

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**
(11) **DD 226 576** **B5**

(51) Int. Cl.⁵: **C08 J 11/22**
C08 G 65/26

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 J / 267 312 8	17. 09. 84	28. 08. 85	05. 01. 94

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder: Güttes, Bernd, Dipl.-Chem., 03238 Sallgast, DE; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.,
01987 Schwarzheide, DE; Müller-Hagen, Gerd, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 01968 Kleinmehlen,
DE; Meyer, Bärbel, 02991 Lautz, DE

(73) Patentinhaber: BASF Schwarzheide GmbH, 01987 Schwarzheide, DE

(54) Verfahren zur stufenweisen Umsetzung von Polyurethanabfällen durch Alkoholyse

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 109 883 DE 2 902 509 A 1

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur stufenweisen Umsetzung von Polyurethan-Abfällen durch Alkoholyse, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyurethan-Abfälle aus der Weich- und Hartschaumherstellung in der 1. Verfahrensstufe mit sauer katalysierten Kondensationsprodukten auf der Basis von Alkoholen, bei denen je zwei OH-Gruppen des Alkoholmoleküls nicht über eine Kette aus vier oder fünf Kohlenstoffatomen verbunden sind, versetzt werden und bei Temperaturen von 40°C bis 150°C und drucklos oder nach Einstellen eines geringen Inertgasdruckes unter intensivem Vermischen zur Reaktion gebracht werden und das entstehende Reaktionsgemisch in der 2. Verfahrensstufe nach an sich bekannten Verfahren der anionischen bzw. kationischen Polymerisation zu Polyetheralkoholen umgesetzt wird, wobei der Zusatz der für die Polyetheralkoholherstellung notwendiger Katalysatoren von dem Vorbereitungsstand der Reaktionspartner in der 1. Verfahrensstufe abhängig ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stufenweisen Umsetzung von Polyurethanabfällen durch Alkoholyse zur Herstellung von Polyetheralkoholen für den Einsatz in der Polyurethanchemie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Polyetheralkoholen sind zwei grundsätzliche Mechanismen, die kationische und anionische Polymerisation von niederen Alkylenoxiden, möglich. Die Umsetzung erfolgt einerseits unter saurer bzw. komplexer Katalyse und andererseits unter Zugabe basischer Katalysatoren und wird ohne Startsubstanzen in Form der Selbstpolymerisation oder nach Anlagerung von Alkylenoxiden an funktionelle Startsubstanzen durchgeführt. Die Umsetzung der Alkylenoxide mit oder ohne Startsubstanzen kann unter Druck im Autoklaven oder drucklos, jeweils bei Temperaturen von 0°C bis 130°C erfolgen. Als Startsubstanzen werden H-aktive Substanzen eingesetzt. Je nach Anwendungsgebiet werden ein- oder mehrwertige Amine, Aminoalkohole oder Alkohole verwendet. An alkoholische Startsubstanzen werden sowohl für die anionische als auch kationische Polymerisation je nach Anwendungsfall mono- bzw. difunktionelle Alkohole wie n-Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol eingesetzt. Zur Herstellung von Polyetheralkoholen für den Einsatz in Weichschaum-Systemen werden im bekannten Stand der Technik zwei- bzw. dreifunktionelle Alkohole, insbesondere Glycerol, Trimethylolpropan einzeln oder im Gemisch mit Ethylenglykol und Propylenglykol eingesetzt und anschließend mit den Alkylenoxiden zur Umsetzung gebracht. Für sogenannte Hartschaum-Polyetheralkoholtypen werden meist höherfunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, Sorbit, Glukose, Saccharose bzw. Oligo- oder Polysaccharide wie Stärke oder Cellulose eingesetzt. Bekannt ist auch der Einsatz von speziellen Kondensationsprodukten auf Basis von speziellen mehrwertigen Alkoholen, die einzeln oder im Gemisch mit anderen H-funktionellen Initiatoren verwendet werden. Der Zusatz der Kondensationsprodukte bewirkt eine Viskositätserniedrigung. Es ist auch möglich, bestimmte Abbauprodukte höhermolekularer Stoffe wie hydrolysierte Stärke, gespaltene Cellulose bzw. abgebaute Polyamine bzw. Polyurethane einzusetzen, wobei letztere mittels Hydrolysereaktionen durch Zusatz von Wasser bzw. Wasserdampf, mittels Alkoholyse durch Zusatz von Di- oder Triolen bzw. höherfunktionellen Alkoholen oder Polyolen mittels Aminolyse durch Zusatz von Aminen bzw. Aminoalkoholen oder durch Alkylenoxid-Anlagerung gespalten werden. Alle diese Verfahren müssen bei erhöhten Temperaturen bis 200°C und unter erhöhten Drücken durchgeführt werden. Die Alkoholyse der Polyurethanabfälle führt mit den bisher im bekannten Stand der Technik verwendeten Alkoholen zu inhomogenen, insbesondere zweiphasigen Abbauprodukten, wobei der Abbau erst nach Anwendung von Alkoholüberschuß und hohen Drücken in günstigen Raum-Zeit-Ausbeuten möglich ist. Zur Modifizierung und Vorbereitung von Startgemischen für die Herstellung von Polyetheralkoholen sind neben der einfachen Mischung von verschiedenenfunktionellen Startsubstanzen, dem Zusatz von funktionellen oder inerten Lösungsmitteln verschiedene vorbereitende Reaktionen möglich, wobei insbesondere das Zumischen von speziellen Katalysatoren und anschließende Reaktion z. B. zur Alkoholatbildung oder spezielle Vorkondensation wie die Glykosidbildung bzw. Abbaureaktionen bei hochmolekularen Substanzen durchgeführt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur stufenweisen Umsetzung von Polyurethanabfällen durch Alkoholyse zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur stufenweisen Umsetzung von Polyurethanabfällen zu entwickeln, welches bei niedrigen Temperaturen und ohne Druckenwendung zu homogenen und relativ niedrigviskosen Abbauprodukten führt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Polyurethanabfälle in der 1. Verfahrensstufe mit sauer katalysierten Kondensationsprodukten auf der Basis von Alkoholen, bei denen je zwei OH-Gruppen des Alkoholmoleküls nicht über eine Kette aus vier oder fünf Kohlenstoffatomen verbunden sind, versetzt werden. Als Katalysatoren zur Herstellung der Kondensationsprodukte werden H_2SO_4 oder analoge Säuren eingesetzt. Die Kondensationsprodukte werden je nach anschließender Umsetzung in einer 2. Verfahrensstufe vorbereitet, d. h., bei der Umsetzung mit Alkylenoxiden nach Verfahren der anionischen Polymerisation werden die Kondensationsprodukte mit basischen Stoffen neutralisiert. Die Neutralisation erfolgt vorzugsweise mit solchen Stoffen, die für die Katalyse der anionischen Polymerisation geeignet sind, wie Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide, insbesondere KOH, und wird mit stöchiometrischen Mengen bis in den Neutralbereich bzw. mit überstöchiometrischen Mengen bis in den basischen Bereich durchgeführt. Bei der Umsetzung mit Alkylenoxiden nach Verfahren der kationischen Polymerisation werden die Kondensationsprodukte ohne Vorbehandlung mit dem Restgehalt an saurem Katalysator eingesetzt, wobei der Katalysatorzusatz zur Alkoholkondensation in Kombination zwischen der Wirkung als Katalysator in beiden Reaktionsbereichen ausgewählt wird, bzw. weitere kationisch-katalytisch wirkende Stoffe in einer Vorbehandlungsphase zugesetzt werden. Als Polyurethanabfälle können alle bei der Herstellung oder Verarbeitung von Polyurethanen, insbesondere zu Hartschaum- bzw. Weichschaumprodukten, anfallenden und nicht direkt verarbeitbaren Abfälle unbehandelt bzw. nach vorheriger grober oder intensiver mechanischer Behandlung eingesetzt werden. Die Umsetzung zwischen den Polyurethanabfällen und den vorbereiteten Kondensationsprodukten wird bei Temperaturen von 40°C bis 150°C unter intensivem Vermischen und drucklos oder nach Einstellen eines geringen Inertgasdruckes durchgeführt, wobei es zum ganz- oder teilweisen Abbau der Polyurethanabfälle und zur Homogenisierung der Reaktionsmischung kommt. Das derart vorbereitete Startgemisch wird allein nach Zusatz von nieder- oder hochfunktionellen Koinitiatoren und Zugabe entsprechender Katalysatoren in der 2. Verfahrensstufe nach den an sich bekannten Verfahren der anionischen bzw. kationischen Polymerisation zur Umsetzung gebracht.

Als Koinitiatoren werden di-, tri- oder höherfunktionelle hydroxylgruppenhaltige Substanzen, wie Alkohole, Zuckeralkohole oder Saccharide, insbesondere Glycerol, Trimethylolpropan, Sorbit, Glukose, Saccharose, Stärke oder Cellulose bzw. aminische Substanzen wie die aliphatischen Amine oder Aminoalkohole, vorzugsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, verschiedene Propanolamine oder aromatische Amine wie Anilin, Toluylendiamin oder Kondensationsprodukte der Anilin/Formalinkondensation eingesetzt. Für die anionische Polymerisation werden basische Substanzen wie Alkali- oder Erdalkalihydroxide oder spezielle Amine wie Triethylamin als Katalysatoren verwendet und in einer üblichen Menge von 0,05% KOH bis 0,5% KOH vom Fertigpolyetheralkohol eingesetzt.

Für die kationische Polymerisation werden anorganische oder organische Säuren, Lewis-Säuren oder kationisch wirkende Salze wie z. B. H_3PO_4 , H_2SO_4 , $TiCl_4$, BF_3 -etherat, $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ eingesetzt. Die Umsetzung des vorbereiteten Startgemisches wird nach beiden Verfahrensmechanismen mit niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Form blockweiser bzw. statischer Anlagerung durchgeführt. Die Reaktionsparameter werden entsprechend den Verfahrensvarianten festgelegt. Die anionische Polymerisation wird bei Temperaturen von 80°C bis 120°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa, die kationische Polymerisation bei Temperaturen von 0°C bis 100°C und Normaldruck bzw. leichtem Überdruck durchgeführt. Nach der Alkylenoxid-Anlagerung werden die entstandenen Rohpolyetheralkohole wie üblich vom Katalysator gereinigt. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch den Einsatz der speziellen Kondensationsprodukte der Abbau der Polyurethanabfälle mittels Alkoholyse bei relativ niedrigen Temperaturen und drucklos durchführbar ist. Es entstehen homogene und relativ niedrig-viskose Abbauprodukte. Durch die kombinierte Startgemischvorbereitung, die eigentlich schon bei der Katalysatorzugabe zur Alkoholkondensation berücksichtigt werden kann, ist es möglich, daß unter Beachtung des jeweiligen Polyurethanabbaus mit hoher Raum-/Zeitausbeute die optimale Voraussetzung für die nachfolgende Alkylenoxid-Anlagerung geschaffen wird. Die Abbauprodukte können ohne jegliche Trennoperationen, die meist sehr aufwendig sind, eingesetzt und weiterverarbeitet werden. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, Polyurethanabfälle unter Vermeidung einer Umweltbelastung, die bei der sonst üblichen Verbrennung sehr massiv auftritt, direkt in den Prozeß zurückzuführen. Durch die drucklose Arbeitsweise in der 1. Verfahrensstufe ist die Umsetzung in vielen Kesseln und Apparaturen durchführbar.

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einen 1,5l Autoklaven mit Rührer, Temperatur- und Druckmessung, einer Dosiereinrichtung und einer regelbaren Heizung werden nacheinander 30g grob zerkleinerter Polyurethan-Weichschaum, 50g eines neutralisierten Kondensationsproduktes auf Basis Butandiol 1,3 mit der OHZ = 600 mg KOH/g und 6g wäßrige Kalilauge gefüllt und nach N_2 -Spülung unter Temperaturerhöhung auf Werte von 100°C zur Umsetzung gebracht, wobei es insbesondere zum alkoholytischen Polyurethan-Abbau kommt. Danach werden dem homogenen Reaktionsgemisch kontinuierlich 1000 ml Propylenoxid zudosiert und bei Temperaturen von 110°C bis 120°C unter intensivem Vermischen umgesetzt. Nach einer sich zur restlosen Propylenoxid-Nachreaktion anschließenden Stabilisierungsphase und der Entfernung des Katalysators durch Neutralisation, Destillation und Filtration entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	55 mg KOH/g
Wassergehalt	=	0,05%
Viskosität 25°C	=	170 mPas
pH-Wert	=	7,1

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5l Autoklaven werden nacheinander 20g zerkleinerter Polyurethan-Hartschaum und 100g mit KOH überneutralisiertes Kondensationsprodukt auf Basis Butandiol 1,3 mit einem pH-Wert von 9,2 gefüllt, mit N_2 gespült und unter intensivem Rühren auf Temperaturen von 135°C erwärmt. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt wird bei Temperaturen von 115°C mit 1g fester KOH versetzt. Es werden 600ml Propylenoxid nacheinander eindosiert und unter intensivem Rühren zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der Reinigung des Rohproduktes vom Katalysator entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	190 mg KOH/g
Wassergehalt	=	0,06%
Viskosität 25°C	=	103 mPas
pH-Wert	=	5,8

Ausführungsbeispiel 3

In einen 1,5l Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden nacheinander 20g zerkleinerter Polyurethan-Weichschaumabfall und 70g schwefelsauer katalysiertes und nicht neutralisiertes Kondensationsprodukt auf Basis Butandiol 1,3 mit einer Säurezahl von 1,7 mg KOH/g eingefüllt, der Inhalt mit N_2 gespült und unter Rühren auf eine Temperatur von 145°C erwärmt und bis zum Abschluß der Alkoholyse des Polyurethan-Abfalls bei dieser Temperatur belassen. In der 2. Verfahrensstufe werden zum entstandenen Reaktionsgemisch 1g BF_3 -etherat eingebracht und dann nacheinander 450 ml Propylenoxid zugetropft und bei einer Temperatur von 40°C mit dem Reaktionsgemisch zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der Katalysatorentfernung entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl	=	420 mg KOH/g
Wassergehalt	=	0,1%
Viskosität 25°C	=	140 m Pas
pH-Wert	=	4,9