

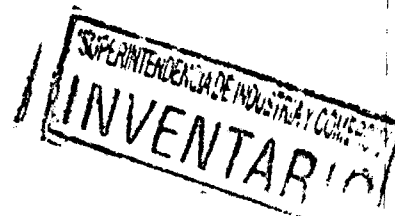


CSA442416

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda



SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

00-51076

21 EXPEDIENTE No.

54 TITULO

POLIMERIZACION DE OXIDO DE ETILENO UTILIZANDO CATALIZADORES

DE CIANURO DE METAL

ACONVENCION DEL INVENTARIO FOLIO 63

51 CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08 G 75 / 12

71 SOLICITANTE

THE DOW CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO

Midland, Estado de Michigan, Estados Unidos

74 APODERADO

EMIDIO FERRERO

Código No. 1092

22 SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

00 07 07



SOLICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00051076 00000000 Folios: 61
Fecha (AMD): 2000-07-07 17:03:30
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
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- 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
4- 130 Sugar Ca ne Circle, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América

Dirección

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

POLIMERIZACIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO UTILIZANDO
CATALIZADORES DE CIANURO DE METAL

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

Fecha

No. Solicitud

US.

09 de Julio de 1999

60/143.075

US.

09 de Julio de 1999

60/143.078

US.

09 de Julio de 1999

60/143.079

US.

09 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.

09 de Julio de 1999

60/143.082

US.

19 de Mayo de 2000

60/205.771

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL
Convención de París.

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a las etoxilaciones de diversos compuestos iniciadores se realizan en presencia de catalizadores de cianuro de metal. Los catalizadores forman sorprendentemente una amplia variedad de productos de poliéter que la mayor parte de los casos contienen solamente pequeñas cantidades de poli(óxido de etileno) de elevado peso molecular.

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 1/1 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

Emilio Ferrero

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

21

POLIMERIZACIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO UTILIZANDO CATALIZADORES DE CIANURO DE METAL

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

Los polímeros de óxido de etileno son bien conocidos y
útiles en un número de aplicaciones tales como composiciones de
detergentes y limpiadoras, fluidos de perforación de pozos petroleros,
tintas, tintas, fluidos de funcionamiento de metal, lubricantes en
10 composiciones de recubrimiento de papel, elaboración de cerámica,
intermediarios químicos para agentes tensioactivos no iónicos
orgánicos los cuales a su vez se utilizan en cosméticos, textiles y
tratamientos químicos, poliuretanos los cuales se utilizan como
espumas flexibles y elastómeros, intermediarios químicos para ésteres
15 los cuales se utilizan en acabados hilados textiles, elaboración de
agentes cosméticos y agentes de control de espuma para una amplia
variedad de procesos. Estos polímeros pueden tener no más de un
grupo oxietileno en sucesión, o ser un polímero de peso molecular
más elevado que contiene una o más cadenas largas de grupos
20 oxietileno consecutivos.

Los polímeros de poli(oxietileno) se elaboran comúnmente
a través de un proceso de polimerización aniónico, por medio de lo
cual se combina el óxido de etileno con un compuesto iniciador y un
catalizador fuertemente básico tal como hidróxido de potasio o

algunas aminas orgánicas. El compuesto iniciador contiene uno o más grupos oxialquilatables tales como hidroxilo, tiol, ácido carboxílico. El compuesto iniciador determina la funcionalidad (es decir, número de grupos hidróxilo/molécula de producto) y en algunos casos puede
5 introducir algunas funciones deseadas en el producto.

Existen algunas desventajas de polimerizar óxido de etileno utilizando estos catalizadores fuertemente básicos. Un problema es que los catalizadores fuertemente básicos no producen un producto de baja polidispersidad cuando se utiliza un compuesto
10 iniciador de hidroxilo terciario. Además, el catalizador básico normalmente debe retirarse del producto antes de que se utilice, lo cual incrementa los costos de elaboración. Además algunas clases de compuestos iniciadores no pueden etoxilarse utilizando catalizadores fuertemente básicos debido a que contienen grupos funcionales
15 sensibles a bases.

Con objeto de etoxilar algunos tipos de iniciadores que son sensibles a bases de tierra álcali y alcalina, se han probado ácidos Lewis tales como eterato de trifluoruro-dietilo de boro y aminas orgánicas tales como trietilamina. Sin embargo, algunos de estos
20 catalizadores tienden a promover la formación de grandes cantidades de subproductos, especialmente cuando se intenta agregar tres o más moles de óxido de etileno por equivalente del compuesto iniciador. Los catalizadores de ácido Lewis tienden a catalizar las reacciones de "corrosión inversa" en donde la cadena de polímero en desarrollo

reacciona consigo misma para formar éteres cíclicos tales como dioxano y diversos éteres. Estos no pueden retirarse fácilmente del producto deseado , y de esta manera el producto no puede utilizarse en muchas aplicaciones.

5 Los así llamados catalizadores de cianuro de metal doble ("DMC") se han utilizado en las reacciones de alcoxilación para elaborar polioles y poliesteréteres. Estos catalizadores son de interés principalmente en la polimerización de óxido de propileno. Esto es debido a que el óxido de propileno experimenta fácilmente una
10 reacción de reacomodación en presencia de bases fuertes. La reacción de reacomodación ocurre a tasas que se aproximan o aún exceden aquellas de la reacción de propoxilación deseadas. El resultado práctico de esto es que es muy difícil preparar polímeros de poli(óxido de propileno) de aproximadamente 3000 peso equivalente
15 en una polimerización aniónica catalizada con una base fuerte. Los polímeros de poli(óxido de propileno) de bajo peso equivalente pueden elaborarse utilizando catalizadores fuertemente básicos, pero contienen cantidades significativas de impurezas monofuncionales. Por consiguiente, la catálisis DMC se ha enfocado en polimerizar
20 óxido de propileno. En algunos casos, los copolímeros aleatorios de óxido de propileno y óxido de etileno se han elaborado con catalizadores DMC al polimerizar mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno.

Los polímeros de poli(óxido de propileno) que se

encuentran tapados al final con bloques de poli(oxietileno) son importantes materias primas para elaborar poliuretanos. Se han realizado intentos de producir estos utilizando catalizadores DMC, y en particular para formar los bloques de poli(oxietileno) a través de
5 una polimerización catalizada por DMC de óxido de etileno. Estos intentos no han sido exitosos. En lugar de formar bloques terminales de poli(oxietileno) en el poliol, el óxido de etileno por lo común se dirige a formar un homopolímero de poli(óxido de etileno) de peso molecular muy elevado. De esta manera, normalmente se realiza el
10 tapado final con óxido de polietileno utilizando un catalizador básico tal como hidróxido de potasio, a pesar de que en algunos casos puede encontrarse presente el catalizador DMC.

Esta invención es un proceso para preparar un poliéter, que comprende formar una mezcla de un compuesto iniciador que
15 tiene uno o más grupos oxialquilatables, óxido de metileno y un complejo de catalizador de cianuro de metal, y que somete la mezcla a condiciones suficientes para etoxilar los grupos oxialquilatables del iniciador.

La invención permite la formación de polímeros iniciados
20 de óxido de etileno. Sorprendentemente, la etoxilación de compuestos iniciadores procede bien utilizando un complejo de catalizador de cianuro de metal sin formar grandes cantidades de poli(óxido de etileno) de peso molecular elevado. Además, esta invención permite la formación de varias clases nuevas de compuestos iniciadores

polietoxilados que no podrían elaborarse en buena producción utilizando catalizadores fuertemente básicos o de tipo ácido Lewis.

En esta invención, un compuesto iniciador se etoxila mediante la reacción con óxido de etileno en presencia de una
5 cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de cianuro de metal. La etoxilación se lleva a cabo al combinar el iniciador, el catalizador de cianuro de metal y el óxido de etileno y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para polimerizar el óxido de etileno. De esta
10 manera, el compuesto iniciador se vuelve etoxilado hasta que se producen las cadenas de poli(oxietileno) de una longitud deseada. Como se describe a continuación, una vez que ha comenzado la polimerización, pueden polimerizarse otros óxidos de alquileo y también pueden polimerizarse otros tipos de monómeros que sean copolimerizables con óxidos de alquileo.

15 En la mayoría de los casos, un así llamado "período de inducción" ocurre al inicio de la reacción de polimerización, en la cual ocurre poca o ninguna polimerización. Bajo condiciones de polimerización de óxido de etileno, esto se manifiesta por un periodo durante el cual la presión del reactor permanece constante o
20 disminuye solo lentamente. El periodo de inducción puede oscilar desde unos cuantos minutos hasta varias horas, dependiendo del catalizador particular que se utiliza y la temperatura. Durante este periodo de inducción, el catalizador se activa y después comienza la polimerización rápida del óxido de etileno.

Se considera que la activación del complejo catalizador requiere que se exponga a un óxido de alquileo. En el caso ordinario, donde se producirá un homopolímero de poli(oxietileno), el catalizador se activará en presencia de óxido de etileno.

5 Sin embargo, no es necesario utilizar óxido de etileno para activar el catalizador. El óxido de propileno y/u otros óxidos de alquileo pueden utilizarse si se desea activar el catalizador, en cuyo punto se agrega óxido de etileno a la mezcla de reacción y se polimeriza. En tales casos, se polimerizará una cierta cantidad del
10 otro óxido de alquileo sobre el compuesto iniciador. Se considera que a menos que se consuma substancialmente todo el otro óxido de alquileo, el óxido de etileno subsecuentemente agregado se polimerizará rápidamente con poco o ningún periodo de inducción adicional. Por otra parte, si se agota el suministro del otro óxido de
15 alquileo, entonces frecuentemente se observa un segundo periodo de inducción cuando se agrega óxido de etileno.

