



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **96-01270**

(22) Data de depozit: **20.06.1996**

(30) Prioritate: **21.06.1995 US 08/493,372;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.10.2001 BOPI nr. **10/2001**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4355188; 4721818

(71) Solicitant: **ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P., GRENVILLE, DELAWARE, US;**

(73) Titular: **ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P., GRENVILLE, DELAWARE, US;**

(72) Inventatori: **PAZOS JOSE F., HAVERTOWN, US;**

(74) Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI;**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA POLIOLILOR ETOXILAȚI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea polioliilor etoxilați, utilizați în industria producătoare de poliuretan, și constă în aceea că, un amestec format dintr-un prim polioli cu conținut de catalizator pe bază de cianuri metalice complexe și un al doilea polioli cu conținut de catalizator bazic, luați într-un raport cuprins între 10 și 90 și 90 și 10, se supune reacției

cu oxid de etilenă, într-o cantitate cuprinsă între 5 și 30%, raportată la cantitatea totală de polioli etoxilați, înainte de reacția cu oxidul de etilenă, amestecul celor doi polioli fiind supus reacției cu oxidul unei alte alchene. Polioliile obținute au un grad redus de nesaturare și un conținut ridicat de grupări hidroxil primare. Se elimină necesitatea stripării apei și alcoolilor din polioliile intermediari, înainte de etoxilare.

Revendicări: 12

RO 117101 B1



Invenția de față se referă la un procedeu pentru obținerea polioliilor etoxilați utilizați în industria producătoare de poliuretan, pentru realizarea spumelor poliuretane, elastomerilor, garniturilor, materialelor pentru diverse acoperiri, adezivi. Acești polioli polietoxilați sunt utilizați, în special, pentru obținerea spumelor poliuretane din topitură, care se obțin la temperaturi relativ scăzute și necesită un conținut ridicat de grupări hidroxil primare cu reactivitate adecvată.

În particular, invenția se referă la un procedeu pentru obținerea polioliilor etoxilați din polioli obținuți prin cataliză cu cianuri metalice complexe.

Polioli etoxilați sunt valoroși în procedeele industriale de obținere a poliuretanilor datorită reactivității favorabile a grupărilor hidroxil primare față de poliizocianați. Polioli etoxilați se obțin în două etape: în prima etapă propilenoxidul (sau un amestec de propilenoxid și etilenoxid) este polimerizat în prezența unui catalizator bazic (de obicei, hidroxidul de potasiu), obținându-se un polioli care conține în cea mai mare parte sau în totalitate grupări hidroxil secundare; în a doua etapă etilenoxidul se adaugă la un amestec care conține catalizator pentru a transforma unele dintre grupările hidroxil secundare în grupări hidroxil primare. În ambele etape de reacție, de propoxilare și de etoxilare, se folosește același catalizator, hidroxidul de potasiu (KOH).

Catalizatorii pe bază de cianuri metalice complexe, cum ar fi, hexacianocobaltatul de zinc oferă multe avantaje în obținerea polieterilor polihidroxilici. Se pot obține polioli cu grad de nesaturare foarte scăzut în comparație cu polioli obținuți cu hidroxid de potasiu. Avantajele folosirii polioliilor cu grad de nesaturare redus pentru obținerea poliuretanilor cu proprietăți îmbunătățite, sunt bine fundamentate. Catalizatorii pe bază de cianuri metalice complexe au o activitate excepțională și pe această bază producția de polioli este foarte eficientă. Se știe că, activitatea catalizatorilor pe bază de cianuri metalice complexe este suficient de mare pentru a nu mai fi necesară purificarea finală a polioliilor.

În ciuda multor avantaje ale folosirii catalizatorilor pe bază de cianuri metalice complexe în obținerea polioliilor etoxilați, un dezavantaj major rămâne faptul că acești polioli nu pot fi obținuți direct folosind catalizatorii pe bază de cianuri metalice complexe. Cu alte cuvinte nu se poate obține un oxipropilen polioli prin cataliza cu cianuri metalice complexe și apoi, să se adauge pur și simplu etilenoxid (EO) pentru a fixa grupările de etilenoxid la capătul catenei de polioli (proces care se realizează în prezență de hidroxid de potasiu KOH). Când se adaugă etilenoxid la un polioxipropilen polioli obținut prin cataliză cu cianuri metalice complexe produsul rezultat este un amestec eterogen de: (1) în cea mai mare parte polioxipropilen polioli nereacționat și (2) o proporție mică de polioxipropilen polioli cu un grad avansat de etoxilare și/sau polietilenoxid.

De obicei, pentru a obține un polioli cu grupări de etilenoxid la capătul catenei dintr-un polioli obținut prin cataliză cu cianuri metalice complexe se folosește recataliza. A se vedea, de exemplu, brevetele **US 4355188** și **4721818**. În prima etapă, se obține un oxipropilenpolioli (sau un copolimer de tipul EO-PO) prin catalizarea cu cianuri metalice complexe (DMC). În a doua etapă se adaugă un catalizator bazic cum ar fi: un metal alcalin, hidrura unui metal alcalin, un oxid al unui metal alcalin, un hidroxid alcalin. Catalizatorul bazic dezactivează catalizatorul pe bază de cianură metalică complexă. În astfel de situații este necesară striparea apei și a alcoolului introduse (chiar și în cantități foarte mici) împreună cu catalizatorul bazic. În final, se adaugă oxid de etilenă pentru a grefa pe catena polioliului grupări oxietilenice.

RO 117101 B1

Metoda recatalizei are multe dezavantaje. În primul rând, catalizatorii bazici (mai ales metalele alcaline sau hidrurile metalelor alcaline) sunt foarte reactivi, sensibili la umezeală și sunt dificil de mânuit. În al doilea rând, este necesar un reactor special pentru grefarea grupărilor oxietilenice prin cataliză bazică, deoarece catalizatorii pe bază de cianuri metalice complexe sunt sensibili, chiar și la urmele de substanțe bazice. Astfel, un reactor folosit pentru fixarea grupării oxietilenice prin cataliză bazică trebuie foarte bine curățat înainte de a realiza, în același reactor, o reacție catalizată cu cianuri metalice complexe. La scară mai mare, această operație de curățare este dificil de realizat practic și de aceea este necesar un reactor separat, pentru reacția de etoxilare. În al treilea rând, striparea polioliilor pentru îndepărtarea apei sau a alcoolilor necesită timp și energie și deseori dă rezultate sporadice. Striparea incompletă duce la obținerea de polioli tulburi care conțin polietilenoxid (rezultat din reacția dintre urmele de apă sau alcool cu oxidul de etilenă), iar acești polioli nu au căutare pe piață.

Este deci, necesar un procedeu de obținere a polioliilor etoxilați din polioli obținuți prin cataliza cu cianuri metalice complexe. Este de preferat ca acest procedeu să evite necesitatea recatalizei. Ar fi necesară, de asemenea, evitarea catalizatorilor pentru etoxilare cu reactivitate ridicată și sensibilitate mare la umezeală și, de asemenea, ar fi necesară eliminarea etapei de stripare a apei și alcoolilor din polioli intermediari, înainte de a se adăuga oxidul de etilenă. Un procedeu care ar fi de preferat ar fi acela care nu necesită un reactor separat numai pentru etoxilare. Un procedeu ideal ar fi acela care să fie ușor de aplicat în practică și care să pună la dispoziție o cale de a obține polioli cu grad scăzut de nesaturare și cu un conținut ridicat de grupări hidroxil primare.

Problema, pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea reactanților și a condițiilor de reacție, astfel, încât să se elimine necesitatea stripării apei sau alcoolilor din polioli intermediari înainte de etoxilare, iar polioli obținuți să aibă un grad redus de nesaturare și un conținut ridicat de grupări hidroxil.

Procedeul pentru obținerea polioliilor etoxilați, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, un amestec format dintr-un prim polioli cu conținut de catalizator pe bază de cianuri metalice complexe și un al doilea polioli cu conținut de catalizator bazic, se supune reacției cu oxid de etilenă, în cantitatea cuprinsă, între 5 și 30%, raportată la cantitatea totală de polioli etoxilat.

Înainte de reacția cu oxidul de etilenă, amestecul celor doi polioli este supus reacției cu oxidul unei alte alchene.

Raportul între polioliul cu conținut de catalizator pe bază de cianuri metalice complexe și polioliul cu conținut de catalizator bazic este cuprins, între 10 și 90 și 90 și 10, preferabil, între 30 și 70 și 70 și 30.

Primul polioli este ales, dintre polioxipropilen polioli sau copolimerii obținuți din oxidul de propilenă și oxidul de etilenă și conține hexacianocobaltat de zinc.

Primul polioli are numărul de grupări funcționale nominale cuprins, între 2 și 8, de preferință, între 2 și 3, numărul de grupări hidroxil cuprins, între 5 și 500 mg KOH/g, de preferință, între 10 și 100 mg KOH/g, masa moleculară cuprinsă, între 200 și 25000, de preferință, între 500 și 10000 și un grad de nesaturare mai mic decât 0,04 meq/g, de preferință, mai mic de 0,02 meq/g și, în special, mai mic decât 0,01 meq/g.

95 Al doilea polioli conține catalizatorul sub forma unui hidroxid al unui metal alcalin, preferabil, sub formă de hidroxid de potasiu.

Al doilea polioli are numărul de grupări funcționale nominale cuprins, între 2 și 8, de preferință, între 2 și 3, numărul de grupări hidroxil este cuprins, între 20 și 1800 mg KOH/g, de preferință, între 30 și 500 mg KOH/g, masa moleculară este cuprinsă, între 76 și 8000, de preferință, între 500 și 6000.

100 Amestecul de polioli conține, între 0,005 și 2% catalizator bazic.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- reducerea cheltuelilor materiale prin eliminarea fazei de purificare;
- reducerea costurilor prin asigurarea posibilității desfășurării reacției într-un singur reactor;

105 - îmbunătățirea calității polioliilor etoxilați obținuți.

Procedeul pentru obținerea polioliilor etoxilați, conform invenției, constă în amestecarea primului polioli care conține un catalizator activ, pe bază de cianuri metalice complexe cu un al doilea polioli care conține un catalizator bazic. Acest amestec de polioli reacționează cu oxidul de etilenă pentru a se obține polioli etoxilați.

110 S-a constatat cu surprindere că, polioli care au fost obținuți prin cataliză cu cianuri metalice complexe și care nu se pot etoxila direct, se etoxilează cu succes, mai întâi prin amestecarea lor cu polioli care conțin substanțe bazice și, apoi, prin adăugarea oxidului de etilenă la amestecul de polioli. Procedeul pentru obținerea polioliilor etoxilați, conform invenției, elimină unele din dezavantajele cheie ale procedurii cu recataliză pentru etoxilarea polioliilor obținuți prin cataliză cu cianuri metalice complexe.

115 Prin procedeul, conform invenției, se elimină necesitatea folosirii metalelor reactive sau hidrurilor metalice, iar pentru catalizarea etoxilării celui de al doilea polioli sunt folosiți catalizatori bazici normali (de obicei, hidroxid de potasiu). În plus, deoarece reactorul folosit pentru etoxilarea amestecului de polioli poate fi folosit și pentru obținerea componentului amestecului reprezentat de polioliul ce trebuie obținut prin cataliză bazică, nu mai este necesar încă un reactor, separat pentru etoxilare.

