

(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
19. Juni 2025 (19.06.2025)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2025/125285 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 11/24 (2006.01) C08J 11/28 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/085600

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2024 (11.12.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
23216774.2 14. Dezember 2023 (14.12.2023) EP
24163605.9 14. März 2024 (14.03.2024) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: HINZMANN, Dirk; Jakob-Sandt-Straße 10,
50259 Pulheim (DE). SANDBRINK, Lennart; Talstraße
55, 40764 Langenfeld (DE). SCHUMACHER, Marc; Zur
Ville 11, 50129 Berghelm (DE). DUCKWITZ, Michael;
Im Kromsfeld 1B, 51789 Lindlar (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude K12, 51365
Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD,
SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY,
KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING VALUABLE SUBSTANCES FROM POLYURETHANE FOAMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR WIEDERGEGWINNUNG VON WERTSTOFFEN AUS
POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for recovering valuable substances from polyurethane foams, the method comprising: (A) providing a polyurethane foam based on an isocyanate component and a polyol component, wherein the polyol component comprises a polyether polyol which is a copolymer of ethylene oxide and at least one other alkylene oxide different from ethylene oxide and which contains from 55% to 100% primary OH end groups in terms of molar proportion; (B) performing chemolysis of the polyurethane foam by reacting it with an organic chemolysis reagent and water, wherein the organic chemolysis reagent is selected from (i) a primary or secondary chemolysis amine, (ii) a chemolysis amino alcohol having a primary or secondary amino group, (iii) a chemolysis alcohol, or (iv) a mixture of two or more of the aforementioned organic chemolysis reagents, thereby obtaining a chemolysis product containing the copolymer, at least one amine, and the organic chemolysis reagent; (C) distilling off the organic chemolysis reagent; (D) using an extraction agent comprising an organic solvent and a C₁ to C₄ alcohol to extract the copolymer from the chemolysis product from which the organic chemolysis reagent has been removed, wherein an acid and water are added and, after separation of an acidic aqueous phase, a polyol phase is obtained containing the organic solvent, the C₁ to C₄ alcohol, and the copolymer; and (E) processing the polyol phase to recover the copolymer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Wertstoffen aus Polyurethanschaumstoffen, umfassend (A) Bereitstellen eines auf einer Isocyanatkomponente und einer Polyolkomponente basierenden Polyurethanschaumstoffs, wobei die Polyolkomponente ein Polyetherpolyol umfasst, das ein Copolymer aus Ethylenoxid und mindestens einem weiteren von Ethylenoxid verschiedenen Alkylenoxid ist und das in einem Stoffmengenanteil von 55 % bis 100 % primäre OH-Endgruppen enthält, (B) Chemolyse des Polyurethanschaumstoffs durch Umsetzen mit einem organischen Chemolysereagenz und Wasser, wobei das organische Chemolysereagenz ausgewählt ist aus (i) einem primären oder sekundären Chemolyse-Amin, (ii) einem Chemolyse-Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, (iii) einem Chemolyse-Alkohol oder (iv) einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten organischen Chemolysereagenzien, unter Erhalt eines Chemolyseproduktes enthaltend das Copolymer, mindestens ein Amin und das organische Chemolysereagenz, (C) Abdestillieren von organischem Chemolysereagenz, (D) Extrahieren des Copolymers mit einem Extraktionsmittel umfassend ein organisches Lösungsmittel und einen C₁- bis C₄-Alkohol aus dem an organischem Chemolysereagenz abgereicherten Chemolyseprodukt, wobei eine Säure und Wasser zugesetzt werden und nach Abtrennung einer sauren wässrigen Phase eine Polyolphase enthaltend das organische Lösungsmittel, den C₁- bis C₄-Alkohol und das Copolymer, erhalten wird, und (E) Aufarbeiten der Polyolphase unter Gewinnung des Copolymers.

WO 2025/125285 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

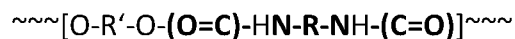
Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

VERFAHREN ZUR WIEDERGEWINNUNG VON WERTSTOFFEN AUS
POLYURETHANSCHAUMSTOFFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Wertstoffen aus Polyurethanschaumstoffen, umfassend **(A)** Bereitstellen eines auf einer Isocyanatkomponente und einer Polyolkomponente basierenden Polyurethanschaumstoffs, wobei die Polyolkomponente ein Polyetherpolyol umfasst, das ein Copolymer aus Ethylenoxid und mindestens einem weiteren von Ethylenoxid verschiedenen Alkylenoxid ist und das in einem Stoffmengenanteil von 55 % bis 100 % primäre OH-Endgruppen enthält, **(B)** Chemolyse des Polyurethanschaumstoffs durch Umsetzen mit einem organischen Chemolysereagenz und Wasser, wobei das organische Chemolysereagenz ausgewählt ist aus **(i)** einem primären oder sekundären Chemolyse-Amin, **(ii)** einem Chemolyse-Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, **(iii)** einem Chemolyse-Alkohol oder **(iv)** einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten organischen Chemolysereagenzien, unter Erhalt eines Chemolyseproduktes enthaltend das Copolymer, mindestens ein Amin und das organische Chemolysereagenz, **(C)** Abdestillieren von organischem Chemolysereagenz, **(D)** Extrahieren des Copolymers mit einem Extraktionsmittel umfassend ein organisches Lösungsmittel und einen C₁- bis C₄-Alkohol aus dem an organischem Chemolysereagenz abgereicherten Chemolyseprodukt, wobei eine Säure und Wasser zugesetzt werden und nach Abtrennung einer sauren wässrigen Phase eine Polyolphase enthaltend das organische Lösungsmittel, den C₁- bis C₄-Alkohol und das Copolymer, erhalten wird, und **(E)** Aufarbeiten der Polyolphase unter Gewinnung des Copolymers.

Polyurethanschäume finden vielfältige Anwendungen in der Industrie und im Alltag. Die Polyurethanschäume werden üblicherweise in Hartschäume und Weichschäume unterteilt. All diesen Produkten ist trotz ihrer Verschiedenheit die Polyurethangrundstruktur gemeinsam, die durch die Polyadditionsreaktion eines mehrwertigen Isocyanats und eines Polyols entsteht und sich beispielsweise für ein Polyurethan, das auf einem Diisocyanat **O=C=N-R-N=C=O** und einem Diol H-O-R'-O-H basiert (wobei R und R' organische Reste bezeichnen) als



darstellen lässt.

Gerade wegen des großen wirtschaftlichen Erfolges der Polyurethanprodukte fallen auch große Mengen an Polyurethanabfall (z. B. aus alten Matratzen oder Sitzmöbeln) an, der einer sinnvollen Verwendung zugeführt werden muss. Die technisch am einfachsten umzusetzende Art der Wiederverwendung ist die Verbrennung unter Nutzung der

freiwerdenden Verbrennungswärme für andere Prozesse, beispielweise industrielle Herstellprozesse. Auf diese Weise ist jedoch eine Schließung der Rohstoffkreisläufe nicht möglich. Eine andere Art der Wiederverwendung ist das sog. „*physikalische Recycling*“, bei welchem Polyurethanabfälle mechanisch zerkleinert und in der Herstellung neuer Produkte eingesetzt werden. Dieser Art des Recyclings sind naturgemäß Grenzen gesetzt, weshalb es nicht an Versuchen gefehlt hat, die der Polyurethanproduktion *zugrunde liegenden Rohstoffe* durch Rückspaltung der Polyurethanbindungen wiederzugewinnen (sog. „*chemisches Recycling*“). Die zurückzugewinnenden Rohstoffe umfassen dabei in erster Linie Polyole (im obigen Beispiel also H-O-R'-O-H). Daneben können durch hydrolytische Spaltung der Urethanbindung auch Amine gewonnen werden (im obigen Beispiel also $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$), die sich nach Aufarbeitung zu Isocyanaten (im obigen Beispiel zu O=C=N-R-N=C=O) phosgenieren lassen. Eine Zusammenfassung der bekannten Verfahren des Polyurethanrecyclings bietet der Übersichtsartikel von *Simón, Borreguero, Lucas und Rodríguez* in *Waste Management* **2018**, 76, 147 – 171 [1]. Als besonders bedeutsam wird dort die Glykolyse (siehe nachfolgend Nr. 2) herausgestellt.

Verschiedene Ansätze des chemischen Recyclings wurden in der Vergangenheit entwickelt. Fünf davon werden im Folgenden kurz zusammengefasst:

1. **Hydrolyse** von Urethanen durch Umsetzung mit Wasser unter Gewinnung von Aminen und Polyolen unter Bildung von Kohlenstoffdioxid.
2. **Glykolyse (Alkoholyse)** von Urethanen durch Umsetzung mit Alkoholen, wobei die Polyole, die in den Urethangruppen eingebaut sind, durch den eingesetzten Alkohol ersetzt und auf diese Weise freigesetzt werden. Dieser Vorgang wird in der Literatur meist als *Umesterung* bezeichnet (genauer: *Umurethanisierung*). Diese Art des chemischen Recyclings wird unabhängig von der genauen Art des eingesetzten Alkohols in der Literatur üblicherweise als *Glykolyse* bezeichnet, obwohl dieser Begriff eigentlich nur für Glykol zutreffend ist und man daher allgemeiner von Alkoholyse sprechen sollte. An eine Glykolyse kann sich eine Hydrolyse anschließen. Wird die Hydrolyse noch in Gegenwart des unveränderten Glykolysegemisches (also ohne vorherige Abtrennung der gebildeten Polyole) durchgeführt, spricht man von einer
3. **Hydroglykolyse (Hydroalkoholyse)** von Urethanbindungen. Es ist natürlich ebenfalls möglich, Alkohol und Wasser von Anfang an zuzugeben, wobei dann die oben beschriebenen Vorgänge der Hydrolyse und Glykolyse parallel ablaufen.
4. **Aminolyse** von Urethanbindungen durch Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen, wobei die Polyole, die in den Urethangruppen eingebaut sind, durch das eingesetzte Amin ersetzt und auf diese Weise freigesetzt werden können. Die Urethangruppen werden in diesem Fall zu Harnstoffgruppen umgewandelt. In

gleicher Weise können auch die R-NH-(C=O)-Bindungen in den Urethanen gespalten und die R-NH-Gruppen durch das in der Aminolyse eingesetzte Amin ersetzt werden, wobei das zu dem ursprünglich eingesetzten Isocyanat korrespondierende Amin R-NH₂ freigesetzt wird. Werden *Aminoalkohole* mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt, können natürlich auch die Alkoholgruppen des eingesetzten Aminoalkohols mit Urethanbindungen reagieren, sodass es zur Bildung von Carbamaten kommen kann. Gemäß der Lehre des Großteils des Standes der Technik kann sich an eine Aminolyse eine Hydrolyse in einem **separaten** Schritt anschließen.

- 5
- 10 5. Eine der Hydroglykolyse entsprechende Reaktionsführung, bei der Amine oder Aminoalkohole und Wasser als Reagenzien eingesetzt werden, *ohne das vorher die freigesetzten Polyole abgetrennt werden*, wird in WO 2023/083968 A1 beschrieben (siehe unten für Details) und dort als **Aminohydrolyse** bezeichnet.

- 15 EP 0 013 350 A1 beschreibt ein Verfahren zur Auftrennung von Chemolyseprodukten, die durch Hydrolyse (gemäß der Lehre der Offenlegungsschrift DE 2 442 387, d. h. bei 100 °C bis 300 °C und 5 bar bis 100 bar) von Polyurethanen erhalten wurden, in für die Herstellung von Polyurethankunststoffen wiederverwendbare Polyole bzw. Polyamine durch Einleitung von Chlorwasserstoffgas in das vorzugsweise mit einem inerten Lösungsmittel, insbesondere Toluol, verdünnte Hydrolysatgemisch und Abfiltrieren des ausgefällten Aminsalzes, wobei die Chlorwasserstofffällung fraktioniert (in mehreren Teilschritten) erfolgt.
- 20

- DE 2 207 379 offenbart ein Verfahren zur Rückgewinnung von Polyetherpolyolen aus Polyurethan-Kunststoffen, bei dem der zerkleinerte Kunststoff unter direktem Wasserdampfdruck bei etwa 20 atü (19,6 bar_(Ü)) für mindestens 1 Stunde auf 150 bis 220 °C in einem Autoklaven erhitzt wird. Zur Aufarbeitung kann das so behandelte Reaktionsprodukt in einem organischen Lösungsmittel wie insbesondere Toluol gelöst, mit verdünnter Salzsäure versetzt und filtriert werden. Die verbleibende organische Lösung wird eingedampft, filtriert, wobei als Rückstand das Polyetherpolyol erhalten wird.
- 25

- 30 US 3,404,103 beschreibt ein Verfahren zur Zersetzung eines Polyetherpolyol-basierten Polyurethans mit einem Amin in Gegenwart basischer Katalysatoren wie Alkali- oder Erdalkalimetallloxiden oder -hydroxiden. Dabei werden Urethan- und Harnstoffbindungen des Polyurethans unter Freisetzung des Polyetherpolyols zu Harnstoffen des in der Chemolyse eingesetzten Amins umgewandelt. Diese Harnstoffe werden unter Einfluss der basischen Katalysatoren in Amine (nämlich das zum in der Synthese des Polyurethans eingesetzten Isocyanat korrespondierende Amin und das zur Chemolyse eingesetzte Amin) und Carbonate (z. B. Natriumcarbonat) gespalten. Bei Verwendung von Ethanolamin
- 35

(2-Aminoethanol, auch Monoethanolamin genannt) entsteht 2-Oxazolidinon als Intermediat. Dieses wird unter dem Einfluss der basischen Katalysatoren in Ethanolamin und Carbonat gespalten.