La mezcla inicial de catalizador, compuesto iniciador y óxido de alquileo se elabora convenientemente al combinar el catalizador y el compuesto iniciador en un reactor de presión (o al
20 formar el catalizador en el iniciador), y después presurizando el reactor con una cantidad inicial de óxido de alquileo utilizada para activar el catalizador. El periodo de inducción sigue, como se indica por una presión constante cercana o lentamente descendente en el reactor. El inicio de una polimerización rápida que sigue al periodo de

inducción se evidencia por una caída en la presión conforme se consume la cantidad inicial de óxido de alquileo.

La mezcla inicial de catalizador, compuesto iniciador y óxido de alquileo puede realizarse a cualquier temperatura conveniente tal como desde 20°C, preferentemente desde 50°C, más preferentemente desde 70°C, aún más preferentemente desde 80°C hasta 150°C, más preferentemente 130°C. Estas temperaturas son también adecuadas para llevar a cabo la polimerización una vez que se activa el catalizador.

10 Dependiendo del grado deseado de etoxilación, puede agregarse todo el óxido de etileno necesario al reactor en el salida. Normalmente se prefiere agregar más óxido de etileno al reactor una vez que el catalizador se ha activado, especialmente cuando elabora poliéteres de peso molecular más elevado. Un método conveniente de
15 agregar el óxido de etileno es presurizar el reactor con óxido de etileno y permitirle al óxido de etileno alimentar el reactor a pedido, manteniendo una presión mas o menos constante dentro del reactor. Alternativamente, puede alimentarse cualquier óxido de etileno adicional en uno o más incrementos discretos.

20 Debido a que el óxido de etileno es potencialmente explosivo, puede cargarse una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón al reactor con objeto de diluir la concentración de óxido de etileno en el espacio de vapor a un nivel fuera del límite explosivo. Las presiones generales del reactor pueden oscilar desde

20 psig hasta 150 psig o más, con valores preferidos encontrándose en el rango de 30 hasta 90 psig.

Las temperaturas de reacción también pueden variar ampliamente. La polimerización procederá a 25°C o aún a 5 temperaturas inferiores, y puede llevarse a cabo a temperaturas de hasta 150°C o más. Un rango de temperatura preferido es desde 50-130°C y un rango de temperatura más preferido es desde 70 hasta 120°C.

La cantidad total de óxido de etileno que se alimenta 10 dependerá del peso equivalente deseado del producto. Puede agregarse tan poco como un mol de óxido de etileno por equivalente del compuesto iniciador. Esta invención es particularmente adecuada para polimerizar al menos 3 moles de óxido de etileno por equivalente del compuesto iniciador. Puede agregarse suficiente óxido de etileno 15 para elaborar cualquier poliéter de peso molecular deseable, tal como uno que tiene un peso molecular promedio de 200,000 daltones o más. Sin embargo, es deseable para muchas aplicaciones que el producto sea un líquido. Los homopolímeros de poli(oxietileno) tienden a formar sólidos a temperatura ambiente (25°C) cuando sus pesos 20 moleculares promedio exceden los 700 daltones. Por consiguiente, es de interés particular agregar suficiente óxido de etileno para formar un producto líquido, y especialmente para elaborar un producto de 700 peso molecular promedio de o menor.

La reacción de polimerización puede realizarse

continuamente o por lotes. En tales procesos continuos, la mezcla de iniciador/catalizador activada se alimenta continuamente en un reactor continuo tal como un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) o un reactor tubular. Una alimentación de óxido de etileno se introduce al reactor y se retira continuamente el producto.

La concentración del catalizador se selecciona para polimerizar el óxido de etileno a una tasa deseada o dentro de un periodo de tiempo deseado. Generalmente, una cantidad adecuada de catalizador es desde 5 hasta 10,000 partes por peso del complejo de catalizador de cianuro de metal por millón de partes del producto. Para determinar la cantidad del complejo de catalizador a utilizar, generalmente se considera el peso del producto igual al peso combinado del óxido de etileno y el iniciador, más cualquier comonómeros que pueden utilizarse. Los niveles de complejo de catalizador más preferidos se encuentran desde 10, especialmente desde 25, hasta 5000, más preferentemente 3000 ppm, en la misma base.

Una vez que el catalizador se activa, otros óxidos de alquileno pueden alimentarse al reactor y polimerizarse para formar copolímeros de bloque o aleatorios con el óxido de etileno. Por ejemplo, un polímero que tiene bloques internos de oxietileno y bloques terminales de, por ejemplo, poli(óxido de propileno) o poli(1,2-óxido de butileno) puede elaborarse al alimentar óxido de propileno u óxido de 1,2-butadieno al reactor una vez que el

catalizador se ha activado y la carga inicial del óxido de etileno ha comenzado a polimerizarse. Además, las mezclas de óxido de etileno y otro óxido de alquileno, tal como mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de 1,2-butileno, puede alimentarse al reactor para formar un copolímero aleatorio que contiene bloques internos de poli(oxietileno). Otros óxidos de alquileno que pueden utilizarse incluyen óxido de estireno o mezclas del mismo con óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de 1,2-butileno. Además, los monómeros que se copolimerizarán con el óxido de alquileno en presencia del complejo de catalizador pueden utilizarse para preparar polioles de poliéter modificados después de que se ha activado el catalizador. Tales comonómeros incluyen oxetanos como se describe en las Patentes de E.U. No. 3,278,457 y 3,404,109 y anhídridos como se describe en las Patentes de E.U. No. 5,145,883 y 3,538,043, los cuales producen poliéteres y poliéster o polioles de poliéster, respectivamente. Las lactonas como se describe en la Patente de E.U. No. 5,525,702 y el dióxido de carbono son ejemplos de otros monómeros adecuados que pueden polimerizarse con el catalizador de la invención.

El compuesto iniciador es un material que tiene al menos un grupo oxialquilatable. Por grupo oxialquilatable, se significa un grupo que contiene heteroátomo que puede reaccionar con óxido de etileno en una reacción de abertura de anillo para formar un enlace covalente entre el heteroátomo y un átomo de carbono del óxido de

etileno. El heteroátomo es preferentemente oxígeno o azufre y normalmente se anexa a un átomo de hidrógeno. Por consiguiente, los grupos que contienen heteroátomo adecuados incluyen grupos hidroxilo, ácido carboxílico y tiol. Los compuestos iniciadores
5 preferidos tienen un peso molecular de 1000 o menor.

Los compuestos iniciadores adecuados incluyen monoalcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, 2-metil-2-propanol, octanol, octadecanol, acrilatos de hidroxialquilo y
10 metacrilatos tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato. Los iniciadores de polialcohol adecuados incluyen glicol de etileno, glicol de propileno, glicerina, propano de 1,1,1-trimetilol, etano de 1,1,1-trimetilol, 1,2,3-trihidroxibutano, pentaeritritol, xilitol, arabitól, manitol,
15 sucrosa, sorbitol, glucósidos de alquilo tales como glucósido de metilo y glucósido de etilo. Los polioles de poliéter, particularmente los polímeros de óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de 1,2-butileno que tienen un peso equivalente desde 125, preferentemente hasta 150, hasta 1000, preferentemente hasta 700, más
20 preferentemente hasta 350, aún más preferentemente hasta 250, son también compuestos iniciadores útiles.

Los compuestos iniciadores que tienen grupos hidroxilo secundarios y/o terciarios son de interés particular. Se ha encontrado que la etoxilación de los alcoholes secundarios y terciarios puede

alcanzarse con complejos de catalizador de cianuro de metal, particularmente cuando el iniciador tiene un peso molecular de 1000 o menos. Por consiguiente, un aspecto especialmente preferido de la invención es etoxilar un poli(óxido de propileno) para introducir grupos

5 hidroxilo primarios a través de cadenas de oxietileno terminales. Para muchas aplicaciones de poliuretano, estas cadenas de oxietileno terminales típicamente constituirán desde 10 hasta 50, preferentemente desde 12 hasta 22% del peso total del producto. Otros iniciadores secundarios y terciarios saturados incluyen alcohol

10 de t-butanol, isopropanol, ciclohexilo. Los compuestos no saturados que tienen grupos hidroxilo secundarios o terciarios incluyen 3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol, metacrilato de 2-hidroxipropilacrilato y de 2-hidroxipropilo, así como también algunos de los iniciadores de alquino y cicloalquino descritos en el siguiente párrafo. Tales

15 iniciadores tienden a producir alcoxilatos que tienen polidispersidades cuando se reaccionan utilizando catalizadores fuertemente básicos y subproductos inaceptables cuando se emplean catalizadores ácidos. Los acrilatos y metacrilatos también pueden experimentar reacciones de transesterificación y/o saponificación en presencia de bases

20 fuertes.

Otros iniciadores de interés particular son aquellos que tienen enlaces triples de carbono-carbono alifáticos o cicloalifáticos, debido a que la no saturación de este tipo es normalmente sensible a la base. Los iniciadores de este tipo incluyen alquinos y cicloalquinos

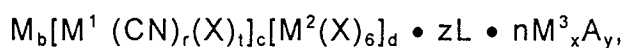
que contienen hidroxilo. Como resultado, la alcoxilación de estos materiales no se ha realizado exitosamente utilizando catalizadores de hidróxido de metal álcali debido al gran alcance de las reacciones colaterales que ocurren. Los compuestos iniciadores de este tipo
5 incluyen, por ejemplo, 3-butin-1-ol, alcohol de propargilo, 2-metil-3-butin-2-ol, 3-butin-2-ol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, 3-metil-1-pentin-3-ol, 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, etinilciclohexanol.

