

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 358**

51 Int. Cl.:

C08J 11/14 (2006.01)

C08J 11/28 (2006.01)

C07C 209/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2021** **PCT/EP2021/083434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2022** **WO22112581**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2021** **E 21824506 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 4251685**

54 Título: **Procedimiento para la degradación de poliuretano**

30 Prioridad:

27.11.2020 DE 102020131581

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.06.2025

73 Titular/es:

NEVEON GERMANY GMBH (100.00%)
Hagenauer Str. 42
65203 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

BETTINGER, HERBERT

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 028 358 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la degradación de poliuretano

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la degradación de poliuretano así como a un medio de procedimiento que puede obtenerse a través de este procedimiento.

10 Los poliuretanos se utilizan ampliamente para productos que se usan en la industria y en el hogar debido a sus numerosas propiedades ajustables. Ejemplos de productos de este tipo son espumas, lacas, adhesivos, masas de relleno, tubos flexibles, sellos, revestimientos de suelo, colchones, piezas de automóviles, piezas de aparatos deportivos, piezas de zapatos y similares.

De manera correspondiente a esto, se produce una alta proporción de residuos de poliuretano cuando los productos correspondientes se dañan o llegan al final de su vida útil.

15 En el pasado se han propuesto por tanto varias soluciones para procesar los residuos de poliuretano. Varias patentes se refieren a procedimientos en los que se disuelven residuos de poliuretano en dioles alifáticos, por ejemplo las Patentes de EE.UU. 4.044.04, 3.632.530 y 4.162.995 así como el documento de divulgación alemán 2304444. La Patente de EE.UU. 4.316.992 propone una disolución en alcohol saturado de alto punto de ebullición, y la Patente de EE.UU. 4.039.568 una disolución en presencia de diversos alcoholatos. La desventaja de todos estos procedimientos es el hecho de que se requieren para ello hidrocarburos en forma de dioles. Motokucho *et al.* Hydrolysis of aromatic polyurethane in water under high pressure of CO₂, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, vol. 55, n.º 12, páginas 2004-2010, divulga un procedimiento para la degradación de poliuretano por medio de hidrólisis con sobrepresión y en presencia de dióxido de carbono.

25 El objetivo de la invención consiste en proporcionar soluciones alternativas en las que se usen preferiblemente sustancias menos dañinas para el medio ambiente.

30 La invención resulta de las características de las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos y configuraciones ventajosos son objetos de las reivindicaciones dependientes.

El objetivo se resuelve en un primer aspecto mediante un procedimiento para la degradación de poliuretano, en donde un material que contiene poliuretano se calienta hasta una temperatura de 190 °C a 250 °C con sobrepresión en presencia de una solución acuosa que contiene del 1 al 45 por ciento en masa de urea. Al comienzo del procedimiento, el material que contiene poliuretano está presente en o junto con la solución acuosa, que contiene urea. Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento seleccionado, la proporción de poliuretano del material que contiene poliuretano, que originariamente estaba en forma sólida, se convierte parcial o totalmente en sustancias que se encuentran en un medio de procedimiento líquido, lo que se debe a la solución acuosa que contiene urea presente al comienzo del procedimiento. El medio de procedimiento contiene dado el caso aún sólidos, por ejemplo sólidos que estaban incrustados o adheridos al poliuretano sólido, o plásticos distintos del poliuretano. El medio de procedimiento líquido contiene productos de degradación y/u otros subproductos que son atribuibles al poliuretano presente originariamente. Mediante la transferencia al medio de procedimiento líquido resulta ventajosamente la posibilidad de convertir el poliuretano originariamente sólido en una forma más fácilmente manejable y aislar, dado el caso, sustancias valiosas del medio de procedimiento líquido resultante o utilizarlas de manera beneficiosa en otras reacciones.

45 Por sobrepresión se entiende aquella presión que es más alta que la presión ambiente atmosférica. De acuerdo con una forma de realización, el calentamiento se realiza con una presión de 105 kPa (1,05 bar) a 10000 kPa (100 bar). Ejemplos de intervalos de presión son de 1000 kPa (10 bar) a 4500 kPa (45 bar), por ejemplo de 1200 kPa (12 bar) a 4000 kPa (40 bar), o de 2500 kPa (25 bar) a 3500 kPa (35 bar). Con el objetivo de un control de proceso simple, la sobrepresión es una presión de equilibrio que se ajusta durante el calentamiento, por ejemplo la presión de equilibrio que se ajusta durante un calentamiento en un recipiente a presión.

55 Preferiblemente, el procedimiento se realiza dentro de un espacio de tiempo de 20 minutos a 240 minutos, en particular de 45 minutos a 240 minutos, de 90 minutos a 240 minutos, por ejemplo de 120 minutos a 240 minutos. Un ejemplo de un espacio de tiempo preferido es el espacio de tiempo de 30 minutos a 180 minutos, por ejemplo el espacio de tiempo entre 40 minutos y 180 minutos (de 40 minutos a 180 minutos). La temperatura de reacción puede permanecer a este respecto constante en un valor dentro del intervalo de temperatura especificado, o asumir valores diferentes dentro del intervalo de temperatura especificado, por ejemplo, para conseguir un valor objetivo predeterminado a través del control de temperatura. El espacio de tiempo es preferiblemente un espacio de tiempo único continuo, sin embargo también podrá estar compuesto acumulativamente de espacios de tiempo separados durante los cuales se mantengan las condiciones de temperatura previstas. En el marco de exhaustivos ensayos, se ha determinado que a una temperatura de 245 °C y tras un periodo de 240 minutos aparecen los primeros indicios de formación de sólidos. Considerando una duración predeterminada del tratamiento de temperatura de 240 min, una temperatura de 250 °C se considera por tanto un límite superior práctico para la temperatura.

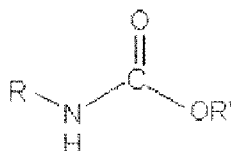
65 Con el procedimiento se abre la posibilidad de conseguir una degradación de poliuretano utilizando urea, o sea una

sustancia que se encuentra de forma natural en el medio ambiente y, por tanto, es naturalmente degradable.

En el caso del material que contiene poliuretano puede tratarse de un material que, adicionalmente al poliuretano y de forma diferenciada de éste, contiene un componente de un material no poliuretano, por ejemplo poliuretano en combinación con un componente de otro plástico, tal como partículas de estireno-acrilonitrilo, un componente de un metal, un componente de un vidrio o un componente de un material inorgánico, por ejemplo carbonato de calcio. Los ejemplos no limitativos de esto incluyen objetos de poliuretano que contienen elementos de fijación de metal o materiales compuestos de poliuretano y otro plástico, por ejemplo partes de refrigeradores que contienen poliuretano como capa aislante del calor y otros plásticos como capa de cobertura. Sin embargo, por material que contiene poliuretano también se puede entender un material que consiste en poliuretano. El propio poliuretano puede ser poliuretano puro o un poliuretano que contenga otras sustancias, por ejemplo plastificantes, sustancias microbidas, antioxidantes, estabilizadores, por ejemplo contra la luz UV, retardantes de llama, colorantes o restos de iniciadores de polimerización. Por el término "material que contiene poliuretano" también puede estar comprendido una mezcla de diferentes materiales que contienen poliuretano, por ejemplo, materiales que contienen en cada caso diferentes tipos de poliuretano.

La degradación del poliuretano puede ocurrir de forma parcial, sin embargo dependiendo de los parámetros de procedimiento seleccionados, puede dar lugar a etapas intermedias en las que el poliuretano está presente en forma triturada, hasta la degradación completa del poliuretano contenido en el material, de modo que el poliuretano ya no está presente como sólido.

Por poliuretano se entiende, como es habitual en la técnica, un polímero que presenta como grupo característico el grupo uretano de acuerdo con la siguiente fórmula (I):



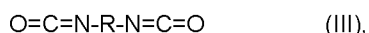
(I)

Los poliuretanos se obtienen generalmente mediante la poliadición de alcoholes dihidroxilados o de hidroxilación superior de fórmula (II)



en donde R' representa un resto alifático o aromático de bajo peso molecular o incluso ya polimérico, que comprende dado el caso al menos un grupo hidroxilo adicional,

con diisocianatos de fórmula general (III)



en donde R tiene el mismo significado que R'.

La química y la producción y el procesamiento técnicos de poliuretanos es generalmente conocida por el experto en la materia y se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Completely Revised Edition, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, 2003, tomo 28, página 667-722. La mayoría de las espumas de poliuretano (en adelante también denominadas espumas PUR) se fabrican a base de isocianatos aromáticos. Los representantes más importantes de este grupo son mezclas de isómeros 2,4-toluendiisocianato y 2,6-toluendiisocianato (TDI), así como mezclas de isómeros de difenilmetandiisocianato (MDI), de los cuales pueden mencionarse como ejemplos no limitativos difenilmetan-2,2'-diisocianato (2,2'-MDI), difenilmetan-2,4'-diisocianato (2,4'-MDI) y difenilmetan-4,4'-diisocianato (4,4'-MDI), y MDI prepolimerizado. TDI 80 es el diisocianato más importante en la producción de espumas blandas. TDI 65 se utiliza en muchas espumas blandas, en particular espumas de éster. En ambas designaciones, el número 80 o 65 representa la proporción en porcentaje en masa del isómero altamente reactivo 2,4-toluendiisocianato; la diferencia del 100 por ciento en masa la proporciona el isómero 2,6-toluendiisocianato. Como componentes de polioli se utilizan preferiblemente poliéteres, poliésteres o diaminas. Las propiedades también se pueden modificar añadiendo estabilizadores como copolímeros de silicona-poliéter, epóxidos, benzofenona y otras sustancias. Los aditivos también pueden variar las propiedades de la espuma. Por ejemplo, el éster de ácido fosfórico se utiliza como retardante de llama. También se pueden incorporar a las espumas agentes de refuerzo mecánico, tal como por ejemplo fibras de carbono y son ejemplos de no poliuretanos que pueden estar contenidos como componentes adicionales en el material que contiene poliuretano. También se pueden utilizar cargas, como por ejemplo carbonato de calcio.