EP 0 990 674 B1 beschreibt ein zweistufiges Chemolyseverfahren, in welchem ein Polyurethan-Ausgangsmaterial, insbesondere ein Schaum (Weich- oder Hartschaum, bevorzugt Weichschaum) in einer ersten Stufe durch Zugabe eines Glykols, eines Polyamins oder eines Aminoalkohols bei 120 °C bis 250 °C gelöst und anschließend, gegebenenfalls nach Filtration zur Abtrennung von Feststoffen, in einer zweiten Stufe in einem Autoklaven mit Wasser bei 200 bis 320 °C bei Drücken von 49 bis 76 bar_(ü) (50 bis 78 kg/cm²G; siehe Beispiele) hydrolysiert wird. Zur Aufarbeitung wird Wasser gasförmig abgezogen, abdestilliert oder mit einem Inertgas ausgetrieben. Das Auflösungsmittel wird durch Destillation entfernt. Gebildetes Polyol und Polyamin werden durch Destillation, Zentrifugation oder Lösungsmittlextraktion getrennt. Amin-haltiges Hydrolysat kann auch mit Alkylenoxiden zu einem Polyol umgesetzt werden.

EP 1 142 945 A2 beschreibt ein Verfahren, in welchem ein Polyurethan-Ausgangsmaterial, insbesondere ein Polyurethanschaumstoff (Weich- oder Hartschaum, bevorzugt Weichschaum) zunächst mit einem Polyamin versetzt und auf 120 °C bis 250 °C erhitzt wird. Dabei bildet sich eine flüssige Phase aus, die das Polyol und gelöste Anteile von Polyharnstoffen enthält, sowie eine feste Phase, die ungelöste Anteile von Polyharnstoffen enthält. Die flüssige Phase wird anschließend bei Temperaturen von 200 bis 320 °C und hohem Druck (in den Beispielen mindestens 4,7 MPa = 47 bar) in einem Autoklaven hydrolysiert. Die feste Phase kann in weiterem Polyamin gelöst und dann, ggf. nach Abtrennung unlöslicher Anteile, ebenfalls hydrolysiert werden. Zur Aufarbeitung wird Wasser gasförmig abgezogen, abdestilliert oder mit einem Inertgas ausgetrieben. Das Auflösungsmittel wird durch Destillation entfernt. Gebildetes Polyol und Polyamin werden durch Destillation, Zentrifugation oder Lösungsmittlextraktion getrennt. Amin-haltiges Hydrolysat kann auch mit Alkylenoxiden zu einem Polyol umgesetzt werden. In der Beschreibung wird zwar erwähnt, dass das Verfahren auch auf Hartschäume anwendbar sei. Allerdings enthalten deren Isocyanatkomponenten regelmäßig Mischungen aus Methylen-diphenylendiisocyanat (mMDI, umfassend zwei Isocyanatgruppen) und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (pMDI, umfassend drei oder mehr Isocyanatgruppen – Mischungen aus mMDI und pMDI werden im Folgenden auch kurz mit MDI bezeichnet). Die zu pMDI korrespondierenden Amine (Polymethylenpolyphenylenpolyamine, pMDA), die in der Chemolyse gebildet werden, können nicht unzersetzt destilliert werden. Eine praktikable Methode zur Rückgewinnung solcher Amine ist nicht offenbart.

EP 1 149 862 A1 beschreibt ein Verfahren, in welchem ein Hartschaum in einem Amin oder Glykol bei 100 °C bis 250 °C und Umgebungsdruck gelöst und anschließend hydrolysiert

wird. Als geeignete Polyurethanschäume werden solche offenbart, die auf Toluylendiisocyanat (TDI) und/oder Methyldiphenylendiisocyanat (mMDI) basieren. Die Hydrolyse erfolgt mit über- oder unterkritischem Wasser. Als Druckbereich für die Hydrolyse wird 100 bis 250 bar offenbart. Die Aufarbeitung erfolgt durch Fraktionierung.

5 Zurückgewonnene Amine können in der Neuherstellung von Isocyanat oder als Starter für die Polyolsynthese eingesetzt werden.

In der Patentanmeldung CN 116 041 191 A wird ein Verfahren zur „Extraktion“ von Toluyldiamin (TDA) aus dem „Alkoholyseprodukt“ eines Polyurethanweichschaums beansprucht, das die folgenden Schritte umfasst:

- 10 • Abtrennung einer Mischung aus TDA und des eingesetzten Alkoholyseagens (z. B. Diethylenglykol) durch Vakuumdestillation;
- Umsetzung der Mischung aus TDA und dem Alkoholyseagenz mit einem Carbonsäurechlorid unter Ausfällung eines TDA-Amid-Salzes und Abtrennung des Salzes durch Filtration;
- 15 • Austreiben von Chlorwasserstoff aus dem nach der Filtration verbliebenen Alkoholyseagenz durch Stickstoffstrippung und Einleiten des ausgestrippten Gasstroms in Wasser unter Bildung von Salzsäure; und
- Auflösung des TDA-Amid-Salzes in der Salzsäure und Phasentrennung in eine organische Phase enthaltend das Carbonsäurechlorid und eine wässrige TDA-Phase.

20 Obwohl die Anmeldung konsequent von „Alkoholyse“ spricht, ist aus dem Zusammenhang klar, dass eine *Hydroalkoholyse* gemeint sein muss, weil ansonsten das „Alkoholyseprodukt“ in großen Anteilen nicht TDA, sondern *Carbamate* des eingesetzten Alkoholyseagens und TDI enthalten müsste. Unabhängig davon ist der vielstufige Prozess der Amid-Salz-Bildung unter Einsatz eines organischen Säurechlorids und der

25 Rückgewinnung des TDA und des Säurechlorids mit nicht unbeträchtlichem Aufwand verbunden.

In der Patentanmeldung CN 115 785 520 A wird ein Verfahren zur Extraktion eines Polyetherpolyols aus dem „Alkoholyseprodukt“ eines Polyurethanweichschaums beansprucht, das die folgenden Schritte umfasst:

- 30 • Ansäuern des „Alkoholyseprodukts“ mit einer anorganischen Säure unter Erhalt einer mäßig sauren Emulsion;
- Aufbrechen der Emulsion durch Zugabe eines Demulgators, insbesondere eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-alkylalkohols (mit einem Ethylenoxid-polymerisationsgrad von bevorzugt 6 bis 10, einem Propylenoxid-polymerisationsgrad von bevorzugt 10 bis 15 und einer Kettenlänge des Alkylalkohols von bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen), und Trennung der
- 35 entstandenen Phasen; und

- Extraktion des Polyetherpolyols aus der erhaltenen organischen Phase mit einem polaren Lösungsmittel.

Auch diese Anmeldung spricht konsequent von „Alkoholyse“, obwohl alle konkret offenbarten Zusammensetzungen des Alkoholyseprodukts in großen Anteilen TDA enthalten und keine Carbamate ausgewiesen werden, es sich also um eine *Hydroalkoholyse* handeln muss. Unabhängig davon ist die Notwendigkeit des Einsatzes eines vergleichsweise hochmolekularen und damit schwierig oder gar nicht zu destillierenden Demulgators nachteilig.

Die Patentanmeldung WO 2023/099420 A1 beschreibt ein Verfahren zur Wiedergewinnung mindestens eines Rohstoffes aus einem Polyurethanprodukt, umfassend die Schritte **(A)** Bereitstellen eines auf einer Isocyanatkomponente und einer Polyolkomponente basierenden Polyurethanprodukts, wobei die Isocyanatkomponente nur solche Isocyanate umfasst, deren korrespondierende Amine einen Siedepunkt bei 1013 mbar_(abs.) von maximal 410 °C, bevorzugt im Bereich von 170 °C bis 400 °C haben; **(B)** Chemolyse des Polyurethanprodukts mit einem Alkohol und Wasser; **(C)** Aufarbeiten des Produkts der Chemolyse, umfassend **(C.I)** Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, dessen Siedepunkt bei 1013 mbar_(abs.) im Bereich von 40 °C bis 120 °C liegt, bei einer Temperatur im Bereich von 10 °C bis 60 °C, gefolgt von **(C.II)** Phasentrennung in eine erste Produktphase und in eine zweite Produktphase und **(D)** Aufarbeiten der ersten Produktphase unter Gewinnung des Polyols, umfassend **(D.I)** Abtrennen von organischem Lösungsmittel durch Destillation und/oder Strippung und **(D.II)** Abtrennen von in der ersten Produktphase gelöstem Amin durch Destillation unter Erhalt des Polyols.

Die Patentanmeldung WO 2023/083968 A1 beschreibt ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Rohstoffen aus Polyurethanprodukten, insbesondere Polyurethanschäumen, umfassend eine Chemolyse. Die Chemolyse zeichnet sich dadurch aus, dass die Polyurethanprodukte mit (i) einem aminischen Chemolysereagenz ausgewählt aus (a) einem primären oder sekundären organischen Amin, (b) einem Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe oder (c) einer Mischung aus (a) und (b) und (ii) Wasser in Gegenwart (iii) eines Katalysators bei einer Temperatur von 100 °C bis 195 °C und bei einem Druck von 900 mbar_(abs.) bis 2000 mbar_(abs.) umgesetzt werden, wobei das Massenverhältnis von aminischem Chemolysereagenz und Wasser einerseits und dem Polyurethanprodukt andererseits im Bereich von 0,5 bis 2,5 liegt und die Masse des Wassers 3,0 % bis 22 % der Masse des aminischen Chemolysereagenz beträgt. Die Aufarbeitung des Chemolyseprodukts wird im Fall TDI-basierter Polyurethanschäume bevorzugt durch Extraktion mit Extraktionsmittel umfassend ein (i) ein organisches Lösungsmittel ausgewählt aus einem (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoff oder einem Halogen-substituierten, insbesondere chlorierten, (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoff und (ii) Wasser durchgeführt, woran sich eine

Phasentrennung in eine erste Produktphase (TDA-Wasser-Phase, enthaltend das aminische Chemolysereagenz) und eine zweite Produktphase (Polyol-Lösungsmittel-Phase) anschließt. Die Gewinnung der Wertstoffe TDA und Polyol aus diesen beiden Phasen erfolgt vorzugsweise durch Destillation und/oder Strippung.

5 Nur wenige der literaturbekannten Prozesse des chemischen Recyclings werden dauerhaft im großtechnischen Maßstab betrieben; viele haben noch nicht einmal den Pilotierungsmaßstab erreicht [1]. Angesichts des allgemein gestiegenen Umweltbewusstseins und verstärkter Bestrebungen, industrielle Prozesse möglichst nachhaltig auszugestalten – was beides grundsätzlich für ein chemisches Recycling spricht –
10 zeigt dies augenscheinlich, dass das chemische Recycling von Polyurethanprodukten unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten noch längst nicht ausgereift ist. Herausforderungen bestehen insbesondere bezüglich der Reinheit der zurückgewonnenen Produkte. Ferner muss ein wirtschaftlich arbeitendes Recyclingverfahren sicherstellen, dass die eingesetzten Reagenzien (beispielsweise eingesetzte Alkohole, Aminoalkohole oder Amine) möglichst vollständig zurückgewonnen und erneut eingesetzt (also im Kreis geführt) werden können. Aufgrund der großen Volumina an Polyurethanabfällen, die aus
15 gebrauchten Polyurethanschäumen anfallen (z. B. Kühlschränken, Warmwasserspeichergeräten, Matratzen, Sitzmöbel, Fahrzeugsitze und dgl.) erhält das Recycling von Polyurethanschäumen eine besondere Bedeutung. Daneben enthalten die wiederzuverwertenden Polyurethanprodukte meist noch diverse Hilfs- und Zusatzstoffe (Stabilisatoren, Katalysatoren und dgl. mehr), die wirtschaftlich und umweltschonend von den eigentlichen Zielprodukten des Recyclings abgetrennt und entsorgt werden müssen.

Die zuvor beschriebenen Wiederverwertungsprozesse sind nicht auf alle Polyurethanprodukte mit dem gleichen Erfolg anwendbar. Insbesondere wenn
25 Polyurethanprodukte, die auf einer solchen Polyolkomponente basieren, die ausschließlich oder in großen Anteilen sog. „aktive“ Polyetherpolyole enthält, wiederverwertet werden sollen, stellen sich besondere Herausforderungen. Unter „aktiven“ Polyetherpolyolen werden dabei solche Polyetherpolyole verstanden, die überwiegend bis vollständig primäre OH-Endgruppen enthalten. Hierbei handelt es sich um Copolymere, insbesondere
30 Blockcopolymere, aus Ethylenoxid und mindestens einem weiteren Alkylenoxid (meist Propylenoxid), deren Kettenenden überwiegend bis vollständig mit einer $-CH_2CH_2OH$ -Gruppe abschließen, die also insbesondere einen Poly(ethylenoxid)-Endblock aufweisen. Es kann sich auch um gefüllte Polyole (zum Beispiel sog. „polymer polyols“ – PMPO) handeln. Aktive Polyole werden insbesondere in der Herstellung sog. „Kaltschäume“ (Schäume, die
35 ohne äußere Wärmezufuhr aushärten, oft auch als „HR-Schäume“ – *high resilient*-Schäume – bezeichnet), eingesetzt, die sich durch hochelastische Eigenschaften auszeichnen und bei gleicher Rohdichte erheblich weicher sind als konventionelle Polyetherpolyol-basierte Polyurethanschäume. Als Isocyanatkomponente kann

beispielsweise sog. TDI 80 (eine Mischung aus 80 % 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 % Toluylendiisocyanat) eingesetzt werden.

5 Es hat sich nun gezeigt, dass es bei der extraktiven Aufarbeitung der Chemolyseprodukte von auf aktiven Polyetherpolyolen basierenden Polyurethanschäumen oft zur Bildung stabiler Emulsionen kommt, die sich nur sehr schwer trennen lassen. Auch kann es zu einem Aufquellen vorhandener Polymerpartikel kommen, was deren Abtrennung sehr erschwert. Der Stand der Technik bietet für diese Probleme noch keine völlig zufriedenstellende Lösung.