Otros iniciadores de interés particular son aquellos que
10 tienen no saturación de enlace doble de carbono-carbono alifática que tienen uno o más protones alílicos (es decir, un hidrógeno en un grupo $-\text{CHR}^6$ -, en donde R^6 es hidrógeno o un sustituyente que no forma toda o parte de una estructura conjugada) enlazada directamente a uno de los carbonos que soportan la no saturación. Los enlaces
15 dobles de este tipo son capaces de migrar en presencia de base. Los compuestos iniciadores de este tipo incluyen, por ejemplo, alcohol de alilo, 3-buten-1-ol, ciclohex-2-eno-1-ol.

Todavía otros iniciadores de interés particular son compuestos saturados que contienen un grupo sensible a la base, tal
20 como un halógeno, grupo ciano, quetona, grupo nitro, grupo éster. Los alcoholes halogenados adecuados incluyen 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.

El catalizador de cianuro que contienen metal puede

representarse mediante la fórmula general:



en donde M es un ión de metal 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;

- 5 M^1 y M^2 son iones de metales en transición que pueden ser los mismos o diferentes;

cada X independientemente representa un grupo diferente al cianuro que se coordina con un ion de M^1 o M^2 ;

L representa un agente complejante orgánico;

- 10 $M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ion de metal M^3 y anión A, en donde M^3 es el mismo que o diferente que M;

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

d es cero o un número positivo;

- 15 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 agente complejante y M_xA_y , respectivamente. Z y n pueden ser fracciones.

- 20 Los grupos X en cualquier $M^2(X)_6$ no tienen que ser todos el mismo.

La proporción molar de c:d se encuentra ventajosamente desde 100:0 hasta 20:80, más preferentemente desde 100:0 hasta 50:50, y aún más preferentemente desde 100:0 hasta 80:20.

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

M y M^3 son preferentemente iones de metal preferentemente seleccionados a partir del grupo que consiste en
5 Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , 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 preferentemente Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} . M es más preferentemente Zn^{+2} .

Los aniones A adecuados incluyen haluros tales como cloruro y bromuro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato,
10 tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato y C_{1-4} carboxilato. Se prefiere especialmente el ion de cloruro.

M^1 y M^2 son preferentemente 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, son más preferidos aquellos en el estado de oxidación más tres. Co^{+3}
15 y Fe^{+3} son aún más preferidos y Co^{+3} es más preferido.

Los grupos X preferidos incluyen aniones tales como haluro (especialmente cloruro), hidróxido, sulfato, C_{1-4} carboxilato y nitrito (NO_2^-), y especies no cargadas tales como CO, H_2O y NO. Los grupos X particularmente preferidos son NO, NO_2^- y CO.

20 El catalizador normalmente se complejó con un agente complejante orgánico. Un gran número de agentes complejantes son potencialmente útiles, aunque puede variar la actividad del catalizador de acuerdo con la selección de un agente complejante particular. Los ejemplos de tales agentes complejantes incluyen alcoholes, aldehídos,

quetonas, éteres, amidas, nitrilos, sulfuros.

Los alcoholes adecuados incluyen monoalcoholes y polialcoholes. Los monoalcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, 5 octanol, octadecanol, 3-butin-1-ol, 3-buten-1-ol, alcohol de propargilo, 2-metil-2-propanol, 2-metil-3-butin-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 3-butin-1-ol, 3-buten-1-ol, 1-t-butoxi-2-propanol. Los monoalcoholes adecuados incluyen también alcoholes halogenados tales como 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-10 1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol así como también nitroalcoholes, queto-alcoholes, éster-alcoholes, cianoalcoholes y otros alcoholes substituidos inertemente.

Los polialcoholes adecuados incluyen glicol de etileno, 15 glicol de propileno, glicerina, propano de 1,1,1-trimetilol, etano de 1,1,1-trimetilol, 1,2,3-trihidroxibutano, pentaeritritol, xilitol, arabitól, mannitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, sucrosa, sorbitol, glucósidos de alquilo tales como glucósido de metilo y glucósido de etilo. Los polioles de poliéter de bajo peso 20 molecular, en particular aquellos que tienen un peso equivalente de 350 o menos, más preferentemente 125-250, son también útiles como agentes complejantes útiles.

Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, aldehído calérico, glioxal, benzaldehído,

aldehído toluico. Las quetonas adecuadas incluyen acetona, quetona de etilo de metilo, 3-pentanona, 2-hexanona.

Los éteres adecuados incluyen éteres cíclicos tales como dioxano, trioximetileno y paraformaldehído así como también éteres
5 acíclicos tales como éter de dietilo, pentano de 1-etoxi, éter de bis(etil de betacloro), éter de propilo de metilo, metano de dietoxi, éteres de dialquilo de glicoles de alquilenos o polialquilenos (tales como éter de dimetilo de glicol de etileno, éter de dimetilo de glicol de dietileno, éter de dimetilo de glicol de trietileno y éter de dimetilo de glicol de
10 octaetileno).

Las amidas tales como formamida, acetamida, propionamida, butiramida y valeramida son agentes complejantes útiles. Los ésteres tales como formato de amilo, formato de etilo, formato de hexilo, formato de propilo, formato de etilo, acetato de
15 etilo, acetato de metilo, diacetato de glicol de trietileno también pueden utilizarse. Los nitrilos adecuados incluyen acetonitrilo, propionitrilo. Los sulfuros adecuados incluyen sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de diamilo.

Los agentes complejantes preferidos son t-butanol, 1-t-
20 butoxi-2-propanol, polioles de poliéter que tienen un peso equivalente de 75-350 y éteres de dialquilo de glicoles de alquilenos y polialquilenos. Los agentes complejantes especialmente preferidos son t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, polioles de poliéter que tienen un peso equivalente de 125-250 y un éter de dimetilo de glicol de mono-,

di- o trietileno. Se prefieren especialmente t-Butanol y glima (etano de 1,2-dimetoxi).

Un agente complejante funcional por silano, como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, solicitud no. 5 09/574,842, titulada Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts Using Silane-Functional Ligands, presentada el 19 de Mayo de 2000, puede utilizarse en lugar de o además de los agentes complejantes anteriormente mencionados. Como se describe en la presente, el agente complejante funcional por silano puede polimerizarse para 10 formar una película de polímero, opcionalmente sobre un soporte, o puede funcionar como un agente de acoplamiento para anexar el complejo de catalizador a un material de soporte.

Además, el complejo de catalizador contiene frecuentemente una cantidad de agua que se encuentra unida al 15 cuadrículado cristalino del complejo. Aunque es difícil determinar la cantidad de agua unida, se considera que esta cantidad se encuentra típicamente desde 0.25 hasta 3 moles de agua por mol de iones de M^1 y M^2 .

Los catalizadores ejemplares incluyen:

- 20 Hexacianocobaltato de zinc • zL • nZnCl₂;
 $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nZnCl_2$;
 $Zn_6[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);
 $Zn_6[Co(Cn)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = números

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

Hexacianocobaltato de zinc • zL • nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] • zL • nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nLaCl₃ (o, p = números positivos,

5 $s=1.5o + p$);

Zn₆[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nLaCl₃ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de Zinc • zL • nCrCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] • zL • nCrCl₃;

10 Zn₆[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nCrCl₃ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

Zn₅[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nCrCl₃ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de magnesio • zL • nZnCl₂;

15 Mg[Co(CN)₅NO] • zL • nZnCl₂;

Mg₅[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nZnCl₂ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

Mg₅[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nZnCl₂ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

20 Hexacianocobaltato de magnesio • zL • nLaCl₃;

Mg[Co(CN)₅NO] • zL • nLaCl₃;

Mg₅[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nLaCl₃ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

Mg₅[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nLaCl₃ (o, p, q =

números positivos, $s=1.5(o+p)+q$;

Hexacianocobaltato de magnesio $\cdot zL \cdot nCrCl_3$;

$Mg[Co(CN)_6NO] \cdot zI \cdot nCrCl_3$;

$Mg_5[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p = números positivos ,

5 $s=1.5o + p$);

$Mg_5[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p, q =

números positivos , $s=1.5(o+p)+q$);

Hexacianocobaltato de zinc de calcio;

así como también los diversos complejos tales como se describe en la

10 columna 3 de la Patente de E.U. No. 3,404,109, incorporado en la presente para referencia.

El complejo de catalizador puede soportarse. Un método de elaborar un catalizador soportado es al precipitar el catalizador en presencia de un compuesto de policarboxilo o policarboxilato, como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, solicitud no. 15 09/574,848, titulada Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts Using Polycarboxylic Acids, 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 prepararse 20 como se describe en la solicitud copendiente de Wehmeyer, no. de solicitud 09/574,843, titulada Metal Cyanide Catalysts on Inorganic Supports, presentada el 19 de Mayo de 2000.

El complejo catalizador se elabora convenientemente utilizando métodos de precipitación estándar como se describen, por

ejemplo, en las Patentes de E.U. No. 3,278,457, 3,278,458, 3,278,459, 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, se incorporan todas en la presente para 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, 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, presentada el 19 de Mayo de 2000.

El poliéter producto contiene una o más cadenas de grupos oxialquilenos que se enlazan al compuesto iniciador a través de un heteroátomo. El heteroátomo es preferentemente oxígeno y es más preferentemente un enlace de éter. El peso equivalente del poliéter producto puede ser de hasta 200,000 daltones o más. Los homopolímeros de poli(óxido de etileno) tienden a ser sólidos en pesos moleculares de 700 o más. Por consiguiente, para aplicaciones en donde se desee un poliéter líquido, un homopolímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con esta invención tiene deseablemente un peso molecular de menor que 700. Para muchos iniciadores comunes, esto corresponde a un grado de etoxilación de 3

hasta 16 moles de óxido de etileno por mol de iniciador.

