

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier-abogados.com
E-MAIL: cavelier@colomsat.net.co

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

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

66
00051076
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 00051076 0000001 Folios: 123
Fecha (RAD): 2000-07-20 17:07:46
Trámite: 002 PATENTES 1 REGISTRO/ 444 RESPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TRAMITE 02 EVENTO 01 ACTUACION 444

Referencia : Expediente No. 00051076
Solicitante : THE DOW CHEMICAL COMPANY
Asunto : Solicitud de patente para:
PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER
Fecha de la solicitud : 7 de julio de 2000.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al auto número 2395, notificado por estado del 10 de agosto de 2000.

2. Mediante el auto número 2395 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1. Título del invento. Para dar mayor precisión al objeto de la invención, presento aquí nuevo título como sigue:

PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER

RESPUESTA AUTO No 2395 DEL ESTADO
DEL DIA 10 de agosto de 2000

Adicionalmente presento nuevo formato de solicitud en donde aparece el nuevo título que presento.

2.2. En la descripción. Para atender a la observación hecha por su Despacho con relación a la descripción, presento nuevo capítulo descriptivo en donde se han hecho las conversiones de unidades requeridas.

2.3 En las reivindicaciones. De manera similar, se han efectuado estos cambios en el capítulo de reivindicaciones. Adicionalmente, se ha modificado la reivindicación 1 para separar las etapas del proceso, y se han eliminado las reivindicaciones 11 a 17.

2.4 Extracto. Adjunto a este memorial presento nuevo extracto, nueva tarjeta temática y nueva tarjeta de archivo de propietarios (Formas P-103, P-104 y P-105), los cuales están en conformidad con las modificaciones hechas al pliego reivindicatorio y al título de la invención.

2.5 Documento de prioridad. Presento con este escrito copias certificadas de las solicitudes de patente estadounidenses números 60/143.075, 60/143.078, 60/143.079, 60/143.081, 60/143.082 y 60/205.771, junto con su respectivas traducciones de sus reivindicaciones o descripción y certificaciones, en las cuales se basa la reivindicación de la prioridad.

3. Puesto que se han atendido completamente las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Bogotá, 20 SET. 2000
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929



COLO 00286-801-126-9
JBP/Mrh/Id-1443

69



SOLICITUD DE
PATENTE DE
INVENCION

00071

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.,

Ciudad

BOGOTA, COLOMBIA

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

Dirección

4- 130 Sugar Cane Circle, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

US.

US.

US.

US.

Fecha

09 de Julio de 1999

09 de Julio de 1999

09 de Julio de 1999

09 de Julio de 1999

No. Solicitud

60/143.075

60/143.078

60/143.079

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

C 07 C 021/002

Colo: 00286-801-126-9

4

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	☐
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud:	☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☐
Capítulo descriptivo	☐
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☐
Tarjeta archivo propietarios según formato	☐
Tarjeta archivo temático según formato	☐
Extracto para publicación según formato	☐
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms	☐
Otros Documentos	☐

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

FIRMA

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER

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

5 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 composiciones de recubrimiento de papel, elaboración de cerámica, intermediarios químicos para agentes tensioactivos no iónicos
10 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 los cuales se utilizan en acabados hilados textiles, elaboración de
15 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 oxietileno consecutivos.

20 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
25 grupos oxialquilables 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 introducir algunas funciones deseadas en el producto.

Existen algunas desventajas de polimerizar óxido de
30 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 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
5 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
10 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
15 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.

Los así llamados catalizadores de cianuro de metal doble
20 ("DMC") se han utilizado en las reacciones de alcoxilación para elaborar polioles y poliésteréteres. 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 reacción de reacomodación en presencia de bases fuertes. La
25 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 en una polimerización aniónica catalizada con una base fuerte. Los
30 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

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.

5 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
10 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
15 el 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
20 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
25 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
30 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

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 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 alquileno y también pueden polimerizarse otros tipos de monómeros que sean copolimerizables con óxidos de alquileno.

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 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 alquileno. En el caso ordinario, donde se producirá un homopolímero de poli(oxietileno), el catalizador se activará en presencia de óxido de etileno.

Sin embargo, no es necesario utilizar óxido de etileno para activar el catalizador. El óxido de propileno y/u otros óxidos de alquileno 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 otro óxido de alquileno sobre el compuesto iniciador. Se considera que a menos que se consuma substancialmente todo el otro óxido de alquileno, 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 alquileo, entonces frecuentemente se observa un segundo periodo de inducción cuando se agrega óxido de etileno.

La mezcla inicial de catalizador, compuesto iniciador y
5 óxido de alquileo se elabora convenientemente al combinar el catalizador y el compuesto iniciador en un reactor de presión (o al 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
10 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
15 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
20 se activa el catalizador.

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
25 poliéteres de peso molecular más elevado. Un método conveniente de 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
30 adicional en uno o más incrementos discretos.

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 138,12 kPa hasta 1035,9 kPa o más, con valores preferidos encontrándose en el rango de 207,2 kPa hasta 621,5 kPa.

5 Las temperaturas de reacción también pueden variar ampliamente. La polimerización procederá a 25°C o aún a 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
10 120 °C.

La cantidad total de óxido de etileno que se alimenta 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
15 para polimerizar al menos 3 moles de óxido de etileno por equivalente del compuesto iniciador. Puede agregarse suficiente óxido de etileno para elaborar cualquier poliéter de peso molecular deseable, tal como uno que tiene un peso molecular promedio de 200,000 u o más. Sin embargo, es deseable para muchas aplicaciones que el producto sea
20 un líquido. Los homopolímeros de poli(oxietileno) tienden a formar sólidos a temperatura ambiente (25°C) cuando sus pesos moleculares promedio exceden los 700 u. 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
25 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)
30 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 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 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, 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 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 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 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 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 fuertes.

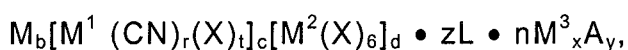
Otros iniciadores de interés particular son aquellos que tienen enlaces triples de carbono-carbono alifáticos o cicloalifáticos, debido a que la no saturación de este tipo es normalmente sensible a la base. Los iniciadores de este tipo incluyen alquinos y cicloalquinos que contienen hidroxilo. Como resultado,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

5 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 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.

10 Todavía otros iniciadores de interés particular son compuestos saturados que contienen un grupo sensible a la base, tal 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.

15 El catalizador de cianuro que contienen metal puede representarse mediante la fórmula general:



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

25 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;

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

30 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.

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 $M^1(CN)_r(X)_t$, 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 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, 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} 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.

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,

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
5 tales como 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol así como también nitroalcoholes, queto-alcoholes, éster-alcoholes, cianoalcoholes y otros alcoholes substituidos inertemente.

10 Los polialcoholes 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, arabitol, mannil, 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
15 metilo y glucósido de etilo. Los polioles de poliéter de bajo peso 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,
20 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
25 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 alquilen o polialquilen (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
30 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 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-butoxi-2-propanol, polioles de poliéter que tienen un peso equivalente de 75-350 y éteres de dialquilo de glicoles de alquileo y polialquileo. 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. 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 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 cuadriculado 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:

Hexacianocobaltato de zinc • zL • $nZnCl_2$;

$Zn[Co(CN_5NO)]$ • zL • $nZnCl_2$;

$Zn_6[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p$ • zL • $nZnCl_2$ (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 $\cdot zL \cdot nLaCl_3$;

5 $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nLaCl_3$;

$Zn[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_6NO]_p \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

$Zn_6[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

10 Hexacianocobaltato de Zinc $\cdot zL \cdot nCrCl_3$;

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

$Zn_6[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

$Zn_5[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p, q =

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

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

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

$Mg_5[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

20 $Mg_5[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

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

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

$Mg_5[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p = números positivos,

25 $s=1.5o + p$);

$Mg_5[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_6NO]_q \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = números positivos, $s=1.5(o+p)+q$);

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

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

30 $Mg_5[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p = números positivos, $s=1.5o + p$);

$Mg_5[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (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 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. 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 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 u 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 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 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 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 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.

30 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 50-70°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
5 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
10 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
15 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

20 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 483,4 kPa. 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
25 de óxido de 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
30 peso molecular 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 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. 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 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 The Dow Chemical Company). El reactor se purga con nitrógeno, se calienta a 90°C, se purga nuevamente con nitrógeno y se presuriza a 168,2 kPa 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 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 223,42 kPa 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.

20 **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 292,48 kPa 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 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 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
5 litros, teniendo cuidado de transferir todo el complejo de catalizador al reactor. Se sella el reactor y se desgasifica/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 agrega una porción de óxido de
10 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
15 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
20 demuestra que el óxido de etileno se ha agregado al iniciador.

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
25 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-
30 butin-2-ol ha iniciado la polimerización.

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-buten-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 desgasifica/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 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 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 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.

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 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 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.

Ejemplo 9

10 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 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 (0.036 eq.) 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 (103,25 kPa, 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

10 A. Preparación del Catalizador de Cianuro de Metal Soportado

Se agregaron 89.65 g de una solución 3.66% en peso de $H_3Co(CN)_6$ en metanol (15.05 mmol de $H_3Co(CN)_6$) 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 86 kPa 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 86 kPa al vacío, después finalmente a una temperatura de

baño de 70-75°C (>103,25 kPa 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/>103,25 kPa al vacío) durante 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

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.

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. 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.

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 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. 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.

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 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 reacción diferentes, así como también características del polímero resultante.

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

Los iniciadores son:

- A. 3-butin-1-ol
- B. isopropanol
- C. t-butanol
- 10 D. 1,3-dicloro-2-propanol
- E. 2-cloroetanol
- F. 2-acrilato de hidroxietilo
- G. 3.5-dimetil-1-hexin-3-ol
- H. 3-metil-1-pentin-3-ol
- 15 I. 2-metil-3-butin-2-ol
- 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
- 20 N. 3'-hidroxiacetofenona
- O. acetol
- P. 2-metacrilato de hidroxietilo
- Q. ácido glicólico
- R. 3-hidroxibutirato de etilo
- 25 S. glicolato de etilo
- 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.
- 30 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 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 (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. 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 (103,25 kPa, 50°C).
- E. Un catalizador soportado elaborado como sigue: Una solución 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 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 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 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 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 10.16 g.

- 5 F. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 30.72 g de la 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.
- 10 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
- 15 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 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
- 20 103,25 kPa al vacío en el rotoevaporador. El producto se seca adicionalmente durante la noche en un horno al vacío a 50°C/<103,25 kPa 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
- 25 complejante asociados.
- G. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 30.72 g de una 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
- 30 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 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/86 kPa al vacío. Esto es seguido de unos cuantos minutos en 103,25 kPa al vacío en el rotoevaporador. El producto se seca adicionalmente durante la noche en un horno al vacío a 50°C/<103,25 kPa al vacío. Se estima que el producto contiene 3.5% en peso del catalizador de cianuro de metal.

H. Un catalizador soportado elaborado como sigue: 30.72 g de una 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. 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 pasta se completa, el producto se despoja adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/86 kPa al vacío. Esto es seguido de unos cuantos minutos en 103,25 kPa al vacío en el

rotoevaporador. El producto se seca adicionalmente durante la noche en un horno al vacío a 50°C/<103,25 kPa al vacío. Se estima que el producto contiene 3.3% en peso del catalizador de cianuro de metal.

- 5 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 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 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/86 kPa al vacío). Después de que la adición de la pasta se completa, el producto se despoja adicionalmente en el rotoevaporador a 70-75°C/86 kPa al vacío. Esto es seguido de unos cuantos minutos en 103,25 kPa 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.
- 15
- 20
- 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
- 25
- 30

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 86 kPa al vacío una vez durante el proceso de recubrimiento, después 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 86 kPa al vacío, después finalmente a una temperatura de baño de 70-75°C (>86 kPa 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/>103,25 kPa al vacío) durante 14 horas. El producto resultante contiene 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 del 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
10 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 hidroxilos son hidroxilos primarios.

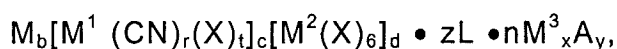
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un poliéter, que comprende

- 5 (a) combinar un compuesto iniciador que tiene uno o más grupos oxialquilatables, óxido de etileno y un complejo de catalizador de cianuro de metal para formar una mezcla, y
- 10 (b) someter la mezcla a condiciones suficientes para etoxilar los grupos oxialquilatables del iniciador para formar un polieter.

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

15 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 el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$ y el cual tiene al menos una sal soluble en agua;

20 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 ;

L representa un agente complejante orgánico;

25 $M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ion de metal M^3 y anión A, en donde M^3 es el mismo 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;

30 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.

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

5 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.

10 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.

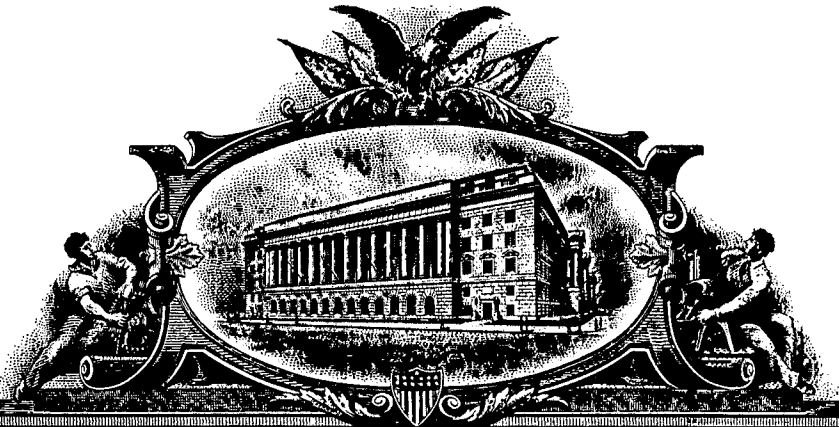
15 9. El proceso según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido de etileno se copolimeriza con oxetanos, un anhídrido, una lactona o dióxido de carbono.

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

00187
105

RESUMEN

Las etoxilaciones de diversos compuestos iniciadores se realizan en presencia de catalizadores de cianuro de metal. Los
5 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.



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 14, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/143,075

FILING DATE: July 09, 1999



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

H. L. JACKSON
Certifying Officer



10553 U.S. PTO

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

00112

Use this request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c)

Docket Number	60068	Type a plus sign (+) inside this box	+
---------------	-------	---	---

INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
Clement	Katherine	S.	115 Poinciana, Lake Jackson, Texas 77566, United States of America
Walker	Louis	L.	246 Barbara Drive, Clute, Texas 77531, United States of America
Wehmeyer	Richard	M.	205 Zinnia, Lake Jackson, Texas 77566, United States of America
Whitmarsh	Robert	H.	55 North Calla Lilly Court, Lake Jackson, Texas 77566, United States of America

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

PROCESS FOR POLYOXIDES INITIATED WITH ACETYLENIC ALCOHOLS

CORRESPONDENCE ADDRESS

Gene L. Tyler
THE DOW CHEMICAL COMPANY
Patent Department
2301 N. Brazosport Blvd., B-1211
Freeport, Texas 77541
U.S.A.

Telephone: 409-238-7239
Fax: 409-238-0878

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification Number of Pages 4 ☐ Small Entity Statement
☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify)

METHOD OF PAYMENT (check one)

- ☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number: **04-1512**
- PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT \$150.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government

- ☒ No
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

Gene L. Tyler
Registration No.: 35,395
Phone No.: 409-238-7239

EXPRESS MAIL MAILING NO.: EL026307204US
DATE OF DEPOSIT: July 9, 1999

GLT/jka

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

DISCLOSURE OF INVENTION TO PATENT DEPARTMENT
THE DOW CHEMICAL COMPANY

00113
100

Approval of Department Head
Object No.:

Please fill out carefully. The requested information is needed for proper preparation of a patent application.
You are requested to use only the space provided to describe your invention and to attach additional pages only if necessary.

However, please attach any report which might prove beneficial in describing or understanding your invention. Call your Patent Department if you have a question.

DO NOT WRITE IN THIS SPACE	
Disclosure No. 60068-5	
Assigned to:	Date

DOW
CONFIDENTIAL

TITLE OF INVENTION OR DISCOVERY: Process for Polyoxides initiated with acetylenic alcohols
--

Persons submitting this Disclosure of Invention:

I. Name (Please type or print):			
First	Katherine	Middle	S. Last Clement
Home Address	115 Poinciana		
City	Lake Jackson	County/Parish	Brazoria
State	Texas	Zip Code	77566
Citizenship	USA		
Occupation/Profession	Chemist		
Division	Texas	Bldg.	B-1215
Department	Materials Research & Synthesis	Lab Code	1260
Phone	409-297-2295	Master No.	144988
Signature			

II. Name (Please type or print):			
First	Louis	Middle	L. Last Walker
Home Address	246 Barbara Drive		
City	Clute	County/Parish	Brazoria
State	Texas	Zip Code	77531
Citizenship	USA		
Occupation/Profession	Technologist		
Division	Texas	Bldg.	B-1215
Department	Materials Research & Synthesis	Lab Code	1260
Phone	409-238-9815	Master No.	139939
Signature			

III. Name (Please type or print):			
First	Richard	Middle	M. Last Wehmeyer
Home Address	205 Zinnia		
City	Lake Jackson	County/Parish	Brazoria
State	Texas	Zip Code	77566
Citizenship	USA		
Occupation/Profession	chemist		
Division	Texas	Bldg.	B-1215
Department	Materials Research & Synthesis	Lab Code	1260
Phone	409-238-9895	Master No.	093721
Signature			

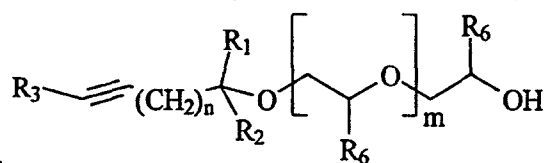
IV. Name (Please type or print):			
First	Robert	Middle	H. Last Whitmarsh
Home Address	55 North Calla Lilly Ct.		
City	Lake Jackson	County/Parish	Brazoria
State	Texas	Zip Code	77566
Citizenship	USA		
Occupation/Profession	chemist		
Division	Texas	Bldg.	B-4810
Department	Polyglycols R&D	Lab Code	1054
Phone	409-238-4613	Master No.	143727
Signature			

Was this invention made or completed in the course of work under a contract with any governmental agency or other outside party?
If YES, please identify the party and the contract

YES x NO

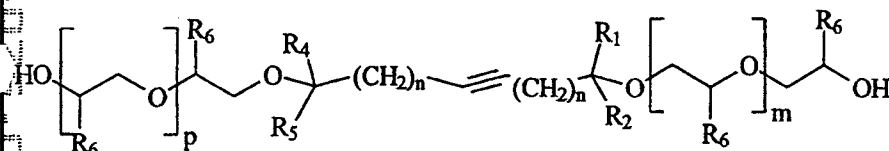
I have read and understood this Disclosure and attachments. My initials and date are included on all pages attached to this disclosure.		
Type or print name of Witness	Signature	Date

Give a summary/abstract of the Invention: Alkyne functionalized polyoxides were previously unavailable because the alkyne group is base sensitive. Therefore, these acetylenic polyols cannot be made using conventional base catalysis due to rearrangement or migration of the alkyne functionality and/or decomposition of the initiator. The alkyne initiators which are prepared via a reaction of acetylide and a reactive carbonyl compound such as acetone, formaldehyde, acetaldehyde, etc. are particularly unsuited for conventional base catalysis since under base catalysis acetylene is produced by decomposition of the initiator, presenting a reactive chemical hazard. Linear primary alcohols such as 3-butyne-1-ol do not produce acetylene under basic reaction conditions, but are also unsuited for conventional base catalysis due to migration of the alkyne to an internal position and reaction of alkoxide species onto the alkyne. Although acetylenic alcohols have been ethoxylated previously by Lewis acid catalyzed reaction with ethylene oxide, this method cannot be used to make the desired alkyne functionalized polyols due to the production of large amounts of cyclic by-products and difunctionalized products resulting from the reaction of the initiator in a capping reaction with the polymer chain end. In the present invention using double metal cyanide catalysts, the alkyne functionalized polyethers are produced cleanly, with only trace amounts of cyclic by-products and no difunctionalized species. By using double metal cyanide catalysts such as zinc hexacyanocobaltate prepared with glyme or t-butanol the acetylene containing alcohols may be converted to polyols without rearrangement, side reactions onto the alkyne, or decomposition of the initiators. These alkyne functionalized polyethers, especially polyethylene, polypropylene, and polybutylene glycols are prepared by polymerizing an oxide or mixture of oxides, especially ethylene oxide, propylene oxide, and butylene oxide onto an acetylenic alcohol initiator using a double metal cyanide catalyst. Examples of acetylenic alcohols useful as initiators include 2-methyl-3-butyne-2-ol; 3-butyne-1-ol; propargyl alcohol; 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, and the like.



The products correspond to the formula:

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$, or alkyl; $\text{R}_6 = \text{H}$, alkyl; $n = 0-12$; $m > 1$ and the formula:



where $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6 = \text{H}$, or alkyl; $n = 0-12$; $m, p > 1$

The reactions are carried out by adding the catalyst to the initiator in a stirred pressure vessel, adding up to 10% of the theoretical amount of oxide and heating the mixture at temperatures of 90-100°C until a decrease in pressure is observed, indicating that the reaction has initiated. The remaining oxide is then fed in at such a rate that the temperature is controlled at 90 to 100°C.

The invention relates to: (Check as many as seem applicable):

- ☐ A composition of matter (compounds, alloy, plastic, mixture, etc.)
- ☒ A process (production, fabrication, use, treatment, etc.)
- ☐ A machine or article (tool, apparatus, package or other "thing")

We Claim:

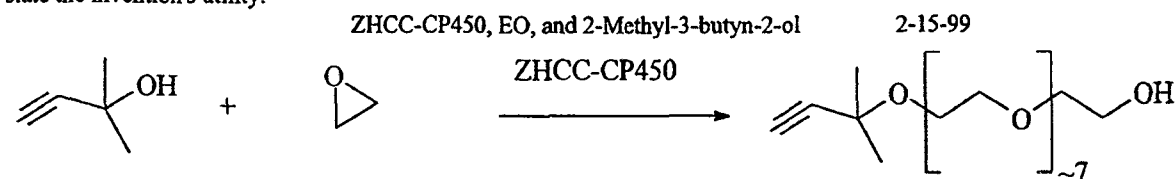
A process for preparing a polyether from an acetylenic initiator comprising alkoxylation in the presence of a double metal cyanide catalyst.

