(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
08. Oktober 2020 (08.10.2020)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/201253 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
*C08J 9/28* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/059049

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. März 2020 (31.03.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 204 570.7
01. April 2019 (01.04.2019) DE

(71) Anmelder: **RAMPF HOLDING GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Albstraße 37, 72661 Grafenberg (DE).

(72) Erfinder: **BEYERLEIN, Gerd-Sebastian**; Schützenstr. 4, 72555 Metzingen (DE). **KRAUß, Annabelle**; Haydnstr. 9, 72661 Grafenberg (DE). **KUGLER, Michael**; c/o RAMPF Eco Solutions GmbH & Co. KG, Elsässer Str. 7, 66954 Pirmasens (DE).

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN PARTMBB**; Postfach 860 820, 81635 München (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

**(54) Title:** POLYURETHANE AEROGELS

**(54) Bezeichnung:** POLYURETHAN-AEROGELE

**(57) Abstract:** The present invention relates to a process for preparing a polyurethane foam, in particular an aerogel, from at least one polyisocyanate and at least one optionally recycled polyol, and to the use of said foam.

**(57) Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums, insbesondere eines Aerogels, aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem ggf. recycelten Polyol und dessen Verwendung.

WO 2020/201253 A1

# Polyurethan-Aerogele

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums, insbesondere eines Aerogels, aus mindestens einem Polyisocyanat und mindestens einem ggf. recycelten Polyol und dessen Verwendung.

Polyurethanschäume sind allgegenwärtige Werkstoffe und werden unter anderem als Polstermaterial, Filtermaterial, Isolierung, Füllstoff und im Fahrzeugbau intensiv genutzt. Üblicherweise basieren Polyurethane auf petrochemischen Ausgangsprodukten.

Aerogele sind hochporöse Festkörper, bei denen bis zu 99,98 % des Volumens aus Poren bestehen. Es gibt verschiedene Arten von Aerogelen, wobei solche auf Silicatbasis am verbreitetsten sind. Andere Materialien, beispielsweise auf Kunststoff- oder Kohlenstoffbasis sind bekannt. Grundsätzlich können alle Metalloxide, Polymere und einige andere Stoffe als Ausgangsbasis für die Aerogelsynthese mittels eines Sol-Gel-Prozesses verwendet werden.

Diascorn *et al.* (*J Supercrit Fluids*, 2015, 106, 76) beschreiben die Herstellung von Polyurethan-Aerogelen aus Pentaerythritol mit einer Reinheit > 98 % und Diphenylmethandiisocyanat-Oligomer über ein Sol-Gel-Verfahren.

US 2014/0147607 offenbart die Herstellung poröser PU-Partikel auf Basis von Polyisocyanaten und bekannten Polyol-Feststoffen wie beispielsweise Resorcin.

Nachteil der oben beschriebenen Verfahren ist, dass sie auf petrochemischen Edukten basieren, die insbesondere in Zeiten zunehmender Resourcenknappheit, aber auch in Hinblick auf die Problematik steigender Umweltverschmutzung nicht mehr zeitgemäß erscheinen.

In der stattfindenden Nachhaltigkeitsdebatte gewinnen alternative Edukte, z.B. aus Recyclingverfahren, an Bedeutung. Recycling von Kunststoffen umfasst den mechanischen, thermischen oder chemischen Abbau von Kunststoffen. Oftmals können jedoch nur saubere, sortenreine Kunststoffe rezykliert werden. Zudem sind die Möglichkeiten der Wiederverwertung rezyklierter Verbindungen aufgrund ihres Eigenschaftsprofils limitiert. Beispielsweise können aus sortenreinen PU-Abfällen nur Polyole mit limitiertem Eigenschaftsprofil bezüglich OH-Zahl, Säure-Zahl, Reaktivität, Viskosität, Wassergehalt und Fremdstoffgehalt gewonnen werden, wodurch wiederum ihr Einsatzgebiet stark beschränkt ist. Beim Recycling nicht sortenreiner PU-Abfälle kommt erschwerend hinzu, dass die erhaltenen Polyole verunreinigt sein und in ihren Materialeigenschaften schwanken können. Oft können solche Rezyklate nicht oder nur zur Herstellung von Produkten minderer Qualität verwendet werden.

Trotz des hohen Bedarfs an Materialien aus alternativen Eduktquellen mangelt es zum aktuellen Zeitpunkt an einem abnahmefähigen Markt für recycelte Polyole. Es besteht daher eine dringende Notwendigkeit Verfahren zu entwickeln, die unter wirtschaftlichen Bedingungen recycelte Polyole aus mitunter verschmutzten und/oder unsortierten Kunststoff-Abfällen, wie beispielsweise entsorgten Matratzen oder Produktionsabfällen, der Wertschöpfungskette wieder zuführen können und die Herstellung von Polyurethanen aus recycelten Edukten ermöglichen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Rezyklat-Polyole zur Herstellung hochwertiger PU-Schäume und insbesondere PU-Aerogele eignen. Die im Stand der Technik als nachteilig erachteten Eigenschaften der Rezyklat-Polyole, wie hohe Viskosität und Heterogenität, fallen bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyurethan-Schäumen und insbesondere Aerogelen nicht ins Gewicht oder führen sogar zu besseren Eigenschaften.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums (PU-Schaums) umfassend die Schritte

(i) Mischen von mindestens einem Polyol und mindestens einem Lösungsmittel L1,

(ii) gegebenenfalls Abtrennen von Feststoffen aus der in Schritt (i) erhaltenen Mischung,

(iii) Zugeben von mindestens einem Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens einem Hilfsmittel zu der in Schritt (i) oder (ii) erhaltenen Mischung,

(iv) Bilden eines Gels aus der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung,

(v) gegebenenfalls zumindest teilweises Austauschen des mindestens einen Lösungsmittels L1 durch mindestens ein Lösungsmittel L2 und

(vi) zumindest teilweises Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels L1 und/oder L2.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung eines Polyurethanschaums, der bevorzugt eine Porosität von z.B. 55-99 %, stärker bevorzugt 75-90 % aufweist. Die Porosität bestimmt sich aus dem Quotient der einhüllenden Dichte (bezogen auf das Volumen des Festkörpers inklusive der vorhandenen Poren) zur skelettalen Dichte (bezogen auf das Volumen des Festkörpers exklusive der vorhandenen Poren). Geeignete Messverfahren sind im Stand der Technik bekannt und umfassen beispielsweise Flüssigkeits- oder Helium-Pyknometrie.

Die einhüllende Dichte des Polyurethanschaums kann 100-500 kg/m$^3$, bevorzugt 120-350 kg/m$^3$ und stärker bevorzugt 120-250 kg/m$^3$ betragen. Die spezifische innere Oberfläche kann 50-500 m$^2$/g und bevorzugt 100-300 m$^2$/g betragen, gemessen mittels DIN ISO 9277.

Der mittlere Porendurchmesser des erfindungsgemäßen PU-Schaums kann weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 200 nm, stärker bevorzugt weniger als 150 nm, noch stärker bevorzugt 50-200 nm, noch stärker bevorzugt 10-100 nm und noch stärker bevorzugt 10-50 nm betragen. Der mittlere Porendurchmesser kann beispielsweise mit den Nova Geräten von Quantachrome Instruments über Gasadsorption bestimmt werden.

Der kumulative Porenvolumenanteil liegt beispielsweise bei mindestens 0,25 $cm^3/g$ und bevorzugt bei 0,3-3,0 $cm^3/g$, gemessen mittels Stickstoff-Adsorption und anschließender Barret-Joyner-Halenda (BJH) Auswertung. Der kumulative Porenvolumenanteil kann beispielsweise mit den Nova Geräten von Quantachrome Instruments über Gasadsorption bestimmt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit des erfindungsgemäßen PU-Schaums kann weniger als 75 mW/mK, bevorzugt 12-55 mW/mK und stärker bevorzugt 16-35 mW/mK betragen, gemessen bei Raumtemperatur über das Transient Hot Bridge Verfahren. Die Wärmeleitfähigkeit nach der Methode der Transient Hot Bridge kann beispielsweise mit dem Modell THB1 oder THB100 von Linseis Messgeräte erfolgen.

Insbesondere ist der erfindungsgemäße PU-Schaum ein Aerogel. Die Aerogele sind bevorzugt offenporig.

Der PU-Schaum kann ferner zusätzlich zu Urethangruppen Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat-, Harnstoff-, Uretdion-, Iminooxadiazindion-, Uretonimin-Gruppen oder Mischungen davon, insbesondere Isocyanuratgruppen enthalten.

Schritt (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst Mischen von mindestens einem Polyol und mindestens einem Lösungsmittel L1.

Der Begriff „Polyol“ bezieht sich auf Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxygruppen. Geeignete Polyole sind beispielsweise ausgewählt aus Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Alkylenglykolen, Alkylenpolyolen und Mischungen davon. Bevorzugte Polyole haben ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 50-400.000 g/mol, stärker bevorzugt 100-20.000 g/mol. In einer Ausführungsform wird ein Polyol in Schritt (i) eingesetzt. Das Polyol kann mit einer Reinheit von ≥ 90 %, bevorzugt ≥ 95 %, stärker bevorzugt ≥ 98 % vorliegen. In einer anderen Ausführungsform wird eine Polyol-Mischung von zwei oder mehr Polyolen in Schritt (i) eingesetzt.

Das Polyol kann eine Hydroxylzahl (OH-Zahl) von 50-600 mg KOH/g, bevorzugt 100-300 mg KOH/g gemessen gemäß ASTM E 1899-80 aufweisen. Die Gesamt-OH-Zahl der in Komponente (i) eingesetzten Polyole ist bevorzugt 50-600 mg KOH/g, stärker bevorzugt 100-300 mg KOH/g gemäß ASTM E 1899-80.

Die Säurezahl des Polyols beträgt beispielsweise ≤ 0,50 mg KOH/g und bevorzugt ≤ 0,25 mg KOH/g gemessen gemäß Herstelleranweisung Metrohm Application Bulletin Nr. 200/2 d. Die Gesamt-Säurezahl der in Komponente (i) eingesetzten Polyole ist bevorzugt ≤ 0,50 mg KOH/g und stärker bevorzugt ≤ 0,25 mg KOH/g gemessen gemäß Herstelleranweisung Metrohm Application Bulletin Nr. 200/2 d.

Der Wassergehalt des Polyols beträgt bevorzugt ≤ 0,50 %, stärker bevorzugt ≤ 0,20 %, und insbesondere bevorzugt ≤ 0,10 % gemessen gemäß DIN 51777. Der Gesamt-Wassergehalt der in Komponente (i) eingesetzten Polyole beträgt bevorzugt ≤ 0,50 %, stärker bevorzugt ≤ 0,20 %, und insbesondere bevorzugt ≤ 0,10 % gemessen gemäß DIN 51777.

Die Viskosität des Polyols kann größer 60.000 mPas, bevorzugt größer 100.000 mPas und insbesondere größer 200.000 mPas gemessen gemäß DIN 53019 bei 25 °C sein. Die Gesamt-Viskosität der in Komponente (i) eingesetzten Polyole kann größer 60.000 mPas, bevorzugt größer 100.000 mPas und insbesondere größer 200.000 mPas gemessen gemäß DIN 53019 bei 25 °C sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass im vorliegenden Verfahren Polyole oder Polyolmischungen verwendet werden können, die durch ein Recyclingverfahren aus Kunststoffen und/oder Kunststoffabfällen, die auf Monomeren umfassend mindestens ein Polyol basieren, gewonnen werden.

Geeignete Kunststoffe oder Kunststoffabfälle, die auf Monomeren umfassend mindestens ein Polyol basieren, umfassen beispielsweise Polyurethane, Polyisocyanurate, Polycarbonate, Polylactide, Polyhydroxyburate oder Polyester, insbesondere Polyurethane. Geeignete Kunststoffe oder Kunststoffabfälle, die auf Monomeren umfassend mindestens ein Polyol basieren, umfassen beispielsweise Polyurethane oder Polyester, insbesondere Polyurethane. Die Kunststoffe oder

Kunststoffabfälle können entweder sortenrein oder als Mischung vorliegen. Die Kunststoffe oder Kunststoffabfälle können beispielsweise in Form von entsorgten Matratzen oder Produktionsabfällen, wie Späne oder Verschnitte, vorliegen. Beispielsweise sind die in Schritt (i) eingesetzten Polyole erhältlich durch Alkoholyse, wie Methanolyse oder Glykolyse, oder Aminolyse von Kunststoffen oder Kunststoffabfällen. Methanolyse ist der chemische Abbau von Kunststoffen oder Kunststoffabfällen zu deren Monomeren oder Oligomeren in Methanol, der bevorzugt bei erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck stattfindet. Glykolyse ist der chemische Abbau von Kunststoffen oder Kunststoffabfällen zu deren Monomeren oder Oligomeren in Anwesenheit eines Glykols, beispielsweise Diethylenglykol, bevorzugt bei erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck. Gegebenenfalls wird bei der Alkoholyse ein geeigneter Katalysator, z.B. ein Metallkatalysator, z.B. Kaliumacetat, oder ein Amin, z.B. Diethanolamin, eingesetzt. Aminolyse ist der chemische Abbau von Kunststoffen oder Kunststoffabfällen zu deren Monomeren oder Oligomeren in Anwesenheit eines Amins, beispielsweise eines Diamins oder Hydroxylamins wie Ethanolamin, bevorzugt bei erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck. Gegebenenfalls wird bei der Aminolyse ein geeigneter Katalysator wie beispielsweise ein Metallkatalysator eingesetzt.

Allgemein kann ein geeignetes Recyclingverfahren die Schritte

(I) Bereitstellen von mindestens einem Kunststoff oder Kunststoffabfall in Alkohol, bevorzugt Methanol, Ethanol und/oder Glykol, und/oderAmin, insbesondere Diamin, und/oder Hydroxylamin, wie Ethanolamin;

(II) ggf. Zugeben mindestens eines Katalysators;

(III) Behandeln der in Schritt (I) bzw. (II) erhaltenen Mischung bei erhöhter Temperatur (25-250 °C) und/oder erhöhtem Druck (1-50 bar); und

(IV) ggf. Auftrennen der in Schritt (III) erhaltenen Mischung

umfassen.

Die aus dem Recyclingverfahren gewonnenen Rezyklat-Polyole haben üblicherweise eine hohe Viskosität von mehr als 60.000 mPas, insbesondere mehr

als 100.000 mPas, gemessen gemäß DIN 53019 bei 25 °C. Darüber hinaus können die gewonnenen Rezyklat-Polyole bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, zum Beispiel 5-10 Gew.-%, unlösliche Komponenten, wie zum Beispiel Füllstoffe, Farbstoffe, Baumwollflocken, und/oder anorganische Fasern wie Glas- oder Carbonfasern enthalten. Bevorzugt stammen bis zu 95 Gew.-%, bevorzugt 80-90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des erhaltenen Rezyklat-Polyols aus Reststoff. Reststoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die im Recyclingverfahren eingesetzten Abfälle, insbesondere Kunststoffabfälle. Derartige Rezyklat-Polyole sind in herkömmlichen Verfahren üblicherweise nicht oder nur schwer zu verarbeiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform stammt das in Schritt (i) eingesetzte mindestens eine Polyol aus einem Recyclingverfahren bevorzugt aus dem oben beschriebenen Recyclingverfahren. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das in Schritt (i) verwendete Polyol ein Rezyklat-Polyol.

Das mindestens eine Lösungsmittel L1 ist bevorzugt so gewählt, dass sich das mindestens eine Polyol in L1, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 25-80 °C, vollständig löst. Das Lösungsmittel L1 ist bevorzugt ausgewählt aus Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Ethanol und Mischungen davon. Das Lösungsmittel L1 ist stärker bevorzugt ausgewählt aus Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Acetonitril und Mischungen davon.

Die in Schritt (i) erhaltene Mischung kann beispielsweise als Lösung oder Suspension vorliegen.

Aus der in Schritt (i) erhaltenen Mischung können in Schritt (ii) gegebenenfalls Feststoffe abgetrennt werden, z.B. durch Filtration, Dekantation oder Zentrifugation. Schritt (ii) wird insbesondere bei der Anwesenheit von unlöslichen Komponenten wie oben definiert in der in Schritt (i) erhaltenen Mischung durchgeführt. Ggf. kann der abzutrennende Feststoff auch ungelöstes Polyol umfassen.

Im Schritt (iii) wird der in Schritt (i) oder (ii) erhaltenen Mischung mindestens ein Polyisocyanat zugegeben. In einer Ausführungsform kann das mindestens eine Polyisocyanat in mindestens einem Lösungsmittel L3 gelöst sein und gegebenenfalls mindestens ein Hilfsmittel enthalten. Bevorzugt ist das Lösungsmittel L3 identisch mit dem Lösungsmittel L1. Ein geeignetes Lösungsmittel L3 kann beispielsweise Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Ethanol oder eine Mischung davon sein. Ein geeignetes Lösungsmittel L3 ist bevorzugt Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, oder eine Mischung davon.

Das mindestens eine Hilfsmittel kann ausgewählt sein aus Katalysatoren, Stabilisatoren, Zellreglern, Flammschutzmitteln, Füllstoffen und Mischungen davon.

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise organische Amine, Übergangsmetallkatalysatoren, Alkalimetallkatalysatoren oder Mischungen davon, insbesondere organische Amine wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan z.B. gelöst in Dipropylenglykol, Hydroxypropyl-2-trimethylammoniumformat z.B. gelöst in Dipropylenglykol, Dibutylbis(dodecylthio)stannan, oder Kalium-2-ethylhexanoat z.B. gelöst in Diethylenglykol. Der Katalysatorgehalt ist bevorzugt ≤ 15 Gew.-%, stärker bevorzugt ≤ 5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt ≤ 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht an Polyol und Polyisocyanat.

Geeignete Zellregler sind beispielsweise Tenside auf Silikonbasis wie z.B. Polymethylsiloxan-Polyalkylenoxid-Blockpolymere.

Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Glashohlkugeln, anorganische Fasern wie Glas- oder Carbonfasern, oder Mischungen davon.

Das mindestens eine Polyisocyanat kann einen Gesamtisocyanatgehalt von 25-40 %, bevorzugt 27-35 %, stärker bevorzugt 30,5-32,5 % aufweisen und ggf. aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten ausgewählt sein.

Das Polyisocyanat ist bevorzugt ausgewählt aus Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylen-bis(4-cyclohexylisocanat), 2,4-Cyclohexyl-isocyanat, 2,6-Cyclohexyldiisocanat, Toluoldiisocyanat (TDI), (polymerem) Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Naphthylen-1,5-Diisocyanat (NDI), 4,4',4''-Triisocyanattriphenylmethan und Mischungen davon.

Das molare Verhältnis von Isocyanat-Gruppen zu isocyanatreaktiven Gruppen, wie z.B. Hydroxy- oder Amino-Gruppe, in Schritt (iii) beträgt bevorzugt 10:1 – 1:1 und insbesondere 5:1 – 1:1.

Schritt (iii) erfolgt bevorzugt unter Rühren.

Schritt (iv) umfasst Bilden eines Gels aus der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung. Schritt (iv) kann bei Raumtemperatur, d.h. bei 20 °C, oder bei erhöhten Temperaturen, d.h. > 20 °C, erfolgen. Bevorzugt beträgt die Temperatur in Schritt (iv) 20-70 °C, stärker bevorzugt 20-60 °C, insbesondere 20-50 °C. In einer Ausführungsform erfolgt Schritt (iv) bei atmosphärischem Druck, d.h. bei etwa 1 bar. In einer anderen Ausführungsform erfolgt Schritt (iv) bei erhöhtem Druck, d.h. > 1 bar, wie etwa > 1 - 60 bar.

In einer Ausführungsform erfolgt Schritt (iv) bevorzugt in einer Lösungsmittel-Gas-Atmosphäre.

In einer Ausführungsform erfolgt Schritt (iv) bevorzugt in einem geschlossenen System. Dadurch wird ein unkontrolliertes Verdampfen des Lösungsmittels verhindert.

In einer Ausführungsform erfolgt das Bilden eines Gels in einer Form, insbesondere in einer geschlossenen Form, wobei die in Schritt (iii) erhaltene Mischung z.B. durch Gießen in die Form überführt werden kann. Die Gelbildung erfolgt bevorzugt unter Ruhen der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung, d.h. keine Scherung wirkt auf die Mischung ein.

In einer anderen Ausführungsform erfolgt das Bilden eines Gels unter Einwirkung von Scherenergie auf die in Schritt (iii) erhaltene Mischung. Scherenergie kann beispielsweise durch Rühren z.B. durch einen Dissolver, Zerstäuben z.B. bei einer Sprühtrocknung, Granulieren z.B. in einem Wirbelschichtreaktor, oder Extrudieren z.B. unter Verwendung einer Nassspinntechnik erfolgen.

Bevorzugt bildet sich ein Gel nach etwa 3 min – 24 h, stärker bevorzugt nach etwa 3-60 min, noch stärker bevorzugt nach 5-15 min.

Schritt (iv) kann in Anwesenheit eines in der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung unlöslichen Feststoffes erfolgen, insbesondere wenn Kompositmaterialien hergestellt werden sollen. Der Feststoff kann z.B. als Faser, Vlies, Fasermatte oder sonstige dreidimensionale Struktur, z.B. Wabenstruktur, vorliegen.

In Schritt (v) erfolgt ein zumindest teilweises Austauschen des mindestens einen Lösungsmittels L1 durch mindestens ein Lösungsmittel L2. Das zumindest teilweise Austauschen kann durch Spülen des in Schritt (iv) erhaltenen Gels mit mindestens einem Lösungsmittel L2 erfolgen. Das Lösungsmittel L2 kann beispielsweise flüssiges oder überkritisches $CO_2$ umfassen. In einer Ausführungsform ist L2 ein Lösungsmittelgemisch umfassend flüssiges oder überkritisches $CO_2$ und ein weiteres Lösungsmittel wie z.B. Aceton, Isopropanol, Ethanol oder eine Mischung davon. In einer bevorzugten Ausführungsform ist L2 flüssiges oder überkritisches $CO_2$, insbesondere überkritisches $CO_2$.

Ein zumindest teilweiser Austausch des Lösungsmittels im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet einen Austausch von mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 90 % des Lösungsmittels L1 durch das mindestens eine Lösungsmittel L2. Umfasst das in Schritt (iv) erhaltene Gel neben dem mindestens einen Lösungsmittel L1 noch mindestens ein Lösungsmittel L3, so sind die vorherigen Aussagen zu Schritt (v) analog auf das Gemisch aus L1 und L3 anzuwenden.

Schritt (v) kann unter erhöhtem Druck, d.h. > 1 bar, erfolgen. Bevorzugt entspricht der Druck in Schritt (v) mindestens dem kritischen Druck des Lösungsmittels bzw.

Lösungsmittelgemischs L1, L2 und/oder L3. Bevorzugt liegt der Druck in Schritt (v) in einem Bereich von 70-140 bar.

Im Schritt (vi) wird das mindestens eine Lösungsmittel L1 und/oder L2 zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, entfernt. Umfasst das in Schritt (iv) erhaltene Gel neben dem mindestens einen Lösungsmittel L1 mindestens ein Lösungsmittel L3, so umfasst Schritt (vi) zumindest teilweises Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels L1, L2 und/oder L3. Zumindest teilweises Entfernen bedeutet ein Entfernen von mindestens 80 %, bevorzugt mindestens 90 %, stärker bevorzugt mindestens 95 % des mindestens einen Lösungsmittels L1, L2 und/oder L3. Gegebenenfalls kann das entfernte Lösungsmittel L1, L2 und/oder L3 aufgefangen und dem erfindungsgemäßen Verfahren als recyceltes Lösungsmittel in einem der Schritte (i), (iii) bzw. (v) zugeführt werden. Optional kann auch der ggf. vorhandene Hilfsstoff in Schritt (vi) entfernt und dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder zugeführt werden.

Schritt (vi) kann insbesondere durch Entspannen oder Verdampfen des Lösungsmittels L1, L2 und/oder L3 bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 25-60°C, erfolgen. Verdampfen des Lösungsmittels L1, L2 und/oder L3 kann bei konstanter Temperatur oder unter Anlegen eines Temperaturgradienten, beispielsweise in einem zweistufigen Verfahren, erfolgen. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass sowohl durch Entspannen als auch durch Verdampfen des mindestens einen Lösungsmittels L1, L2 und/oder L3 ein erfindungsgemäßer Polyurethanschaum erhalten werden kann, ohne dass es zu einem Kollaps des porösen PU-Netzwerkes kommt.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen Polyurethanschaum erhältlich durch ein wie oben beschriebenes Verfahren. Der Polyurethanschaum kann beispielsweise als Platte, Pulver, Faser, Papier, Band, Film oder Vlies vorliegen. Die Porosität des erfindungsgemäßen Polyurethanschaums kann z.B. 55-99 %, bevorzugt 75-90 % betragen; die einhüllende Dichte kann 100-500 kg/m$^3$, bevorzugt 120-350 kg/m$^3$ und stärker bevorzugt 120-250 kg/m$^3$ betragen. Die spezifische innere Oberfläche kann 50-

500 $m^2/g$ und bevorzugt 100-300 $m^2/g$ betragen, gemessen mittels Stickstoff-Adsorption und anschließender BET-Auswertung gemäß DIN ISO 9277.

Der mittlere Porendurchmesser des erfindungsgemäßen PU-Schaums kann weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 150 nm, bevorzugt 10-100 nm und stärker bevorzugt 10-50 nm betragen. Der mittlere Porendurchmesser kann beispielsweise mit den Nova Geräten von Quantachrome Instruments über Gasadsorption bestimmt werden.

Der kumulative Porenvolumenanteil liegt beispielsweise bei mindestens 0,25 $cm^3/g$ und bevorzugt bei 0,3-3,0 $cm^3/g$, gemessen mittels Stickstoff-Adsorption und anschließender Barret-Joyner-Halenda (BJH) Auswertung. Der kumulative Porenvolumenanteil kann beispielsweise mit den Nova Geräten von Quantachrome Instruments über Gasadsorption bestimmt werden. Die Wärmeleitfähigkeit des erfindungsgemäßen PU-Schaums kann weniger als 75 mW/mK, bevorzugt 12-55 mW/mK und stärker bevorzugt 16-35 mW/mK betragen, gemessen bei Raumtemperatur über das Transient Hot Bridge Verfahren. Die Wärmeleitfähigkeit nach der Methode der Transient Hot Bridge kann beispielsweise mit dem Modell THB1 von Linseis Messgeräte erfolgen. Insbesondere ist der erfindungsgemäße PU-Schaum ein Aerogel. Der PU-Schaum kann ferner zusätzlich zu Urethangruppen Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat-, Harnstoff-, Uretdion-, Iminooxadiazindion-, Uretonimin-Gruppen oder Mischungen davon enthalten.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Polyols, insbesondere eines Rezyklat-Polyols, mit einer Viskosität von > 60.000 mPas, bevorzugt > 100.000 mPas, stärker bevorzugt > 200.000 mPas, gemäß DIN 53019 bei 25 °C, und ggf. einem Wassergehalt ≤ 0,50 %, bevorzugt ≤ 0,20 % gemäß DIN 51777 und/oder einer Säurezahl ≤ 0,50 mg KOH/g, bevorzugt ≤ 0,25 mg KOH/g gemäß Herstelleranweisung Metrohm Application Bulletin Nr. 200/2 d zur Herstellung eines Polyurethanschaums, insbesondere eines Polyurethan-Aerogels.

Die Rezyklat-Polyole sind bereits oben beschrieben worden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethanschaums als Wärmedämmstoff, Leichtfüllstoff, oder in einem Verbundwerkstoff, insbesondere als Matrix in einem Verbundwerkstoff.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethanschaums als Adsorbens. Aufgrund seiner großen inneren Oberfläche kann der erfindungsgemäße PU-Schaum Stoffe aus gasförmigen oder flüssigen Mischungen an seiner Grenzfläche selektiv anreichern und somit beispielsweise zur Reinigung eingesetzt werden. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Polyurethanschaums als Absorbens, beispielsweise zu Absorption von Gasen.

Weiterhin soll die vorliegende Erfindung durch die nachfolgenden Beispiele erläutert werde.

**Beispiel 1: Herstellung eines Rezyklat-Polyols**

Zur Herstellung eines Rezyklat-Polyols wurden nicht sortenreine Polyurethan-Späne aus der Produktion von Polyurethanplatten mittels Glykolyse abgebaut. Dafür wurden in einem Reaktionsgefäß etwa 10 Gew.-% Glykol und 0,2 Gew.-% Metallkatalysator, bezogen auf die eingesetzte Menge an Polyurethanabfällen, vorgelegt und auf ca. 210 °C erhitzt. Anschließend wurden die Polyurethanabfälle sukzessiv und unter ständigem Rühren zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion bei gleichbleibender Temperatur für zwei Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, um grobe unlösliche Anteile abzutrennen.

Das erhaltene Rezyklat wies einen Reststoffgehalt von 80-90 Gew.-%, eine Säurezahl < 0,50 mg KOH/g, einen Wassergehalt < 0,50 % sowie eine Viskosität > 200.000 mPas bei 25°C auf.

**Beispiel 2: Herstellung eines Polyurethanschaums**

4,17 g des in Beispiel 1 erhaltenen Rezyklat-Polyols wurden in 0,73 mol Aceton gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren mit 3,17 x $10^{-4}$ mol Katalysator (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, gelöst in Dipropylenglykol) versetzt. Anschließend wurde unter Rühren 4,8 Vol-% (relativ zum Aceton) MDI hinzugegeben. Die Gelbildung erfolgte unter Ruhen im geschlossenen Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur für mindestens 60 min. Anschließend wurde das erhaltene Gel überkritisch bei 50 °C und 120 bar getrocknet.

Der erhaltene PU-Schaum wies eine Porosität von 85 % auf.

**Beispiel 3: Herstellung eines Polyurethanschaums**

1,92 g des in Beispiel 1 erhaltenen Rezyklat-Polyols wurden in 0,77 mol Aceton gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren mit 0,001 mol Katalysator (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, gelöst in Dipropylenglykol) versetzt. Anschließend wurde unter Rühren 4 Vol-% (relativ zum Aceton) MDI hinzugegeben. Die Gelbildung erfolgte unter Ruhen im geschlossenen Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur für 40 min. Anschließend wurde das erhaltene Gel atmosphärisch zu Bedingungen von 20 °C und 1 bar getrocknet.

Der erhaltene PU-Schaum wies eine Porosität von 90 %, eine spezifische innere Oberfläche von etwa 160 $m^2/g$ und einen mittleren Porendurchmesser von 20 nm auf.

Die folgenden Punkte sind Gegenstand der Erfindung:

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums umfassend die Schritte

   (i) Mischen von mindestens einem Polyol und mindestens einem Lösungsmittel L1,

   (ii) gegebenenfalls Abtrennen von Feststoffen aus der in Schritt (i) erhaltenen Mischung,

(iii) Zugeben von mindestens einem Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens einem Hilfsmittel zu der in Schritt (i) oder (ii) erhaltenen Mischung,

(iv) Bilden eines Gels aus der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung,

(v) gegebenenfalls zumindest teilweises Austauschen des mindestens einen Lösungsmittels L1 durch mindestens ein Lösungsmittel L2 und

(vi) zumindest teilweises Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels L1 und/oder L2.

2. Verfahren nach Punkt 1, wobei der Schaum eine Porosität von 55-99 %, bevorzugt 75-90 % aufweist.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, wobei der Schaum eine Dichte von 100-500 kg/m$^3$, bevorzugt von 120-350 kg/m$^3$, stärker bevorzugt von 120-250 kg/m$^3$ aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei die spezifische innere Oberfläche des Schaums 50-500 m$^2$/g, bevorzugt 100-300 m$^2$/g beträgt und/oder der mittlere Porendurchmesser weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 150 nm, stärker bevorzugt 10-100 nm beträgt und/oder der kumulative Porenvolumenanteil mindestens 0,25 cm$^3$/g, bevorzugt 0,3-3,0 cm$^3$/g beträgt und/oder die Wärmeleitfähigkeit weniger als 75 mW/mK, bevorzugt 12-55 mW/mK und stärker bevorzugt 16-35 mW/mK beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei der Schaum ein Aerogel ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Polyurethan zusätzlich zu Urethangruppen Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat-, Harnstoff-, Uretdion-, Iminooxadiazindion-, Uretonimin-Gruppen oder Mischungen davon enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Polyol insgesamt eine Hydroxylzahl von 50-600 mg KOH/g, bevorzugt 100-300 mg KOH/g gemessen gemäß ASTM E 1899-80 hat.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Polyol insgesamt eine Viskosität größer 60.000 mPas, bevorzugt größer 100.000 mPas, stärker bevorzugt größer 200.000 mPas gemessen gemäß DIN 53019 bei 25 °C aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Polyol erhältlich ist durch Alkoholyse, insbesondere Methanolyse oder Glykolyse, oder Aminolyse von Kunststoffen, die auf Monomeren umfassend mindestens ein Polyol basieren, insbesondere Polyurethan-, Polyisocyanurat-, Polycarbonat-, Polylactid-, Polyhydroxyburat- oder Polyester- Abfällen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Lösungsmittel L1 ausgewählt ist aus Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Ethanol und Mischungen davon.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei die in Schritt (i) erhaltene Mischung im Schritt (ii) einer Filtration, Dekantation oder Zentrifugation unterworfen wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei die in Schritt (i) oder (ii) erhaltene Mischung im Schritt (iii) einer Lösung aus mindestens einem Polyisocyanat, mindestens einem Lösungsmittel L3 und ggf. mindestens einem Hilfsmittel zugegeben wird.

13. Verfahren nach Punkt 11, wobei das Lösungsmittel L3 identisch ist mit dem Lösungsmittel L1.

14. Verfahren nach einem der Punkte 12-13, wobei das mindestens eine Hilfsmittel ausgewählt ist aus Katalysatoren, Stabilisatoren, Zellreglern wie Tensiden, Flammschutzmitteln, Füllstoffen, oder Mischungen davon.

15. Verfahren nach Punkt 14, wobei das mindestens eine Hilfsmittel mindestens einen Katalysator umfasst ausgewählt aus organischen Aminen, Übergangsmetallkatalysatoren, Alkalimetallkatalysatoren oder Mischungen davon.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Polyisocyanat einen Gesamtisocyanatgehalt von 25-40%, bevorzugt 27-35%, stärker bevorzugt 30,5-32,5% aufweist.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Polyisocyanat ausgewählt ist aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten, insbesondere aus Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylen-bis(4-cyclohexylisocanat), 2,4-Cyclohexylisocyanat, 2,6-Cyclohexyldiisocanat, Toluoldiisocyanat (TDI), (polymeres) Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Naphthylen-1,5-Diisocyanat (NDI), 4,4‘,4‘‘-Triisocyanattriphenylmethan und Mischungen davon.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei Schritt (iv) bei Temperaturen, von 20-70 °C, bevorzugt 20-50 °C erfolgt.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei Schritt (iv) in einer Lösungsmittel-Gas-Atmosphäre, bevorzugt in einem geschlossenen System erfolgt.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei Schritt (iv) in einer Form, insbesondere in einer geschlossenen Form, erfolgt.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei im Schritt (v) das in Schritt (iv) erhaltene Gel mit mindestens einem Lösungsmittel L2 gespült wird.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Lösungsmittel L2 flüssiges oder überkritisches $CO_2$ umfasst.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei Schritt (vi) durch Entspannen oder Verdampfen des Lösungsmittels L1, L2 und/oder L3 bei erhöhter Temperatur, bevorzugt 25-70 °C erfolgt.

24. Polyurethanschaum erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Punkte 1-23.

25. Verwendung eines Polyols, insbesondere eines Rezyklat-Polyols, mit einer Viskosität von > 60.000 mPas, bevorzugt > 100.000 mPas, stärker bevorzugt > 200.000 mPas gemessen gemäß DIN 53019 bei 25 °C und ggf. einem Wassergehalt ≤ 0,50 % gemessen gemäß DIN 51777 und/oder einer Säurezahl ≤ 0,50 mg KOH/g gemessen gemäß Herstelleranweisung Metrohm Application Bulletin Nr. 200/2 d zur Herstellung eines Polyurethanschaums, insbesondere eines Polyurethan-Aerogels.

26. Verwendung des Polyurethanschaums nach Punkt 24 als Absorbens, Adsorbens, Wärmedämmstoff, Leichtfüllstoff oder in einem Verbundwerkstoff.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums umfassend die Schritte

   (i) Mischen von mindestens einem Polyol und mindestens einem Lösungsmittel L1,

   (ii) gegebenenfalls Abtrennen von Feststoffen aus der in Schritt (i) erhaltenen Mischung,

   (iii) Zugeben von mindestens einem Polyisocyanat und gegebenenfalls mindestens einem Hilfsmittel zu der in Schritt (i) oder (ii) erhaltenen Mischung,

   (iv) Bilden eines Gels aus der in Schritt (iii) erhaltenen Mischung,

   (v) gegebenenfalls zumindest teilweises Austauschen des mindestens einen Lösungsmittels L1 durch mindestens ein Lösungsmittel L2 und

   (vi) zumindest teilweises Entfernen des mindestens einen Lösungsmittels L1 und/oder L2.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schaum eine Porosität von 55-99 %, bevorzugt 75-90 % aufweist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyurethan zusätzlich zu Urethangruppen Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat-, Harnstoff-, Uretdion-, Iminooxadiazindion-, Uretonimin-Gruppen oder Mischungen davon enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol insgesamt eine Hydroxylzahl von 50-600 mg KOH/g, bevorzugt 100-300 mg KOH/g gemessen gemäß ASTM E 1899-80 hat und ggf. insgesamt eine Viskosität größer 60.000 mPas, bevorzugt größer 200.000 mPas gemessen gemäß DIN 53019 bei 25 °C aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol erhältlich ist durch Aminolyse oder Alkoholyse, insbesondere Methanolyse oder Glykolyse, von Kunststoffen, die auf Monomeren umfassend mindestens

ein Polyol basieren, insbesondere Polyurethan-, Polyisocyanurat-, Polycarbonat-, Polylactid-, Polyhydroxyburat- oder Polyester-Abfällen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel L1 ausgewählt ist aus Aceton, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Ethanol und Mischungen davon.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in Schritt (i) oder (ii) erhaltene Mischung im Schritt (iii) einer Lösung aus mindestens einem Polyisocyanat, mindestens einem Lösungsmittel L3 und ggf. mindestens einem Hilfsmittel, insbesondere einem Katalysator, zugegeben wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyisocyanat einen Gesamtisocyanatgehalt von 25-40%, bevorzugt 30,5-32,5% aufweist und gegebenenfalls ausgewählt ist aus aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten, insbesondere aus Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylen-bis(4-cyclohexylisocanat), 2,4-Cyclohexylisocyanat, 2,6-Cyclohexyldiisocanat, Toluoldiisocyanat (TDI), (polymeres) Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Naphthylen-1,5-Diisocyanat (NDI), 4,4‘,4‘‘-Triisocyanattriphenylmethan und Mischungen davon.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Schritt (v) das in Schritt (iv) erhaltene Gel mit mindestens einem Lösungsmittel L2, insbesondere flüssigem oder überkritischem $CO_2$, gespült wird.

10. Polyurethanschaum erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9.

11. Verwendung eines Polyols, insbesondere eines Rezyklat-Polyols, mit einer Viskosität von > 60.000 mPas, bevorzugt > 200.000 mPas, gemäß DIN 53019 bei 25 °C und ggf. einem Wassergehalt ≤ 0,50 % gemessen gemäß DIN 51777 und/oder einer Säurezahl ≤ 0,50 mg KOH/g gemessen gemäß Herstelleranweisung Metrohm Application Bulletin Nr. 200/2 d zur Herstellung eines Polyurethanschaums, insbesondere eines Polyurethan-Aerogels.

12. Verwendung des Polyurethanschaums nach Anspruch 10 als Absorbens, Adsorbens, Wärmedämmstoff, Leichtfüllstoff oder in einem Verbundwerkstoff.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/EP2020/059049**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08J 9/28***(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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | US 2014147607 A1 (LEVENTIS NICHOLAS [US] ET AL) 29 May 2014 (2014-05-29)<br>cited in the application | 1-12 |
| Y | the whole document | 1-12 |
| X | C. MOLERO ET AL. "Influence of the use of recycled polyols obtained by glycolysis on the preparation and physical properties of flexible polyurethane"<br>*JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE,* US,<br>Vol. 109, No. 1, 05 July 2008 (2008-07-05), pages 617-626<br>DOI: 10.1002/app.28136<br>ISSN: 0021-8995, XP055299085 | 11 |
| Y | the whole document | 1-12 |
| X | KRAITAPE NONTAWAT ET AL. "Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams"<br>*ENERGY PROCEDIA, ELSEVIER, NL,* Vol. 89, 17 June 2016 (2016-06-17), pages 186-197<br>DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2016.05.025<br>ISSN: 1876-6102, XP029617394 | 11 |
| Y | the whole document | 1-12 |
| X | US 6069182 A (NABER BERNHARD [DE] ET AL) 30 May 2000 (2000-05-30) | 11 |
| Y | * the whole document, in particular column 3, lines 42-44 * | 1-12 |

☑ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **04 May 2020** | **14 May 2020** |

| Name and mailing address of the ISA/EP | Authorized officer |
|---|---|
| **European Patent Office**<br>**p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk**<br>**Netherlands** | **Rinkel, Bert** |
| Telephone No. **(+31-70)340-2040**<br>Facsimile No. **(+31-70)340-3016** | Telephone No. |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/EP2020/059049**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | WO 2017125415 A1 (BASF SE [DE]) 27 July 2017 (2017-07-27)<br>page 1 - page 2 | 1-12 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/EP2020/059049**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| US 2014147607 A1 | 29 May 2014 | US 2014147607 A1 | 29 May 2014 |
| | | US 2015267026 A1 | 24 September 2015 |
| | | US 2018251623 A1 | 06 September 2018 |
| | | US 2019359787 A1 | 28 November 2019 |
| US 6069182 A | 30 May 2000 | AT 221555 T | 15 August 2002 |
| | | CA 2171075 A1 | 24 September 1996 |
| | | DE 19510638 A1 | 26 September 1996 |
| | | EP 0733669 A2 | 25 September 1996 |
| | | JP H08319369 A | 03 December 1996 |
| | | KR 960034282 A | 22 October 1996 |
| | | US 6069182 A | 30 May 2000 |
| WO 2017125415 A1 | 27 July 2017 | CN 108473659 A | 31 August 2018 |
| | | EP 3405508 A1 | 28 November 2018 |
| | | JP 2019504923 A | 21 February 2019 |
| | | KR 20180103131 A | 18 September 2018 |
| | | US 2019023864 A1 | 24 January 2019 |
| | | WO 2017125415 A1 | 27 July 2017 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/059049

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J9/28
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | US 2014/147607 A1 (LEVENTIS NICHOLAS [US] ET AL) 29. Mai 2014 (2014-05-29) in der Anmeldung erwähnt | 1-12 |
| Y | das ganze Dokument | 1-12 |
| | --- | |
| X | C. MOLERO ET AL: "Influence of the use of recycled polyols obtained by glycolysis on the preparation and physical properties of flexible polyurethane", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 109, Nr. 1, 5. Juli 2008 (2008-07-05), Seiten 617-626, XP55299085, US ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/app.28136 | 11 |
| Y | das ganze Dokument | 1-12 |
| | --- | |
| | -/-- | |

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 4. Mai 2020 | 14/05/2020 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Rinkel, Bert |

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/059049

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | KRAITAPE NONTAWAT ET AL: "Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams", ENERGY PROCEDIA, ELSEVIER, NL, Bd. 89, 17. Juni 2016 (2016-06-17), Seiten 186-197, XP029617394, ISSN: 1876-6102, DOI: 10.1016/J.EGYPRO.2016.05.025 | 11 |
| Y | das ganze Dokument | 1-12 |
| X | US 6 069 182 A (NABER BERNHARD [DE] ET AL) 30. Mai 2000 (2000-05-30) | 11 |
| Y | * the whole document, in particular col. 3, l. 42-44 * | 1-12 |
| Y | WO 2017/125415 A1 (BASF SE [DE]) 27. Juli 2017 (2017-07-27) Seite 1 - Seite 2 | 1-12 |

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/059049

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| US 2014147607 A1 | 29-05-2014 | US 2014147607 A1 | 29-05-2014 |
| | | US 2015267026 A1 | 24-09-2015 |
| | | US 2018251623 A1 | 06-09-2018 |
| | | US 2019359787 A1 | 28-11-2019 |
| US 6069182 A | 30-05-2000 | AT 221555 T | 15-08-2002 |
| | | CA 2171075 A1 | 24-09-1996 |
| | | DE 19510638 A1 | 26-09-1996 |
| | | EP 0733669 A2 | 25-09-1996 |
| | | JP H08319369 A | 03-12-1996 |
| | | KR 960034282 A | 22-10-1996 |
| | | US 6069182 A | 30-05-2000 |
| WO 2017125415 A1 | 27-07-2017 | CN 108473659 A | 31-08-2018 |
| | | EP 3405508 A1 | 28-11-2018 |
| | | JP 2019504923 A | 21-02-2019 |
| | | KR 20180103131 A | 18-09-2018 |
| | | US 2019023864 A1 | 24-01-2019 |
| | | WO 2017125415 A1 | 27-07-2017 |