El poliéter producto se prepara típicamente en buen rendimiento con solamente cantidades pequeñas de subproductos no deseados. En algunos casos, el producto puede contener una fracción
5 de peso molecular elevado que tiene un peso molecular promedio de 2X o más de aquel del producto deseado. Típicamente, cuando esta fracción se encuentra presente, constituye 20% o menos, más típicamente menos del 10% del peso total del producto.

Más que la fracción de peso molecular elevado, el proceso
10 de la invención permite la etoxilación de un amplio rango de compuestos iniciadores con la formación de algunos subproductos. Los subproductos diferentes que los materiales iniciales no reaccionados y la fracción de peso molecular elevado constituyen menos del 10% en peso del producto, más típicamente menos del 5
15 por ciento en peso y aún más típicamente menos de 2 por ciento en peso.

En particular, este proceso es adecuado para etoxilar los iniciadores que tienen grupos funcionales tales como no saturación de enlace triple de carbono-carbono los cuales son sensibles a bases de
20 metal álcali o de tierra alcalina, al grado de tres o más moles de óxido de etileno por equivalente de iniciador, para formar un producto que contiene no más del 10 por ciento en peso, preferentemente menos del 5 por ciento en peso y aún preferentemente menos del 2 por ciento en peso de los subproductos, diferentes de los materiales iniciales no

reaccionados y la fracción de peso molecular elevado, en base al peso total del producto antes de cualquier limpieza o purificación.

De manera similar, este proceso es particularmente adecuado para preparar un producto etoxilado con baja polidispersidad a partir de un iniciador que contiene un enlace doble carbono-carbono (iniciador etilénico), en el cual el producto contiene en promedio al menos tres grupos oxietilenos/equivalentes de iniciador agregados.

Además, este proceso es particularmente adecuado para preparar un producto etoxilado con baja polidispersidad a partir de un iniciador que contiene un halógeno (especialmente cloro, bromo y yodo), grupo ciano, quetona, grupo nitro o grupo éster, en el cual el producto contiene en promedio al menos tres grupos oxietilenos/equivalentes de iniciador agregados. Los iniciadores de este tipo pueden contener no saturación alifática carbono-carbono o pueden carecer de tal no saturación.

Además, este proceso es particularmente adecuado para preparar un producto etoxilado con baja polidispersidad a partir de un iniciador de alcohol terciario.

El poliéter producto se caracteriza generalmente por tener una buena polidispersidad, típicamente menor a 2.0, más típicamente de menos de 1.6, y preferentemente menos de 1.2. estas polidispersidades pueden obtenerse incluso cuando el iniciador contiene grupos oxialquilatables terciarios.

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

5

Ejemplo 1

A. Preparación del catalizador de cianuro de metal

Se mezclan agua desionizada (128.9g) y 106.7 g de CaCl_2 anhidro y se calientan a 65°C con agitación. Se agregó óxido de calcio (0.2 g) y la mezcla resultante se calentó a $50\text{-}70^\circ\text{C}$ durante 80 minutos. La mezcla se enfrió a 31°C . Se agregan 155 g de agua desionizada y 9.87 g de hexacianocobaltato de potasio, y la mezcla se agita a conciencia. La mezcla se agrega después lentamente a una solución a 50°C de 6.714 g de cloruro de zinc en 153.5 g de agua desionizada, y forma un precipitado. La pasta resultante se calienta a 50°C y se agita durante 30 minutos después de que se completa la mezcla.

Una solución de 10.5 g de un diol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 1000, 2.7 g de t-butanol y 42 g de agua destilada se agregan a la pasta y se mezclan. La pasta se filtra bajo presión y los sólidos recuperados se reposan durante la noche. Después, los sólidos se vuelven a convertir en pasta en una mezcla de 67 g de t-butanol y 27 g de agua desionizada, se calientan a 50°C durante 2 horas, se mezclan con 1.4 g adicionales del diol de

poli(óxido de etileno), se agitan a durante 10 minutos y se filtran bajo presión.

B. Etoxilación de Glicerina

5 Se calentó glicerina (60 g) y 0.1 g del catalizador de la parte A a 100°C con 45 ml de óxido de etileno en un reactor cerrado para generar una presión de reactor interna de 70 psig. La mezcla se mantuvo a 110°C durante diez horas, después de lo cual se polimerizó todo el óxido de etileno. Se agregaron 45 ml adicionales de óxido de
10 etileno y la temperatura aumentó a 120°C. Esta segunda porción del óxido de etileno polimeriza en 160 minutos. Una tercera porción de 47 ml de óxido de etileno se agrega al reactor, y se polimeriza dentro de 263 minutos. El producto es claro y ligeramente amarillo. No hay evidencia visible de algún poli(óxido de etileno) de peso molecular
15 muy elevado. Por GPC, el producto tiene un M_w de 350, un M_w de 370 y una polidispersidad de 1.06.

Ejemplo 2

A. Preparación del complejo de catalizador de cianuro de
20 metal

Se disuelve cloruro de zinc (7.378 g) en suficiente agua para formar 155.56 g de solución, y se agrega una pequeña cantidad de 1M de HCl hasta que la solución es transparente e incolora. De manera separada, se disuelve hexacianocobaltato de potasio (12.032

g) en agua para elaborar 235.08 g de solución. Esta última solución se agrega a la solución de cloruro de zinc a una tasa de 2 ml/min. Se precipita un sólido, y se recupera mediante centrifugación. Se enjuaga cinco veces con agua desionizada y se centrifuga cada vez.

- 5 Después de enjuagar, se seca al vacío el sólido. Una porción del sólido. (1.012 g) se impregna con aproximadamente 2.173 g de una solución elaborada a partir de 0.292 g de cloruro de zinc, 1.132 g de glima y 1.132 de agua. El material impregnada se deja secar durante 4 horas a condiciones ambiente y se secó adicionalmente durante 2
10 horas en un horno al vacío.

B. Etoxilación de triol de poli(óxido de propileno)

- Se carga un autoclave con 0.1328 partes del complejo de catalizador de I aparte A y 69.47 gramos de un triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 (VORANOL® 2070, disponible por
15 The Dow Chemical Company). El reactor se purga con nitrógeno, se calienta a 90°C, se purga nuevamente con nitrógeno y se presuriza a 24.35 psia con nitrógeno. Se bombea óxido de etileno hasta que se duplica la presión. Después de que comienza la polimerización, se
20 alimenta óxido de etileno a la tasa de aproximadamente 0.5 ml/min, hasta que se han agregado 30 ml de óxido de etileno. La cantidad total de óxido de etileno reacciona en 10 horas. El producto contiene 23.6% de grupos hidroxilo primarios, que indican que ha ocurrido una etoxilación parcial.

Ejemplo 3

Se carga un autoclave con 0.1328 partes del complejo de catalizador del Ejemplo 2A y 32.8 gramos de un triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 (VORANOL® 2070, disponible por The Dow Chemical Company). El reactor se calienta a 100°C y se alimentan 15 ml de óxido de propileno. El propileno reacciona, como se indica por una caída de presión en el reactor. La mezcla se calienta a 100°C durante un periodo después de que la presión cae a un valor constante con objeto de completar la reacción del óxido de propileno. El producto se mezcla después con 30 gramos adicionales del triol de poli(óxido de propileno), el reactor se purga con nitrógeno, se calienta a 100°C, se purga nuevamente con nitrógeno y se presuriza a 32.35 psia con nitrógeno. Se bombea óxido de etileno hasta que se duplica la presión. Se observa un corto periodo de inducción antes de que comience la polimerización. Después de que comienza la polimerización, se alimenta óxido de etileno a la tasa de aproximadamente 0.5 ml/min hasta que se han agregado 30 ml de óxido de etileno. La cantidad total de óxido de etileno reacciona en 2.6 horas. El producto contiene 35% de grupos hidróxilo primarios, que indican que ha ocurrido una etoxilación parcial.

Ejemplo 4

Se carga un autoclave con 0.1329 partes del complejo de

catalizador del Ejemplo 2A y 70.06 gramos de un triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 (VORANOL® 2070, disponible por The Dow Chemical Company). El reactor se purga con nitrógeno, se calienta a 130°C, se purga nuevamente con nitrógeno y se presuriza a 5 42.35 psia con nitrógeno. Se bombea óxido de etileno hasta que se duplica la presión. Después de que comienza la polimerización, se alimenta óxido de etileno a la tasa de aproximadamente 0.5 ml/min, hasta que se han agregado 30 ml de óxido de etileno. La cantidad total de óxido de etileno reacciona en 1.3 horas. El producto contiene 10 41.9% de grupos hidróxilo primarios, que indican que ha ocurrido una etoxilación parcial.

Ejemplo 5

Se carga un complejo de catalizador (6.8 g) de 15 hexacianocobaltato de zinc/t-butanol/450 MW de triol de poli(óxido de propileno) y 229.86 g de 2-metil-3-butin-2-ol a un reactor de 7.57 litros, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador al reactor. Se sella el reactor y se desgasa/purga varias veces con nitrógeno, manteniéndose la presión por debajo de la presión 20 atmosférica todas las veces para evitar la pérdida del iniciador. La mezcla se agita y calienta a 90°C. Se agrega una porción de óxido de etileno (50 g). La mezcla se calienta y agita. Se observa una pequeña caída de presión después de aproximadamente 20 minutos. Treinta minutos después de la adición inicial del óxido de etileno se

agregan 50 g adicionales de EO. Después se alimentan otros 950 g de óxido de etileno sobre demanda. A medida que la reacción progresa, se desarrolla un exotermo vigoroso. El EO se alimenta hacia fuera aceleradamente y se asimila rápidamente. El producto es un líquido amarillo claro que se vuelve opaco pero que permanece líquido a medida que se enfría a temperatura ambiente. El M_n del producto es 560 y la polidispersidad es 1.63. El análisis NMR demuestra que el óxido de etileno se ha agregado al iniciador.