110
00115

2	List any literature (including patents) of which you are aware relating to the invention. 1. Croxall, W. J.; Dawson, N.D. US 3,021,341 (1962) [Miles Laboratories] describes the ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol using ethylene oxide with $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ as the catalyst. The mono-ethoxylated compound was isolated by distillation for conversion to methylenedioxane by cyclization. 2. Petrow; Lagutschewa; ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; 21; 1951; 1247, 1248, 1251; engl. Ausg.S. 1361, 1362, 1364 Ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol with ethylene oxide using N,N-dimethylaniline at 150°C. [Under these conditions there was almost certainly some degradation of the alkynol occurring. Both mono- and diethoxylated products are prepared]. 3. Reppe et al.; Justus Liebigs Ann. Chem.; 596; 1955; 1,75 Preparation of diethoxylate of propargyl alcohol using aqueous NaOH 4. Additional preparations of monoethoxylated propargyl alcohol by various methods: (1) Bottini, A.T., et al. J. Org. Chem.; 30; 1965; 2988-2994; (2) Pola, J. et al.; Collect. Czech. Chem. Commun.; 43; 1978; 760-768 ; (3) Bovicello, P.; Mincione, E.; Patamia, M.; Synth. Commun.; 21; 7; 1991; 907-913; (4) Hernandez, E.; Galan, a.; Rovira, C.; Veciana, J.; Synthesis; 11; 1992; 1164-1169; (5) Takahashi; Matsumoto; Nippon Kagaku Zasshi; 84; 1963; 145, 147; (6) US 3048598 (1962) Miles Laboratories; (7) Kuznetsov; Krasavtsev; Sov. Prog. Chem. (Engl. Transl.); 45; 2; 1979; 61,62; (8) Shikhiyev et al.; J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.); 46; 1976; 2509; (9) Shikhiyev et al.; Izv. Vyssh. Uchen. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.; 15; 1972; 534; (10) Karaew et al.; Uch. Zap. Azerb. Inst. Nefti Knim. Ser. 9; 9; 1973; 2-62, 63-66; (11) Faure; Descotes; C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 261; 1965; 1327; (12) BASF DE 2241157; 1972 CA80: 145400 (13) BASF DE 2241155; 1972 CA80: 145406 (14) BASF DE 2241156; CA80: 145399 (15) Rsaewa et al.; Azeerb. Khim. Zh.; 5-6; 1971; 89,91; (16) Black et al.; J. Chem. Soc. C; 1967; 2260
3	State the nature and extent of your literature search. Scifinder search of " alkyne functionalized polyols or acetylene containing polyethylene glycols or polypropylene glycols" Beilstein search of ethoxylate structures of propargyl and 2-methyl-3-butyn-2-ol.
4	How does this invention differ from, and list its advantages over, the literature known to you as well as the alternatives, if any, currently being employed. The acetylene functionality is sensitive to base. Using base catalysis causes side reactions, rearrangements and sometimes dangerous decomposition of the initiator, especially when the initiator contains a terminal acetylene group. Attempted polymerization onto 2-methyl-3-butyn-2-ol resulted in dangerous decomposition to acetylene and acetone prior to the oxide feed. Attempted polymerization onto 3-butyn-1-ol resulted in significant rearrangement of the terminal alkyne functionality to an internal position and produced a polyol with very dark color. Although, some polymerizations onto acetylenic glycols are performed with amine catalysts, these acetylenic glycols possess structures which are not easily rearranged. Terminal acetylenic functionalized species known to date have very low degrees of polymerization (1 to 2). Ethoxylation of acetylenic alcohols using BF_3 has only been used to produce the mono- ethoxylate and required a large excess of the acetylenic alcohols. An attempt to ethoxylate both propargyl alcohol and 2-methyl-3-butyn-2-ol to a DP (degree of polymerization) of seven resulted in products with broad polydispersity containing a significant amount of cyclic byproducts and products terminated on both ends with the acetylenic initiator. These by-products are not easily removed, if removable at all. The process using double metal cyanide catalyst to polymerize oxides onto acetylenic initiators results in product with narrow polydispersity and good color. Furthermore, the products made using tertiary acetylenic initiators have unusually narrow polydispersities compared with polyols made using KOH catalysis from similar but nonacetylenic tertiary alcohols. . Polydispersity can be an important variable in a number of end-uses. In the specific case of ethoxylates with a targeted degree of polymerization of 6 to 12 EO units, products made using KOH have a broad polydispersity resulting in a solid product at room temperature. The product made using DMC catalysis is liquid and the small amount of high molecular weight fraction may be easily removed by solvent fractionation and filtration, resulting in a clear liquid product.

5

Set forth at least one working example demonstrating the invention in sufficient detail that others could repeat it and describe the preferred manner of practicing the invention. In your description, include--if applicable--performance data, chemical properties and analytical test results. If appropriate, use chemical formulas. Please include the range of proportions of the ingredients, temperature, time, pressure and other variables which you consider can be used in practicing the invention. In addition, state what equivalent materials might be useful in the invention. Use SI (metric) units in the description. If not otherwise apparent, state the invention's utility.



g	230.7	1024	6.8 = 5422 ppm
MW	84.12	44.05	
	d=.868	d=.882	
mol	2.74	23.24	
ratio	1	8.48	

2-methyl-3-butyn-2-ol : Aldrich, dried over 3Å sieves
Catalyst used was prepared on 1-22-99

The catalyst was weighed into a 4 oz wide mouth bottle and dry 2-methyl-3-butyn-2-ol was weighed into a 500 mL narrow mouth bottle. The catalyst bottle was filled with a portion of the weighed amount of t-butynol and transferred into a reactor at B-4808 (Mark Warny). The catalyst bottle was then rinsed several times with t-butynol, transferring the washes into the reactor, followed by the remainder of the t-butynol. The reactor was then sealed and manually degassed/purged seven times with nitrogen (pressure not allowed to drop below atmospheric to prevent loss of initiator). The mixture was stirred and heated to 90°C. The EO line to the reactor was vented of nitrogen to fill the line with EO. A portion of EO (50 g) was added and the mixture was heated and stirred while monitoring the pressure of the reactor to detect when the reaction had initiated. A small pressure drop was observed starting about 20 minutes after addition. A total of thirty minutes after the initial addition, an additional 50 g of EO was added and the reactor pressure was watched carefully. The pressure dropped more rapidly and the rest of the EO was fed automatically. As the reaction progressed a vigorous exotherm developed, reaching a differential of almost 30°C from wall to reaction. The EO fed out rapidly and the reaction was digested quickly. The material was bottled out at ~50°C and was pale yellow in color. As the material cooled, it became opaque, but remained liquid. NMR analysis clearly showed that the t-butynol had initiated the polymerization [shift of =C from 89 ppm to 85 ppm]. GPC analysis showed 560 Mn, PDI of 1.63.

Fractionation of t-Butynol Polyol:

A sample of the polyol of Run 1 (t-butynol initiated [199800896-12]-660 g) along with the retains from samples previously fractionated and tested for residual catalyst was slurried with 1980 g of isopropyl alcohol and hexane (~2:1 by weight, recovered from the stripping operation of Run 3) in a 6 L flask. The mixture was stirred and chilled in an ice bath for about 1 hour. The mixture was then vacuum filtered through a half inch pad of filter aid in a 3 L fritted glass funnel (coarse) The liquid stream was poured onto a paper filter to facilitate transfer without washing out the filter aid. The clear solution was concentrated by rotary evaporation to give a pale yellow liquid. The weight of the recovered low Mn polyol was 653 g.

Catalyst preparation:

Potassium hexacyanocobaltate (8 g) dissolved in 140 mL of deionized water (HPLC grade) [Solution 1] was added to a commercial one speed blender (Waring model 33BL79). The blender was turned on and zinc chloride (25 g) dissolved in 40 mL of water [Solution 2] was added rapidly. A mixture of 100 mL of water and 100 mL of t-BuOH [Solution 3] was added immediately and the mixture was blended for 10 minutes (mixture became warm). The mixture was then rinsed into a 1 liter flask with Solution A [2 g of CP-450 in 200 mL of water] and stirred for about 5 minutes, allowing the mixture to cool somewhat. The mixture was then vacuum filtered through #1 Whatman paper (some product loss through filter). The wet cake was reblended with Solution B [2 g of CP-450 in 140 mL of water and 60 mL of t-BuOH] for 5 minutes and then centrifuged at 3000 rpm in the Mistral 3000E centrifuge for 20 minutes. The supernatant liquid was decanted and the mixture was reslurried in Solution C [1 g of CP-450 in 200 mL of t-BuOH] for several minutes and then recentrifuged. The supernatant liquid was decanted and the solid was dried overnight at 75°C under vacuum (30 in.). The dried solids were ground in a mortar and pestle and transferred to a crystallizing dish for further drying to constant weight. Yield 8.17 g

00418 112
TRADUCCION: Se traduce la carátula y la descripción anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense Nº 60/143,075, escrita en inglés, para el invento denominado: PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

14 de Agosto de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/143,075

FECHA DE PRESENTACION: 09 de Julio de 1999

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

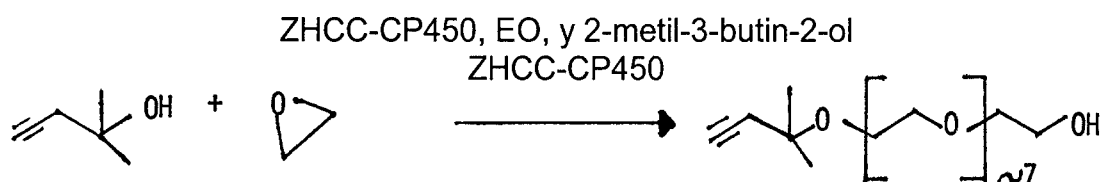
(RUBRICA)

H.L. JACKSON
Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se establece por lo menos un ejemplo de trabajo que muestra la invención en suficiente detalle para que otros puedan repetirla y describe el modo preferido de la práctica de la invención. En la descripción debe incluir, si es aplicable, datos de comportamiento, propiedades químicas y resultados de análisis analíticos. Si es apropiado, use fórmulas químicas. Por favor incluya el rango de proporciones de los ingredientes, temperatura, tiempo, presión y otras variables que usted considere que pueden ser usadas al practicar la invención. Adicionalmente, establezca que materiales equivalentes pueden ser útiles en la invención. Use unidades SI (métricas) en la descripción. Si no es evidente, establezca la utilidad de la invención.



g	230,7	1050	6.8 = 5422 ppm
MW	84,12	44,05	
d =	0,868	0,882	
mol	2,74	23,24	
proporción 1		8,48	

2-metil-3-butin-2-ol : Aldrich, secado sobre tamices de 3Å
El catalizador usado fue preparado el 1-22-99

El catalizador fue pesado en una botella de boca ancha de 4 oz. y el 2-metil-3-butin-2-ol seco fue pesado en una botella de boca angosta de 500 ml. La botella del catalizador se llenó con una porción de la cantidad pesada de t-butinol, y se transfirió al reactor en B-4808 (Mark Warny). La botella del catalizador fue entonces enjuagada varias veces con t-butinol, transfiriéndose los lavados al reactor, seguido por el resto del t-butinol. El reactor fue entonces sellado y se desgasificó/purgó siete veces manualmente con nitrógeno (no se permitió que la presión cayera por debajo de la atmosférica para impedir pérdida del iniciador). La mezcla fue agitada y calentada a 90°C. La línea EO al reactor se drenó del nitrógeno para llenar la línea con EO. Una porción de EO (50g) se agregó y la mezcla fue calentada y agitada mientras se vigilaba la presión del reactor para detectar el momento de iniciación de la reacción. Una pequeña caída de presión fue observada iniciándose unos 20 minutos después de la adición. Un total de treinta minutos después de la adición inicial, se agregó adicionalmente 50g de EO y se vigiló cuidadosamente la presión del reactor. La presión cayó más rápidamente y el EO restante fue alimentado automáticamente. A medida que la reacción progresó un exotérmico vigoroso se desarrolló, alcanzando un diferencial de más de 30°C desde la pared a la reacción. El EO se alimentó rápido y la reacción fue digerida rápidamente. El material fue embotellado a ~50°C después de agitación durante la noche en el reactor y se obtuvo un color amarillo pálido. A medida que el material se enfrió se tornó opaco, pero permaneció líquido. El análisis NMR mostró claramente que el t-butinol inició la polimerización [cambio de =C de 89 ppm a 85 ppm]. El análisis GPC mostró 560 Mn, PDI de 1,63.

Fraccionamiento del t-butinol poliol:

Una muestra del poliol de la corrida 1 (el t-butinol se inició [199900896- 12] ~660) junto con las retenciones de las muestras previamente fraccionadas y ensayadas

para catalizador residual fue suspendida con 1980 g de alcohol isopropilo y hexano (~2:1 en peso, recuperado de la operación de separación de la corrida 3) en un frasco de 6 l. La mezcla fue agitada y enfriada en un baño de hielo durante 1 hora. La mezcla fue luego filtrada en vacío por una almohadilla de media pulgada de auxiliar de filtro en un embudo de vidrio frito (basto). La corriente de líquido fue vertida sobre filtro de papel para facilitar la transferencia sin lavar el auxiliar de filtro. La solución clara fue concentrada por evaporación giratoria para proporcionar un líquido amarillo pálido. El peso del poliol de bajo Mn recuperado fue de 653 g.

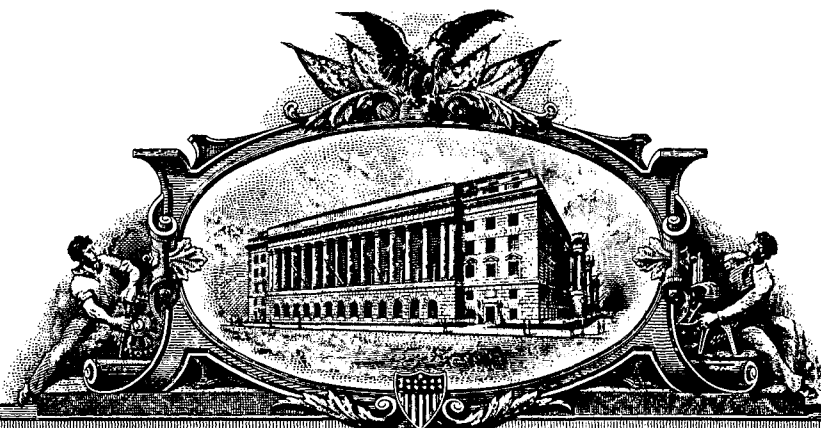
Preparación del catalizador:

Hexacianocobaltato de potasio (8g) disuelto en 140 ml de agua desionizada (grado HPLC) [solución 1] fue agregado a un mezclador de una velocidad comercial (Waring Model 33BL79). Se energizó el mezclador y se agregó rápidamente cloruro de Cinc (25g) disuelto en 40 ml de agua [solución 2]. Se agregó una mezcla de 100 ml de agua y 100 ml de t-BuOH [solución 3] inmediatamente y la mezcla fue batida durante 10 minutos (la mezcla se calentó). La mezcla fue entonces enjuagada en un frasco de 1 litro con la solución A [2 g de CP-450 en 200 ml de agua] y se agitó durante cerca de 5 minutos, permitiendo que la mezcla se enfriara algo. Entonces la mezcla fue filtrada al vacío a través de papel Whatman # 1 (hubo alguna pérdida de producto a través del filtro). El ponqué húmedo se volvió a batir con la solución B [2 g de CP-450 en 140 ml de agua y 60 ml de t-BuOH] durante 5 minutos y luego se centrifugo a 3000 rpm en la centrifuga Mistral 3000E durante 20 minutos. El líquido sobrenadante fue decantado y la mezcla fue resuspendida en la solución C [1 g de CP-450 en 200 ml de t-BuOH] durante varios minutos y luego se centrifugo. El líquido sobrenadante fue decantado y el sólido fue secado durante la noche a 75°C bajo vacío (30 Pulg.). Los sólidos secos fueron molidos en un mortero y triturador y se transfirió a un plato de cristalización para secado adicional hasta un peso constante. Producción 8,17 g.

COLO 00286-801-126-9
JBP/ld-1424

115
00121

PA 289114



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 11, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/143,078

FILING DATE: July 09, 1999



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

P. SWAIN
Certifying Officer

66/09/99
17/09/99
10553 U.S. PTO

12/1/99
PTO XXXX
Approval for use through OMB 0651-00XX
Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

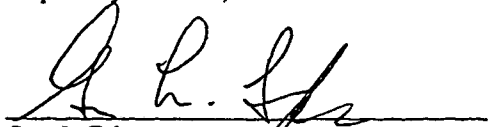
PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

116
00122

a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c).

Docket Number		60071	Type a plus sign (+) inside this box	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)				
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)	
Clement	Katherine	S.	115 Poinciana, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America	
Walker	Louis	L.	246 Barbara Drive, Clute, Texas 77531 United States of America	
Wehmeyer	Richard	M.	205 Zinnia, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America	
Whitmarsh	Robert	H.	55 North Calla Lilly Ct, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America	
☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto				
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)				
POLYETHERS INITIATED WITH ACETYLENIC ALCOHOLS				
CORRESPONDENCE ADDRESS				
Gene L. Tyler THE DOW CHEMICAL COMPANY Patent Department 2301 Brazosport Blvd. B-1211 Freeport, Texas 77541 U.S.A.			Telephone: 409-238-7239 Fax: 409-238-0878	
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)				
☒ Specification Number of Pages <u>4</u> ☐ Small Entity Statement				
☐ Drawing(s) Number of Sheets <u> </u> ☐ Other (specify)				
METHOD OF PAYMENT (check one)				
☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees			PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT	
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number: <u>04-1512</u>			\$150.00	
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government				
☒ No				
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:				

Respectfully submitted,



Gene L. Tyler
Registration No.: 35,395
Phone No.: 409-238-7239

EXPRESS MAIL MAILING NO.: EL026307204US
DATE OF DEPOSIT: July 9, 1999

GLT/II

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

00123117

DISCLOSURE OF INVENTION TO PATENT DEPARTMENT
THE DOW CHEMICAL COMPANY

Approval of Department Head _____
Project No.: _____

Please fill out carefully. The requested information is needed for proper preparation of a patent application.
You are requested to use only the space provided to describe your invention and to attach additional pages only if necessary.
However, please attach any report which might prove beneficial in describing or understanding your invention. Call your Patent Department if you have a question.

DO NOT WRITE IN THIS SPACE
Disclosure No. 600715
Assigned to _____ Date _____

DOW
CONFIDENTIAL

TITLE OF INVENTION OR DISCOVERY: Polyethers initiated with acetylenic alcohols

Persons submitting this Disclosure of Invention:

I. Name (Please type or print):
First Katherine Middle S. Last Clement
Home Address 115 Poinciana
City Lake Jackson County/ Parish Brazoria
State Texas Zip Code 77566
Citizenship USA
Occupation/Profession Chemist
Division Texas Bldg. B-1215
Department Materials Research & Lab
Synthesis Code 1260
Phone 409-297-2295 Master No. 144988
Signature _____

II. Name (Please type or print):
First Louis Middle L. Last Walker
Home Address 246 Barbara Drive
City Clute County/ Parish Brazoria
State Texas Zip Code 77531
Citizenship USA
Occupation/Profession Technologist
Division Texas Bldg. B-1215
Department Materials Research & Lab
Synthesis Code 1260
Phone 409-238-9815 Master No. 139939
Signature _____

Was this invention made or completed in the course of work under a contract with any governmental agency or other outside party?
If YES, please identify the party and the contract

YES NO

Witness:
I have read and understood this Disclosure and attachments.
My initials and date are included on all pages attached to this disclosure.

Type or print name of Witness

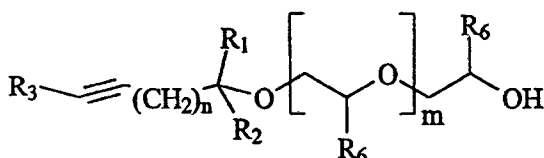
Signature

Date

DESCRIPTION OF THE INVENTION

0012

1 Give a summary/abstract of the invention: Alkyne functionalized polyethers were previously unavailable because the alkyne group is base sensitive. Therefore, these acetylenic polyols cannot be made using conventional base catalysis due to rearrangement or migration of the alkyne functionality and/or decomposition of the initiator. The alkyne initiators which are prepared via a reaction of acetylide and a reactive carbonyl compound such as acetone, formaldehyde, acetaldehyde, etc. are particularly unsuited for conventional base catalysis since under base catalysis acetylene is produced by decomposition of the initiator, presenting a reactive chemical hazard. Linear primary alcohols such as 3-buten-1-ol do not produce acetylene under basic reaction conditions, but are also unsuited for conventional base catalysis due to migration of the alkyne to an internal position and reaction of alkoxide species onto the alkyne. Although acetylenic alcohols have been ethoxylated previously by Lewis acid catalyzed reaction with ethylene oxide, this method cannot be used to make the desired alkyne functionalized polyols due to the production of large amounts of cyclic by-products, and difunctionalized products resulting from the reaction of the initiator in a capping reaction with the polymer chain end. In the present invention using double metal cyanide catalysts, the alkyne functionalized polyethers are produced cleanly, with only trace amounts of cyclic by-products and no difunctionalized species. By using double metal cyanide catalysts such as zinc hexacyanocobaltate prepared with glyme or t-butanol the acetylene containing alcohols may be converted to polyols without rearrangement, side reactions onto the alkyne, or decomposition of the initiators. These alkyne functionalized polyethers, especially polyethylene, polypropylene, and polybutylene glycols are prepared by polymerizing an oxide or mixture of oxides, especially ethylene oxide, propylene oxide, and/or butylene oxide onto an acetylenic alcohol initiator using a double metal cyanide catalyst. Examples of acetylenic alcohols useful as initiators include 2-methyl-3-buten-2-ol; 3-buten-1-ol; propargyl alcohol; and the like.



The new compositions correspond to the formula:

$R_1, R_2, R_3 = H, \text{ or alkyl}; R_6 = H, \text{ or alkyl}; n = 0-12; m \geq 1$

The reactions are carried out by adding the catalyst to the initiator in a stirred pressure vessel, adding up to 10% of the theoretical amount of oxide and heating the mixture at temperatures of 90-100°C until a decrease in pressure is observed, indicating that the reaction has initiated. The remaining oxide is then fed in at such a rate that the temperature is controlled at 90 to 100°C.

The invention relates to: (Check as many as seem applicable):

- ☒ A composition of matter (compounds, alloy, plastic, mixture, etc.)
- ☐ A process (production, fabrication, use, treatment, etc.)
- ☐ A machine or article (tool, apparatus, package or other "thing")

We claim: a composition of matter comprising a ~~polyether~~ polyether having a terminal acetylenic group.