En el caso del poliuretano puede tratarse de poliuretano espumado o poliuretano no poroso, siendo ejemplos no

limitativos de poliuretano no poroso los tubos flexibles de poliuretano o las masas de sellado de poliuretano.

De acuerdo con una configuración especial del procedimiento, el poliuretano (PUR) comprende espuma blanda de poliuretano (espuma blanda de PUR), espuma dura de poliuretano (espuma dura de PUR), la fracción ligera triturada o una mezcla de dos o más representantes de los mismos, o en particular está constituido por esto. El término fracción ligera de trituración es familiar para los expertos en gestión de residuos y generalmente describe una mezcla heterogénea que puede estar constituida por diversos plásticos, materiales orgánicos e inorgánicos, en donde la composición específica depende del tipo de residuo triturado. Un ejemplo de fracción ligera de trituración surge del reciclaje de refrigeradores, en los que la espumación de las cavidades está constituida por espuma dura de PUR, dado el caso con la adición de otros plásticos, como por ejemplo los plásticos que se utilizan para pasar cables. La fracción ligera de trituración procedente del reciclaje de frigoríficos puede contener aún proporciones minerales, por ejemplo, debido a los materiales de relleno contenidos en el poliuretano.

Ejemplos no limitativos de fuentes de material que contiene poliuretano son los residuos de producción de la industria del colchón, de la industria automovilística, de la industria de la construcción, de la industria de muebles, de la industria del calzado, de la industria eléctrica y de la industria del deporte y del ocio, así como los productos defectuosos o que ya no se utilizan de estas industrias, como por ejemplo los colchones; carrocería u otras partes del vehículo como por ejemplo parachoques, salpicaderos, reposacabezas, apoyabrazos o alfombras; paneles de pared o aislamiento de tuberías; muebles o partes de muebles; zapatos o partes de zapatos, como por ejemplo suelas o punteras; fundas de cables, enchufes, regletas de conectores o partes de los mismos; o equipos deportivos como tablas de snowboard o ruedas de patines.

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, como material que contiene poliuretano se pueden utilizar en particular espumas de poliuretano (en adelante también denominadas espumas de PUR), que se seleccionan entre las siguientes composiciones: Espumas blandas de PUR a base de polieterpolioles no reactivos (los llamados polieterpolioles estándar) con pesos moleculares de alrededor de 3000 g/mol, con carga (con copolímeros SAN, es decir, copolímeros de estireno-acrilonitrilo) o sin carga; espumas blandas de PUR a base de polieterpolioles reactivos de alta resiliencia con pesos moleculares de más de 3000 g/mol, con carga (con copolímeros SAN o PHD, es decir dispersión de poliurea) o sin carga; espumas blandas de PUR a base de polieterpolioles reactivos 6-funcionales; espumas blandas de PUR a base de polieterpolioles hiperblandos; espumas blandas de PUR a base de polieterpolioles y mezclas de los mismos, que dan lugar a espumas viscoelásticas y que pueden contener también PEG (polietilenglicol) como componente; espumas blandas de PUR a base de poliesterpolioles, con carga o sin carga; espumas blandas de PUR basadas en las mezclas de polioles mencionadas anteriormente en combinación con TDI o MDI; y espumas duras o semiduras de PUR basadas en las mezclas de polioles mencionadas anteriormente en combinación con TDI o MDI, así como espumas duras integrales que están constituidas por los componentes mencionados anteriormente.

De acuerdo con perfeccionamientos especiales, las espumas de PUR comprenden uno o más representantes de la familia de productos de espumas blandas y/o uno o más representantes de la familia de productos de espumas duras.

Las espumas blandas comprenden plásticos como espumas de poliéter estándar, espumas de poliéter de alta resiliencia, espumas de poliéter modificadas por combustión (CME), espumas de poliéter de alta resiliencia modificadas por combustión (CMHR), espumas de poliéter viscoelásticas y espumas de poliéster. Las composiciones a modo de ejemplo son conocidas por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en las publicaciones DE 3630225 C2, US 3.905.924 y DE 10 2007 051 089 A1.

Estas espumas blandas comprenden preferiblemente las siguientes partes constituyentes o están constituidas por combinaciones de dos o más de esto:

Isocianatos:

2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI) así como cualquier mezcla de estos isómeros;
4,4'- y/o 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI) así como cualquier mezcla de estos isómeros;
MDI polimérico (MDI "bruto") así como MDI prepolimerizado con polioles polihidroxilados (preferiblemente poliéteres di- y/o trivalentes); y/o
cualquier mezcla de TDI y MDI de los isómeros y formaciones mencionados anteriormente.

Polioles:

Poliéter-polioles y/o poliéster-polioles, tal como se los conoce en sí para la producción de espumas de poliuretano celulares y homogéneas y que se describen por ejemplo en el documento DE-A 2 832 253 (paginas 11-18).

Como ejemplos se mencionan en este caso:

Poliéteres (estándar) con grupos hidroxilo (funcionalidades) de preferiblemente 2 y 3;
poliéteres (estándar) cargados con sólido SAN (estireno-acrilonitrilo) con grupos hidroxilo (funcionalidades) de preferiblemente 2 y 3;

poliéter hiperblando con funcionalidades de preferiblemente 3;
 poliéteres reactivos con grupos hidroxilo primarios, preferiblemente con funcionalidades de 3, 5 y 6;
 poliéteres reactivos cargados con sólido SAN (estireno-acrilonitrilo) o PHD (dispersión de poliurea) con grupos hidroxilo primarios, preferiblemente con una funcionalidad de 3;
 5 polioles reactivos prepolimerizados con TDI, preferiblemente con una funcionalidad de 3;
 polioles no reactivos prepolimerizados con TDI, también conocidos como los llamados "cuasi-prepolímeros" (QPP), preferiblemente con una funcionalidad de 3, en los que los polioles están presentes en exceso en comparación con el TDI;
 10 polioles a base de materias primas renovables y diferentes funcionalidades. Productos de aceite natural con diferentes números de grupos hidroxilo, en donde como ejemplo no limitativo puede mencionarse aceite de ricino; compuestos con grupos amino o grupos hidroxilo que sirven como alargadores de cadena o reticuladores y presentan generalmente de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, por ejemplo dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, sorbitol, glicerol y urea.

15 Estas espumas blandas, al igual que las espumas duras mencionadas a continuación, comprenden opcionalmente una o más sustancias adicionales seleccionadas entre: catalizadores de tipo conocido en sí, tal como aminas terciarias y aminas reactivas (incorporables); compuestos de estaño(II) y compuestos de cinc, aditivos tensioactivos como emulsionantes, estabilizadores de espuma, retardantes de llama, sorbitol, glicerina, diaminas, urea, aminas terciarias y estabilizadores a base de siloxano o no a base de siloxano.

20 Las espumas duras de este perfeccionamiento especial se pueden encontrar, por ejemplo, en productos como paneles aislantes (también como elementos sándwich con diferentes capas de cubierta), espumas *in situ*, espumas en aerosol, espumas producidas mediante el procedimiento de superposición, espumas para rellenos de colectores solares, espumas para aislamiento de tuberías, espumas de relleno y montaje y espumas en bloque. Las composiciones son
 25 suficientemente conocidas por el experto en la materia y se describen exhaustivamente, por ejemplo, en el documento EP 0 318 784 A2.

Estas espumas duras comprenden preferiblemente las siguientes partes constituyentes o están constituidas por combinaciones de dos o más de esto:

30 Isocianatos:

2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI) así como cualquier mezcla de estos isómeros;
 4,4'- y/o 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI) así como cualquier mezcla de estos isómeros;
 MDI polimérico (MDI "bruto") así como MDI prepolimerizado con polioles polihidroxilados (preferiblemente
 35 poliéteres di- y/o trivalentes);
 cualquier mezcla de TDI y MDI de los isómeros y formaciones mencionados anteriormente, sin embargo preferiblemente MDI polimérico (MDI bruto).

40 Además de las espumas, otros ejemplos de poliuretano en el material que contiene poliuretano son los elastómeros de poliuretano y los duroplásticos de poliuretano.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera discontinua, continua o semicontinua.

45 En el procedimiento discontinuo, también conocido como procedimiento por lotes, los materiales de partida se introducen en un recipiente de reacción, se exponen a las condiciones de reacción y a continuación se extrae el producto de reacción una vez transcurrido el período de tratamiento. A continuación, el recipiente de reacción se carga con un nuevo lote de sustancias de partida.

50 En el procedimiento continuo, el material que contiene poliuretano así como la solución acuosa que contiene urea no se introducen en el recipiente de reacción solo una vez antes del inicio de la reacción, sino de forma continua. De manera análoga, el medio de procedimiento líquido se extrae igualmente de manera continua. Habitualmente, la alimentación y la extracción se realizan en puntos diferentes, en particular el material que contiene poliuretano junto con la solución acuosa que contiene urea puede empujarse desde el punto de alimentación hasta el punto de extracción o puede transportarse mediante medios de transporte activos dentro del recipiente de reacción. En
 55 consecuencia, existe un bajo grado de degradación en lugares cercanos al punto de alimentación, en donde el material que contiene poliuretano migra o se transporta al punto de extracción junto con la solución acuosa que contiene urea y presenta un mayor grado de degradación con respecto al poliuretano a medida que el material se acerca al punto de extracción.

60 Los procedimientos semicontinuos representan cualquier forma de transición posible entre los dos procedimientos mencionados anteriormente. Por ejemplo, la extracción del medio de procedimiento líquido después de realizar un procedimiento discontinuo no puede realizarse esencialmente de manera completa. Como ejemplo adicional, como modificación de un procedimiento continuo, la alimentación de nuevo material que contiene poliuretano y/o solución acuosa que contiene urea no puede realizarse de manera continua, de modo que el nuevo material que contiene
 65 poliuretano y/o solución acuosa que contiene urea no se alimenta en cualquier momento, sino más bien en determinados momentos, por ejemplo periódicamente, o después de que se haya determinado un cierto grado de

degradación del poliuretano que se encuentra en el recipiente de reacción.

Por ejemplo, cualquier tipo de dispositivo habitual en la técnica puede utilizarse como recipiente de reacción o puede adaptarse fácilmente por un experto en la materia para los fines del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Ejemplos de esto son los recipientes a presión o reactores a presión que están diseñados para el llenado por lotes y que proporcionan volúmenes de reacción desde escala de laboratorio, por ejemplo de 0,1 a 10 litros, pasando por intervalos intermedios de 10 litros a 1 metro cúbico, hasta escala industrial en el intervalo de 1 metro cúbico a decenas o cientos de metros cúbicos. Como alternativa, los recipientes a presión o reactores a presión pueden estar diseñados para un funcionamiento continuo o semicontinuo y pueden comprender esclusas de presión para alimentar material
- 10 que contenga poliuretano o extraer el medio de procedimiento líquido.

El material que contiene poliuretano puede utilizarse en su forma no triturada. Por ejemplo, una espuma de poliuretano puede humedecerse con la solución acuosa que contiene urea o puede empaparse con ella y a continuación puede calentarse hasta una temperatura en el intervalo de 190 °C a 250 °C.

- 15 Sin embargo, el material que contiene poliuretano se utiliza preferiblemente en estado triturado. A este respecto, pueden utilizarse procedimientos de trituración habituales en la técnica, por ejemplo, el material que contiene poliuretano puede cortarse, rasgarse, rallarse en escamas, triturarse, granularse, molerse o pulverizarse, dado el caso después de una reducción previa de la temperatura para aumentar la fragilidad. Los ejemplos no limitativos del tamaño de los productos de trituración obtenidos a este respecto son aproximadamente de 0,5 cm³ a 10 cm³ (0,5 ml a 10 ml), como por ejemplo de 1 cm³ a 5 cm³, en particular para material poroso o que contiene poliuretano que presenta una gran superficie, o productos de trituración con un diámetro, medido en el punto más grande, de como máximo aproximadamente 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,1, 0,05 o 0,01 milímetros. La trituración puede realizarse durante la realización del procedimiento por medio de dispositivos adecuados en el recipiente de reacción, sin embargo preferiblemente el
- 20 recipiente de reacción se llena con material que contiene poliuretano en forma ya triturada. Si el material que contiene poliuretano no solo se humedece con la solución que contiene urea, sino que se absorbe completamente en ella, se produce esencialmente una suspensión del material que contiene poliuretano en la solución acuosa que contiene urea.
- 25

- 30 Con respecto a la masa total de la solución acuosa, la proporción de urea en la solución acuosa asciende a del 1 al 45 por ciento en masa, en particular del 1 al 20 por ciento en masa, por ejemplo del 1 al 10 por ciento en masa, tal como por ejemplo del 1 al 7 por ciento en masa, por ejemplo del 1,5 al 5 por ciento en masa, del 1,5 al 4 por ciento en masa, del 2 al 4 por ciento en masa, del 2,5 al 3,5 por ciento en masa o del 3 por ciento en masa. Ejemplos de intervalos adicionales o concentraciones adicionales son del 5 al 10 por ciento en masa, el 1 por ciento en masa, el 5 por ciento en masa, el 7,5 por ciento en masa y el 10 por ciento en masa. Desde el punto de vista de la relación entre la cantidad de urea a utilizar y el grado de degradación del poliuretano conseguido, se prefiere un intervalo entre el 1 por ciento en masa y el 10 por ciento en masa, por ejemplo del 2,5 al 10 por ciento en masa, del 2 por ciento en masa al 7,5 por ciento en masa, tal como por ejemplo del 3 por ciento en masa al 5 por ciento en masa.

- 40 El procedimiento se realiza preferiblemente bajo exclusión de aire, en donde se permiten cantidades residuales de aire opcionalmente bajas, por ejemplo del 20 % o del 10 % del volumen del recipiente de reacción en el que se lleva a cabo el procedimiento de degradación, o se lleva a cabo bajo exclusión de aire, o en presencia de un gas inerte, por ejemplo gas nitrógeno. Preferiblemente, el procedimiento se realiza en presencia de un gas inerte.

- 45 En una forma de realización especial, la solución acuosa comprende del 2,5 al 10 por ciento en masa de urea, y el calentamiento se realiza durante un espacio de tiempo de 45 a 250 minutos, en particular durante un espacio de tiempo de 45 a 240 minutos.

- 50 De acuerdo con una forma de realización, la relación entre la solución acuosa que contiene urea y el material que contiene poliuretano asciende a de 0,2 ml/g a 5 ml/g, tal como a de 0,4 ml/g a 5 ml/g, por ejemplo a de 0,2 ml/g a 2,5 ml/g, de 0,2 ml/g a 2,0 ml/g, de 0,2 ml/g a 1,7 ml/g, de 0,2 ml/g a 1,2 ml/g o de 0,2 ml/g a 1,0 ml/g, o por ejemplo de 0,4 ml/g a 2,5 ml/g, de 0,4 ml/g a 2,0 ml/g, de 0,4 ml/g a 1,7 ml/g, de 0,4 ml/g a 1,2 ml/g o de 0,4 ml/g a 1,0 ml/g. En particular, una baja relación entre el volumen usado de la solución acuosa que contiene urea y la cantidad de poliuretano tratada con esto da como resultado un uso eficiente del volumen que está disponible para realizar el procedimiento de degradación. Con respecto a un uso con espuma de poliuretano, una cantidad de 0,2 ml/g, en particular 0,25 ml/g, en particular 0,29 ml/g y en particular 0,4 ml/g representa un límite inferior en el que la espuma de poliuretano todavía está suficientemente humedecida con la solución acuosa que contiene urea para permitir la degradación deseada de poliuretano.
- 55

- 60 En el procedimiento está previsto opcionalmente como etapa de procedimiento adicional obtener al menos parcial el medio de procedimiento líquido resultante después del calentamiento. En consecuencia, el medio de procedimiento líquido se extrae total o parcialmente del recipiente de reacción. Con ello, está disponible para otras etapas que siguen opcionalmente, por ejemplo para el fraccionamiento en sustancias individuales o grupos de sustancias que pueden eliminarse de forma más específica o que, en el mejor de los casos, están disponibles como fuentes de materia prima.

- 65 De acuerdo con una forma de realización, está previsto que se extraigan del medio de procedimiento líquido obtenido los sólidos contenidos en el mismo, si éstos están contenidos en el mismo. A este respecto puede tratarse, por ejemplo,

de piezas metálicas, partículas de otros plásticos o productos de reacción o degradación particulados de poliuretanos o partes constituyentes de poliuretano. Los expertos en la materia conocen procedimientos para extraer sólidos y comprenden por ejemplo sedimentación, centrifugación o filtración.

- 5 De acuerdo con una forma de realización preferida, la solución acuosa que contiene del 1 al 45 por ciento en masa de urea está libre de poliol, por ejemplo libre de diol, y/o libre de ácidos carboxílicos y/o libre de amoníaco. Debido a ello se evitan de forma ventajosa sustancias que contaminan el medio ambiente. De acuerdo con una forma de realización especial, la solución acuosa está constituida por agua y del 1 al 45 por ciento en masa de urea.
- 10 Durante la realización del procedimiento de degradación, se realiza una transferencia parcial o total del poliuretano al medio de procedimiento líquido. En consecuencia, los materiales que contienen poliuretano, que se encuentran originariamente en forma sólida, que tienen un gran requerimiento de volumen, en particular en el caso en que el poliuretano se encuentra en forma de espuma, se pueden convertir en líquidos más fáciles de manejar, es decir, el medio de procedimiento líquido, con un menor requerimiento de volumen. Además, existe la posibilidad de fraccionar y/o aislar las sustancias contenidas en el medio de procedimiento líquido y/o dado el caso reutilizarlas o reciclarlas.

La presente invención se refiere, en consecuencia, a un medio de procedimiento que puede obtenerse o se obtiene mediante un procedimiento descrito en el presente documento, en donde el calentamiento se realiza a una temperatura de 190 °C a 250 °C durante un espacio de tiempo de 20 minutos a 240 minutos, en donde la solución acuosa contiene del 1 al 10 por ciento en masa de urea y la relación entre la solución acuosa que contiene urea y el material que contiene poliuretano asciende a de 0,4 ml/g a 5 ml/g. En particular, se refiere a un medio de procedimiento de este tipo que contiene polioles que se usan para producir el poliuretano degradado por medio del procedimiento, o modificaciones de dichos polioles, y/o diaminas o modificaciones de dichas diaminas, en donde las diaminas representan precursores de los diisocianatos que se usan para producir el poliuretano degradado por medio del procedimiento. Ejemplos no limitativos de modificaciones son formaciones de anillos o desaminaciones. Un medio de procedimiento de este tipo contiene por consiguiente materias primas valiosas para la industria química, en particular para la industria del reciclaje de poliuretano, que pueden reutilizarse, dado el caso, después de aislarlas del medio de procedimiento.

- 30 Otras ventajas, características y particularidades resultan de la siguiente descripción, en la que - dado el caso con referencia a las figuras - se describe en detalle al menos un ejemplo de realización.

La figura 1 muestra un diagrama tridimensional para la representación del grado de degradación del material que contiene poliuretano en función de la temperatura y la duración de la realización del procedimiento.

- 35 La figura 2 muestra un diagrama tridimensional para la representación de la influencia de urea en la degradación de varios materiales que contienen poliuretano en un tiempo de calentamiento seleccionado.

La figura 3 muestra un diagrama tridimensional para la representación de la influencia de urea en la degradación de un material que contiene poliuretano en una serie de tiempo.

40 Ejemplo 1 - Espumas blandas de poliuretano

Dos espumas blandas de poliuretano a base de TDI y MDI (denominaciones de producto: R 4030 o R 5535, fuente: Eurofoam Deutschland GmbH Schaumstoffe, Wiesbaden, Alemania) se recogieron con 20,0 g o 19,6 g en 32,2 ml o 35,7 ml de solución de urea al 7,5 % y se trataron durante 180 minutos a 190 °C en un recipiente a presión cerrado.

45

Tabla 1:

Peso de espuma blanda de poliuretano [g]	Contenido de urea de la solución acuosa [% en masa]	Volumen usado de la solución acuosa [ml]	Degradación [%]
20,0 (R 4030)	7,5	32,2	50
19,6 (R 5535)	7,5	35,7	90
180 min a 190 °C			

Después del enfriamiento, las muestras extraídas se clasificaron semicuantitativamente mediante inspección visual con respecto al grado de degradación del poliuretano sólido y la correspondiente desaparición de material sólido detectable y transferencia al medio de procedimiento líquido, en donde (al igual que en todas las demás pruebas posteriores), "0 %" representa que aún no se había producido ninguna degradación del poliuretano y, en consecuencia, todavía estaba presente la cantidad de poliuretano sólido utilizada originalmente, mientras que "100 %" representa la degradación completa y la transferencia correspondiente del poliuretano al medio de procedimiento líquido.

- 55 En ambos casos se realizó una degradación parcial, en donde aún persistieron cantidades variables de sólidos en forma de residuos de espuma aparentemente compactada en el medio de procedimiento líquido.

Ejemplo 2 - Espuma integral de poliuretano

Dos muestras de espuma integral de poliuretano flexible a base de éter o bien un elastómero fundido comercializado con la marca Colo-Fast® (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) se recogieron con pesos de 25 g o 35 g en 40 ml de solución de urea al 3 % y se trataron durante 240 minutos a 245 °C en un recipiente a presión cerrado que estaba lleno al 80 %.

5

Tabla 2:

Peso de la espuma integral de poliuretano [g]	Contenido de urea de la solución acuosa [porcentaje en masa]	Volumen usado de la solución acuosa [ml]	Degradación [%]
25 (base de éter)	3	40	100
35 (Colo-Fast)	3	40	100
240 min a 245 °C			

Se realizó una degradación completa de los materiales de poliuretano utilizados, sin embargo se detectó una pequeña proporción de partículas, que posiblemente podrían atribuirse a una polimerización.

10

Ejemplo 3 - poliuretano no espumado

En una serie de experimentos se utilizaron poliuretanos sólidos, no espumados para el procedimiento de degradación. A este respecto, se trituraron tubos flexibles de plástico azules que estaban constituidos por poliuretano del tipo "PUN" (Festo Gesellschaft m.b.H, Viena, Austria) y se calentó en cada caso 1 g en 25 ml de una solución acuosa de urea con un contenido de urea del 1 por ciento en masa, 5 por ciento en masa, 7,5 por ciento en masa o 10 por ciento en masa durante un espacio de tiempo de 150 minutos hasta 210 °C en un recipiente a presión cerrado. La serie de ensayos sirvió principalmente para determinar la influencia de la concentración de urea y para determinar la degradabilidad de los poliuretanos sólidos.

20

Tabla 3:

Peso de tubo flexible de poliuretano [g]	Contenido de urea de la solución acuosa [porcentaje en masa]	Volumen usado de la solución acuosa [ml]	Degradación [%]
30	1	25	100
30	5	25	100
5	7,5	20	100
5	7,5	20	100
30	7,5	25	100
30	10	25	100
150 min a 210 °C			

Como resultado, se determinó que en todas las mezclas de reacción ya no se pudieron detectar proporciones del poliuretano sólido utilizado originariamente en el medio de procedimiento líquido resultante. Por consiguiente, los poliuretanos no espumados son degradables en las condiciones de ensayo mencionadas.

25

Ejemplo 4 - poliuretano duroplástico

Como otro ejemplo de poliuretanos no espumados, para el procedimiento de degradación se utilizó un núcleo de poliuretano duroplástico con una densidad de 165 g/l, que se utiliza en esquís. El núcleo se trituró y se calentaron 15 g en 40 ml de una solución acuosa de urea con un contenido de urea del 3 por ciento en masa durante un espacio de tiempo de 150 minutos hasta 210 °C en un recipiente a presión cerrado con un grado de llenado del 80 % del volumen disponible (volumen restante 20 %: aire).

35

Tabla 4:

Peso del material del núcleo del esquí de poliuretano [g]	Contenido de urea de la solución acuosa [porcentaje en masa]	Volumen de solución acuosa [ml]	Degradación [%]
15	3	40	100
150 min a 210 °C			

Como resultado, se determinó que ya no pudieron detectarse proporciones del poliuretano no espumado utilizado originariamente en la fase líquida resultante.

Ejemplo 5 - poliuretanos elastoméricos

Como ejemplos de poliuretanos elastoméricos se usaron resortes de poliuretano microcelular, que se comercializan bajo la marca Cellasto® (BASF, SE, Ludwigshafen, Alemania), así como el elastómero fundido Colo-Fast® (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania). Las muestras se trituraron y se calentaron en mezclas de reacción separadas en 40 ml de

una solución acuosa de urea con un contenido de urea del 3 por ciento en masa durante un espacio de tiempo de 150 minutos hasta 210 °C en un recipiente a presión cerrado con un grado de llenado del 80 % del volumen disponible (volumen restante 20 %: aire).

5

Tabla 5:

Peso de poliuretano elastomérico [g]	Contenido de urea de la solución acuosa [porcentaje en masa]	Volumen usado de la solución acuosa [ml]	Degradación [%]
35 (Cellasto® (Muestra 1))	3	40	100
40 (Cellasto® (Muestra 2))	3	40	100
35 (Colo-Fast®)	3	40	100
150 min a 210 °C			

Como resultado, se determinó que en todas las mezclas de reacción ya no se pudieron detectar proporciones del poliuretano sólido utilizado originariamente en la fase líquida resultante.

10 Ejemplo 6 - serie de tiempo

En una serie de ensayos, las espumas de poliuretano ya mencionadas anteriormente R 4030 y R 5535 se calentaron en una solución acuosa de urea con un contenido de urea del 7,5 por ciento en masa a una temperatura de 230 °C en un recipiente a presión cerrado durante 60 minutos, 90 minutos o 120 minutos.

15

Tabla 6:

Peso de espuma de poliuretano [g]	Contenido de urea de la solución acuosa [porcentaje en masa]	Volumen usado de la solución acuosa [ml]	Duración [min]	Degradación [%]
9,98 (R 4030)	7,5	25	60	50
10,47 (R 5535)	7,5	25	60	50
9,93 (R 4030)	7,5	25	60	50
10,36 (R 5535)	7,5	25	60	50
10,08 (R 4030)	7,5	25	90	90
10,04 (R 5535)	7,5	25	90	90
10,15 (R 4030)	7,5	25	120	100
10,23 (R 5535)	7,5	25	120	100
diferentes duraciones a 230 °C				

Con la tasa de degradación clasificada como del 50 %, las estructuras de espuma se disolvieron y dieron como resultado una consistencia pastosa, con la tasa de degradación clasificada como del 90 %, la estructura de espuma se licuó casi por completo, con una degradación al 100 por ciento estaba licuado al 100 %.

20

Ejemplo 7 - serie de tiempo y serie de temperatura

Después de que los ensayos anteriores demostraron que en principio cualquier tipo de material que contenga poliuretano puede degradarse mediante el procedimiento, en una nueva serie de ensayos con el objetivo de determinar sistemáticamente la dependencia de la temperatura y la dependencia del tiempo de la degradación se usó una mezcla de distintos materiales que contenían poliuretano, es decir, una mezcla de proporciones en peso iguales con un peso de en cada caso 4,15 g.

25

- 30 a) Espuma estándar (grado de espuma estándar a base de TDI 80) con material de relleno (carbonato de calcio) y partículas de polímero SAN (N 4045 WS),
 b) espuma de poliuretano de alta resiliencia [grado de espuma HR (alta resiliencia) a base de TDI 80/TDI65] con relleno (carbonato de calcio) y partículas de polímero SAN (R 4040 WS),
 35 c) espuma de poliuretano de alta resiliencia [grado de espuma HR (alta resiliencia) a base de MDI] con material de relleno (carbonato de calcio) y partículas de polímero SAN (R 5535 WS), y
 d) espuma viscoelástica (grado de espuma viscoelástica a base de MDI - V5018 WS, Eurofoam Deutschland GmbH Schaumstoffe) sin materiales de relleno.

El material que contiene poliuretano así obtenido se mezcló en forma triturada con una solución de urea al 3 % en una relación de 0,582 ml de solución de urea por gramo de material que contiene poliuretano. Con realización de series de temperatura, las muestras se calentaron en recipientes a presión sellados con ajuste de una presión de equilibrio hasta 190 °C, 210 °C, 230 °C o 245 °C en un gabinete de calentamiento y se extrajeron después de un tiempo de residencia de 60 minutos, 90 minutos, 120 minutos, 180 minutos o 240 minutos a la temperatura respectiva. Para cada punto de tiempo, se prepararon y evaluaron tres muestras en paralelo.

45

Después del enfriamiento, las muestras extraídas fueron clasificadas semicuantitativamente mediante inspección visual, calculándose el valor promedio de cada una de las tres muestras, con respecto al grado de degradación del poliuretano sólido y la correspondiente desaparición de material sólido detectable y transferencia al medio de procedimiento líquido. El resultado está representado en la figura 1, en donde la duración del tratamiento con temperatura a una temperatura dada se da en minutos en el eje x horizontal, el grado de degradación semicuantitativo se da en porcentaje en el eje z vertical y las tres temperaturas seleccionadas de 190 °C, 210 °C, 230 °C y 245 °C están representadas gráficamente en el eje y que conduce al plano de la imagen. Se muestra que al aumentar la temperatura hasta 245 °C, se pueden lograr tasas de degradación más altas.

10 Ejemplo 8 - ensayo de control sin sobrepresión

En un ensayo de control, se mezclaron en dos mezclas de reacción separadas en cada caso 2 g de espuma de TDI-poliuretano (denominación del producto: R 4030; Fuente: Eurofoam Deutschland GmbH Schaumstoffe, Wiesbaden, Alemania) o espuma de MDI-poliuretano (denominación del producto: R5535; Fuente: Eurofoam Deutschland GmbH Schaumstoffe, Wiesbaden, Alemania) con en cada caso 40 ml de solución de urea al 7,5 % y se trataron en un matraz de vidrio a una temperatura de 100 °C a 110 °C a presión ambiente en un armario calefactor, en donde se complementa la pérdida de líquido con la adición de agua. Después de 4,5 horas, no se pudo detectar ninguna degradación.

20 Ejemplo 9 - primer ensayo de control sin urea con sobrepresión

Como ensayo de control adicional, se calentaron cuatro mezclas de reacción diferentes, concretamente

16,6 g de espuma integral de PUR negra (material de aislamiento para ventanas) en 9,66 ml de H₂O,
16,6 g de espuma integral de PUR blanca (componente de un zapato) en 9,66 ml de H₂O,
14,0 g de espuma semidura de PUR (BASF) en 8,15 ml de H₂O, y
16,0 g de elastómero de PUR (Cellasto® de BASF) en 9,66 ml de H₂O
en cada caso durante 30 min a 245 °C en recipientes a presión sellados, en donde las
cantidades de agua indicadas estaban libres de urea o contenían un 3 por ciento en masa de urea.

Los resultados están representados en la figura 2, en donde las mezclas de reacción enumeradas anteriormente se denominan "Integral de PUR Ventana", "Integral de PUR Zapato", "Semidura de PUR" y "Elastómero de PUR", respectivamente. El grado de conversión se muestra en porcentaje en el eje y. Se demostró que en todos los casos se podía lograr un aumento significativo en la degradación añadiendo urea. En el caso de las espumas integrales y del elastómero, esto dio como resultado una degradación completa o casi completa del material sólido utilizado, e incluso en el caso de la espuma semidura de PUR, que se degradó menos completamente con un tiempo de calentamiento de 30 minutos, todavía se observó un aumento significativo en la tasa de degradación cuando se añadió urea. La degradación deficiente de la espuma semidura podría deberse a una transferencia de calor deficiente en el material de espuma, ya que la espuma semidura utilizada con una densidad de 133 g/l tiene una densidad significativamente menor que "Integral de PUR Ventana" (850 g/l), "Integral de PUR Zapato" (790 - 830 g/l) y "Elastómero de PUR" (400 - 550 g/l). En este sentido, la espuma semidura de PUR llenó mucho más completamente el recipiente a presión, por lo que era menos humectable con la solución acuosa sin urea o que contenía urea y dificultó la transferencia de calor debido al mayor volumen de aire en los poros.

45 Ejemplo 10 - segundo ensayo de control sin urea con sobrepresión

En otro ensayo de control, se calentaron varias mezclas de reacción de una mezcla de espumas blandas de poliuretano (16,6 g en 9,66 ml de agua o 16,6 g en 9,66 ml de agua que contenía un 3 por ciento en masa de urea) a 245 °C en recipientes a presión sellados y se extrajeron en diferentes momentos (40, 60, 90, 120, 180 o 240 min). En comparación con las muestras utilizadas en el ejemplo 9, la mezcla de espumas blandas de poliuretano se parecía más a la espuma semidura de PUR en términos de sus propiedades materiales. Los resultados están representados en la figura 3, en donde el eje x indica el tiempo en minutos y el eje y indica el grado de conversión en porcentaje. Se mostró que en presencia de un 3 por ciento en masa de urea, ya se observó una degradación completa después de un tiempo de calentamiento de 40 minutos, mientras que en agua sin urea solo se observó una degradación parcial después de 40 minutos, que también aumentó con el aumento del tiempo de calentamiento, sin embargo en cualquier caso fue inferior a la degradación alcanzable mediante el tratamiento con agua que contiene urea.

60 Ejemplo 11 - ensayo con un sistema de espuma blanda estructurada de manera simple (espuma de polioli único), análisis de los productos de degradación

Para determinar los productos de degradación producidos después de la aplicación del procedimiento, se produjo en el laboratorio una espuma blanda de poliuretano con la estructura química más simple posible (Tabla 7). A este respecto, para limitar los factores influyentes, se utilizó únicamente un éter-polioli estándar con un peso molecular de 3500 MW y como isocianato se utilizó toluendiisocianato TDI 80. La densidad de la espuma ascendía a 22 kg/m³

Tabla 7:

Materia prima	Partes en peso
Poliol estándar éter (3500 MW)	100
Amina BDE - Dabco BL 11 (Evonik Industries, Essen, Alemania)	0,1
Amina TEDA - Dabco 33 LV (Evonik Industries, Essen, Alemania)	0,22
Silicona Nix L 620 (Momentive Performance Materials, D-Leverkusen)	0,48
Agua dosificada	4,48
Octoato de estaño puro	0,15
TDI 80	50,81

Esta espuma blanda de PUR se trituró y se trató con el procedimiento en un reactor Büchi de 11,5 litros (Büchi AG, Uster, Suiza). A este respecto se humedecieron previamente 400 gramos de espuma con 236 mililitros de una solución de agua y urea al 3 % y se colocaron en un recipiente de digestión de acero inoxidable (también denominado recipiente interior) con un volumen de aproximadamente 10,2 litros. El fondo del recipiente se revistió con papel de aluminio con una altura de borde de 5 cm para recoger el medio de procedimiento líquido resultante. Se agregaron 200 ml de agua debajo del recipiente interior insertado en el reactor para generar vapor rápidamente. El procedimiento de acuerdo con la invención se llevó a cabo durante un espacio de tiempo de 240 min, en donde la temperatura de la camisa del reactor se fijó inicialmente a 260 °C durante 60 min y a continuación a 250 °C durante 180 min. El espacio interior del reactor alcanzó a este respecto finalmente una temperatura de casi 230 °C (229,3 °C).

Para analizar químicamente el medio de procedimiento resultante, se disolvió 1 ml del mismo en 99 ml de acetonitrilo y se mezcló durante 24 h en una placa vibratoria de laboratorio. A continuación, la mezcla de muestra de acrilonitrilo se filtró con un filtro de jeringa (por ejemplo, Chromafil Xtra, RC, 25 mm, 0,45 µm) antes de introducir directamente 1,5 microlitros de la muestra en un sistema de cromatografía de gases del tipo Agilent 8890 GC (Agilent, Santa Clara, EE. UU.). La columna de CG se mantuvo inicialmente a 40 °C durante 2 minutos y luego se calentó de 40 °C a 250 °C a 10 Kelvin por minuto. Al final hubo un tiempo de espera de 5 minutos. El tiempo total de medición ascendía a 28 minutos. La medición se realizó con una fracción de 1:10. El nombre del método es Ramp40-250_28min_1.5ml_split1-10.M. El espectro que se midió con el sistema de espectrómetro de masas Agilent 5977B GC/MSD acoplado muestra dos picos distintos con los tiempos de retención de 1,37 a 1,75 minutos y 13,71 minutos. Los espectros se analizaron utilizando el paquete de software "NIST17", que se incluyó en el alcance de suministro del sistema TG/STA-GC-MS descrito con más detalle en el Ejemplo 12 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, EE.UU.), además el software "AMDIS32" para análisis GC-MS cualitativos, las bases de datos ALKANES, NISTCW, NISTDRUG, NISTEPA, NISTFAD, NISTFF, NISTTOX y PESTPLUS, y el software MSSEARCH, en donde con este último software se pueden comparar de forma específica escaneos individuales medidos con las bases de datos utilizadas. La evaluación de los picos se muestra en la Tabla 8, en donde MF (Match Factor) significa la comparación del espectro medido con los espectros en las bases de datos, y RFM (Reverse Match Factor) significa la comparación de los espectros de las bases de datos disponibles con el espectro medido. En ambos casos se utiliza un algoritmo especial que se almacena en el software. Estos factores están normalizados en el software NIST a un nivel de coincidencia de 1000 = 100 %.

Tabla 8:

Tiempo de retención [min]	Sustancia	MF	RFM
1,37	Acetonitrilo (CAS 75-05-8)	897	900
1,75	Acetonitrilo (CAS 75-05-8)	912	914
13,71	1,3-Bencenodiamina, 4-metil-(CAS 95-80-7)	962	963

El pico de acetonitrilo se debe al disolvente utilizado, acetonitrilo. Un sinónimo de 1,3-bencenodiamina, 4-metil- (CAS 95-80-7) es 2,4-diaminotolueno. El pico de 2,4-diaminotolueno indica que este compuesto puede obtenerse en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención. El 2,4-diaminotolueno es un precursor del toluendiisocianato TDI 80, en el que se puede convertir mediante fosgenación y, por lo tanto, representa una materia prima reutilizable y valiosa industrialmente, en particular en el contexto de la industria de poliuretano.

También se realizó un análisis GPC (cromatografía de permeación en gel) en el medio de procedimiento para determinar el peso molecular (medición externa en BASF Lemförde - Central Analytic Lemförde, BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstr 60, 49448 Lemförde, Alemania).

Se midió una distribución de masa molar con un pico principal claro de 3700 g/mol. También se determinó la viscosidad del medio de procedimiento. Ésta se encuentra en 1100 mPas. También se determinó el índice de OH del medio de procedimiento - ascendía a 325 mg de KOH/g.

Los resultados apoyan la suposición de que el polioli es una parte constituyente esencial del medio de procedimiento. Es muy similar en masa molar al polioli utilizado originariamente y tiene (posiblemente debido al tratamiento experimentado en el procedimiento) una viscosidad ligeramente más alta (Poliol estándar éter -3500 MW = 700 - 900 mPa·s, OH 48) y un índice de OH más alto.

En consecuencia, con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden obtener polioles y reutilizarlos como

materias primas valiosas.

Ejemplo 12 - ensayo con mezcla de espuma blanda de PUR, análisis de productos de degradación mediante TG - GC/MS

En este ejemplo se intentó detectar polioles producidos en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención en el medio de procedimiento resultante. Para este fin, el medio de procedimiento debe descomponerse térmicamente a temperaturas de aproximadamente 380 °C y debe determinarse la presencia de polioles en el medio de procedimiento a partir de los productos de descomposición resultantes. Para este propósito, se seleccionó el modo de mediciones acopladas TG/STA-GC-MS (acoplamiento de cromatografía de gases-espectrómetro de masas con análisis térmico, en donde TG significa termogravimetría y STA significa "análisis térmico simultáneo"). Los aparatos de medición utilizados fueron un STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Selb, Alemania) que se conectó a través de una línea de transferencia calentada al sistema de cromatografía de gases del tipo Agilent 8890 GC (Agilent, Santa Clara, EE.UU.) y al sistema de espectrómetro de masas Agilent 5977B GC/MSD.

En primer lugar, como etapa preparatoria, se creó una base de datos de referencia como se indica a continuación.

Para este fin, se utilizaron los polioles enumerados en la Tabla 9 a continuación, ya que representan partes constituyentes constitucionales de las espumas blandas utilizadas en la mezcla realmente examinada más tarde utilizando la base de datos de referencia (véase la Tabla 10).

Tabla 9:

Poliol	Denominación adicional en la base de datos AMDIS
Estándar 3500 MW	STD_POLYOL
Poliol estándar 45 % SAN	SAN_45%
Poliol HR 6000 MW	HR_6000
Poliol HR 25 % SAN	HR_SAN
Poliol altamente funcional HR	HR_HF
Poliol hiperblando	HYPERSOFT
Poliol viscoelástico	VE8420

Éstos se descompusieron en cada caso individualmente a 380 °C en la etapa de degradación térmica del sistema TG/STA-GC-MS mencionado anteriormente. Los picos principales se determinaron utilizando las bases de datos NIST y AMDIS (véase el Ejemplo 11), y el nombre del compuesto asignado según estas bases de datos y los tiempos de retención de GC de los productos de descomposición se almacenaron en la base de datos de referencia, en donde a cada producto de descomposición se le dio la designación adicional respectiva de acuerdo con la Tabla 9. Si se produjeron los mismos productos de descomposición con diferentes polioles, se añadió la designación adicional correspondiente. Estos productos de descomposición con la abreviatura de producto identificativo correspondiente se pueden encontrar en la Tabla 11 (en donde la Tabla 11 muestra los productos de descomposición de la mezcla de acuerdo con la Tabla 10).

Una vez creada la base de datos de referencia, se sometió una mezcla de espumas blandas al procedimiento de acuerdo con la invención para aclarar en qué medida aparecen polioles en el medio de procedimiento después de realizar el procedimiento de acuerdo con la invención.

Para este fin, se trataron 400 gramos de una mezcla de espumas blandas con el procedimiento de acuerdo con la invención en un reactor Büchi de 11,5 litros. La mezcla contenía las siguientes calidades de espuma blanda (adquiridas a Neveon Holding GmbH, Ebersbach-Fils, Alemania):

Tabla 10:

Espuma blanda	Clase	Cantidad [g]
N 3045	TDI 80 - Estándar	100
R 4040	TDI 80 - alta resiliencia	100
R 5535	MDI - alta resiliencia	100
V 5018	MDI - Viscoelástico	100

Los 400 gramos de mezcla de espuma se humedecieron previamente con 236 mililitros de una solución de agua y urea al 3 % y se vertieron en un recipiente de digestión de acero inoxidable (volumen aproximadamente 10,2 litros). El fondo del recipiente se revistió con papel de aluminio con una altura de borde de 5 cm para recoger el medio de procedimiento líquido resultante. Se agregaron 200 ml de agua debajo del recipiente interior para generar vapor rápidamente.

El procedimiento se realizó durante un espacio de tiempo de 240 min, en donde la temperatura de la camisa del reactor se estableció inicialmente en 260 °C durante 60 min y luego en 250 °C durante 180 min. El espacio interior del reactor alcanzó finalmente una temperatura de casi 236 °C.

El medio de procedimiento obtenido se analizó nuevamente mediante mediciones acopladas TG/STA-GC-MS.

- 5 El espectro a 379 °C se analizó utilizando AMDIS y la base de datos de referencia creada en la etapa preliminar con un factor de coincidencia mínimo predeterminado (MF) del 80 %. El factor de coincidencia representa la concordancia del espectro medido con los espectros de las bases de datos AMDIS en porcentaje. Este factor se calcula utilizando algoritmos almacenados en el software. Los picos principales corresponden a este respecto a los picos medidos para los polioles individuales según la Tabla 9.
- 10 La correlación de estos datos se muestra en la Tabla 11. El resultado del análisis muestra que el medio de procedimiento comprende polioles utilizados originariamente, así como productos de conversión y/o productos de degradación producidos en el contexto del procedimiento de degradación.

Tabla 11:

Tiempo de retención [min]	Sustancia	MF
2,4464	Etanol, 2-metoxi-, acetato _STD_POLYOL (n.º CAS:110-49-6) IUPAC: Acetato de 2-metoxietilo	83
3,9042	1-Propeno, 2-(1-metiletoxi) _HR_6000 (n.º CAS:4188-63-0) IUPAC: (E)-1-propan-2-iloxiprop-1-eno	93
6,5138	Éter diisopropílico _HR_SAN (n.º CAS: 108-20-3)	99
6,9436	2-Propanona, 1-(1-metiletoxi)- _STD_POLYOL_HR_HF_VE8420 (n.º CAS:42781-12-4) 1-Isopropoxiacetona IUPAC: 1-Propan-2-iloxipropan-2-ona	100
7,4102	Oxiranos, trimetil- _HR_6000 (n.º CAS:5076-19-7) Trimetiloxirano IUPAC: 2,2,3-Trimetiloxirano	98
7,6279	Ácido carbónico, éster alil 2-etoxietílico _HR_6000 (n.º NIST: 357377) (n.º ID:2-87-3)	93
8,3387	Estireno _SAN_45%HR_SAN (n.º CAS:100-42-5) Estireno	97
9,4547	Éter diisopropílico _HR_6000_HR_HF (n.º CAS:108-20-3)	99
9,5666	3-Pentanol, 2-metil- _HR_6000_HR_HF (n.º CAS:565-67-3) IUPAC: 2-Metilpentan-3-ol	98
9,9325	2-Pentanona, 5-metoxi- _STD_POLYOL_HR_HF_VE8420 (n.º CAS: 17429-04-8) IUPAC: 5-Metoxipentan-2-ona	89
10,1310	Etanol, 2-(2-etoxietoxi)- _HYPERSOFT (n.º CAS:111-90-0) Éter monoetílico de dietilenglicol	98
11,3633	1-Propanol, 3-[3-(1-metiletoxi)propoxi]- _STD_POLYOL_HR_SAN_HR_HF (n.º CAS:54518-03-5) IUPAC: 3-(3-Isopropoxipropoxi)propan-1-ol	99
11,4137	1-Propanol, 2-(2-hidroxipropoxi)- _VE8420 (n.º CAS:106-62-7) IUPAC: 2-(2-Hidroxipropoxi)propan-1-ol	94
11,5686	Propano, 1,1-dipropoxi- _STD_POLYOL_HR_HF (n.º CAS:4744-11-0) Dipropilpropilal	98
11,9289	Carbonato de 1-butoxipropan-2-il isobutilo _HR_6000_HR_HF (n.º NIST:378276) (n.º ID:26899)	98
13,0548	1-Propanol, 2,2'-oxibis- _STD_POLYOL_VE8420 (n.º CAS:108-61-2) 2,2'-Oxidipropanol	96
13,2251	Etanol, 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]- _HR_6000_HR_HF (n.º CAS:112-50-5) Éter monoetílico de trietilenglicol	83
13,3345	12-Corona-4 _HR6000_VE8420 (n.º CAS:294-93-9) 1,4,7,10-Tetraoxaciclododecano	94
13,9039	Dietilcarbitol _HYPERSOFT (n.º CAS:112-36-7) Éter dietílico de dietilenglicol	83
14,2187	Éter propílico de tri(propilenglicol) _STD_POLYOL (n.º CAS:96077-04-2)	81
14,5563	2-Propanol, 1-[1-metil-2-(2-propenilo)etoxi]- _STD_POLYOL_VE8420 (n.º:55956-25-7)	94

(continuación)

Tiempo de retención [min]	Sustancia	MF
15,5887	Éter monometílico de tripropilenglicol STD POLYOL_VE8420 (n.º CAS:20324-33-8)	81
16,5011	Benceno, 1,1'-(1,3-propanodiol)bis- _SAN_45% (n.º CAS:1081-75-0) 1,3-Difenilpropano	89
17,6774	4,8,12,16-Tetraoxaeicosan-1-ol _HR_6000_HR_HF (n.º NIST:397636) (n.º ID:32-16-4) IUPAC: 3-[3-[3-(3-Butoxi)propoxi]propoxi]propan-1-ol	96
17,8010	Pentaetilenglicol _HR_SAN (n.º CAS:4792-15-8)	92
19,5699	3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1-ol _HYPERSOFT (n.º CAS:5274-68-0) IUPAC: 2-[2-[2-(2-Dodecoxi)etoxi]etoxi]etanol Éter monododecílico de tetraetilenglicol	85
19,5699	Éter dietílico de tetraetilenglicol _HYPERSOFT (n.º CAS:4353-28-0) IUPAC: 1-Etoxi-2-[2-[2-(2-etoxi)etoxi]etoxi]etano 3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecano	85
19,5988	1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecano _HYPERSOFT_HR_6000 (n.º CAS: 17455-13-9) Éter 18-Corona-6	84
19,6542	3-Fenilpropanol _SAN_45% (n.º CAS:122-97-4) IUPAC: 3-Fenilpropan-1-ol Bencenopropanol	81
19,9315	(1-Bencil-2-O-tolil-etil)-isonitrilo _SAN_45% (n.º NIST:287385), (n.º ID:88-42-6) IUPAC: N-[1-(2-metilfenil)-3-fenilpropan-2-il]metanamina	82

El espectro a 265 °C se analizó utilizando AMDIS y las bases de datos AMDIS y NIST con un factor de coincidencia (MF) predeterminado del 90 %. En ensayos preliminares se determinó que a una temperatura de 265 °C los componentes contenidos en el medio de procedimiento atribuibles al diisocianato en el poliuretano se degradan térmicamente, mientras que los componentes atribuibles a los polioles en el poliuretano no se degradan a esta temperatura.

Los picos principales corresponden a los precursores de diamina de los diisocianatos utilizados en las espumas blandas (Tabla 12). El medio de procedimiento líquido obtenido después de realizar el procedimiento de acuerdo con la invención contiene por consiguiente los precursores antes de la etapa de fosgenación industrial de los diisocianatos.

Tabla 12:

Tiempo de retención [min]	Sustancia	MF
9,7657	Anilina	99
14,2512	1,3-Bencenodiamina, 4-metil-	98
14,2727	1,3-Bencenodiamina, 4-metil-	98
18,9949	Bencenoamina, 4,4'-metilenbis-	92
19,4296	Bencenoamina, 4,4'-metilenbis-	100
19,8471	Bencenoamina, 4,4'-metilenbis-	98

El procedimiento descrito permite la degradación de poliuretano y, por tanto, es aplicable comercialmente. Además, del medio de procedimiento resultante pueden obtenerse materias primas que se pueden utilizar de nuevo en la industria química, en particular en la industria del reciclaje de poliuretano.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la degradación de poliuretano, en donde un material que contiene poliuretano se calienta hasta una temperatura de 190 °C a 250 °C con sobrepresión en presencia de una solución acuosa que contiene del 1 al 45 por ciento en masa de urea.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el calentamiento se realiza con una presión de 105 kPa (1,05 bar) a 10000 kPa (100 bar).
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sobrepresión es una presión de equilibrio que se ajusta durante el calentamiento.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el calentamiento se realiza durante un espacio de tiempo de 20 minutos a 240 minutos.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa comprende del 2,5 - 10 por ciento en masa de urea y el calentamiento se realiza durante un espacio de tiempo de 45 - 250 min, en particular durante un espacio de tiempo de 45 a 240 min.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación entre la solución acuosa que contiene urea y el material que contiene poliuretano asciende a de 0,4 ml/g a 5 ml/g.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después del calentamiento se obtiene al menos parcialmente el medio de procedimiento líquido resultante.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que del medio de procedimiento líquido obtenido se eliminan los sólidos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa está libre de poliol y/o libre de ácido carboxílico y/o libre de amoníaco.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa está constituida por agua y urea.
- 35 11. Medio de procedimiento líquido que puede obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el calentamiento se realiza a una temperatura de 190 °C a 250 °C durante un espacio de tiempo de 20 minutos a 240 minutos, en donde la solución acuosa contiene del 1 al 10 por ciento en masa de urea y la relación entre la solución acuosa que contiene urea y el material que contiene poliuretano asciende a de 0,4 ml/g a 5 ml/g.

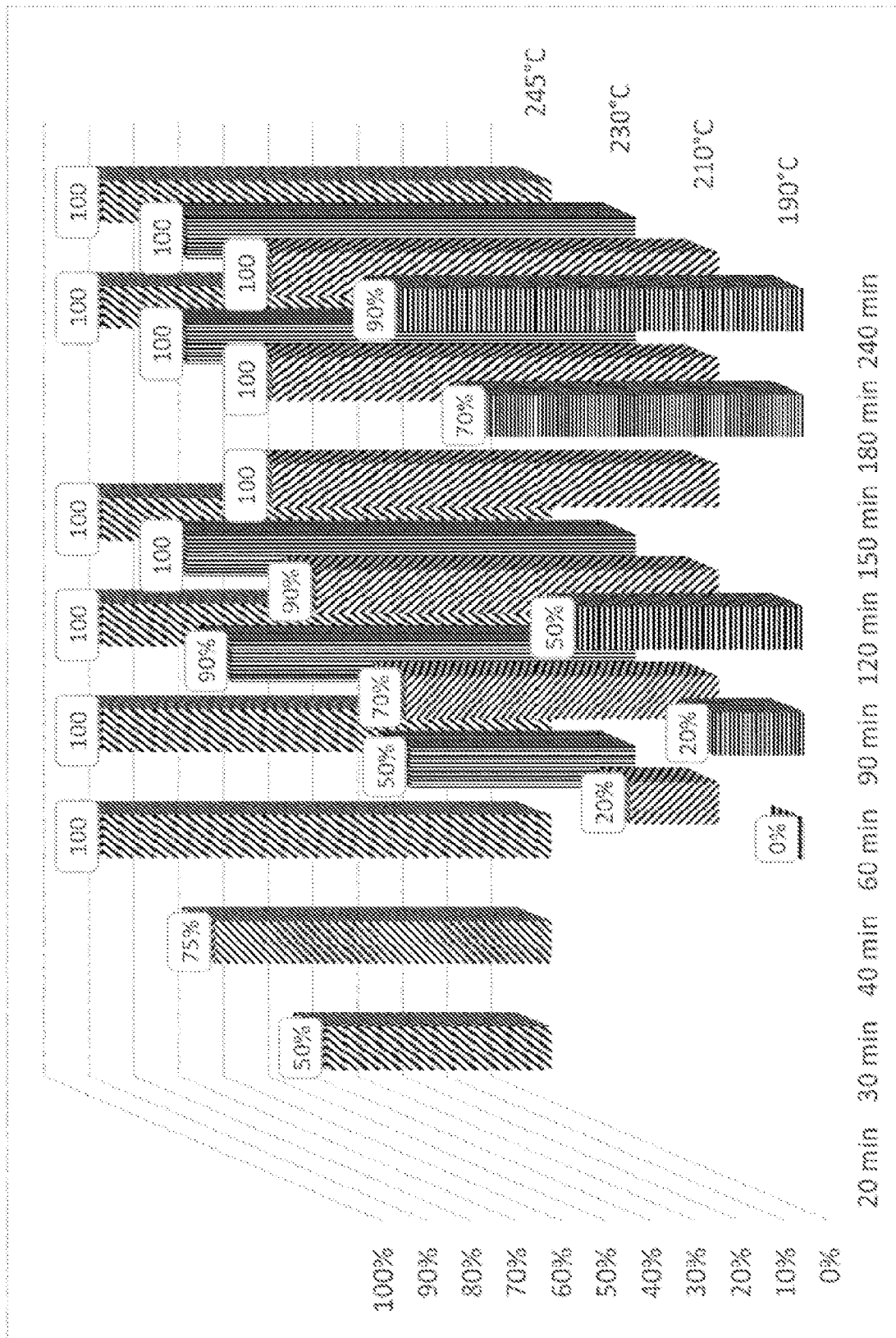


Fig. 1

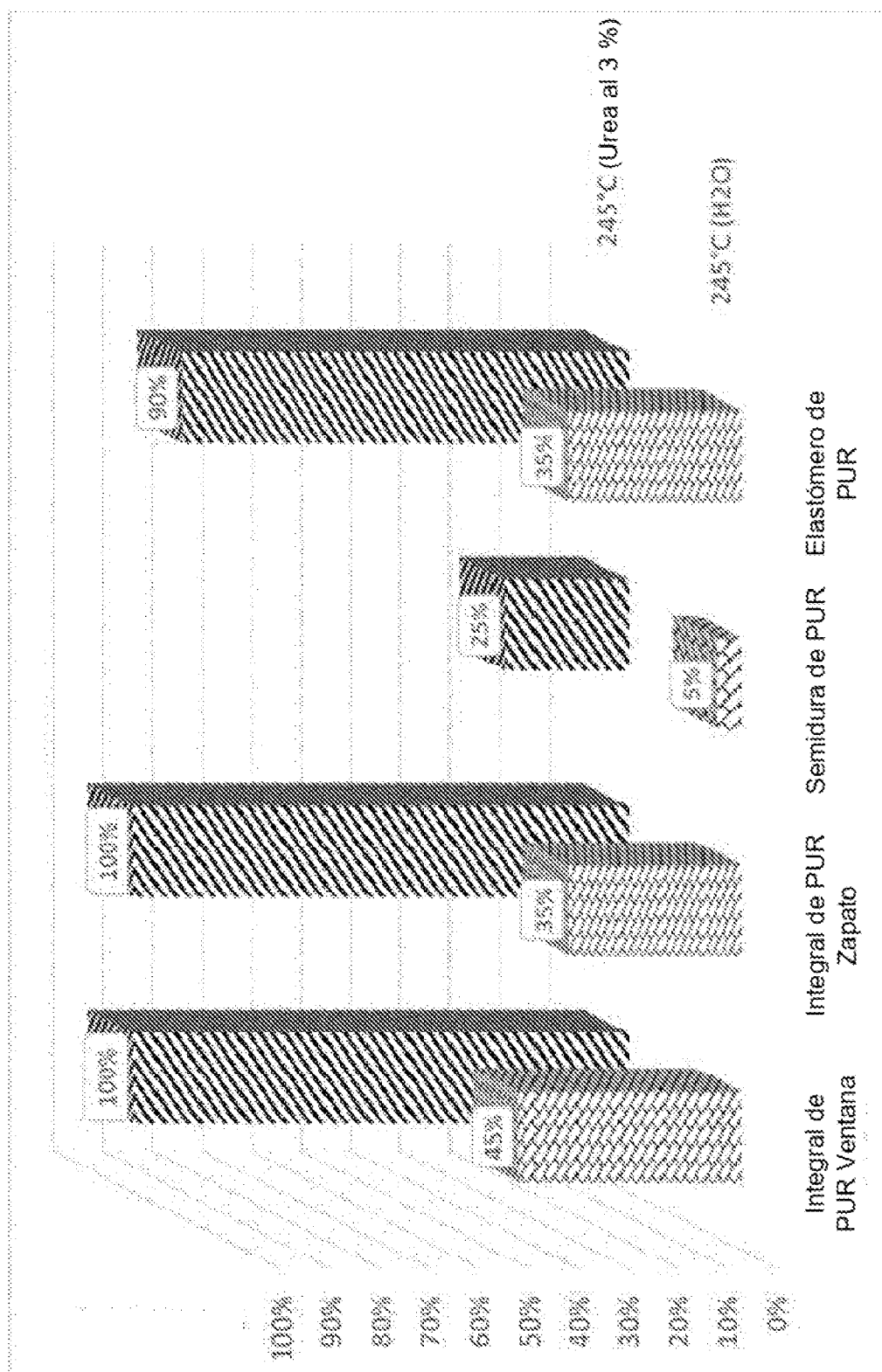


Fig. 2

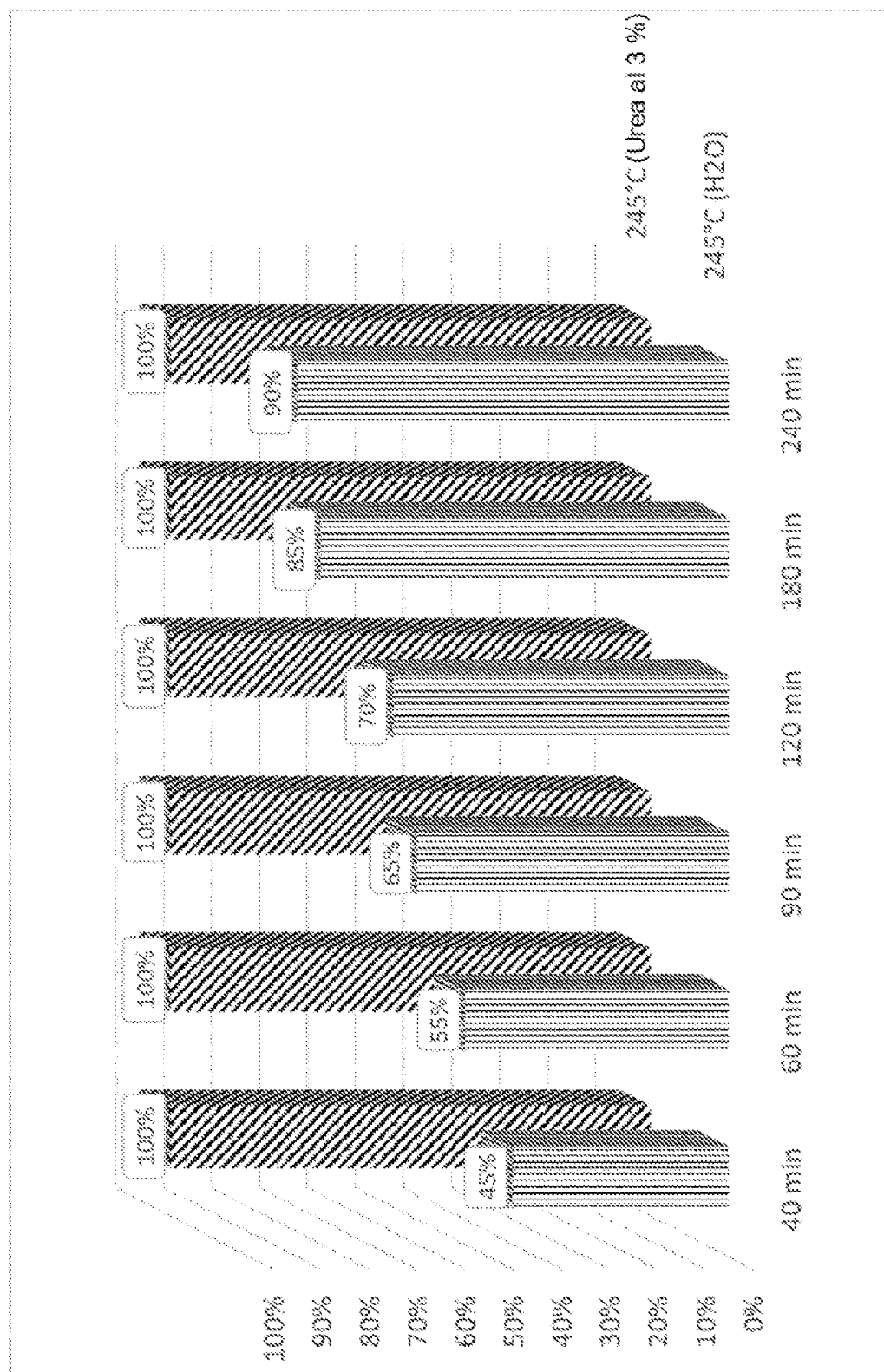


Fig. 3