10 **Ejemplo 6**

Se polimeriza 2-metil-3-butin-2-ol (233.84 g), 4.26 g del complejo de catalizador descrito en el Ejemplo 5 y 950 gramos de óxido de etileno de la misma manera que se describió en el Ejemplo 5, excepto que la carga inicial de óxido de etileno pesa aproximadamente 75-100 g. La reacción prosigue más lentamente que aquella del Ejemplo 5. Se obtiene un producto café de M_n 370 y una polidispersidad de 2.03. El análisis NMR demuestra que el 2-metil-3-butin-2-ol ha iniciado la polimerización.

20

Ejemplo 7

Se carga un complejo de catalizador (6.0 g) de hexacianocobaltato de zinc/t-butanol/450 MW de triol de poli(óxido de propileno) y 271.87 g de 2-metil-3-butin-2-ol a un reactor de 7.57

litros, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador al reactor. Se sella el reactor y se desgasa/purga varias veces con nitrógeno, manteniéndose la presión por debajo de la presión atmosférica todas las veces para evitar la pérdida del iniciador. La
5 mezcla se agita y calienta a 90°C. Se agrega una porción de óxido de etileno (135 g). Después de treinta minutos, se agregan 50 g adicionales de óxido de etileno. Aproximadamente dos horas después de eso, comienza una alimentación de óxido de etileno al reactor, empezando a 1 g/min y aumentando gradualmente a 4 g/min y
10 después disminuyendo a 3.5 g/min, hasta que se ha agregado un total de 1105 g de óxido de etileno. El producto es de 1260 g de un líquido de color muy claro el cual se vuelve opaco (blanco) después de dejarlo estático durante la noche pero permaneciendo líquido. El análisis GPC demuestra que el producto tiene un M_n de 380, con una
15 fracción principal de M_n de 360 (polidispersidad de 1.31) y una pequeña fracción en M_n de 1560 (polidispersidad de 1.03). La polidispersidad global es 1.37. El análisis de C^{13} NMR demostró que permanece un poco de material inicial en el producto.

20

Ejemplo 8

Se homogeniza un complejo de catalizador (0.53 g) de hexacianocobaltato de zinc/t-butanol/450 MW de triol de poli(óxido de propileno) y 253.05 g de 2-metil-3-buten-2-ol y se carga bajo

nitrógeno a un reactor de 7.57 litros, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador al reactor. Se sella el reactor y se desgasa/purga varias veces con nitrógeno, manteniéndose la presión por debajo de la presión atmosférica todas las veces para evitar la

5 pérdida del iniciador. La mezcla se agita y calienta a 90°C. Se agrega una porción de óxido de etileno (50-150 g). Cuando cae la presión en el reactor, indicando el inicio de la polimerización, comienza una alimentación de óxido de etileno. La tasa de alimentación varía hasta que se obtiene una presión de reactor

10 constante. Se agrega un total de 2165 g de óxido de etileno. A medida que la reacción progresa, se desarrolla un exotermo vigoroso. El producto tiene un M_n de 940 y una polidispersidad de aproximadamente 1.1.

15 **Ejemplo 9**

A. Preparación del Catalizador de Cianuro de Metal Soportado

Se prepara una mezcla de 600 mL de agua y 5 g (aproximadamente 0.0454 eq. $-\text{COO}^-$) de pequeñas (99% < 1000

20 micrones) cuentas de sal de potasio de poli(ácido acrílico) ligeramente degradado (catálogo de Aldrich #43,532-5). Las cuentas se hincharon cuando fueron agregadas al agua. A la mezcla se le agregó una solución de 4.0 g (0.036eq.) de $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en 100 mL de agua. Esto ocasiona que las cuentas hinchadas encojan un poco.

Con el mezclado, se agrega una solución de 19.35 g (0.284 eq.) de cloruro de zinc en 50 mL de agua a la mezcla de cuenta durante aproximadamente 1 minuto. Se forma un precipitado blanco inmediatamente. La mezcla resultante se agita durante 10 minutos, después se filtra a través de un papel de filtro Whatman® #4. el filtrado es claro e incoloro. Los sólidos recogidos se vuelven a convertir en pasta en una solución de 6.45 g (0.094 eq.) de cloruro de zinc en 140 mL de t-butanol y 60 mL de agua, se agitan durante 10 minutos y se filtran nuevamente. El filtrado nuevamente es claro e incoloro.

Los sólidos nuevamente se vuelven a convertir en 200 mL de t-butanol, se agitan durante 10 minutos y se filtran como antes. Se obtiene un filtrado en polvo, blanco, el cual se seca durante la noche en un horno al vacío (30 mm de Hg, 50°C). La masa del complejo de catalizador seco es 8.85 g.

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

Se etoxila 2-metil-3-butin-2-ol (259.24 g) con 1050 g de óxido de etileno de acuerdo al método general descrito en el Ejemplo 8, utilizando 16.55 del catalizador soportado de la parte A. El producto tiene una polidispersidad de 1.66 y un M_n de 380. C^{13} NMR confirma que el compuesto iniciador se ha consumido en la reacción.

Ejemplo 10

A. Preparación del Catalizador de Cianuro de Metal
Soportado

Se agregaron 89.65 g de una solución 3.66% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (15.05 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) durante 15 minutos a una mezcla agitada de ZnCl_2 (6.15 g, 45.2 mmol), 25.0 g de un poli(óxido de propileno) terminado en bis-(dimetoximetilsililo) de peso molecular 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3) y 15 g de ortosilicato de tetraetilo (15.0 g) en 150 mL de etanol. Se forma inmediatamente una pasta. Después de agitar la pasta durante 15 minutos, se agrega agua (5.2 g) y la mezcla se agita durante 5 minutos. La masa final de la pasta resultante es de aproximadamente 253.3 g. La mezcla consiste de una suspensión blanca translúcida finamente dividida de catalizador en metanol.

La pasta se agrega después en lotes pequeños durante aproximadamente 110 minutos a 150 g de gel de sílice (60-200 partículas reticulares, tamaño de poro 150A, catálogo de Aldrich #24,3998-1) aunque ocasionalmente se le dan vueltas al frasco y se agita para permitirle a la sílice humedecerse uniformemente. La sílice se despoja en un rotoevaporador a una temperatura de baño de 70-75°C y 63.5 cm de Hg al vacío se agregan una vez durante el proceso de recubrimiento, después de aproximadamente dos tercios de la pasta total. Después de que se agrega la pasta, la sílice se seca adicionalmente en el rotoevaporador a una temperatura de baño de 70-75°C y 63.5 cm de Hg al vacío, después finalmente a una

temperatura de baño de 70-75°C (>76.20 cm de Hg al vacío) durante aproximadamente 10-15 min.

El producto se seca adicionalmente en un horno al vacío a vacío con bomba llena (90-95 °C/>76.20 cm de Hg al vacío) durante 5 14 horas. El producto resultante pesa 181.42 g y contiene aproximadamente catalizador al 4.2% (como $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{ZnCl}_2$, ignorando cualquier agua y agente complejante asociados).

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

10 Se etoxila 2-metil-3-butin-2-ol (257.61 g) con 1005 g de óxido de etileno de acuerdo al método general descrito en el Ejemplo 8, utilizando 89.89 g del catalizador soportado de la parte A. El producto tiene una polidispersidad de 1.4. C^{13} NMR confirma que el compuesto iniciador se ha consumido en la reacción.

15

Ejemplo 11

Se etoxila alcohol de alilo (284.37 g) con 1615 g de óxido de etileno en presencia de 2.86 g de complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc/t-butanol/450 MW de triol de poli(óxido de propileno) de acuerdo con el método general descrito en el Ejemplo 8. 20 C^{13} NMR confirma que se ha formado el etoxilato de alcohol de alilo. El M_n del producto primario es de 380. La fracción de peso molecular elevado constituye 3.4% en peso del producto total y tiene un M_n de 3300. La polidispersidad es de 1.06 mediante GPC.

Ejemplo 12

Se etoxila un triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 (VORANOL® 2070, disponible por The Dow Chemical Company) (68939 g) con 910 g de óxido de etileno en presencia de 2.62 g de complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc/t-butanol/450 MW de triol de poli(óxido de propileno) de acuerdo con el método general descrito en el Ejemplo 8. El producto tiene un M_n de 2090 y una polidispersidad de 1.07. contiene 44.8% en peso del óxido de propileno polimerizado (a partir del iniciador de triol), 48.9% en peso de óxido de etileno y 6.2% en peso de residuo de glicerina (a partir del iniciador de triol). El producto contiene 2.6 mol-% de diol y 97.4 mole-% de triol. 80% de los grupos hidroxilo son hidroxilos primarios.

15

Ejemplo 13

Se homogenizan un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc/t-butanol/450 MW de triol de poli(óxido de propileno) (5.94 g) y 58.84 g de 1,3-dicloro-2-propanol y se cargan a un reactor de 7.57 litros, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador en el reactor. Se sella el reactor y se desgasa/purga varias veces con nitrógeno, manteniéndose la presión por debajo de la presión atmosférica todas las veces para evitar la pérdida del iniciador. La mezcla se agita y calienta a 90°C. Se

20

agrega una porción de óxido de etileno (85 g). La mezcla se calienta y agita. Se observa una pequeña caída de presión después de aproximadamente 20 minutos. Dos horas después de la adición inicial del óxido de etileno se agregan 65 g adicionales de óxido de etileno.

- 5 Después se alimentan otros 515 g de óxido de etileno sobre demanda. El producto es un líquido amarillo claro que se vuelve opaco pero que permanece líquido a medida que se enfría a temperatura ambiente. El M_n del producto es 310 y la polidispersidad es 1.16. El análisis NMR demuestra que el óxido de etileno se ha agregado al iniciador.

10

Ejemplo 14

- La capacidad de varios catalizadores de etoxilar diversos compuestos iniciadores se evalúa al colocar una cantidad del iniciador, un catalizador y óxido de etileno en un frasco Wheaton seco
- 15 ajustado con una barra de agitación. El frasco se sella con una tapa de septo y se purga con nitrógeno. Se agregan aproximadamente 0.5 g de óxido de etileno mediante jeringa y el tapón de septo se reemplaza con una tapa sólida bajo nitrógeno. El frasco se calienta a 90°C durante 14 horas. La Tabla 1 identifica algunos parámetros de
- 20 reacción diferentes, así como también características del polímero resultante.

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

Los iniciadores son:

- A. 3-butin-1-ol
- B. isopropanol
- C. t-butanol
- D. 1,3-dicloro-2-propanol
- 5 E. 2-cloroetanol
- F. 2-acrilato de hidroxietilo
- G. 3.5-dimetil-1-hexin-3-ol
- H. 3-metil-1-pentin-3-ol
- I. 2-metil-3-butin-2-ol
- 10 J. 2-metil-3-buten-2-ol
- K. triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 226
- L. triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 450
- M. 2-metil-2-nitro-1-propanol
- N. 3'-hidroxiacetofenona
- 15 O. acetol
- P. 2-metacrilato de hidroxietilo
- Q. ácido glicólico
- R. 3-hidroxibutirato de etilo
- S. glicolato de etilo
- 20 T. pantolactona

Los catalizadores son:

- A. Hexacianocobaltato de zinc complejoado con t-butanol y tratado con triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 450.
- B. Hexacianocobaltato de zinc complejoado con glima.

- C. Hexacianocobaltato de zinc soportado en un polímero de poli(ácido acrílico) ligeramente degradado, elaborado como en el Ejemplo 9A.
- D. Un catalizador soportado elaborado como sigue: Se prepara una
5 mezcla de 50 mL y 5 g de una solución al 45% de sal de sodio de poli(ácido acrílico) en agua (catálogo de Aldrich #41,601-0, aproximadamente 0.053 mol de Na^+). A la mezcla se le agrega una solución de 4.0 g (0.036 eq.) de $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en 70 mL de agua. Con el mezclado, se agrega una solución de 19.35 g
10 (0.142 mol) de cloruro de zinc en 40 mL de agua durante aproximadamente 1 minuto. Se forma inmediatamente un precipitado blanco. Se agrega una mezcla de 50 mL de t-butanol y 50 mL de agua, y la mezcla se agita durante 10 minutos y se filtra a través de un papel de filtro Whatman® #4.
15 Los sólidos recogidos se convierten después en pasta en 200 mL de t-butanol, se agitan como antes y se filtran nuevamente. Se observa un filtrado blanco, el cual se seca durante la noche en un horno al vacío (30 mm de Hg, 50°C).
- E. Un catalizador soportado elaborado como sigue: Una solución
20 de hidróxido de potasio en agua (se agregan 0.053 moles de KOH en 50 mL de agua a ácido tricarboxílico de 1,3,5-benceno (BTA) sólido) (3.71 g, 0.177 mmol), y se diluye en 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 agrega $K_3Co(CN)_6$ sólido (4.0 g, 0.012 mol) con agitación. Después, se agrega una solución de 19.35 g (0.142 mol) de cloruro de zinc en 40 mL de agua con agitación continua. Se forma un

5 floculento blanco a medida que se agrega la solución de cloruro de zinc. Inmediatamente se agrega una solución de 50 mL de agua y 50 mL de t-butanol. La mezcla se agita durante 10 minutos y se filtra a través de un papel de filtro Whatman® #41. el sólido filtrado se vuelve a convertir en pasta en una solución

10 de cloruro de zinc (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 convertir en pasta en 200 mL de t-butanol, se agitan 10 minutos, se filtran y se secan en un horno al vacío durante la noche a 50°C. La masa del producto final es

15 10.16 g.

F. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 30.72 g de la solución de $H_3Co(CN)_6$ (6.02 mmol de $H_3Co(CN)_6$) se agita en una mezcla de cloruro de zinc (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g de un poli(óxido de propileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de

20 peso molecular 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 se agita durante aproximadamente 10 minutos antes de que se agreguen 0.36 g de agua. Después la pasta se agita durante 5-10 minutos adicionales antes de la

- adición a los diversos soportes. La pasta metanólica resultante contiene aproximadamente 4.53% en peso del catalizador de cianuro de metal. Se agrega parte (22.9 g) de la pasta en una porción de 10 g (peso no seco) de Grade 62, 60-200 partículas
- 5 reticulares de gel de sílice. El solvente se retira después utilizando un rotoevaporador, inicialmente a 70-75°C/63.5 centímetros de Hg al vacío, seguido de unos cuantos minutos en 76.2 centímetros de Hg al vacío en el rotoevaporador. El producto se seca adicionalmente durante la noche en un horno
- 10 al vacío a 50°C/<76.2 centímetros de Hg al vacío. Se estima que el producto contiene 7.7% en peso del catalizador de cianuro de metal (como $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{ZnCl}_2$, ignorando cualquier agua y agente complejante asociados.
- G. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 30.72 g de una
- 15 solución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (6.02 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) se agita en una mezcla de cloruro de zinc (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g de un poli(óxido de propileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3), ortosilicato de tetraetilo (1.0 g, 4.8 mmol), y 30 mL de metanol.
- 20 Se forma una pasta, la cual se agita durante aproximadamente 10 minutos antes de que se agreguen 0.36 g de agua. Después la pasta se agita durante 5-10 minutos adicionales antes de la adición a los diversos soportes. La pasta metanólica resultante contiene aproximadamente 4.53% en peso del catalizador de

cianuro de metal. Se agregan 20.0 g de la pasta resultante en lotes de 25 g (peso no seco, incluyendo aproximadamente agua al 13%) de 6-16 esquirlas de gel de sílice conformadas irregularmente, reticulares, con retiro periódico del solvente durante las adiciones utilizando un rotoevaporador. Después de que la adición de la pasta se completa, el producto se despoja adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/63.5 centímetros de Hg al vacío. Esto es seguido de unos cuantos minutos en 76.2 centímetros de Hg al vacío en el rotoevaporador. El producto se seca adicionalmente durante la noche en un horno al vacío a 50°C/<76.2 centímetros de Hg al vacío. Se estima que el producto contiene 3.5% en peso del catalizador de cianuro de metal.

5

10

H. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 30.72 g de una solución de $H_3Co(CN)_6$ (6.02 mmol de $H_3Co(CN)_6$) se agita en una mezcla de cloruro de zinc (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g de un poli(óxido de propileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3), ortosilicato de tetraetilo (1.0 g, 4.8 mmol), y 30 mL de metanol.

15

20

Se forma una pasta, la cual se agita durante aproximadamente 10 minutos antes de que se agreguen 0.36 g de agua. Después la pasta se agita durante 5-10 minutos adicionales antes de la adición a los diversos soportes. La pasta metanólica resultante contiene aproximadamente 4.53% en peso del catalizador de

- cianuro de metal. Se agregan 20.0 g de la pasta resultante en lotes de esferas porosas de 25 g de alúmina con diámetro de 0.55 cm., con retiro periódico del solvente durante las adiciones utilizando un rotoevaporador. Después de que la adición de la
- 5 pasta se completa, el producto se despoja adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/63.5 centímetros de Hg al vacío. Esto es seguido de unos cuantos minutos en 76.2 centímetros de Hg al vacío en el rotoevaporador. El producto se seca adicionalmente durante la noche en un horno al vacío a
- 10 50°C/<76.2 centímetros de Hg al vacío. Se estima que el producto contiene 3.3% en peso del catalizador de cianuro de metal.
- I. Un catalizador soportado elaborado como sigue:
- Aproximadamente 15.36 g de una solución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (3.01
- 15 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) se agita en una mezcla de cloruro de zinc (1.026 g), 2 g de un poli(óxido de propileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3), y 20 mL de metanol. Se forma una pasta, la
- 20 cual se agita durante aproximadamente 10 minutos antes de que se agreguen 0.25 g de ortosilicato de tetraetilo. Después de agitar otros 10 minutos, la pasta resultante se agrega en lotes de 10 g de Grade 62, 60-200 partículas reticulares de gel de sílice, con retiro periódico del solvente durante las adiciones utilizando un rotoevaporador (70-75°C/63.5 centímetros de Hg al

vacío). Después de que la adición de la pasta se completa, el producto se despoja adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/63.5 centímetros de Hg al vacío. Esto es seguido de unos cuantos minutos en 76.2 centímetros de Hg al vacío en el rotoevaporador. El producto que se seca adicionalmente durante la noche a 50°C, contiene aproximadamente 10.2 % en peso del catalizador de cianuro de metal.

J. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 89.65 g de una solución al 3.66% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (15.05 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) se agrega durante 15 minutos a una mezcla agitada de ZnCl_2 , 25.0 g de un poli(óxido de propileno) terminado en bis(dimetoximetilsililo) de peso molecular 8000 (catálogo de Aldrich #45,041-3) y 15 g de ortosilicato de tetraetilo en 150 mL de metanol. Se forma una pasta inmediatamente. Después de agitar la pasta durante 15 minutos adicionales, se agrega agua (5.2 g) y la mezcla se agita durante 5 minutos. Después la pasta se agrega en lotes pequeños durante aproximadamente 110 minutos a 150 g de gel de sílice (60-200 partículas reticulares, tamaño de poro 150A, catálogo de Aldrich #24,3998-1) aunque ocasionalmente se le da vuelta al frasco y se agita antes de permitirle a la sílice humedecerse uniformemente. La sílice se despoja en un rotoevaporador a una temperatura de baño de 70-75°C y 63.5 centímetros de Hg al vacío una vez durante el proceso de recubrimiento, después

VJ

de que se ha agregado aproximadamente dos tercios de la pasta total. Después de que se ha agregado la pasta, la sílice se seca adicionalmente en el rotoevaporador a una temperatura de baño de 70-75°C y 63.5 centímetros de Hg al vacío, después

5 finalmente a una temperatura de baño de 70-75°C (>63.5 centímetros de Hg al vacío) durante aproximadamente 10-15 min. El producto se seca adicionalmente en un horno al vacío a vacío con bomba llena (90-95 °C/>76.20 cm de Hg al vacío) durante 14 horas. El producto resultante contiene

10 aproximadamente catalizador al 4.2%.

K.

Tabla 1

Letra de Muestra	Iniciador		Catalizador		EO, Gramos	Producto	
	Tipo	mg	Tipo	mg		M ₆	PDI
A	A	115.3	A	6.1	.5	300	1.4
B	B	112.1	A	6.2	.5	290	1.45
C	C	116.1	A	6.3	.5	620	1.6
D	D	112.1	A	6.2	.5	690	1.22
E	E	116.1	A	6.3	.5	530	1.26
F	F	171.7	A	6.3	.5	N.D.	N.D.
G	G	190.4	A	.12	.5	420	2.62
H	A	102.9	A	1.8	.5	460	1.24
I	H	146.7	A	1.37	.5	520	1.77
J	I	133.5	B	6.7	.5	470	2.13
K	A	115.3	B	6.1	.5	390	1.77

L	I	137.2	C	18.1	.5	240	2.17
M	I	164.3	D	32.9	.5	300	1.67
N	I	137.7	E	28.6	.5	310	2.06
O	I	125.1	F	8.03	.5	460	1.65
P	I	131.9	G	6.38	.5	320	1.63
Q	I	136.2	H	23	.5	460	1.3
R	I	131.3	I	16	.5	450	1.38
S	J	130.4	J	35.5	.5	390	1.72
T	K	155.0	A	6.1	.443	1330	1.2
U	L	232.5	A	6.7	.438	1480	1.41
V	K	133.7	A	6.9	.6627EO/.084PO ¹	1990	1.26
W ³	L	727.4	A	6.0	.51PO/.7EO ²	N.D.	N.D.
X ⁴	K	422.6	A	6.1	.618PO/0.7EO ²	N.D.	N.D.
Y	M	179.8	A	2.0	.5	N.D.	N.D.
Z	N	200.5	A	3.7	.5	450	1.33
AA	O	114.9	A	3.1	.5	N.D.	N.D.
BB	P	203.1	A	3.6	.5	N.D.	N.D.
CC	Q	119.4	A	3.0	.5	N.D.	N.D.
DD	R	198.4	A	2.0	.5	N.D.	N.D.
EE	S	156.1	A	2.0	.5	N.D.	N.D.
FF	T	195.2	A	3.4	.5	460	1.11

Notas: N.D. no se determinó. ¹Se agregó óxido de etileno y se polimerizó al retirar aproximadamente la mitad del polimerizado, agregando óxido de propileno al resto y polimerizando. ²Se agrega 5 óxido de propileno y se polimeriza, seguido de el retiro de aproximadamente la mitad del polimerizado, agregando óxido de etileno al resto y polimerizando antes el mismo catalizador. ³El

producto final contiene 33.1 mole-% de óxido de propileno polimerizado, 64.1 mole-% de óxido de etileno y 2.8 mole-% de residuo de glicerina (a partir del iniciador de triol). El producto contiene 30 mol.-% de diol y 70 mole-% de triol, 83.2 de los grupos

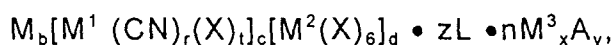
5 hidroxilos son hidroxilos primarios.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un poliéter, que comprende formar una mezcla de un compuesto iniciador que tiene
5 uno o más grupos oxialquilatables, óxido de etileno y un complejo de catalizador de cianuro de metal, y someter la mezcla a condiciones suficientes para etoxilar los grupos oxialquilatables del iniciador.

2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos tres moles de óxido de etileno se polimerizan por
10 equivalente del compuesto iniciador.

3. El proceso según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador se representa mediante la fórmula general:



en donde M es un ión de metal que forma un precipitado insoluble con
15 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 en transición que pueden ser el mismo o diferente;

cada X independientemente representa un grupo diferente de cianuro el cual se coordina con un ion de M^1 o M^2 ;

20 L representa un agente complejante orgánico;

M^3XA_y representa una sal soluble en agua de ion de metal M^3 y anión A, en donde M^3 es el mismo o diferente de M;

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

5 las cantidades relativas del agente complejante y M_xA_y ,
respectivamente.

4. El proceso según la reivindicación 3, caracterizado
porque el poliéter producto tiene una polidispersidad de menor que
1.6.

10 5. El proceso según la reivindicación 4, caracterizado
porque el catalizador se activa en presencia de óxido de etileno.

6. El proceso según la reivindicación 5, caracterizado
porque el poliéter producto tiene un peso molecular promedio de
número no mayor que 5000.

15 7. El proceso según la reivindicación 5, caracterizado
porque el catalizador se activa en ausencia de óxido de propileno.

8. El proceso según la reivindicación 3, caracterizado
porque el catalizador se activa primeramente en presencia de óxido de
propileno, y subsecuentemente se contacta con óxido de etileno.

20 9. El proceso según la reivindicación 3, caracterizado
porque el óxido de etileno se copolimeriza con oxetanos, un anhídrido,
una lactona o dióxido de carbono.

10. El proceso según la reivindicación 7, caracterizado
porque el iniciador es un hidroxialquilacrilato o

hidroxialquilmecrilato.

11. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 1.

5 12. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 2.

13. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 5.

14. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 6.

10 15. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 7.

16. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 9.

15 17. Un polímero de poli(óxido de etileno) elaborado de acuerdo con el proceso de la reivindicación 10.

RESUMEN

Las etoxilaciones de diversos compuestos iniciadores se realizan en presencia de catalizadores de cianuro de metal. Los catalizadores forman sorprendentemente una amplia variedad de productos de poliéter que en la mayor parte de los casos contienen solamente pequeñas cantidades de poli(óxido de etileno) de elevado peso molecular.

52

GENERAL
REPRESENTACION Y PODER

GENERAL
REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado(s)

THE DOW CHEMICAL COMPANY

domiciliado(s) en 2030 Dow Center,
Abbott Road, Midland, Michigan 48640,
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 332; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

- Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales;

su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 5 de septiembre de 1986

en Midland, Michigan 48640, EE.UU.

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 jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtaining of patents, models and designs.

change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of rights 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 judgments against me (us) or against me (us). And that in all the above matters they 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

By:

RICARD G. WHEATON, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY for and on behalf of A Resolution of the Board of Directors dated February 9, 1978

(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 de 1986

Notario Público — Notary Public

JANET E. HOY

Notary Public

Midland County, Michigan

My Commission Expires April 7, 1990

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA. HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

06 JUL 2000

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, AER. 17, 1988
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA

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

This 5th day of Sept 1986

Janet E. Hoy

JANET 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, MICHIGANthis 10 day of September 1986TRADUCCION OFICIAL No. 083/87ANICIA GROOT
INTERPRETE OFICIALRESOLUCION 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 1986

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FO-
TOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE ME
FUE ENVIADO A LA VISTA

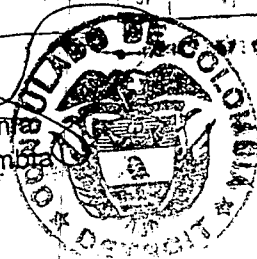
06 JUL 2000

JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

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 acostumbra en sus actos oficiales.

El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ANICIA 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 *Alberto 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
VISTO A LA VISTA

06 JUL 2000

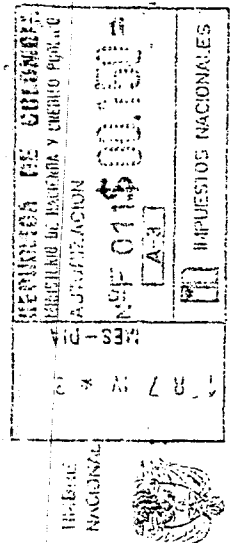
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

[Handwritten signature]

PERA FLORES

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ANCLA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1987
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

57



CAVELIER - ASOCADOS
8 7 7 1

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 48640, Estados Unidos de América, el día 5 de septiembre de 1986.

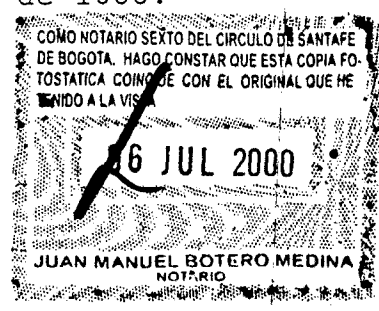
(firmado) Janet E. Hoy

JANET E. HOY

Notaria Pública

Condado de Midland, Michigan

Mi Comisión vence el 7 de abril de 1990.

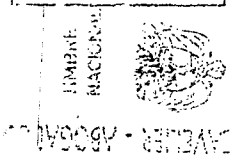
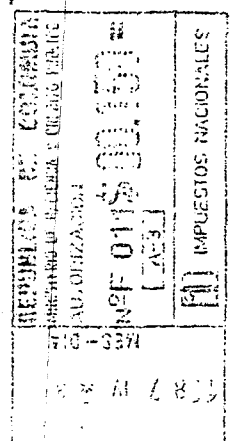


Hay un sello en relieve que dice: JANET E. HOY - NOTARIA PUBLICA - Condado de Midland, Michigan.

Anexo hay un certificado que dice:

Certificado del Escribano sobre la autoridad del Notario Público.

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.

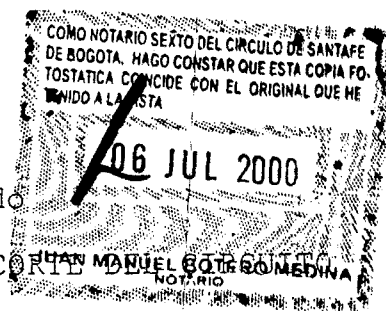
EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado el presente y puesto el sello de dicho Condado y Corte, en Midland, Michigan, el día 10 de septiembre de 1986.

JEFFREY P. PORTER - Escribano

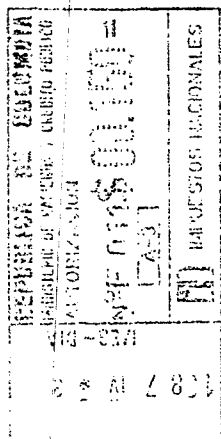
Por: (firmado) Thomas H. Cornell

Thomas H. Cornell - Escribano Delegado

Sello: Hay un sello en relieve, que dice: CORTE DEL 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.



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.

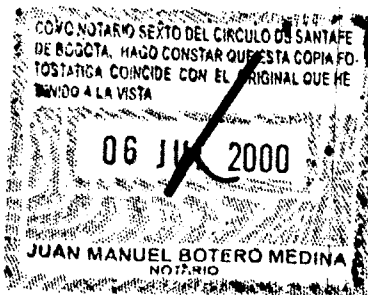
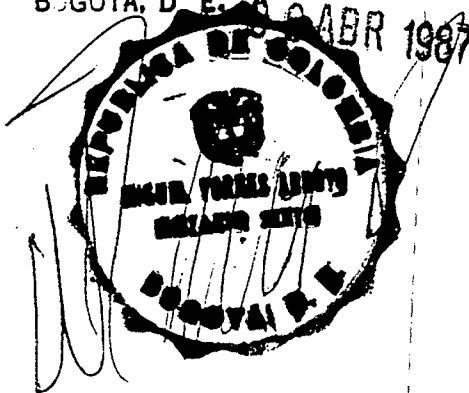
Alicia Groot

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

206139

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

57

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFAX: (57) (1) 2358850

TELEX: 45479 CAVE CO.

(23) 740 7375 CAVE UC

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

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.

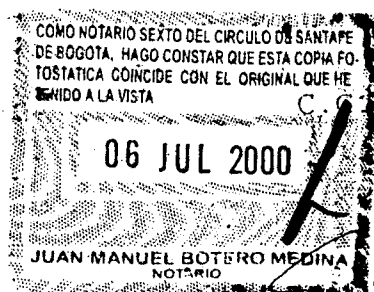
Señor Jefe,



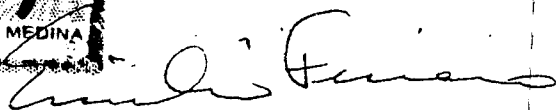
GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá



Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

Se retiraron los folios 58 y 59
correspondientes a las tarjetas de
archivo.

ACNE

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

SANTAFE DE BOGOTA, D. C.

30 AGO. 1993

AL SEÑOR CIGA DUQUE DE OSPINA

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA,

compareció (eron) personalmente

[Firma]

[Firma]

quien (as) exhibió (eron) la(s) C.C.

438064

y la (r) libreta (s) Militar (es)

2877924

domiciliado (s) 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.

[Firma]

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

[Firma]



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

(21) No.SOLICITUD: (51) INT.CL.: C07C 021/002
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: (71) SOLICITANTE:
THE DOW CHEMICAL COMPANY
(30) PRIORIDAD: SI
(31) No.DE SOLICITUD: 60/143.075 - 60/143.079 (72) INVENTOR(ES): 1- Katherine S. CLEMENT
60/143.082 - 60/143.078 2- Louis L. WALKER
60/143.081 - 60/205.771 * 3- Richard M. WEHMEYER
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: 09 - VII - 1999 4- Robert H. WHITMARSH
19-V-2000 *
(33) PAÍS: U.S. (74) APODERADO: EMILIO FERRERO

(54) TÍTULO: **POLIMERIZACIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO UTILIZANDO
CATALIZADORES DE CIANURO DE METAL**

(57) RESUMEN:

REIVINDICACION

1. Un proceso para preparar un poliéter, que comprende formar una mezcla de un compuesto iniciador que tiene uno o más grupos oxialquilatables, óxido de etileno y un complejo de catalizador de cianuro de metal, y someter la mezcla a condiciones suficientes para etoxilar los grupos oxialquilatables del iniciador.

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



5/61

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion: 00051076 00000000

Folios: 61

Fecha (AMD): 2000-07-07 17:03:30

Tramite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

COT: 00017/0000

CONTADO OFICIAL DE CAJA : 21,000
 FECHA : JULIO 4 DE 2000

***** C O N D I C I O N A D O *****

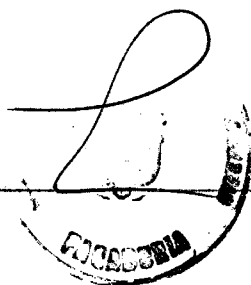
DESCRIPCION	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	NO. PAGO	VAL. PAGO
DEBITO POR PAGOS	CONDICIONADO	BANCO POPULAR	000000	450 00110	2055.000
					21,000.00

***** C O N D I C I O N A D O *****

DESCRIPCION	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 0 005 01 01 SOLICITUDES	1 TRAMITE DE SOL. DE PATENTE DE IN	610,000.00
	TOTAL :	610,000.00

CON: OCHOCIENTOS CINCO MIL PESOS

RECIBO DE CAJA



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Coto

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A T

Radicacion : 00051076 00000000

Folios: 6

Fecha (AMD): 2000-07-07 17:03:30

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENT

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION []

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 []

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 00-51076

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 París; 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

62

430.
200008 / 04

Primer EXAMEN DE FORMA

Radicación no 0051076

Concepto Técnico no 1269 Clasificación Internacional de Patentes C08G 75/12

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.13-b). |
| 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.,

00 08 04

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

63
372.
SIN FECHA

CONCEPTO TÉCNICO N° 1269

EXPEDIENTE N° 00-51076

IPC: C08G 75/12

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

La solicitud debe respetar el sistema internacional de unidades. La presión se da en pascales.

En la cláusula 1, no se puede vislumbrar claramente un proceso; éste se define como una secuencia concatenada de etapas para realizar una determinada tarea u obtener un determinado producto. Se recomienda redactar de nuevo una cláusula principal del proceso segmentando claramente las etapas que lo componen.

En las reivindicaciones 11 a 17 se define un producto por un procedimiento, lo cual es a todas luces incorrecto; si el solicitante considera que se obtienen productos novedosos debe entrar a definirlos por sus propiedades fisicoquímicas.

El título debe estar de acuerdo con lo que se pretende proteger, es decir, "el proceso para preparar un poliéter empleando....".

Los documentos que involucren los cambios anteriormente mencionados deben incluirse de nuevo.

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

00086

430.
2000/08/10

EXPEDIENTE 00-51076

AUTO 2395

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.

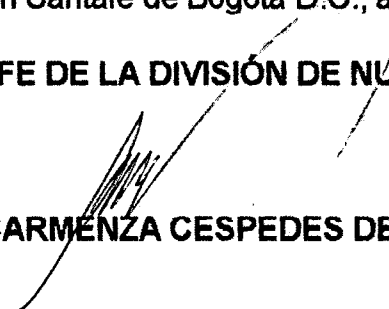
ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los

08 AGO 2000

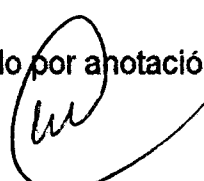
LA JEFE DE LA DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

10 AGO. 2000



VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

65
00067

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

372.
sin fecha

CONCEPTO TÉCNICO N° 1269

EXPEDIENTE N° 00-51076

IPC: C08G 75/12

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

La solicitud debe respetar el sistema internacional de unidades. La presión se da en pascales.

En la clausula 1, no se puede vislumbrar claramente un proceso; éste se define como una secuencia concatenada de etapas para realizar una determinada tarea u obtener un determinado producto. Se recomienda redactar de nuevo una clausula principal del proceso segmentando claramente las etapas que lo componen.

En las reivindicaciones 11 a 17 se define un producto por un procedimiento, lo cual es a todas luces incorrecto; si el solicitante considera que se obtienen productos novedosos debe entrar a definirlos por sus propiedades fisicoquímicas.

El título debe estar de acuerdo con lo que se pretende proteger, es decir, "el proceso para preparar un poliéter empleando....".

Los documentos que involucren los cambios anteriormente mencionados deben incluirse de nuevo.