

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/014988 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 11/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/006786

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2007 (01.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 036 007.9 2. August 2006 (02.08.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): PUREC GMBH [DE/DE]; Nieler Strasse 123, 50733
Köln (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGFELD, Man-
fred [DE/DE]; August-Pfeffer-Strasse 6, 63906 Erlan-
bach-Meichenhard (DE). KIEFFER, Andreas [DE/DE];
Johannes-Müller-Strasse 39, 50735 Köln (DE).

(74) Anwälte: GREIBER, K., Dieter usw.; John-F.-Kennedy-
Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: REDISSOCIATION OF POLYURETHANES

(54) Bezeichnung: RÜCKSPALTUNG VON POLYURETHANEN

(57) Abstract: A process is described for splitting polyurethanes and polyurethaneureas, in which the polymer is first reacted with gaseous or liquid secondary aliphatic or cycloaliphatic amines, the secondary urea formed, after removal with hydrogen chloride, is split to the isocyanate, and the polyols or polyamines also formed in the reaction are worked up and purified. It is possible by the process according to the invention to work up polyurethanes, polyurethaneureas, etc., of any origin, and to break them down into the starting materials, specifically the isocyanates, polyols or polyamines, to form starting materials in very high quality, which can be reused for the synthesis of any polyurethanes or polyureas. The invention further provides for the preparation of secondary bis-ureas from polyurethanes or polyurethaneureas or/and ureas.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Spalten von Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen beschrieben, bei dem das Polymer zunächst mit gasförmigen oder flüssigen sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen umgesetzt wird, der dabei entstehende sekundäre Harnstoff nach Abtrennung mit Chlorwasserstoff zum Isocyanat gespalten wird und die bei der Umsetzung ferner entstandenen Polyole bzw. Polyamine aufgearbeitet und gereinigt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Polyurethane, Polyurethanharnstoffe usw. jeglicher Provenienz aufzuarbeiten und in die Ausgangsprodukte nämlich die Isocyanate, Polyole oder Polyamine zu zerlegen, wobei Ausgangsstoffe in höchster Qualität entstehen, die zur Synthese von beliebigen Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen wieder verwendet werden können. Gegenstand ist ferner die Herstellung von sek. Bis Harnstoffen aus Polyurethanen bzw. Polyurethan-Harnstoffen oder und Harnstoffen.

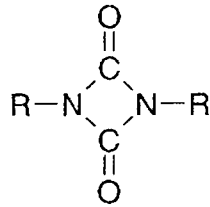
WO 2008/014988 A1

Rückspaltung von Polyurethanen

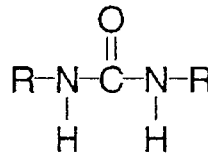
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Polyurethanen, die neben den eigentlichen Urethan-Strukturen - NH-CO-O - ggf. noch zusätzlich andere Strukturen, wie Harnstoff-, Urethdion-, Isocyanurat- und der gleichen enthalten können.

Derartige Strukturelemente werden durch die folgenden Formeln erläutert:

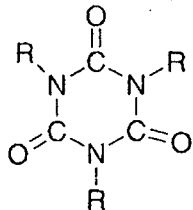
Urethdion



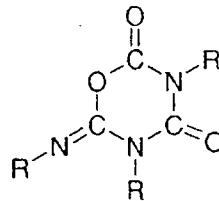
Harnstoff



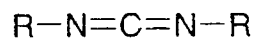
Isocyanurat



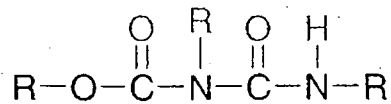
Iminooxadiazindion



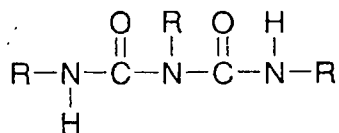
Carbodiimid



Allophanat



Biureth



Unter Rückspaltung im Sinne der Erfindung ist zu verstehen das Recyceln von Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen, sei es nun zum Zwecke der Beseitigung, Entsorgung oder Wiederaufarbeitung derartiger Polymere in Form von Abfall oder Nebenprodukten, wie sie bei deren Herstellung anfallen, oder sei es das Recyceln von Gebrauchsartikeln oder Teilen davon, die aus derartigen Polyurethanen, Polyurethanharnstoffen und dergleichen bestehen oder solche enthalten. Ziel dieses Recyceln im Sinne der Erfindung ist es, die Polymeren chemisch aufzuspalten und insbesondere die Ausgangsstoffe, aus welchen diese hergestellt worden sind, wieder zurück zu gewinnen.

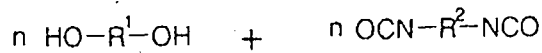
Hier sind vor allem zu nennen:

1. Di- und Polyisocyanate
2. Macropolyole insbesondere Macrodirole wie Polyether, Polyester sowie Polycaprolacton und Polycarbonate
3. Kettenverlängerer und/oder Vernetzer

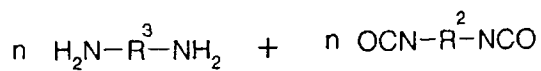
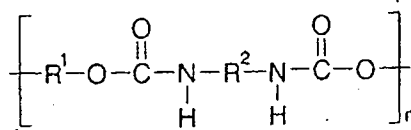
Unter letzter sind insbesondere zu nennen nieder-molekulare Glykole und Diamine.

Polyurethane sind chemische Produkte, die als Wiederholungseinheiten Urethan-Gruppierungen also -NH-CO-O- Einheiten aufweisen sowie ggf.

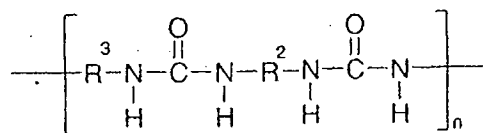
Harnstoffgruppen -NH-CO-NH- und dergleichen enthalten, wie vorstehend bereits ausgeführt. Sie werden im allgemeinen erhalten durch Polyaddition von zwei- oder höherwertigen Alkoholen bzw. Aminen und Isocyanaten gemäß folgender Reaktionsgleichungen:



Polyurethan



Polyharnstoff



R^1 , R^2 und R^3 können dabei für niedermolekulare oder selbst schon höhermolekulare und polymere Gruppen stehen, die auch Urethangruppen enthalten können.

Neben den vorstehend beispielhaft wiedergegebenen im Wesentlichen linearen Polyurethanen existieren auch Polyurethane, die verzweigte oder auch vernetzte Strukturen aufweisen.

Die Eigenschaften der herzustellenden Polyurethane lassen sich sowohl durch die Art der eingesetzten Isocyanate, Kettenverlängerer und Macrodiol als auch durch das Molverhältnis von Isocyanat zu Kettenverlängerer und zu Macrodiol stark beeinflussen. Polyurethane können daher für alle Anwendungsbereiche

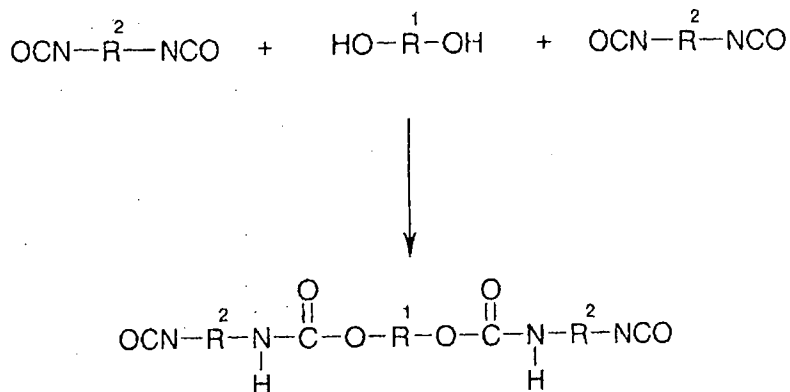
maßgeschneidert angefertigt werden und haben dadurch Einzug in zahllose Anwendungsgebiete gefunden.

Beispiele für mehrfachfunktionelle Isocyanate;

1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (*m*-TMXDI)
1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethyl-hexan
1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethyl-hexan
1,4-Diisocyanatocyclohexan (*trans*-CHDI)
1,3-Bis(isocyanatomethyl) cyclohexan (H6,XDI)
Hexamethylendiisocyanat (HDI)
3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanat (IPDI)
1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI)
Bis(isocyanatomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan, (NBDI) (2,5-NBDI)
(2,6-NBDI)
2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan (DDI)
Toluoldiisocyanat (TDI) (2,4-TDI) (2,6-TDI)
Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) (4,4-MDI) (2,4-MDI) (2,2-MDI)
Polymeres MDI (PMDI)
1,5-Naphthylindiisocyanat (NDI)
p-Phenylendiisocyanat (PPDI)
3,3-Dimethylbiphenyl-4,4-diisocyanat (TODI)

Als mehrfachfunktionelle Isocyanate können auch Additionsprodukte eingesetzt werden, welche z. B. durch die Addition von Polyolen an eines der oben aufgeführten Isocyanate entstehen:

Reaktionsgleichung der Prepolymerbildung:



Generell werden Macrodirole im Molmassenbereich zwischen $M_n=500-20000$: eingesetzt:

Bevorzugte Macrodirole sind:

Polyester-, Polyether-, Polycarbonat- und Kohlenwasserstoffpolyole.

1. Polyesterpolyole:

Diese werden durch Umsetzen von Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate erhalten.

Als Polyole seien beispielhaft genannt:

Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Bis-[hydroxymethyl]-1-butanol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, Bis-[2-hydroxy-ethyl]-ether, Glycerin, Mono- und Disaccharide, Trimethylpropan, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole.

Als Dicarbonsäuren bzw. Anhydride, die zum Aufbau der Polyester verwendet werden können, seien beispielhaft genannt:

Bernsteinsäure, Bicyclo[2.2.1]hepten-5,6-dicarbonsäureanhydrid (HET-Säureanhydrid), Adipinsäure, , Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure,

1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure.

Spezielle Polyesterdiole sind auch Polycaprolactone.

2. Polycarbonate:

Polycarbonate im Sinne der Erfindung sind u. a. Umsetzungsprodukte von Kohlensäure-diethylester bzw. -diphenylester oder Phosgen mit den oben erwähnten Glykolen.

3. Polyether:

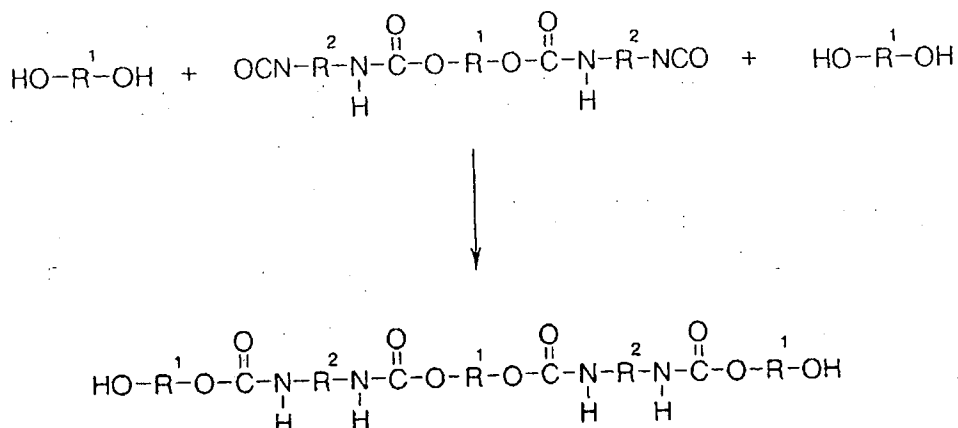
Hierzu gehören Verbindungen wie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofuranglykole.

4. Kohlenwasserstoffpolyole:

Hierzu gehören u. a. Poly(1,3-buten), Poly(isopren), Poly(vinylchlorid), Poly(isobutylene) und sonstige Polyolefine mit endständigen OH-Gruppen.

Als Polyole können auch Additionsprodukte eingesetzt werden, welche durch die Addition von mehrfachfunktionellen Alkoholen an z. B. eines der oben aufgeführten Isocyanate oder Isocyanat Prepolymere entstehen:

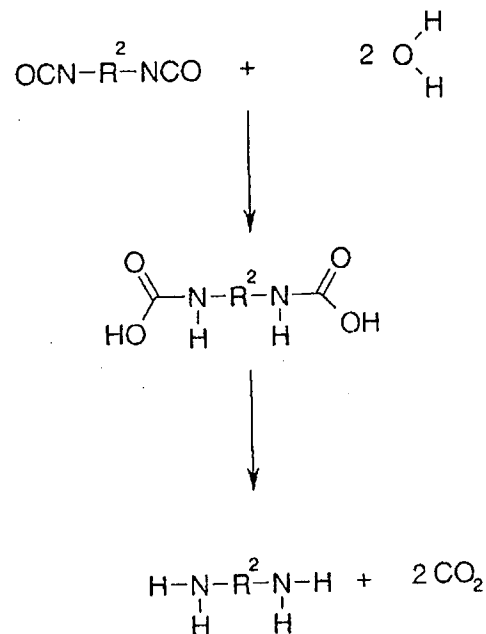
Reaktionsgleichung Macrodiolbildung:



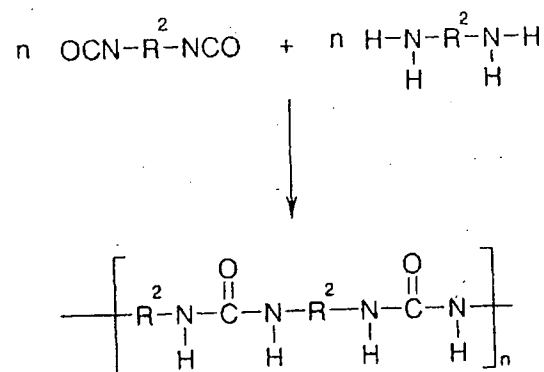
Kettenverlängerer oder und Vernetzer:

Als Kettenverlängerer und Vernetzer werden meist kurzkettige di- oder und mehrfachfunktionelle Alkohole oder Amine eingesetzt. Bei der Herstellung von Zellelastomeren wird häufig auch Wasser als Kettenverlängerer eingesetzt, das sich zunächst mit Isocyanatgruppen zu den entsprechenden Aminen und daraufhin mit Isocyanat zu einer Harnstoffgruppierung umsetzt.

Die Reaktion mit Wasser erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



Das entstandene Diamin setzt sich in einer Folgereaktion weiter um zum Polyurethanharnstoff:



Als Kettenverlängerer eingesetzte Amine seien z. B. folgende Verbindungen genannt:

Bis-[4-amino-3-chlor-phenyl]methan (MOCA)
4-Chlor-3,5-diamino-benzoesäure-(2-methyl-propylester)
4-Amino-benzoesäure-ester von Glykolen
Bis-[2-amino-benzoyloxy]-Verbindungen
1,2-Bis-[2-amino-phenylthio]-ethan
1,3-Bis-[4-amino-benzoyloxy]-propan
Bis-[4-amino-3-methoxycarbonyl-phenyl]-methan
2,5-Diamino-1,3-dichlor-benzol
Bis-[2-amino-phenyl]-disulfan
3,5-Diamino-4-methyl-benzoesäure-alkylester
2,4-Diamino-benzoesäure-ester bzw. -amide
2,5-Diamino-benzonitril
Oligoethylenglykol-bis-4-aminobenzoat
(4-Chlor-3,5-diamino-phenyl)-essigsäureester
Terephthalsäure-bis-[2-(2-amino-phenylthio)-ethylester]
4-tert.-Butyl-3,5-diamino-benzoesäureester
4-tert.-Butyl-3,5-diamino-benzonitril
4-Chlor-3,5-diamino-toluol
2,4-Diamino-4-methyl-benzolsulfonsäure-dibutylamid
4,4'-Methylen-bis(3-chloro 2,6-diethylaniline) (MCDEA)
Diethylentriamin (DETA)
1,6-Hexamethylendiamin

Die Haupteinsatzbereiche solcher Polyurethane und Polyurethanharnstoffe sind:
Hart- und Weichschaumstoffe, Zellelastomere, Beschichtungen, Lacke,
Klebstoffe, Bindemittel, Dichtstoffe, Elastomere, Thermoplaste, Gießharze usw.

In dieser Form haben Polyurethane Einzug in nahezu alle industriellen
Anwendungsbereiche gefunden wie Automobil, Marine, Bau, Bergbau, etc.

Mit zunehmender Herstellung und Verwendung derartiger Polyadditionspolymere stellt sich auch immer mehr die Aufgabe, diese Polymere nach ihrem Gebrauch zu entsorgen bzw. wieder aufzuarbeiten. Das gleiche gilt natürlich auch für Abfallprodukte, die bei der Herstellung dieser Polyurethanverbindungen anfallen.

Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, derartige Produkte wieder aufzuarbeiten und zu recyceln. Bei den Verfahren, die zum Ziel haben Polyurethane wieder aufzuarbeiten und wenigstens zum Teil wieder die Ausgangsprodukte zurückzugewinnen, stehen Hydrolyse und Glycolyse im Vordergrund. Dabei werden jedoch nur die hydroxylgruppenhaltigen Ausgangssubstanzen zurückgewonnen. Diese Verfahren sind im übrigen kompliziert und erlauben nicht die hochpreisigen Isocyanate zurückzugewinnen, da diese zum Amin abgebaut werden.

Eine weitere Möglichkeit Polyurethane zu recyceln besteht darin, dass man die Polyurethane zerkleinert und ihnen die Ausgangsstoffe wie Isocyanate und Polyole zusetzt und dieses Gemisch dann unter Polyadditionsbedingungen weiter verarbeitet, z. B. nach dem Spritzgussverfahren. Dabei findet natürlich ein Spalten der wiederverwendeten Materialien in die Ausgangsprodukte nicht statt, und es versteht sich von selbst, dass die Produkte, die nach einem solchen Verfahren hergestellt werden, bezüglich ihrer Eigenschaften zu wünschen übrig lassen.

Die Patentliteratur und auch die wissenschaftliche Literatur über derartige Recyclingprozesse ist sehr umfangreich. So wird z. B. in der EP 1 149 862 B1 ein Verfahren zur Aufbereitung von Polyurethan-Hartschaum beschrieben.

Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Herstellung eines Ausgangsmaterials für Polyurethan-Hartschaum, umfassend die Schritte, dass man

einen ausgemusterten Kühlschrank, der Polyurethan-Hartschaum umfasst, schreddert, um einen Klumpen aus Polyurethan-Hartschaum abzutrennen;

- den Klumpen aus Polyurethan-Hartschaum zu einem Pulver aus Polyurethan-Hartschaum zerkleinert;
- das Pulver aus Polyurethan-Hartschaum durch eine Aminolyse-Reaktion oder durch eine Glycolyse-Reaktion verflüssigt;
- Teilchen von Verunreinigungen durch Filtrieren des verflüssigten Pulvers aus Polyurethan-Hartschaum beseitigt; und
- das verflüssigte Pulver aus Polyurethan-Hartschaum entweder mit überkritischem Wasser oder mit unterkritischem Wasser umsetzt, um das Pulver aus Polyurethan-Hartschaum zu zersetzen.

Dieses Verfahren ist sehr umständlich und liefert im übrigen keine Ausgangsprodukte wieder, insbesondere nicht das eingesetzte Isocyanat, womit beliebige Polyurethane mit guten Eigenschaften wieder hergestellt werden können. So eignet sich das recycelte Material auch nur wieder für die Herstellung von Produkten, die mehr oder weniger mit den zu entsorgenden Materialien identisch sind.

Auch die US 5 891 927 vom 06. April 1999 beschreibt ein Verfahren zum Recyceln von Polyurethanen nämlich von mikrozellularem Polyurethan, das ebenfalls darin besteht, dass man das Polyurethan zerkleinert und dem zerkleinerten Polyurethan die Ausgangssubstanzen nämlich Polyol und Polyisocyanat zusetzt, eine entsprechende Reaktion durchführt und schließlich ein recyceltes Produkt erhält, das mehr oder weniger dem Ausgangsprodukt, das recycelt werden sollte, gleichen soll, jedoch hinsichtlich der erreichbaren Eigenschaften zu wünschen übrig lässt.

In der US Patentanmeldung US 2002/0010222 A1 wird ein Verfahren zum Aufarbeiten von Polyurethanabfällen beschrieben, das darin besteht, dass man eine Chemolyse durchführt, um Polyolprodukte zu gewinnen und diese Polyolprodukte dann als Initiatoren in einer Reaktion mit Alkylenoxid verwendet, um oxyalkyliertes Polyol für die Herstellung von Polyurethanen zu gewinnen. Auch diese Reaktion eignet sich nur für einen sehr engen Anwendungsbereich.

In der US PS 2003/0009007 A1 wird ein Verfahren zum Spalten von Polyurethanen beschrieben, bei dem eine Mischung aus einem Lösungsmittel, Wasser und einem oder mehreren Polyurethanen auf eine Temperatur von wenigstens 180 °C unter einem Druck von wenigstens 4 bar erhitzt wird. Ein Wiedergewinnen der bei der Herstellung von Polyurethan verwendeten Diisocyanate ist gemäß dieser Schrift nicht möglich, da dieses zum Amin hydrolysiert wird. Auch in dieser relativ jungen Anmeldung werden als Aufarbeitungsverfahren zum Stand der Technik vor allem die Glycolyse oder Hydrolyse beschrieben.

Obwohl bereits zahlreiche Verfahren zum Recyceln und Wiederaufarbeiten von Polyadditionspolymeren insbesondere von Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen usw. bekannt sind, besteht noch ein großes Bedürfnis nach verbesserten Verfahren, insbesondere um das wertvolle Isocyanat zurückzugewinnen, was bislang nicht gelungen war.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb ein Verfahren zum Aufarbeiten von Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen und dergleichen zur Verfügung zu stellen, bei dem die Ausgangsstoffe, nämlich die Di- oder Polyisocyanate, die Glykole, die Polyglykole und die Diamine als solche zurückgewonnen werden können und somit für eine neue Synthese von Polyurethanen oder Polyharnstoffen zur Verfügung stehen.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die wiedergewonnenen Ausgangsstoffe in hoher Qualität anfallen und die auch für Synthesen von beliebigen Polyurethanen, Polyurethanharnstoffen oder andere Isocyanatadditionsprodukten in hoher Qualität zur Verfügung stehen, die nicht identisch sind mit den Ausgangs-Polyadditionspolymeren, die der Aufarbeitung zugeführt worden sind.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem Polyadditionspolymere der verschiedensten Provenienzen aufgearbeitet werden können und bei dem ein möglichst quantitatives Rückgewinnen der als Ausgangsstoffe eingesetzten Polyisocyanaten, hydroxylgruppenhaltigen und amingruppenhaltigen Verbindungen möglich ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Rückspalten von Polyurethanen, Polyurethanharnstoffen und dergleichen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) diese Polymere zunächst mit sekundären aliphatischen oder sekundären cycloaliphatischen Aminen umsetzt, wobei sekundäre Bis-Harnstoffe und hydroxylgruppen-aufweisende Diole oder Polyole und ggf. Aminogruppen aufweisende Verbindungen entstehen,
- b) die sekundären Bis-harnstoffe von den hydroxyl- oder aminogruppen-aufweisenden Verbindungen abtrennt,
- c) den abgetrennten sekundären Bis-harnstoff mit Chlorwasserstoff zum Ausgangsisocyanat spaltet und
- d) das entstandene Isocyanat von dem mitgebildeten HCL-Salz des sekundärenamins abtrennt und die beiden Produkte separat aufarbeitet, und
- g) die bei der Behandlung mit dem sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin entstandenen Hydroxylgruppen- bzw. Aminogruppen-aufweisenden Verbindungen separat aufarbeitet und reinigt.

Vorzugsweise wird die Umsetzung mit dem sekundären Amin in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt.

Als Lösungsmittel sind besonders geeignet:

Ether, Ester, aliphatische und cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie chlorierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Aus der Gruppe der Ether seien beispielhaft genannt:

Methyl-t-butylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Aus der Gruppe der Ester seien beispielhaft genannt Methylformiat, Essigester und Butylester.

Aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe seien beispielhaft genannt Ligroin, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Xylol, Benzol.

Aus der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoffe seien beispielhaft genannt Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Methylchloroform und Perchlortetraethylen. Als weitere Lösungsmittel sind beispielhaft noch zu nennen: Acetonitril, Benzonitril, Nitromethane und Nitrobenzol.

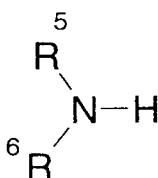
Besonders vorteilhaft haben sich Lösungsmittel erwiesen, in denen der gebildete Harnstoff unlöslich ist und somit leicht von den Diolkomponenten abgetrennt werden kann.

Diese Lösungsmittel können vom Fachmann anhand einiger weniger Vorversuche ausgewählt werden und können natürlich je nach eingesetzten Polyurethanen und gebildeten Bis-harnstoffen verschieden sein.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das sekundäre aliphatische oder cycloaliphatische Amin in Mengen verwendet, dass es gleichzeitig als Reaktionspartner und als Lösungsmittel fungiert.

Es versteht sich von selbst, dass dann neben dem stöchiometrisch erforderlichen Anteil noch genügend Überschuss verwendet wird, dass das Amin während der gesamten Reaktionszeit auch noch in ausreichender Menge vorhanden ist, so dass es als Lösungsmittel fungieren kann. Dabei kann es erforderlich sein, einen entsprechenden Druck einzustellen, um das Amin in flüssiger Phase zu halten.

Als sekundäres Amin werden vorzugsweise Verbindungen der Formel VI eingesetzt.



VI

wobei R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sein können und bevorzugt -CH₃, -C₂H₅ oder -C₆H₁₁ bedeuten. Höhere und auch verzweigte Alkylgruppen sind prinzipiell auch einsetzbar.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der entstandene sekundäre Harnstoff vom Reaktionsgemisch abgetrennt, gereinigt und als selbständiges Zwischenprodukt gewonnen.

Die Umsetzung der Polyurethane bzw. Polyurethanharnstoffe mit dem sekundären Amin findet bei höheren Temperaturen z. B. von 80 bis 250 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 180 °C insbesondere 100 bis 150 °C statt. Bei tieferen Temperaturen als 80 °C findet die Spaltung meistens nur sehr langsam statt und kann von Fall zu Fall auch so langsam vonstatten gehen, dass eine kommerzielle

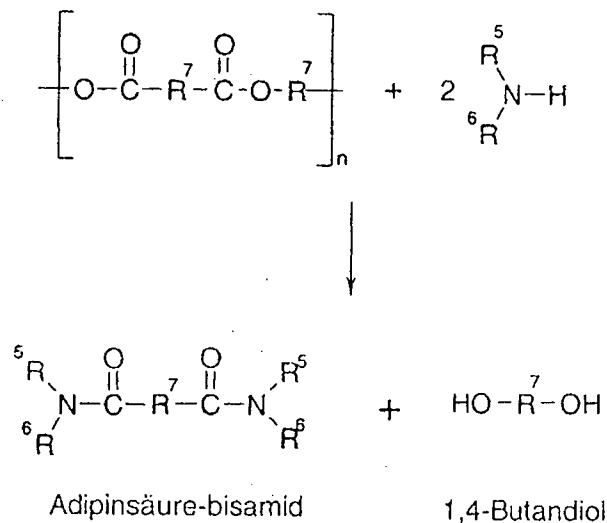
Durchführung des Verfahrens kaum noch möglich ist, bzw. zum Stillstand kommt oder überhaupt nicht anspringt.

Die Spaltbarkeit ist stark abhängig von der Reaktivität der Polyurethangruppierungen. So sind z.B. aromatische Polyurethangruppierungen reaktiver als aliphatische und am wenigsten reaktiv sind sterisch gehinderte.

Es liegt im Bereich allgemeinen handwerklichen Könnens des Durchschnittsfachmanns, hier die geeigneten Temperaturen bzw. deren untere Grenze durch wenige Versuche festzulegen.

Andererseits kann bisweilen die Gefahr bestehen, dass bei zu hohen Temperaturen insbesondere bei Temperaturen von über 180 °C makromolekulare Polyole wie Polyesterpolyole, d. h. die sogenannten Weichsegmente eines Polyurethans ihrerseits auch gespalten werden, z. B. unter Amidbildung.

Ein entsprechender Reaktionsmechanismus wird durch die folgende Reaktionsgleichung beispielhaft anhand von Polybutylenadipat wiedergegeben.



wobei $\text{R}^7 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Auch für die Obergrenze der Temperatur gilt das gleiche für den Durchschnittsfachmann wie das bei den unteren Grenzen gesagte, es genügen

Aus der vorstehenden Gleichung folgt, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Spaltung der Polyurethane die Spaltung so durchgeführt werden kann, dass alle Ausgangsstoffe, nämlich die hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen sowie Kettenverlängerer und die Isocyanate zurückgewonnen werden und als Nebenprodukt lediglich Natriumchlorid entsteht.

In analoger Weise gilt das vorstehend gesagte auch für die Spaltung von Polyurethanharnstoffen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren lässt sich für die Spaltung und Rückgewinnung der entsprechenden Polymere in praktisch in allen Formen durchführen, seien es nun Fehlchargen, die für die Herstellung von hochwertigen Endprodukten nicht verwendet werden können, sei es als Abfallprodukte, die beim Formen und Gestalten der Polymere anfallen, z. B. bei span-abhebender Verarbeitung oder beim Stanzen von Halbzeugen oder seien es Rückstände beim Heiß- und Kaltgießen. Es können somit praktisch alle Erscheinungsformen der besagten Polyurethane recycelt werden.

Es war besonders überraschend, dass es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, Polyurethane und Polyurethanharnstoffe und dergleichen quantitativ in die Ausgangssubstanzen zu zerlegen, d. h. in die bei der Synthese eingesetzten Di- oder Polyisocyanate und die verwendeten hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen wie Glykole, Polyglykole hydroxylendgruppen-aufweisenden Polyester und Polyether oder die eingesetzten aminogruppen-haltigen Verbindungen (Kettenverlängerer).

Dies gilt insbesondere für die Di- und Polyisocyanate, die bei allen bisherigen Recyclingverfahren nicht als solche erhalten werden konnten.

Es war ferner überraschend, dass dieses Verfahren sich auf praktisch alle Arten von Polyurethanen und Polyurethanharnstoffe anwenden lässt, sei es nun lineare,

verzweigte oder vernetzte Polymere. Die Qualität der zurückgewonnenen Ausgangsstoffe ist hervorragend und entspricht der Qualität der eingesetzten Ausgangsstoffe, sie können sozusagen fabrikneu bei der Synthese der verschiedensten Polyadditionspolymere wieder eingesetzt werden.

Deshalb sind die zurückgewonnenen Ausgangsstoffe auch für praktisch alle Einsatzzwecke wieder verwendbar, und es ist möglich Polyadditionspolymere wie Polyurethane und Polyharnstoffe unter Verwendung der zurückgewonnenen Ausgangssubstanzen herzustellen, die völlig verschieden sind von den Produkten, die man recycelt hat.

Es war ferner überraschend, dass man mit der Erfindung die zurückgewonnenen Substanzen für die Synthese von Produkten einsetzen kann, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften gleichwertig oder sogar noch besser sind als die der recycelten Produkte.

Es war ferner besonders überraschend, dass man die Ausgangsprodukte in einer Qualität zurückgewinnen kann, dass man sie auch anderweitig verkaufen kann für Verwendungen, die mit Polyadditionspolymeren nicht das geringste zu tun haben.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Recycling von PU-Gießharzabfällen auf Basis von PPDI

- a) Spaltung von PU-Granulat mit Diethylamin
400 g PU-Granulat, hergestellt aus 63,13 g 1,4-Phenylendiisocyanat, 315,69 g Adipinsäure-Ethylenglykol-Polyester (MG=2000), 19,59 g 1,4-Butandiol sowie 1,58 g verschiedener anderer Additive wird auf eine Teilchengröße von 4 mm granuliert.

Das so erhaltene Polyurethan Granulat wird mit 600g Diethylamin und 1800g 1,2 Dichlorbenol in einen 5 Liter Stahlautoklaven mit Schauglas, Turbinenrührer, Manometer und Temperaturanzeige vorgelegt. Der Reaktorinhalt wird auf zunächst etwa 60 °C erwärmt, danach wird der Reaktor verschlossen und die Temperatur stetig erhöht, bis sie nach etwa 2 Stunden 140 °C erreicht. Gleichzeitig steigt in dem Reaktor der Druck bis auf etwa 5,5 bar. Dabei löst sich unter vorsichtigem Rühren das Polyurethan langsam auf. Gegen Ende der Reaktion(ca. 8 Std.) wird der Rührer abgestellt. Es liegt eine klare gelbe Lösung vor, in der sich ein weißgelber Niederschlag abgesetzt hat.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird abfiltriert und der Filtrückstand portionsweise mit Chloroform gewaschen, um das anhängende Diethylamin zu entfernen. Der gewaschene und Vakuum getrocknete Niederschlag besteht aus 111,15 g (Ausbeute 92%) 1,4-Phenylen-bis-diethylharnstoff.

- b) Rückgewinnung des Isocyanats PPDI durch Spaltung des Bisharnstoffs mit HCl-Gas (atmosphärisch)

30,7 g PPD-Diethylharnstoff erhalten nach 1a wird mit 350 ml Chlorbenzol in einem 1 Liter 3-Halskolben unter Rühren vorgelegt. Das Gemisch wird bei Normaldruck und Raumtemperatur mit Stickstoff sauerstofffrei gespült und danach in einem auf 125 °C vorgeheiztem Ölbad innerhalb 10 Minuten auf 110 °C Innentemperatur aufgeheizt, wobei sich der PPD-Harnstoff zum Teil löst. Durch eine Schliff-Kapillare wird dann HCl-Gas unter kräftigem Rühren 5 min bei 110 °C Innentemperatur durchgeleitet, wobei bereits nach 1 Minute eine klare hellbraune Lösung entsteht. Nach der vollendeten HCl-Spaltung wird mit Stickstoff bei 110 °C Innentemperatur der überschüssige Chlorwasserstoff abgestrippt, wobei bereits nach der 1 Minute Strippen farblose Kristallblättchen aus $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ ausfielen. Die Aufschlämmung wurde dann in einem Eis-Bad auf

Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch Anlegen von Vakuum von Chlorbenzol befreit und der feste Kristallbrei bei 40 °C/1 Torr getrocknet. Aus dem Kristallbrei wurde nun das PPDI durch Extraktion mit trockenem Octan gewonnen, während das Et₂NH-Hydrochlorid zurückbleibt. Nach Abdestillieren des Octans wurden 15,35 g PPDI erhalten (95,8 % d. Th.).

- c) Rückgewinnung des Diethylamins
Der aus Diethylaminhydrochlorid bestehende Filtrationsrückstand wird in überschüssiger wässriger Natronlauge gelöst, und das frei gesetzte Diethylamin bei Normaldruck über Kopf abdestilliert.
- d) Rückgewinnung von Weichsegment und Kettenverlängerer.
Aus der Mutterlauge wird das überschüssige Diethylamin bei atmosphärischem Druck und das Dichlorbenzol unter Vakuum fraktioniert.

Zurückbleiben 330,15 g einer braunen öligen Flüssigkeit. Unter Hochvakuum werden daraus 19,05 g Butandiol abdestilliert. Zurückbleiben 311,10 g Adipinsäureethylenglykol.

Beispiel 2

Recycling von PU-Schäumen aus einem Isocyanatgemisch hergestellt.

- a) 400 g Polyurethanschaum hergestellt aus 32,61 g 1,4-Phenylendiisocyanat und 42,68 g 1,5-NDI sowie 301,69 g Adipinsäure-Ethylenglykol Polyester (MG 2000), 21,36 g 1,4-Butandiol sowie 1,50 g üblicher Additive wird auf eine Teilchengröße von ca. 6 mm zerkleinert.
Das so erhaltene Polyurethan Granulat wird mit 600g Diethylamin und 1800g 1,2 Dichlorbenzol in einen 3 Liter Stahlautoklaven mit Schauglas, Turbinenrührer, Manometer und Temperaturanzeige vorgelegt. Der Reaktorinhalt wird auf zunächst etwa 60 °C erwärmt, danach wird die Temperatur stetig erhöht, bis sie nach etwa 2 Stunden 135 °C erreicht.

Gleichzeitig steigt in dem Reaktor der Druck bis auf etwa 5,5 bar. Dabei löst sich das Polyurethan langsam auf. Gegen Ende der Reaktion (ca. 8 Std.) liegt eine klare gelbe Lösung vor, die einen weißgelben Niederschlag enthält.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird abfiltriert und portionsweise mit Chloroform gewaschen. Der gewaschenen und getrocknete Niederschlag besteht aus einem Gemisch von 166,94 g 1,4-Phenyl-bis-diethylharnstoff und 1,5-Naphthalin-bis-diethylharnstoff.

b) PPDI / NDI aus Harnstoffspaltung

Eine Mischung aus 30,7 g PPD-Diäthylharnstoff und 44g NDI-Diäthylharnstoff aus Versuch 2a wurde mit 700 ml Chlorbenzol in einem 2 Liter 3-Halskolben unter Rühren vorgelegt und analog Beispiel 1b mit überschüssigem trockenem Chlorwasserstoff gespalten. Nach Abtrennung des Diethylaminhydrochlorids wurde das Rohprodukt bei atmosphärischem Druck stark eingeeengt und danach quantitativ in einen 250 ml Rundkolben überführt und das Chlorbenzol in Vakuum abdestilliert, wobei das NDI und PPDI im Sumpf in Form von gelbbraunen Kristallen zurückbleiben.

Aus dem kristallinen PPDI/NDI-Gemisch wird durch fraktionierte Destillation über ein beheizte Füllkörperkolonne bei 101 °C/0,05 bar das PPDI über Kopf gewonnen (15,35 g = 95,8 % der Theorie). Im Sumpf verbleiben 26,45 g NDI (97,8 % der Theorie), das durch Umkristallisieren mit Octan noch weiter gereinigt werden kann.

c) Rückgewinnung des Dialkylamins, Weichsegments und Kettenverlängerer

Aus der Mutterlage wird das nicht abreagierte Diethylamin und Dichlorbenzol unter Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 286,59 g

(Ausbeute 95%) einer braunen öligen Phase sowie 18,26 g (Ausbeute 89,1%) einer leichteren klaren Phase, die mit einem Scheidetrichter abgetrennt werden kann.

IR Spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass es sich bei der klaren leichteren Phase um 1,4-Butandiol, bei der schwereren Phase um Polyesterpolyol handelt.

Beispiel 3

- a) Spaltung von NDI-Polyurethanen mit sekundärem Amin ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels.

400 g Polyurethangranulat hergestellt aus 82,7 g 1,5-Naphthylendiisocyanat, 295,35 g Adipinsäure-Ethylenglykol Polyester (MG 2000), 20,46 g 1,4-Butandiol sowie 1,47 g verschiedener Additive wird auf eine Teilchengröße von ca. 4 mm granuliert. Das so erhaltene Polyurethan Granulat wird mit 1800g Diethylamin in einen 5 Liter Stahlautoklaven mit Schauglas, Turbinenrührer, Manometer und Temperaturanzeige vorgelegt. Der Reaktorinhalt wird auf zunächst etwa 60 °C erwärmt, danach wird die Temperatur stetig erhöht, bis sie nach etwa 3,5 Stunden 130 °C erreicht. Gleichzeitig steigt in dem Reaktor der Druck bis auf etwa 15 bar. Dabei löst sich das Polyurethan langsam auf. Gegen Ende der Reaktion liegt eine klare gelbe Lösung vor, die einen weißgelben Niederschlag enthält. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird abfiltriert und portionsweise mit Diethylamin gewaschen.

Der gewaschene und Vakuum getrocknete Niederschlag besteht aus 134,69 g (Ausbeute 96%) 1,5-Naphthalin-bis-diethylharnstoff.

- b) Rückgewinnung von 1,5-NDI durch Spaltung des Harnstoffs aus 3a) mit HCl-Gas

In einem 1-l Emailautoklaven versehen mit Destillationsaufsatz, Rührer, Strömungsbrecher, Thermoelement und Gaseinleitungsrohr werden 350 ml Nitrobenzol vorgelegt und danach 134 g des Tetraalkylharnstoffs aus Beispiel 3a unter kräftigem Rühren suspendiert. Anschließend wird der Reaktorinhalt auf ca. 80 °C erwärmt und unter schwachem Vakuum ca. 30 ml Nitrobenzol abdestilliert, um alle Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Wenn dies zuverlässig erreicht ist, wird der Autoklav verschlossen und der Reaktorinhalt mit HCl-Gas bei 1,5 - 2 bar gesättigt. Anschließend wird die Temperatur auf 150 °C erhöht und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei wird die zunächst dickflüssige und milchig-weiße Suspension sehr schnell dünnflüssig und geht nach ca. 30 Minuten in eine blasse schwach-gelbe Lösung über. Nachdem über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, fällt das Diethylaminhydrochlorid in Form großer Blättchen aus, die abfiltriert und portionsweise mit Petroläther gewaschen werden. Aus dem klaren, schwach-bräunlichen Filtrat wird das Nitrobenzol in Hochvakuum abgezogen und es verbleiben als Sumpfprodukt 80,2 g 1,5-NDI, welches noch mit Octan gereinigt werden kann.

- c) Das Diethylamin wird aus dem abfiltrierten Diethylaminhydrochlorid analog Beispiel 1 zurückgewonnen.
- d) Aus der Mutterlage der Spaltung 3a wird das nicht abreagierte Diethylamin unter Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 280,59 g (Ausbeute 95%) einer braunen öligen Phase sowie 18,26 g (Ausbeute 91%) einer leichteren klaren Phase, die mit einem Scheidetrichter abgetrennt werden kann.

IR Spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass es sich bei der klaren leichteren Phase um 1,4-Butandiol bei der schwereren Phase um Polyesterpolyol handelt.

Beispiel 4

Recycling eines PU-Gießharzes auf Basis eines MDI/TDI Polyurethangemisches

a) Polyurethanspaltung mit Dimethylamin

329,38 g Polyurethangranulat hergestellt aus 60 g MDI, 34,97g TDI, 200 g Adipinsäure-Ethylenglykol Polyester (MG 2000), 33,85 g 1,4-Butandiol sowie 1,1 g verschiedener Additive wird auf eine Teilchengröße von ca. 4 mm granuliert.

Das so erhaltene Polyurethan Granulat wird mit 400g Dimethylamin und 1300g 1,2 Dichlorbenzol analog Beispiel 1a jedoch bei 135 °C gespalten, wobei der Druck wegen des niedrigen Siedepunkts des Dimethylamins auf bis zu 20 bar ansteigt.

Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird analog Beispiel 1a abfiltriert und portionsweise mit 250 ml Wasser gewaschen. Es wurden insgesamt 130,6 g eines Tetramethylharnstoffgemisches aus TDI und MDI erhalten.

b) Spaltung des Harnstoffgemisches

Das Gemisch wird analog zu Beispiel 1b in einem Glasautoklaven mit überschüssigem Chlorwasserstoff bei 110 °C gespalten. Nach Abtrennung des gebildeten Dimethylaminhydrochlorids wird aus der Mutterlauge zunächst das Lösungsmittel (Dichlorbenzol) destillativ entfernt und anschließend die beiden Isocyanate TDI und MDI durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum getrennt. Auf diese Weise konnten 58 g reiner MDI und 32,5 g reines TDI zurückgewonnen werden.

c) Aus der Mutterlauge werden zunächst Dimethylamin und Wasser destillativ bei Normaldruck entfernt und in analoger Weise wie bei den vorstehend angegebenen Beispielen ausgeführt das Weichsegment und der Kettenverlängerer Butandiol zurückgewonnen.

Beispiel 5

Spaltung eines Polyurethans auf Basis NDI/Isosorbid und Polyesterpolyol

400 g Polyurethan-Granulat, hergestellt aus einem Polyurethan auf Basis 80,14 g 1,5-Naphtylendiisocyanat, 286,22 g Adipinsäure-Ethylenglykol Polyester (MG=2000), 32,1 g D-Isosorbid sowie 1,43 g übliche Additive wird auf eine Teilchengröße von ca. 4mm granuliert. Das so erhaltene Polyurethangranulat wird mit 600 g Diethylamin und 1 800 g Dichlorbenzol in einem 3 l Stahlautoklaven analog Beispiel 4 umgesetzt und aufgearbeitet.

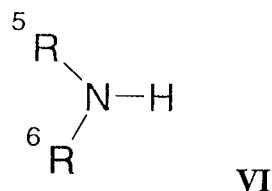
Der gewaschene und getrocknete Niederschlag besteht aus 123,7 g (Ausbeute 91 %) 1,5-Naphtalinbisdiethylharnstoff. Dieser kann analog Beispiel 3b in 1,5-Naphtylendiisocyanat (78 g) von hoher Qualität umgewandelt werden.

Aus der Mutterlauge wird das nicht abreagierte Diethylamin und das 1,2-Dichlorbenzol unter Vakuum abdestilliert. Zurückbleiben 301,21 g einer braunen öligen Flüssigkeit, aus welcher 29,3 g Isosorbid und 271,91 g Polyesterpolyol zurückgewonnen werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Rückspalten von Polyurethanen bzw. Polyurethanharnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) diese Polymere zunächst mit sekundären aliphatischen oder sekundären cycloaliphatischen Aminen umsetzt, wobei sekundäre Bis-Harnstoffe und Hydroxylgruppen-aufweisende Diole oder Polyole und ggf. Aminogruppen aufweisende Verbindungen entstehen,
 - b) die sekundären Bis-Harnstoffe von den Hydroxyl- oder Aminogruppen-aufweisenden Verbindungen abtrennt.
 - c) die abgetrennten sekundären Bis-harnstoffe mit Chlorwasserstoff zu den Ausgangsisocyanaten spaltet und
 - d) die entstandenen Isocyanate von dem mitgebildeten HCl-Salz des sekundären Amins abtrennt und die beiden Produkte separat aufarbeitet, und
 - g) die bei der Behandlung mit dem sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin entstandenen Hydroxylgruppen- bzw. Aminogruppen-aufweisenden Verbindungen separat aufarbeitet und reinigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gasförmigen Chlorwasserstoff verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man getrockneten, insbesondere wasserfreien Chlorwasserstoff verwendet.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit dem sekundären Amin in einem inerten Lösungsmittel durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes Lösungsmittel Ether, Ester, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Lösungsmittel verwendet, in dem der gebildete Bis-Harnstoff unlöslich ist.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das zur Spaltung des Polyurethans bzw. Polyharnstoffs verwendete sekundäre Amin als Lösungsmittel und als Reaktionspartner einsetzt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als sekundäres Amin eine Verbindung der Formel VI



verwendet,

wobei R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und -CH₃, -C₂H₅ oder -C₆H₁₁ bedeuten.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 250 °C durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 100 bis 150 °C durchführt.
11. Verfahren zur Herstellung von sekundären Harnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man den bei einem der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 als Zwischenprodukt entstehenden sekundären Harnstoff reinigt und als selbständiges Produkt isoliert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/006786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2004 014165 A1 (BEHRENDT GERHARD [DE]) 16 December 2004 (2004-12-16) the whole document -----	1-11
X	US 2006/025626 A1 (KOHLSTRUK STEPHAN [DE] ET AL) 2 February 2006 (2006-02-02) the whole document -----	1-11
X	EP 1 593 669 A (DEGUSSA [DE]) 9 November 2005 (2005-11-09) the whole document -----	1-11
X	EP 1 512 682 A (DEGUSSA [DE]) 9 March 2005 (2005-03-09) the whole document -----	1-11
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2007

Date of mailing of the international search report

15/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/006786

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 512 680 A (DEGUSSA [DE]) 9 March 2005 (2005-03-09) the whole document -----	1-11
X	WO 99/54370 A (HAVEL CHEMIE AG [DE]; BEHRENDT GERHARD [DE]; POHL MARTIN [DE]) 28 October 1999 (1999-10-28) the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/006786

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102004014165 A1	16-12-2004	DE 10313150 A1	30-09-2004
US 2006025626 A1	02-02-2006	CA 2514375 A1 DE 102004036499 A1 EP 1634868 A2 JP 2006036778 A	28-01-2006 23-03-2006 15-03-2006 09-02-2006
EP 1593669 A	09-11-2005	CA 2506401 A1 DE 102004022626 A1 JP 2005320334 A US 2005250960 A1	07-11-2005 15-12-2005 17-11-2005 10-11-2005
EP 1512682 A	09-03-2005	CA 2478743 A1 DE 10338509 A1 JP 2005068148 A US 2005043563 A1	22-02-2005 17-03-2005 17-03-2005 24-02-2005
EP 1512680 A	09-03-2005	CA 2478300 A1 DE 10338511 A1 JP 2005068147 A US 2005043562 A1	22-02-2005 17-03-2005 17-03-2005 24-02-2005
WO 9954370 A	28-10-1999	AU 4031499 A DE 19917934 A1	08-11-1999 09-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/006786

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2004 014165 A1 (BEHRENDT GERHARD [DE]) 16. Dezember 2004 (2004-12-16) das ganze Dokument	1-11
X	US 2006/025626 A1 (KOHLESTRUK STEPHAN [DE] ET AL) 2. Februar 2006 (2006-02-02) das ganze Dokument	1-11
X	EP 1 593 669 A (DEGUSSA [DE]) 9. November 2005 (2005-11-09) das ganze Dokument	1-11
X	EP 1 512 682 A (DEGUSSA [DE]) 9. März 2005 (2005-03-09) das ganze Dokument	1-11
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. Oktober 2007	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 15/10/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Glomm, Bernhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/006786

6

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 512 680 A (DEGUSSA [DE]) 9. März 2005 (2005-03-09) das ganze Dokument -----	1-11
X	WO 99/54370 A (HAVEL CHEMIE AG [DE]; BEHRENDT GERHARD [DE]; POHL MARTIN [DE]) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/006786

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102004014165 A1	16-12-2004	DE 10313150 A1	30-09-2004
US 2006025626 A1	02-02-2006	CA 2514375 A1	28-01-2006
		DE 102004036499 A1	23-03-2006
		EP 1634868 A2	15-03-2006
		JP 2006036778 A	09-02-2006
EP 1593669 A	09-11-2005	CA 2506401 A1	07-11-2005
		DE 102004022626 A1	15-12-2005
		JP 2005320334 A	17-11-2005
		US 2005250960 A1	10-11-2005
EP 1512682 A	09-03-2005	CA 2478743 A1	22-02-2005
		DE 10338509 A1	17-03-2005
		JP 2005068148 A	17-03-2005
		US 2005043563 A1	24-02-2005
EP 1512680 A	09-03-2005	CA 2478300 A1	22-02-2005
		DE 10338511 A1	17-03-2005
		JP 2005068147 A	17-03-2005
		US 2005043562 A1	24-02-2005
WO 9954370 A	28-10-1999	AU 4031499 A	08-11-1999
		DE 19917934 A1	09-12-1999