- 2 List any literature (including patents) of which you are aware relating to the invention. 1. Croxall, W. J.; Dawson, N.D. US 3,021,341 (1962) [Miles Laboratories] describes the ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol using ethylene oxide with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ as the catalyst. The mono-ethoxylated compound was isolated by distillation for conversion to methylenedioxane by cyclization. 119 125
2. Petrow; Lagutschewa; ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; 21; 1951; 1247, 1248, 1251; engl. Ausg.S. 1361, 1362, 1364 Ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol with ethylene oxide using N,N-dimethylaniline at 150°C. [Under these conditions there was almost certainly some degradation of the alkynol occurring. Both mono- and diethoxylated products are prepared].
3. Reppe et al.; Justus Liebigs Ann. Chem.; 596; 1955; 1,75 Preparation of diethoxylate of propargyl alcohol using aqueous NaOH
4. Additional preparations of monoethoxylated propargyl alcohol by various methods: (1) Bottini, A.T., et al. J. Org. Chem.; 30; 1965; 2988-2994; (2) Pola, J. et al.; Collect. Czech. Chem. Commun.; 43; 1978; 760-768 ; (3) Bovicello, P.; Mincione, E.; Patamia, M.; Synth. Commun.; 21; 7; 1991; 907-913; (4) Hernandez, E.; Galan, a.; Rovira, C.; Veciana, J.; Synthesis; 11; 1992; 1164-1169; (5) Takahashi; Matsumoto; Nippon Kagaku Zasshi; 84; 1963; 145, 147; (6) US 3048598 (1962) Miles Laboratories; (7) Kuznetsov; Krasavtsev; Sov. Prog. Chem. (Engl. Transl.); 45; 2; 1979; 61,62; (8) Shikhiev et al.; J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.); 46; 1976; 2509; (9) Shikhiev et al.; Izv. Vyssh. Uchen. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.; 15; 1972; 534; (10) Karaew et al.; Uch. Zap. Azerb. Inst. Nefti Knim. Ser. 9; 9; 1973; 2-62, 63-66; (11) Faure; Descotes; C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 261; 1965; 1327; (12) BASF DE 2241157; 1972 CA80: 145400 (13) BASF DE 2241155; 1972 CA80: 145406 (14) BASF DE 2241156; CA80: 145399 (15) Rsaewa et al.; Azerb. Khim. Zh.; 5-6; 1971; 89,91; (16) Black et al.; J. Chem. Soc. C; 1967; 2260

3 State the nature and extent of your literature search. Scifinder search of " alkyne functionalized polyols or acetylene containing polyethylene glycols or polypropylene glycols" Beilstein search of ethoxylate structures of propargyl and 2-methyl-3-butyn-2-ol.

4 How does this invention differ from, and list its advantages over, the literature known to you as well as the alternatives, if any, currently being employed. Acetylenic functionalized species known to date have very low degrees of polymerization (1 to 2) and are unsuitable for conversion to the desired surfactants. Ethoxylation of acetylenic alcohols using BF_3 has only been used to produce the mono- ethoxylate and requires a large excess of the acetylenic alcohols. If the large excess of alcohol is not used, the product produced contains large amounts of by-products which are not easily removed, if at all. Using base catalysis causes side reactions, rearrangements and sometimes dangerous decomposition of the initiator, especially when the initiator contains a terminal acetylene group.

Furthermore, the products made using tertiary acetylenic initiators have unusually narrow polydispersities compared with polyols made using KOH catalysis from similar but nonacetylenic tertiary alcohols. Polydispersity can be an important variable in a number of end-uses. In the specific case of ethoxylates with a targeted degree of polymerization of 6 to 12 EO units, products made using KOH have a broad polydispersity resulting in a solid product at room temperature. The product made using DMC catalysis is liquid and the small amount of high molecular weight fraction may be easily removed by solvent fractionation and filtration, resulting in a clear liquid product.

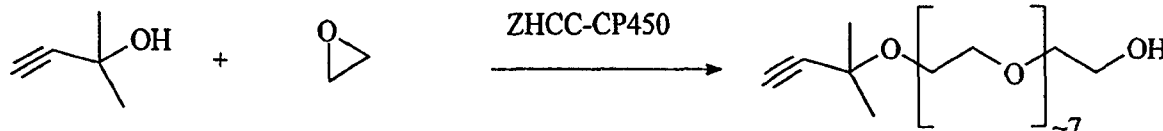
DESCRIPTION OF THE INVENTION

5

Set forth at least one working example demonstrating the invention in sufficient detail that others could repeat it and describe the preferred manner of practicing the invention. In your description, include—if applicable—performance data, chemical properties and analytical test results. If appropriate, use chemical formulas. Please include the range of proportions of the ingredients, temperature, time, pressure and other variables which you consider can be used in practicing the invention. In addition, state what equivalent materials might be useful in the invention. Use SI (metric) units in the description. If not otherwise apparent, state the invention's utility.

ZHCC-CP450, EO, and 2-Methyl-3-butyn-2-ol

2-15-99



g	230.7	1024	6.8 = 5422 ppm
MW	84.12	44.05	
d=	.868	.882	
mol	2.74	23.24	
ratio	1	8.48	

2-methyl-3-butyn-2-ol: Aldrich, dried over 3Å sieves
Catalyst used was prepared on 1-22-99

The catalyst was weighed into a 4 oz wide mouth bottle and dry 2-methyl-3-butyn-2-ol was weighed into a 500 mL narrow mouth bottle. The catalyst bottle was filled with a portion of the weighed amount of t-butynol and transferred into a reactor at B-4808 (Mark Warny). The catalyst bottle was then rinsed several times with t-butynol, transferring the washes into the reactor, followed by the remainder of the t-butynol. The reactor was then sealed and manually degassed/purged seven times with nitrogen (pressure not allowed to drop below atmospheric to prevent loss of initiator). The mixture was stirred and heated to 90°C. The EO line to the reactor was vented of nitrogen to fill the line with EO. A portion of EO (50 g) was added and the mixture was heated and stirred while monitoring the pressure of the reactor to detect when the reaction had initiated. A small pressure drop was observed starting about 20 minutes after addition. A total of thirty minutes after the initial addition, an additional 50 g of EO was added and the reactor pressure was watched carefully. The pressure dropped more rapidly and the rest of the EO was fed automatically. As the reaction progressed a vigorous exotherm developed, reaching a differential of almost 30°C from wall to reaction. The EO fed out rapidly and the reaction was digested quickly. The material was bottled out at -50°C and was pale yellow in color. As the material cooled, it became opaque, but remained liquid. NMR analysis clearly showed that the t-butynol had initiated the polymerization [shift of $\equiv\text{C}$ from 89 ppm to 85 ppm]. GPC analysis showed 560 Mn, PDI of 1.63.

Fractionation of t-Butynol Polyol:

A sample of the polyol of Run 1 (t-butynol initiated [199800896-12]~660 g) along with the retains from samples previously fractionated and tested for residual catalyst was slurried with 1980 g of isopropyl alcohol and hexane (~2:1 by weight, recovered from the stripping operation of Run 3) in a 6 L flask. The mixture was stirred and chilled in an ice bath for about 1 hour. The mixture was then vacuum filtered through a half inch pad of filter aid in a 3 L fritted glass funnel (coarse) The liquid stream was poured onto a paper filter to facilitate transfer without washing out the filter aid. The clear solution was concentrated by rotary evaporation to give a pale yellow liquid. The weight of the recovered low Mn polyol was 653 g.

Catalyst preparation:

Potassium hexacyanocobaltate (8 g) dissolved in 140 mL of deionized water (HPLC grade) [Solution 1] was added to a commercial one speed blender (Waring model 33BL79). The blender was turned on and zinc chloride (25 g) dissolved in 40 mL of water [Solution 2] was added rapidly. A mixture of 100 mL of water and 100 mL of t-BuOH [Solution 3] was added immediately and the mixture was blended for 10 minutes (mixture became warm). The mixture was then rinsed into a 1 liter flask with Solution A [2 g of CP-450 in 200 mL of water] and stirred for about 5 minutes, allowing the mixture to cool somewhat. The mixture was then vacuum filtered through #1 Whatman paper (some product loss through filter). The wet cake was reblended with Solution B [2 g of CP-450 in 140 mL of water and 60 mL of t-BuOH] for 5 minutes and then centrifuged at 3000 rpm in the Mistral 3000E centrifuge for 20 minutes. The supernatant liquid was decanted and the mixture was reslurried in Solution C [1 g of CP-450 in 200 mL of t-BuOH] for several minutes and then recentrifuged. The supernatant liquid was decanted and the solid was dried overnight at 75°C under vacuum (30 in.). The dried solids were ground in a mortar and pestle and transferred to a crystallizing dish for further drying to constant weight. Yield 8.17 g

60126
121
TRADUCCION: Se traduce la carátula y la descripción anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense Nº 60/143,078, escrita en inglés, para el invento denominado: PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

11 de Agosto de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/143,078

FECHA DE PRESENTACION: 09 de Julio de 1999

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

(RUBRICA)

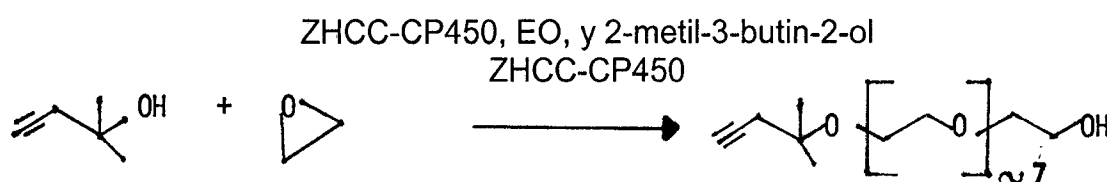
P. SWAIN
Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

00123

Se establece por lo menos un ejemplo de trabajo que muestra la invención en suficiente detalle para que otros puedan repetirla y describe el modo preferido de la práctica de la invención. En la descripción debe incluir, si es aplicable, datos de comportamiento, propiedades químicas y resultados de análisis analíticos. Si es apropiado, use fórmulas químicas. Por favor incluya el rango de proporciones de los ingredientes, temperatura, tiempo, presión y otras variables que usted considere que pueden ser usadas al practicar la invención. Adicionalmente, establezca que materiales equivalentes pueden ser útiles en la invención. Use unidades SI (métricas) en la descripción. Si no es evidente, establezca la utilidad de la invención.



g	230,7	1050	6.8 = 5422 ppm
MW	84,12	44,05	
d =	0,868	0,882	
mol	2,74	23,24	
proporción 1		8,48	

2-metil-3-butin-2-ol : Aldrich, secado sobre tamices de 3Å
El catalizador usado fue preparado el 1-22-99

El catalizador fue pesado en una botella de boca ancha de 4 oz. y el 2-metil-3-butin-2-ol seco fue pesado en una botella de boca angosta de 500 ml. La botella del catalizador se llenó con una porción de la cantidad pesada de t-butinol, y se transfirió al reactor en B-4808 (Mark Warny). La botella del catalizador fue entonces enjuagada varias veces con t-butinol, transfiriéndose los lavados al reactor, seguido por el resto del t-butinol. El reactor fue entonces sellado y se desgasificó/purgó siete veces manualmente con nitrógeno (no se permitió que la presión cayera por debajo de la atmosférica para impedir pérdida del iniciador). La mezcla fue agitada y calentada a 90°C. La línea EO al reactor se drenó del nitrógeno para llenar la línea con EO. Una porción de EO (50g) se agregó y la mezcla fue calentada y agitada mientras se vigilaba la presión del reactor para detectar el momento de iniciación de la reacción. Una pequeña caída de presión fue observada iniciándose unos 20 minutos después de la adición. Un total de treinta minutos después de la adición inicial, se agregó adicionalmente 50g de EO y se vigiló cuidadosamente la presión del reactor. La presión cayó más rápidamente y el EO restante fue alimentado automáticamente. A medida que la reacción progresó un exotérmico vigoroso se desarrolló, alcanzando un diferencial de más de 30°C desde la pared a la reacción. El EO se alimentó rápido y la reacción fue digerida rápidamente. El material fue embotellado a ~50°C después de agitación durante la noche en el reactor y se obtuvo un color amarillo pálido. A medida que el material se enfrió se tornó opaco, pero permaneció líquido. El análisis NMR mostró claramente que el t-butinol inició la polimerización [cambio de =C de 89 ppm a 85 ppm]. El análisis GPC mostró 560 Mn, PDI de 1,63.

Fraccionamiento del t-butinol polioli:

Una muestra del polioli de la corrida 1 (el t-butinol se inició [199900896- 12] ~660) junto con las retenciones de las muestras previamente fraccionadas y ensayadas

00123

para catalizador residual fue suspendida con 1980 g de alcohol isopropilo y hexano (~2:1 en peso, recuperado de la operación de separación de la corrida 3) en un frasco de 6 l. La mezcla fue agitada y enfriada en un baño de hielo durante 1 hora. La mezcla fue luego filtrada en vacío por una almohadilla de media pulgada de auxiliar de filtro en un embudo de vidrio frito (basto). La corriente de líquido fue vertida sobre filtro de papel para facilitar la transferencia sin lavar el auxiliar de filtro. La solución clara fue concentrada por evaporación giratoria para proporcionar un líquido amarillo pálido. El peso del poliol de bajo Mn recuperado fue de 653 g.

Preparación del catalizador:

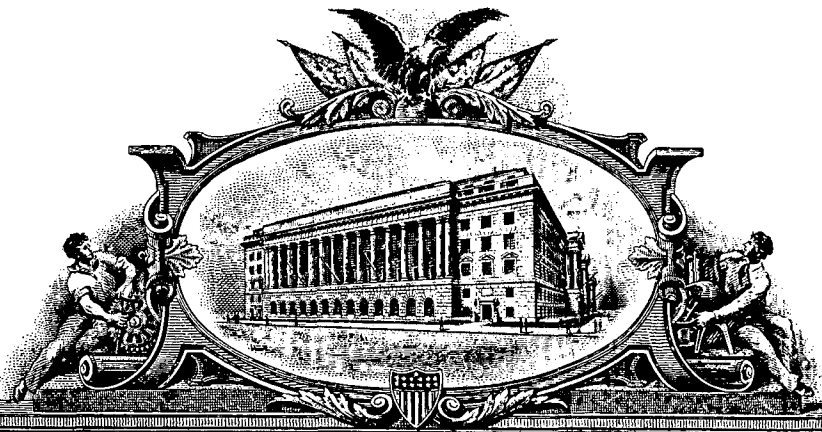
Hexacianocobaltato de potasio (8g) disuelto en 140 ml de agua desionizada (grado HPLC) [solución 1] fue agregado a un mezclador de una velocidad comercial (Waring Model 33BL79). Se energizó el mezclador y se agregó rápidamente cloruro de Cinc (25g) disuelto en 40 ml de agua [solución 2]. Se agregó una mezcla de 100 ml de agua y 100 ml de t-BuOH [solución 3] inmediatamente y la mezcla fue batida durante 10 minutos (la mezcla se calentó). La mezcla fue entonces enjuagada en un frasco de 1 litro con la solución A [2 g de CP-450 en 200 ml de agua] y se agitó durante cerca de 5 minutos, permitiendo que la mezcla se enfriara algo. Entonces la mezcla fue filtrada al vacío a través de papel Whatman # 1 (hubo alguna pérdida de producto a través del filtro). El ponqué húmedo se volvió a batir con la solución B [2 g de CP-450 en 140 ml de agua y 60 ml de t-BuOH] durante 5 minutos y luego se centrifugo a 3000 rpm en la centrifuga Mistral 3000E durante 20 minutos. El líquido sobrenadante fue decantado y la mezcla fue resuspendida en la solución C [1 g de CP-450 en 200 ml de t-BuOH] durante varios minutos y luego se centrifugo. El líquido sobrenadante fue decantado y el sólido fue secado durante la noche a 75°C bajo vacío (30 Pulg.). Los sólidos secos fueron molidos en un mortero y triturador y se transfirió a un plato de cristalización para secado adicional hasta un peso constante. Producción 8,17 g.

COLO 00286-801-126-9

JBP/ld-1425

PA 289118

124
x 00131



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 14, 2000

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/143,079

FILING DATE: July 09, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

P. R. Grant
P. R. GRANT

Certifying Officer

3553 U.S. PTO
125
00132

Approval for use through OMB 0651-00XX
Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c).

Docket Number	60072	Type a plus sign (+) inside this box	-
---------------	-------	---	---

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
Clement	Katherine	S.	115 Poinciana, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America
Walker	Louis	L.	246 Barbara Drive, Clute, Texas 77531 United States of America
Rauscher	Wanda	W.	709 Noreda, Angleton, Texas 77515 United States of America
Whitmarsh	Robert	H.	55 North Calla Lilly Ct., Lake Jackson, Texas 77566 United States of America

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

PROCESS FOR PREPARING POLYETHERS WITH REACTIVE SUBSTITUENTS

CORRESPONDENCE ADDRESS

Gene L. Tyler
THE DOW CHEMICAL COMPANY
Patent Department
2301 Brazosport Blvd. B-1211
Freeport, Texas 77541
U.S.A.

Telephone: 409-238-7239

Fax: 409-238-0878

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification Number of Pages 4 ☐ Small Entity Statement
☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify)

METHOD OF PAYMENT (check one)

☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge
filing fees and credit Deposit Account Number:

04-1512

PROVISIONAL
FILING FEE
AMOUNT

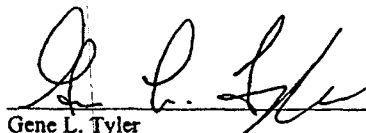
\$150.00

is invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government

☒ No

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,



Gene L. Tyler
Registration No.: 35,395
Phone No.: 409-238-7239

EXPRESS MAIL MAILING NO.: EL026307204US
DATE OF DEPOSIT: July 9, 1999

GLT/11

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

DISCLOSURE OF INVENTION TO PATENT DEPARTMENT
THE DOW CHEMICAL COMPANY

176
00233

Approval of Department Head _____

Project No.: _____

Please fill out carefully. The requested information is needed for proper preparation of a patent application.

You are requested to use only the space provided to describe your invention and to attach additional pages only if necessary.

However, please attach any report which might prove beneficial in describing or understanding your invention. Call your Patent Department if you have a question.

DO NOT WRITE IN THIS SPACE

Disclosure No. 600725

Assigned to: _____ Date _____

**DOW
CONFIDENTIAL**

TITLE OF INVENTION OR DISCOVERY: Process for Preparing Polyethers with reactive substituents

Persons submitting this Disclosure of Invention:

I. Name (Please type or print):

First Katherine Middle S. Last Clement

Home Address 115 Poinciana

City Lake Jackson County/Parish Brazoria

State Texas Zip Code 77566

Citizenship USA

Occupation/Profession Chemist

Division Texas Bldg. B-1215

Department Materials Research & Synthesis Lab Code 1260

Phone 409-297-2295 Master No. 144988

Signature _____

II. Name (Please type or print):

First Louis Middle L. Last Walker

Home Address 246 Barbara Drive

City Clute County/Parish Brazoria

State Texas Zip Code 77531

Citizenship USA

Occupation/Profession Technologist

Division Texas Bldg. B-1215

Department Materials Research & Synthesis Lab Code 1260

Phone 409-238-9815 Master No. 139939

Signature _____

III. Name (Please type or print):

First ☒ Wanda Middle W. Last Rauscher

Home Address 709 Noreda

City ☒ Angleton County/Parish Brazoria

State ☒ Texas Zip Code 77515

Citizenship USA

Occupation/Profession chemist

Division Texas Bldg. _____

Department Polyglycols TS&D Lab Code 1054

Phone 409-238-3873 Master No. 140999

Signature _____

IV. Name (Please type or print):

First Robert Middle H. Last Whitmarsh

Home Address 55 North Calla Lilly Ct.

City Lake Jackson County/Parish Brazoria

State Texas Zip Code 77566

Citizenship USA

Occupation/Profession chemist

Division Texas Bldg. B-4810

Department Polyglycols R&D Lab Code 1054

Phone 409-238-4613 Master No. 143727

Signature _____

Was this invention made or completed in the course of work under a contract with any governmental agency or other outside party?

YES

NO

If YES, please identify the party and the contract

Witness:

I have read and understood this Disclosure and attachments.

My initials and date are included on all pages attached to this disclosure.

Type or print name of Witness

Signature

Date

CV7/92

DESCRIPTION OF THE INVENTION

00134172

1

Give a summary/abstract of the Invention: The polyoxide polymerization process using KOH as the catalyst cannot be used with initiators which contain base sensitive functionality such as alkyne, halogen, ester, ketones, aldehydes, alkynes, lactones and acids. Normal acid catalysis allow for the use of base sensitive functionalities but acid catalyzed polyol processes are generally disadvantaged in that the products have broader polydispersities and cyclic by-products are produced. In this invention, double metal cyanide catalysts are used for polymerizing oxides onto initiators containing base sensitive groups such as halogen, ester, ketone, aldehyde, alkyne, lactone and acid. The resulting functionalized polyoxide can be used as is or converted to other products by functional group manipulation. For example, polymerization of ethylene oxide onto 2-chloroethanol will produce a chloro-terminated polyol. This polyol can be reacted with an amine to produce a polyol with amine functionality on one terminus and a hydroxy group on the other.

The invention relates to: (Check as many as seem applicable):

☒ A composition of matter (compounds, alloy, plastic, mixture, etc.)

☒ A process (production, fabrication, use, treatment, etc.)

☐ A machine or article (tool, apparatus, package or other "thing")

2

List any literature (including patents) of which you are aware relating to the invention.

1. Croxall, W. J.; Dawson, N.D. US 3,021,341 (1962) [Miles Laboratories] describes the ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol using ethylene oxide with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ as the catalyst. The mono-ethoxylated compound was isolated by distillation for conversion to methylenedioxane by cyclization.

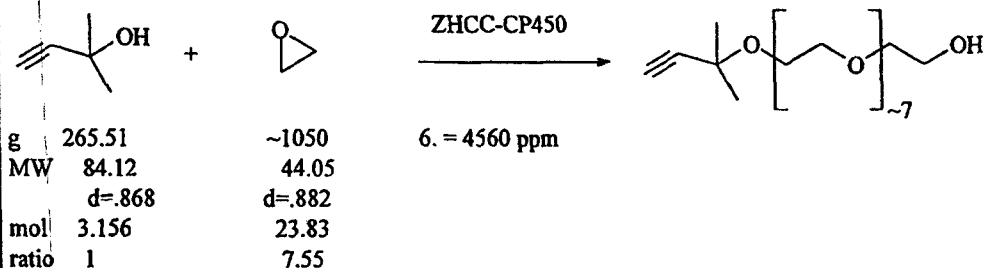
2. Petrow; Lagutschewa; ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; 21; 1951; 1247, 1248, 1251; engl. Ausg.S. 1361, 1362, 1364 Ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol with ethylene oxide using N,N-dimethylaniline at 150°C. [Under these conditions there was almost certainly some degradation of the alkynol occurring. Both mono- and diethoxylated products are prepared].

DESCRIPTION OF THE INVENTION

5

Set forth at least one working example demonstrating the invention in sufficient detail that others could repeat it and describe the preferred manner of practicing the invention. In your description, include--if applicable--performance data, chemical properties and analytical test results. If appropriate, use chemical formulas. Please include the range of proportions of the ingredients, temperature, time, pressure and other variables which you consider can be used in practicing the invention. In addition, state what equivalent materials might be useful in the invention. Use SI (metric) units in the description. If not otherwise apparent, state the invention's utility.