10 Es bestand also ein Bedarf an weiteren Verbesserungen auf dem Gebiet des chemischen Recyclings von Polyurethanschäumen. Diesem Bedarf Rechnung tragend ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein **Verfahren zur Wiedergewinnung von Wertstoffen aus Polyurethanschäumstoffen**, umfassend die Schritte:

15 (A) Bereitstellen eines auf einer Isocyanatkomponente und einer Polyolkomponente basierenden Polyurethanschäumstoffs, insbesondere eines sog. „Kaltschaums“ (= „HR-Schaums“), wobei die Polyolkomponente (mindestens) ein Polyetherpolyol umfasst, das ein Copolymer, insbesondere ein Blockcopolymer, aus Ethylenoxid und (mindestens) einem weiteren von Ethylenoxid verschiedenen Alkylenoxid ist und das in einem (erforderlichenfalls mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie wie im Abschnitt „Schaumstoffanalytik“ beschrieben bestimmten) Stoffmengenanteil von 55 % bis 20 100 %, bevorzugt von 60 % bis 100 %, bevorzugt von 85 % bis 100 %, primäre OH-Endgruppen enthält,

und wobei die Polyolkomponente optional (mindestens) ein mit einem Polymer gefülltes Polyetherpolyol umfasst, wobei das Polymer ein Polymerisat (mindestens) 25 eines vinylgruppenhaltigen Monomers, einen Polyharnstoff und/oder ein Polyurethan umfasst, wobei das mit einem Polymer gefüllte Polyetherpolyol insbesondere das zuvor definierte Copolymer, insbesondere Blockcopolymer, ist;

(B) Chemolyse des Polyurethanschäumstoffs durch Umsetzen mit einem organischen Chemolysereagenz und Wasser,

30 wobei das organische Chemolysereagenz ausgewählt ist aus (i) einem primären oder sekundären Chemolyse-Amin, (ii) einem Chemolyse-Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, (iii) einem Chemolyse-Alkohol oder (iv) einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten organischen Chemolysereagenzien, wobei (iii) bevorzugt ist,

35 unter Erhalt eines Chemolyseproduktes enthaltend das (mindestens eine) Copolymer, insbesondere Blockcopolymer, (mindestens) ein Amin, das zu einem

Isocyanat der Isocyanatkomponente korrespondiert, und das organische Chemolysereagenz (welches durch hydrolytische Spaltung der intermediär gebildeten Carbamate und/oder Harnstoffe des Isocyanats/der Isocyanate der Isocyanatkomponente und des organischen Chemolysereagenz wieder freigesetzt wird);

5

(C) Abdestillieren von organischem Chemolysereagenz und optional auch des (mindestens einen) Amins oder Anteilen des (mindestens einen) Amins aus dem Chemolyseprodukt unter Erhalt eines an organischem Chemolysereagenz (sowie optional auch an dem (mindestens einen) Amin) abgereicherten Chemolyseproduktes, wobei dem Abdestillieren eine Abtrennung fester Bestandteile vorangehen und/oder folgen kann;

10

(D) Extrahieren des (mindestens einen) Copolymers, insbesondere Blockcopolymers, mit einem Extraktionsmittel umfassend ein, insbesondere halogeniertes, (wasserunlösliches) organisches Lösungsmittel und einen C₁- bis C₄-Alkohol aus dem an organischem Chemolysereagenz (und gegebenenfalls an dem (mindestens einen) Amin und gegebenenfalls auch an festen Bestandteilen) abgereicherten Chemolyseprodukt,

15

wobei eine Säure und Wasser zugesetzt werden (wobei die Reihenfolge der Zugabe des, insbesondere halogenierten, organischen Lösungsmittels, der Säure und des Wassers variabel ist),

20

und zwar insbesondere derart, dass eine *wässrige* Säure (sowie optional weiteres Wasser) zugesetzt wird (wobei die Reihenfolge der Zugabe des, insbesondere halogenierten, organischen Lösungsmittels, der wässrigen Säure und gegebenenfalls weiteren Wassers variabel ist)

25

und nach Abtrennung einer sauren wässrigen Phase eine Polyolphase enthaltend das (insbesondere halogenierte) organische Lösungsmittel, den C₁- bis C₄-Alkohol und das (mindestens eine) Copolymer, insbesondere Blockcopolymer, erhalten wird;

und

30

(E) Aufarbeiten der Polyolphase unter Gewinnung des (mindestens einen) Copolymers, insbesondere Blockcopolymers.

Vollkommen überraschend wurde gefunden, dass die Extraktion des mindestens einen Copolymers, insbesondere Blockcopolymers, in Gegenwart eines C₁- bis C₄-Alkohols in hoher Selektivität gelingt, ohne dass sich schwer trennbare Emulsionen bilden. Ebenso

35

vollkommen überraschend wurde gefunden, dass die destillative Entfernung des organischen Chemolysereagenz, gegebenenfalls gemeinsam mit dem gebildeten Amin oder Anteilen desselben, vor der Extraktion insbesondere bei der Wiederverwertung solcher Polyurethanschäume, die Polymer-gefüllte Polyetherpolyole enthalten, von großem Vorteil ist, da hierdurch ein Aufquellen der Polymerpartikel, das deren Abtrennung sehr erschwert, vermieden werden kann.

Als „*Copolymere*“ im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Polyadditionsprodukte von Ethylenoxid (EO) und mindestens einem weiteren Alkylenoxid, meist Propylenoxid (PO), bezeichnet, die mit EO „getippt“ sind, an die also an ein Grundgerüst aus Poly(alkylenoxid) reines EO addiert wurde. Das Grundgerüst aus Poly(alkylenoxid) kann dabei beispielsweise reines Poly(propylenoxid) oder ein Copolymer aus verschiedenen Alkylenoxiden, gegebenenfalls umfassend auch EO selbst, sein. Als Starter für die Initiierung einer solchen Polyaddition eignen sich beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ethylendiamin, *ortho*-Toluylendiamin, Sorbitol, Saccharose oder Mischungen von zwei oder mehr derselben. Bevorzugt werden die unterschiedlichen Alkylenoxide in Blöcken an den Starter bzw. die wachsende Polymerkette addiert. *Copolymere* im Sinne der vorliegenden Erfindung sind daher insbesondere *Blockcopolymere*. Durch das „Tippen“ mit EO verfügen derartige Polyetherpolyole über primäre OH-Endgruppen, insbesondere in Form eines Poly(ethylenoxid)-Endblocks. Die Herstellung derartiger Copolymere, insbesondere Blockcopolymere, ist vielfach beschrieben und braucht daher an dieser Stelle nicht näher ausgeführt zu werden. Wenn im Folgenden aus Gründen der sprachlichen Vereinfachung Ausdrücke wie „*ein (weiteres) Alkylenoxid*“ oder dergleichen verwendet werden, ist dies auch dann als „*mindestens ein (weiteres) Alkylenoxid*“ zu verstehen, wenn dies nicht eigens gesagt wird.

In der Terminologie der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff *Polyole* alle in der Fachwelt im Zusammenhang mit der Urethanchemie bekannten Polyole, mit der Bedingung, dass mindestens ein Copolymer wie zuvor definiert in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs zum Einsatz gekommen sein muss. Der Ausdruck „*ein Polyol*“ umfasst selbstverständlich auch Ausführungsformen, in denen zwei oder mehr unterschiedliche Polyole in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs eingesetzt wurden. Wird daher im Folgenden daher von „*einem Polyetherpolyol*“ gesprochen, so umfasst diese Terminologie selbstverständlich auch Ausführungsformen, in denen zwei oder mehr verschiedene Polyetherpolyole in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs eingesetzt wurden. Die Gesamtheit aller in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs eingesetzten Polyole wird als *Polyolkomponente* (des Polyurethanschaumstoffs) bezeichnet. Die Polyolkomponente umfasst mindestens ein Polyol. Wenn die

Polyolkomponente genau ein (1) Polyol umfasst, so ist dieses Polyol das zuvor definierte Copolymer. Es können selbstverständlich auch mehrere Copolymere im zuvor definierten Sinn zum Einsatz kommen. Dies wird im Folgenden aus Gründen der sprachlichen Vereinfachung nicht unbedingt eigens erwähnt, gilt aber als mit umfasst, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird.

Basiert der Polyurethanschaumstoff auf Mischungen verschiedener Polyetherpolyole, so ist mit dem *Stoffmengenanteil an primären OH-Endgruppen* der Mittelwert über alle Polyetherpolyole gemeint. Ob die erfindungsgemäßen Anforderungen an den Stoffmengenanteil an primären OH-Endgruppen erfüllt sind, wird, wie unten näher beschrieben, in vielen Fällen infolge einer geeigneten Sortierung ohnehin bekannt sein und muss dann nicht analytisch bestimmt werden. Ist eine Analyse des Polyurethanschaumstoffs zur Bestimmung des Stoffmengenanteils an primären OH-Endgruppen erforderlich, so ist der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie wie im Abschnitt „Schaumstoffanalytik“ beschrieben bestimmte Wert maßgeblich.

In der Terminologie der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff *Isocyanate* alle in der Fachwelt im Zusammenhang mit der Urethanchemie bekannten Isocyanate. Der Ausdruck „ein Isocyanat“ umfasst selbstverständlich auch Ausführungsformen, in denen zwei oder mehr unterschiedliche Isocyanate (z. B. Gemische aus MDI und TDI) in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs eingesetzt wurden, es sei denn, etwas anderes wird ausdrücklich zum Ausdruck gebracht, etwa durch die Formulierung „genau ein Isocyanat“. Die Gesamtheit aller in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs eingesetzten Isocyanate wird als *Isocyanatkomponente* (des Polyurethanschaumstoffs) bezeichnet. Die Isocyanatkomponente umfasst mindestens ein Isocyanat.

Ein zu einem Isocyanat korrespondierendes Amin bezeichnet dasjenige Amin, durch dessen Phosgenierung das Isocyanat gemäß $\text{R-NH}_2 + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{R-N=C=O} + 2 \text{HCl}$ erhalten werden kann.

Das (insbesondere halogenierte) organische Lösungsmittel ist ein von C_1 - bis C_4 -Alkoholen verschiedenes organisches Lösungsmittel.

Das Zusetzen einer „Säure und Wasser“ in Schritt (D) kann realisiert werden, indem eine wässrige Säure (also eine Lösung einer Säure in Wasser) zugesetzt wird. Die Zugabe weiteren Wassers (d. h. zusätzlich zum Wassergehalt der wässrigen Säure) ist in diesem Fall möglich, aber nicht zwingend.

Es folgt zunächst eine Kurzzusammenfassung verschiedener möglicher Ausführungsformen der Erfindung:

In einer ersten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst das (mindestens eine) weitere, von Ethylenoxid verschiedene Alkylenoxid Propylenoxid, wobei insbesondere neben Propylenoxid keine weiteren Alkylenoxide umfasst sind.

5 In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, enthält die Polyolkomponente das (mindestens eine) Copolymer, insbesondere Blockcopolymer, in einem Massenanteil von 80 % bis 100 %, bevorzugt von 90 % bis 100 %, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyetherpolyole der Polyolkomponente.

10 In einer dritten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst die Polyetherpolyolkomponente (mindestens) ein mit einem Polymer gefülltes Polyetherpolyol, wobei das Polymer ein Polymerisat (mindestens) eines vinylgruppenhaltigen Monomeren, einen Polyharnstoff und/oder ein Polyurethan umfasst.

15 In einer vierten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der dritten Ausführungsform ist, umfasst das Polymer ein Polymerisat (mindestens) eines vinylgruppenhaltigen Monomers und ist insbesondere ein solches Polymerisat (mindestens) eines vinylgruppenhaltigen Monomers.

20 In einer fünften Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der vierten Ausführungsform ist, umfasst das Polymerisat (des mindestens einen) vinylgruppenhaltigen Monomers ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer und ist insbesondere ein solches Styrol-Acrylnitril-Copolymer.

25 In einer sechsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der dritten bis fünften Ausführungsform ist, umfasst das (mindestens eine) Copolymer insbesondere Blockcopolymer, das (mindestens eine) mit einem Polymer gefüllte Polyetherpolyol und ist insbesondere mit diesem identisch (d. h. also, dass jedes vorhandene Copolymer, insbesondere Blockcopolymer, ein mit einem Polymer gefülltes Polyetherpolyol ist).

30 In einer siebten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, enthält die Polyolkomponente neben dem (mindestens einen und gegebenenfalls mit einem Polymer gefüllten) Polyetherpolyol keine weiteren von Polyetherpolyolen verschiedenen Polyole enthält.

In einer achten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst die Isocyanatkomponente eines oder mehrere der nachfolgenden Isocyanate:

35 (i) Toluylendiisocyanat und/oder (ii) Methyldiphenylendiisocyanat oder (iii) Mischungen aus Methyldiphenylendiisocyanat und Polymethylenpolyphenylen-

polyisocyanat, insbesondere solche mit hohem Anteil an Methyldiphenylen-diisocyanat. Bevorzugt umfasst die Isocyanatkomponente Toluylendiisocyanat und keine weiteren Isocyanate.

5 In einer neunten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der achten Ausführungsform ist, umfasst die Isocyanatkomponente Polyisocyanurate.

10 In einer zehnten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der achten und neunten Ausführungsform ist, umfasst die Isocyanatkomponente Präpolymere aus den genannten Isocyanaten (d. h. (i) Toluylendiisocyanat, (ii) Methyldiphenyldiisocyanat oder (iii) Mischungen aus Methyldiphenyldiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat) und Polyolen.

In einer elften Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst

15 (i) das primäre oder sekundäre Chemolyse-Amin ein aliphatisches primäres oder sekundäres organisches Amin und insbesondere 1,2-Ethylendiamin, 1,4-Diaminobutan und/oder 1,6-Hexamethylendiamin,

(ii) der Chemolyse-Aminoalkohol einen aliphatischen Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe und insbesondere Ethanolamin, N-Methylethanolamin und/oder 3-Amino-1-propanol,

und/oder

20 (iii) der Chemolyse-Alkohol Methanol, Ethanol, Propanol (alle Isomere, bevorzugt *n*-Propanol), Butanol (alle Isomere, bevorzugt *n*-Butanol), Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Methylglykol, Triethylenglykol, Glycerin, 2-Methyl-1,3-Propandiol oder eine Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Alkohole.

25 In einer zwölften Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, liegt das Massenverhältnis von (1) organischem Chemolysereagenz und Wasser einerseits und (2) dem Polyurethanschäumstoff andererseits $(m(1) / m(2))$; also $[m(\text{organisches Chemolysereagenz}) + m(\text{Wasser})] / m(\text{Polyurethanprodukt})$; worin m für Masse steht) im Bereich von 0,5 bis 2,5 liegt, wobei die Masse des Wassers 3,0 % bis 22 % der Masse des Chemolysereagenz beträgt.

30

In einer dreizehnten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird Schritt (B) bei einer Temperatur von 100 °C bis 195 °C, bevorzugt 110 °C bis 190 °C, besonders bevorzugt 115 °C bis 160 °C und bei einem Druck von 900 mbar_(abs.) bis 2000 mbar_(abs.), bevorzugt 950 mbar_(abs.) bis

35

1500 mbar_(abs.), besonders bevorzugt 1000 mbar_(abs.) bis 1300 mbar_(abs.) und insbesondere bei Umgebungsdruck, erforderlichenfalls unter Rückflusskühlung, durchgeführt.

5 In einer vierzehnten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird der Polyurethanschaumstoff in Schritt (B)

(I) zunächst mit (1) dem organischen Chemolysereagenz, aber noch nicht mit dem Wasser, oder (2) dem organischen Chemolysereagenz und einem ersten Teil des Wassers versetzt, und dann wird

(II) das Wasser (1) bzw. ein zweiter Teil des Wassers (2) zugegeben.

10 In einer fünfzehnten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der vierzehnten Ausführungsform ist, wird in Schritt (II) das Wasser (1) bzw. der zweite Teil des Wassers (2) kontinuierlich oder portionsweise so zugegeben, dass die Temperatur der flüssigen Phase während des Schritts (II) um maximal 20 °C, bevorzugt um maximal 15 °C, besonders bevorzugt um maximal 10 °C, ganz besonders bevorzugt um maximal 5,0 °C und
15 außerordentlich ganz besonders bevorzugt um maximal 1,0 °C von der Temperatur der flüssigen Phase in Schritt (I) abweicht.

In einer sechzehnten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der vierzehnten und fünfzehnten Ausführungsform ist, beträgt in (I)(2) der erste Teil des Wassers bis zu 4,0 %, insbesondere 2,0 % bis 4,0 %, der Masse des insgesamt in Schritt (B)
20 (also in (I) und (II) zusammen) zugegebenen Wassers.

In einer siebzehnten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst das organische Lösungsmittel einen aromatischen Kohlwasserstoff, einen wasserunlöslichen Ether, einen halogenierten (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoff oder eine Mischung aus zwei oder
25 mehr der vorgenannten Lösungsmittel.

In einer achtzehnten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird die Extraktion in Schritt (D) bei 10 °C bis 80 °C, bevorzugt bei 20 °C bis 60 °C durchgeführt.

30 In einer neunzehnten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird als C₁- bis C₄-Alkohol in Schritt (D) Methanol, Ethanol, Isopropanol oder eine Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Alkohole eingesetzt, wobei bevorzugt Ethanol oder Isopropanol eingesetzt wird.

35 In einer zwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, beträgt in Schritt (D) das Verhältnis der Masse $m(3)$ des an organischem Chemolysereagenz (und gegebenenfalls an dem

(mindestens einen) Amin und gegebenenfalls an festen Bestandteilen) abgereicherten Chemolyseproduktes und der Masse $m(4)$ des organischen Teils des Extraktionsmittels (= Summe der Massen des im Extraktionsmittel vorhandenen organischen Lösungsmittels und C₁- bis C₄-Alkohols), $m(3) / m(4) =$

$$\frac{m[\text{an organischem Chemolysereagenz (und gegebenenfalls an dem (mindestens einen) Amin und gegebenenfalls an festen Bestandteilen) abgereichertes Chemolyseprodukt}]}{m[\text{organisches Lösungsmittel}] + m[\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohol}]}$$

- 5 (mit m = Masse), 0,03 bis 2,0, bevorzugt 0,05 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,09 bis 1,0 beträgt, wobei das Extraktionsmittel, bezogen auf seine Gesamtmasse, 20 Massen-% bis 80 Massen-% organische Bestandteile (d. h. organisches Lösungsmittel **und** C₁- bis C₄-Alkohol) und 20 Massen-% bis 80 Massen-% wässrige Bestandteile umfasst, wobei die organischen Bestandteile, bezogen auf ihre Gesamtmasse, 20 Massen-% bis 80 Massen-% organisches Lösungsmittel und 20 Massen-% bis 80 Massen-% C₁- bis C₄-Alkohol umfassen. Der Begriff „wässrige Bestandteile“ bezieht sich dabei auf die Summe **aller** wässrigen Bestandteile, also in der bevorzugten Ausführungsform unter Zugabe der Säure in Form einer wässrigen Säure auf die Summe aus wässriger Säure **und** gegebenenfalls zugesetzten weiteren Wassers.
- 10 In einer einundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, werden die Säure und das Wasser in Schritt (D) so zugegeben, dass sich ein pH-Wert im Bereich von 0,0 bis 5,0, insbesondere 2,5 bis 5,0, bevorzugt 3,0 bis 4,5 und besonders bevorzugt 3,7 bis 4,2 einstellt.
- 20 In einer zweiundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst Schritt (E) eine Destillation und/oder Strippung.
- 25 In einer dreiundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird das in Schritt (E) gewonnene (mindestens eine) Copolymer, insbesondere Blockcopolymer, mit einem Isocyanat zu einem Polyurethan, insbesondere zu einem Polyurethanschäumstoff, umgesetzt.
- In einer vierundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst das Verfahren
- (F) eine Aufarbeitung der sauren wässrigen Phase unter Gewinnung des (mindestens einen) Amins, das zu einem Isocyanat der Isocyanatkomponente korrespondiert.
- 30 In einer fünfundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der vierundzwanzigsten Ausführungsform ist, umfasst die Aufarbeitung der

sauren wässrigen Phase eine (gegebenenfalls „Über-“)Neutralisation mit einer Base gefolgt von einer Phasentrennung und/oder Destillation und/oder Strippung.

5 In einer sechsundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen, außer solchen, die eine vollständige Abtrennung des (mindestens einen) Amins in Schritt (C) vorsehen, kombiniert werden kann, wird in Schritt (C) auch das (mindestens eine) Amin teilweise aus dem Chemolyseprodukt abdestilliert.

10 In einer siebenundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen, außer solchen, die eine lediglich teilweise Abtrennung des (mindestens einen) Amins in Schritt (C) vorsehen, kombiniert werden kann, wird in Schritt (C) auch das (mindestens eine) Amin (vollständig) aus dem Chemolyseprodukt abdestilliert.

15 In einer achtundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der vierundzwanzigsten bis siebenundzwanzigsten Ausführungsform ist, wird das in Schritt (F) gewonnene und/oder in Schritt (C) abdestillierte Amin, gegebenenfalls nach einer Reinigung, in der Herstellung eines Isocyanats eingesetzt.

In einer neunundzwanzigsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der achtundzwanzigsten Ausführungsform ist, wird das Isocyanat mit einem Polyol zu einem Polyurethan, insbesondere zu einem Polyurethanschaumstoff, umgesetzt.

20 In einer dreißigsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der neunundzwanzigsten Ausführungsform ist, umfasst das Polyol das (mindestens eine) in Schritt (E) gewonnene Copolymer, insbesondere Blockcopolymer.

In einer einunddreißigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird die Chemolyse in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

25 In einer zweiunddreißigsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der einunddreißigsten Ausführungsform ist, ist der Katalysator ausgewählt ist aus einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Hydroxid, einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Carboxylat (insbesondere Acetat), einer Zinnverbindung (insbesondere Dibutylzinndilaurat oder Zinn(II)-octoat [= Zinn(II)-2-ethylhexanoat]), einer Zinkverbindung (insbesondere Zinkacetat), einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Carbonat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Orthophosphat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Monohydrogen-Orthophosphat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Metaphosphat oder einer Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten
30 Katalysatoren. Bevorzugt ist der Katalysator ausgewählt aus einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Carbonat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder
35

Erdalkalimetall-)Orthophosphat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Monohydrogen-Orthophosphat oder einer Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Katalysatoren.

5 In einer dreiunddreißigsten Ausführungsform der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der einunddreißigsten und zweiunddreißigsten Ausführungsform ist, liegt das Massenverhältnis von Katalysator und Polyurethanschaumstoff im Bereich von 0,001 bis 0,035.

10 In einer vierunddreißigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird in Schritt (C) abdestilliertes organisches Chemolysereagenz, gegebenenfalls nach einer Reinigung, in den Schritt (B) zurückgeführt.

15 In einer fünfunddreißigsten Ausführungsform der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, ist die Säure ausgewählt aus Chlorwasserstoffgas, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, einer Sulfonsäure (insbesondere *para*-Toluolsulfonsäure und/oder Methansulfonsäure), einer Carbonsäure (insbesondere Trifluoressigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure und/oder Essigsäure, wobei Ameisensäure und Essigsäure bevorzugt sind) oder einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten Säuren.

20 Die zuvor kurz geschilderten Ausführungsformen und weitere mögliche Ausgestaltungen der Erfindung werden im Folgenden näher erläutert. Sämtliche zuvor beschriebenen Ausführungsformen und die weiteren im Folgenden beschriebenen Ausgestaltungen der Erfindung sind, sofern sich aus dem Kontext für den Fachmann nicht eindeutig das Gegenteil ergibt oder nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird, beliebig unter- und miteinander kombinierbar.

25

BEREITSTELLUNG DES POLYURETHANSCHAUMSTOFFS ZUR CHEMOLYSE

In **Schritt (A)** des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der durch Chemolyse wiederzuverwertende Polyurethanschaumstoff *bereitgestellt*. Erfindungsgemäß enthält die in der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs verwendete Polyolkomponente ein
30 Copolymer wie oben definiert, d. h. ein Copolymer aus Ethylenoxid und (mindestens) einem weiteren von Ethylenoxid verschiedenen Alkylenoxid mit einem Stoffmengenanteil an primären OH-Endgruppen von 55 % bis 100 %, bevorzugt von 60 % bis 100 %, besonders bevorzugt von 85 % bis 100 %. Wie bereits erwähnt, handelt es sich dabei insbesondere um ein Blockcopolymer. Hierauf wird im Folgenden nicht mehr eigens hingewiesen. Sofern die
35 zuvor definierte Bedingung betreffs des Copolymers erfüllt ist, kann es sich bei dem

Polyurethanschaumstoff grundsätzlich um jede Art von Polyurethanschaumstoff handeln. Es kommen insbesondere sowohl Weichschäume als auch Hartschäume in Frage, wobei Weichschäume (beispielsweise aus alten Matratzen, Polstermöbeln oder Autositzen) bevorzugt sind.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl für die Wiederverwertung von gebrauchten (sog. *End-of-Life*-)Polyurethanschaumstoffen als für die von Schaumstoffabfällen aus der Schaumstoffproduktion angewandt werden. In letzterem Fall ist die chemische Natur der in der Herstellung eingesetzten Polyolkomponente (sowie die der Isocyanatkomponente) selbstverständlich bekannt.

10 Im Fall der Wiederverwendung eines gebrauchten Polyurethanschaumstoffs wird insbesondere durch eine geeignete Sortierung sichergestellt, dass es sich um einen für die Zwecke des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Polyurethanschaumstoff handelt. Bei Kenntnis des ursprünglichen Anwendungsgebiets eines wiederzuverwertenden gebrauchten Polyurethanschaumstoffs wird nämlich regelmäßig bekannt sein, ob es sich
15 um einen Kaltschaum (HR-Schaum), in dessen Herstellung aktive Polyetherpolyole eingesetzt wurden, handelt oder nicht. Gleiches gilt für andere der nachfolgend genannten Eigenschaften der in der Herstellung des Polyurethanschaums eingesetzten Polyol- und Isocyanatkomponente. Durch getrenntes Sammeln verschiedener Schaumstofftypen kann daher die Identifizierung geeigneter Schaumstoffe auf einfache Weise gewährleistet werden. Wenn nicht genau bekannt ist, welche Eigenschaften ein zur Verfügung stehender Polyurethanschaumstoff aufweist (etwa weil es sich um einen gebrauchten Polyurethanschaumstoff mit nicht genau spezifizierter Herkunft handelt), kann dies wie im Abschnitt „Schaumstoffanalytik“ beschrieben festgestellt werden. Insbesondere kann der Stoffmengenanteil primärer OH-Endgruppen durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt
20 werden.
25

Das neben Ethylenoxid eingesetzte weitere, von Ethylenoxid verschiedene Alkylenoxid umfasst bevorzugt Propylenoxid. Selbstverständlich können auch mehrere von Ethylenoxid verschiedene Alkylenoxide verwendet werden; dies ist von der Formulierung „*weiteres, von Ethylenoxid verschiedenes Alkylenoxid*“ umfasst. Besonders bevorzugt sind jedoch neben
30 Propylenoxid keine weiteren Alkylenoxide vorhanden. Die chemische Natur der in der Herstellung der Polyolkomponente eingesetzten Alkylenoxide kann erforderlichenfalls wie im Abschnitt „Schaumstoffanalytik“ beschrieben mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

Bevorzugt enthält die die Polyolkomponente das Copolymer in einem Massenanteil von
35 80 % bis 100 %, bevorzugt von 90 % bis 100 %, bezogen auf die Gesamtheit aller Polyetherpolyole der Polyolkomponente. Besonders bevorzugt enthält die Polyolkomponente neben dem (wie nachfolgend beschrieben gegebenenfalls mit einem

Polymer gefüllten) Polyetherpolyol keine weiteren von Polyetherpolyolen verschiedenen Polyole.

Wie bereits erwähnt, umfasst die Polyolkomponente in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens ein mit einem Polymer gefülltes Polyetherpolyol (PMPO), wobei das Polymer ein Polymerisat mindestens eines vinylgruppenhaltigen Monomers, einen Polyharnstoff und/oder ein Polyurethan umfasst. Hierbei ist es besonders bevorzugt, dass das Polymer ein Polymerisat mindestens eines vinylgruppenhaltigen Monomers umfasst und insbesondere ein solches Polymerisat ist. Dabei umfasst (vorzugsweise: *ist*) das Polymerisat des vinylgruppenhaltigen Monomers insbesondere ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN-Copolymer). Ganz besonders bevorzugt ist das mit einem Polymer gefüllte Polyetherpolyol Bestandteil, insbesondere alleiniger Bestandteil, des Copolymers. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher jedes vorhandene Copolymer ein mit einem Polymer gefülltes Polyetherpolyol. Durch das erfindungsgemäße Abdestillieren des organischen Chemolysereagens wird ein Aufquellen des Polymers verhindert.

Die optionale Abtrennung fester Bestandteile vor und/oder nach Durchführung von Schritt (C) umfasst insbesondere eine Abtrennung solcher Polymere. Es ist bevorzugt, feste Bestandteile mindestens nach der Durchführung von Schritt (C) abzutrennen. Es kann auch erforderlich sein, zwei Feststoffabtrennungen durchzuführen, eine erste vor Durchführung von Schritt (C) zur Abtrennung des Hauptteils fester Bestandteile und eine zweite nach Durchführung von Schritt (C) zur Abtrennung noch verbliebener Reste. Neben den genannten Polymeren kann die Feststoffabtrennung auch die Abtrennung weiterer fester Bestandteile umfassen wie zum Beispiel in der Chemolyse eingesetzten Katalysator oder feste Bestandteile aus gebrauchten (sog. *End-of-Life*-)Polyurethanschaumstoffen. Solche festen Bestandteile können beispielsweise anorganische Füllstoffe (wie beispielsweise Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumtrihydrat, Silikate), Flammenschutzmittel (wie beispielsweise Melamin, Ammoniumpolyphosphat) oder Farben (beispielsweise Pigmente, Ruß) sein. Die Feststoffabtrennung verhindert, dass mitgeschleppte Feststoffe in späteren Verfahrensschritten Probleme bereiten, zum Beispiel durch die Bildung fester Ablagerungen an Apparaten wie etwa Pumpen oder Verdampfern.

Aktive Polyetherpolyole, die den erfindungsgemäß wiederzuverwertenden Polyurethanschaumstoffen zugrunde liegen, weisen in der industriellen Praxis häufig die folgenden zahlengemittelten Molmassen und Funktionalitäten auf:

Zahlengemittelte Molmasse: 5000 g/mol bis 8000 g/mol, insbesondere 6000 g/mol bis 6500 g/mol und

Funktionalität: 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6.

Diese Werte können auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung realisiert sein. Aber auch Polyurethanschaumstoffe basierend auf Polyolen, deren Eigenschaften von diesen Werten abweichen, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wiederverwertet werden.

Was die Isocyanatkomponente des Polyurethanschaumstoffs angeht, so ist es bevorzugt, dass diese eines oder mehrere der nachfolgenden Isocyanate umfasst:

(i) Toluylendiisocyanat (TDI), (ii) Methyldiphenylendiisocyanat (mMDI) oder (iii) Mischungen (MDI) aus Methyldiphenylendiisocyanat (mMDI) und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (pMDI), insbesondere solche mit hohem Anteil an Methyldiphenylendiisocyanat (mMDI).

Insbesondere in den Fällen (ii) und (iii) ist es darüber hinaus möglich, dass der Polyurethanschaumstoff auch Polyisocyanurate umfasst.

In der Herstellung des Polyurethanschaumstoffs können selbstverständlich auch Präpolymere aus den genannten Isocyanaten und Polyolen eingesetzt worden sein.

Schaumstoffanalytik

Der zu analysierende Polyurethanschaumstoff (PU) wird zunächst mittels ATR-Infrarotspektroskopie (ATR = *attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) auf **funktionelle Gruppen** untersucht. Das Infrarotspektrum (IR-Spektrum) liefert eine qualitative Zusammensetzung des Polyurethanschaumstoffs. So kann bestimmt werden, ob der Polyurethanschaumstoff auf Polyether- und/oder Polyesterpolyolen basiert. Alle Polyether-Polyurethane zeichnen sich durch ihre C-O-C-Schwingungsbande bei 1100 cm^{-1} aus. Liegen Propylenoxidpolyether vor, so tritt bei 2960 cm^{-1} die für diese typische CH_3 -Valenzschwingungsbande auf. Das IR-Spektrum liefert ebenfalls Informationen darüber, welche Füllstoffe (wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, SAN-Polymere) gegebenenfalls vorhanden sind. So sind SAN-Polymere durch die Nitril-Bande bei ca. 2240 cm^{-1} und die Styrol-Bande bei ca. 705 cm^{-1} identifizierbar. Das IR-Spektrum gibt ebenfalls Auskunft darüber, ob es sich um einen teilweise oder vollständig MDI-basierten Polyurethanschaumstoff handelt, denn solche Polyurethanschaumstoffe sind über charakteristische Banden bei 1410 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} und 510 cm^{-1} identifizierbar. Teilweise oder vollständig TDI-basierte Polyurethanschaumstoffe werden nach chemischer Spaltung des Polyurethanschaumstoffs (siehe unten) durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Methylgruppe des bei der Spaltung gebildeten TDA liegt (gemessen in CDCl_3 ; chemische Verschiebung relativ zum Restprotonensignal) bei ca. 2,10 ppm im Fall des 2,4-Isomeren und bei ca. 1,97 ppm im Fall des 2,6-Isomeren. Der aromatische Bereich des 2,4-TDA erstreckt sich von 6,0 ppm bis 7,0 ppm, der des 2,6-TDA von 6,2 ppm bis 7,0 ppm.

Der Polyurethanschaumstoff wird dann mit Aceton als Lösungsmittel (LM) im Massenverhältnis LM : PU von 130 : 1 für 4 h bei Rückfluss (Siedepunkt von Aceton) einer Extraktion in einem Soxhlet-Extraktor unterzogen, um in der PU-Produktion eingesetzte niedermolekulare Hilfsstoffe wie z. B. Flammschutzmittel, Antioxidantien und dgl. abzutrennen.

Zur vollständigen Untersuchung der Polyetherpolyolzusammensetzung muss der auf diese Weise von Begleitstoffen befreite Polyurethanschaumstoff vollständig chemisch aufgeschlossen werden. Der nach Abtrennung des Acetons verbleibende feste PU-Rückstand (PU-RS) wird zu diesem Zweck mit einer wasserfeuchten methanolischen KOH-Lösung ($\text{KOH}_{(\text{MeOH})}$; $c = 4 \text{ mol/l}$; Wassergehalt ca. 1 Massen-%) im Massenverhältnis $\text{KOH}_{(\text{MeOH})} : \text{PU-RS}$ von 27 : 1 bei 150°C für 15 h umgesetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird filtriert und der Filtrerrückstand mit MeOH ausgewaschen. Das so erhaltene Filtrat I wird mit Chlorwasserstoffgas oder einer methanolischen Chlorwasserstofflösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und erneut filtriert. Das dabei erhaltene Filtrat II wird am Rotationsverdampfer von Methanol befreit. Der verbleibende Rückstand wird in CDCl_3 aufgenommen. Der ^1H -NMR-spektroskopische Nachweis von TDA kann mit der so erhaltenen CDCl_3 -Phase I vorgenommen werden. Zur weiteren Untersuchung wird die CDCl_3 -Phase I mit Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) extrahiert, gefolgt von einer Trennung in eine wässrige salzsaure Phase, welche die durch hydrolytische Spaltung gebildeten Amine als Hydrochloride enthält, und eine organische CDCl_3 -Phase II. Die nach Phasentrennung erhaltene wässrige salzsaure Phase kann (nach Neutralisation der Säure, Verdampfen des Wassers und Aufnehmen in CDCl_3) ebenfalls ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Die erhaltene organische CDCl_3 -Phase II wird mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Chrom(III)-acetylacetonat als Relaxationsbeschleuniger wie folgt auf den **Stoffmengenanteil primärer OH-Endgruppen** untersucht: Primäre und sekundäre OH-Endgruppen können eindeutig über die chemische Verschiebung identifiziert werden. Kohlenstoffatome mit primären OH-Gruppen liegen (gemessen gegen das Kohlenstoffatom des CDCl_3 -Lösungsmittels) in einem Bereich von 60 ppm bis 62 ppm und solche mit sekundären OH-Gruppen in einem Bereich 65 ppm bis 67 ppm. Durch Integration der jeweiligen Signalflächen und Verhältnisbildung kann dann das molare Verhältnis α der entsprechenden Kohlenstoffatome zueinander, das dem molaren Verhältnis primärer zu sekundärer OH-Endgruppen entspricht, ermittelt werden:

$\alpha = n(\text{prim.}) / n(\text{sek.})$, mit n = Stoffmenge, prim. = primäre OH-Endgruppen; sek. = sekundäre OH-Endgruppen.

Der Stoffmengenanteil an primären OH-Endgruppen, $x(\text{prim.})$, ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$x(\text{prim.}) = n(\text{prim.}) / (n(\text{prim.}) + n(\text{sek.})) = a / (a + 1).$$

Multiplikation mit 100 ergibt den entsprechenden Prozentwert.

5

Bevorzugt umfasst bereits Schritt (A) vorbereitende Schritte für die Chemolyse in Schritt (B). Dabei handelt es sich insbesondere um ein mechanisches Zerkleinern der Polyurethanschäumstoffe. Solche vorbereitenden Schritte sind dem Fachmann bekannt; es sei beispielsweise auf die in [1] zitierte Literatur verwiesen. Je nach Beschaffenheit des Polyurethanschäumstoffs kann es vorteilhaft sein, diesen vor der mechanischen Zerkleinerung „einzufrieren“, um den Zerkleinerungsvorgang zu erleichtern.

10

Vor, während oder nach der mechanischen Zerkleinerung kann eine Behandlung des Polyurethanschäumstoffs mit (wässrigen oder alkoholischen) Desinfektionsmitteln erfolgen. Derartige Desinfektionsmittel sind bevorzugt Wasserstoffperoxid, Chlordioxid, Formaldehyd, Alkalimetallhypochlorite (insbesondere Natriumhypochlorit) und/oder Peressigsäure (wässrige Desinfektionsmittel) bzw. Ethanol, Isopropanol, und/oder 1-Propanol (alkoholische Desinfektionsmittel).

15

Es ist auch denkbar, die beschriebenen vorbereitenden Schritte an einem Ort durchzuführen, der von dem Ort der Chemolyse räumlich getrennt ist. In diesem Fall wird der vorbereitete Schaumstoff in geeignete Transportfahrzeuge, zum Beispiel Silofahrzeuge, für den Weitertransport befüllt. Für den Weitertransport kann der vorbereitete Schaumstoff zudem komprimiert werden, um ein höheres Masse-Volumen-Verhältnis zu erreichen.

20

25 CHEMOLYSE DES POLYURETHANSCHAUMSTOFFS

Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die *Chemolyse* des in Schritt (A) bereitgestellten Polyurethanschäumstoffs durch Umsetzung mit einem organischen Chemolysereagenz und Wasser. Die Chemolyse erfolgt dabei als Aminohydrolyse (Einsatz eines primären oder sekundären Amins oder ein Aminoalkohols mit einer primären oder sekundären Aminogruppe als organisches Chemolysereagenz), als Hydroalkoholyse (Einsatz eines Alkohols als organisches Chemolysereagenz) oder als eine Kombination der vorgenannten Verfahrensweisen. Die Hydroalkoholyse ist bevorzugt. Dies gilt insbesondere auch für die Chemolyse von Polyurethanschäumen, die nicht mit einem Polymer gefüllt sind. In jedem Fall entsteht ein Chemolyseprodukt, welches das Copolymer (sowie gegebenenfalls weitere Polyole), ein Amin, das zu einem Isocyanat der

30

35

Isocyanatkomponente korrespondiert, und das organische Chemolysereagenz (welches durch hydrolytische Spaltung der intermediär gebildeten Carbamate und/oder Harnstoffe des Isocyanats/der Isocyanate der Isocyanatkomponente und des organischen Chemolysereagenz wieder freigesetzt wird) umfasst.

5 Umfasst das eingesetzte Chemolysereagenz ein Chemolyse-Amin, so ist dieses bevorzugt ausgewählt aus einem aliphatischen primären oder sekundären organischen Amin, insbesondere 1,2-Ethylendiamin, 1,4-Diaminobutan und/oder 1,6-Hexamethylendiamin.

10 Umfasst das eingesetzte Chemolysereagenz einen Chemolyse-Aminoalkohol, so ist dieser bevorzugt ausgewählt aus einem aliphatischen Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, insbesondere Ethanolamin, N-Methylethanolamin und/oder 3-Amino-1-propanol.

15 Umfasst das eingesetzte Chemolysereagenz einen Chemolyse-Alkohol, so ist dieser bevorzugt ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol (alle Isomere, bevorzugt *n*-Propanol), Butanol (alle Isomere, bevorzugt *n*-Butanol), Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Methylglykol, Triethylenglykol, Glycerin und/oder 2-Methyl-1,3-Propandiol.

20 Bevorzugt wird in Schritt (B) ein Massenverhältnis von **(1)** organischem Chemolysereagenz und Wasser einerseits und **(2)** dem Polyurethanschaumstoff andererseits ($m(1) / m(2)$; also $[m(\text{organisches Chemolysereagenz}) + m(\text{Wasser})] / m(\text{Polyurethanprodukt})$; worin m für Masse steht) im Bereich von 0,5 bis 2,5 eingestellt, wobei die Masse des Wassers 3,0 % bis 22 % der Masse des Chemolysereagenz beträgt.

25 Schritt (B) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 °C bis 195 °C, bevorzugt 110 °C bis 190 °C, besonders bevorzugt 115 °C bis 160 °C und bei einem Druck von 900 mbar_(abs.) bis 2000 mbar_(abs.), bevorzugt 950 mbar_(abs.) bis 1500 mbar_(abs.), besonders bevorzugt 1000 mbar_(abs.) bis 1300 mbar_(abs.) und insbesondere bei Umgebungsdruck, erforderlichenfalls unter Rückflusskühlung, durchgeführt.

Bezüglich der Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden in Schritt (B) wird vorzugsweise so vorgegangen, dass man den Polyurethanschaumstoff

30 (II) zunächst mit (1) dem organischen Chemolysereagenz, aber noch nicht mit dem Wasser, oder (2) dem organischen Chemolysereagenz und einem ersten Teil des Wassers versetzt, und dann

(II) das Wasser (1) bzw. einen zweiten Teil des Wassers (2) zugibt.

35 Hierdurch wird die hydrolytische Spaltung der Polyurethanbindungen bzw. intermediär gebildeter Carbamate bzw. Harnstoffe aus dem Isocyanat der Isocyanatkomponente und dem organischen Chemolysereagenz erleichtert. In dieser Ausführungsform ist es

besonders bevorzugt, wenn in Schritt (II) das Wasser (1) bzw. der zweite Teil des Wassers (2) kontinuierlich oder portionsweise so zugegeben wird, dass die Temperatur der flüssigen Phase während des Schritts (II) um maximal 20 °C, bevorzugt um maximal 15 °C, besonders bevorzugt um maximal 10 °C, ganz besonders bevorzugt um maximal 5,0 °C und
5 außerordentlich ganz besonders bevorzugt um maximal 1,0 °C von der Temperatur der flüssigen Phase in Schritt (I) abweicht. In der Variante (2) des Schritts (I) ist es bevorzugt, dass der erste Teil des Wassers bis zu 4,0 %, insbesondere 2,0 % bis 4,0 %, der Masse des insgesamt in Schritt (B) (also in (I) und (II) zusammen) zugegebenen Wassers beträgt.

Es ist bevorzugt, die Chemolyse in Schritt (B) in Gegenwart eines Katalysators
10 durchzuführen. Als Katalysatoren eignen sich u. a. (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Hydroxide, (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Carboxylate (insbesondere Acetate), Zinnverbindungen (insbesondere Dibutylzinndilaurat oder Zinn(II)-octoat [= Zinn(II)-2-ethylhexanoat]), Zinkverbindungen (insbesondere Zinkacetat), (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Carbonate, (insbesondere Alkalimetall-
15 oder Erdalkalimetall-)Orthophosphate, (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Monohydrogen-Orthophosphate, (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Metaphosphate oder Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Katalysatoren. Bevorzugt ist der Katalysator ausgewählt aus einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Carbonat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder
20 Erdalkalimetall-)Orthophosphat, einem (insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-)Monohydrogen-Orthophosphat oder einer Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Katalysatoren. Das Massenverhältnis von Katalysator und Polyurethanschaumstoff liegt (für alle Katalysatoren) vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,035.

DESTILLATION DES ORGANISCHEN CHEMOLYSEREAGENZ UND OPTIONAL DES AMINS

In **Schritt (C)** des erfindungsgemäßen Verfahrens wird organisches Chemolysereagenz aus dem Chemolyseprodukt unter Erhalt eines an organischem Chemolysereagenz
30 abgereicherten Chemolyseproduktes *abdestilliert*. Dem Abdestillieren kann, wie weiter oben beschrieben, eine Abtrennung fester Bestandteile vorangehen und/oder folgen. Geeignete Destillationsbedingungen richten sich nach der Art des eingesetzten organischen Chemolysereagenz und können vom Fachmann leicht ermittelt werden. Bevorzugt wird in Schritt (C) abdestilliertes organisches Chemolysereagenz, gegebenenfalls nach einer Reinigung (insbesondere durch Destillation), in den Schritt (B) zurückgeführt.

35 Es ist ebenfalls möglich, in Schritt (C) zusätzlich das in Schritt (B) gebildete Amin aus dem Chemolyseprodukt abzudestillieren. Da dieses in der Regel einen höheren Siedepunkt als das organische Chemolysereagenz hat, ist es bevorzugt, zunächst das Chemolysereagenz

und dann bei höherer Temperatur das Amin abzudestillieren. Alternativ zu und/oder in Kombination (nämlich wenn nur ein Teil des Amins in Schritt (C) abdestilliert wird) mit dieser Vorgehensweise, kann in Schritt (B) gebildetes Amin auch aus der sauren wässrigen Phase, die in der Extraktion gemäß Schritt (D) anfällt, gewonnen werden (siehe Schritt (F) weiter unten).

Unabhängig davon, ob in Schritt (C) zusätzlich die in Schritt (B) gebildeten Amine ganz oder teilweise aus dem Chemolyseprodukt abdestilliert werden oder nicht, können für das Abdestillieren des organischen Chemolysereagenz bevorzugt die in WO 2023/099420 A1 für den dortigen Schritt (D.I) beschriebenen Verdampfertypen eingesetzt werden, nämlich Fallfilmverdampfer, Naturumlaufverdampfer, Kesselverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer oder Flashverdampfer. Soll an dieser Stelle gezielt nur das Chemolysereagenz und nicht auch Amine abdestilliert werden, so ist auf eine ausreichende Siedepunktsdifferenz zwischen dem verwendeten Chemolysereagenz und dem Amin mit dem geringsten Siedepunkt zu achten. Wenn auch Amine abdestilliert werden sollen, spielt dies natürlich keine Rolle, und ein gemeinsames Abdestillieren von Chemolysereagenz und Amin(en) ist möglich.

Es ist bevorzugt, dass sich an eine erste Destillation mittels eines der vorgenannten Verdampfertypen eine zweite Destillation und/oder eine Strippung anschließt. Eine solche zweite Destillation wird vorzugsweise mittels eines der in WO 2023/099420 A1 für den dortigen Schritt (D.II) beschriebenen Verdampfertypen, nämlich Dünnschichtverdampfer, Kurzwegverdampfer oder Flashverdampfer, insbesondere Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfer, durchgeführt. Eine Strippung dient dazu, gegebenenfalls noch vorhandene, durch vorangegangene Destillationsschritte noch nicht abgetrennte Reste an Chemolysereagenz und, sofern gewünscht, an Aminen zu entfernen und erfolgt vorzugsweise mit Wasserdampf oder einem Inertgas wie Stickstoff, insbesondere in Kolonnen, vorzugsweise Kolonnen gefüllt mit Füllkörpern oder strukturierten Packungen.

Unabhängig von der Quelle zurückgewonnenen Amins ist es bevorzugt dieses, gegebenenfalls nach einer Reinigung, insbesondere durch Destillation (mittels welcher auch unterschiedliche Amine voneinander getrennt werden können), in der Herstellung (Neuherstellung) eines Isocyanats (= des korrespondierenden Isocyanats) einzusetzen. Hierzu eignen sich an sich bekannte Verfahren, insbesondere umfassend eine Phosgenierung des zurückgewonnenen Amins. So hergestelltes Isocyanat kann ohne Probleme einem Polyol zu einem Polyurethan, insbesondere zu einem Polyurethanschäumstoff, umgesetzt werden. Als Polyol eignet sich insbesondere auch das in Schritt (E) gewonnene Copolymer.

EXTRAKTION DES COPOLYMERS

Schritt (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die *Extraktion des Copolymers* aus dem an organischem Chemolysereagenz (und gegebenenfalls an festen Bestandteilen und ggf. an Amin) abgereicherten Chemolyseprodukt. Die Extraktion wird mit einem (wasserunlöslichen) organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines C₁- bis C₄-Alkohols durchgeführt. Dabei werden eine Säure und Wasser zugesetzt, und zwar insbesondere derart, dass eine wässrige Säure, optional in Verbindung mit weiterem Wasser, zugesetzt wird. Als Säuren eignen sich beispielsweise Chlorwasserstoffgas, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäuren (insbesondere *para*-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure) und Carbonsäuren (insbesondere Trifluoressigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, wobei Ameisensäure und Essigsäure bevorzugt sind). Die Reihenfolge, in welcher das organische Lösungsmittel, die Säure und das Wasser zugegeben werden, ist dabei variabel, d. h. sie ist für die erfolgreiche Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht entscheidend. Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich mit jeder Zugabereihenfolge durchgeführt werden kann, kann es zur Beschleunigung der anschließenden Phasentrennung vorteilhaft sein, zuerst das organische Lösungsmittel und dann Säure/Wasser zuzugeben. Wird eine wässrige Säure eingesetzt, ist die Zugabereihenfolge vorzugsweise (1) organisches Lösungsmittel, (2) optionales weiteres Wasser und (3) wässrige Säure. Ist die eingesetzte Säure nicht wässrig, ist die Zugabereihenfolge vorzugsweise (1) organisches Lösungsmittel, (2) Wasser und (3) Säure.

Nach Abtrennung einer sauren wässrigen Phase werden eine Polyolphase enthaltend das organische Lösungsmittel, den C₁- bis C₄-Alkohol und das Copolymer erhalten. Die Säure und das Wasser werden dabei (insbesondere in Form einer wässrigen Säure und optional weiteren Wassers) vorzugsweise so zugegeben, dass sich ein pH-Wert im Bereich von 0,0 bis 5,0, insbesondere 2,5 bis 5,0, bevorzugt 3,0 bis 4,5 und besonders bevorzugt 3,7 bis 4,2 einstellt. Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einem wasserunlöslichen Ether, einem halogenierten (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoff oder einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten Lösungsmittel. Die Extraktion wird bevorzugt bei 10 °C bis 80 °C, besonders bevorzugt bei 20 °C bis 60 °C durchgeführt. Als C₁- bis C₄-Alkohol eignen sich insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und eine Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Alkohole. Bevorzugt wird Ethanol oder Isopropanol eingesetzt.

In der Extraktion gemäß Schritt (D) wird bevorzugt ein Verhältnis der Masse $m(3)$ des an organischem Chemolysereagenz (und gegebenenfalls an festen Bestandteilen und ggf. an Amin) abgereicherten Chemolyseproduktes und der Masse $m(4)$ des organischen Teils des Extraktionsmittels,

5

$$m(3)/m(4) =$$

$$\frac{m[\text{an organischem Chemolysereagenz (und gegebenenfalls an festen Bestandteilen und gegebenenfalls an Amin) abgereichertes Chemolyseprodukt}]}{m[\text{organisches Lösungsmittel}] + m[\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohol}]}$$

(mit m = Masse),

im Bereich von 0,03 bis 2,0 eingesetzt. Dabei bezeichnet „ $m[\text{organisches Lösungsmittel}] + m[\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohol}]$ “ die Summe der Massen des im Extraktionsmittel vorhandenen organischen Lösungsmittels und $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohols}$. Abhängig von den Umständen des Einzelfalls können verschiedene Werte innerhalb dieses Bereiches vorteilhaft sein, beispielsweise Werte von 0,05 bis 1,5 oder von 0,09 bis 1,0. Welche Werte in einem konkreten Fall am sinnvollsten sind, kann durch einfache Vorversuche leicht ermittelt werden. Man wird generell bestrebt sein, die Menge an eingesetztem organischem Lösungsmittel möglichst gering zu halten. Das insgesamt eingesetzte Extraktionsmittel umfasst, bezogen auf seine Gesamtmasse, 20 Massen-% bis 80 Massen-% organische Bestandteile (d. h. organisches Lösungsmittel **und** $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohol}$) und 20 Massen-% bis 80 Massen-% wässrige Bestandteile. Der Begriff „*wässrige Bestandteile*“ bezieht sich dabei auf die Summe **aller** wässrigen Bestandteile, also in der bevorzugten Ausführungsform unter Zugabe der Säure in Form einer *wässrigen* Säure auf die Summe aus wässriger Säure **und** gegebenenfalls zugesetzten weiteren Wassers. Der organische Teil des Extraktionsmittels umfasst, bezogen auf seine Gesamtmasse, 20 Massen-% bis 80 Massen-% organisches Lösungsmittel und 20 Massen-% bis 80 Massen-% $\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohol}$.

25

AUFBEITUNG DER POLYOLPHASE UNTER GEWINNUNG DES COPOLYMERS UND GEGEBENENFALLS DES AMINS

Die in Schritt (D) gewonnene Polyolphase wird anschließend in **Schritt (E)** unter Gewinnung mindestens des Copolymers *aufgearbeitet*. Diese Aufarbeitung umfasst vorzugsweise eine Destillation und/oder Strippung. Unabhängig von der genauen Art der Aufarbeitung ist es bevorzugt, in Schritt (E) gewonnenes Copolymer mit einem Isocyanat zu einem Polyurethan, insbesondere zu einem Polyurethanschaumstoff, umzusetzen.

30

Sofern das in der Chemolyse gebildete Amin nicht bereits in Schritt (C) abdestilliert wurde, liegt dieses in der in Schritt (D) anfallenden sauren wässrigen Phase in protonierter Form vor. In diesem Fall ist es bevorzugt, die saure wässrige Phase in einem **Schritt (F)** unter Gewinnung des Amins *aufzuarbeiten*. Diese Aufarbeitung umfasst insbesondere eine (gegebenenfalls „Über-“)Neutralisation mit einer Base gefolgt von einer Phasentrennung und/oder Destillation und/oder Strippung. Das zurückgewonnene Amin wird bevorzugt, gegebenenfalls nach einer Reinigung (insbesondere durch Destillation), in der Neuherstellung eines Isocyanats eingesetzt. Liegen verschiedene Amine in der sauren wässrigen Phase vor, so können diese durch an sich bekannte Trenntechniken voneinander getrennt werden. Beispielsweise können Methyldiphenylendiamin und Polymethylenpolyamin nach der Neutralisation durch Phasentrennung (diese Amine sind im Gegensatz zu TDA nicht wasserlöslich), gegebenenfalls unterstützt durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels (insbesondere das gleiche organische Lösungsmittel, das in der Extraktion gemäß Schritt (D) eingesetzt wird), abgetrennt werden.

Beispiele:**Einsatzstoffe:**

Für die folgenden Versuche dienten Polyurethanschäume hergestellt gemäß folgender Rezeptur als Ausgangsmaterialien für die Chemolyse:

		PU-Schaum A („HR-Schaum“)
Nr.	Reagenz	Massenteile
1	Polyetherpolyol 1	60
2	Polyetherpolyol 2	40
3	Diethanolamin	1,35
4	Wasser	2,2
5	Polyethersiloxan	0,3
6	Niax A1	0,03
7	Dabco 33-LV	0,08
8	Dabco T-9	0,17
9	Desmodur T 80	30,6
10	Kennzahl	108

5

Anmerkungen:

- 1) Polyetherpolyol mit 85 % primären OH-Endgruppen der Firma Covestro Deutschland AG.
- 2) Polymergefülltes (Styrol-Acrylnitril) Polyetherpolyol mit 100 % primären OH-Endgruppen der Firma Covestro Deutschland AG.
- 3) $\geq 99,0\%$ ig.
- 4) Vollentsalztes Wasser.
- 5) Polyethersiloxan Additiv der Firma Evonik AG.
- 6) Amin-Katalysator der Momentive Performance Materials.
- 7) Amin-Katalysator der Firma Evonik AG.
- 8) Zinn-Katalysator der Firma Air Products.
- 9) Desmodur T80 ist ein Isomerengemisch aus 2,4- und 2,6-TDI der Covestro Deutschland AG.
- 10) Eingesetzte Stoffmenge an NCO-Gruppen pro 100 mol OH-Gruppen.

10

15

20

25

Analytik:

Aminzahlbestimmung. Die Aminzahl gibt an, wieviel mg Kaliumhydroxid notwendig sind, um die in 1 g Substanz vorhandenen freien organischen Amine zu neutralisieren. Dabei werden primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen erfasst. Die Aminogruppen sind schwache Basen. Als Lösungsmittel wird konzentrierte Essigsäure (Eisessig, 99- bis 100%ig) eingesetzt. Das Amin wird durch das Lösungsmittel protoniert und somit in die korrespondierende Säure überführt, die mit der deprotonierten Säure des Eisessigs nun als Ionenpaar vorliegt. Anschließend wird mit 0,1-molarer Perchlorsäure als Titriermittel titriert, wobei die Perchlorsäure das Anion des Lösungsmittels (Eisessig) verdrängt. Die dabei verbrauchte Perchlorsäure wird dem Verbrauch an Kaliumhydroxid gleichgesetzt. Die Aminzahl wird üblicherweise in *Milligramm KOH pro Gramm untersuchter Probe* angegeben und berechnet sich nach:

$$\frac{AZ}{mg(KOH) \cdot g^{-1}} = \frac{\frac{V}{ml} \cdot [b_i / (mol \cdot l^{-1})] \cdot [M(KOH) / (g \cdot mol^{-1})] \cdot f}{\frac{m}{g}}$$

worin

- AZ für die Aminzahl,
- V für das Volumen verbrauchter Perchlorsäurelösung,
- m für die Masse der titrierten Probe,
- M(KOH) für die molare Masse von KOH (56,11 g · mol⁻¹),
- b_i für die Molarität der Perchlorsäurelösung und
- f für den dimensionslosen Faktor (Titer) der Perchlorsäurelösung

stehen.

Protonierungsgrad. Der Protonierungsgrad ist ein Maß für die Menge an zugegebener Säure. Entspricht die Menge an zugegebener Säure derjenigen Menge, die theoretisch erforderlich ist, um alle Amingruppen zu protonieren, spricht man von einem Protonierungsgrad von 100 %.

pH-Werte wurden bei der jeweils genannten Temperatur mittels eines pH-Meters der Marke Accumet AP 110 und einer Glaselektrode bestimmt.

NMR-Spektroskopie. Für die Analytik per ¹H-NMR Spektroskopie wurden die zu messenden Proben in deuterierten Lösungsmitteln wie Chloroform, DMSO oder Aceton gelöst. Die Wahl des deuterierten Lösungsmittels erfolgte in Abhängigkeit von der jeweiligen Lage der Signale der untersuchten Verbindungen. Als interner Standard wurde Pyrazin verwendet.

Übersicht über die Beispiele:

Beispiel 1: Hydroalkoholyse des PU-Schaums A.

Beispiel 2: Destillation des organischen Chemolysereagens aus dem in Beispiel 1 erhaltenen Chemolysereagenz und anschließende Filtration.

5 **Beispiele 3a und 3b:** Zwei Extraktionsversuche jeweils mit vorangehender Destillation und Filtration (wie in Beispiel 2) und unter Zugabe von Säure und Alkohol (erfindungsgemäße Extraktionsversuche).

Beispiele 4a und 4b: Zwei Extraktionsversuche ohne Destillation und ohne Zugabe von Säure und Alkohol (Vergleichsversuche).

10 **Beispiel 5:** Extraktion ohne Zugabe von Säure und Alkohol (Vergleichsversuche).

Beispiel 6: Extraktion ohne Zugabe von Alkohol (Vergleichsversuch).

Beispiel 7: Extraktion ohne Zugabe von Säure (Vergleichsversuche).

Beispiel 8: Destillation des organischen Chemolysereagens sowie des Amins und Filtration.

15 **Beispiel 9:** Extraktion mit vorangehender Destillation (wie in Beispiel 8) und Filtration und unter Zugabe von Säure und Alkohol (erfindungsgemäßer Extraktionsversuch).

20 **Beispiel 1: Hydroalkoholyse eines Polyurethanschaumstoffs (Schritte (A) und (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens) – allgemeine Vorschrift**

In einem 1000-ml-4-Halskolben mit Rührer, Thermometer und Kühlaufsatz werden 300 g Diethylenglykol (DEG) und 5,5 g Natriumcarbonat vorgelegt und unter Stickstoff auf 180 °C erhitzt. Unter Rühren werden 300 g Polyurethanschaumstoff A zugegeben und gelöst. Nach dem Lösen wird 2 Stunden bei 180 °C gerührt, und anschließend werden 17 g Wasser in
25 einem Zeitraum von 1 Stunde so zudosiert, dass die Reaktionstemperatur nicht unter 160 °C abfällt. Nach beendeter Wasserzugabe wird 2 Stunden bei 160 °C bis 180 °C nachgerührt.

In einem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsgemische werden keine TDI-basierten Carbamate mehr nachgewiesen, sondern nur TDA. Somit hat eine vollständige Hydrolyse
30 stattgefunden.

Beispiel 2: Abdestillieren des organischen Chemolysereagens (Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens) und Filtration – allgemeine Vorschrift

Nach Beendigung der Hydroalkoholyse werden aus dem erhaltenen Chemolysereagenz bei
35 einer Temperatur von 150 bis 180 °C unter kontinuierlicher Reduzierung des Druckes auf kleiner 20 mbar das eingesetzte organische Chemolysereagenz sowie der eingesetzte

Überschuss an Wasser destillativ entfernt, wobei typischerweise ein Restgehalt an organischem Chemolysereagenz von < 5 Massen-% zurückbleibt.

Das so erhaltene an organischem Chemolysereagenz abgereicherte Chemolyseprodukt aus Beispiel 1 weist laut Analytik gemäß $^1\text{H-NMR}/2\text{D-NMR}$ -Spektroskopie mit internem Standard typischerweise folgende Zusammensetzung auf:

8,2% TDA; 12,5% SAN-Polymer; 78,0% Polyetherpolyole; 1,3% DEG.

An die Destillation schließt sich eine Filtration an. Hierzu wird eine Druckfilterapparatur eingesetzt, mittels welcher die Filtration über einen zuvor mit Kieselgur beschichteten Tiefenfilter T5500 der Firma Pall bei einem Überdruck von 0,5 bis 2,5 bar durchgeführt wird. Die Vorbeschichtung des Filters wird wie folgt erstellt:

Eine 5%ige Aufschlämmung von Kieselgur („Celite 545“) in Diethylenglykol wird mittels eines *Pendraulik Labordissolver Disperlux LR 34* bei 1000 U/min hergestellt und anschließend über den Tiefenfilter T5500 filtriert, sodass auf 140 mm² Filterdurchmesser eine Beschichtung von ca. 25 g Celite 545 entstehen.

Dieses filtrierte an organischem Chemolysereagenz abgereicherte Chemolyseprodukt aus Beispiel 1 weist laut Analytik gemäß $^1\text{H-NMR}/2\text{D-NMR}$ -Spektroskopie mit internem Standard typischerweise folgende Zusammensetzung auf:

8,8 % TDA; 1,0 % SAN-Polymer; 89,5% Polyetherpolyole; 0,7 % DEG.

20 **Beispiel 3a: Extraktion (Schritt (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens)**

Ein nach der Destillation und Filtration (gemäß Beispiel 2) des Chemolyseprodukts der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 verbleibendes Produktgemisch wurde in folgendem Massenverhältnis mit Chloroform, Wasser und Isopropanol vermischt:

Produktgemisch : Chloroform : Wasser : Isopropanol = 0,11 : 1 : 1 : 0,15. Anschließend wurde durch Zugabe 32%iger Salzsäure ein pH-Wert von 4,0 eingestellt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 50 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung in die saure wässrige Phase und die organische Polyolphase anschloss. Beide Phasen wurden jeweils am Rotationsverdampfer bei ca. 20 mbar und 120 °C aufkonzentriert, bis keine weitere Verdampfung flüchtiger Bestandteile mehr sichtbar war und anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Hierbei wurden folgende Zusammensetzungen ermittelt:

- Aufkonzentrierte saure wässrige Phase: 100 % TDA-Hydrochlorid.
- Aufkonzentrierte Polyolphase: 97,0 % Polyetherpolyole; 3,0 % TDA.

Beispiel 3b: Extraktion (Schritt (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens)

Ein nach der Destillation und Filtration (gemäß Beispiel 2) des Chemolyseprodukts der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 verbleibendes Produktgemisch wurde in folgendem Massenverhältnis mit Dichlormethan, Wasser und Ethanol vermischt, wobei nach Zugabe
5 des Dichlormethans die Aminzahl bestimmt wurde:

Produktgemisch : Dichlormethan : Wasser : Ethanol = 1 : 1 : 1 : 0,4. Anschließend wurde, basierend auf dem Ergebnis der Aminzahlbestimmung, durch Zugabe 32%iger Salzsäure ein Protonierungsgrad von 105 % eingestellt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 30 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung in
10 die saure wässrige Phase und die organische Polyolphase anschloss. Beide Phasen wurden jeweils am Rotationsverdampfer bei ca. 20 mbar und 120 °C aufkonzentriert, bis keine weitere Verdampfung flüchtiger Bestandteile mehr sichtbar war und anschließend mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurden folgende Zusammensetzungen ermittelt:

- 15 • Aufkonzentrierte wässrige Phase: 90,0 % TDA-Hydrochlorid; 2,8 % SAN-Polymer; 7,2 % Polyetherpolyole.
- Aufkonzentrierte Polyolphase: 98,4 % Polyetherpolyole; 1,6 % Diethylenglykol.

20 **Beispiel 4a: Extraktion ohne vorheriges Abdestillieren des organischen Chemolysereagens und ohne Zugabe von Säure und Alkohol zur Extraktion (Vergleich)**

Ein Chemolyseprodukt der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 wurde wie in Beispiel 2 beschrieben filtriert, *jedoch ohne vorher das organische Chemolysereagenz abzudestillieren*. Die Filtration erwies sich als schwierig durchzuführen, weil es zu einem Aufquellen von SAN-Partikeln im Chemolysealkohol kam. Das erhaltene Filtrat wurde in
25 folgendem Massenverhältnis mit Cyclohexan vermischt:

Filtrat : Cyclohexan = 1 : 3.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 25 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung in eine DEG-Phase und eine Cyclohexanphase anschloss. Die Cyclohexanphase wurde am Rotationsverdampfer bei ca. 20 mbar und 120 °C aufkonzentriert, bis keine weitere
30 Verdampfung flüchtiger Bestandteile mehr sichtbar war, und anschließend wurden beide Phasen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurden folgende Zusammensetzungen ermittelt:

- DEG-Phase: 8,6% TDA; 58,8% DEG; 32,6% Polyetherpolyole.
- 35 • Aufkonzentrierte Cyclohexanphase: 94,0 % Polyetherpolyole; 2,8 % TDA; 3,2 % Diethylenglykol.

Rechnet man für die DEG-Phase den Diethylenglykol-Anteil heraus, ergeben sich 20,9 % TDA und 79,1 % Polyetherpolyole. Die Trennung von TDA und Polyetherpolyolen verläuft also erheblich schlechter als in den erfindungsgemäßen Beispielen.

5 **Beispiel 4b: Extraktion ohne vorheriges Abdestillieren des organischen Chemolysereagens und ohne Zugabe von Säure und Alkohol zur Extraktion (Vergleich)**

Ein Chemolysprodukt der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 wurde wie in Beispiel 2 beschrieben filtriert, jedoch ohne vorher das organische Chemolysereagenz abzudestillieren. Die Filtration erwies sich als schwierig durchzuführen, weil es zu einem Aufquellen von SAN-Partikeln im Chemolysalkohol kam. Das erhaltene Filtrat wurde in folgendem Massenverhältnis mit Toluol vermischt:

Filtrat : Toluol = 1 : 3.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 25 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung in eine DEG-Phase und eine organische Phase anschloss. Die Toluolphase wurde am Rotationsverdampfer bei ca. 20 mbar und 120 °C aufkonzentriert, bis keine weitere Verdampfung flüchtiger Bestandteile mehr sichtbar war, und anschließend wurden beide Phasen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurden folgende Zusammensetzungen ermittelt:

- DEG-Phase: 10,0 % TDA; 77,3% DEG; 12,7% Polyetherpolyole.
- Aufkonzentrierte Polyolphase: 86,2% Polyetherpolyole; 5,4 % TDA; 8,4 % DEG.

Rechnet man für die DEG-Phase den Diethylenglykol-Anteil heraus, ergeben sich 44,0 % TDA und 56,0 % Polyetherpolyole. Die Trennung von TDA und Polyetherpolyolen verläuft also erheblich schlechter als in den erfindungsgemäßen Beispielen.

25 **Beispiel 5: Versuch einer Extraktion ohne Zugabe von Säure und Alkohol zur Extraktion (Vergleich)**

Ein nach der Destillation und Filtration (gemäß Beispiel 2) des Chemolysprodukts der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 verbleibendes Produktgemisch wurde in folgendem Massenverhältnis mit Dichlormethan und Wasser vermischt:

30 Produktgemisch : Dichlormethan : Wasser = 1 : 1 : 1.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 23 °C geschüttelt. Es bildete sich eine stabile Emulsion, die sich auch nach längerem Warten nicht in zwei Phasen trennte.

Beispiel 6: Versuch einer Extraktion ohne Zugabe von Alkohol zur Extraktion (Vergleich)

Ein nach der Destillation und Filtration (gemäß Beispiel 2) des Chemolyseprodukts der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 verbleibendes Produktgemisch wurde in folgendem Massenverhältnis mit Dichlormethan und Wasser vermischt:

- 5 Produktgemisch : Dichlormethan : Wasser = 1 : 1 : 1. Anschließend wurde durch Zugabe 32%iger Salzsäure ein pH-Wert von 4,0 eingestellt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 23 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung anschloss, in der eine wässrige Phase und eine Emulsionsphase erhalten wurden. Die Emulsionsphase blieb auch nach längerem Warten im emulgierten Zustand; es kam zu
10 keiner spontanen Abscheidung der emulgierten Bestandteile.

Beispiel 7: Versuch einer Extraktion mit einem chlorierten Lösungsmittel ohne Zugabe von Säure zur Extraktion (Vergleich)

15 Ein nach der Destillation und Filtration (gemäß Beispiel 2) des Chemolyseprodukts der Hydroalkoholyse gemäß Beispiel 1 verbleibendes Produktgemisch wurde in folgendem Massenverhältnis mit Dichlormethan und Isopropanol vermischt:

Produktgemisch : Dichlormethan : Isopropanol = 1 : 1 : 0,4.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei 23 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung anschloss, in der eine wässrige Phase und eine Emulsionsphase erhalten wurden. Die
20 Emulsionsphase blieb auch nach längerem Warten im emulgierten Zustand; es kam zu keiner spontanen Abscheidung der emulgierten Bestandteile.

Beispiel 8: Abdestillieren des organischen Chemolysereagens sowie des Amins (Schritt (C) des erfindungsgemäßen Verfahrens) und Filtration – allgemeine Vorschrift

25 Nach Beendigung der Hydroalkoholyse aus Beispiel 1 werden aus dem erhaltenen Chemolyseprodukt bei einer Temperatur von 150 bis 180 °C unter kontinuierlicher Reduzierung des Druckes auf kleiner 20 mbar das eingesetzte organische Chemolysereagenz sowie der eingesetzte Überschuss an Wasser destillativ entfernt. Danach wird das Vakuum kontinuierlich weiter auf < 1 mbar reduziert und das TDA bei
30 180 °C weiter abdestilliert.

Das so erhaltene an organischem Chemolysereagenz und an TDA abgereicherte Chemolyseprodukt weist laut Analytik gemäß ¹H-NMR/2D-NMR-Spektroskopie mit internem Standard typischerweise folgende Zusammensetzung auf:

5,0% TDA; 15,0% SAN-Polymer; 80,0% Polyetherpolyole.

An die Destillation schließt sich eine Filtration an. Hierzu wird eine Druckfilterapparatur eingesetzt, mittels welcher die Filtration über einen zuvor mit Kieselgur beschichteten Tiefenfilter T5500 der Firma Pall bei einem Überdruck von 0,5 bis 2,5 bar durchgeführt wird.

5 Die Vorbeschichtung des Filters wird wie folgt erstellt:

Eine 5%ige Aufschlämmung von Kieselgur („Celite 545“) in Diethylenglykol wird mittels eines *Pendraulik Labordissolver Disperlux LR 34* bei 1000 U/min hergestellt und anschließend über den Tiefenfilter T5500 filtriert, sodass auf 140 mm² Filterdurchmesser eine Beschichtung von ca. 25 g Celite 545 entstehen.

10 Dieses filtrierte, an organischem Chemolysereagenz und an TDA abgereicherte Chemolyseprodukt aus Beispiel 1 weist laut Analytik gemäß ¹H-NMR/2D-NMR-Spektroskopie mit internem Standard typischerweise folgende Zusammensetzung auf:

1 % TDA; 1,0 % SAN-Polymer; 98% Polyetherpolyole.

15 **Beispiel 9: Extraktion (Schritt (D) des erfindungsgemäßen Verfahrens)**

Das in Beispiel 8 erhaltene filtrierte, an organischem Chemolysereagenz und an TDA abgereicherte Chemolyseprodukt wurde in folgendem Massenverhältnis mit Dichlormethan, Wasser und Ethanol vermischt, wobei nach Zugabe des Dichlormethans die Aminzahl bestimmt wurde:

20 Produktgemisch : Dichlormethan : Wasser : Ethanol = 1 : 1 : 1 : 0,4. Anschließend wurde, basierend auf dem Ergebnis der Aminzahlbestimmung, durch Zugabe 32%iger Salzsäure ein Protonierungsgrad von 105 % eingestellt.

25 Das so erhaltene Gemisch wurde bei 30 °C geschüttelt, woran sich eine Phasentrennung in die saure wässrige Phase und die organische Polyolphase anschloss. Beide Phasen wurden jeweils am Rotationsverdampfer bei ca. 20 mbar und 120 °C aufkonzentriert, bis keine weitere Verdampfung flüchtiger Bestandteile mehr sichtbar war und anschließend mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei wurden folgende Zusammensetzungen ermittelt:

- Aufkonzentrierte Polyolphase: 98,8 % Polyetherpolyole; 1,2 % SAN-Polymer.

30 Die wässrige Phase wurde nicht weiter verwendet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Wiedergewinnung von Wertstoffen aus Polyurethanschaumstoffen, umfassend die Schritte:
 - 5 (A) Bereitstellen eines auf einer Isocyanatkomponente und einer Polyolkomponente basierenden Polyurethanschaumstoffs, wobei die Polyolkomponente ein Polyetherpolyol umfasst, das ein Copolymer aus Ethylenoxid und einem weiteren von Ethylenoxid verschiedenen Alkylenoxid ist und das in einem Stoffmengenanteil von 55 % bis 100 % primäre OH-Endgruppen enthält;
 - 10 (B) Chemolyse des Polyurethanschaumstoffs durch Umsetzen mit einem organischen Chemolysereagenz und Wasser,
wobei das organische Chemolysereagenz ausgewählt ist aus (i) einem primären oder sekundären Chemolyse-Amin, (ii) einem Chemolyse-Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe,
15 (iii) einem Chemolyse-Alkohol oder (iv) einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten organischen Chemolysereagenzien,
unter Erhalt eines Chemolyseproduktes enthaltend das Copolymer, ein Amin, das zu einem Isocyanat der Isocyanatkomponente korrespondiert, und das organische Chemolysereagenz;
 - 20 (C) Abdestillieren von organischem Chemolysereagenz aus dem Chemolyseprodukt unter Erhalt eines an organischem Chemolysereagenz abgereicherten Chemolyseproduktes, wobei dem Abdestillieren eine Abtrennung fester Bestandteile vorangehen und/ oder folgen kann;
 - 25 (D) Extrahieren des Copolymers mit einem Extraktionsmittel umfassend ein organisches Lösungsmittel und einen C₁- bis C₄-Alkohol aus dem an organischem Chemolysereagenz abgereicherten Chemolyseprodukt, wobei eine Säure und Wasser zugesetzt werden und nach Abtrennung einer sauren wässrigen Phase eine Polyolphase enthaltend das organische Lösungsmittel, den C₁- bis C₄-Alkohol und das Copolymer erhalten wird;
 - 30 und
 - (E) Aufarbeiten der Polyolphase unter Gewinnung des Copolymers.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das weitere, von Ethylenoxid verschiedene Alkylenoxid Propylenoxid umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem das weitere, von Ethylenoxid verschiedene Alkylenoxid neben Propylenoxid keine weiteren Alkylenoxide umfasst.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Polyetherpolyolkomponente ein mit einem Polymer gefülltes Polyetherpolyol umfasst, wobei das Polymer ein Polymerisat eines vinylgruppenhaltigen Monomeren, einen Polyharnstoff und/oder ein Polyurethan umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Isocyanatkomponente eines oder mehrere der nachfolgenden Isocyanate umfasst:
10 (i) Toluylendiisocyanat, (ii) Methyldiphenylendiisocyanat oder (iii) Mischungen aus Methyldiphenylendiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem
15 (i) das primäre oder sekundäre Chemolyse-Amin ein aliphatisches primäres oder sekundäres organisches Amin umfasst,
(ii) der Chemolyse-Aminoalkohol einen aliphatischen Aminoalkohol mit einer primären oder sekundären Aminogruppe umfasst,
und/oder
(iii) der Chemolyse-Alkohol Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isopropanol,
20 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Methylglykol, Triethylenglykol, Glycerin, 2-Methyl-1,3-Propandiol oder eine Mischung von zwei oder mehr der vorgenannten Alkohole umfasst.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das Massenverhältnis von (1) organischem Chemolysereagenz und Wasser einerseits
25 und (2) dem Polyurethanschaumstoff andererseits im Bereich von 0,5 bis 2,5 liegt und wobei die Masse des Wassers 3,0 % bis 22 % der Masse des Chemolysereagenz beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem Schritt (B) bei einer Temperatur von 100 °C bis 195 °C und bei einem Druck von 900 mbar_(abs.) bis
30 2000 mbar_(abs.) durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Extraktion in Schritt (D) bei 10 °C bis 80 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem in Schritt (D) das Verhältnis der Masse des an organischem Chemolysereagenz abgereicherten

Chemolyseproduktes und der Summe der Massen des im Extraktionsmittel vorhandenen organischen Lösungsmittels und C₁- bis C₄-Alkohols,

$$\frac{m[\text{an organischem Chemolysereagens abgereichertes Chemolyseprodukt}]}{m[\text{organisches Lösungsmittel}] + m[\text{C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkohol}]},$$

mit m = Masse, im Bereich von 0,03 bis 2,0 liegt, wobei das Extraktionsmittel, bezogen auf seine Gesamtmasse, 20 Massen-% bis 80 Massen-% organische Bestandteile und 20 Massen-% bis 80 Massen-% wässrige Bestandteile umfasst, wobei die organischen Bestandteile, bezogen auf ihre Gesamtmasse, 20 Massen-% bis 80 Massen-% organisches Lösungsmittel und 20 Massen-% bis 80 Massen-% C₁- bis C₄-Alkohol umfassen.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das in Schritt (E) gewonnene Copolymer mit einem Isocyanat zu einem Polyurethan umgesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend

(F) Aufarbeitung der sauren wässrigen Phase unter Gewinnung des Amins, das zu einem Isocyanat der Isocyanatkomponente korrespondiert.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem in Schritt (C) auch das (mindestens eine) Amin teilweise oder vollständig aus dem Chemolyseprodukt abdestilliert wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, bei welchem das in Schritt (F) gewonnene und/oder in Schritt (C) abdestillierte Amin, gegebenenfalls nach einer Reinigung, in der Herstellung eines Isocyanats eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei welchem das Isocyanat mit einem Polyol zu einem Polyurethan umgesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Säure ausgewählt ist aus Chlorwasserstoffgas, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, einer Sulfonsäure, einer Carbonsäure oder einer Mischung aus zwei oder mehr der vorgenannten Säuren.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die Säure und das Wasser in Schritt (D) in Form einer wässrigen Säure zugesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei welchem zusätzlich zu der wässrigen Säure weiteres Wasser zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/085600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 11/24*(2006.01)i; *C08J 11/28*(2006.01)i

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2023083968 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 19 May 2023 (2023-05-19) cited in the application claim 11	1-18
A	WO 2023099420 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 08 June 2023 (2023-06-08) cited in the application claims	1-18



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 application or patent 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 May 2025

Date of mailing of the international search report

19 May 2025

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Stabel, Andreas

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/085600

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023083968	A1	19 May 2023	CN	118215707	A	18 June 2024
				EP	4430112	A1	18 September 2024
				JP	2024544908	A	05 December 2024
				WO	2023083968	A1	19 May 2023
WO	2023099420	A1	08 June 2023	CN	118339223	A	12 July 2024
				EP	4441130	A1	09 October 2024
				JP	2024542672	A	15 November 2024
				US	2025019515	A1	16 January 2025
				WO	2023099420	A1	08 June 2023

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J11/24 C08J11/28 ADD.		
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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2023/083968 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 19. Mai 2023 (2023-05-19) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 11	1 - 18
A	WO 2023/099420 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 8. Juni 2023 (2023-06-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1 - 18
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 "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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Mai 2025		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/05/2025
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stabel, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/085600

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2023083968	A1	19-05-2023	CN	118215707	A		18-06-2024	
			EP	4430112	A1		18-09-2024	
			JP	2024544908	A		05-12-2024	
			WO	2023083968	A1		19-05-2023	

WO 2023099420	A1	08-06-2023	CN	118339223	A		12-07-2024	
			EP	4441130	A1		09-10-2024	
			JP	2024542672	A		15-11-2024	
			US	2025019515	A1		16-01-2025	
			WO	2023099420	A1		08-06-2023	
