARIA SEXTA DEL CIRCUO DE BOGOTA,

concedió (e) personalmente

con (as) exhibi (eron) la(s) C.C.

y la(s) Libreta(s) Militar(es)

con (e) en Bogotá, y declaró(aron) que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.

En constancia se firma esta diligencia y se imprime huella dactilar

NOTARIA SEXTA
BOGOTA
AUTENTICACIONES

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE
DE BOGOTA. HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FO-
TOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE
VISTO A LA VISTA

06 JUL 2000

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO



**EXTRACTO PARA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION**

(21) No.SOLICITUD:	(51) INT.CL:	C08G 075/012
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN:	(71) SOLICITANTE:	THE DOW CHEMICAL COMPANY
(30) PRIORIDAD:	SI	
(31) No.DE SOLICITUD:	60/143.075 - 60/143.078 60/143.079 - 60/143.081 60/143.082- 60/205.772 *	INVENTOR(ES): 1- Katherine S. CLEMENT 2- Louis L. WALKER 3- Richard M. WEHMEYER 4- Wanda W. RAUSCHER(*)
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN:	09 - VII - 1999 19-V-2000 *	
(33) PAÍS:	U.S.	(74) APODERADO: EMILIO FERRERO

(54) TÍTULO: **POLIMERIZACION DE OXIDOS DE ALQUILENO USANDO CATALIZADORES DE CIANURO DE METAL Y COMPUESTOS INICIADORES INSATURADOS**

5- Robert H. WHITMARSH

(57) RESUMEN:

REIVINDICACION

1. Un proceso para preparar un poliéter, que comprende formar una mezcla de un compuesto iniciador teniendo uno o más grupos oxialquilables, al menos un óxido de alquileo y un complejo de catalizador de cianuro de metal, y someter la mezcla a condiciones suficientes para activar el complejo de catalizadores y alcoxilar los grupos oxialquilables del iniciador,

En donde el compuesto iniciador contiene una insaturación de carbono-carbono, no conjugada, que es (a) capaz de migrar, (b) adyacente a un átomo de carbono terciario substituido con hidroxilo, o (c) tanto (a) como (b).

NOTA: FAVOR NO PUBLICAR ANTES DE LOS 18 MESES A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 000171428-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00051051 00000000

Folios: 47

Fecha (AMD): 2000-07-07 16:49:29

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO DE PAGAR DE CASH : 41,045
FECHA : JULIO 4 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DESCRIPCION	TIPO PAGO	BANCO	CUCUPRAL	CUENTA	FE. PAGO	VAL. PAGO
CANCELACION DE PAGOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	200001	2000010000000000	2000-07-07	7.110.110.110

***** CONCEPTOS *****

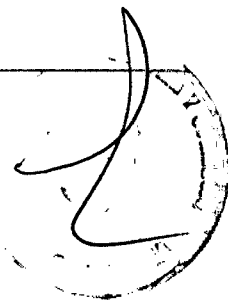
CANT.	DESCRIPCION	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
-------	-------------	----------	----------------

1	PAGO DE LAS SOLICITUDES	1 TRAMITE DE SOL. DE PATENTE DE IN	100.000.000
		TOTAL :	100.000.000

CON VALOR TOTAL DE 100.000.000

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CASH RELACIONADO AL EXPEDIENTE NO. _____



6-10 15-801-117 5

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00051051 00000000

Folios: 47

Fecha (AMD): 2000-07-07 16:49:29

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [1]

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante
- Nombre e identificación del Inventor
- Título o nombre de la Invención
- Descripción
- Reivindicaciones
- Resumen
- Comprobante de Pago

[]
[]
[]
[]
[]
[]
[]

COMPLETA [1]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario
- Nombre e identificación del inventor o diseñador
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse
- Representación gráfica
- Comprobante de pago

[]
[]
[]
[]
[]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha: _____

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-07-10

EXPEDIENTE 00-51051

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- | | | |
|--|--|--|
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de Enero del 2000) |
| SI ☒ | NO ☐ | EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris. |
| SI ☐ | NO ☒ | NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional. |
| SI ☐ | NO ☒ | NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de Paris; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.). |
| SI ☐ | NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS |

OBSERVACIONES JURÍDICAS CONVENIO DE PARIS: Deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- | | | |
|-----------------------------|--|--|
| SI ☐ | NO ☒ | Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto, |
| SI ☐ | NO ☒ | Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente. |

Santafé de Bogotá, D.C., 10 de Julio del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.

202022

PRIMER EXAMEN DE FORMA

50
430
2000-08-14

RADICACIÓN N°

00-51051

CONCEPTO TÉCNICO N°

1370

Clasificación Internacional de Patentes: C 08 G 65/00

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13b). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |

SI ☐ NO ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D. C., 14 de agosto de 2000.

EXAMINADOR TÉCNICO
202003

51

372
2000-08-15

1^{er} EXAMEN DE FORMA

RADICACIÓN N° 00-51051

CONCEPTO TÉCNICO N° 1370

C 08 G 65/00

Las siguientes son observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

1. Capítulo reivindicatorio.

1.1. El solicitante quiere que le sea protegido un método pero no muestra las etapas que lo conforman y solamente muestra condiciones del mismo y los componentes de la reacción. Un método o proceso es una secuencia lógica de etapas que busca llegar a un fin. De acuerdo a lo observado el solicitante desea proteger una composición reactiva para obtener un polieter, por lo que el encabezamiento de cada reivindicación debe cambiara y ya no debe referirse al proceso sino a la composición.

1.2. Palabras como "... aproximadamente..." o "... alrededor de ..." o "... condiciones suficientes..." no deben ser empleadas en el capítulo reivindicatorio porque generan ambigüedad. Las reivindicaciones deben ser claras y precisas.

1.3. En la reivindicación 16 se hace referencia a *'un polímero... que es capaz de migrar como se define más adelante'* y posteriormente no definen lo prometido. Revisar la redacción de la reivindicación.

Debe anexarse nuevo capítulo reivindicatorio completo y con las correcciones pedidas.

2. El título de la invención debe contener todo lo que el solicitante quiere que le sea protegido de acuerdo a lo establecido en el capítulo reivindicatorio. Se debe revisar a la luz de lo contemplado en el ítem anterior. Modificar todos los sitios que contengan el título tales como tarjetas, extracto, etc.

3. Anexar extracto para publicación, tarjeta de propietarios y tarjeta de archivo temático diligenciados de forma completa con las correcciones aquí pedidas.

Examinador técnico de Patentes

202003

15 de agosto de 2000

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

52
29000

430

2000-08-24

EXPEDIENTE 00-51051

AUTO 2376

LA JEFE DE DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE:

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor EMILIO FERRERO, como apoderado de la Sociedad solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérsele al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

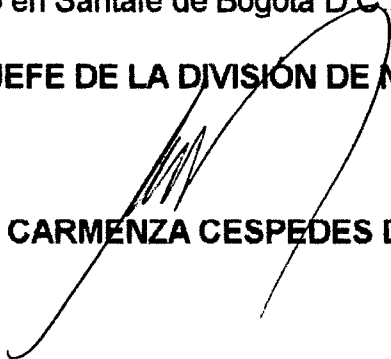
ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los _____

22 AGO 2000

LA JEFE DE LA DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 24 AGO. 2000. Notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA