



(10) 授权公告号 CN 115989257 B

(45) 授权公告日 2026.03.03

(21) 申请号 202180052481.9

(22) 申请日 2021.07.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115989257 A

(43) 申请公布日 2023.04.18

(30) 优先权数据  
20192364.6 2020.08.24 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2023.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2021/068334 2021.07.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/042910 EN 2022.03.03

(73) 专利权人 赢创运营有限公司  
地址 德国埃森

(72) 发明人 J·希尔德布兰德 A·特海登

N·欣里希斯-通特鲁普

W·普费弗尔勒

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 谭邦会

(51) Int. Cl.  
C08G 18/32 (2006.01)  
C08J 11/04 (2006.01)  
C08J 11/28 (2006.01)  
C08J 11/16 (2006.01)  
C08J 11/14 (2006.01)  
C08G 18/48 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 5208379 A, 1993.05.04  
US 4196148 A, 1980.04.01

审查员 廖杨

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称  
聚氨酯解聚方法

(57) 摘要  
本发明涉及聚氨酯解聚的新的和改进方法，其中可以以高产率回收聚醚多元醇和多胺。

1. 水解聚氨酯的方法,该方法包括在强无机碱和作为催化剂的含有铵阳离子的季铵盐的存在下,使所述聚氨酯与水接触,以产生含活性氢的聚醚和有机多胺,所述强无机碱在25℃下的 $pK_b$ 值小于1,如果所述铵阳离子不包含苄基残基,则所述铵阳离子含有6至14个碳原子,或者如果所述铵阳离子包含苄基残基,则所述铵阳离子含有6至12个碳原子。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚氨酯通过使含活性氢的聚醚与有机多异氰酸酯反应制备。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含活性氢的聚醚为聚醚多元醇。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述强无机碱在25℃下的 $pK_b$ 值为0.5至-2。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述强无机碱在25℃下的 $pK_b$ 值为0.25至-1.5。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述强无机碱在25℃下的 $pK_b$ 值为0至-1。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述强无机碱选自碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属氧化物以及它们的混合物。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述碱金属选自Na、K和Li及它们的混合物,和/或所述碱土金属选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba及它们的混合物。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述碱金属选自Na和K及它们的混合物。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述碱土金属选自Mg和Ca及它们的混合物。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中所述催化剂是具有通式结构 $R_1R_2R_3R_4NX$ 的季铵盐,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相同或不同,并且是选自烷基、芳基和芳基烷基的烃基,X选自卤离子、硫酸氢根、烷基硫酸根、碳酸根、碳酸氢根、羧酸根、或氢氧根。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述卤离子为氯离子和/或溴离子。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述烷基硫酸根选自甲基硫酸根和乙基硫酸根。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中所述羧酸根为乙酸根。

15. 根据权利要求11所述的方法,其中

- $R_1$ 至 $R_3$ 相同或不同,并且是具有1至6个碳原子的烷基,其中所述烷基是直链的、支链的、环状的、饱和的或不饱和的烷基,

- $R_4$ 选自具有3至11个碳原子的烷基,具有6至11个碳原子的芳基,以及具有7至11个碳原子的芳烷基,其中所述烷基是直链的、支链的、环状的、饱和的或不饱和的,且

-X选自卤离子、硫酸氢根、烷基硫酸根、碳酸根、碳酸氢根、乙酸根、或氢氧根。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 是具有1至5个碳原子的烷基。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 是具有1至4个碳原子的烷基。

18. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 是具有1至3个碳原子的烷基。

19. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 是具有1或2个碳原子的烷基。

20. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 是具有1个碳原子的烷基。

21. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 是直链的、饱和的烷基。

22. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有3至10个碳原子的烷基。

23. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有3至8个碳原子的烷基。

24. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有4至6个碳原子的烷基。

25. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有6至10个碳原子的芳基。

26. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有6至8个碳原子的芳基。

27. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有7至10个碳原子的芳烷基。
28. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自具有7至9个碳原子的芳烷基。
29. 根据权利要求15所述的方法,其中 $R_4$ 选自烷基时,该烷基是直链的、饱和的烷基。
30. 根据权利要求15所述的方法,其中所述卤离子为氯离子和/或溴离子。
31. 根据权利要求15所述的方法,其中所述烷基硫酸根选自甲基硫酸根和乙基硫酸根。
32. 根据权利要求11所述的方法,其中 $R_4$ 不同于苄基残基, $R_1$ 至 $R_4$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为6至14。
33. 根据权利要求32所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_4$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为7至14。
34. 根据权利要求32所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_4$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为8至13。
35. 根据权利要求11所述的方法,其中 $R_4$ 是苄基残基, $R_1$ 至 $R_3$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为6至12。
36. 根据权利要求35所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为7至12。
37. 根据权利要求35所述的方法,其中 $R_1$ 至 $R_3$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为8至11。
38. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其包括分离和回收有机多胺和/或含活性氢的聚醚的附加步骤。
39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述含活性氢的聚醚为聚醚多元醇。
40. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯是发泡的。
41. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯在以下条件下与水、所述碱和所述催化剂反应,  
在80°C至200°C的温度下,  
和/或  
反应1分钟至14小时,  
和/或  
在大气压下。
42. 根据权利要求41所述的方法,其中反应温度为90°C至180°C。
43. 根据权利要求41所述的方法,其中反应温度为95°C至170°C。
44. 根据权利要求41所述的方法,其中反应温度为100°C至160°C。
45. 根据权利要求41所述的方法,其中反应时间为1分钟至12小时。
46. 根据权利要求41所述的方法,其中反应时间为5分钟至12小时。
47. 根据权利要求41所述的方法,其中反应时间为10分钟至11小时。
48. 根据权利要求41所述的方法,其中反应时间为20分钟至10小时。
49. 根据权利要求41所述的方法,其中反应时间为20分钟至8小时。
50. 根据权利要求41所述的方法,其中反应时间为20分钟至7小时。
51. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中基于所述聚氨酯的重量,使用至少0.5重量%的催化剂。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中基于所述聚氨酯的重量,使用0.5至15重量%的催化剂。

53. 根据权利要求51所述的方法,其中基于所述聚氨酯的重量,使用1至10重量%的催化剂。

54. 根据权利要求51所述的方法,其中基于所述聚氨酯的重量,使用1至8重量%的催化剂。

55. 根据权利要求51所述的方法,其中基于所述聚氨酯的重量,使用1至7重量%的催化剂。

56. 根据权利要求51所述的方法,其中基于所述聚氨酯的重量,使用2至6重量%的催化剂。

57. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中碱与聚氨酯的重量比为0.01至25。

58. 根据权利要求57所述的方法,其中碱与聚氨酯的重量比为0.1至15。

59. 根据权利要求57所述的方法,其中碱与聚氨酯的重量比为0.2至10。

60. 根据权利要求57所述的方法,其中碱与聚氨酯的重量比为0.5至5。

61. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中使用包含碱和水的碱溶液。

62. 根据权利要求61所述的方法,其中基于碱溶液的重量,碱的浓度高于或等于5重量%。

63. 根据权利要求61所述的方法,其中基于碱溶液的重量,碱的浓度为5至70重量%。

64. 根据权利要求61所述的方法,其中基于碱溶液的重量,碱的浓度为5至60重量%。

65. 根据权利要求61所述的方法,其中基于碱溶液的重量,碱的浓度为10至50重量%。

66. 根据权利要求61所述的方法,其中基于碱溶液的重量,碱的浓度为15至40重量%。

67. 根据权利要求61所述的方法,其中基于碱溶液的重量,碱的浓度为20至40重量%。

## 聚氨酯解聚方法

[0001] 本发明涉及聚氨酯解聚的新的和改进方法,其中可以以高产率回收聚醚多元醇和多胺。

[0002] 聚氨酯是在硬质和软质泡沫、固体和微孔弹性体、密封剂、涂料和粘合剂的生产中具有相当大效用的材料。聚氨酯的多功能性、相对低的成本和优异的性能导致了聚氨酯工业在过去50年中的快速增长。目前,全世界每年生产数千吨聚氨酯。不幸的是,大多数聚氨酯是在某种程度上交联的热固性材料。与热塑性塑料(诸如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯)不同,废料或废物聚氨酯因此不能容易地再熔化或再加工成有用的物品。由于出于经济和环境原因非常希望再利用或回收每年产生的大量废料或废物聚氨酯,而不是将其燃烧或将其丢弃在填埋场,因此已经投入了大量创造性的努力来设计从废料聚氨酯材料中回收有用的化学组分的方法。

[0003] 糖解用于PU(聚氨酯)废物(包括硬质和软质类型的产品)的回收利用,即解聚。方法需要多种步骤,如(1)研磨,(2)在催化剂存在下将废物逐步加入二甘醇,(3)烷氧基化,以及(4)脱气和过滤以回收多元醇。

[0004] 聚氨酯泡沫的废料也可以经由氨解作用和氨解方法通过使用氨、胺或链烷醇胺回收以取回可再用于合成PU的单体多元醇而回收利用。例如,DE 102006036007A1描述了一种方法,其中经由氨解回收利用聚氨酯和聚脲。

[0005] 酸解也被建议用于回收多元醇。然而,这些方法中还没有一个在大规模工业中使用过。它们太复杂、昂贵,即需要高温和高压,回收多元醇和胺类的质量差,所以只有少量可以与大量原始原料一起使用来生产新的聚氨酯泡沫。

[0006] 在现有技术也测试了水解方法用于聚氨酯的解聚。然而,本领域已知的使用碱催化来水解聚氨酯以回收聚醚多元醇和多胺存在一些缺点。在相对低的温度下,水解速率慢,据报道对应地水解是不完全的。在较高的温度下,速率较快,但可能会发生某些不期望的副反应。例如,US 5,208,379提出了一种水解通过使含活性氢的聚醚与有机多异氰酸酯反应制备的聚氨酯的方法,其包括使所述聚氨酯与水在有效量的选自碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱土金属氧化物和碱土金属氢氧化物的强碱,和有效量的选自含有至少15个碳原子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的活化剂的存在下,在有效产生含活性氢的聚醚和有机多胺的时间和温度下接触。尽管US 5,208,379在一般描述中公开了反应温度可以在80°C至225°C的范围内选择,但实施例19显示在120°C下仅发生部分水解,实施例18显示在140°C下产率仅为70%。因此,US 5,208,379的方法不能在较低的温度下经济地使用。

[0007] 因此,仍然迫切需要为聚氨酯回收利用提供更有效的方法,以便以高质量和高产率回收聚醚多元醇和/或多胺。

[0008] 本发明的主题是提供一种用于聚氨酯解聚的新方法,其克服了现有技术方法的上述缺陷。

[0009] 本发明的另一个具体问题是提供一种与现有技术相比可在较低温度下操作并具有良好产率的方法。

[0010] 本发明要解决的另一个具体问题是提供一种方法,其可以获得质量非常接近用于制备待回收利用的聚氨酯的原料的质量的聚醚多元醇和/或多胺。应该可以以高比例使用回收的聚醚多元醇和/或多胺以制备新的聚氨酯。

[0011] 由本发明解决但之前未描述的其他问题由随后的描述、实施例和权利要求得到。

[0012] 本发明人令人惊讶地发现一种水解聚氨酯、优选通过使含活性氢的聚醚与有机多异氰酸酯反应制备的聚氨酯的方法,可以以高产率获得含活性氢的聚醚、优选聚醚多元醇,和有机多胺,所述方法包括在强无机碱和含有铵阳离子的季铵盐的存在下使所述聚氨酯与水接触,所述强无机碱在25℃下的 $pK_b$ 值小于1,如果所述铵阳离子不包含苄基残基,则所述铵阳离子含有6至14个碳原子,或者如果所述铵阳离子包含苄基残基,则所述铵阳离子含有6至12个碳原子。

[0013] 特别令人惊讶的是,与US5,208,379的教导相反,具有较低碳原子数的铵阳离子在较低的反应温度下导致较高的产率。

[0014] 本发明的回收的含活性氢的聚醚和/或有机多胺具有优异的质量,并且可以以高比例用于制备新的聚氨酯泡沫。即使使用100%本发明的含活性氢的聚醚来制备新的聚氨酯泡沫,也可以获得高质量的聚氨酯泡沫。不受任何理论束缚,发明人相信,在特定的温和反应条件下,本发明的方法避免了在聚氨酯制备期间形成可能引起问题的副产物。

[0015] 因此,本发明的实施方案是水解聚氨酯的方法。另一个实施方案是本发明的回收的含活性氢的聚醚、优选聚醚多元醇,和/或有机多胺用于制备聚氨酯、特别是聚氨酯泡沫的用途。

[0016] 在更详细地描述本发明之前,一些重要术语定义如下:

[0017] 在说明书、实施例和权利要求书中使用的动词“包含”及其词形变化在其非限制性意义上用于表示包含该词后面的项目,但不排除未特别提及的项目。“包含”包括“由……组成”,这意味着作为优选实施方案,包括词语“包含”后面的项目,而不包括任何额外的、未特别提及的项目。

[0018] 用不定冠词“一个(a)”或“一种(an)”提及要素不排除存在多于一个要素的可能性,除非上下文明确要求存在一个且仅一个要素。因此,不定冠词“一个(a)”或“一种(an)”通常意味着“一个或多个”。

[0019] 术语“催化剂”和“活化剂”在本发明中同义地使用。

[0020] 在本发明的上下文中,聚氨酯(PU)特别被理解为指可通过多异氰酸酯和多元醇或具有异氰酸酯反应性基团的化合物的反应获得的产物。可进行本发明的方法的聚氨酯是由含活性氢的聚醚和多异氰酸酯制备的那些。这种类型的聚氨酯是众所周知的并且描述于例如Ulrich,“Urethane Polymers”,Encyclopedia of Chemical Technology中,Vol.23, pp.576-608(1983)和Backus等,“Polyurethanes”,Encyclopedia of Polymer Science and Technology中,Vol.13, pp.243-303(1988)。任何已知的聚氨酯都可以用于本发明的方法。

[0021] 含活性氢的聚醚优选为聚醚多元醇(即,具有伯和/或仲端基,优选羟基的聚醚),但也可以是胺官能化聚醚(例如,Texaco Chemical Co.出售的“Jeffamine”聚氧丙胺)。此类材料通常通过一种或多种环醚诸如环氧化物、氧杂环丁烷或氧戊烷(oxolanes)的催化开环聚合制备。可以使用具有两个或更多个活性氢的引发剂,诸如多元醇、胺或酸,以改变聚

醚的官能度(活性氢的数量)。如果使用多于一种类型的环醚,则它们可以同时(以得到无规型共聚物)或相继地(以得到嵌段型共聚物)反应。示例性环醚包括环氧丙烷、环氧乙烷、环氧丁烷、四氢呋喃和氧杂环丁烷。合适的含活性氢的聚醚的实例包括聚丙二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇、聚三亚甲基二醇、环氧乙烷封端的聚丙二醇、环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物。

[0022] 在本发明的方法中回收的含活性氢的聚醚、优选聚醚多元醇的结构与用于制备在本发明方法中待处理的聚氨酯的聚醚多元醇的结构相关。

[0023] 在本发明的方法中回收的多胺的结构与用于制备在本发明方法中待处理的聚氨酯的多异氰酸酯的结构相关。本发明中使用的“多胺”包括二胺,并且优选包括在分子中具有两个或更多个伯氨基的胺。

[0024] 本发明的方法中使用的聚氨酯可衍生自任何多异氰酸酯反应物(即,含有两个或更多个异氰酸酯基团的有机化合物)。合适的多异氰酸酯包括但不限于脂族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、芳基烷基二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯(例如甲苯二异氰酸酯和二异氰酸基二苯基甲烷)、芳族三异氰酸酯以及异氰酸酯混合物,诸如通常称为“PMDI”的异氰酸酯。当然,也可以使用改性的、掩蔽的或封闭型多异氰酸酯。

[0025] 本发明的方法中使用的聚氨酯还可以包括本领域已知的任何常规的附加反应物或添加剂,诸如扩链剂或固化剂(相对低分子量的含活性氢化合物诸如二醇和二胺或多胺)、物理或化学发泡剂、阻燃剂、表面活性剂、填料、稳定剂、抗氧化剂、着色剂、除聚氨酯聚合物之外的聚合物(例如,苯乙烯-丙烯腈共聚物,诸如在聚合物多元醇中发现的)、催化剂,例如促进胶凝反应(异氰酸酯-多元醇)、发泡反应(异氰酸酯-水)和/或异氰酸酯的二聚或三聚的催化剂。聚氨酯可以是固体、微孔或泡沫形式,并且可以为从橡胶、弹性体、软质材料到硬的刚性物质。

[0026] 为了便于处理聚氨酯,优选地希望将聚氨酯切碎、粉碎、研磨或分割,使得其呈相对小的颗粒(particles)或粒料(granules)的形式。如果聚氨酯是泡沫,则其可在与水、强碱和活化剂接触之前部分或完全压缩。如果聚氨酯是固体形式,则初始粉碎步骤是非常有利的,以便最大化可用于反应的表面积(从而减少达到所需水解水平所需的反应时间)。

[0027] 本发明的方法将导致所处理的聚氨酯中存在的氨基甲酸酯和脲键的有效水解裂解,以便产生含活性氢的聚醚,优选是聚醚多元醇,多胺,并且如果聚氨酯是使用扩链剂或固化剂制备的,则产生低分子量的二醇(glycols)、二醇(diols)、二胺。

[0028] 本发明中使用的碱是在25℃下的 $pK_b$ 值小于1、优选为0.5至-2、更优选为0.25至-1.5、最优选为0至-1的强无机碱。无机碱是不包含CH键的碱。

[0029] 特别优选地,所述强碱选自碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属氧化物以及它们的混合物。优选的碱金属选自Na、K和Li及它们的混合物,最优选的是选自Na和K及它们的混合物。优选的碱土金属选自Be、Mg、Ca、Sr、Ba及它们的混合物,最优选的是选自Mg和Ca及它们的混合物。最优选的是使用选自钾或钠及它们的混合物的碱金属。

[0030] 与现有技术方法相比,使用上述碱可以在较低温度下以较高的产率运行本发明方法,因此显著有助于降低操作成本。

[0031] 反应混合物中碱的量必须足以以可行的速率催化聚氨酯的所需水解。优选地,碱

与聚氨酯的重量比为0.01至25,更优选0.1至15,甚至更优选0.2至10,最优选0.5至5。碱优选以包含碱和水的碱溶液的形式使用。为了有效的转化率,特别优选的是,基于碱溶液的重量,碱溶液中碱的浓度高于或等于5重量%,优选5至70重量%,更优选5至60重量%,甚至更优选10至50重量%,特别优选15至40重量%,最优选20至40重量%。

[0032] 季铵盐用作本发明的方法中的相转移催化剂。尽管添加甚至微量的这些催化剂将加速水解速率,但优选的是基于聚氨酯的重量,使用至少0.5重量%、更优选0.5至15重量%、甚至更优选1至10重量%、特别优选1至8重量%、尤其优选1至7重量%、最优选1至6重量%的催化剂。

[0033] 可用于本发明的季铵盐包括那些有机含氮化合物,其中分子结构包括连接至四个有机(即烷基)基团的中心带正电荷的氮原子,即铵阳离子,以及带负电荷的阴离子,诸如卤离子,优选氯离子,溴离子,硫酸氢根,烷基硫酸根,优选甲基硫酸根和乙基硫酸根,碳酸根,碳酸氢根,羧酸根,优选乙酸根,或氢氧根。

[0034] 季铵盐是众所周知的,并且描述于例如Cahn等,“Surfactants and Defensive Systems”,Encyclopedia of Chemical Technology中,第三版,Vol.22,pp.383-385(1983)和Cationic Surfactants,E.Jungermann,Ed.,Marcel Dekker,New York(1970),pp.1-173。许多这样的化合物以相对低的成本在市场上可获得。

[0035] 已经发现,在本发明的方法中最有效的是含有铵阳离子的季铵盐,如果所述铵阳离子不含苄基残基,则所述铵阳离子含有总共6至14个碳原子,如果所述铵离子包含苄基残基,则所述铵阳离子含有6至12个碳原子。与US 5208379的教导相反,本发明人发现,如果在相同的反应温度下使用含有更高碳原子数的铵阳离子,则产率显著降低。如果碳原子数低于6,情况也如此。

[0036] 已经证明是高效的并且因此优选用于本发明的方法中的催化剂是具有通式结构 $R_1R_2R_3R_4NX$ 的季铵盐,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相同或不同,并且是选自烷基、芳基和芳基烷基的烷基,并且 $X$ 选自卤离子,优选氯离子和/或溴离子,硫酸氢根,烷基硫酸根,优选选自甲基硫酸根和乙基硫酸根,碳酸根,碳酸氢根,羧酸根,优选乙酸根,或氢氧根。

[0037] 优选地

[0038]  $-R_1$ 至 $R_3$ 相同或不同,并且是具有1至6个、优选1至5个、更优选1至4个、甚至更优选1至3个、特别优选1或2个且最优选1个碳原子的烷基,其中所述烷基可以是直链的、支链的、环状的、饱和的或不饱和的,最优选是直链的、饱和的烷基,

[0039]  $-R_4$ 选自具有3至11个、优选3至10个、更优选3至8个、最优选4至6个碳原子的烷基,具有6至11个、优选6至10个、最优选6至8个碳原子的芳基,以及具有7至11个、优选7至10个,最优选7至9个碳原子的芳烷基,其中所述烷基可以是直链的、支链的、环状的、饱和的或不饱和的,最优选是直链的、饱和的烷基,且

[0040]  $-X$ 选自卤离子,优选氯离子和/或溴离子,硫酸氢根,烷基硫酸根,优选甲基硫酸根和乙基硫酸根,碳酸根,碳酸氢根,乙酸根,或氢氧根。

[0041] 在第一优选实施方案中,催化剂是具有通式结构 $R_1R_2R_3R_4NX$ 的季铵盐,其中 $R_4$ 不同于苄基残基,并且 $R_1$ 至 $R_4$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为6至14、优选7至14、更优选8至13。

[0042] 在第二优选实施方案中,催化剂是具有通式结构 $R_1R_2R_3R_4NX$ 的季铵盐,其中 $R_4$ 是苄

基残基,并且 $R_1$ 至 $R_3$ 选择为使得季铵阳离子中的碳原子的总和为6至12、优选7至12、更优选8至11。

[0043] 最优选的适于在本发明的方法中用作活化剂的季铵盐包括苄基三甲基氯化铵、三丁基甲基氯化铵。

[0044] 优选地,在本发明的方法中,聚氨酯与水、碱和催化剂在80°C至200°C、优选90°C至180°C、更优选95°C至170°C和最优选100°C至160°C的温度下反应。如果温度过低,则产率不足。从经济视角来看,过高的温度是低效的,并且可能引起副反应,形成不需要的副产物。

[0045] 优选地,聚氨酯与水、碱和催化剂反应1分钟至14小时、优选1分钟至12小时、更优选5分钟至12小时、甚至更优选10分钟至11小时、特别优选20分钟至10小时、尤其优选20分钟至8小时、最优选20分钟至7小时。

[0046] 虽然水在所需的聚氨酯水解反应中起反应物的作用,并且因此不需要相对于待水解的聚合物中的氨基甲酸酯官能团以化学计量过量存在,但通常理想地利用大量的水,以便它可以方便地作为用于强碱和活化剂的反应介质和溶剂或载体。由于这些原因,水优选以冷凝(液体)形式存在。通常,聚氨酯与水的重量比为3:1至1:15。

[0047] 水解优选在大气压下进行,虽然如果需要,也可以采用超大气压。任选地,可在反应混合物中存在与水混溶或与水不混溶的溶剂,诸如醇、酮、酯、醚、酰胺、亚砷、卤代烃、脂族烃或芳族烃,以促进水解过程或帮助回收反应产物。

[0048] 水解反应可以在任何合适的容器或其他设备(例如,搅拌釜反应器或螺杆挤出机)中以间歇、连续或半连续的方式进行,由此聚氨酯可以在碱和活化剂的存在下与水接触。通常优选搅动或搅拌反应组分,以确保紧密接触、快速水解速率和适当的温度控制。

[0049] 水解中产生的含活性氢的聚醚、优选聚醚多元醇、有机多胺、扩链剂和固化剂可使用本领域已知的任何合适的方法或方法组合从粗反应混合物中分离和回收,例如萃取(例如使用与水不混溶的有机溶剂作为萃取剂)、蒸馏、沉淀、过滤。

[0050] 在本发明的方法中获得的回收的含活性氢的聚醚、优选聚醚多元醇具有优异的质量。本发明人发现,即使不添加原始聚醚多元醇,它们也可用于制备高质量的聚氨酯泡沫。与现有技术的聚氨酯解聚方法相比,这是一个显著的改进。

[0051] 回收的多胺可通过常规方法转化为有机多异氰酸酯,并类似地用作聚氨酯的组分。

[0052] 在不作进一步阐述的情况下,相信本领域技术人员可以使用前面的描述最大限度地利用本发明。因此,以下实施例应被视为仅仅是说明性的,而不限权利要求或本公开的其余部分。

[0053] 实施例1-5和对比例CE1至CE6

[0054] 将25g压缩聚氨酯泡沫块(约1cm×1cm)装入配备有PTFE衬里和机械搅拌器的来自Parr仪器公司(Parr Instrument Company)的反应器,并加入75g碱水溶液。然后加入催化剂,关闭反应器并加热至操作温度。在期望的反应时间结束后,使混合物冷却,打开反应器,并将反应混合物转移到圆底烧瓶中。

[0055] 除去水,并用环己烷萃取剩余的固体。用1N HCl水溶液洗涤环己烷溶液,用硫酸镁干燥并除去溶剂。干燥并除去溶剂后,用温甲苯萃取固体以获得胺。

[0056] 在表1中给出了所使用的碱溶液和催化剂、它们的量、反应时间和温度以及回收的

聚醚多元醇和胺的产率。

[0057] 表1

实施 例	碱	碱溶液 中碱的 浓度	催化剂	催化剂的 量 [重 量%]	反 应 温 度 [°C]	反 应 时 间 [小时]	聚醚多元 醇的产率 [%]	多 胺 的 产 率[%]
1 (T31)	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	TBMAC	5	100	14	63	未 测 定
CE1	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	TBAHS	5	100	14	42	未 测 定
2 (T41)	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	TBMAC	2.5	130	14	81.85	86
CE 2	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	TBAHS	2.5	130	14	50	未 测 定
3 (T14)	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	BnTMAC	5	130	14	92.59	未 测 定
CE 3	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	TBAHS	5	130	14	87	未 测 定
CE 4	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	Varioquat K1215	5	130	14	38	未 测 定
CE 5	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	Varisoft 137-90	5	130	14	43	未 测 定
CE 6	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	Adogen 432 CG	5	130	14	39	未 测 定
4 (T39)	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	TBMAC	2.5	150	14	79.7	未 测 定
5 (T40)	NaOH	在 H <sub>2</sub> O 中 20%	BnTMAC	2.5	150	14	73.5	未 测 定

[0060] TBMAC=三丁基甲基氯化铵 (C=13)

[0061] BnTMAC=苄基三甲基氯化铵 (C=10)

[0062] TBAHS=四丁基硫酸氢铵 (C=16)

[0063] Varioquat K1215=甲基双(聚乙氧基乙醇)椰油基氯化铵 (C>37)

[0064] Varisoft 137-90=二甲基二(C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>烷基)甲基硫酸铵 (C>30)

[0065] Adogen 432CG=双十六烷基二甲基氯化铵 (C=34)

[0066] 所有对比例CE1至CE6都满足US 5208379的要求,即铵阳离子的碳原子数大于15。与此相反,在本发明实施例1至5中,铵阳离子中的碳原子数分别为10和13,即低于15,因此在US 5208379的范围之外。实施例和对比例表明,在所有反应条件下,本发明的方法比US 5208379的方法得到更好的产率。

[0067] 性能测试

[0068] 热固化软质PU泡沫(软质块状泡沫)的制备

[0069] 对于回收多元醇(recycled polyols)的性能测试,使用表2中规定的热固化软质PU泡沫配制物。

[0070] 表2:用于热固化软质PU泡沫制备的配制物。

	配制物 1	质量份(pphp)
	多元醇 <sup>1)</sup>	100 份
	水	4.00 份
	KOSMOS® T9 <sup>2)</sup>	0.20 份
	DABCO® DMEA <sup>3)</sup>	0.15 份
[0071]	TEGOSTAB® BF2370 <sup>4)</sup>	1.0 份
	Desmodur® T 80 <sup>5)</sup>	变量, 常数指数 105

	配制物 2	质量份(pphp)
	多元醇 <sup>1)</sup>	100 份
	水	3.00 份
	KOSMOS® EF <sup>6)</sup>	0.60 份
	DABCO® NE1050 <sup>7)</sup>	0.15 份
[0072]	TEGOSTAB® BF 2370LC <sup>8)</sup>	1.0 份
	Desmodur® T 80 <sup>5)</sup>	变量, 常数指数 110

[0073] <sup>1)</sup>多元醇1:可从Covestro获得的标准原始多元醇Arcol®1104,这是一种OH值为56mg KOH/g且平均摩尔质量为3000g/mol的基于甘油的聚醚多元醇,或本发明的回收多元醇或非本发明的回收多元醇。回收多元醇是通过由软质聚氨酯泡沫进行化学回收利用而获得的。使用实施例2的本发明的回收多元醇。

[0074] <sup>2)</sup>KOSMOS®T9,可从Evonik Industries获得:2-乙基己酸的锡(II)盐。

[0075] <sup>3)</sup>DABCO®DMEA:二甲基乙醇胺,可从Evonik Industries获得。用于制备聚氨酯泡沫的胺催化剂。

[0076] <sup>4)</sup>聚醚改性聚硅氧烷,可从Evonik Industries获得。

[0077] <sup>5)</sup>来自Covestro的甲苯二异氰酸酯T 80(80%的2,4异构体,20%的2,6异构体), 3mPa·s,48% NCO,官能度2。

[0078] <sup>6)</sup>KOSMOS®EF,无排放金属催化剂,可从Evonik Industries获得:蓖麻油酸的锡(II)盐。

[0079] <sup>7)</sup>DABCO®NE1050:低排放胺催化剂,可从Evonik Industries获得。

[0080] <sup>8)</sup>总环状硅氧烷<0.03重量%的低排放聚醚改性的聚硅氧烷,可从Evonik Industries获得。

[0081] 回收多元醇的制备

[0082] 回收多元醇1(非本发明)

[0083] 非发明的回收多元醇1是按照H&S Anlagentechnik于2012年发布的程序制备的:  
<https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29395.pdf>

[0084] 将300.2g压缩聚氨酯泡沫块(约1cm×1cm)装入配备有玻璃衬里和机械搅拌器的来自Parr仪器公司的反应器。根据表2的配制物1,通过使用常规多元醇Arcol®1104制备所使用的聚氨酯泡沫。

[0085] 将152.64g多元醇Arcol®1104、75.63g邻苯二甲酸和11.97g过氧化氢(在水中30重量%)添加到泡沫块中。将反应混合物加热至250℃的内部温度。将反应在237℃至256℃之间的内部温度下在此条件下保持5小时。停止加热后,在160℃下在氮气气氛下加入第二

部分的140.63g Arcol®1104。在80℃下,倾析反应混合物,然后冷却至室温。将冷却并倾析的反应混合物用作非本发明的回收多元醇1。重复该过程以产生足够量的回收多元醇用于发泡实验。

[0086] 回收多元醇2 (本发明)

[0087] 使用实施例2的本发明的回收多元醇。

[0088] 用于制备泡沫样品的一般程序

[0089] 对于每个发泡测试,使用300g多元醇;相应地重新计算其他配制物成分。例如,1.00份的组分表示为1.00克该物质/100克多元醇。

[0090] 发泡是在所谓的手动混合过程中进行的。使用表2中规定的配制物1或配制物2。为此,向纸杯中装入不同的多元醇、相应的胺催化剂、锡催化剂2-乙基己酸锡(II)、水和泡沫稳定剂,并用盘式搅拌器在1000rpm下将内容物混合60秒。第一次搅拌后,将异氰酸酯(TDI)添加到反应混合物中,并在2500rpm下搅拌7秒,然后立即将反应混合物转移到纸衬里箱中(30cm×30cm底面积和30cm高)。倒入后,泡沫在泡沫箱中上升。在理想的情况下,泡沫在达到最大上升高度时破裂(blew off),然后略微回落。这打开了泡沫泡的泡孔膜,获得了泡沫的开孔型泡孔结构。从所得热固化软质PU泡沫块中切割出限定的泡沫体,并进一步分析。

[0091] 软质PU泡沫的表征:

[0092] 根据以下泡沫特性a)至1)评估所制备的软质聚氨酯泡沫:

[0093] a) 上升阶段结束后泡沫的回落(=沉降):从直接破裂后和泡沫破裂后3分钟后泡沫高度的差异中发现沉降或进一步上升。借助于固定到厘米刻度尺上的针在泡沫顶部中间的最大位置处测量泡沫高度。这里的正值描述了破裂后泡沫的沉降;负值相应地描述了泡沫的进一步上升。

[0094] b) 泡沫高度:3分钟后形成的自由上升泡沫的高度。泡沫高度以厘米(cm)报告。

[0095] c) 上升时间:反应组分混合结束与聚氨酯泡沫破裂之间的时间段。

[0096] 上升时间以秒(s)报告。

[0097] d) 通过动态压力测量孔隙度:根据DIN EN ISO 4638:1993-07通过对泡沫的动态压力测量来确定泡沫的透气性。所测量的动态压力以mm水柱报告,并且较低的动态压力值表征了更开放的泡沫。测量的值在0-300mm水柱范围内。借助于包括氮源、带压力计的减压阀、流量调节螺丝、洗瓶、流量计、T形件、施加器喷嘴和充满水的刻度玻璃管的设备测量动态压力。施加器喷嘴具有100×100mm的边缘长度,800g的重量,5mm的出口开口的内径,20mm的下施加器环的内径和30mm的下施加器环的外径。通过借助于减压阀将氮气进入压力设置为1巴,并将流速设置为480l/h来进行测量。设置刻度玻璃管中的水量使得不产生压力差,并且不能读出。对于在尺寸为250×250×50mm的试样上进行的测量,将施加器喷嘴置于试样的转角上,与边缘齐平,并置于试样的(估计)中间(在每种情况下都在具有最大表面积的一侧上)。当建立了恒定的动态压力时,读取结果。通过形成所获得的五个测量值的平均值来计算最终结果。

[0098] e) 每cm的泡孔数(泡孔数):这是在切割表面上目视确定的(根据DIN EN 15702测量)。

[0099] f) 压缩硬度CLD,40%,根据DIN EN ISO 33861:1997+A1:2010。测量值以千帕(kPa)报告。

[0100] g) 恒定挠度压缩永久变形(也称为压缩永久变形)

[0101] 从成品泡沫中切出各自尺寸为 $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的五个试样。测量起始厚度。根据DIN EN ISO1856 2018,不早于制备后72小时测量压缩永久变形。将试样放置在变形装置的板之间,并压缩其厚度的90%(即至 $2.5\text{mm}$ )。在15分钟内,将试样置于 $70^\circ\text{C}$ 的烘箱中并在其中放置22小时。在此之后,将设备从烘箱中取出,在1分钟内将试样从设备中取出,并将它们放置在木材表面上。松弛30分钟后,再次测量厚度并计算压缩永久变形,结果以原始厚度的百分比报告: $\text{DVR} = (d_0 - d_r) / d_0 \times 100\%$ 。

[0102] h) 根据DIN EN ISO1798:2008的拉伸强度和断裂伸长率。拉伸强度的测量值以千帕(kPa)报告,并且断裂伸长率的测量值以百分比(%)为报告。

[0103] i) 回弹性根据DIN EN ISO 8307:2007。测量值以百分比(%)报告。

[0104] j) 根据DIN EN ISO 16000-9:2008-04的室温下的排放特性。在这里,这些材料从其排放的有机物质的类型和量进行表征。该分析方法用于确定来自家具和床垫中所用的材料的排放量。这是通过使用测试室测量室温下的排放量来实现的。

[0105] 分析

[0106] 试样:样品制备、取样和试样尺寸

[0107] 将反应混合物转移到箱子( $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ 底面积和 $30\text{cm}$ 高)中,该箱子由顶部开口的PE塑料袋覆盖。倒入后,泡沫在泡沫箱中上升。在理想的情况下,泡沫在达到最大上升高度时破裂,然后略微回落。这打开了泡沫泡的泡孔膜,获得了泡沫的开孔型泡孔结构。泡沫上升并破裂后,在破裂后3分钟关闭PE袋。以这种方式将泡沫在室温下储存12小时,以实现完全反应,但同时防止VOC过早逸出。随后,打开PE袋,从泡沫块的中心取出 $7\text{cm} \times 7\text{cm} \times 7\text{cm}$ 的立方体,立即用铝箔包裹并气密密封在PE袋中。然后将其运送到分析实验室,并将泡沫立方体引入清洁的30升玻璃测试室中。测试室中的条件是受控的气候条件(温度 $21^\circ\text{C}$ ,空气湿度50%)。每小时更换一半的测试室容积。24小时后,从测试室空气中取出样品。Tenax吸附管用于吸收VOC。然后加热Tenax管,在惰性气流的辅助下,释放的挥发性物质在温度可编程蒸发器的冷阱中进行低温凝聚(cryofocused)。加热阶段和低温凝聚结束后,迅速将冷阱加热至 $280^\circ\text{C}$ ,并且凝聚的物质挥发。随后它们在气相色谱分离柱中被分离并通过质谱法检测。使用参照物质进行校准,可以对排放量进行半定量评估,以“ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ”表示。用于VOC分析(VOC值)的定量参照物质是甲苯。可以使用它们的质谱和保留指数将信号峰分配给物质。以下设备用于分析:Gerstel,D-45473Mühlheim an der Ruhr,Eberhard-Gerstel-Platz 1, Germany,TDS-3/KAS-4,Tenax®解吸管,Agilent Technologies 7890A(GC)/5975C(MS),色谱柱:HP Ultra2( $50\text{m}, 0.32\text{mm}, 0.52\mu\text{m}$ ),载气:氦气。可以从DIN EN ISO 16000-9:2008-04中获取更具体的程序说明。

[0108] k) 所得泡沫的气味测试。成品泡沫包装在气味中性的(odor-neutral)塑料袋中,并在气密密闭条件下储存。为了泡沫的气味评估,切割出测量为 $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的立方体,并转移到容量为1L的罐中,从罐中嗅样品的气味。用螺旋盖封闭该罐。在 $22^\circ\text{C}$ 下将该罐存储24小时后进行气味测试。气味测试由一组13名受过训练的气味测试员进行评估。他们在这里被问及气味的强度,低气味水平被评为+,中等气味++,高气味+++。

[0109] 1) 根据VDA275的醛的排放

[0110] 在该方法中,将具有一定质量和尺寸的试样固定在封闭的1L玻璃瓶中的蒸馏水上

方,并在恒定温度下储存一段规定的时间段。随后将瓶子冷却,并在蒸馏水中测定吸收的醛。所测定的醛的量基于泡沫样品的干重 (mg/kg)。

[0111] 在泡沫从泡沫箱中取出后,将其在21℃和约50%相对湿度下储存24小时。然后,在适当且均匀分布在(冷却的)泡沫块的宽度上的代表性的位置采集泡沫块的样品。然后将泡沫样品包裹在铝箔中并密封在聚乙烯袋中。样品各自具有100×40×40mm厚(约9g)的尺寸。对于每个泡沫块,取3个试样测定醛类。

[0112] 密封样品在收到后立即送去直接测定。在分析之前,在分析天平上称量样品至0.001g的精度。将50ml量的蒸馏水移液到所使用的每个玻璃瓶中。将样品引入玻璃瓶中,并将容器密封并在恒温箱(thermal cabinet)中在60℃的恒温下保持3小时。测试期结束后,将容器从恒温箱中取出。在室温下放置60分钟后,将样品从测试瓶中取出。随后通过DNPH法(二硝基苯肼)进行衍生化。为此,将900 $\mu$ l水相与100 $\mu$ l DNPH溶液混合。DNPH溶液的制备如下:将在40ml MeCN(乙腈)中的50mg的DNPH用250 $\mu$ l稀HCl(1:10)酸化,并用MeCN补充至50ml。衍生化完成后,通过HPLC分析样品。实施分离成单独的醛同系物。

[0113] HPLC仪器参数

[0114] 使用以下仪器进行分析:

[0115] Agilent Technologies 1260

[0116] 色谱柱:Phenomenex Luna250\*4.6mm C18,5 $\mu$ 粒径

[0117] 洗脱液:水-乙腈梯度

[0118] 检测:UV 365nm

[0119] 发泡实验的结果

[0120] 根据本发明的回收多元醇对所得热固化软质PU泡沫的发泡过程和泡沫物理性质的影响的结果汇编在下表中。按照表2的配制物1,使用标准的原始多元醇、非本发明的回收多元醇和用本发明的回收多元醇2制备热固化软质PU泡沫。

[0121] 表3:根据表2的配制物1,使用不同类型多元醇的泡沫的发泡结果和泡沫物理性质

泡沫样品	#6	#7	#8
Arcol®1104, OHN 56, 参照	100		
回收多元醇 1 (非本发明), OHN 82		100	
回收多元醇 2 (本发明), OHN 54			100
指数	105	105	105
上升时间(s)	117	-	122
上升高度(cm)	24.0	-	24.1
沉降(cm)	0.2	-	0.2
[0122] 泡孔(每 cm)	14	-	14
孔隙度(mm 水柱)	15	-	10
硬度 CLD 40%压缩(kPa)	3.4	-	3.5
伸长率(%)	160	-	150
拉伸强度(kPa)	113	-	116
球回弹(%)	43	-	43
70℃下 22h 的压缩永久变形 90% (%)	5	-	7
附注	标准泡沫	塌陷	标准泡沫

[0123] 表3中的发泡结果表明,用本发明的回收多元醇2(泡沫#8)代替标准的原始多元醇 Arcol®1104,可以制备具有与参照泡沫(#6)的发泡加工特性类似的软质PU泡沫。此外,所有泡沫的物理性质与参照泡沫类似。相反,通过使用100pphp的非本发明的回收多元醇1不可能产生任何合理的泡沫,该泡沫正在塌陷(泡沫#7)。

[0124] 根据本发明的回收多元醇对室温下泡沫排放量的影响的结果汇编在表4中。按照表2的配制物2,通过使用标准的原始多元醇、回收多元醇1(非本发明)和本发明的回收多元醇2制备热固化软质PU泡沫。

[0125] 表4:根据表2的配制物2,使用不同多元醇类型的泡沫的排放量和气味测试结果

	泡沫样品	#9	#10	#11
	Arcol®1104, OHN 56, 参照	100		
[0126]	回收多元醇 1(非本发明), OHN 82		100	
	回收多元醇 2(本发明), OHN 54			100
	指数	110	110	110

	根据 DIN EN ISO 16000-9:2008-04 的排放量[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	50		125
	气味	++	-	++
[0127]	根据 VDA 275 的醛的排放量, 甲醛[ppm]	0.2	-	0.2
	根据 VDA 275 的醛的排放量, 乙醛[ppm]	0.3	-	0.3
	根据 VDA 275 的醛的排放量, 丙醛[ppm]	0.3	-	0.2
	附注	标准泡沫	无泡沫	标准泡沫

[0128] 发现如果使用排放优化的添加剂,根据本发明的热固化软质PU泡沫具有低排放量。这可以在根据DIN EN ISO 16000-9:2008-04的VOC测试中看到。尽管当使用100pphp的本发明的回收多元醇2时,总排放量略有增加(从泡沫#9的 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 增加到泡沫#11的 $125\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),但排放量仍远低于 $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的TVOC典型限值。因此,本发明的回收多元醇2适合于低排放配制物。相反,通过使用100pphp的非本发明的回收多元醇1不可能产生任何合理的泡沫。

[0129] 表4中的结果表明,用本发明的回收多元醇2代替标准的原始多元醇 Arcol®1104,可以制备具有类似的气味特性以及醛排放量的软质PU泡沫。根据VDA275测量的甲醛、乙醛和丙醛的排放量在泡沫#9和泡沫#11的类似范围内。