ZHCC-CP450, EO, and 2-Methyl-3-butyn-2-ol 4-20-99



2-methyl-3-butyn-2-ol : Air Products, dried over 3Å sieves
Catalyst used was Batch D prepared on p. 7

The catalyst was weighed into a 4 oz wide mouth bottle and dry 2-methyl-3-butyn-2-ol was weighed into a 500 mL narrow mouth bottle. The catalyst bottle was filled with a portion of the weighed amount of t-butynol and transferred into a reactor at B-8808 (Vicki Harrington). The catalyst bottle was then rinsed several times with t-butynol, transferring the washes into the reactor, followed by the remainder of the t-butynol. The reactor was then sealed and manually degassed/purged seven times with nitrogen (pressure not allowed to drop below atmospheric to prevent loss of initiator). The mixture was stirred and heated to 90°C. The EO line to the reactor was vented of nitrogen to fill the line with EO. A portion of EO (~50 g) was added and the mixture was heated and stirred while monitoring the pressure of the reactor to detect when the reaction had initiated. A small pressure drop was observed starting about 40 minutes after addition. A hour after the initial addition, an additional ~50 g of EO was added and the reactor pressure was watched. The pressure dropped more rapidly and the feed rate was put in automatic mode. This caused the feed rate to go above 10 g/min. As the reaction progressed a vigorous exotherm developed, reaching a differential of over 30°C from wall to reaction. This caused the system to become destabilized with wide swings in the jacket temperature causing wide swings in the reactor temperature from <80°C to more than 106°C for brief periods. The EO fed out rapidly and the reaction was digested quickly. The material was bottled out at ~20°C after stirring overnight in the reactor and was pale amber in color. The material was opaque, but remained liquid. Some settling was observed. NMR analysis clearly showed that the t-butynol had initiated the polymerization [shift of =C from 89 ppm to 85 ppm]. GPC analysis showed 380 Mn, PDI of 1.82.

Fractionation of Run 3 t-Butynol Polyol : 5-13-99

The polyol (Run 3 of t-butynol initiated [199900896-12]~1205 g) was slurried with 2410 g of isopropyl alcohol in a 6 L flask. The material was stirred and 1205 g of hexane was added. The mixture was stirred and chilled in an ice bath for several hours. The mixture was then vacuum filtered through a half inch pad of filter aid in a 3 L fritted glass funnel (coarse) The liquid stream was poured onto a paper filter to facilitate transfer without washing out the filter aid. The clear solution was concentrated by rotary evaporation to give a pale yellow liquid. The weight of the recovered low Mn polyol was 1078 g. The weight of the air dried wax was 109.09 g.

Catalyst preparation:

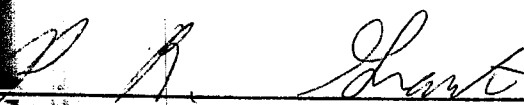
Potassium hexacyanocobaltate (8 g) dissolved in 140 mL of deionized water (HPLC grade) [Solution 1] was added to a commercial one speed blender (Waring model 33BL79). The blender was turned on and zinc chloride (25 g) dissolved in 40 mL of water [Solution 2] was added rapidly. A mixture of 100 mL of water and 100 mL of t-BuOH [Solution 3] was added immediately and the mixture was blended for 10 minutes (mixture became warm). The mixture was then rinsed into a 1 liter flask with Solution A [2 g CP-450 in 200 mL of water] and stirred for about 5 minutes, allowing the mixture to cool somewhat. The mixture was then vacuum filtered through 2 sheets of #1 Whatman paper (no product loss through filter), rinsing with about 20 mL of DI water. The wet cake was reblended with Solution B [2 g of CP-450 in 140 mL of water and 60 mL of t-BuOH] for 3 minutes in a centrifuge bottle and then centrifuged at 3000 rpm in the Mistral 3000E centrifuge for 25 minutes. The supernatant liquid was decanted and the mixture was reslurried in Solution C [1 g of CP-450 in 200 mL of t-BuOH] for several minutes and then centrifuged. The supernatant liquid was decanted and the solid was dried overnight at 75°C under vacuum (30 in.). The dried solids were ground in a mortar and pestle and transferred to a crystallizing dish for further drying to constant weight. Yield 12.00 g

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

00137

130

THIS IS TO CERTIFY that page (s) 4 is
**missing from the U.S. Patent and Trademark Office Scanned
Image or Microform Records.**


Certifying Officer

AUG 14 2000

Date

66-100
131
TRADUCCION: Se traduce la carátula y la descripción anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense N° 60/143,079, escrita en inglés, para el invento denominado: PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

14 de Agosto de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/143,079

FECHA DE PRESENTACION: 09 de Julio de 1999

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

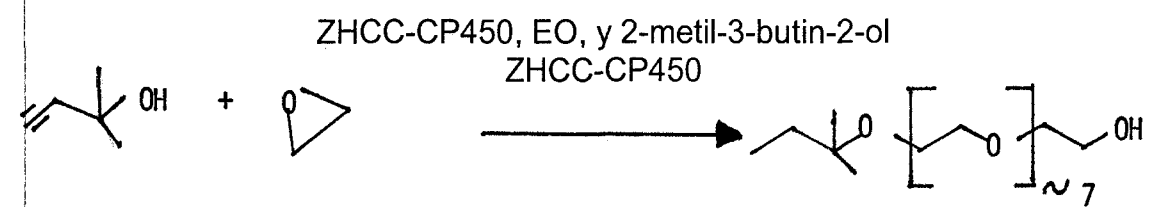
(RUBRICA)

P.R. GRANT
Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se establece por lo menos un ejemplo de trabajo que muestra la invención en suficiente detalle para que otros puedan repetirla y describe el modo preferido de la práctica de la invención. En la descripción debe incluir, si es aplicable, datos de comportamiento, propiedades químicas y resultados de análisis analíticos. Si es apropiado, use fórmulas químicas. Por favor incluya el rango de proporciones de los ingredientes, temperatura, tiempo, presión y otras variables que usted considere que pueden ser usadas al practicar la invención. Adicionalmente, establezca que materiales equivalentes pueden ser útiles en la invención. Use unidades SI (métricas) en la descripción. Si no es evidente, establezca la utilidad de la invención.



g	265,51	~1050	6. = 4560 ppm
MW	84,12	44,05	
d =	0,868	0,882	
mol	3,156	23,83	
proporción 1		7,55	

2-metil-3-butin-2-ol : Air Products, secado sobre tamices de 3Å
El catalizador usado fue la tanda D preparada en p. 7

El catalizador fue pesado en una botella de boca ancha de 4 oz. y el 2-metil-3-butin-2-ol seco fue pesado en una botella de boca angosta de 500 ml. La botella del catalizador se llenó con una porción de la cantidad pesada de t-butinol, y se transfirió al reactor en B-4808 (Vicki Harrington). La botella del catalizador fue entonces enjuagada varias veces con t-butinol, transfiriéndose los lavados al reactor, seguido por el resto del t-butinol. El reactor fue entonces sellado y se desgasificó/purgó siete veces manualmente con nitrógeno (no se permitió que la presión cayera por debajo de la atmosférica para impedir pérdida del iniciador). La mezcla fue agitada y calentada a 90°C. La línea EO al reactor se drenó del nitrógeno para llenar la línea con EO. Una porción de EO (~50g) se agregó y la mezcla fue calentada y agitada mientras se vigilaba la presión del reactor para detectar el momento de iniciación de la reacción. Una pequeña caída de presión fue observada iniciándose unos 40 minutos después de la adición. Una hora después de la adición inicial, se agregó adicionalmente ~50g de EO y se vigiló la presión del reactor. La presión cayó más rápidamente y la velocidad de alimentación se colocó en modo automático. Esto causó que la velocidad de alimentación pasara por encima de 10g/min. A medida que la reacción progresó un exotérmico vigoroso se desarrolló, alcanzando un diferencial de más de 30°C desde la pared a la reacción. Esto hizo que el sistema se desestabilizara con cambios amplios en la temperatura de la camisa causando vaivenes amplios en la temperatura del reactor desde <80°C a más de 106°C durante periodos breves. El EO se alimentó rápido y la reacción fue digerida rápidamente. El material fue embotellado a ~20°C después de agitación durante la noche en el reactor y se obtuvo un color ambar pálido. El material era opaco, pero permaneció líquido. Algunos asentamientos fueron observados. El análisis NMR mostró claramente que

el t-butinol inició la polimerización [cambio de =C de 89 ppm a 85 ppm]. El análisis GPC mostró 380 Mn, PDI de 1,82.

Fraccionamiento de la corrida 3 de t-butinol poliol: 5-13-99

El poliol (corrida 3 de t-butinol se inició [199900896- 12] ~1205g) fue suspendido con 2410g de alcohol isopropilo en un frasco de 6 l. El material fue agitado y se agregaron 1205 g de hexano. La mezcla fue agitada y enfriada en un baño de hielo durante varias horas. La mezcla fue luego filtrada en vacío por una almohadilla de media pulgada de auxiliar de filtro en un embudo de vidrio frito (basto). La corriente de líquido fue vertida sobre filtro de papel para facilitar la transferencia sin lavar el auxiliar de filtro. La solución clara fue concentrada por evaporación giratoria para proporcionar un líquido amarillo pálido. El peso del poliol de bajo Mn recuperado fue de 1078 g. El peso de la cera sécada al aire fue de 109,09 g.

Preparación del catalizador:

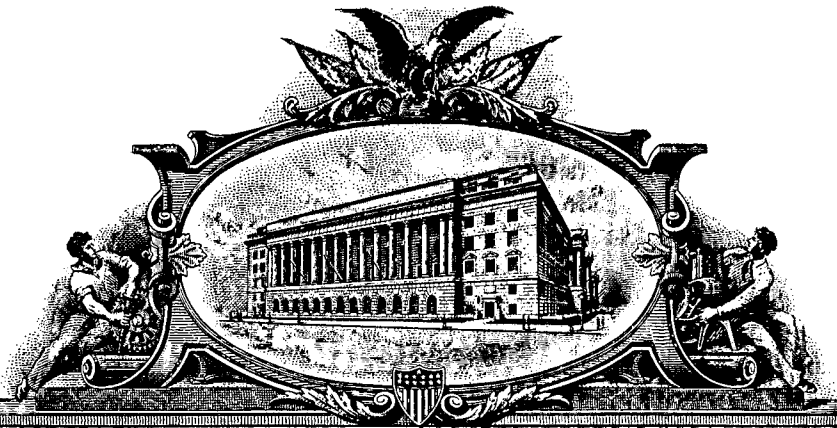
Hexacianocobaltato de potasio (8g) disuelto en 140 ml de agua desionizada (grado HPLC) [solución 1] fue agregado a un mezclador de una velocidad comercial (Waring Model 33BL79). Se energizó el mezclador y se agregó rápidamente cloruro de Cinc (25g) disuelto en 40 ml de agua [solución 2]. Se agregó una mezcla de 100 ml de agua y 100 ml de t-BuOH [solución 3] inmediatamente y la mezcla fue batida durante 10 minutos (la mezcla se calentó). La mezcla fue entonces enjuagada en un frasco de 1 litro con la solución A [2 g de CP-450 en 200 ml de agua] y se agitó durante cerca de 5 minutos, permitiendo que la mezcla se enfriara algo. Entonces la mezcla fue filtrada al vacío a través de 2 hojas de papel Whatman # 1 (no hubo pérdida de producto a través del filtro), enjuagando con cerca de 20 ml de agua DI. El ponqué húmedo se volvió a batir con la solución B [2 g de CP-450 en 140 ml de agua y 60 ml de t-BuOH] durante 3 minutos en una botella centrífuga y luego se centrifugó a 3000 rpm en la centrífuga Mistral 3000E durante 25 minutos. El líquido sobrenadante fue decantado y la mezcla fue resuspendida en la solución C [1 g de CP-450 en 200 ml de t-BuOH] durante varios minutos y luego se centrifugó. El líquido sobrenadante fue decantado y el sólido fue secado durante la noche a 75°C bajo vacío (30 Pulg.). Los sólidos secos fueron molidos en un mortero y triturador y se transfirió a un plato de cristalización para secado adicional hasta un peso constante. Producción 12,00 g.

COLO 00286-801-126-9

JBP/ld-1423

00142
134

PA 289145



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 11, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/143,081

FILING DATE: July 09, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

P. SWAIN

Certifying Officer

07/09/99
10553 U.S. PTO

RIPROV 135
PTO XXXX
00143

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c).

Docket Number		60073	Type a plus sign (+) inside this box	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)				
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)	
Clement	Katherine	S.	115 Poinciana, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America	
Walker	Louis	L.	246 Barbara Drive, Clute, Texas 77531 United States of America	
Wehmeyer	Richard	M.	205 Zinnia, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America	
Whitmarsh	Robert	H.	55 North Calla Lilly Ct, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America	
☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto				
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)				
PROCESS FOR PREPARING POLYETHYLENE GLYCOLS FROM PRIMARY, SECONDARY, AND TERTIARY ALCOHOL INITIATORS USING A DOUBLE METAL CYANIDE CATALYST				
CORRESPONDENCE ADDRESS				
Gene L. Tyler THE DOW CHEMICAL COMPANY Patent Department 2301 Brazosport Blvd. B-1211 Freeport, Texas 77541 U.S.A.		Telephone: 409-238-7239 Fax: 409-238-0878		
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)				
☒ Specification		Number of Pages 4		☐ Small Entity Statement
☐ Drawing(s)		Number of Sheets _____		☐ Other (specify)
METHOD OF PAYMENT (check one)				
☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees		PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT		\$150.00
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number: 04-1512				
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government				
☒ No				
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:				

Respectfully submitted,



Gene L. Tyler
Registration No.: 35,395
Phone No.: 409-238-7239

EXPRESS MAIL MAILING NO.: EL026307204US
DATE OF DEPOSIT: July 9, 1999

GLT/II

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

0014-136

**DISCLOSURE OF INVENTION TO PATENT DEPARTMENT
THE DOW CHEMICAL COMPANY**

Approval of Department Head

Project No.:

Please fill out carefully. The requested information is needed for proper preparation of a patent application.

You are requested to use only the space provided to describe your invention and to attach additional pages only if necessary.

However, please attach any report which might prove beneficial in describing or understanding your invention. Call your Patent Department if you have a question.

DO NOT WRITE IN THIS SPACE	
Disclosure No.	60093
Assigned to	S
Date	

**DOW
CONFIDENTIAL**

TITLE OF INVENTION OR DISCOVERY: Process for Preparing Polyethylene glycols from Primary, Secondary and Tertiary Alcohol Initiators Using a Double Metal Cyanide Catalyst

Persons submitting this Disclosure of Invention:

I. Name (Please type or print):

First Katherine Middle S. Last Clement
Home Address 115 Poinciana
City Lake Jackson County/Parish Brazoria
State Texas Zip Code 77566
Citizenship USA
Occupation/Profession Chemist
Division Texas Bldg. B-1215
Materials Research & Lab
Department Synthesis Code 1260
Phone 409-297-2295 Master No. 144988

Signature

II. Name (Please type or print):

First Richard Middle M. Last Wehmeyer
Home Address 205 Zinnia
City Lake Jackson County/Parish Brazoria
State Texas Zip Code 77566
Citizenship USA
Occupation/Profession chemist
Division Texas Bldg. B-1215
Materials Research & Lab
Department Synthesis Code 1260
Phone 409-238-9895 Master No. 093721

Signature

III. Name (Please type or print):

First Louis Middle L. Last Walker
Home Address 246 Barbara Drive
City Clute County/Parish Brazoria
State Texas Zip Code 77531
Citizenship USA
Occupation/Profession Technologist
Division Texas Bldg. B-1215
Materials Research & Lab
Department Synthesis Code 1260
Phone 409-238-9815 Master No. 139939

Signature

IV. Name (Please type or print):

First Robert Middle H. Last Whitmarsh
Home Address 55 North Calla Lilly Ct.
City Lake Jackson County/Parish Brazoria
State Texas Zip Code 77566
Citizenship USA
Occupation/Profession chemist
Division Texas Bldg. B-4810
Polyglycols R&D Lab
Department Polyglycols R&D Code 1054
Phone 409-238-4613 Master No. 143727

Signature

Was this invention made or completed in the course of work under a contract with any governmental agency or other outside party?

____ YES

____ NO

If YES, please identify the party and the contract

Witness:

I have read and understood this Disclosure and attachments.

My initials and date are included on all pages attached to this disclosure.

Type or print name of Witness

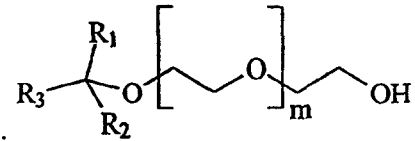
Signature

Date

DESCRIPTION OF THE INVENTION

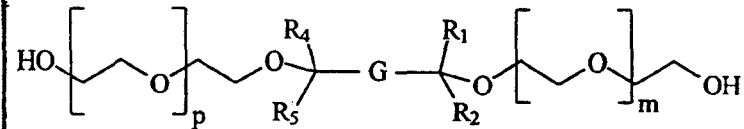
1

Give a summary/abstract of the Invention: Double metal cyanide catalysts have been used in the past to prepare polypropylene oxides from primary, secondary and tertiary alcohol initiators. However, the conventional wisdom from the teachings and the literature was that DMC catalysts could not be used to cap polypropylene glycols with ethylene oxide. It was an accepted fact that DMC complex catalysts would not polymerize ethylene oxide onto secondary or tertiary alcohols without forming large amounts of homopolymer (polyethyleneoxide diol). For example, in US patent 4,877,906 (Harper, S.D. to Arco Chemical Technology, Inc.) *Purification of Polyols prepared using Double Metal Cyanide Complex Catalysts* (1989) line 48 column 3 states "Direct ethylene oxide end-capping of propylene oxide polyols using double metal cyanide complex catalysis is not feasible due to the high reactivity of ethylene oxide and the consequent tendency to form highly ethoxylated by-products which are inhomogeneous with the remainder of the polyol." Also, due to the same fear of producing homopolymer, there do not appear to be any instances of using DMC catalysts to form ethoxylates of primary alcohols as well. Surprisingly, we have found that double metal cyanide catalysts will very efficiently polymerize ethylene oxide onto primary, secondary and tertiary alcohol initiators without forming large amounts of polyethylene diols.



The products correspond to the formula:

R₁, R₂, R₃ = H, or alkyl, optionally substituted with groups such as alkyne, alkene, m>1
Other base sensitive groups such as ester, acid, halogen, etc. can be substituted onto the initiator. Other possible products correspond to the formula:



where R₁, R₂, R₄, R₅ = H, or alkyl; G = alkyl, alkenyl, aryl, alkynyl, optionally substituted with groups such as ester, halo, etc.; m, p >1

The reactions are carried out by adding the catalyst to the initiator in a stirred pressure vessel, adding up to 10% of the theoretical amount of ethylene oxide and heating the mixture at temperatures of 90-100°C until a decrease in pressure is observed, indicating that the reaction has initiated. The remaining ethylene oxide is then fed in at such a rate that the temperature is controlled at 90 to 100°C. Catalyst is used at levels from 30 ppm to 10,000 ppm.

The invention relates to: (Check as many as seem applicable):

- ☒ A composition of matter (compounds, alloy, plastic, mixture, etc.)
- ☒ A process (production, fabrication, use, treatment, etc.)
- ☐ A machine or article (tool, apparatus, package or other "thing")

2

List any literature (including patents) of which you are aware relating to the invention.

1. Jorgenson, M.W.; Budnik, R.; Miller, G.A. to Osi Specialties, Inc. US 5,856,369 Polyethers and Polysiloxane Copolymers Manufactured with Double Metal Cyanide Catalysts. Polyols are made by polymerizing a blend of PO and EO onto allyl alcohol or a tripropoxylate of allyl alcohol using DMC catalysts, specifically Zinc Hexacyanocobaltate catalyst. The examples specify that the catalyst (a glyme complex) must be activated with PO prior to the start of the PO and EO cofeed.
2. CRI 888124 Laycock, D.E.; Gobbi, G.C.; Sheehan, R.J. Zinc Hexacyanocobaltate Catalysis: Ethylene Oxide Capping of Homo-propylene Oxide Polyether Polyols. CP 700 and CP3000 were both reacted with EO at 125°C in the presence of Zinc Hexacyanocobaltate. (DEL 891 and 893) Conclusion made that EO would not react without forming polyethyleneoxide.
3. Petrow; Lagutschewa; ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; 21; 1951; 1247, 1248, 1251; engl. Ausg.S. 1361, 1362, 1364 Ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol with ethylene oxide using N,N-dimethylaniline at 150°C. [Under these conditions there was almost certainly some degradation of the alkynol occurring. Both mono- and diethoxylated products are prepared].
4. Herold, R.J.; Bingham, R.E., Brevet D'Invention No. 81 18520 General Tire and Rubber, Co., (1981) on preferred method for removal of ZHCC catalyst residues from homo-PO polyol, also recommends this procedure as a means of capping the homo-PO polyol with EO, implying that ZHCC causes EO to homopolymerize.
5. Harper, S.D. to Arco Chemical Technology, Inc., US 4,877,906 Purification of Polyols prepared using Double Metal Cyanide Complex Catalysts (1989) line 48 column 3 "Direct ethylene oxide end-capping of propylene oxide polyols using double metal cyanide complex catalysis is not feasible due to the high reactivity of ethylene oxide and the consequent tendency to form highly ethoxylated by-products which are inhomogeneous with the remainder of the polyol."
6. Numerous other Arco and General Tire patents also teach that EO cannot be polymerized onto the secondary hydroxyl groups of PO polyols with double metal cyanide complex catalysis due to the formation of large amounts of polyethylene oxide.
7. CRI 1339 Bergeron, S.; Badhwar, A.; Facca, M.; Laycock, D.E.; Rudolf, P. Review and Evaluation of Competitive Technology for Synthesis and Use of DMC Catalysts and Recent Modifications by Dow. (Aug. 1998) and references contained within.

3

State the nature and extent of your literature search. Scifinder search of "alkyne functionalized polyols or acetylene containing polyethylene glycols or polypropylene glycols" and "double metal cyanide" Beilstein search of ethoxylate structure of 2-methyl-3-butyn-2-ol. Derwent search of polyethylene glycol of 2-methyl-3-buten-2-ol.

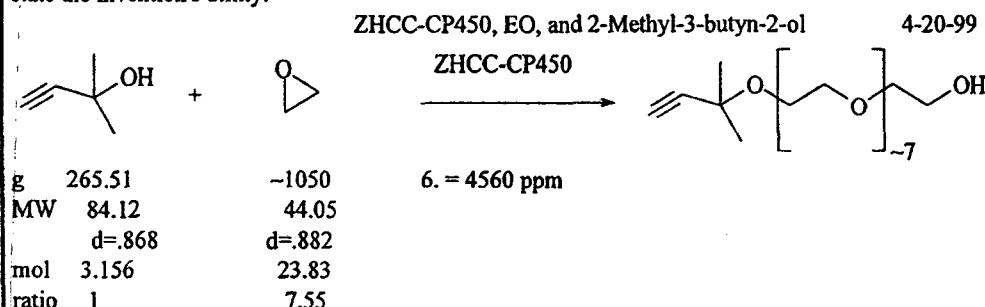
4

How does this invention differ from, and list its advantages over, the literature known to you as well as the alternatives, if any, currently being employed. : Use of DMC catalysts to react EO onto secondary and tertiary alcohol groups has not been reported in the literature. We have also not found reference to DMC having been used as the catalyst to ethoxylate primary alcohol initiators. The polyethers prepared from tertiary alcohols using DMC have narrower polydispersities than the polyethers prepared from tertiary alcohol initiators using KOH as the catalyst. For example, even a low molecular weight polyethylene glycol (500 MW) product prepared from 2-methyl-3-buten-2-ol was a solid at room temperature. Acid catalysis of oxide polymerizations onto tertiary alcohols also produce products having broad polydispersities. In addition, under acid catalysis cyclic by-products are also a problem. Also, under acid catalysis, tertiary alcohols can form stable carbonium ions which can produce an additional type of byproduct by reacting with the hydroxy end-groups of the polyol, thus "capping" the chain. In the present invention using double metal cyanide catalysts, the polyethers produced using tertiary alcohol initiators exhibit narrow polydispersity. No "capped" products are produced. Only a trace quantity of any other by-products are seen. The molecular weight distribution is bimodal, with the major portion exhibiting the desired molecular weight target with a polydispersity typically of less than 1.6. A small amount of high molecular weight by-product is produced, also having a narrow polydispersity. Because of the narrow polydispersity, and the low level of high molecular weight fraction, the low molecular weight products remain liquid at room temperature. In the case of polyethylene glycols with DP of < 12, the minor high molecular weight component crystallizes from the mixture and can be separated using a solvent fractionation. Examples of alcohols useful as initiators include 2-methyl-3-butyn-2-ol; 2-methyl-3-buten-2-ol; t-butanol; 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, and the like. The catalyst also allows the presence of functional groups sensitive to base, such as halo, alkyne, ester, etc.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

5

Set forth at least one working example demonstrating the invention in sufficient detail that others could repeat it and describe the preferred manner of practicing the invention. In your description, include—if applicable—performance data, chemical properties and analytical test results. If appropriate, use chemical formulas. Please include the range of proportions of the ingredients, temperature, time, pressure and other variables which you consider can be used in practicing the invention. In addition, state what equivalent materials might be useful in the invention. Use SI (metric) units in the description. If not otherwise apparent, state the invention's utility.