Procedeul, conform invenției, reprezintă o cale simplă și eficientă pentru obținerea polioliilor cu grad redus de nesaturare (ca rezultat al preparării lor parțiale prin cataliză cu cianuri metalice complexe) și cu conținut ridicat de grupări hidroxil primare.

125 Procedeul de obținere a polioliilor etoxilați, conform invenției, se realizează prin etoxilarea unui amestec de polioli. Amestecul de polioli cuprinde, un prim polioli care conține un catalizator activ pe bază de cianuri metalice complexe și un al doilea polioli care conține un catalizator bazic. Amestecul de polioli reacționează cu oxidul de etilenă pentru a obține polioli etoxilați.

130 Primul polioli se obține folosind drept catalizator o cianură metalică complexă. În general, se poate folosi orice catalizator cunoscut pe bază de cianuri metalice complexe. Aceste tipuri de catalizatori sunt bine cunoscuți în literatura de specialitate din domeniu. Catalizatorii și metodele de preparare ale lor sunt descrise pe larg în brevetele: **US 3427256**, **3427335**, **3829505**, **4477589** și **5158922**, care sunt incluse în descriere ca referințe. Se preferă catalizatorii pe bază de hexacianocobaltat de zinc. Au fost dezvoltati recent, catalizatori activi pe bază de cianuri metalice complexe, așa cum este, de exemplu, descris în brevetul **EP-A-0654302**, și care sunt folosiți avantajos pentru obținerea primului polioli.

135

Primul polioli se obține prin metode uzuale cunoscute în domeniu. Un monomer heterociclic (de obicei un epoxid) reacționează cu un inițiator activ care conține hidrogen (de obicei un polioli cu masă moleculară mică) în prezența unui catalizator pe bază de cianuri complexe, obținându-se primul polioli. Monomerii heterociclici, inițiatorii activi ce conțin hidrogen corespunzători și metodele caracteristice pentru obținerea polieter polioliilor folosind catalizatori pe bază de catalizatori, sub formă de cianuri metalice complexe sunt prezentate în brevetele **US 3829505, 3941849, 4355188** și **4472560**, care sunt incluse în descriere ca referință. 140 145

Primul polioli este orice polieter polioli care poate fi obținut prin cataliză cu cianuri metalice complexe. Se preferă ca aceștia să fie polioxipropilen polioli din rândul copolimerilor pe bază de oxid de propilenă și oxid de etilenă. Se preferă ca primul polioli să aibă grupări funcționale nominale, între 2 și 8, de preferat, între 2 și 3. În general, acesta are numărul de grupări hidroxil cuprins, între 5 și 500 mg KOH/g, de preferat, între 10 și 100 mg KOH/g. Primul polioli are masa moleculară cuprinsă, între 200 și 25000, de preferat, între 500 și 10000. Acesta are, în general, un grad de nesaturare scăzut, de regulă mai mic, de 0,04 meq/g, de preferat, mai mic, de 0,02 meq/g, sau mai bine, sub 0,01 meq/g. 150 155

Pentru obținerea polioliilor se amestecă primul polioli cu cel de-al doilea polioli. Cel de-al doilea polioli se prepară folosind un catalizator bazic, prin metodele uzuale cunoscute în literatura de specialitate din domeniu, pentru obținerea convențională a polieter polioliilor. Pentru obținerea celui de-al doilea polioli se folosește un monomer heterociclic (de obicei un epoxid) care reacționează cu un inițiator activ ce conține hidrogen (în general, un polioli cu masă moleculară mică) în prezența unui catalizator bazic. Monomerii heterociclici, inițiatorii activi ce conțin hidrogen corespunzători și metodele de obținere a polieterilor prin cataliză bazică apar în brevetele **US 4495081, 4687851, 3317508** și **3445525** și care, sunt incluse în descriere ca referință. Cel de-al doilea polieter se obține, de preferință, folosind drept catalizator un hidroxid alcalin (de obicei hidroxid de potasiu). 160 165

Cel de-al doilea polioli poate fi orice polioli care se poate obține prin cataliză bazică. Se preferă ca acesta să fie polioxipropilen polioli din rândul copolimerilor pe bază de oxid de propilenă și oxid de etilenă și polioli etoxilați. Este de preferat ca cel de-al doilea polioli să aibă grupări funcționale nominale, între 2 și 8, preferabil, între 2 și 3. Acesta are în general numărul de grupări hidroxil cuprins, între 20 și 1800 mg KOH/g, preferabil, între 30 și 500 mg KOH/g, iar greutatea moleculară se preferă a fi cuprinsă, între 76 și 8000, preferabil, între 500 și 6000. 170

Primul și al doilea polioli se amestecă prin orice mijloc corespunzător. Este, de preferat, ca aceștia să fie miscibili. În general, nu este necesar ca cei doi polioli să aibă aceleași grupe funcționale, aceleași numere hidroxilice, sau mase moleculare. Pentru unele aplicații este avantajos să se folosească polioli cu caracteristici diferite. Pe de altă parte, de multe ori este convenabil să se folosească polioli cu același număr hidroxilic, pentru a simplifica procesul de formare a poliuretanilor. 175

Proporția în care se amestecă cei doi polioli variază în limite largi. În general, se pot folosi amestecuri care conțin, circa 10 până la 90% din primul polioli și 10 până la 90% din cel de-al doilea polioli. Se preferă ca proporția să fie, între 30 și 70%, din primul polioli și, între 30 și 70%, din cel de-al doilea polioli. 180

În timp ce se amestecă cei doi polioli, cantitatea de catalizator bazic din cel de-
 185 al doilea polioli va dezactiva cantitatea de cianură complexă din primul polioli. Restul de
 catalizator bazic va fi disponibil pentru catalizarea reacției de etoxilare a amestecului
 de polioli. Catalizatorul bazic, în general KOH, este în amestecul de polioli într-o canti-
 tate, exprimată ca procente de masă, între 0,05 și 2 %, care este suficientă pentru
 190 etapa de etoxilare. Este de preferat ca acest domeniu să fie cuprins, între 0,1 și
 1,0%.

În cea de-a doua etapă a procesului descris în această invenție, amestecul de
 polioli reacționează cu oxidul de etilenă pentru a se obține polioli etoxilați. Cantitatea
 de oxid de etilenă folosită pentru a reacționa cu polioliul depinde de mai mulți factori,
 dintre care: conținutul dorit de oxid de etilenă în polieter, conținutul dorit de grupări
 195 hidroxil primare, tipul de grupe funcționale dorite, masa moleculară a produsului final,
 etc. În general, cantitatea de oxid de etilenă folosită va trebui să fie cuprinsă, între 5
 și 30% procente de masă din cantitate de polioli etoxilat.

Procedeul, conform invenției, se folosește la obținerea polieter polioliilor cu un
 conținut ridicat de grupări hidroxil primare. Raportul de grupări hidroxil primare nece-
 200 sar pentru diverse utilizări, variază. De obicei, sunt necesare produse care au un pro-
 cent cuprins, între 50 și 95% de grupări hidroxil primare, preferabil, între 70 și 90%.

Etapă de etoxilare se realizează, în general, prin încălzirea amestecului dintre
 primul și cel de-al doilea polioli, la temperatura de reacție dorită, și adăugare treptată
 a oxidului de etilenă în amestec. Tehnica este în esență aceeași ca și cea de etoxilare
 205 a unui polioli sub cataliză bazică. O metodă corespunzătoare este descrisă, de exem-
 plu, în brevetul **US 4355188**, care este inclus în descriere, ca referință. Tempera-
 tura de reacție este de obicei cuprinsă, între 50 și 220°C. După ce se termină adău-
 garea oxidului de etilenă, reacția este menținută la aceeași temperatură sau la tempe-
 ratură mai înaltă, pentru definitivarea polimerizării.

După reacția de etoxilare, produsul etoxilat este purificat pentru a îndepărta
 reziduurile de catalizator. Poate fi folosită orice metodă corespunzătoare de purificare
 a polioliilor, cuprinzând tratarea pe rășini schimbătoare de ioni, spălarea cu apă, sau
 tratarea cu un adsorbant cum ar fi, silicatul de magneziu. Metode corespunzătoare
 pentru purificarea polioliilor etoxilați sunt descrise, de exemplu, în brevetele **US**
 215 **3715402**, **3823145**, **4721818** și **4355188** care sunt incluse în descriere, ca
 referință.

Polieter polioliile obținute prin procedeul, conform invenției, au un conținut ridicat
 de grupări hidroxil primare. Această proprietate îi face valoroși pentru obținerea
 poliuretanilor, proces în care sunt necesari polioli "reactivi". În același timp polioliile au
 220 un grad de nesaturare mult mai scăzut decât polioliile obținute numai prin cataliză
 bazică. Dacă se dorește un grad de nesaturare foarte scăzut, se mărește pur și
 simplu cantitatea de polioli obținut prin cataliză cu cianuri metalice complexe în
 amestecul de polioli. Polioliile cu grad de nesaturare scăzut, așa cum sunt cei care pot
 fi obținute prin procedeul descris în această invenție oferă multe avantaje, bine-
 225 cunoscute, în obținerea poliuretanilor, cum ar fi, îmbunătățirea proprietăților de
 rezistență la tracțiune și compresie.

Până în prezent, polioliile cu un conținut ridicat de grupări hidroxil primare și cu
 grad de nesaturare scăzut se puteau obține numai prin metoda cu recataliză, care ne-
 cesită strippingul înainte de etoxilare. Chiar și cu o bună stripping, metoda cu recataliză

duce la obținerea de polioli tulburi. Prin procedeul, conform invenției, se obțin, surprinzător, polioli cu un conținut ridicat de grupări hidroxil primare, dar și cu un grad de nesaturare scăzut. În plus, prin acest procedeu nu se obțin polioli tulburi, fără a fi necesară o etapă de stripare. 230

Poliolii obținuți prin procedeul, conform invenției, sunt folosiți în obținerea de spume poliuretane, elastomeri, garnituri, materiale pentru diverse acoperiri, adezivi. Acești polioli sunt valoroși, în special, la obținerea de spume poliuretane din topitură, care se obțin, la temperaturi relativ scăzute, și necesită un conținut ridicat de grupări hidroxil primare cu reactivitate adecvată. 235

Se dă, în continuare, un exemplu de realizarea invenției.

Într-un reactor Parr, cu capacitatea de 1 l, se introduce o cantitate de 247 g polioxid propilen triol, având un număr hidroxilic, de 41,5 mgKOH/g și un grad de nesaturare, de 0,008 mq/g și care conține 25 ppm catalizator activ de hexaciano-cobaltat de zinc. Se introduce apoi în reactor o cantitate de 134 g polipropilen triol pe bază de glicerină, obținut prin cataliză cu KOH și care are un număr de grupări hidroxilice, de 41,5 mg KOH/g și un grad de nesaturare, de 0,046 mq/g și un conținut, de KOH de 0,71%, procente de masă. 240 245

Amestecul de polioli este încălzit, la temperatura, de 117°C și se adaugă 20 g oxid de propilenă. După 45 min se ridică temperatura, la 125°C și se menține amestecul la această temperatură, timp de 90 min. Se barbotează azot în reactor până când presiunea în reactor devine 1,5 at. Se adaugă 100 g oxid de etilenă, cu o viteză, de 1 g/min și se menține, la temperatura, de 125°C, pentru încă o oră după ce s-a adăugat oxidul de etilenă. Se obțin 491 g produs care este rafinat prin trecerea pe o rășină cationică de stiren/divinilbenzen. 250

Poliolul obținut are un număr hidroxilic de 33 mg KOH/g, un grad de nesaturare de 0,017 meq/g, un conținut de oxid de etilenă de 20,5%, în greutate și un conținut de grupări hidroxil primare de 80%. Produsul obținut nu este tulbure și rămâne limpede, timp de câteva luni. 255

Exemplul prezentat este numai o ilustrare a invenției. Specialiștii din domeniu vor recunoaște multe variante care sunt în spiritul invenției. 260

Revendicări

1. Procedeul pentru obținerea polioliilor etoxilați, utilizați în industria producătoare de poliuretan, **caracterizat prin aceea că** un amestec format dintr-un prim polioli, cu conținut de catalizator pe bază de cianuri metalice complexe și, un al doilea polioli cu conținut de catalizator bazic, se supune reacției cu oxid de etilenă, în cantitate cuprinsă, între 5 și 30%, raportată la cantitatea totală de polioli etoxilați. 265

2. Procedeul pentru obținerea polioliilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, înainte de reacția cu oxidul de etilenă, amestecul celor doi polioli, se supune reacției cu oxidul unei alte alchene. 270

3. Procedeul pentru obținerea polioliilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, raportul între polioliul cu conținut de catalizator pe bază de cianuri metalice complexe și polioliul cu conținut de catalizator bazic este cuprins, între 10 și 90 și 90 și 10.

275 4. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, raportul între poliolul cu conținut de catalizator pe bază de cianuri metalice complexe și poliolul cu conținut de catalizator bazic este cuprins, între 30 și 70 și 70 și 30.

280 5. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, primul poliol este ales dintre polioxipropilen polioli sau copolimeri obținuți din oxidul de propilenă și oxidul de etilenă.

6. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, primul poliol conține hexacianocobaltat de zinc.

285 7. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, primul poliol are numărul de grupări funcționale nominale cuprins, între 2 și 8, de preferință, între 2 și 3, numărul de grupări hidroxil cuprins, între 5 și 500 mg KOH/g, de preferință, între 10 și 100 mg KOH/g, masa moleculară cuprinsă, între 200 și 25000, de preferință, între 500 și 10000 și un grad de nesaturare mai mic decât 0,04 meq/g, de preferință, mai mic, de 0,02 meq/g, în special, mai mic decât 0,01 meq/g.

290 8. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, al doilea poliol conține catalizatorul sub forma unui hidroxid al unui metal alcalin.

295 9. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că**, al doilea poliol conține catalizatorul sub forma de hidroxid de potasiu.

300 10. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, al doilea poliol are numărul de grupări funcționale nominale cuprins, între 2 și 8, de preferință, între 2 și 3, numărul de grupări hidroxil cuprins, între 20 și 1800 mg KOH/g, de preferință, între 30 și 500 mg KOH/g, masa moleculară cuprinsă, între 76 și 8000, de preferință, între 500 și 6000.

305 11. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, amestecul de polioli conține, între 0,005 și 2% catalizator bazic

310 12. Procedeu pentru obținerea poliolilor etoxilați, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, un amestec format dintr-un prim poliol, cu conținut de catalizator activ de hexacianocobaltat de zinc, ales dintre polioxipropilen polioli sau copolimeri obținuți din oxidul de propilenă și oxidul de etilenă și un al doilea poliol cu conținut de catalizator sub forma unui hidroxid al unui metal alcalin, raportul între cei doi polioli fiind cuprins, între 10...90 și 90...10, se supune reacției cu oxidul de etilenă, cantitatea de oxid de etilenă folosită fiind cuprinsă, între 5 și 30%, raportată la cantitatea totală de poliol etoxilat.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**

Examinator: **ing. Ioanițescu Cezarina**

