



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 220 034 A1

4(51) C 08 J 11/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 258 410 2

(22) 22.12.83

(44) 20.03.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Romanowski, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Pfeifer, Manfred, Dr. rer. nat.; Falke, Peter, Dr. rer. nat.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Skapski, Joachim, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyolen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen zu entwickeln, welches es gestattet, sämtliche Polyurethanabfälle bei üblichen Temperaturen in ein homogenes Reaktionsprodukt zu überführen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß aus Polyurethanabfällen, Ammoniak und Alkylenoxid durch verschiedenartige Dosierung dieser Komponenten ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, das gegebenenfalls mit an sich bekannten OH- und/oder NH-funktionellen Koinitiatoren, Katalysatoren und/oder inerten Lösungsmitteln versetzt wird, wobei die Zugabemenge und der Zugabezeitpunkt des Katalysators von der Ammoniakmenge abhängig ist und mit dem Verhältnis von Alkylenoxidsmenge zu Polyurethanabfallmenge kombiniert wird.



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 258 410 2

(22) 22.12.83

(44) 20.03.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD

(72) Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Romanowski, Helmut, Dr. Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem.; Pfeifer, Manfred, Dr. rer. nat.; Falke, Peter, Dr. rer. nat.; Großmann, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Skapski, Joachim, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyolen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen zu entwickeln, welches es gestattet, sämtliche Polyurethanabfälle bei üblichen Temperaturen in ein homogenes Reaktionsprodukt zu überführen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß aus Polyurethanabfällen, Ammoniak und Alkylenoxid durch verschiedenartige Dosierung dieser Komponenten ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, das gegebenenfalls mit an sich bekannten OH- und/oder NH-funktionellen Koinitiatoren, Katalysatoren und/oder inerten Lösungsmitteln versetzt wird, wobei die Zugabemenge und der Zugabezeitpunkt des Katalysators von der Ammoniakmenge abhängig ist und mit dem Verhältnis von Alkylenoxidgehalt zu Polyurethanabfallmenge kombiniert wird.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

Zur PS Nr. 220034

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, durch bestimmte Abbaureaktionen Polyurethanabfälle in ein Gemisch von Ausgangspolyol und aromatischen Diaminen zu spalten. Sowohl bei der Weich- als auch Hart-schaumherstellung und -verarbeitung entstehen Abfälle, die infolge ihrer niedrigen Dichte ein großes Volumen einnehmen, schlecht gelagert werden können und beim Verbrennen die Rohstoffe verloren gehen und starke Umweltbelastungen auftreten. Die bekannten Verfahren zum chemischen Abbau von Polyurethanabfällen verlaufen prinzipiell nach vier Reaktionsmechanismen. So können die Polyurethanabfälle hydrolytisch unter Einwirkung von Wasser bzw. Wasserdampf bei Temperaturen von 100 °C bis 400 °C und höheren Drücken aufgespalten werden. Die Hydrolyse des Schaumgerüsts verläuft dabei sehr unvollständig und das entstehende Abbauprodukt besteht aus zwei Phasen, die sich nur schwer trennen lassen. Außerdem ist vor der Weiterverwendung der Polyolphase eine restlose Entrernung des Wassers notwendig. Eine weitere Abbaumöglichkeit ist die Alkoholyse der Polyurethanabfälle. Dazu sind Verfahren bekannt,

die zwei- oder mehrfunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol oder auch längerkettige Polyole mit oder ohne Katalysatoren bei höheren Drücken und Temperaturen mit dem Polyurethanabfall umsetzen. Bei diesen Verfahren gelingt der Polyurethanabbau wesentlich besser, jedoch entstehen wieder zwei Phasen, die über komplizierte Destillations- bzw. Flüssigphasenextraktionsverfahren getrennt werden müssen, oder es müssen zur Erzeugung einer homogenen Spaltproduktphase erhebliche Glykolüberschüsse eingesetzt werden. Dabei entstehen Polyolmischungen mit sehr niedrigen mittleren Funktionalitäten.

Es ist auch möglich, Polyurethanabfälle einer Aminolyse bzw. einer Ammonolyse zu unterwerfen. Diese Verfahren werden bei Temperaturen von 100 °C bis 300 °C und unter Einwirkung von NH_3 oder bestimmten aliphatischen oder aromatischen Aminen wie Diethylentriamin oder Diaminotoluol durchgeführt. Zusätzlich können organische Lösungsmittel, insbesondere bestimmte Glykole oder Polyole, mit eingesetzt werden. Die alleinige Aminolyse bzw. Ammonolyse verläuft oft in heterogener Phase, überschüssiges Amin muß nach der Umsetzung mit einer zusätzlichen Destillation entfernt werden. Dadurch werden solche Verfahren kosten- und zeitaufwendig.

Auch die Umsetzung von Polyurethanabfällen mit Alkylenoxid bei höheren Temperaturen und unter Drücken, ggf. unter Zusatz eines für die Weiterverarbeitung geeigneten Polyols, ist bekannt. Es werden dazu nach mechanischer Zerkleinerung mindestens 20 Gew.% Ethylen- und/oder Propylenoxid eingebracht. Diese alleinige Alkylenoxidanlagerung in Verbindung mit den Abbaureaktionen des Polyurethanmoleküls hat mehrere Nachteile. Es bedarf erstens der Anwendung von Temperaturen oberhalb von 120 °C, und es treten dabei eine Reihe von Nebenreaktionen auf, die die Polyolqualität stark verschlechtern. Weiterhin kommt es trotz längerer Einwirkung zu einem heterogenen Produktgemisch, das erst nach aufwendiger Filtration einsetzbar ist. Die Herstellung von längerkettigen Polyolen ist ohne Zusatz von Katalysatoren nicht realisierbar, die durch nachfolgende mehrstufige Reinigung entfernt werden müssen. Der Polyolzusatz bringt keine erhöhte Polyurethanabbauwirkung, sondern unterliegt bei Temperaturen bis 200 °C starken und unerwünsch-

ten Nebenreaktionen, die zu starken Qualitäts-, insbesondere Funktionalitätsverlusten führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polyolen unter gleichzeitigem Abbau von Polyurethanabfällen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolen zu entwickeln, welches es gestattet, sämtliche Polyurethanabfälle bei üblichen Temperaturen in ein homogenes Reaktionsprodukt zu überführen, wobei die Nebenproduktbildung unterdrückt wird.
- Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus Polyurethanabfällen, Ammoniak und Alkylenoxid bei einer Temperatur von 60 °C bis 150 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 2,0 MPa durch verschiedenartige Dosierung dieser Komponenten ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, das gegebenenfalls mit an sich bekannten OH- und/oder NH-funktionellen Koinitiatoren, Katalysatoren und/oder inerten Lösungsmitteln versetzt wird, wobei die Zugabe des Katalysators von der Ammoniakmenge abhängig ist und mit dem Verhältnis von Alkylenoxidgehalt zu Polyurethanabfallmenge kombiniert wird. Als Polyurethanabfälle können insbesondere solche von Polyurethan-Weichschaum oder -Hartschaum auf Basis von Polyether- oder Polyesterpolyolen und Polyisocyanaten insbesondere Diisocyanaten eingesetzt werden. Die Polyurethanabfälle, die bei der Schaumherstellung bzw. -verarbeitung anfallen, werden unbehandelt oder nach vorheriger mechanischer Bearbeitung verwendet. Ammoniak wird den Schaumabfällen in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung oder als Ammoniakgas bzw. als Flüssigkeit zugesetzt. Anschließend wird sofort Alkylenoxid eindosiert. An Alkylenoxid wird vor allem Ethy-

len- und/oder Propylenoxid eingesetzt und einzeln oder nacheinander in blockweiser Anordnung oder gemeinsam als statistisches Gemisch eingebracht, wobei sowohl die blockweise oder auch statistische Anlagerung durch die jeweils andere Anordnung unterbrochen werden kann. Das Alkylenoxid wird kontinuierlich dosiert, entweder insgesamt oder ein Teil des Alkylenoxids wird nach Zugabe des Ammoniaks dem Reaktionsgemisch und der Rest im Laufe der Reaktion zugesetzt. Die Menge des Alkylenoxids richtet sich nach dem zu erreichenden Molekulargewicht der Polyole, dem Grad der Abbau- und Spaltungsreaktionen und der für die bestimmte Anwendung nötigen Polyolqualitäten. Die Alkylenoxiddosierung, Polyurethanspaltung und Alkylenoxidanlagerung erfolgt bei Temperaturen von 60 °C bis 150 °C und 0,1 MPa bis 2,0 MPa. Zur Modifizierung der Qualität der entstehenden Polyole können dem Reaktionsgemisch ggf. OH- und/oder NH-funktionelle Koinitiatoren und/oder inerte Lösungsmittel zugesetzt werden. Als Koinitiatoren können zwei- oder höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide bzw. Amine oder Aminoalkohole oder auch basische oder gereinigte Alkoxylierungsprodukte dieser Koinitiatoren bzw. von Wasser oder Ammoniak eingesetzt und können entweder einmalig vor Reaktionsbeginn oder während der Reaktion oder auch mehrmals zugesetzt werden. Als inerte Lösungsmittel können verschiedene Alkane oder Aromaten wie Heptan oder Hexan bzw. Toluol oder Dimethylsulfoxid eingesetzt werden. Erfindungsgemäß kann der basische Katalysator in Kombination mit der zugesetzten Ammoniakmenge und im Verhältnis der einzudosierenden Alkylenoxidmenge zu der Menge des Polyurethanabfalls zugesetzt werden. Bei Anwendung einer größeren Ammoniakmenge und/oder der Herstellung von kurzkettigen Spaltpolyolen kann sowohl der Abbau als auch die Alkylenoxidanlagerung ohne Katalysator durchgeführt werden. Bei Anwendung kleinerer Ammoniakmengen und/oder der Herstellung von länger-kettigen Polyolen auf Basis der durch die Polyurethanspaltung entstehenden Polyole und Amine wird dem Reaktionsgemisch einmalig vor Beginn der Umsetzung oder während der Umsetzung nach Eindosieren einer bestimmten Alkylenoxidmen-

ge oder mehrmalig der basische Katalysator zugesetzt. Als basische Katalysatoren werden insbesondere Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie Hydroxide, Carbonate oder Acetate des Kaliums, Natriums und Kalziums und/oder tertiäre Amine wie Triethylamin eingesetzt. Die anorganischen basischen Katalysatoren können in fester Form oder als wäßrige Lösung verwendet werden, wobei die eingesetzte Menge entsprechend der zugesetzten Ammoniakmenge und als Verhältnis von einzudosierender Alkylenoxidsmenge zur Polyurethanabfallmenge im Bereich von 0,01% bis 1,0% bezogen auf KOH im Fertigpolyetheralkohol berechnet und entsprechend zugesetzt wird. Nach dem Herstellen der Ausgangsmischung aus Polyurethanabfall und Ammoniak und dem Eindosieren von Alkylenoxiden kommt es zu sogenannten Depolymerisationsreaktionen, bei denen durch die erfindungsgemäße Kombination von Ammonolyse und gleichzeitiger Alkoxylierung und der durch Alkylenoxid bedingten Abbaureaktionen aus Polyolen, Polyharnstoffen, Aminen, ggf. sogenannten Rückveresterungsprodukten und alkoxylierten Produkten überraschenderweise nicht heterogen sondern homogen nebeneinander vorliegen. Nach Eindosieren der für den Abbau und die gleichzeitige Alkoxylierung bis zu den gewünschten Polyolqualitäten notwendigen Alkylenoxidsmenge wird das Reaktionsgemisch zur Nachreaktion bei Temperaturen von 100 °C bis 120 °C und unter Druckabfall bis zum konstanten Wert weiter gerührt und/oder im Kreislauf gepumpt.

Danach wird die ggf. notwendige Reinigung der rohen Polyolmischung je nach dem verwendeten Polyurethanabfall, dem verwendeten Katalysator und der eingesetzten Alkylenoxidsmenge bzw. des Alkylenoxidüberschusses durchgeführt. Die Reinigung erfolgt entweder durch Filtration oder durch Destillation oder durch eine Kombination dieser beiden Stufen miteinander bzw. bei Anwendung eines basischen Katalysators durch Kombination von Säurereinigung, Destillation und Filtration. Bei einer entsprechenden Versuchsführung und Verfahrensdurchführung ohne Katalysator kann auf einen abschließenden Reinigungsschritt verzichtet werden. Das erfindungsgemäße

Verfahren hat den Vorteil, daß durch die Kombination die ablaufenden Abbau- und Alkoxylierungsreaktionen derart aufeinander abgestimmt sind, daß über den gesamten Depolymerisations- und angestrebten Polymerisationsbereich ein homogenes Reaktionsprodukt entsteht. Die Umsetzungen können deshalb in üblichen Autoklaven mit Rührwerk bzw. mit Kreislauf durchgeführt werden. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Polyurethanabbau und Polyolbildung durch NH_3 - und Alkylenoxideinwirkung ist es möglich, sämtliche Polyurethanabfälle zu verarbeiten und die entstehenden Polyole lassen sich wiederum zur Herstellung von Polyurethanen einsetzen. Durch die gut aufeinander abgestimmte Kombination kann das Verfahren bei Temperaturen $< 150^\circ\text{C}$ durchgeführt werden und damit werden die bei den sonst für dieses Verfahren üblichen höheren Temperaturen ablaufenden Nebenreaktionen wie Polyolsplaltungen unter Funktionalitätsverlusten, Reaktionen mit starker Farbvertiefung, Aldehydbildungen, Ausbildung von Doppelbindungen stark unterdrückt bzw. laufen gar nicht ab. Es ist mit dem vorliegenden Verfahren möglich, alle anfallenden Polyurethanabfälle aus unterschiedlichen Rohstoffen unter Vermeidung der sonst notwendigen ökologischen Belastung durch die Verbrennung in den Prozeß zurückzuführen, und es kommt damit zur Ausbildung eines geschlossenen Kreislaufes und zum Einsparen von zusätzlichen Rohstoffen. Das entstehende Polyolgemisch ist darüberhinaus in seinen Qualitäten durch die erfindungsgemäße Kombination zwischen Ammonolyse und Alkoxylierung in weiten Qualitätsbereichen variierbar.

Die Erfindung soll nachstehend an 6 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einen 1,5 l-Autoklaven mit Rührer, Temperatur- und Druckmessung, einer Dosiereinrichtung und einer regelbaren Heizung werden nacheinander 15 g weitgehend unbehandelte, nur grob zerkleinerte Polyurethanweichschaumabfälle und 50 g wäßrige NH_3 -Lösung eingefüllt, mit N_2 gespült und langsam auf eine Tempera-

tur von 120 °C aufgeheizt. Während des Aufheizens werden nacheinander 400 ml Propylenoxid eindosiert, wobei der Druck auf einen Wert von 0,5 MPa ansteigt. Danach werden 1 g KOH zugesetzt und weitere 400 ml Propylenoxid bei Temperaturen von 120 °C eindosiert und zur Nachreaktion eine gewisse Zeit weiter gerührt. Das entstandene Rohpolyol wird wie üblich durch Neutralisation mittels Phosphorsäure, durch Destillation zur Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile und durch Filtration der entstandenen Salze gereinigt und hat danach folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 450 mg KOH/g
Wassergehalt = 0,1%

Ausführungsbeispiel 2

In einen 1,5 l-Autoklaven werden nacheinander 30 g durch Mahlen zerkleinerte Polyurethanhartschaumabfälle und 200 g wäßrige NH_3 -Lösung eingefüllt, mit N_2 gespült und auf eine Temperatur von 85 °C aufgeheizt. Während des Aufheizens werden nacheinander 200 ml Ethylenoxid und unter Temperaturerhöhung auf 110 °C 600 ml Propylenoxid eindosiert, wobei der Druck auf Werte von 1,2 MPa ansteigt und im Verlauf der Umsetzung und der sich anschließenden Nachreaktion auf Werte von 0,3 MPa abfällt. Nach einer Vakuumdestillation zur Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile entsteht ein Polyol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 650 mg KOH/g
Wassergehalt = 0,1%

Ausführungsbeispiel 3

In einen 1,5 l-Autoklaven werden 15 g feingeschnittelte Polyurethanweichschaumabfälle, 40 g Glyzerol, 10 g wäßrige NH_3 -Lösung und 2 g feste KOH eingefüllt und nach N_2 -Spülung intensiv vermischt. Nach dem Aufheizen auf Temperaturen von 110 °C werden 1000 ml Propylenoxid kontinuierlich eindosiert und bei der eingestellten Temperatur und unter Druckerhöhung auf Wer-

te von 0,5 MPa zur Reaktion gebracht. Es wird danach eine Stabilisierungsphase angeschlossen, wobei der Druck wieder auf Werte von 0,1 MPa abfällt. Nach der Reinigung vom Katalysator entsteht ein Polyol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 440 mg KOH/g

Wassergehalt = 0,1 %

Ausführungsbeispiel 4

In einen 1,5 l-Autoklaven werden 50 g wäßrige NH_3 -Lösung eingefüllt, mit Inertgas gespült, auf eine Temperatur von 70 °C erhitzt und mit 150 ml Propylenoxid zur Umsetzung gebracht. Anschließend werden 30 g unbehandelter nur grob zerkleinerter Polyurethanhartschaumabfall zugesetzt und nach langsamer Erwärmung auf Temperaturen von 120 °C mit 300 ml Propylenoxid unter Druckanstieg auf 0,8 MPa umgesetzt. Nach einer kurzen Stabilisierungsphase werden 2 ml 48 %ige wäßrige KOH-Lösung zugesetzt und unter analogen Bedingungen weitere 600 ml Propylenoxid eindosiert, intensiv vermischt und zur Umsetzung gebracht. Innerhalb einer Nachreaktionszeit bei Temperaturen von 110 °C fällt der Druck auf einen Wert von 0,5 MPa ab. Nach der üblichen Reinigung entsteht ein Polyol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 280 mg KOH/g

Wassergehalt = 0,1 %

Ausführungsbeispiel 5

In einen 1,5 l-Autoklaven werden 30 g unbehandelte Polyurethanweichschaumabfälle und 50 g Toluol gefüllt, mit N_2 gespült und auf eine Temperatur von 100 °C erwärmt. Danach werden 200 ml Ethylenoxid eindosiert. Nach Temperaturerhöhung auf 120 °C werden 50 g wäßrige NH_3 -Lösung und anschließend 400 ml Propylenoxid eindosiert, intensiv vermischt und zur Umsetzung gebracht, wobei der Druck auf einen Wert von 1,8 MPa ansteigt. Nach der anschließenden Nachreaktion, bei der der Druck auf einen konstanten Wert abfällt, und einer Destillation zur Ent-

fernung leichtflüchtiger Bestandteile entsteht ein Polyol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 660 mg KOH/g

Wassergehalt = 0,1 %

Ausführungsbeispiel 6

In einen 1,5 l-Autoklaven werden 15 g zerkleinerte Polyurethan-hartschaumabfälle, 20 g wässrige NH_3 -Lösung und 2 g feste KOH gefüllt, mit N_2 gespült und auf eine Temperatur von 120°C erhitzt. Danach werden nacheinander 200 ml Propylenoxid und ein statistisches Gemisch aus 600 ml Propylenoxid und 150 ml Ethylenoxid eindosiert, wobei der Druck auf einen Wert von 0,6 MPa steigt. Bei einer Temperatur von 110°C wird unter ebenfalls intensivem Rühren eine Stabilisierung angeschlossen. Nach einer üblichen Reinigung entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:

Hydroxylzahl = 48 mg KOH/g

Wassergehalt = 0,1 %

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolen, dadurch gekennzeichnet, daß aus Polyurethanabfällen, Ammoniak und Alkylenoxid bei einer Temperatur von 60 °C bis 150 °C und Drücken von 0,1 MPa bis 2,0 MPa durch verschiedenartige Dosierung dieser Komponenten ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, das gegebenenfalls mit an sich bekannten OH- und/oder NH-funktionellen Koinitiatoren, Katalysatoren und/oder inerten Lösungsmitteln versetzt wird, wobei die Zugabemenge und der Zugabezeitpunkt des Katalysators von der Ammoniakmenge abhängig ist und mit dem Verhältnis von Alkylenoxidentmenge zu Polyurethanabfallmenge kombiniert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanabfälle aus der Weich- bzw. Hartschaumherstellung bzw. -verarbeitung unbehandelt oder nach vorheriger mechanischer Bearbeitung verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanabfälle und/oder das Ammoniak kurz vor den gemeinsamen Abbau- und Alkoxylierungsreaktionen mit einer Teilmenge an Alkylenoxiden umgesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide vorzugsweise Propylen- und Ethylenoxid eingesetzt werden.