2-methyl-3-butyn-2-ol : Air Products, dried over 3Å sieves
Catalyst used was Batch D prepared on-p. 7

The catalyst was weighed into a 4 oz wide mouth bottle and dry 2-methyl-3-butyn-2-ol was weighed into a 500 mL narrow mouth bottle. The catalyst bottle was filled with a portion of the weighed amount of t-butynol and transferred into a reactor at B-4808 (Vicki Harrington). The catalyst bottle was then rinsed several times with t-butynol, transferring the washes into the reactor, followed by the remainder of the t-butynol. The reactor was then sealed and manually degassed/purged seven times with nitrogen (pressure not allowed to drop below atmospheric to prevent loss of initiator). The mixture was stirred and heated to 90°C. The EO line to the reactor was vented of nitrogen to fill the line with EO. A portion of EO (~50 g) was added and the mixture was heated and stirred while monitoring the pressure of the reactor to detect when the reaction had initiated. A small pressure drop was observed starting about 40 minutes after addition. A hour after the initial addition, an additional ~50 g of EO was added and the reactor pressure was watched. The pressure dropped more rapidly and the feed rate was put in automatic mode. This caused the feed rate to go above 10 g/min. As the reaction progressed a vigorous exotherm developed, reaching a differential of over 30°C from wall to reaction. This caused the system to become destabilized with wide swings in the jacket temperature causing wide swings in the reacotr temperature from <80°C to more than 106°C for brief periods. The EO fed out rapidly and the reaction was digested quickly. The material was bottled out at ~20°C after stirring overnight in the reactor and was pale amber in color. The material was opaque, but remained liquid. Some settling was observed. NMR analysis clearly showed that the t-butynol had initiated the polymerization [shift of =C from 89 ppm to 85 ppm]. GPC analysis showed 380 Mn, PDI of 1.82.

Fractionation of Run 3 t-Butynol Polyol : 5-13-99

The polyol (Run 3 of t-butynol initiated [199900896-12]~1205 g) was slurried with 2410 g of isopropyl alcohol in a 6 L flask. The material was stirred and 1205 g of hexane was added. The mixture was stirred and chilled in an ice bath for several hours. The mixture was then vacuum filtered through a half inch pad of filter aid in a 3 L fritted glass funnel (coarse) The liquid stream was poured onto a paper filter to facilitate transfer without washing out the filter aid. The clear solution was concentrated by rotary evaporation to give a pale yellow liquid. The weight of the recovered low Mn polyol was 1078 g. The weight of the air dried wax was 109.09 g.

Catalyst preparation:

Potassium hexacyanocobaltate (8 g) dissolved in 140 mL of deionized water (HPLC grade) [Solution 1] was added to a commercial one speed blender (Waring model 33BL79). The blender was turned on and zinc chloride (25 g) dissolved in 40 mL of water [Solution 2] was added rapidly. A mixture of 100 mL of water and 100 mL of t-BuOH [Solution 3] was added immediately and th mixture was blended for 10 minutes (mixture became warm). The mixture was then rinsed into a 1 liter flask with Solution A [2 g CP-450 in 200 mL of water] and stirred for about 5 minutes, allowing the mixture to cool somewhat. The mixture was then vacuu filtered through 2 sheets of #1 Whatman paper (no product loss through filter), rinsing with about 20 mL of DI water. The wet cak was reblended with Solution B [2 g of CP-450 in 140 mL of water and 60 mL of t-BuOH] for 3 minutes in a centrifuge bottle and then centrifuged at 3000 rpm in the Mistral 3000E centrifuge for 25 minutes. The supernatant liquid was decanted and the mixture was reslurried in Solution C [1 g of CP-450 in 200 mL of t-BuOH] for several minutes and then centrifuged. The supernatant liqui was decanted and the solid was dried overnight at 75°C under vacuum (30 in.). The dried solids were ground in a mortar and pestl and transferred to a crystallizing dish for further drying to constant weight. Yield 12.00 g

00143
140

TRADUCCION: Se traduce la carátula y la descripción anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense N° 60/143,081, escrita en inglés, para el invento denominado: PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

14 de Agosto de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/143,081

FECHA DE PRESENTACION: 09 de Julio de 1999

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

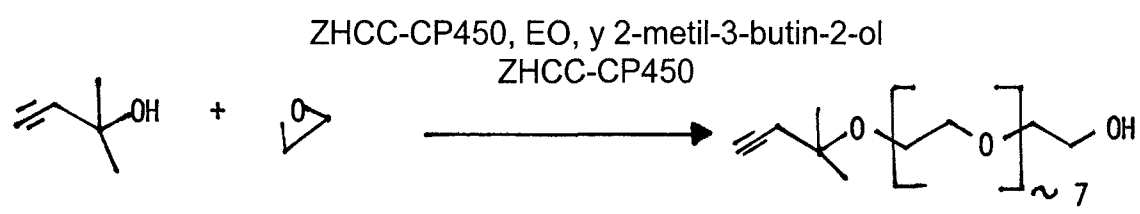
(RUBRICA)

P. SWAIN
Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se establece por lo menos un ejemplo de trabajo que muestra la invención en suficiente detalle para que otros puedan repetirla y describe el modo preferido de la práctica de la invención. En la descripción debe incluir, si es aplicable, datos de comportamiento, propiedades químicas y resultados de análisis analíticos. Si es apropiado, use fórmulas químicas. Por favor incluya el rango de proporciones de los ingredientes, temperatura, tiempo, presión y otras variables que usted considere que pueden ser usadas al practicar la invención. Adicionalmente, establezca que materiales equivalentes pueden ser útiles en la invención. Use unidades SI (métricas) en la descripción. Si no es evidente, establezca la utilidad de la invención.



g	265,51	~1050	6. = 4560 ppm
MW	84,12	44,05	
d =	0,868	0,882	
mol	3,156	23,83	
proporción 1		7,55	

2-metil-3-butin-2-ol : Air Products, secado sobre tamices de 3Å
El catalizador usado fue la tanda D preparada en p. 7

El catalizador fue pesado en una botella de boca ancha de 4 oz. y el 2-metil-3-butin-2-ol seco fue pesado en una botella de boca angosta de 500 ml. La botella del catalizador se llenó con una porción de la cantidad pesada de t-butinol, y se transfirió al reactor en B-4808 (Vicki Harrington). La botella del catalizador fue entonces enjuagada varias veces con t-butinol, transfiriéndose los lavados al reactor, seguido por el resto del t-butinol. El reactor fue entonces sellado y se desgasificó/purgó siete veces manualmente con nitrógeno (no se permitió que la presión cayera por debajo de la atmosférica para impedir pérdida del iniciador). La mezcla fue agitada y calentada a 90°C. La línea EO al reactor se drenó del nitrógeno para llenar la línea con EO. Una porción de EO (~50g) se agregó y la mezcla fue calentada y agitada mientras se vigilaba la presión del reactor para detectar el momento de iniciación de la reacción. Una pequeña caída de presión fue observada iniciándose unos 40 minutos después de la adición. Una hora después de la adición inicial, se agregó adicionalmente ~50g de EO y se vigiló la presión del reactor. La presión cayó más rápidamente y la velocidad de alimentación se colocó en modo automático. Esto causó que la velocidad de alimentación pasara por encima de 10g/min. A medida que la reacción progresó un exotérmico vigoroso se desarrolló, alcanzando un diferencial de más de 30°C desde la pared a la reacción. Esto hizo que el sistema se desestabilizara con cambios amplios en la temperatura de la camisa causando vaivenes amplios en la temperatura del reactor desde <80°C a más de 106°C durante periodos breves. El EO se alimentó rápido y la reacción fue digerida rápidamente. El material fue embotellado a ~20°C después de agitación durante la noche en el reactor y se obtuvo un color ámbar pálido. El material era opaco, pero permaneció líquido. Algunos asentamientos fueron observados. El análisis NMR mostró claramente que el t-butinol inició la polimerización [cambio de =C de 89 ppm a 85 ppm]. El análisis GPC mostró 380 Mn, PDI de 1,82. Fraccionamiento de la corrida 3 de t-butinol poliol: 5-13-99

00150 142

El poliol (corrida 3 de t-butinol se inició [199900896- 12] ~1205g) fue suspendido con 2410g de alcohol isopropilo en un frasco de 6 l. El material fue agitado y se agregaron 1205 g de hexano. La mezcla fue agitada y enfriada en un baño de hielo durante varias horas. La mezcla fue luego filtrada en vacío por una almohadilla de media pulgada de auxiliar de filtro en un embudo de vidrio frito (basto). La corriente de líquido fue vertida sobre filtro de papel para facilitar la transferencia sin lavar el auxiliar de filtro. La solución clara fue concentrada por evaporación giratoria para proporcionar un líquido amarillo pálido. El peso del poliol de bajo Mn recuperado fue de 1078 g. El peso de la cera secada al aire fue de 109,09 g.

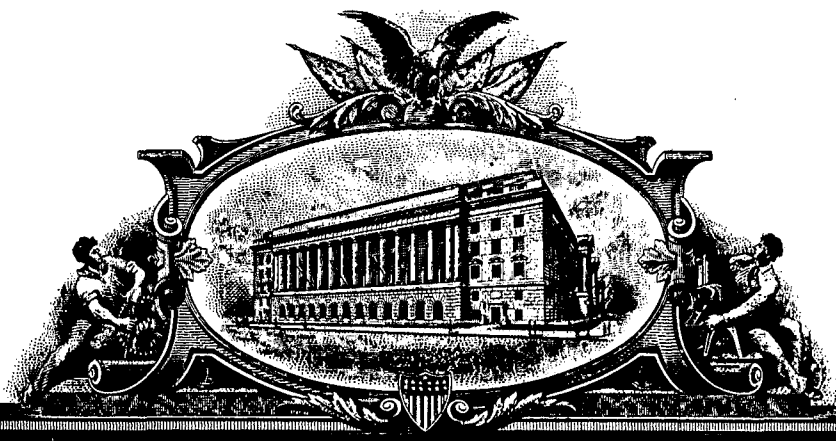
Preparación del catalizador:

Hexacianocobaltato de potasio (8g) disuelto en 140 ml de agua desionizada (grado HPLC) [solución 1] fue agregado a un mezclador de una velocidad comercial (Waring Model 33BL79). Se energizó el mezclador y se agregó rápidamente cloruro de Cinc (25g) disuelto en 40 ml de agua [solución 2]. Se agregó una mezcla de 100 ml de agua y 100 ml de t-BuOH [solución 3] inmediatamente y la mezcla fue batida durante 10 minutos (la mezcla se calentó). La mezcla fue entonces enjuagada en un frasco de 1 litro con la solución A [2 g de CP-450 en 200 ml de agua] y se agitó durante cerca de 5 minutos, permitiendo que la mezcla se enfriara algo. Entonces la mezcla fue filtrada al vacío a través de 2 hojas de papel Whatman # 1 (no hubo pérdida de producto a través del filtro), enjuagando con cerca de 20 ml de agua DI. El ponqué húmedo se volvió a batir con la solución B [2 g de CP-450 en 140 ml de agua y 60 ml de t-BuOH] durante 3 minutos en una botella centrífuga y luego se centrifugo a 3000 rpm en la centrífuga Mistral 3000E durante 25 minutos. El líquido sobrenadante fue decantado y la mezcla fue resuspendida en la solución C [1 g de CP-450 en 200 ml de t-BuOH] durante varios minutos y luego se centrifugo. El líquido sobrenadante fue decantado y el sólido fue secado durante la noche a 75°C bajo vacío (30 Pulg.). Los sólidos secos fueron molidos en un mortero y triturador y se transfirió a un plato de cristalización para secado adicional hasta un peso constante. Producción 12,00 g.

COLO 00286-801-126-9
JBP/ld-1428

00151 143

PA 289135



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 14, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/143,082

FILING DATE: July 09, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

H. L. Jackson
H. L. JACKSON

Certifying Officer

Approval for use through OMB 0651-00XX
Patent and Trademark Office, U S DEPARTMENT OF COMMERCE

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

00152

THIS IS A REQUEST FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION UNDER 35 CFR 1.53 (c).

		Docket Number	60070	Type a plus sign (+) inside this box	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)					
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)		
Clement	Katherine	S.	115 Poinciana, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America		
Walker	Louis	L.	246 Barbara Drive, Clute, Texas 77531 United States of America		
Wehmeyer	Richard	M.	205 Zinnia, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America		
Whitmarsh	Robert	H.	55 North Calla Lilly Ct, Lake Jackson, Texas 77566 United States of America		
☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto					
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)					
PROCESS FOR PREPARING NARROW POLYDISPERSITY POLYOXIDES FROM TERTIARY INITIATORS					
CORRESPONDENCE ADDRESS					
Gene L. Tyler THE DOW CHEMICAL COMPANY Patent Department 2301 Brazosport Blvd. B-1211 Freeport, Texas 77541 U.S.A.			Telephone: 409-238-7239 Fax: 409-238-0878		
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
☒ Specification		Number of Pages <u>4</u>		☐ Small Entity Statement	
☐ Drawing(s)		Number of Sheets <u> </u>		☐ Other (specify)	
METHOD OF PAYMENT (check one)					
☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees			PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT		\$150.00
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number: 04-1512					
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government					
☒ No					
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:					

Respectfully submitted,

Gene L. Tyler
Registration No.: 35,395
Phone No.: 409-238-7239

GLT/11

EXPRESS MAIL MAILING NO.: EL026307204US
DATE OF DEPOSIT: July 9, 1999

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

**DISCLOSURE OF INVENTION TO PATENT DEPARTMENT
THE DOW CHEMICAL COMPANY**

Approval of Department Head _____

Please fill out carefully. The requested information is needed for proper preparation of a patent application.

Object No.: _____

You are requested to use only the space provided to describe your invention and to attach additional pages only if necessary.

However, please attach any report which might prove beneficial in describing or understanding your invention. Call your Patent Department if you have a question.

DO NOT WRITE IN THIS SPACE	
Disclosure No. <u>60070</u>	Date _____
Assigned to: _____	_____

**DOW
CONFIDENTIAL**

TITLE OF INVENTION OR DISCOVERY: Process for Preparing Narrow Polydispersity Polyoxides from tertiary initiators

Persons submitting this Disclosure of Invention:

I. Name (Please type or print):
 First Katherine Middle S. Last Clement
 Home Address 115 Poinciana
 City Lake Jackson County/Parish Brazoria
 State Texas Zip Code 77566
 Citizenship USA
 Occupation/Profession Chemist
 Division Texas Bldg. B-1215
 Department Materials Research & Synthesis Lab 1260
 Phone 409-297-2295 Master No. 144988

Signature _____
II. Name (Please type or print):
 First Richard Middle M. Last Wehmeyer
 Home Address 205 Zinnia
 City Lake Jackson County/Parish Brazoria
 State Texas Zip Code 77566
 Citizenship USA
 Occupation/Profession chemist
 Division Texas Bldg. B-1215
 Department Materials Research & Synthesis Lab 1260
 Phone 409-238-9895 Master No. 093721

III. Name (Please type or print):
 First Louis Middle L. Last Walker
 Home Address 246 Barbara Drive
 City Clute County/Parish Brazoria
 State Texas Zip Code 77531
 Citizenship USA
 Occupation/Profession Technologist
 Division Texas Bldg. B-1215
 Department Materials Research & Synthesis Lab 1260
 Phone 409-238-9815 Master No. 139939

Signature _____
IV. Name (Please type or print):
 First Robert Middle H. Last Whitmarsh
 Home Address 55 North Calla Lilly Ct.
 City Lake Jackson County/Parish Brazoria
 State Texas Zip Code 77566
 Citizenship USA
 Occupation/Profession chemist
 Division Texas Bldg. B-4810
 Department Polyglycols R&D Lab 1054
 Phone 409-238-4613 Master No. 143727

Was this invention made or completed in the course of work under a contract with any governmental agency or other outside party? YES x NO

If YES, please identify the party and the contract _____

Witness:

I have read and understood this Disclosure and attachments.

My initials and date are included on all pages attached to this disclosure.

Type or print name of Witness _____

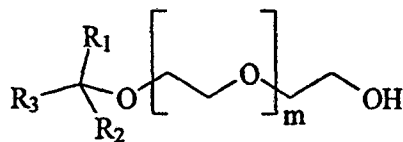
Signature _____

Date _____

DESCRIPTION OF THE INVENTION

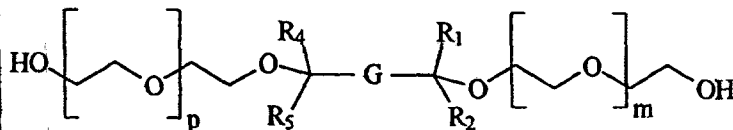
1

Give a summary/abstract of the Invention: Polyoxides prepared from tertiary alcohol initiators using KOH or NaOH as the catalyst typically exhibit broad polydispersities. For example, using standard base catalysis even a low target molecular weight polyethylene glycol (500 MW) product prepared from 2-methyl-3-buten-2-ol is a solid at room temperature. Product produced from primary alcohols with a target molecular weight of 500 using standard base catalysis are liquids at room temperature. In the present invention using double metal cyanide catalysts, the polyoxides produced using tertiary alcohol initiators exhibit narrow polydispersity. The molecular weight distribution is bimodal, with the major portion exhibiting the desired molecular weight target with a polydispersity of less than 1.5. A small amount of high molecular weight by-product is produced, also having a narrow polydispersity. Because of the narrow polydispersity, the low molecular weight products remain liquid at room temperature. In the case of polyethylene glycols, the minor high molecular weight component crystallizes from the mixture and can be separated using a solvent fractionation. Examples of alcohols useful as initiators include 2-methyl-3-buten-2-ol; 2-methyl-3-buten-2-ol; t-butanol; 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, and the like.



The products correspond to the formula:

$R_1, R_2, R_3 = H$, or alkyl, optionally substituted with groups such as ester, halo, etc.; $m > 1$ and the formula:



where $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$, or alkyl; $G =$ alkyl, alkenyl, aryl, alkynyl, optionally substituted with groups such as ester, halo, etc.; $m, p > 1$

The reactions are carried out by adding the catalyst to the initiator in a stirred pressure vessel, adding up to 10% of the theoretical amount of oxide and heating the mixture at temperatures of 90-100°C until a decrease in pressure is observed, indicating that the reaction has initiated. The remaining oxide is then fed in at such a rate that the temperature is controlled at 90 to 100°C. Catalyst is used at levels from 30 ppm to 10,000 ppm.

The invention relates to: (Check as many as seem applicable):

☐ A composition of matter (compounds, alloy, plastic, mixture, etc.)

☒ A process (production, fabrication, use, treatment, etc.)

☐ A machine or article (tool, apparatus, package or other "thing")

2

List any literature (including patents) of which you are aware relating to the invention. 1. Croxall, W. J.; Dawson, N.D. US 3,021,341 (1962) [Miles Laboratories] describes the ethoxylation of 2-methyl-3-buten-2-ol using ethylene oxide with $BF_3 \cdot Et_2O$ as the catalyst. The mono-ethoxylated compound was isolated by distillation for conversion to methylenedioxane by cyclization.

2. Petrow; Lagutschewa; ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; 21; 1951; 1247, 1248, 1251; engl. Ausg.S. 1361, 1362, 1364 Ethoxylation of 2-methyl-3-buten-2-ol with ethylene oxide using N,N-dimethylaniline at 150°C. [Under these conditions there was almost certainly some degradation of the alkynol occurring. Both mono- and diethoxylated products are prepared].

3.

3

State the nature and extent of your literature search. Scifinder search of "alkyne functionalized polyols or acetylene containing polyethylene glycols or polypropylene glycols" Beilstein search of ethoxylate structure of 2-methyl-3-buten-2-ol. Derwent search of polyethylene glycol of 2-methyl-3-buten-2-ol.

147

4	How does this invention differ from, and list its advantages over, the literature known to you as well as the alternatives, if any, currently being employed. : Polyethers prepared from tertiary alcohol initiators using KOH as the catalyst typically exhibit broad polydispersities. Polydispersity can be an important variable in a number of end-uses. In the specific case of ethoxylates with a targeted degree of polymerization of 6 to 12 EO units, products made using KOH have a broad polydispersity resulting in a solid product at room temperature. Acid catalysis of oxide polymerizations onto tertiary alcohols also produce products having broad polydispersities. In addition, under acid catalysis cyclic by-products are also a problem. Also, under acid catalysis, tertiary alcohols can form stable carbonium ions which can produce an additional type of by-product by reacting with the hydroxy end-groups of the polyol, thus "capping" the chain. In the present invention using double metal cyanide catalysts, the polyethers produced using tertiary alcohol initiators exhibit narrow polydispersity. No "capped" products are produced. Only trace quantities of any other by-products are seen. The molecular weight distribution is bimodal, with the major portion exhibiting the desired molecular weight target with a polydispersity typically of less than 1.6. A small amount of high molecular weight by-product is produced, also having a narrow polydispersity. Again, in the specific case of ethoxylates with a targeted degree of polymerization of 6 to 12 EO units, the minor high molecular weight component crystallizes from the mixture and can be separated using a solvent fractionation. Examples of alcohols useful as initiators include 2-methyl-3-butyn-2-ol; 2-methyl-3-buten-2-ol; t-butanol; 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, and the like. The catalyst also allows the presence of functional groups sensitive to base, such as halo, alkyne, ester, etc.
---	--

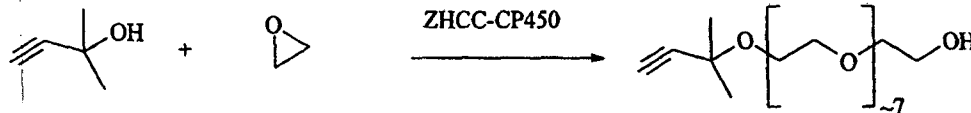
1566040" 280E4709

DESCRIPTION OF THE INVENTION

5

Set forth at least one working example demonstrating the invention in sufficient detail that others could repeat it and describe the preferred manner of practicing the invention. In your description, include--if applicable--performance data, chemical properties and analytical test results. If appropriate, use chemical formulas. Please include the range of proportions of the ingredients, temperature, time, pressure and other variables which you consider can be used in practicing the invention. In addition, state what equivalent materials might be useful in the invention. Use SI (metric) units in the description. If not otherwise apparent, state the invention's utility.

ZHCC-CP450, EO, and 2-Methyl-3-butyn-2-ol 4-20-99



g	265.51	~1050	6. = 4560 ppm
MW	84.12	44.05	
	d=.868	d=.882	
mol	3.156	23.83	
ratio	1	7.55	

2-methyl-3-butyn-2-ol : Air Products, dried over 3Å sieves
Catalyst used was Batch D prepared on p. 7

The catalyst was weighed into a 4 oz wide mouth bottle and dry 2-methyl-3-butyn-2-ol was weighed into a 500 mL narrow mouth bottle. The catalyst bottle was filled with a portion of the weighed amount of t-butynol and transferred into a reactor at B-4808 (Vicki Harrington). The catalyst bottle was then rinsed several times with t-butynol, transferring the washes into the reactor, followed by the remainder of the t-butynol. The reactor was then sealed and manually degassed/purged seven times with nitrogen (pressure not allowed to drop below atmospheric to prevent loss of initiator). The mixture was stirred and heated to 90°C. The EO line to the reactor was vented of nitrogen to fill the line with EO. A portion of EO (~50 g) was added and the mixture was heated and stirred while monitoring the pressure of the reactor to detect when the reaction had initiated. A small pressure drop was observed starting about 40 minutes after addition. A hour after the initial addition, an additional ~50 g of EO was added and the reactor pressure was watched. The pressure dropped more rapidly and the feed rate was put in automatic mode. This caused the feed rate to go above 10 g/min. As the reaction progressed a vigorous exotherm developed, reaching a differential of over 30°C from wall to reaction. This caused the system to become destabilized with wide swings in the jacket temperature causing wide swings in the reactor temperature from <80°C to more than 106°C for brief periods. The EO fed out rapidly and the reaction was digested quickly. The material was bottled out at ~20°C after stirring overnight in the reactor and was pale amber in color. The material was opaque, but remained liquid. Some settling was observed. NMR analysis clearly showed that the t-butynol had initiated the polymerization [shift of =C from 89 ppm to 85 ppm]. GPC analysis showed 380 Mn, PDI of 1.82.

Fractionation of Run 3 t-Butynol Polyol : 5-13-99

The polyol (Run 3 of t-butynol initiated [199900896-12]~1205 g) was slurried with 2410 g of isopropyl alcohol in a 6 L flask. The material was stirred and 1205 g of hexane was added. The mixture was stirred and chilled in an ice bath for several hours. The mixture was then vacuum filtered through a half inch pad of filter aid in a 3 L fritted glass funnel (coarse) The liquid stream was poured onto a paper filter to facilitate transfer without washing out the filter aid. The clear solution was concentrated by rotary evaporation to give a pale yellow liquid. The weight of the recovered low Mn polyol was 1078 g. The weight of the air dried wax was 109.09 g.

Catalyst preparation:

Potassium hexacyanocobaltate (8 g) dissolved in 140 mL of deionized water (HPLC grade) [Solution 1] was added to a commercial one speed blender (Waring model 33BL79). The blender was turned on and zinc chloride (25 g) dissolved in 40 mL of water [Solution 2] was added rapidly. A mixture of 100 mL of water and 100 mL of t-BuOH [Solution 3] was added immediately and the mixture was blended for 10 minutes (mixture became warm). The mixture was then rinsed into a 1 liter flask with Solution A [2 g CP-450 in 200 mL of water] and stirred for about 5 minutes, allowing the mixture to cool somewhat. The mixture was then vacuum filtered through 2 sheets of #1 Whatman paper (no product loss through filter), rinsing with about 20 mL of DI water. The wet cake was reblended with Solution B [2 g of CP-450 in 140 mL of water and 60 mL of t-BuOH] for 3 minutes in a centrifuge bottle and then centrifuged at 3000 rpm in the Mistral 3000E centrifuge for 25 minutes. The supernatant liquid was decanted and the mixture was reslurried in Solution C [1 g of CP-450 in 200 mL of t-BuOH] for several minutes and then centrifuged. The supernatant liquid was decanted and the solid was dried overnight at 75°C under vacuum (30 in.). The dried solids were ground in a mortar and pestle and transferred to a crystallizing dish for further drying to constant weight. Yield 12.00 g

TRADUCCION: Se traduce la carátula y la descripción anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense Nº 60/143,082, escrita en inglés, para el invento denominado: **PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER.**

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

14 de Agosto de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/143,082

FECHA DE PRESENTACION: 09 de Julio de 1999

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

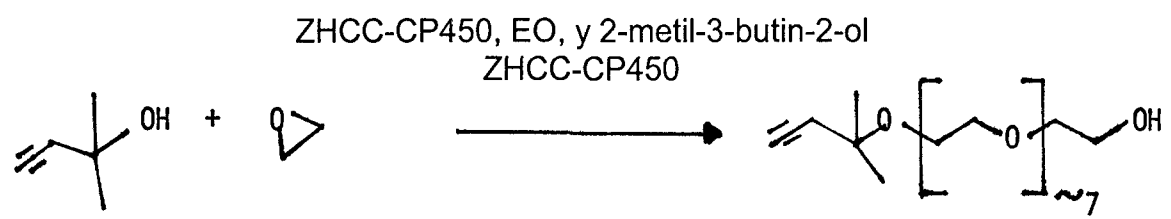
(RUBRICA)

H.L.JACKSON
Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se establece por lo menos un ejemplo de trabajo que muestra la invención en suficiente detalle para que otros puedan repetirla y describe el modo preferido de la práctica de la invención. En la descripción debe incluir, si es aplicable, datos de comportamiento, propiedades químicas y resultados de análisis analíticos. Si es apropiado, use fórmulas químicas. Por favor incluya el rango de proporciones de los ingredientes, temperatura, tiempo, presión y otras variables que usted considere que pueden ser usadas al practicar la invención. Adicionalmente, establezca que materiales equivalentes pueden ser útiles en la invención. Use unidades SI (métricas) en la descripción. Si no es evidente, establezca la utilidad de la invención.



g	265,51	~1050	6. = 4560 ppm
MW	84,12	44,05	
d =	0,868	0,882	
mol	3,156	23,83	
proporción 1		7,55	

2-metil-3-butin-2-ol : Air Products, secado sobre tamices de 3Å
El catalizador usado fue la tanda D preparada en p. 7

El catalizador fue pesado en una botella de boca ancha de 4 oz. y el 2-metil-3-butin-2-ol seco fue pesado en una botella de boca angosta de 500 ml. La botella del catalizador se llenó con una porción de la cantidad pesada de t-butinol, y se transfirió al reactor en B-4808 (Vicki Harrington). La botella del catalizador fue entonces enjuagada varias veces con t-butinol, transfiriéndose los lavados al reactor, seguido por el resto del t-butinol. El reactor fue entonces sellado y se desgasificó/purgó siete veces manualmente con nitrógeno (no se permitió que la presión cayera por debajo de la atmosférica para impedir pérdida del iniciador). La mezcla fue agitada y calentada a 90°C. La línea EO al reactor se drenó del nitrógeno para llenar la línea con EO. Una porción de EO (~50g) se agregó y la mezcla fue calentada y agitada mientras se vigilaba la presión del reactor para detectar el momento de iniciación de la reacción. Una pequeña caída de presión fue observada iniciándose unos 40 minutos después de la adición. Una hora después de la adición inicial, se agregó adicionalmente ~50g de EO y se vigiló la presión del reactor. La presión cayó más rápidamente y la velocidad de alimentación se colocó en modo automático. Esto causó que la velocidad de alimentación pasara por encima de 10g/min. A medida que la reacción progresó un exotérmico vigoroso se desarrolló, alcanzando un diferencial de más de 30°C desde la pared a la reacción. Esto hizo que el sistema se desestabilizara con cambios amplios en la temperatura de la camisa causando vaivenes amplios en la temperatura del reactor desde <80°C a más de 106°C durante periodos breves. El EO se alimentó rápido y la reacción fue digerida rápidamente. El material fue embotellado a ~20°C después de agitación durante la noche en el reactor y se obtuvo un color ámbar pálido. El material era opaco, pero permaneció líquido. Algunos asentamientos fueron observados. El análisis NMR mostró claramente que

el t-butinol inició la polimerización [cambio de $=C$ de 89 ppm a 85 ppm]. El análisis GPC mostró 380 Mn, PDI de 1,82.

Fraccionamiento de la corrida 3 de t-butinol poliol: 5-13-99

El poliol (corrida 3 de t-butinol se inició [199900896- 12] ~1205g) fue suspendido con 2410g de alcohol isopropilo en un frasco de 6 l. El material fue agitado y se agregaron 1205 g de hexano. La mezcla fue agitada y enfriada en un baño de hielo durante varias horas. La mezcla fue luego filtrada en vacío por una almohadilla de media pulgada de auxiliar de filtro en un embudo de vidrio frito (basto). La corriente de líquido fue vertida sobre filtro de papel para facilitar la transferencia sin lavar el auxiliar de filtro. La solución clara fue concentrada por evaporación giratoria para proporcionar un líquido amarillo pálido. El peso del poliol de bajo Mn recuperado fue de 1078 g. El peso de la cera secada al aire fue de 109,09 g.

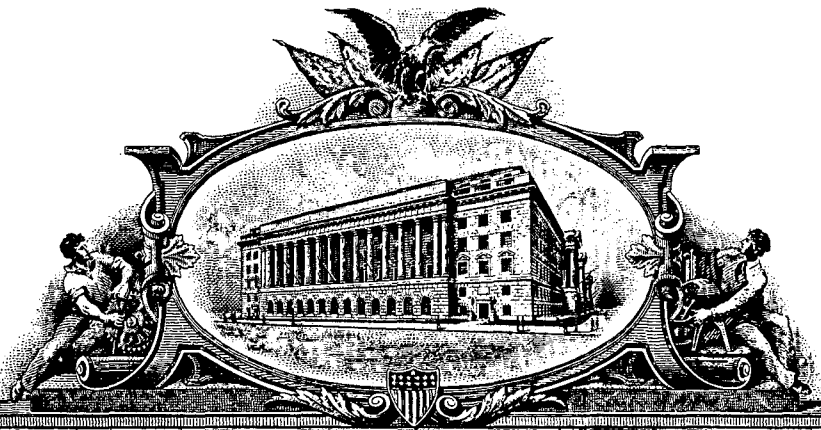
Preparación del catalizador:

Hexacianocobaltato de potasio (8g) disuelto en 140 ml de agua desionizada (grado HPLC) [solución 1] fue agregado a un mezclador de una velocidad comercial (Waring Model 33BL79). Se energizó el mezclador y se agregó rápidamente cloruro de Cinc (25g) disuelto en 40 ml de agua [solución 2]. Se agregó una mezcla de 100 ml de agua y 100 ml de t-BuOH [solución 3] inmediatamente y la mezcla fue batida durante 10 minutos (la mezcla se calentó). La mezcla fue entonces enjuagada en un frasco de 1 litro con la solución A [2 g de CP-450 en 200 ml de agua] y se agitó durante cerca de 5 minutos, permitiendo que la mezcla se enfriara algo. Entonces la mezcla fue filtrada al vacío a través de 2 hojas de papel Whatman # 1 (no hubo pérdida de producto a través del filtro), enjuagando con cerca de 20 ml de agua DI. El ponqué húmedo se volvió a batir con la solución B [2 g de CP-450 en 140 ml de agua y 60 ml de t-BuOH] durante 3 minutos en una botella centrífuga y luego se centrifugo a 3000 rpm en la centrífuga Mistral 3000E durante 25 minutos. El líquido sobrenadante fue decantado y la mezcla fue resuspendida en la solución C [1 g de CP-450 en 200 ml de t-BuOH] durante varios minutos y luego se centrifugo. El líquido sobrenadante fue decantado y el sólido fue secado durante la noche a 75°C bajo vacío (30 Pulg.). Los sólidos secos fueron molidos en un mortero y triturador y se transfirió a un plato de cristalización para secado adicional hasta un peso constante. Producción 12,00 g.

COLO 00286-801-126-9
JBP/ld-1426

0016152

PA 289101



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

August 14, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/205,771

FILING DATE: May 19, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

P. R. Grant

P. R. GRANT

Certifying Officer

05-22-00

A/PROV
001621JCS41 U.S. PTO
05/19/00

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

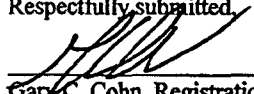
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTORS	
<u>Name(s)</u>	<u>Address</u>
Clement, Katherine	115 Poinciana, Lake Jackson, TX 77566
Walker, Louis	246 Barbara Drive, Clute, TX 77531
Wehmeyer, Richard	205 Zinnia Street, Lake Jackson, TX 77566
☒ Additional inventors are named on the attached hereto.	
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)	
POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE USING METAL CYANIDE CATALYSTS	
CORRESPONDENCE ADDRESS	
Direct all correspondence to: Gary C. Cohn GARY C. COHN PLLC, 4010 Lake Washington Boulevard NE, Suite 105, Kirkland, WA 98033 (425) 576-1656 Fax: (425) 576-1756	
ENCLOSED APPLICATION PARTS	
☒ Specification, 28 pages	☐ Small entity statement
☐ Drawings, sheets	☐ Other
METHOD OF PAYMENT	
☐ A check or money order is enclosed to cover the filing fees.	
☒ The commissioner is hereby authorized to charge filing fees or credit any overpayment to Deposit Account No. 04-1512	
FILING FEE AMOUNT: \$150	
☐ This invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government. The name of the U. S. Government agency and the Government contract number are:	

JCS41 U.S. PTO
60/205771
05/19/00

Respectfully submitted,

Express Mail EJ740959925US



Gary C. Cohn, Registration No. 30,456
(425) 576-1656
Date: May 19, 2000
Attorney Docket No. 60078

154
~~00163~~

Attorney Docket No. 60078

**ADDED PAGE TO PROVISIONAL FORM COVER SHEET
FOR FOURTH AND SUBSEQUENT INVENTORS**

Further name(s) of inventors:

<u>Last name, First name</u>	<u>Address</u>
Whitmarsh, Robert	55 North Calla Lilly Ct., Lake Jackson, TX 77566
Molzahn, David	5501 Cortland Street, Midland, MI 48642
Dianis, William	1006 Holyrood, Midland, MI 48640
Laycock, David	335 Blanche Street, Sarnia, Ontario, Canada, N7T6N6

Filed by Gary C. Cohn PLLC
4010 Lake Washington Blvd., Suite 105
Kirkland, WA 98033
425-576-1656

POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE USING METAL CYANIDE CATALYSTS

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 This invention relates to processes for preparing poly(oxyethylene) polymers and to methods for preparing same.

10 Polymers of ethylene oxide are well known and useful in a number of applications such as detergent and cleaner compositions, oil well drilling fluids, inks, metal working fluids, lubricants in paper coating compositions, ceramics manufacturing, chemical intermediates for nonionic surfactants which in turn are used in cosmetics, textiles and chemical processing, polyurethanes which are used as flexible foams and elastomers, chemical intermediates for esters which are used in textile spin finishes, manufacturing cosmetic agents, and foam control agents for a wide variety of processes. These polymers may have no more than one oxyethylene group in succession, or be a higher molecular weight polymer containing one or more long chains of consecutive oxyethylene groups.

15 Poly(oxyethylene) polymers are commonly made through an anionic polymerization process, whereby ethylene oxide is combined with an initiator compound and a strongly basic catalyst such as potassium hydroxide or certain organic amines. The initiator compound contains one or more oxyalkylatable groups such as hydroxyl, thiol, carboxylic acid and the like. The initiator compound determines the functionality (i.e., number of hydroxyl groups/molecule of product) and in some cases may introduce some desired functional group into the product.

20 There are some disadvantages of polymerizing ethylene oxide using these strongly basic catalysts. One problem is that the strongly basic catalysts do not produce a low polydispersity product when a tertiary hydroxyl initiator compound is used. In addition, the basic catalyst usually must be removed from the product before it is used, which increases manufacturing costs. In addition, some kinds of initiator compounds cannot be ethoxylated using strongly basic catalysts because they contain base-sensitive functional groups.

25 In order to ethoxylate certain types of initiators that are sensitive to alkali and alkaline earth bases, Lewis acids such as boron trifluoride-diethyl etherate and organic amines such as triethyl amine have been tried. However, some of these

catalysts tend to promote the formation of large amounts of by-products, especially when it is attempted to add three or more moles of ethylene oxide per equivalent of initiator compound. The Lewis acid catalysts tend to catalyze "back-biting" reactions where the growing polymer chain reacts with itself to form cyclic ethers such as dioxane and various crown ethers. These cannot be removed easily from the desired product, and so the product cannot be used in many applications.

So-called double metal cyanide ("DMC") catalysts have been used in alkoxylation reactions to make polyols and polyesterethers. These catalysts are mainly of interest in polymerizing propylene oxide. This is because propylene oxide readily undergoes a rearrangement reaction in the presence of strong bases. The rearrangement reaction occurs at rates that approach or even exceed that of the desired propoxylation reaction. The practical result of this is that it is very difficult to prepare poly(propylene oxide) polymers of above about 3000 equivalent weight in an anionic polymerization catalyzed with a strong base. Lower equivalent weight poly(propylene oxide) polymers can be made using strongly basic catalysts, but contain significant quantities of monofunctional impurities. Thus, DMC catalysis has focussed on polymerizing propylene oxide. In some cases, random copolymers of propylene oxide and ethylene oxide have been made with DMC catalysts by polymerizing mixtures of ethylene oxide and propylene oxide.

Poly(propylene oxide) polymers that are end-capped with poly(oxyethylene) blocks are important raw materials for making polyurethanes. Attempts have been made to produce these using DMC catalysts, and in particular to form the poly(oxyethylene) blocks through a DMC-catalyzed polymerization of ethylene oxide. These attempts have not been successful. Instead of forming terminal poly(oxyethylene) blocks on the polyol, the ethylene oxide instead mostly goes into forming a very high molecular weight poly(ethylene oxide) homopolymer. So, end-capping with polyethylene oxide is usually performed using a basic catalyst such as potassium hydroxide, although in some instances the DMC catalyst may also be present.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention is a process for preparing a polyether, comprising forming a mixture of an initiator compound having one or more oxyalkalatable groups, ethylene

60205773.054900

oxide and a metal cyanide catalyst complex, and subjecting the mixture to conditions sufficient to ethoxylate the oxyalkalatable groups of the initiator.

5 This invention permits the formation of initiated polymers of ethylene oxide. Surprisingly, the ethoxylation of initiator compounds proceeds well using a metal cyanide catalyst complex without forming large quantities of high molecular weight poly(ethylene oxide). Further, this invention permits the formation of several new classes of polyethoxylated initiator compounds that could not be made in good yield using strongly basic or Lewis acid type catalysts.

10 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In this invention, an initiator compound is ethoxylated by reaction with ethylene oxide in the presence of a catalytically effective amount of a metal cyanide catalyst. The ethoxylation is conducted by combining the initiator, metal cyanide catalyst and ethylene oxide and subjecting the mixture to conditions sufficient to
15 polymerize the ethylene oxide. In this manner, the initiator compound becomes ethoxylated until poly(oxyethylene) chains of a desired length are produced. As discussed below, once polymerization has begun, other alkylene oxides can be polymerized and other types of monomers that are copolymerizable with alkylene oxides can be polymerized as well.

20 In most cases, a so-called "induction period" occurs at the beginning of the polymerization reaction, in which little or no polymerization occurs. Under ethylene oxide polymerization conditions, this is manifested by a period during which reactor pressure remains constant or decreases only slowly. The induction period may range from a few minutes to several hours, depending on the particular catalyst that is used
25 and the temperature. During this induction period, the catalyst becomes activated and then rapid polymerization of the ethylene oxide commences.

It is believed that activation of the catalyst complex requires that it be exposed to an alkylene oxide. In the ordinary case, where a poly(oxyethylene) homopolymer is to be produced, the catalyst will be activated in the presence of ethylene oxide.

30 However, it is not necessary to use ethylene oxide to activate the catalyst. Propylene oxide and/or other alkylene oxides can be used if desired to activate the catalyst, at which point ethylene oxide is added to the reaction mixture and polymerized. In such cases, a certain amount of the other alkylene oxide will

polymerize onto the initiator compound. It is believed that unless the polymerization of the other alkylene oxide substantially exhausts the supply of it, subsequently added ethylene oxide will polymerize rapidly with little or no additional induction period. On the other hand, if the supply of the other alkylene oxide is exhausted, then
5 a second induction period is often seen when ethylene oxide is added.

The starting mixture of catalyst, initiator compound and alkylene oxide is conveniently made by combining the catalyst and initiator compound in a pressure reactor (or by forming the catalyst in the initiator), and then pressurizing the reactor with an initial quantity of the alkylene oxide used to activate the catalyst. The
10 induction period follows, as indicated by a nearly constant or slowly decreasing pressure in the reactor. The onset of rapid polymerization that follows the induction period is evidenced by a drop in pressure as the initial quantity of alkylene oxide is consumed.

The starting mixture of catalyst, initiator compound and alkylene oxide may be
15 brought to any convenient temperature such as from about 20°C, preferably from about 50°C, more preferably from about 70°C, even more preferably from about 80°C to about 150°C, most preferably to about 130°C. These temperatures are also suitable for conducting the polymerization once the catalyst is activated.

Depending on the desired degree of ethoxylation, all the necessary ethylene
20 oxide may be added to the reactor at the outset. It is usually preferred to add more ethylene oxide to the reactor once the catalyst has become activated, especially when making higher molecular weight polyethers. A convenient way of adding the ethylene oxide is to pressurize the reactor with ethylene oxide and allow ethylene oxide to feed to the reactor on demand, maintaining a more or less constant pressure inside the
25 reactor. Alternatively, any additional ethylene oxide may be fed in one or more discrete increments.

Because ethylene oxide is potentially explosive, an atmosphere of an inert gas such as nitrogen or argon can be charged to the reactor, in order to dilute the concentration of ethylene oxide in the vapor space to a level outside the explosive
30 limit. Overall reactor pressures can range from about 20 psig to 150 psig or more, with preferred values being in the range of about 30 to about 90 psig.

Reaction temperatures can also vary widely. The polymerization will proceed

at 25°C or even lower temperatures, and can be conducted at temperatures of up to 150°C or more. A preferred temperature range is from about 50-130°C and a more preferred temperature range is from about 70 to about 120°C.

5 The total amount of ethylene oxide that is fed will depend on the desired equivalent weight of the product. As few as one mole of ethylene oxide per equivalent of initiator compound can be added. This invention is particularly suited for polymerizing at least about 3 moles of ethylene oxide per equivalent of initiator compound. Sufficient ethylene oxide can be added to make any desirable molecular weight polyether, such as one having a weight average molecular weight of 200,000
10 daltons or more. However, it is desirable for many applications that the product be a liquid. Poly(oxyethylene) homopolymers tend to form solids at room temperature (about 25°C) when their weight average molecular weights exceed about 1000 daltons. Thus, it is of particular interest to add enough ethylene oxide to form a liquid product, and especially to make a product of about 1000 weight average molecular weight or
15 below.

The polymerization reaction may be performed continuously or batchwise. In such continuous processes, the activated initiator/catalyst mixture is continuously fed into a continuous reactor such as a continuously stirred tank reactor (CSTR) or a tubular reactor. A feed of ethylene oxide is introduced into the reactor and the
20 product continuously removed.

The concentration of the catalyst is selected to polymerize the ethylene oxide at a desired rate or within a desired period of time. Generally, a suitable amount of catalyst is from about 5 to about 10,000 parts by weight metal cyanide catalyst complex per million parts of the product. For determining the amount of catalyst
25 complex to use, the weight of the product is generally considered to equal the combined weight of ethylene oxide and initiator, plus any comonomers that may be used. More preferred catalyst complex levels are from about 10, especially from about 25, to about 5000, more preferably about 3000 ppm, on the same basis.

30 Once the catalyst is activated, other alkylene oxides may be fed to the reactor and polymerized to form block or random copolymers with the ethylene oxide. For example, a polymer having internal oxyethylene blocks and terminal blocks of, for example, poly(propylene oxide) or poly(1,2-butylene oxide) can be made by feeding

propylene oxide or 1,2-butylene oxide to the reactor once the catalyst has been activated and the initial charge of ethylene oxide has begun to polymerize. In addition, mixtures of ethylene oxide and another alkylene oxide, such as mixture of ethylene oxide and propylene oxide or a mixture of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide, may be fed into the reactor to form a random copolymer that contains internal poly(oxyethylene) blocks. Other alkylene oxides that can be used include styrene oxide or mixtures thereof with ethylene oxide, propylene oxide and/or 1,2-butylene oxide. In addition, monomers that will copolymerize with the alkylene oxide in the presence of the catalyst complex can be used to prepare modified polyether polyols, after the catalyst has become activated. Such comonomers include oxetanes as described in U. S. Patent Nos. 3,278,457 and 3,404,109 and anhydrides as described in U. S. Patent Nos. 5,145,883 and 3,538,043, which yield polyethers and polyester or polyetherester polyols, respectively. Hydroxyalkanoates such as lactic acid, 3-hydroxybutyrate, 3-hydroxyvalerate (and their dimers), lactones as described in U. S. Patent No. 5,525,702 and carbon dioxide are examples of other suitable monomers that can be polymerized with the catalyst of the invention.

The initiator compound is a material having at least one oxyalkylatable group. By oxyalkylatable group, it is meant a heteroatom-containing group that can react with ethylene oxide in a ring-opening reaction to form a covalent bond between the heteroatom and a carbon atom of the ethylene oxide. The heteroatom is preferably oxygen or sulfur and is usually attached to a hydrogen atom. Thus, suitable heteroatom-containing groups include hydroxyl, carboxylic acid and thiol groups. Preferred initiator compounds have a molecular weight of about 1000 or less.

Suitable initiator compounds include monoalcohols such methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, 1-t-butoxy-2-propanol, 2-methyl-2-propanol, octanol, octadecanol, hydroxyalkyl acrylates and methacrylates such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropylacrylate, 2-hydroxypropylmethacrylate, and the like. Suitable polyalcohol initiators include ethylene glycol, propylene glycol, glycerine, 1,1,1-trimethylol propane, 1,1,1-trimethylol ethane, 1,2,3-trihydroxybutane, pentaerythritol, xylitol, arabitol, mannitol, sucrose, sorbitol, alkyl glucosides such a methyl glucoside and ethyl glucoside and the like. Polyether polyols, particularly polymers of propylene oxide, ethylene oxide and/or 1,2-butylene oxide having an

equivalent weight from about 125, preferably to about 150, up to about 1000, preferably up to about 700, more preferably up to about 350, even more preferably up to about 250, are also useful initiator compounds.

Initiator compounds having secondary and/or tertiary hydroxyl groups are of particular interest. It has been found that ethoxylation of secondary and tertiary alcohols can be achieved with metal cyanide catalyst complexes, particularly when the initiator has a molecular weight of about 1000 or less. Thus, an especially preferred aspect of the invention is to ethoxylate a poly(propylene oxide) to introduce primary hydroxyl groups through terminal oxyethylene chains. For many polyurethane applications, these terminal oxyethylene chains typically will constitute from about 10 to about 50, preferably from about 12 to about 22% of the total weight of the product. Other saturated secondary and tertiary initiators include t-butanol, isopropanol, cyclohexyl alcohol and the like. Unsaturated compounds having a secondary or tertiary hydroxyl groups include 3-buten-2-ol and 2-methyl-3-buten-2-ol, 2-hydroxypropylacrylate and 2-hydroxypropyl methacrylate, as well as certain of the alkyne and cycloalkyne initiators described in the next paragraph. Such initiators tend to yield alkoxylates having broad polydispersities when reacted using strongly basic catalysts and unacceptable by-products when acid catalysts are employed. Acrylates and methacrylates can also undergo transesterification and/or saponification reactions in the presence of strong bases.

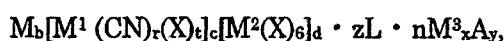
Other initiators of particular interest are those having aliphatic or cycloaliphatic carbon-carbon triple bonds, as unsaturation of this type is usually base sensitive. Initiators of this type include hydroxyl-containing alkynes and cycloalkynes. As a result, alkoxylation of these materials has not been performed successfully using alkali metal hydroxide catalysts due to the great extent of side reactions that occur. Initiator compounds of this type include, for example, 3-butyn-1-ol, propargyl alcohol, 2-methyl-3-butyn-2-ol, 3-butyn-2-ol, 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, 3-methyl-1-pentyn-3-ol, 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol, ethynylcyclohexanol and the like.

Other initiators of particular interest are those having aliphatic carbon-carbon double bond unsaturation that have one or more allylic protons (i.e., a hydrogen on a $-\text{CHR}^6-$ group, where R^6 is hydrogen or a substituent that does not form all or part of a conjugated structure) bonded directly to one of the carbons bearing the

unsaturation. Double bonds of this type are capable of migrating in the presence of base. Initiator compounds of this type include, for example, allyl alcohol, 3-butene-1-ol, cyclohex-2-ene-1-ol and the like.

Yet other initiators of particular interest are saturated compounds that contain a base-sensitive group, such as a halogen, cyano group, ketone, nitro group, ester group and the like. Suitable halogenated alcohols include 2-chloroethanol, 2-bromoethanol, 2-chloro-1-propanol, 3-chloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dichloro-2-propanol, 1-chloro-2-methyl-2-propanol.

The metal-containing cyanide catalyst can be represented by the general formula:



wherein M is a metal ion that forms an insoluble precipitate with the $M^1(CN)_r(X)_t$ group and which has at least one water soluble salt;

M^1 and M^2 are transition metal ions that may be the same or different;

each X independently represents a group other than cyanide that coordinates with an M^1 or M^2 ion;

L represents an organic complexing agent;

$M^3_xA_y$ represents a water-soluble salt of metal ion M^3 and anion A, wherein M^3 is the same as or different than M;

b and c are positive numbers that, together with d, reflect an electrostatically neutral complex;

d is zero or a positive number;

x and y are numbers that reflect an electrostatically neutral salt;

r is from 4 to 6; t is from 0 to 2;

z is zero or a positive number and n is a positive number indicating the relative quantities of the complexing agent and M_xA_y , respectively. z and n may be fractions.

The X groups in any $M^2(X)_6$ do not have to be all the same.

The molar ratio of c:d is advantageously from about 100:0 to about 20:80, more preferably from about 100:0 to about 50:50, and even more preferably from about 100:0 to about 80:20.

Similarly, the catalyst may contain two or more types of $M^1(CN)_r(X)_t$ groups and two or more types of $M^2(X)_6$ groups.

M and M^3 are preferably metal ions selected from the group consisting of 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 and Cr⁺³. M and M³ are more preferably Zn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², La⁺³ and Cr⁺³. M is most preferably Zn⁺².

5 Suitable anions A include halides such as chloride and bromide, nitrate, sulfate, carbonate, cyanide, oxalate, thiocyanate, isocyanate, perchlorate, isothiocyanate, and a C₁₋₄ carboxylate. Chloride ion is especially preferred.

10 M¹ and M² are preferably 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 and V⁺⁵. Among the foregoing, those in the plus-three oxidation state are more preferred. Co⁺³ and Fe⁺³ are even more preferred and Co⁺³ is most preferred.

Preferred groups X include anions such as halide (especially chloride), hydroxide, sulfate, C₁₋₄ carbonate, oxalate, thiocyanate, isocyanate, isothiocyanate, C₁₋₄ carboxylate and nitrite (NO₂⁻), and uncharged species such as CO, H₂O and NO. Particularly preferred groups X are NO, NO₂⁻ and CO.

15 The catalyst is usually complexed with an organic complexing agent. A great number of complexing agents are potentially useful, although catalyst activity may vary according to the selection of a particular complexing agent. Examples of such complexing agents include alcohols, aldehydes, ketones, ethers, amides, nitriles, sulfides, and the like.

20 Suitable alcohols include monoalcohols and polyalcohols. Suitable monoalcohols include methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, octanol, octadecanol, 3-butyne-1-ol, 3-butene-1-ol, propargyl alcohol, 2-methyl-2-propanol, 2-methyl-3-butyne-2-ol, 2-methyl-3-butene-2-ol, 3-butyne-1-ol, 3-butene-1-ol, 1-t-butoxy-2-propanol and the like. Suitable monoalcohols also
25 include halogenated alcohols such as 2-chloroethanol, 2-bromoethanol, 2-chloro-1-propanol, 3-chloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dichloro-2-propanol, 1-chloro-2-methyl-2-propanol as well as nitroalcohols, keto-alcohols, ester-alcohols, cyanoalcohols, and other inertly substituted alcohols.

30 Suitable polyalcohols include ethylene glycol, propylene glycol, glycerine, 1,1,1-trimethylol propane, 1,1,1-trimethylol ethane, 1,2,3-trihydroxybutane, pentaerythritol, xylitol, arabitol, mannitol, 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol, 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, sucrose, sorbitol, alkyl glucosides such as methyl glucoside and ethyl glucoside, and the like. Low molecular weight polyether polyols,

particular those having an equivalent weight of about 350 or less, more preferably about 125-250, are also useful complexing agents.

Suitable aldehydes include formaldehyde, acetaldehyde, butyraldehyde, valeric aldehyde, glyoxal, benzaldehyde, toluic aldehyde and the like. Suitable ketones
5 include acetone, methyl ethyl ketone, 3-pentanone, 2-hexanone and the like.

Suitable ethers include cyclic ethers such as dioxane, trioxymethylene and paraformaldehyde as well as acyclic ethers such as diethyl ether, 1-ethoxy pentane, bis(betachloro ethyl) ether, methyl propyl ether, diethoxy methane, dialkyl ethers of
10 alkylene or polyalkylene glycols (such as ethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, triethylene glycol dimethyl ether and octaethylene glycol dimethyl ether), and the like.

Amides such as formamide, acetamide, propionamide, butyramide and valeramide are useful complexing agents. Esters such as amyl formate, ethyl formate, hexyl formate, propyl formate, ethyl acetate, methyl acetate, triethylene
15 glycol diacetate and the like can be used as well. Suitable nitriles include acetonitrile, propionitrile and the like. Suitable sulfides include dimethyl sulfide, diethyl sulfide, dibutyl sulfide, diamyl sulfide and the like.

Preferred complexing agents are t-butanol, 1-t-butoxy-2-propanol, polyether polyols having an equivalent weight of about 75-350 and dialkyl ethers of alkylene
20 and polyalkylene glycols. Especially preferred complexing agents are t-butanol, 1-t-butoxy-2-propanol, polyether polyols having an equivalent weight of 125-250 and a dimethyl ether of mono-, di- or triethylene glycol. t-Butanol and glyme (1,2-dimethoxy ethane) are especially preferred.

A silane-functional complexing agent, as described in the copending
25 application of Wehmeyer entitled Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts Using Silane-Functional Ligands, filed on even date herewith, may be used instead of or in addition to the aforementioned complexing agents. As described therein, the silane-functional complexing agent may be polymerized to form a film or polymer, optionally on a support, or may function as a coupling agent to attach the catalyst
30 complex to a support material.

In addition, the catalyst complex often contains a quantity of water that is bound into the crystalline lattice of the complex. Although the amount of bound water is difficult to determine, it is believed that this amount is typically from about

0.25 to about 3 moles of water per mole of M^1 and M^2 ions.

Exemplary catalysts include:

- Zinc hexacyanocobaltate $\cdot zL \cdot nZnCl_2$;
 $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nZnCl_2$;
- 5 $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p = positive numbers, $s=1.5o + p$);
 $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = positive numbers, $s=1.5(o+p)+q$);
 Zinc hexacyanocobaltate $\cdot zL \cdot nLaCl_3$;
 $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nLaCl_3$;
- 10 $Zn[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p = positive numbers, $s=1.5o + p$);
 $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = positive numbers, $s=1.5(o+p)+q$);
 Zinc hexacyanocobaltate $\cdot zL \cdot nCrCl_3$;
 $Zn[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nCrCl_3$;
- 15 $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p = positive numbers, $s=1.5o + p$);
 $Zn_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p, q = positive numbers, $s=1.5(o+p)+q$);
 Magnesium hexacyanocobaltate $\cdot zL \cdot nZnCl_2$;
 $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nZnCl_2$;
- 20 $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p = positive numbers, $s=1.5o + p$);
 $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nZnCl_2$ (o, p, q = positive numbers, $s=1.5(o+p)+q$);
 Magnesium hexacyanocobaltate $\cdot zL \cdot nLaCl_3$;
 $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nLaCl_3$;
- 25 $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p = positive numbers, $s=1.5o + p$);
 $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = positive numbers, $s=1.5(o+p)+q$);
 Magnesium hexacyanocobaltate $\cdot zL \cdot nCrCl_3$;
 $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nCrCl_3$;
- 30 $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p = positive numbers, $s=1.5o + p$);
 $Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p, q = positive numbers, $s=1.5(o+p)+q$);
 Calcium zinc hexacyanocobaltate;

as well as the various complexes such as are described at column 3 of U. S. Patent No. 3,404,109, incorporated herein by reference.

5 The catalyst complex may be supported. One method of making a supported catalyst is by precipitating the catalyst in the presence of a polycarboxyl or polycarboxylate compound, as described in copending application of Wehmeyer entitled Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts using Polycarboxylic Acids filed on even date herewith. Supported catalysts as described in WO 99/44379 are
10 also useful. In addition, supported catalysts can be prepared as described in the copending application of Wehmeyer entitled Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts Using Silane-Functional Ligands, filed on even date herewith.

 The catalyst complex is conveniently made using standard precipitation methods as are described, for example, in U. S. Patent Nos. 3,278,457, 3,278,458,
15 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, all incorporated herein by reference. In addition, the catalyst may be formed directly as a dispersion in an initiator compound, as described in copending application of Wehmeyer, entitled Method for Preparing Metal Cyanide Catalyst/Polyol Initiator
20 Slurries filed on even date herewith, or through an incipient wetness technique as described in the copending application of Molzahn et al, entitled Incipient Wetness Method for Making Metal-Containing Cyanide Catalysts, filed on even date herewith.

 The product polyether contains one or more chains of oxyalkylene groups that are bonded to the initiator compound through a heteroatom. The heteroatom is
25 preferably oxygen and is most preferably an ether linkage. The equivalent weight of the product polyether may be up to 200,000 daltons or more. Poly(ethylene oxide) homopolymers tend to be solids at molecular weights of 1000 or more. Thus, for applications where a liquid polyether is desired, a poly(ethylene oxide) homopolymer made in accordance with this invention desirably has a molecular weight of less than
30 about 1000. For many common initiators, this corresponds to a degree of ethoxylation of about 3 to about 20 moles of ethylene oxide per mole of initiator.

 The product polyether is typically prepared in good yield with only small amounts of undesired by-products. In some instances, the product may contain a high

167
a 6-10

molecular weight "tail" that has a weight average molecular weight of 2X or more of that of the desired product. Typically, when this "tail" is present, it constitutes about 20% or less, more typically less than about 10% of the total weight of the product.

Other than the high molecular weight "tail", the process of the invention permits the ethoxylation of a wide range of initiator compounds with the formation of few by-products. By-products other than unreacted starting materials and the high molecular weight "tail" typically constitute less than about 10% by weight of the product, more typically less than about 5 weight percent and even more typically less than about 2 weight percent.

10 In particular, this process is suitable for ethoxylating initiators having functional groups such as carbon-carbon triple bond unsaturation which are sensitive to alkali metal or alkaline earth bases, to the extent of three or more moles of ethylene oxide per equivalent of initiator, to form a product containing no more than about 10 weight percent, preferably less than about 5 weight percent and even
15 preferably less than about 2 weight percent of by-products, other than unreacted starting materials and the high molecular weight "tail", based on the total weight of the product prior to any clean up or purification.

Similarly, this process is particularly suitable for preparing an ethoxylated product with low polydispersity from an initiator containing a carbon-carbon double bond (ethylenic initiator), in which the product contains on average at least three
20 added oxyethylene group/equivalent of initiator.

In addition, this process is particularly suitable for preparing an ethoxylated product with low polydispersity from an initiator containing a halogen (especially chlorine, bromine and iodine), cyano group, ketone, nitro group or ester group, in
25 which the product contains on average at least three added oxyethylene group/equivalent of initiator. Initiators of this type may contain carbon-carbon aliphatic unsaturation, or may be devoid of such unsaturation.

Furthermore, this process is particularly suitable for preparing an ethoxylated product with low polydispersity from a tertiary alcohol initiator.

30 The product polyether is generally characterized by having a good polydispersity, typically less than about 2.0, more typically less than about 1.6, and preferably less than about 1.2. These polydispersities can be obtained even when the initiator contains tertiary oxyalkalatable groups.

The following examples are provided to illustrate the invention, but are not intended to limit its scope. All parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

5 **Example 1**

A. Preparation of metal cyanide catalyst

Deionized water (128.9 g) and 106.7 g anhydrous CaCl_2 are mixed and heated to 65°C with stirring. Calcium oxide (0.2 g) is added and the resulting mixture heated to 50-70°C for 80 minutes. The mixture is cooled to 31°C, 155 g deionized water and
10 9.87 g potassium hexacyanocobaltate are added, and the mixture is stirred thoroughly. The mixture is then added slowly to a 50°C solution of 6.174 g zinc chloride in 153.5 g deionized water, and a precipitate forms. The resulting slurry is heated at 50°C and stirred for about 30 minutes after the mixing is completed.

A solution of 10.5 g of a 1000 molecular weight poly(propylene oxide) diol, 2.7 g
15 of t-butanol and 42 g distilled water is added to the slurry and mixed in. The slurry is filtered under pressure and the recovered solids left overnight. The solids are then reslurried in a mixture of 67 g t-butanol and 37 g deionized water, heated to 50°C for about 2 hours, mixed with an additional 1.4 g of the poly(propylene oxide) diol, stirred for 10 minutes and pressure filtered.

20

B. Ethoxylation of Glycerine

Glycerine (60 g) and 0.1 g of the catalyst from part A are heated to 110°C with 45 ml of ethylene oxide in a closed reactor to generate an internal reactor pressure of 70 psig. The mixture is maintained at 110°C for ten hours, after which all of the
25 ethylene oxide has polymerized. An additional 45 ml of ethylene oxide is added and the temperature raised to 120°C. This second portion of ethylene oxide polymerizes in about 160 minutes. A third portion of 47 ml ethylene oxide is added to the reactor, and is polymerized within 263 minutes. The product is clear and slightly yellow. There is no visible evidence of any very high molecular weight poly(ethylene oxide).
30 By GPC, the product has an M_n of 350, an M_w of 370 and a polydispersity of 1.06.

Example 2**A. Preparation of metal cyanide catalyst complex**

Zinc chloride (7.378 g) is dissolved in enough water to form 155.66 g of solution, and a small amount of 1M HCl is added until the solution is clear and colorless. Separately, potassium hexacyanocobaltate (12.032 g) is dissolved in water to make 235.08 g of solution. The latter solution is added to the zinc chloride solution at the rate of 2 ml/min. A solid precipitates, and is recovered by centrifuging. It is washed five times with deionized water and centrifuged each time. After the washing, the solid is vacuum dried. A portion of the solid (1.012g) is impregnated with about 2.173 g of a solution made from 0.292 g zinc chloride, 1.132 g glyme and 1.132 water. The impregnated material is allowed to dry for 4 hours at ambient conditions and further dried for 2 hours in a vacuum oven.

B. Ethoxylation of Poly(propylene oxide) triol

An autoclave is charged with 0.1328 parts of the catalyst complex from part A and 69.47 grams of a 700 molecular weight poly(propylene oxide) triol (VORANOL® 2070, available from The Dow Chemical Company). The reactor is purged with nitrogen, heated to 90°C, purged again with nitrogen and pressurized to 24.35 psia with nitrogen. Ethylene oxide is pumped in until the pressure is doubled. After polymerization begins, ethylene oxide is fed at the rate of about 0.5 ml/min, until 30 ml ethylene oxide has been added. The entire amount of ethylene oxide reacts within 10 hours. The product contains 23.6% primary hydroxyl groups, indicating that partial ethoxylation has occurred.

25 Example 3

An autoclave is charged with 0.1328 parts of the catalyst complex from Example 2A and 32.8 grams of a 700 molecular weight poly(propylene oxide) triol (VORANOL® 2070, available from The Dow Chemical Company). The reactor is heated to 100°C and 15 ml of propylene oxide is fed in. The propylene reacts, as indicated by a drop in pressure in the reactor. The mixture is heated at 100°C for a period after the pressure drops to a constant value in order to complete the reaction of the propylene oxide. The product is then mixed with an additional 30 grams of the

170

poly(propylene oxide) triol, the reactor is purged with nitrogen, heated to 100°C, purged again with nitrogen and pressurized to 32.35 psia with nitrogen. Ethylene oxide is pumped in until the pressure is doubled. A short induction period is seen before polymerization begins. After polymerization begins, ethylene oxide is fed at the rate of about 0.5 ml/min until 30ml ethylene oxide has been added. The entire amount of ethylene oxide reacts within 2.6 hours. The product contains 35% primary hydroxyl groups, indicating that partial ethoxylation has occurred.

Example 4

10 An autoclave is charged with 0.1329 parts of the catalyst complex from Example 2A and 70.06 grams of a 700 molecular weight poly(propylene oxide) triol (VORANOL® 2070, available from The Dow Chemical Company). The reactor is purged with nitrogen, heated to 130°C, purged again with nitrogen and pressurized to 42.35 psia with nitrogen. Ethylene oxide is pumped in until the pressure is doubled.

15 After polymerization begins, ethylene oxide is fed at the rate of about 0.5 ml/min, until 30 ml ethylene oxide has been added. The entire amount of ethylene oxide reacts within 1.3 hours. The product contains 41.9% primary hydroxyl groups, indicating that partial ethoxylation has occurred.

20 Example 5

A zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex (6.8 g) and 229.86 g of 2-methyl-3-butyn-2-ol are charged to a 2 gallon reactor, taking care to transfer all of the catalyst complex into the reactor. The reactor is sealed and degassed/purged several times with nitrogen, with the pressure being maintained above atmospheric pressure at all times to prevent loss of initiator.

25 The mixture is stirred and heated to 90°C. A portion of ethylene oxide (50 g) is added. The mixture is heated and stirred. A small pressure drop is observed after about 20 minutes. Thirty minutes after the initial addition of ethylene oxide, an additional 50 g of EO is added. Another 950 g of ethylene oxide are then fed upon demand. As the reaction progresses, a vigorous exotherm develops. The EO feeds out rapidly and is digested quickly. The product is a pale yellow liquid that becomes opaque but remains liquid as it cools to room temperature. The M_n of the product is 560, and the

30

polydispersity is 1.63. NMR analysis shows that the ethylene oxide has added onto the initiator.

Example 6

5 2-methyl-3-butyn-2-ol (233.84 g), 4.26 g of the catalyst complex described in Example 5 and 950 grams of ethylene oxide are polymerized in the same manner as described in Example 5, except that the initial charge of ethylene oxide weighs about 75-100 g. the reaction proceeds more slowly than that of Example 5. A brown product of 370 M_n and 2.03 polydispersity is obtained. NMR analysis clearly shows that the 2-
10 methyl-3-butyn-2-ol has initiated the polymerization.

Example 7

 A zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex (6.0 g) and 271.87 g of 2-methyl-3-butyn-2-ol are charged to a 2
15 gallon reactor, taking care to transfer all of the catalyst complex into the reactor. The reactor is sealed and degassed/purged several times with nitrogen, with the pressure being maintained above atmospheric pressure at all times to prevent loss of initiator. The mixture is stirred and heated to 90°C. A portion of ethylene oxide (135 g) is added. After thirty minutes, an additional 50 g of ethylene oxide is. After another 90
20 minutes, another 50 g of ethylene oxide is added. About two hours after that, an ethylene oxide feed to the reactor is begun, starting at 1g/min and gradually increasing to 4 g/min and then decreasing to 3.5 g/min, until a total of 1105 g ethylene oxide has been added. The yield is 1260 g of a very light colored liquid which became opaque (white) upon standing overnight but remained fluid. GPC analysis shows the
25 product to have a M_n of 380, with a main fraction at M_n 360 (polydispersity of 1.31) and a small fraction at M_n 1560 (polydispersity of 1.03). Overall polydispersity is 1.37. C^{13} NMR analysis showed that some starting material remains in the product.

Example 8

30 A zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex (0.53 g) and 235.05 g of 2-methyl-3-buten-2-ol are homogenized and charged under nitrogen to a 2 gallon reactor, taking care to transfer all of the catalyst complex into the reactor. The reactor is sealed and degassed/purged several times

with nitrogen, with the pressure being maintained above atmospheric pressure at all times to prevent loss of initiator. The mixture is stirred and heated to 90°C. A portion of ethylene oxide (about 50–150 g) is added. When the pressure in the reactor drops, indicating the start of polymerization, a feed of ethylene oxide is begun. The feed rate is varied until a constant reactor pressure is obtained. A total of 2165 g of ethylene oxide is added. As the reaction progresses, a vigorous exotherm develops. The product has a M_n of 940 and a polydispersity of approximately 1.0.

Example 9

10 A. Preparation of Supported Metal Cyanide Catalyst

A mixture of 600 mL water and 5 g (about 0.0454 eq. $-\text{COO}^-$) of small (99% <1000 microns) lightly crosslinked poly(acrylic acid) potassium salt beads (Aldrich catalog #43,532-5) is prepared. The beads swell when added to the water. To the mixture is added a solution of 4.0 g (0.036 eq.) $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ in 100 mL of water. This causes the swollen beads to shrink somewhat.

With mixing, a solution of 19.35 g (0.284 eq.) zinc chloride in 50 mL water is added to the bead mixture over about 1 minute. A white precipitate forms immediately. As soon as the zinc chloride addition is complete, 100 mL t-butanol is added. The resulting mixture is stirred for 10 minutes, then filtered through Whatman® #4 filter paper. The filtrate is clear and colorless. The collected solids are reslurried in a solution of 6.45 g (0.094 eq.) zinc chloride in 140 mL t-butanol and 60 mL water, stirred for 10 minutes and filtered again. The filtrate is again clear and colorless.

The solids are again reslurried in 200 mL t-butanol, stirred for 10 minutes and filtered as before. A white, powdery filtrate is obtained, which is dried overnight in a vacuum over (30 mm Hg, 50°C). The mass of the dried catalyst complex is 8.85 g.

B. Ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol

2-methyl-3-butyl-2-ol (259.24 g) is ethoxylated with 1050 g ethylene oxide according the general method described in Example 8, using 16.55 g of the supported catalyst from part A. The product has a polydispersity of 1.66 and an M_n of 380. C^{13} NMR confirms that the initiator compound has been consumed in the reaction.

Example 10**A. Preparation of Supported Metal Cyanide Catalyst**

89.65 g of a 3.66 wt% solution of $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ in methanol (15.05 mmol $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) is added over 15 minutes to a stirred mixture of ZnCl_2 (6.15 g, 45.2 mmol),
5 25.0 g of an 8000 molecular weight bis(dimethoxymethylsilyl)-terminated poly(propylene oxide) (Aldrich catalog #45,041-3) and 15 g tetraethyl orthosilicate (15.0 g) in 150 mL methanol. A slurry forms immediately. After stirring the slurry for 15 minutes, water (5.2 g) is added and the mixture stirred for 5 minutes. The final mass of the resultant slurry is approximately 253.3 g. The mixture consists of a very
10 finely divided translucent white suspension of catalyst in methanol.

The slurry is then added in small batches over about 110 minutes to 150 g silica gel (60-200 mesh particles, 150A pore size, Aldrich catalog #24,3998-1) while the flask is occasionally swirled and shaken to allow the silica to be uniformly wetted. The silica is stripped on a rotoevaporator at 70-75°C bath temp and 25 inches Hg
15 vacuum once during the coating process, after approximately two-thirds of the total slurry is added. After the slurry is added the silica is further dried on the rotoevaporator at 70-75°C bath temp and 25 inches Hg vacuum, then finally at 70-75°C bath temp (>30 inches Hg vacuum) for approximately 10-15 min.

The product is further dried in a vacuum oven at full pump vacuum (90-95 °C /
20 >30 in Hg vacuum) for 14 hours. The resultant product weighs 181.42 g and contains approximately 4.2% catalyst (as $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{ZnCl}_2$, ignoring any associated water and complexing agent).

B. Ethoxylation of 2-methyl-3-butyn-2-ol

2-methyl-3-butyl-2-ol (257.61 g) is ethoxylated with 1005 g ethylene oxide
25 according the general method described in Example 8, using 89.89 g of the supported catalyst from part A. The product has a polydispersity of about 1.4. C^{13} NMR confirms that the initiator compound has been consumed in the reaction.

Example 11

30 Allyl alcohol (284.37 g) is ethoxylated with 1615 g ethylene oxide in the presence of 2.86 g of zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex, according the general method described in Example 8. C^{13}

NMR confirms that the ethoxylate of allyl alcohol has been formed. The M_n of the primary product is 380. The high molecular weight fraction constitutes 3.4 wt % of the total product and has an M_n of 3300. Polydispersity is 1.06 by GPC.

5 **Example 12**

A 700 molecular weight poly(propylene oxide) triol (VORANOL® 2070, available from The Dow Chemical Company) (689.9 g) is ethoxylated with 910 g ethylene oxide in the presence of 2.62 g of zinc hexacyanocobaltate/t-butanol/450 MW poly(propylene oxide) triol catalyst complex, according the general method described
10 in Example 8. The product has a M_n of 2090 and a polydispersity of 1.07. It contains 44.8 wt. % polymerized propylene oxide (from the triol initiator), 48.9 wt. % ethylene oxide and 6.2 wt.% residue from glycerine (from the triol initiator). The product contains 2.6 mol-% diol and 97.4 mole-% triol. 80% of the hydroxyl groups are primary hydroxyl.

15

Example 13

The ability of several catalysts to ethoxylate various initiator compounds is evaluated by placing a quantity of the initiator, a catalyst and ethylene oxide into a
20 dried Wheaton vial fitted with a stir bar. The vial is sealed with a septum cap and purged with nitrogen. About 0.5 g of ethylene oxide are added by syringe and the septum cap is replaced with a solid cap under nitrogen. The vial is heated at 90°C for 14 hours. Table 1 identifies certain other reaction parameters, as well as characteristics of the resulting polymer.

25 In all cases, C^{13} NMR confirms that the initiator compound is consumed in the alkoxylation reaction.

The initiators are:

- A. 3-butyn-1-ol
- B. Isopropanol
- 30 C. t-butanol
- D. 1,3-dichloro-2-propanol
- E. 2-chloroethanol
- F. 2-hydroxyethylacrylate

- G. 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol
- H. 3-methyl-1-pentyn-3-ol
- I. 2-methyl-1-butyne-3-ol
- J. 2-methyl-3-buten-2-ol
- 5 K. 226 molecular weight poly(propylene oxide) triol
- L. 450 molecular weight poly(propylene oxide) triol

The catalysts are:

- A. Zinc hexacyanocobaltate complexed with t-butanol and treated with a 450 molecular weight poly(propylene oxide) triol.
- 10 B. Zinc hexacyanocobaltate complexed with glyme.
- C. Zinc hexacyanocobaltate supported on a lightly crosslinked poly(acrylic acid) polymer, made as in Example 9A.
- D. A supported catalyst made as follows: A mixture of 50 mL water and 5 g of a 45% solution of poly(acrylic acid) sodium salt in water (Aldrich catalog #41,601-0, about 0.053 mol Na⁺) is prepared. To the mixture is added a solution of 4.0 g (0.036 eq.) K₃Co(CN)₆ in 70 mL of water. With mixing, a solution of 19.35 g (0.142 mol) zinc chloride in 40 mL water is added over about 1 minute. A white precipitate forms immediately. A mixture of 50 mL t-butanol and 50 mL water is added, and the mixture is stirred for 10 minutes and filtered through Whatman®
15 #4 filter paper. The collected solids are reslurried in a solution of 6.45 g zinc chloride in 140 mL t-butanol and 60 mL water, stirred for 10 minutes and filtered again. The collected solids are then reslurried in 200 mL t-butanol, stirred as before and filtered again. A white filtrate is obtained, which is dried overnight in a vacuum oven (30 mm Hg, 50°C).
- 25 E. A supported catalyst made as follows: A solution of potassium hydroxide in water (0.053 moles KOH in 50 mL water) is added to solid 1,3,5-benzene tricarboxylic acid (BTA) (3.71 g, 0.177 mmol), and diluted to a volume of 300 mL with additional water. An additional 0.26 g of solid 85% KOH and a small quantity of potassium bicarbonate are added to form a clear, colorless solution. Solid
30 K₃Co(CN)₆ (4.0 g, 0.012 mol) is added with stirring. Then, a solution of 19.35 g (0.142 mol) zinc chloride in 40 mL of water is added with continued stirring. A white flocculent forms as the zinc chloride solution is added. A solution of 50 mL

5 water and 50 mL of t-butanol is immediately added. The mixture is stirred for 10 minutes and filtered through Whatman® #41 filter paper. The filtered solid is reslurried in a solution of zinc chloride (6.45 g, 0.047 mol) in 140 mL t-butanol and 60 mL water, stirred 10 minutes and filtered again. The filtered solids are then reslurried in 200 mL t-butanol, stirred 10 minutes, filtered and dried in a vacuum oven overnight at 50°C. The mass of the final product is 10.16 g.

10 F. A supported catalyst made as follows: 30.72 g of the $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ solution (6.02 mmol $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) is stirred into a mixture of zinc chloride (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g of an 8000 molecular weight bis(dimethoxymethylsilyl)-terminated poly(propylene oxide) (Aldrich catalogue #45,041-3), tetraethyl orthosilicate (1.0 g, 4.8 mmol), and 30 mL of methanol. A slurry forms, which is stirred for about 10 minutes before 0.36 g of water is added. The slurry is then stirred for an additional 5-10 minutes prior to addition to the various supports. The resultant methanolic slurry contains approximately 4.53 wt% of metal cyanide catalyst.

15 Part (22.9 g) of the slurry is added in one portion to 10 g (undried weight) of Grade 62, 60-200 mesh silica gel particles. The solvent is then removed using a rotoevaporator, initially at 70-75°C/25 inches Hg vacuum, followed by a few minutes at 30 inches Hg vacuum on the rotoevaporator. The product is further dried overnight in a vacuum oven at 50°C/<30 inches Hg vacuum. The product is estimated to contain 7.7 wt. % metal cyanide catalyst (as $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{ZnCl}_2$, ignoring any associated water and complexing agent).

20

25 G. A supported catalyst made as follows: 30.72 g of a $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ solution (6.02 mmol $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) is stirred into a mixture of zinc chloride (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g of an 8000 molecular weight bis(dimethoxymethylsilyl)-terminated poly(propylene oxide) (Aldrich catalogue #45,041-3), tetraethyl orthosilicate (1.0 g, 4.8 mmol), and 30 mL of methanol. A slurry forms, which is stirred for about 10 minutes before 0.36 g of water is added. The slurry is then stirred for an additional 5-10 minutes prior to addition to the various supports. The resultant methanolic slurry contains approximately 4.53 wt% of metal cyanide catalyst. 20.0 g of the resulting slurry is added in batches to 25 g (undried weight, including about 13% water) of 6-16 mesh, irregularly shaped silica gel chips, with periodic removal of solvent during the additions using a rotoevaporator. After the addition of the slurry is complete,

30

the product is further stripped on the rotoevaporator at 70-75°C/25 inches Hg vacuum. This is followed by a few minutes at 30 inches Hg vacuum on the rotoevaporator. The product is further dried overnight in a vacuum oven at 50°C/<30 inches Hg vacuum. The product is estimated to contain 3.5 wt. % metal cyanide catalyst.

H. A supported catalyst made as follows: 30.72 g of a $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ solution (6.02 mmol $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) is stirred into a mixture of zinc chloride (2.461 g, 18.1 mmol), 8 g of an 8000 molecular weight bis(dimethoxymethylsilyl)-terminated poly(propylene oxide) (Aldrich catalogue #45,041-3), tetraethyl orthosilicate (1.0 g, 4.8 mmol), and 30 mL of methanol. A slurry forms, which is stirred for about 10 minutes before 0.36 g of water is added. The slurry is then stirred for an additional 5-10 minutes prior to addition to the various supports. The resultant methanolic slurry contains approximately 4.53 wt% of metal cyanide catalyst. 20.0 g of the slurry is added in batches to 25 g porous 7/32" diameter alumina spheres, with periodic removal of solvent during the additions using a rotoevaporator. After the addition of the slurry is complete, the product is further stripped on the rotoevaporator at 70-75°C/25 inches Hg vacuum. This is followed by a few minutes at 30 inches Hg vacuum on the rotoevaporator. The product is further dried overnight in a vacuum oven at 50°C/<30 inches Hg vacuum. The product is estimated to contain 3.3 wt. % metal cyanide catalyst.

I. A supported catalyst made as follows: About 15.36 g of a $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ solution (3.01 mmol $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) is stirred into a mixture of zinc chloride (1.026 g), 2 g of an 8000 molecular weight bis(dimethoxymethylsilyl)-terminated poly(propylene oxide) (Aldrich catalog #45,041-3), and 20 mL of methanol. A slurry forms, which is stirred for about 10 minutes before 0.25 g of tetraethyl orthosilicate is added. After stirring another 10 minutes, the resulting slurry is added in batches to 10 g of Grade 62, 60-200 mesh silica gel particles, with periodic removal of solvent during the additions using a rotoevaporator (70-75°C/25 inches Hg vacuum). After the addition of the slurry is complete, the product is further stripped on the rotoevaporator at 70-75°C/25 inches Hg vacuum. This is followed by a few minutes at 30 inches Hg vacuum. Further drying overnight at 50°C, the product contains approximately 10.2 wt% metal cyanide catalyst.

- J. A supported catalyst made as follows: 89.65 g of a 3.66 wt% solution of $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ in methanol (15.05 mmol $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) is added over 15 minutes to a stirred mixture of ZnCl_2 , 25.0 g of an 8000 molecular weight bis(dimethoxymethylsilyl)-terminated poly(propylene oxide) (Aldrich catalog #45,041-3) and 15 g tetraethyl orthosilicate in 150 mL methanol. A slurry forms immediately. After stirring the slurry for 15 minutes, water (5.2 g) is added and the mixture stirred for 5 minutes. The slurry is then added in small batches over about 110 minutes to 150 g silica gel (60-200 mesh particles, 150A pore size, Aldrich catalog #24,3998-1) while the flask is occasionally swirled and shaken to allow the silica to be uniformly wetted. The silica is stripped on a rotoevaporator at 70-75°C bath temp and 25 inches Hg vacuum once during the coating process, after approximately two-thirds of the total slurry is added. After the slurry is added, the silica is further dried on the rotoevaporator at 70-75°C bath temp and 25 inches Hg vacuum, then finally at 70-75°C bath temp (>30 inches Hg vacuum) for approximately 10-15 min. The product is further dried in a vacuum oven at full pump vacuum (90-95 °C / >30 in Hg vacuum) for 14 hours. The resultant product contains approximately 4.2% catalyst.

Table 1

Sample Letter	Initiator		Catalyst		EO, Grams	Product	
	Type	mg	Type	mg		M_n	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.

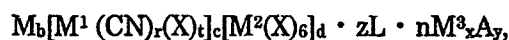
- Notes: N.D. is not determined. ¹Ethylene oxide is added and polymerized, followed by removing approximately half of the polymerizate, adding propylene oxide to the remainder and polymerizing. ²Propylene oxide is added and polymerized, followed by removing approximately half of the polymerizate, adding ethylene oxide to the remainder and polymerizing before the same catalyst. ³The final product contains 33.1 mole-% polymerized propylene oxide, 64.1 mole-% ethylene oxide and 2.8 mole-% residue from glycerine (from the triol initiator). The product contains 22 mol.-% diol and 78 mole-% triol. 72.4% of the hydroxyl groups are primary hydroxyl. ⁴The final product contains 27.2 mole-% polymerized propylene oxide, 70.1 mole-% ethylene oxide and 2.7 mole-% residue from glycerine (from the triol initiator). The product contains 30 mol.-% diol and 70 mole-% triol. 83.2% of the hydroxyl groups are primary hydroxyl.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for preparing a polyether, comprising forming a mixture of an initiator compound having one or more oxyalkylatable groups, ethylene oxide and a metal cyanide catalyst complex, and subjecting the mixture to conditions sufficient to ethoxylate the oxyalkalatable groups of the initiator.

2. The process of claim 1 wherein at least three moles of ethylene oxide are polymerized per equivalent of initiator compound.

3. The process of claim 2 wherein the catalyst is represented by the general formula:



wherein M is a metal ion that forms an insoluble precipitate with the $M^1(CN)_r(X)_t$ group and which has at least one water soluble salt;

M^1 and M^2 are transition metal ions that may be the same or different;

each X independently represents a group other than cyanide that coordinates with an M^1 or M^2 ion;

L represents an organic complexing agent;

M^3A_y represents a water-soluble salt of metal ion M^3 and anion A, wherein M^3 is the same as or different than M;

b and c are positive numbers that, together with d, reflect an electrostatically neutral complex;

d is zero or a positive number;

x and y are numbers that reflect an electrostatically neutral salt;

r is from 4 to 6; t is from 0 to 2;

z is zero or a positive number and n is a positive number indicating the relative quantities of the complexing agent and M^3A_y , respectively.

4. The process of claim 3 wherein the product polyether has a polydispersity of less than 1.6.

5. The process of claim 4 wherein the catalyst is activated in the presence of ethylene oxide.

6. The process of claim 5 wherein the product polyether has a number average molecular weight of no greater than about 5000.

7. The process of claim 5 wherein the catalyst is activated in the absence of propylene oxide.

8. The process of claim 3 wherein the catalyst is first activated in the presence of propylene oxide, and subsequently contacted with ethylene oxide.

9. The process of claim 3 wherein the ethylene oxide is copolymerized with an oxetanes, an anhydride, a hydroxyalkanoate, a lactone or carbon dioxide.

10. The process of claim 7 wherein the initiator is a hydroxyalkylacrylate or hydroxyalkylmethacrylate.

11. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 1.

12. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 2.

13. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 5.

14. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 6.

15. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 7.

16. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 9.

17. A poly(ethylene oxide) polymer made according to the process of claim 10.

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

- Ethoxylations of various initiator compounds are performed in the presence of metal cyanide catalysts. The catalysts surprisingly form a wide variety of polyether products that in most cases contain only small amounts of high molecular weight poly(ethylene oxide).
- 5

6006721.051900

1983
60193

TRADUCCION: Se traduce la carátula y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense Nº 60/205,771, escrita en inglés, para el invento denominado: PROCESO PARA FORMAR UN POLIETER.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

14 de Agosto de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/205,771

FECHA DE PRESENTACION: 19 de Mayo de 2000

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

(RUBRICA)

P.R. GRANT
Funcionario Certificador.

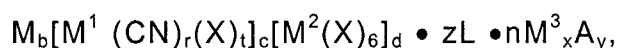
SELLO EN RELIEVE

REIVINDICACIONES

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.

2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos tres moles de óxido de etileno se polimerizan por 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 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 ;

L representa un agente complejante orgánico;

$M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ion de metal M^3 y anión A, en donde M^3 es el mismo 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 las cantidades relativas del agente complejante y $M^3_xA_y$, respectivamente.

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

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.

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.

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 hidroxialquilmetacrilato.

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

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.

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.

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

186

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 196

Radicación no M-51076

Concepto Técnico no 531

Clasificación Internacional de Patentes C 08 G 75/12

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI [☒] NO [☐] Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI [☒] NO [☐] Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI [☒] NO [☐] Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI [☒] NO [☐] NO ES APLICABLE [☐] Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI [☒] NO [☐] Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI [☐] NO [☐] NO ES APLICABLE [☒] Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI [☐] NO [☐] NO ES APLICABLE [☒] Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI [☐] NO [☐] La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J).
- SI [☒] NO [☐] La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI [☒] NO [☐] **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

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

BUENO CAPÍTULO REIVINDICATORIO EN FOLIOS 105 AL 106
BUENO CAPÍTULO DESCRIPTIVO EN FOLIOS 72 AL 104

EXAMINADOR TÉCNICO

202092

Bogotá D. C., 24 MARZO 02.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

187

416
2002/05/30

Folio 197

2020
Bogotá DC

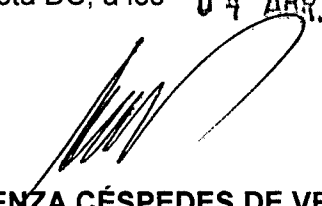
Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado

REFERENCIA:	Radicación No.	00-51076
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	700
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC, a los 04 APR. 2002


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 19 Nov/02 El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 516 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 30/05/2002 El término hábil señalado por la ley expiró el 29-Agt/02 y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.

202042

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia