



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121752648 A

(43) 申请公布日 2026. 03. 27

(21) 申请号 202480054325.X

A · 布莱斯根

(22) 申请日 2024.08.16

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(30) 优先权数据

72002

23193140.3 2023.08.24 EP

专利代理师 谭邦会

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2026.02.24

C08J 11/14 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08J 11/16 (2006.01)

PCT/EP2024/073097 2024.08.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/040585 EN 2025.02.27

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 E · C · 施魏辛格尔 L · 霍曼

N · 拉赫曼 J · 希尔德布兰德

M · 拉扎尔 M · 菲舍尔

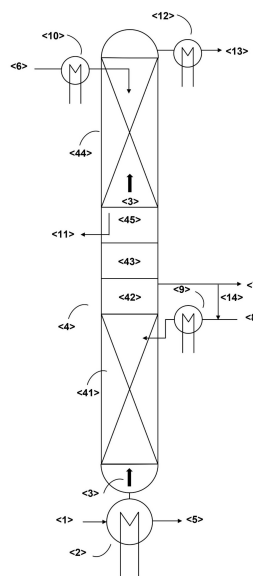
权利要求书3页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

用于解聚聚氨酯的改进方法

(57) 摘要

本发明涉及用于由聚氨酯("PU"),特别是聚氨酯废料生产再循环的多元醇("P<sub>PU</sub>")和再循环的胺("A<sub>PU</sub>")的改进方法。PU被水解,并且获得包含有机相("P<sub>0</sub>")和水相("P<sub>w</sub>")的粗产物("R<sub>H</sub>"),所述有机相典型地包含由所述PU的水解得到的所述多元醇P<sub>PU</sub>和胺A<sub>PU</sub>的主要部分。然后,将P<sub>0</sub>的至少一部分("P<sub>01</sub>")从R<sub>H</sub>中分离。通过蒸馏从P<sub>01</sub>中分离残余的水W和胺A<sub>PU</sub>,以获得水蒸气V和胺馏分F<sub>A</sub>。然后,通过汽提将剩余的有机相P<sub>02</sub>的至少一部分P<sub>03</sub>进一步纯化,所述有机相典型地包含所述多元醇P<sub>PU</sub>的主要部分,其中将所述水蒸气V用作逆流汽提气。优选地,从P<sub>01</sub>中蒸馏水和所述汽提步骤在相同的塔K<sub>1</sub>中进行。



1. 用于由至少一种聚氨酯PU生产至少一种再循环的多元醇 $P_{PU}$ 和至少一种再循环的胺 $A_{PU}$ 的方法,

所述方法包括以下步骤:

a. 通过将所述PU与水W和至少一种碱B接触,使所述PU至少部分水解,以得到粗产物 $R_H$ ,所述粗产物 $R_H$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、水W、至少一种碱B和任选存在的固体S,

其中所述粗产物 $R_H$ 包含有机相 $P_0$ 和水相 $P_W$ ,

b. 将所述有机相 $P_0$ 的至少一部分 $P_{01}$ 从所述粗产物 $R_H$ 中分离,其中 $P_{01}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、水W,

c. 通过蒸馏将所述水W的至少一部分和所述胺 $A_{PU}$ 的至少一部分从 $P_{01}$ 中分离,以获得:

-水蒸气V,

-馏分 $F_A$ ,所述馏分 $F_A$ 包含胺 $A_{PU}$ ,

-有机相 $P_{02}$ ,所述有机相 $P_{02}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、任选存在的胺 $A_{PU}$ 和任选存在的水W,

d. 通过汽提来纯化所述有机相 $P_{02}$ 的至少一部分 $P_{03}$ ,

其特征在于,

在步骤d中,将水蒸气V用作相对于 $P_{03}$ 的逆流中的汽提气。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述至少一种碱B选自以下:碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐、碱土金属磷酸氢盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碱金属羧酸盐、碱土金属羧酸盐、碱金属亚硫酸盐、碱土金属亚硫酸盐、氢氧化铵、碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于步骤a中的水解用至少一种选自季铵盐Q、有机磺酸酯/盐的相转移催化剂来催化,

其中优选地,所述季铵盐Q具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ ,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 相同或不同,并且每个为选自烷基、芳基、芳基烷基的烃基,并且X选自氢氧根、碳酸根、碳酸氢根、硫酸氢根、羧酸根、卤离子、烷基硫酸酯根。

4. 根据权利要求1至3中的任意一项所述的方法,其特征在于,在根据步骤b将 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中分离之后,将由 $R_H$ 包含的所述水相 $P_W$ 的至少一部分用于根据步骤a的水解中。

5. 根据权利要求1至4中的任意一项所述的方法,其特征在于,

(i) 由所述粗产物 $R_H$ 包含的所述有机相 $P_0$ 进一步包含一种或多种组分 $C_0$ ,所述组分 $C_0$ 选自泡沫催化剂、无机填料、聚合物填料、有机颜料、抗氧化剂、染料,

和/或,

(ii) 由所述粗产物 $R_H$ 包含的所述水相 $P_W$ 进一步包含一种或多种组分 $C_W$ ,所述组分 $C_W$ 选自羧酸酯/盐、聚二甲基硅氧烷、无机填料、聚合物填料、阻燃剂、染料。

6. 根据权利要求1至5中的任意一项所述的方法,其特征在于步骤c包含至少两个蒸馏步骤c1和c2,其中在步骤c1中,通过蒸馏从 $P_{01}$ 中分离所述水W的至少一部分,以获得水蒸气V和残余有机相 $P_{01*}$ ,并且其中在步骤c2中,通过蒸馏从 $P_{01*}$ 中分离所述胺 $A_{PU}$ 的至少一部分,以获得馏分 $F_A$ 和残余有机相 $P_{02}$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于步骤c1至少部分地在蒸馏塔 $K_1$ 中进行。
8. 根据权利要求6或7所述的方法,其特征在于步骤c2至少部分地在至少一个选自短程蒸发器、薄膜蒸发器、蒸馏塔 $K_2$ 的设备中进行,其中所述蒸馏塔 $K_2$ 不同于所述蒸馏塔 $K_1$ 。
9. 根据权利要求6至8中的任意一项所述的方法,其特征不在于,  
-根据步骤c1的蒸馏在温度 $T_{c1} \leq 220^\circ\text{C}$ ,优选地 $T_{c1} \leq 200^\circ\text{C}$ 和压力 $p_{c1} \leq 1$ 巴绝对压力,优选地 $0 < p_{c1} \leq 1000$ 毫巴绝对压力,更优选地 $1 \leq p_{c1} \leq 500$ 毫巴绝对压力,最优选地 $20 \leq p_{c1} \leq 300$ 毫巴绝对压力下进行,  
并且  
-根据步骤c2的蒸馏在温度 $T_{c2} \leq 220^\circ\text{C}$ ,优选地 $T_{c2} \leq 200^\circ\text{C}$ 和压力 $p_{c2} \leq 1$ 巴绝对压力,优选地 $0 < p_{c2} \leq 1000$ 毫巴绝对压力,更优选地 $0 \leq p_{c2} \leq 100$ 毫巴绝对压力,最优选地 $0 \leq p_{c2} \leq 20$ 毫巴绝对压力下进行,  
并且其中优选地 $T_{c1} < T_{c2}$  且  $p_{c1} \geq p_{c2}$ 。
10. 根据权利要求1至9中的任意一项所述的方法,其特征在于步骤c,优选地步骤c2的至少一部分,在以下气氛中进行,所述气氛包含0至21体积%的氧含量,优选地0至8体积%的氧含量,更优选地0至1体积%的氧含量,最优选地0至0.1体积%的氧含量,优选地所述气氛仅包含产物蒸气和一种或多种惰性气体。
11. 根据权利要求1至10中的任意一项所述的方法,其特征在于步骤d的至少一部分和步骤c,优选地步骤c1的至少一部分,在相同的蒸馏塔 $K_1$ 中进行。
12. 根据权利要求1至11中的任意一项所述的方法,其特征在于根据步骤a的至少部分水解在以下进行:  
在 $90^\circ\text{C}$ 至 $220^\circ\text{C}$ ,优选地 $100^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ ,更优选地 $120^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ ,最优选地 $140^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 的温度下,  
和/或  
持续30分钟至20小时,优选地30分钟至16小时,更优选地30分钟至14小时,甚至更优选地45分钟至10小时,特别优选地60分钟至8小时,最优选地60分钟至6小时,  
和/或  
在大气压下或在升高的压力下,特别是在1至30巴绝对压力,优选地2至20巴绝对压力,更优选地3至15巴绝对压力的压力下。
13. 根据权利要求1至12中的任意一项所述的方法,其特征在于它包括至少一个进一步的步骤e,在所述步骤e中将步骤c后获得的馏分 $F_A$ 进一步纯化和/或将步骤d后获得的纯化的有机相 $P_{03}$ 进一步纯化,其中步骤e优选地选自过滤、分馏、结晶、膜过程、溶剂萃取。
14. 根据权利要求1至13中的任意一项所述的方法,其特征在于,在步骤f中,来自馏分 $F_A$ 的胺 $A_{PU}$ 经受以下反应,在所述反应中将所述胺 $A_{PU}$ 的氨基转化为异氰酸酯基,优选地经由光气化来转化。
15. 用于由至少一种再循环的多元醇 $P_{PU}$ 生产聚氨酯,特别是聚氨酯泡沫的方法,所述方法包括以下步骤:  
(1) 根据权利要求1至13中的任意一项所述的方法生产至少一种再循环的多元醇 $P_{PU}$ ,  
(2) 任选地,根据权利要求14所述的方法生产异氰酸酯,  
(3) 使所述至少一种再循环的多元醇 $P_{PU}$ 与异氰酸酯反应,优选地与来自步骤(2)的异

氰酸酯反应。

## 用于解聚聚氨酯的改进方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于由聚氨酯(“PU”),特别是聚氨酯废料生产再循环的多元醇(“ $P_{PU}$ ”)和再循环的胺(“ $A_{PU}$ ”)的改进方法。将PU水解,并且获得包含有机相(“ $P_0$ ”)和水相(“ $P_w$ ”)的粗产物(“ $R_H$ ”),所述有机相典型地包含由所述PU的水解得到的所述多元醇 $P_{PU}$ 和胺 $A_{PU}$ 的主要部分。然后,将 $P_0$ 的至少一部分(“ $P_{01}$ ”)从 $R_H$ 中分离。通过蒸馏从 $P_{01}$ 中分离残余的水 $W$ 和胺 $A_{PU}$ ,以获得水蒸气 $V$ 和胺馏分 $F_A$ 。然后,通过汽提将剩余的有机相 $P_{02}$ 的至少一部分 $P_{03}$ 进一步纯化,所述有机相典型地包含所述多元醇 $P_{PU}$ 的主要部分,其中将所述水蒸气 $V$ 用作逆流汽提气。优选地,从 $P_{01}$ 中蒸馏水和所述汽提步骤在相同的塔 $K_1$ 中进行。

[0002] 根据本发明的方法是高度能源和资源有效的。特别是,它通过组合蒸馏和汽提设备减少了必要的蒸馏设备的数量,因此简化了总体设备费用。

### 背景技术

[0003] 聚氨酯是硬质泡沫和软质泡沫、固体和微孔弹性体、密封剂、涂料和粘合剂的生产中的相当有用的材料。聚氨酯的多功能性、相对低的成本和优异的性能已导致聚氨酯工业在过去50年中的快速增长。目前,全世界每年生产数千吨聚氨酯。遗憾的是,大多数聚氨酯是不同程度上交联的热固性材料。与热塑性塑料例如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯不同,聚氨酯废料或废物因此不能容易地再熔融或再加工成可用的物品。由于出于经济和环境的原因,非常期望再利用或回收每年产生的大量聚氨酯废料或废物,而不是将它燃烧或在填埋场中处理它,因此已经投入了大量的努力来设计用于从聚氨酯废料材料中回收可用的化学组分的方法。

[0004] WO 2023/083968 A1公开了用试剂和水以及催化剂来裂解PU的方法,所述试剂包含伯或仲有机胺和/或氨基醇。所得产物可以通过蒸馏和/或汽提来回收。

[0005] WO 2023/072985 A1给出了最重要的PU再循环方法,即水解、糖醇解和混合形式(“水解糖醇解(hydroglycolysis)”)的总体概述。它还强调了大规模PU再循环的挑战,特别是在资源效率和PU再循环装置的技术要求方面。特别地,本领域需要一种方法,其允许有效分离、纯化和再循环PU解聚期间获得的典型裂解产物,即作为任何PU聚合物的基本构造块的胺和多元醇。

[0006] 因此,本发明所基于的问题是提供用于再循环PU,即用于由PU生产再循环的多元醇和再循环的胺的方法,该方法程序简单、资源有效,并且允许简化的安装工程。

### 发明内容

[0007] 出人意料地,现已发现用于由PU生产再循环的多元醇和再循环的胺的方法,其解决了上述问题。

[0008] 根据本发明的方法是用于由至少一种聚氨酯PU生产至少一种再循环的多元醇 $P_{PU}$ 和至少一种再循环的胺 $A_{PU}$ 的方法,其中所述至少一种聚氨酯PU优选地作为PU泡沫,更优选地作为软质PU泡沫来提供。

[0009] 根据本发明的方法包括以下步骤：

a. 通过将所述PU与水W和至少一种碱B接触,使所述PU至少部分水解,以得到粗产物 $R_H$ ,所述粗产物 $R_H$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、水W、至少一种碱B和任选存在的固体S,

其中所述粗产物 $R_H$ 包含有机相 $P_0$ 和水相 $P_w$ ,

b. 将所述有机相 $P_0$ 的至少一部分 $P_{01}$ 从所述粗产物 $R_H$ 中分离,其中 $P_{01}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、水W,

c. 通过蒸馏将所述水W的至少一部分和所述胺 $A_{PU}$ 的至少一部分从 $P_{01}$ 中分离,以获得:

-水蒸气V,

-馏分 $F_A$ ,所述馏分 $F_A$ 包含胺 $A_{PU}$ ,

-有机相 $P_{02}$ ,所述有机相 $P_{02}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、任选存在的胺 $A_{PU}$ 和任选存在的水W,

d. 通过汽提来纯化所述有机相 $P_{02}$ 的至少一部分 $P_{03}$ ,

其特征在于,

在步骤d中,将水蒸气V用作相对于 $P_{03}$ 的逆流中的汽提气。

[0010] 因此,根据本发明的方法允许有效利用所述有机相蒸馏期间获得的水蒸气,因此节省资源并促进 (facilitate) 整个方法。

## 附图说明

[0011] 附图显示出根据本发明的方法的一个优选的实施方案。将水解粗产物 $R_H$ 的有机相 $P_{01}$ <1>进料至与蒸馏塔 $K_1$ <4>连接的蒸发器<2>中。所述粗产物 $R_H$ 是在使用碱B和任选存在的作为相转移催化剂的季铵盐Q的PU水解之后获得的。所述有机相 $P_{01}$ <1>包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、残余的水W,和季铵盐Q、Q的胺分解 (aminic decomposition) 产物中的至少一种。在蒸发器<2>中,由 $P_{01}$ <1>包含的水和任选存在的其他组分,例如胺 $A_{PU}$ ,从 $P_{01}$ <1>中蒸发。因此,获得水蒸气V<3>的料流并将其传导至塔 $K_1$ <4>中以使其摆脱被夹带在一起的 (dragged along) 其他杂质。然后,该蒸馏步骤的残余物<5>被传导至进一步的纯化步骤,该进一步的纯化步骤通常在短程蒸发器或薄膜蒸发器或另外的蒸馏塔 $K_2$ 中进行。在该进一步的纯化步骤中,所述多元醇 $P_{PU}$ 和所述胺 $A_{PU}$ 进一步彼此分离,优选地通过蒸馏。然后,该进一步的纯化中获得的多元醇馏分<6>被传导至塔 $K_1$ <4>并且可以任选地经由换热器<10>被加热。

[0012] 在塔 $K_1$ <4>内,水蒸气V<3>通过填料区 (packing) <41>。在填料区<41>上方,塔 $K_1$ <4>可以包含任选存在的冷凝器<42>,其用于通过部分冷凝来冷凝和去除被水蒸气V<3>夹带在一起的杂质,例如Q的胺分解产物和/或其他水解产物例如胺 $A_{PU}$ 。这些化合物作为冷凝物经由管线<7>被去除。任选地,在需要额外的水蒸气用于汽提多元醇 $P_{PU}$ 的情况下,额外的液态水可以经由管线<8>被进料至塔 $K_1$ <4>。此类额外的水可以经由换热器<9>被加热。任选地,经由管线<7>去除的冷凝物可以部分地或完全地用作进入塔 $K_1$ <4>中的回流,并且在这种情况下可以经由管线<14>与经由管线<8>被进料至塔 $K_1$ <4>的额外的水混合。

[0013] 水蒸气V<3>上升至塔 $K_1$ <4>的上部,并且可以额外地由换热器<43>加热,所述换热器<43>被整合在塔 $K_1$ <4>中或塔 $K_1$ <4>外部。然后,水蒸气V<3>从底部通过第二填料区<44>并与从塔 $K_1$ <4>的顶部进料的多元醇馏分<6>接触。通过水蒸气V<3>和所述多元醇馏分<6>的

此类逆流的方式,后者从杂质中被汽提,并且纯化的多元醇馏分<11>在液体收集器<45>中获得,在所述液体收集器<45>处它从塔 $K_1$ <4>中排出。汽提后获得的所述水蒸气含有Q的胺分解产物和/或其他水解产物例如胺 $A_{PU}$ 。它从塔 $K_1$ <4>的顶部排出并在冷凝器<12>中冷凝。然后,得到的冷凝的料流<13>可以被进一步处理,例如在进一步的蒸馏中以再循环水,该水然后可以经由管线<8>被再循环至塔 $K_1$ <4>以再次用于汽提和/或分离需要的胺 $A_{PU}$ 。可替代地,该水可以被再循环至所述反应步骤以产生更多的水解粗产物 $R_H$ ,并用此产生更多的有机相 $P_{O1}$ <1>。

### 具体实施方式

[0014] 在根据本发明的方法中,由至少一种聚氨酯PU获得至少一种再循环的多元醇 $P_{PU}$ 和至少一种再循环的胺 $A_{PU}$ 。在本发明的上下文中的“再循环的”意指在根据本发明的方法(即包含所述PU的水解步骤的方法)中获得的分解产物 $P_{PU}$ 和 $A_{PU}$ 可以被再利用,例如被再用于合成进一步的PU,特别是PU泡沫,优选地软质PU泡沫。

[0015] 可用于根据本发明的方法中的多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 和至少一种聚氨酯PU在下文中进一步描述。

#### [0016] 1. 多元醇 $P_{PU}$

“多元醇 $P_{PU}$ ”涵盖具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团,优选地两个或更多个OH基团的任何有机化合物。此类多元醇例如被描述于JP H04-136017 A、WO 2022/042909 A1、WO 2022/042910 A1、WO 2023/072985、WO 2023/078802 A1中。

[0017] 在本发明的方法中回收的多元醇 $P_{PU}$ 的结构与用于制备在本发明的方法中处理的聚氨酯PU的多元醇的结构相关。

[0018] 优选地,所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 选自以下:

- 聚醚多元醇;
- 聚酯多元醇;
- 含羟基的脂族聚碳酸酯,特别是聚醚碳酸酯多元醇;
- 基于天然油的多元醇(NOP);
- 聚合物多元醇(填充多元醇);
- 预聚物多元醇;
- 自催化多元醇。

[0019] 更优选地,所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 选自聚醚多元醇、聚酯多元醇,甚至更优选地所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 选自聚醚多元醇。

[0020] 所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 优选地具有2至6,更优选地2至3,最优选地2的平均官能度。

[0021] “官能度”意指每分子的异氰酸酯反应性基团的数量,优选地是OH基团的数量。

[0022] 在多于一种多元醇 $P_{PU}$ 的混合物 $M_p$ 中,“平均官能度”是指所述混合物 $M_p$ 中的所有异氰酸酯反应性基团,优选地所有OH基团的数量除以所述混合物 $M_p$ 中的所有多元醇 $P_{PU}$ 的物质的量(mol)。

[0023] 所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 优选地具有500至15000克/摩尔的范围内的数均分子量。该数均分子量通常通过凝胶渗透色谱法(“GPC”)来确定,特别是使用聚丙二醇作为参照物

和四氢呋喃(“THF”)作为洗脱剂。

[0024] 所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 优选地具有10至1200 mg KOH/g的范围内的OH值。所述OH值特别是根据DIN标准DIN 53240:1971-12来确定。

[0025] 1.1聚醚多元醇

所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自聚醚多元醇,该聚醚多元醇是本领域技术人员已知的,并且优选是具有伯和/或仲端基,优选地羟基的聚醚。胺官能化的聚醚(例如,由Texaco Chemical Co.出售的“Jeffamine”聚氧丙胺)也可以使用。优选的是使用具有羟基端基的聚醚多元醇。

[0026] 所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自聚醚多元醇,该聚醚多元醇通过已知方法可获得。此类材料通常通过一种或多种环醚(例如环氧化物、氧杂环丁烷类或氧杂环戊烷类(oxolane))的催化开环聚合来制备。可以使用具有两个或更多个活性氢的引发剂,例如多元醇、胺或酸,以改变该聚醚的官能度(活性氢的数量)。如果使用多于一种类型的环醚,它们可以同时反应(以得到无规型共聚物)或顺序反应(以得到嵌段型共聚物)。示例性的环醚包括环氧丙烷、环氧乙烷、环氧丁烷、四氢呋喃和氧杂环丁烷。聚醚多元醇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型共聚物。

[0027] 所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自聚醚多元醇,该聚醚多元醇也可以通过以下获得:在碱金属氢氧化物、碱金属醇化物或胺作为催化剂的存在下,和通过至少一种起始剂分子(“SM”)的加成,所述起始剂分子优选地含有两个或三个以键合形式的反应性氢原子,进行烯化氧(“AO”)的阴离子聚合;或在路易斯酸(例如五氯化锑或三氟化硼醚化物)的存在下,进行AO的阳离子聚合;或通过双金属氰化物催化。

[0028] 合适的AO含有二至四个碳原子。实例是四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷。优选地使用环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。所述烯化氧可以单独地、累积地、嵌段地、交替地或作为混合物地使用。

[0029] 使用的起始剂分子SM特别地可以是在其分子中具有至少两个,优选地二至八个羟基的化合物,或具有至少两个伯氨基的化合物。

[0030] 优选的起始剂分子SM选自以下:

-水;

-二-、三-或四-元醇,特别是选自乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇;

-脂肪酸甘油三酯,其中所述脂肪酸中的至少两个带有至少一个-OH基团,优选地是蓖麻油,它是一种甘油三酯,其中至少两个,优选地所述三个脂肪酸残基的每个是12-羟基-9-十八碳烯酸(已知为“蓖麻油酸”);

-高级多官能多元醇(higher polyfunctional polyols),特别是糖化合物,例如葡萄糖、山梨糖醇、甘露醇和蔗糖;

-多元酚、甲阶酚醛树脂类(resols),例如苯酚和甲醛的低聚缩合产物,以及酚类、甲醛和二烷醇胺的曼尼希缩合物,以及三聚氰胺,或胺类例如苯胺、乙二胺(“EDA”)、甲苯二胺(“TDA”)、二苯甲烷二胺(“MDA”,它优选地为二苯甲烷2,4'-二胺或二苯甲烷2,2'-二胺)、1,5-戊二胺(“PMDA”)。

[0031] 合适的起始剂分子SM的选择取决于所得聚醚多元醇在聚氨酯生产中的用途的特定领域(例如,用于生产软质PU泡沫的多元醇不同于用于生产硬质PU泡沫的那些)。

[0032] 多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自聚醚多元醇,该聚醚多元醇也可以从天然来源获得。此类聚醚多元醇和它们从生物来源的制备由H. Sardon, D. Mecerreyes, A. Basterretxea, L. Avérus, C. Jehanno, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 10664-10677 (本文中下称“Sardon等”)描述。

#### [0033] 1.2 聚酯多元醇

聚酯多元醇是多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自的另一组多元醇,该聚酯多元醇是基于多元的脂族或芳族羧酸的酯,优选地具有二至十二个碳原子。

[0034] 脂族羧酸的实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马来酸、富马酸。芳族羧酸的实例是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和异构的萘二甲酸类。所述聚酯多元醇通过将多元羧酸与多元醇缩合而获得,所述多元醇优选地是具有二至十二个,更优选地二至六个碳原子的二醇或三醇,优选地是三羟甲基丙烷和甘油。

[0035] 多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自聚酯多元醇,该聚酯多元醇也可以从天然来源获得。此类聚酯多元醇和它们从生物来源的制备由Sardon等描述。

#### [0036] 1.3 含羟基的脂族聚碳酸酯

含羟基的脂族聚碳酸酯是多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自的另一组多元醇,该含羟基的脂族聚碳酸酯是含有以碳酸酯的形式[-O-C(=O)-O]结合的二氧化碳的多元醇。由于二氧化碳在化学工业的许多过程中作为副产物大量形成,从商业角度来看,使用二氧化碳作为烯化氧聚合中的共聚单体是特别令人感兴趣的。用二氧化碳部分替代多元醇中的烯化氧具有显著降低多元醇生产成本的潜力。此外,使用 $CO_2$ 作为共聚单体在环境方面是非常有利的,因为该反应构成了温室气体向聚合物的转化。此类多元醇例如由J. Xu, E. Feng, J. Song, *J Appl Polym Sci.* 2014, 131: 10.1002/app.39822描述。通过使用催化剂将烯化氧和二氧化碳加成至H-官能的起始剂物质上来制备这些多元醇是熟知的。此处可以使用各种催化剂体系:第一代是非均相锌盐或铝盐的那些,如例如描述于US 3,900,424 A或US 3,953,383 A中。此外,单核金属络合物和双核金属络合物已成功用于 $CO_2$ 和烯化氧的共聚(WO 2010/028362 A1、WO 2009/130470 A1、WO 2013/022932 A1或WO 2011/163133 A1)。用于二氧化碳和烯化氧共聚的最重要的催化剂体系类别是双金属氰化物催化剂的那些,也称为“DMC催化剂”(US 4,500,704 A、WO 2008/058913 A1)。合适的烯化氧和H-官能的起始剂物质是也用于制备不含碳酸酯的聚醚多元醇的那些,如上所述。

#### [0037] 1.4 基于天然油的多元醇(NOP)

多元醇 $P_{PU}$ 优选地选自的另一组的多元醇是基于可再生原料的多元醇,即基于天然油的多元醇(NOP)。考虑到化石资源(即石油、煤和天然气)可获得性的长期限制,以及针对原油价格上涨的背景,使用NOP生产PU泡沫越来越受到关注。NOP已在此类应用中被描述多次(WO 2005/033167 A2、US 2006/0293400 A1、WO 2006/094227 A2、WO 2004/096882 A1、US 2002/0103091 A1、WO 2006/116456 A1和WO 2005/033167 A2)。NOP在市场上现已由各种制造商可获得(US 2006/0167125 A1、US 2006/0229375 A1、WO 2009/058367 A1)。取决于基础原料,例如豆油、棕榈油或蓖麻油(描述于Sardon等的图2B中),以及随后的处理,获得具有不同性质的多元醇。此处基本上可以区分两组:a) 基于可再生原料的多元醇,其被改

性使得它们可以100%的程度上用于生产聚氨酯(US 2006/0167125 A1、US 2006/0229375 A1);b) 基于可再生原料的多元醇,由于其加工和性质,只能以特定比例替代基于石油化学的多元醇(WO 2009/058367 A1)。如上所述,多元醇P<sub>pu</sub>可选自的聚醚多元醇、聚酯多元醇和其他多元醇也可以从天然来源获得(参见Sardon等)。

#### [0038] 1.5聚合物多元醇(填充多元醇)

多元醇P<sub>pu</sub>优选地选自的另一类多元醇是所谓的聚合物多元醇(填充多元醇)。这些多元醇的关键特征是它们含有分散性固体有机填料,固体含量多至40%或更高。有不同类型的可用的聚合物多元醇:SAN、PUD和PIPA多元醇。SAN多元醇是含有基于苯乙烯-丙烯腈(styrene-acrylonitrile (“SAN”))的分散性共聚物的高反应性多元醇。PUD(“聚-脲-分散体”(“poly-urea-dispersion”))多元醇是同样以分散形式的含有聚脲的高反应性多元醇。PIPA(“聚异氰酸酯聚加成物”(“polyisocyanatepolyaddition”))多元醇是含有分散性聚氨酯(例如通过在常规多元醇中的异氰酸酯与烷醇胺的原位反应而形成)的高反应性多元醇。

[0039] 取决于应用,基于所述多元醇,优选的固体含量通常在5重量% (“重量%” = “wt%”)至40重量%之间。所述聚合物多元醇的固体含量有助于改善开孔性,这导致更可控的发泡过程,特别是当使用TDI(“甲苯二异氰酸酯”)时,使得不发生泡沫收缩。因此,所述固体含量起着基本的加工助剂的作用。另外的功能是通过泡沫配制物中的所述固体含量来控制泡沫硬度,因为更高的固体含量导致更高的泡沫硬度。具有聚合物多元醇的配制物的自稳定性明显较差,因此倾向于除了来自交联反应的化学稳定化还需要额外的物理稳定化。取决于多元醇的固体含量,它们可以单独使用或与上述未填充的多元醇共混使用。

#### [0040] 1.6预聚物多元醇

多元醇P<sub>pu</sub>优选地选自的另一类多元醇是作为经由多元醇与异氰酸酯以100:1至5:1,优选地50:1至10:1的摩尔比反应的预聚物而获得的。此类预聚物优选地以聚合物中的溶液的形式构成,并且所述多元醇优选地对应于用于制备预聚物的多元醇。

#### [0041] 1.7自催化多元醇

多元醇P<sub>pu</sub>优选地选自的另一类多元醇是所谓的自催化多元醇,特别是自催化聚醚多元醇。这类多元醇是基于例如聚醚嵌段,优选地基于环氧乙烷嵌段和/或环氧丙烷嵌段,并且额外包含催化活性官能团,例如含氮官能团,特别是氨基,优选地叔胺官能团、脲基团和/或含氮原子的杂环。通过在PU泡沫,优选地软质PU泡沫的生产中使用这此类自催化多元醇,可以减少取决于应用额外使用的所需催化剂的量,和/或可以使它适应特定的所需泡沫性质。合适的多元醇描述于例如WO 0158976 A1、WO 2005/063841 A1、WO 02/22702 A1、WO 2006/055396 A1、WO 03/029320 A1、WO 01/58976 A1、US 6,924,321 B2、US 6,762,274 B2、WO 2008/079614 A1、WO 2004/060956 A1或WO 2013/102053 A1中,并且可以购买,例如以Voractiv™和/或SpecFlex™ Activ的商品名从Dow购买。

[0042] 取决于得到的泡沫的所需性质,有利地可以使用合适的多元醇,如例如描述于:US 2007/0072951 A1、WO 2007/111828 A2、US 2007/0238800 A1、US 6,359,022 B2或WO 96/12759 A2中。进一步的多元醇对于本领域技术人员是已知的,并且可以被找到,例如在EP 0 380 993 A2或US 3,346,557 A1中被找到,所述文献通过引用全部并入本文中。

#### [0043] 1.8优选的多元醇

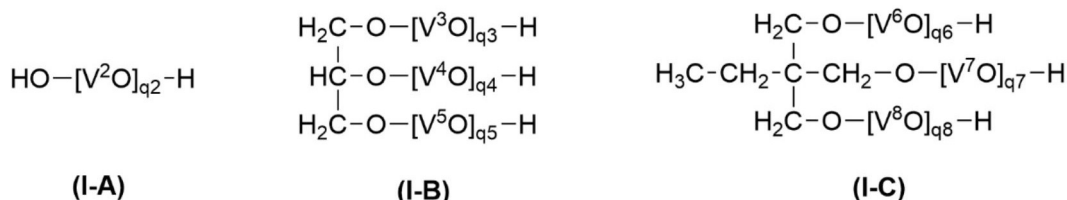
1.8.1) 更优选地,所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 具有根据式(I)的通式结构: $HX^2-V^1-X^1H$ ,其中残基 $V^1$ 是二价烃残基,它任选地含有至少一个选自酯基、醚基、硫醚基、胺基、氰基、羟基的基团。

[0044]  $V^1$ 优选地选自亚烷基、亚烯基、亚炔基、芳族烃残基,其中任选地所述亚烷基、亚烯基、亚炔基和/或芳族烃残基包含至少一个选自酯基、醚基、硫醚基、胺基、氰基、羟基的基团。

[0045]  $X^1$ 、 $X^2$ 各自独立地选自 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R')$ 、 $-S-$ ,其中 $R'$ 是烷基,优选地是具有1至6个碳原子的烷基。

[0046] 优选地, $X^1 = -O-$ 且 $X^2 = -O-$ 。

[0047] 1.8.2) 所述式(I)的多元醇 $P_{PU}$ 优选地具有选自式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)的通式结构,甚至更优选地是式(I-A):



其中 $q_2$ 、 $q_3$ 、 $q_4$ 、 $q_5$ 、 $q_6$ 、 $q_7$ 、 $q_8$ 各自独立地为 $\geq 2$ 的整数,优选地在2至1000的范围内,更优选地在5至500的范围内,甚至更优选地在10至200的范围内的整数,

其中 $V^2$ 、 $V^3$ 、 $V^4$ 、 $V^5$ 、 $V^6$ 、 $V^7$ 、 $V^8$ 各自独立地为具有式 $-C_nH_{2n}-$ 的基团,其中 $n$ 为整数且 $n = 1$ 至100,优选地 $n = 2$ 至50,更优选地 $n = 2$ 至10,甚至更优选地 $n = 2$ 至6,甚至更优选地 $n = 2$ 至4,甚至更优选地 $n = 2$ 至3,

优选地, $V^2$ 、 $V^3$ 、 $V^4$ 、 $V^5$ 、 $V^6$ 、 $V^7$ 、 $V^8$ 各自独立地选自 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ ,

并且其中在根据通式结构(I-A)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^2$ 是相同或不同的,并且其中在根据通式结构(I-B)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^3$ 是相同或不同的,并且其中在根据通式结构(I-B)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^4$ 是相同或不同的,并且其中在根据通式结构(I-B)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^5$ 是相同或不同的,并且其中在根据通式结构(I-C)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^6$ 是相同或不同的,并且其中在根据通式结构(I-C)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^7$ 是相同或不同的,并且其中在根据通式结构(I-C)的多元醇 $P_{PU}$ 中的残基 $V^8$ 是相同或不同的。

[0048] 根据本发明,“ $-C_nH_{2n}-$ ”包含线性和支化的亚烷基残基,优选地选自亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基,更优选地选自亚乙基、正亚丙基、异亚丙基。

[0049] 式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)的多元醇 $P_{PU}$ 是聚醚多元醇。

[0050] 2. 胺 $A_{PU}$

胺 $A_{PU}$ 的结构与由经受本发明的方法的聚氨酯PU包含的多异氰酸酯的结构相关。如本发明中使用的“胺 $A_{PU}$ ”包括具有两个或更多个胺基的胺,优选地包括在其分子中具有两个或更多个伯氨基的胺。

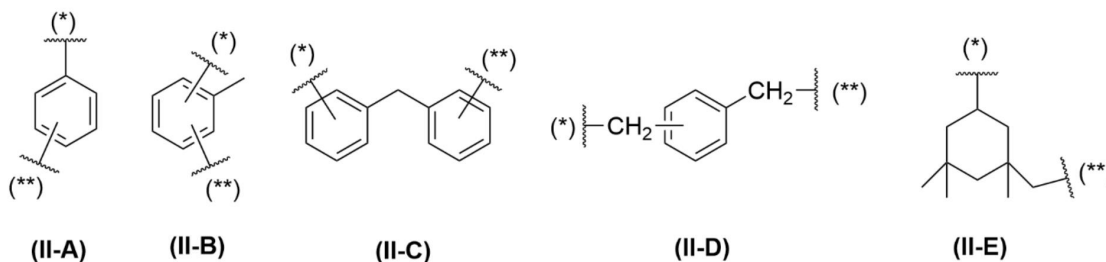
[0051] 在一个优选的实施方案中,所述至少一种胺 $A_{PU}$ 具有根据式(II)的通式结构: $H_2N-W^1-NH_2$ ,其中残基 $W^1$ 是二价烃残基,其任选地含有至少一个选自酯基、醚基、硫醚基、胺基、氰

基、羟基、氨基的基团。

[0052]  $W^1$  优选地选自亚烷基、亚烯基、亚炔基、芳族烃残基, 其中任选地所述亚烷基、亚烯基、亚炔基和/或芳族烃残基包含至少一个选自酯基、醚基、胺基、硫醚基、羟基、氰基、氨基的基团。

[0053]  $W^1$  更优选地选自亚烷基、芳族烃残基, 其中任选地所述亚烷基和/或芳族烃残基包含至少一个选自羟基、氨基的基团。

[0054] 2.1) 甚至更优选地, 式(II)中的 $W^1$ 选自 $C_1$ - $C_6$ 亚烷基和式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E), 甚至更优选地选自 $C_5$ -亚烷基、 $C_6$ -亚烷基、式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E), 其中



其中式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E)中的用“(\*)”标识的键表示与式(II)中的一个氨基连接的键, 并且式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E)中的用“(\*\*)”标识的键表示与式(II)中的其它氨基连接的键。

[0055] 在式(II-A)中, 优选地, 分别用“(\*)”和“(\*\*)”标识的两个键在芳环处相对于彼此处于对位。

[0056] 在式(II-B)中, 优选地, 分别用“(\*)”和“(\*\*)”标识的两个键在芳环处相对于甲基处于2,4-位或2,6-位。

[0057] 在式(II-C)中, 不与用“(\*)”或“(\*\*)”标识的键中的一个相连的芳族碳原子, 即式(II-C)中的带有氢的芳族碳原子, 可以被选自氨基、烷基(其中所述烷基优选地为甲基)的基团取代。更优选地, 式(II-C)中的所有不与用“(\*)”或“(\*\*)”标识的键中的一个相连的芳族碳原子各自都带有氢。

[0058] 在式(II-D)中, 优选地, 分别带有用“(\*)”和“(\*\*)”标识的键的两个残基在芳环处相对于彼此处于对位。

[0059] 2.2) 在一个甚至更优选的实施方案中, 所述至少一种胺 $A_{PU}$ 选自以下: 苯二胺、甲苯二胺(“TDA”)、二苯甲烷的二胺和多元胺(“MDA”)、1,5-戊烷二胺(“PDA”)、1,6-六亚甲基二胺(“HDA”)、异佛尔酮二胺(“IPDA”)、亚二甲苯基二胺(“XDA”)。最优选的是, 所述至少一种胺 $A_{PU}$ 是TDA。

[0060] 在TDA中, 两个氨基优选地在芳环处相对于甲基处于2,4-位或2,6-位。

### [0061] 3. 聚氨酯PU

在根据本发明的方法的步骤a中, 使用聚氨酯(PU)。然后, 该PU经受根据步骤a的部分或完全水解。

[0062] 根据本发明的方法的优点之一是它适用于广泛的PU。因此, 待经受本发明的方法的步骤a的PU没有特别限制, 并且任何已知的聚氨酯PU均可用于本发明的方法中。优选地, 经受步骤a的聚氨酯PU是聚氨酯废料。

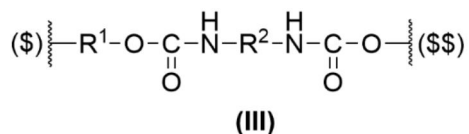
[0063] 经受本发明的步骤a的PU优选地作为PU泡沫来提供,更优选地作为软质PU泡沫来提供。

[0064] 特别是,可以经受本发明的方法的聚氨酯PU是由含活性氢的多元醇,优选地聚醚,和多异氰酸酯制备的那些。这种类型的聚氨酯是熟知的,并且描述于例如US 5,208,379 A、Ulrich, "Urethane Polymers", in Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, pp. 576-608 (1983)和Backus *et al.*, "Polyurethanes", in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 13, pp. 243-303 (1988)中。

[0065] 通常,经受本发明的方法的步骤a的聚氨酯是聚合物,其中多元醇 $P_{PU}$ 的至少两个OH基团各自经由氨基甲酸酯官能团与胺 $A_{PU}$ 的NH基团连接,并且胺 $A_{PU}$ 的至少两个NH基团各自经由氨基甲酸酯官能团与多元醇 $P_{PU}$ 的OH基团连接。

[0066] 用于本发明的方法中的PU可以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、环脂族二异氰酸酯、芳基烷基二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯(例如,甲苯二异氰酸酯类和二异氰酸基二苯基甲烷类(diisocyanatodiphenyl methanes))、芳族三异氰酸酯,以及异氰酸酯混合物,例如通常称为聚合二苯基甲烷二异氰酸酯("PMDI")的异氰酸酯。当然,也可以使用改性的、掩蔽的(masked)或封闭的(blocked)多异氰酸酯。经受根据本发明的方法的PU也可以包含选自脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脲基的基团。如果这些基团中的一种或多种存在,这些基团的至少一部分可以在步骤a期间被裂解。经受本发明的方法的PU还可以包括本领域已知的任何常规的添加的反应物或添加剂,例如扩链剂或固化剂(curatives)(相对低分子量的含活性氢的化合物,例如二醇(glycol)和二胺或多元胺)、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PU聚合物以外的聚合物(例如苯乙烯-丙烯腈共聚物,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。所述聚氨酯可以是以固体、微孔或泡沫形式,并且可以为从橡胶状、弹性体、软质材料至硬的刚性物质的范围内。

[0067] 特别是,经受本发明的步骤a的所述至少一种PU包含至少一种(个)聚合物链(polymer strand) $PU_s$ ,其中 $PU_s$ 具有m个相互连接的化学结构(III)的重复单元,其具有



其中m为 $\geq 4$ 的整数,优选地4至 $10^6$ ,甚至更优选地10至 $10^5$ ,甚至更优选地100至 $10^4$ 的整数,

其中 $PU_s$ 内的化学结构(III)的重复单元彼此相同或至少部分不同,

其中 $PU_s$ 内的化学结构(III)的重复单元以这样的方式彼此连接,使得特定重复单元中的用"(\$)"标识的键与相邻重复单元中的用"(\$\$)"标识的键连接,

其中 $R^1$ 是二价烃残基,其任选地含有至少一个选自酯基、醚基、羟基、氰基、胺基、硫醚基的基团,

其中 $R^2$ 是二价烃残基,优选地包含芳族碳原子,

其中在PU包含多于一种(个)聚合物链 $PU_s$ 的那些情况下,第一聚合物链 $PU_s$ 的一个

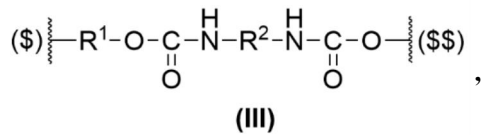
或多个残基R<sup>1</sup>可以与相同或第二聚合物链PU<sub>S</sub>的一个或多个其他残基R<sup>1</sup>共价键合。

[0068] 特别是,经受本发明的方法的步骤a的PU包含多元醇P<sub>PU</sub>和胺A<sub>PU</sub>,从形式上看,所述多元醇P<sub>PU</sub>和所述胺A<sub>PU</sub>经由连接所述P<sub>PU</sub>的羟基与所述A<sub>PU</sub>的氨基的氨基甲酸酯键彼此相互连接。在步骤a中的PU水解后,氨基甲酸酯基团被裂解,因此释放出所述P<sub>PU</sub>和A<sub>PU</sub>。

[0069] 与此一致,在本发明的一个优选的实施方案中(下文中缩写为“优选的实施方案①”),所述多元醇P<sub>PU</sub>具有选自如第1.8.2点所限定的式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)的通式结构,甚至更优选地如第1.8.2点所限定的式(I-A),

并且所述至少一种胺A<sub>PU</sub>具有根据式(II):H<sub>2</sub>N-W<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>的通式结构,其中残基W<sup>1</sup>如第2.1)点所限定,甚至更优选地所述至少一种胺A<sub>PU</sub>如第2.2)点所限定,

并且经受本发明的步骤a的所述至少一种PU包含至少一种(个)聚合物链PU<sub>S</sub>,其中PU<sub>S</sub>具有m个相互连接的化学结构(III)的重复单元,其具有

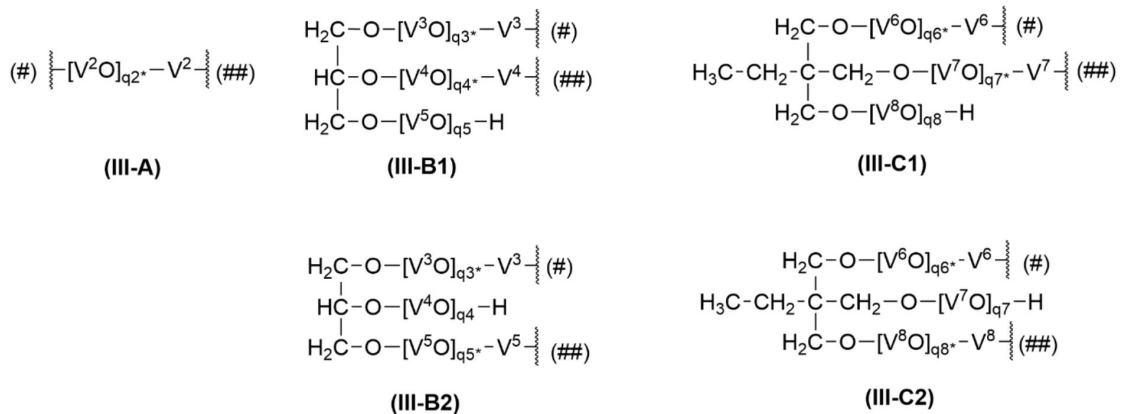


其中m为≥ 4的整数,优选地4至10<sup>6</sup>,甚至更优选地10至10<sup>5</sup>,甚至更优选地100至10<sup>4</sup>的整数,

其中PU<sub>S</sub>内的化学结构(III)的重复单元彼此相同或至少部分不同,

其中PU<sub>S</sub>内的化学结构(III)的重复单元以这样的方式彼此连接,使得特定重复单元中的用“(\\$)”标识的键与相邻重复单元中的用“(\\$\\$)”标识的键连接,

其中R<sup>1</sup>选自根据式(III-A)、式(III-B1)、式(III-B2)、式(III-C1)、式(III-C2)的二价残基之一,



其中V<sup>2</sup>、V<sup>3</sup>、V<sup>4</sup>、V<sup>5</sup>、V<sup>6</sup>、V<sup>7</sup>、V<sup>8</sup>如第1.8.2点的对式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)所限定,

其中式(III-A)中的q<sub>2</sub>\*通过以下关系q<sub>2</sub> = 1 + q<sub>2</sub>\*取决于对式(I-A)限定的q<sub>2</sub>;

其中式(III-B1)和式(III-B2)中的q<sub>3</sub>\*通过以下关系q<sub>3</sub> = 1 + q<sub>3</sub>\*取决于对式(I-B)限定的q<sub>3</sub>;

其中式(III-B1)中的q<sub>4</sub>\*通过以下关系q<sub>4</sub> = 1 + q<sub>4</sub>\*取决于对式(I-B)限定的q<sub>4</sub>;

其中式(III-B1)中的q<sub>5</sub>如对式(I-B)所限定;

其中式(III-B2)中的q<sub>4</sub>如对式(I-B)所限定;

其中式(III-B2)中的q<sub>5</sub>\*通过以下关系q<sub>5</sub> = 1 + q<sub>5</sub>\*取决于对式(I-B)限定的q<sub>5</sub>;

其中式(III-C1)和(III-C2)中的q<sub>6</sub>\*通过以下关系q<sub>6</sub> = 1 + q<sub>6</sub>\*取决于对式(I-

C)限定的q6;

其中式(III-C1)中的q7\*通过以下关系 $q7 = 1 + q7^*$ 取决于对式(I-C)限定的q7;

其中式(III-C1)中的q8如对式(I-C)所限定;

其中式(III-C2)中的q7如对式(I-C)所限定;

其中式(III-C2)中的q8\*通过以下关系 $q8 = 1 + q8^*$ 取决于对式(I-C)限定的q8;

其中式(III-A)、式(III-B1)、式(III-B2)、式(III-C1)、式(III-C2)中的用“(#)”标识的键对应于式(III)中的用“(S)”标识的键,并且其中式(III-A)、式(III-B1)、式(III-B2)、式(III-C1)、式(III-C2)中的用“(##)”标识的键对应于自R<sup>1</sup>至式(III)中的氧原子的键,即该自R<sup>1</sup>的键与式(III)中的用“(S)”标识的键不同,

并且其中R<sup>2</sup>选自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基和式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E),甚至更优选地选自C<sub>5</sub>-亚烷基、C<sub>6</sub>-亚烷基、如上文第2.1项所限定的式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E),其中在式(III)的上下文中,式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E)中的用“(\*)”标识的键表示与式(III)中的一个氨基甲酸酯官能团的氮连接的键,并且式(II-A)、式(II-B)、式(II-C)、式(II-D)、式(II-E)中的用“(\*\*)”标识的键表示与式(III)中的其它氨基甲酸酯官能团的氮连接的键。

[0070] 经受本发明的方法的步骤a的PU,特别是在实施方案Θ中的聚合物链PU<sub>S</sub>,可以包含另外的与上述限定的残基R<sup>1</sup>和残基R<sup>2</sup>不同的重复单元。例如,它可以包含另外的衍生自至少一个选自以下的单元的重复单元:

-聚醚多元醇,特别是如上文第1.1点所限定;

-聚酯多元醇,特别是如上文第1.2点所限定;

-含羟基的脂族聚碳酸酯,特别是聚醚碳酸酯多元醇,特别是如上文第1.3点所限定;

-基于天然油的多元醇(NOP),特别是如上文第1.4点所限定;

-聚合物多元醇(填充多元醇),特别是如上文第1.5点所限定;

-预聚物多元醇,特别是如上文第1.6点所限定;

-自催化多元醇,特别是如上文第1.7点所限定。

[0071] 4. 步骤a

在根据本发明的方法的步骤a中,通过将所述PU与水至少一种碱B接触,将PU至少部分水解。

[0072] 此类PU的水解反应是本领域技术人员已知的,并且被描述于例如WO 2023/083968 A1、WO 2023/072985 A1中。这些文件将水解与其他用于裂解PU的反应例如糖酵解进行比较。

[0073] US 5,208,379 A也公开了典型的水解条件。

[0074] 在本发明的上下文中的“水解”是指用水分子(作为亲核试剂)裂解所述PU中的氨基甲酸酯基团的至少一部分,以得到相应的胺和多元醇。

[0075] 4.1 碱B

步骤a中使用的至少一种碱B可以由本领域技术人员根据其知识选择。

[0076] 优选地,所述至少一种碱B选自以下:碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐、碱土金属磷酸氢盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸

盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐、碱金属羧酸盐,特别是碱金属乙酸盐、碱土金属羧酸盐,特别是碱土金属乙酸盐、碱金属亚硫酸盐、碱土金属亚硫酸盐、氢氧化铵、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。

[0077] 更优选地,所述至少一种碱B选自以下:碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐、碱金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属羧酸盐(其中所述羧酸盐特别是乙酸盐)、碱金属亚硫酸盐、氢氧化铵、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。

[0078] 碱B所包含的碱金属优选地选自钾、钠、锂,更优选地选自钾、钠。

[0079] 碱B所包含的碱土金属优选地选自铍、镁、钙、锶、钡,更优选地选自镁、钙。

[0080] 甚至更优选地,所述至少一种碱B选自碳酸钾、碳酸钠。

[0081] 在一个优选的实施方案中,步骤a中使用的所有碱B的总重量相对于经受步骤a的所有PU的总重量的比率在50:1至1:1,优选地10:1至2:1,最优选地4:1的范围内。

[0082] 4.2相转移催化剂

在另一优选的实施方案中,步骤a中的水解用至少一种选自季铵盐Q、有机磺酸酯/盐的相转移催化剂来催化,优选地至少一种选自季铵盐Q的相转移催化剂来催化。

[0083] 所述季铵盐Q优选地具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ ,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 相同或不同,并且每个为选自烷基、芳基、芳基烷基的烃基,并且X选自氢氧根、碳酸根、碳酸氢根、硫酸氢根、羧酸根(其中所述羧酸根优选地为乙酸根)、卤离子(其中所述卤离子优选地选自氯离子和溴离子)、烷基硫酸酯根(alkyl sulfate)(其中所述烷基硫酸酯根优选地选自甲基硫酸酯根、乙基硫酸酯根)。优选地, $X =$  氢氧根、硫酸氢根。最优选地, $X =$  氢氧根。

[0084] 所述季铵盐Q优选地包含具有6至30个碳原子的铵阳离子。

[0085] 所述有机磺酸酯/盐优选地包含至少7个碳原子。

[0086] 在一个优选的实施方案中,步骤a中的水解用至少一种季铵盐Q催化,甚至更优选地,所述至少一种季铵盐Q包含选自四丁基铵阳离子、苄基三甲基铵阳离子的阳离子。甚至更优选地,所述至少一种季铵盐Q选自四丁基铵氢氧化物、苄基三甲基铵氢氧化物、四丁基铵硫酸氢盐。

[0087] 在步骤a中使用至少一种季铵盐Q的那些情况下,进一步优选的是,基于经受步骤a的所述PU的总重量,步骤a中使用的所有季铵盐Q的重量为至少0.5重量%(="wt%"),更优选地在0.5至15wt%的范围内,甚至更优选在0.75至10wt%的范围内,特别优选在0.90至8wt%的范围内,特别优选在1.0至7wt%的范围内。

[0088] 在本发明的方法的一个替代的实施方案中,根据步骤a的至少部分水解在不添加相转移催化剂的情况下进行。

[0089] 4.3碱-催化剂组合

在本发明的方法的一个优选的实施方案中,所述至少一种碱B以与至少一种季铵盐Q或有机磺酸酯/盐的“碱-催化剂-组合”的形式用于步骤a中。甚至更优选地,所述至少一种碱B以与至少一种季铵盐Q的“碱-催化剂-组合”的形式用于步骤a中。

[0090] 甚至更优选地,所述碱-催化剂组合选自 $BCC_1$ 、 $BCC_2$ 、 $BCC_3$ ,特别是选自 $BCC_1$ 、 $BCC_2$ 。

[0091]  $BCC_1$ 包含碱 $B_1$ 和季铵离子 $Q_1$ 、或者碱 $B_1$ 和有机磺酸酯/盐 $S_1$ ,优选地 $BCC_1$ 包含碱 $B_1$ 和季铵离子 $Q_1$ ,

其中 $B_1$ 包含碱金属阳离子和/或铵阳离子,并且在25°C下具有1至10的 $pK_b$ 值,并且其中 $Q_1$ 包含含有6至30个碳原子的铵阳离子,并且其中 $S_1$ 包含至少7个碳原子。

[0092] 更优选地, $Q_1$ 具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ ,其中

-  $R^1$ 和 $R^2$ 相同或不同,并且为具有1至12个,优选地1至10个,更优选地1至7个,甚至更优选地1至6个,特别优选地1至5个,最优选地1至4个碳原子的烷基,其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的,最优选是线性的、饱和的烷基,

-  $R^3$ 选自具有1至12个,优选地1至10个,更优选地1至7个,甚至更优选地1至6个,特别优选地1至5个,最优选地1至4个碳原子的烷基,具有6至14个,优选地6至12个,最优选地6至10个碳原子的芳基,以及具有7至14个,优选地7至12个,最优选地7至10个碳原子的芳烷基,其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的,最优选是线性的、饱和的,并且

-  $R^4$ 选自具有3至12个,优选地3至10个,更优选地3至7个,最优选地4至6个碳原子的烷基,具有6至14个,优选地6至12个,最优选地6至10个碳原子的芳基,以及具有7至14个,优选地7至12个,最优选地7至10个碳原子的芳烷基,其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的,最优选是线性的、饱和的,并且

- X选自碳酸根、碳酸氢根、乙酸根、氢氧根、卤离子(其中所述卤离子优选地选自氯离子和溴离子)、硫酸氢根、烷基硫酸酯根(其中所述烷基硫酸酯根优选地选自甲基硫酸酯根和乙基硫酸酯根)。

[0093] 甚至更优选地, $Q_1$ 具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ ,其中,

选择 $R^1$ 至 $R^4$ 使得所述季铵阳离子中的碳原子的总数为6至14,优选地7至14,更优选地8至13,

或者,

选择 $R^1$ 至 $R^4$ 使得所述季铵阳离子中的碳原子的总数为15至30,优选地15至28,更优选地15至24,甚至更优选地16至22,最优选地16至20。

[0094]  $BCC_2$ 包含碱 $B_2$ 和季铵离子 $Q_2$ ,其中 $B_2$ 在25°C下具有 $<1$ 的 $pK_b$ 值,并且其中 $Q_2$ 包含含有6至14个碳原子的铵阳离子,如果所述铵阳离子包含苄基残基,则优选7至12个碳原子。

[0095] 更优选地, $Q_2$ 具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ ,其中,

-  $R^1$ 至 $R^3$ 相同或不同,并且为具有1至6个,优选地1至5个,更优选地1至4个,甚至更优选地1至3个,特别优选地1或2个,最优选地1个碳原子的烷基,其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的,最优选是线性的、饱和的烷基,

-  $R^4$ 选自具有3至11个,优选地3至10个,更优选地3至8个,最优选地4至6个碳原子的烷基,具有6至11个,优选地6至10个,最优选地6至8个碳原子的芳基,以及具有7至11个,优选地7至10个,最优选地7至9个碳原子的芳烷基,其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的,最优选是线性的、饱和的烷基,并且

- X选自碳酸氢根、碳酸根、乙酸根、氢氧根、卤离子(其中所述卤离子优选地选自氯离子和溴离子)、硫酸氢根、烷基硫酸酯根(其中所述烷基硫酸酯根优选地选自甲基硫酸酯根和乙基硫酸酯根)。

[0096] 甚至更优选地, $Q_2$ 具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ ,其中,

$R^4$ 不同于苄基残基,并且选择 $R^1$ 至 $R^4$ 使得所述季铵阳离子中的碳原子的总数为6至

14, 优选地7至14, 更优选地8至13,

或者,

$R^4$ 是苄基残基, 并且选择 $R^1$ 至 $R^3$ 使得所述季铵阳离子中的碳原子的总数为6至12, 优选地7至12, 更优选地8至11。

[0097] BCC<sub>3</sub>包含碱 $B_3$ 和季铵离子 $Q_3$ , 其中碱 $B_3$ 在25°C下具有<1的 $pK_b$ 值, 并且其中 $Q_3$ 包含含有15至30个碳原子的铵阳离子, 优选地15至28, 更优选地15至24, 甚至更优选地16至22, 最优选地16至20碳原子的铵阳离子。

[0098] 更优选地,  $Q_3$ 具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ , 其中,

- $R^1$ 和 $R^2$ 相同或不同, 并且为具有1至12个, 优选地1至10个, 更优选地1至7个, 甚至更优选地1至6个, 特别优选地1至5个, 最优选地1至4个碳原子的烷基, 其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的, 最优选是线性的、饱和的烷基,

- $R^3$ 选自具有1至12个, 优选地1至10个, 更优选地1至7个, 甚至更优选地1至6个, 特别优选地1至5个, 最优选地1至4个碳原子的烷基, 具有6至14个, 优选地6至12个, 最优选地6至10个碳原子的芳基, 以及具有7至14个, 优选地7至12个, 最优选地7至10个碳原子的芳烷基, 其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的, 最优选是线性的、饱和的烷基, 并且

- $R^4$ 选自具有3至12个, 优选地3至10个, 更优选地3至7个, 最优选地4至6个碳原子的烷基, 具有6至14个, 优选地6至12个, 最优选地6至10个碳原子的芳基, 以及具有7至14个, 优选地7至12个, 最优选地7至10个碳原子的芳烷基, 其中所述烷基可以是线性、支化、环状、饱和或不饱和的, 最优选是线性的、饱和的烷基, 并且

- X选自碳酸根、碳酸氢根、乙酸根、氢氧根、卤离子(其中所述卤离子优选地选自氯离子和溴离子)、硫酸氢根、烷基硫酸酯根(其中所述烷基硫酸酯根优选地选自甲基硫酸酯根和乙基硫酸酯根)。

[0099] 4.4粗产物 $R_H$

作为步骤a的结果, 获得粗产物 $R_H$ , 所述粗产物 $R_H$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、水W、至少一种碱B。

[0100] 所述水解粗产物 $R_H$ 包含有机相 $P_0$ 和水相 $P_w$ 。

[0101] 在一个优选的实施方案中, 所述有机相 $P_0$ 包含步骤a期间作为所述粗产物 $R_H$ 的一部分形成的所述多元醇 $P_{PU}$ 的主要部分和步骤a期间作为所述粗产物 $R_H$ 的一部分形成的所述胺 $A_{PU}$ 的主要部分。

[0102] “步骤a期间作为所述粗产物 $R_H$ 的一部分形成的所述多元醇 $P_{PU}$ 的主要部分”特别意指步骤a期间作为所述粗产物 $R_H$ 的一部分形成的>50摩尔% (=“mol%”), 优选地至少60摩尔%, 更优选地至少70摩尔%, 更优选地至少80摩尔%, 更优选地至少90摩尔%, 更优选地至少99摩尔%, 甚至更优选基本上所有的所述多元醇 $P_{PU}$ 。

[0103] “步骤a期间作为所述粗产物 $R_H$ 的一部分形成的所述胺 $A_{PU}$ 的主要部分”特别意指步骤a期间作为所述粗产物 $R_H$ 的一部分形成的>50摩尔% (=“mol%”), 优选地至少60摩尔%, 更优选地至少70摩尔%, 更优选地至少80摩尔%, 更优选地至少90摩尔%, 更优选地至少99摩尔%, 甚至更优选基本上所有的所述胺 $A_{PU}$ 。

[0104] 所述水相 $P_w$ 基本上由步骤a后的粗产物 $R_H$ 包含的水W和碱B形成, 尽管有机相 $P_0$ 通常

在一定程度上也含有水W和碱B,这是由于能斯特分布定律,根据该定律,任何化合物总会分布在两个不混溶的相之间。

[0105] 特别是,由步骤a后的粗产物 $R_H$ 包含的所述水W的至少75wt%,优选地至少95wt%形成水相 $P_W$ 的一部分,同时有机相 $P_0$ 也包含水W,并且包含由步骤a后的粗产物 $R_H$ 包含的水W的25wt%或更少,优选地5wt%或更少。

[0106] 特别是,由步骤a后的粗产物 $R_H$ 包含的碱B的至少75wt%形成水相 $P_W$ 的一部分,同时有机相 $P_0$ 包含由步骤a后的粗产物 $R_H$ 包含的碱B的25wt%或更少,优选地5wt%或更少。

[0107] 在步骤a中使用相转移催化剂的那些情况下,特别是如果在步骤a中使用至少一种季铵盐Q,则有机相 $P_0$ 特别地还包含所述季铵盐Q的至少一部分或根据步骤a反应期间由Q形成的分解产物 $D_Q$ 。

[0108] 特别是,所述水相 $P_W$ 包含由步骤a后的粗产物 $R_H$ 包含的碱B的主要部分。

[0109] 本发明的方法将引起所处理的PU中存在的氨基甲酸酯键和脲键的有效水解裂解,以产生胺 $A_{PU}$ 和多元醇 $P_{PU}$ ,其中 $P_{PU}$ 优选地是聚醚多元醇。特别是在使用扩链剂或固化剂来制备PU的那些情况下,也可以获得另外的产物,例如低分子量二醇(glycol)、不同于多元醇 $P_{PU}$ 的二醇(diols)、不同于胺 $A_{PU}$ 的二胺。

[0110] 同样,由于根据本发明的方法可应用于从广泛范围的来源和废物中再循环PU,因此经受本发明的方法的PU可能含有另外的添加剂和加工助剂,它们随后存在于水解粗产物 $R_H$ 中,特别是存在于由步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 包含的有机相 $P_0$ 和水相 $P_W$ 中。

[0111] 在本发明的一个特定的实施方案中,步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 因此包含至少一种组分C,其中C选自泡沫催化剂、无机填料、聚合物填料、阻燃剂、羧酸酯/盐(例如甲酸酯/盐、乙酸酯/盐)、聚二甲基硅氧烷、有机颜料、聚合物填料(优选地是SAN聚合物)。

[0112] 通常,泡沫催化剂、无机填料、聚合物填料、有机颜料存在于有机相 $P_0$ 中,而羧酸酯/盐(例如甲酸酯/盐、乙酸酯/盐)、聚二甲基硅氧烷、无机填料、聚合物填料(优选地是SAN聚合物)、阻燃剂存在于水相 $P_W$ 中。

[0113] 因此,在一个优选的实施方案中,(i)由步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 包含的所述有机相 $P_0$ 进一步包含一种或多种组分 $C_0$ ,所述组分 $C_0$ 选自泡沫催化剂、无机填料、聚合物填料、有机颜料、抗氧化剂、染料,

和/或

(ii)由步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 包含的所述水相 $P_W$ 进一步包含一种或多种组分 $C_W$ ,所述组分 $C_W$ 选自染料、聚二甲基硅氧烷、聚合物填料、无机填料、阻燃剂、羧酸酯/盐,其中所述羧酸酯/盐优选地是甲酸酯/盐、乙酸酯/盐中的至少一种。

[0114] 在优选的实施方案(ii)的情况下,甚至更优选的是,在根据步骤b从 $R_H$ 中分离 $P_{01}$ 之前、期间或之后,甚至更优选地之前或之后,将至少一部分,优选地全部的所述组分 $C_W$ 从水相 $P_W$ 中分离,使得 $P_W$ 中的组分 $C_W$ 的量最小化,优选地 $P_W$ 基本上不含组分 $C_W$ 。

[0115] 在优选的实施方案(i)的情况下,甚至更优选的是,在根据步骤b从 $R_H$ 中分离 $P_{01}$ 之前、期间或之后,甚至更优选地之前或之后,将至少一部分,优选地全部的所述组分 $C_0$ 从有机相 $P_0$ 中分离,使得 $P_{01}$ 中的组分 $C_0$ 的量最小化,优选地 $P_{01}$ 基本上不含组分 $C_0$ 。

[0116] 在一些实施方案中,特别是在经受步骤a的PU在步骤a中仅部分水解的那些情况下,粗产物也可能包含固体S。这些固体S可以是仅部分水解的PU的粒子,或额外的聚合物填

料(例如苯乙烯-丙烯腈聚合物,缩写为“SAN聚合物”),例如在PU由含有以分散或共价键合形式的此类聚合物(SAN聚合物)的多元醇,特别是聚醚多元醇构造块组成的那些情况下。

[0117] 因此,步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 任选地包含固体S。

[0118] 在一个优选的实施方案中,粗产物 $R_H$ 的组成如下:

在该优选的实施方案中,步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 中的有机相 $P_0$ 包含,

( $\alpha$ ) 按有机相 $P_0$ 的重量计多于40wt%,优选地45至90wt%,更优选地50至80wt%,甚至更优选地55至80wt%,甚至更优选地60至75wt%,最优选地65wt%的多元醇 $P_{PU}$ ,

( $\beta$ ) 按有机相 $P_0$ 的重量计10至40wt%,优选地15至35wt%,更优选地20至30wt%,最优选地22至27wt%的胺 $A_{PU}$ ,

( $\gamma$ ) 以按有机相 $P_0$ 的重量计少于20wt%,优选地0.1至15wt%,更优选地1至10wt%,甚至更优选地3至8wt%,最优选地5wt%的量的水W,

( $\delta$ ) 按有机相 $P_0$ 的重量计少于15wt%,优选地0.1至10wt%,更优选地0.5至8wt%,最优选地1至5wt%的无机碱B,

( $\epsilon$ ) 在步骤a中使用了至少一种季铵盐Q作为相转移催化剂的那些情况下,按有机相 $P_0$ 的重量计总和<15wt%,优选地0至10wt%,更优选地0.01至6wt%,甚至更优选地0.05至6wt%,特别优选地0.5至4wt%,最优选地1至2.5wt%是由季铵盐Q和所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ 的总和构成的,其中 $D_Q$ 是对应的胺 $A_Q$ 和对应的醇 $P_Q$ ,

( $\zeta$ ) 在经受步骤a的PU含有相应化合物 $C_0$ 的那些情况下,以按有机相 $P_0$ 的重量计少于15wt%,优选地0.1至10wt%,更优选地0.5至8wt%,最优选地1至5wt%的总量的所述化合物 $C_0$ ,其中所述化合物 $C_0$ 选自泡沫催化剂、无机填料、聚合物填料、有机颜料、抗氧化剂、染料,

其中组分( $\alpha$ )至组分( $\zeta$ )的量加上任选包含的另外的组分的量的总和多至有机相 $P_0$ 的100wt%的最大值。

[0119] 可替代地或额外地,优选地额外地,步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 中的水相 $P_W$ 包含,

( $\eta$ ) 按水相 $P_W$ 的重量计少于4wt%,优选地0至2wt%,更优选地0至1wt%,最优选地0至0.1wt%的多元醇 $P_{PU}$ ,

( $\theta$ ) 按水相 $P_W$ 的重量计0至3wt%,优选地0至2wt%,更优选地0.001至1wt%,甚至更优选地0.001至0.5wt%,最优选地0.01至0.1wt%的胺 $A_{PU}$ ,

( $\iota$ ) 按水相 $P_W$ 的重量计40至80wt%,优选地45至70wt%,更优选地50至60wt%,最优选地55至65wt%的水W,

( $\kappa$ ) 按水相 $P_W$ 的重量计20至60wt%,优选地25至50wt%,更优选地30至40wt%,最优选地35至45wt%的无机碱B,

( $\lambda$ ) 在步骤a中使用了至少一种季铵盐Q作为相转移催化剂的那些情况下,按水相 $P_W$ 的重量计总和0至3wt%,优选地0至2wt%,更优选地0.001至1wt%,甚至更优选地0.001至0.5wt%,最优选地0.01至0.1wt%是由季铵盐Q和所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ 的总和构成,其中 $D_Q$ 是对应的胺 $A_Q$ 和对应的醇 $P_Q$ ,

( $\mu$ ) 在经受步骤a的PU含有相应化合物 $C_W$ 的那些情况下,以按水相 $P_W$ 的重量计少于15wt%,优选地0.1至10wt%,更优选地0.5至8wt%,最优选地1至5wt%的总量的所述化合物 $C_W$ ,其中所述化合物 $C_W$ 选自羧酸酯/盐(例如甲酸酯/盐、乙酸酯/盐)、聚二甲基硅氧烷、聚

合物填料(优选地是SAN聚合物)、阻燃剂、染料、无机填料,

其中组分( $\eta$ )至( $\mu$ )的量加上任选存在的另外的组分的量的总和至水相 $P_w$ 的100wt%的最大值。

[0120] 在季铵盐Q具有通式结构 $R^1R^2R^3R^4NX$ 的那些情况下,对应的胺 $A_Q$ 优选地是选自 $R^1R^2R^3N$ 、 $R^1R^3R^4N$ 、 $R^1R^2R^4N$ 、 $R^2R^3R^4N$ 、 $R^1R^2NH$ 、 $R^1R^3NH$ 、 $R^1R^4NH$ 、 $R^2R^3NH$ 、 $R^2R^4NH$ 、 $R^3R^4NH$ 、 $R^1-NH_2$ 、 $R^2-NH_2$ 、 $R^3-NH_2$ 、 $R^4-NH_2$ 的化合物,并且对应的醇 $P_Q$ 优选地是选自 $R^1-OH$ 、 $R^2-OH$ 、 $R^3-OH$ 、 $R^4-OH$ 的化合物。

#### [0121] 4.5步骤a中的反应条件

根据本发明,步骤a通过将水W、至少一种碱B和经受水解反应的PU接触来进行。此类接触特别是在反应器中进行,在该反应器中各个反应组分被混合并彼此反应。此类反应器特别是选自连续搅拌釜反应器、高压釜。

[0122] 在一个可替代的实施方案中,步骤a也可以在专门设计用于连续处理的反应器中进行,所述反应器例如挤出机(例如螺杆挤出机、行星齿轮挤出机)、捏合机等。

[0123] 步骤a中应用的反应条件是本领域技术人员已知的。

[0124] 优选地,根据步骤a的至少部分水解在90°C至220°C,优选地100°C至200°C,更优选地110°C至200°C,甚至更优选地120°C至200°C,最优选地140°C至200°C的温度下进行。

[0125] 进一步优选地,根据步骤a的水解进行持续30分钟至20小时,优选地30分钟至16小时,更优选地30分钟至14小时,甚至更优选地45分钟至10小时,特别优选地60分钟至8小时,甚至更优选地60分钟至6小时。

[0126] 进一步优选地,根据步骤a的水解在大气压或在升高的压力下进行,特别是在1至30巴绝对压力,优选地2至20巴绝对压力,更优选地3至15巴绝对压力的压力下进行。

#### [0127] 4.6粉碎步骤(任选存在的)

为了促进在步骤a中处理PU,优选的是,进行一个前序步骤(即在步骤a之前),在该前序步骤中PU经受至少一种预处理,通过该预处理将该PU粉碎。此类粉碎甚至更优选地选自切碎、粉化(pulverizing)、研磨(grinding)。通过这种优选的预处理步骤,获得以相对小粒子或粒料(granule)形式的PU。如果经受本发明的方法的PU是以固体形式,则该预处理步骤特别有利。在此类情况下,粉化步骤是高度有利的,以将可用于反应的表面积最大化,因此减少需要的反应时间以实现期望的水解水平。

[0128] 在本发明的另一个优选的实施方案中,特别是如果经受根据本发明的方法的PU是泡沫,在将其经受步骤a之前可以将所述PU部分地或完全地压缩。

[0129] 步骤a中的PU水解的进程可以通过核磁共振("NMR")或红外("IR")光谱法来监测。特别是,这些方法可用于监测步骤a中使用的所述PU中的氨基甲酸酯基团的量、和所述反应已进行之后的所述PU中的氨基甲酸酯基团的量。

[0130] 在一个优选的实施方案中,进行步骤a直至最初经受步骤a的PU中的氨基甲酸酯基团的量已减少至少10%,更优选地减少至少25%,更优选地减少至少40%,更优选地减少至少51%,更优选地减少至少75%,更优选地减少至少85%,更优选地减少至少92%,更优选地减少至少99%。

[0131] 甚至更优选地,进行步骤a直至基本上不能再检测到PU基团。

#### [0132] 5. 步骤b

根据本发明的方法的步骤b,将有机相 $P_0$ 的至少一部分 $P_{01}$ 从粗产物 $R_H$ 中分离,其中 $P_{01}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 、水 $W$ 。

[0133] 在步骤b中,“将至少一部分 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中分离”也包括以下实施方案,其中将基本上整个有机相 $P_0$ 从所述粗产物 $R_H$ 包含的整个水相 $P_w$ 中分离。在该实施方案中, $P_{01}$ 基本上与 $P_0$ 相同。

[0134] 步骤b后,获得与步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 的其余部分不直接接触的有机相 $P_{01}$ 。换言之,将所述有机相 $P_{01}$ 从步骤a后获得的水相 $P_w$ 的至少一部分分离。

[0135] 根据步骤b将有机相 $P_0$ 的所述至少一部分 $P_{01}$ 从粗产物 $R_H$ 中分离可以按照本领域技术人员知识进行。

[0136] 特别是,该分离可以在步骤b中在分液漏斗中进行和/或经由离心或经由倾析进行。

[0137] 在粗产物 $R_H$ 含有固体 $S$ 的那些情况下,优选的是,在将 $P_0$ 的至少一部分 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中分离之前或之后,将粗产物 $R_H$ 包含的所述固体 $S$ 的至少一部分从所述粗产物 $R_H$ 中分离,特别是从选自所述有机相 $P_0$ 和所述水相 $P_w$ 的至少一相中分离,优选从所述有机相 $P_0$ 中分离。

[0138] 这种优选的从 $R_H$ 中,特别是从选自有机相 $P_0$ 和水相 $P_w$ 的至少一相中分离固体 $S$ ,可以按照本领域技术人员知识进行,特别是通过选自过滤、倾析、离心的至少一种方法进行。

[0139] 步骤b后,获得与粗产物 $R_H$ 的其余部分分离的所述有机相 $P_0$ 的所述至少一部分 $P_{01}$ 。步骤b后的仍由所述粗产物 $R_H$ 包含的水相在本文中缩写为“ $P_{w1}$ ”。

[0140] 特别是,由此获得的有机相 $P_{01}$ 的组成对应于由步骤a后获得的粗产物 $R_H$ 包含的有机相 $P_0$ 的组成。

[0141] 因此,在一个优选的实施方案中,步骤b后获得的有机相 $P_{01}$ 的组合物包含,

( $\alpha_1$ ) 按有机相 $P_{01}$ 的重量计多于40wt%,优选地45至90wt%,更优选地50至80wt%,甚至更优选地55至80wt%,甚至更优选地60至75wt%,最优选地65wt%的多元醇 $P_{PU}$ ,

( $\beta_1$ ) 按有机相 $P_{01}$ 的重量计10至40wt%,优选地15至35wt%,更优选地20至30wt%,最优选地22至27wt%的胺 $A_{PU}$ ,

( $\gamma_1$ ) 以按有机相 $P_{01}$ 的重量计少于20wt%,优选地0.1至15wt%,更优选地1至10wt%,甚至更优选地3至8wt%,最优选地5wt%的量的水 $W$ ,

( $\delta_1$ ) 按有机相 $P_{01}$ 的重量计少于15wt%,优选地0.1至10wt%,更优选地0.5至8wt%,最优选地1至5wt%的无机碱 $B$ ,

( $\epsilon_1$ ) 在步骤a中使用至少一种季铵盐 $Q$ 作为相转移催化剂的那些情况下,按有机相 $P_{01}$ 的重量计总和<15wt%,优选地0至10wt%,更优选地0.01至6wt%,甚至更优选地0.05至6wt%,特别优选地0.5至4wt%,最优选地1至2.5wt%是由季铵盐 $Q$ 和所述季铵盐 $Q$ 的分解产物 $D_Q$ 的总和构成的,其中 $D_Q$ 是对应的胺 $A_Q$ 和对应的醇 $P_Q$ ,

( $\zeta_1$ ) 在经受步骤a的 $PU$ 含有相应化合物 $C_0$ 的那些情况下,以按有机相 $P_{01}$ 的重量计少于15wt%,优选地0.1至10wt%,更优选地0.5至8wt%,最优选地1至5wt%的总量的化合物 $C_0$ ,其中所述化合物 $C_0$ 选自泡沫催化剂、无机填料、聚合物填料、有机颜料、抗氧化剂、染料,

其中组分( $\alpha_1$ )至组分( $\zeta_1$ )的量加上任选包含的另外的组分的量的总和多至有机相 $P_{01}$ 的100wt%的最大值。

[0142] 重要的是,步骤b后获得的 $P_{01}$ 仍然包含水。这逻辑上意味着,相应地,步骤a后作为粗产物 $R_H$ 的一部分获得的 $P_0$ 也必然包含水。这是由于能斯特分布定律,根据该定律,虽然 $R_H$ 中的水的主要部分自然形成水相 $P_w$ ,但水也会存在于有机相 $P_0$ 中。

[0143] 此外,由步骤b后的 $P_{01}$ 包含的水(和碱B)也可能由于在相分离期间它们从水相 $P_w$ 中携带出而造成的,因此是由不精确的分离方法而造成的。此类相分离的轻微不精确性可以被最小化,但并不总能完全避免,尽管优选的是在步骤a中实现 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中的清晰和确切的分离。

[0144] 优选地,所述分离通过至少一种选自离心、过滤、倾析、膜过程的分离方法来进行。

[0145] 本发明的方法在几个方面是有利的,其中之一是其资源效率。为了进一步提高这种资源效率,根据本发明的方法在一个优选的方面中特征在于,在根据步骤b将 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中分离之后,将由 $R_H$ 包含的水相 $P_w$ 的至少一部分用于根据步骤a的水解中。

[0146] 特别是,将由水相 $P_{w1}$ 包含的水的至少一部分和/或碱B的至少一部分用于步骤a的水解中,所述水相 $P_{w1}$ 是在步骤b中将 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中分离之后获得的。

[0147] 例如,由步骤b中将 $P_{01}$ 从 $R_H$ 中分离之后获得的 $R_H$ 包含的水相 $P_{w1}$ 的至少一部分,可以被进料至水解反应混合物中,其中根据步骤a进行水解。

[0148] 在用于从 $P_{w1}$ 再循环水和碱B的可替代的实施方案中,该水相也可以经受蒸馏,并且将如此蒸馏出的水进料至步骤a的水解中,和/或通过从相应相 $P_{w1}$ 结晶可以获得由 $P_{w1}$ 包含的碱B。通过这种方式,实现了从 $P_{w1}$ 中单独回收水和碱B,这允许将水和碱B分别彼此独立地进料至根据步骤a的反应混合物中,并且还允许彼此独立地计量任一化合物的量。

#### [0149] 6. 步骤c

根据本发明的方法的步骤c,通过蒸馏从 $P_{01}$ 中分离水W的至少一部分和胺 $A_{PU}$ 的至少一部分。

[0150] 在步骤c的一个优选的实施方案中,通过蒸馏从 $P_{01}$ 中分离胺 $A_{PU}$ 的一部分和水W的至少一部分。

[0151] 执行步骤c后,获得水蒸气V,包含胺 $A_{PU}$ 的馏分 $F_A$ ,以及包含多元醇 $P_{PU}$ 、任选存在的胺 $A_{PU}$ 和任选存在的水W的有机相 $P_{02}$ 。”包含多元醇 $P_{PU}$ 、任选存在的胺 $A_{PU}$ 和任选存在的水W的有机相 $P_{02}$ ”应理解为该有机相 $P_{02}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ ,该有机相 $P_{02}$ 任选地包含胺 $A_{PU}$ 并且该有机相 $P_{02}$ 任选地包含水W。

[0152] 优选地, $P_{02}$ 包含多元醇 $P_{PU}$ 、胺 $A_{PU}$ 和任选存在的水W。

[0153] 蒸馏步骤c可以按照本领域技术人员知识进行。基本要求是步骤c后,水蒸气V、馏分 $F_A$ 和有机相 $P_{02}$ 作为分离的相获得,即彼此不直接接触。

[0154] 在一个优选的实施方案中,步骤c包含至少两个蒸馏步骤c1和c2,其中在步骤c1中,通过蒸馏从 $P_{01}$ 中分离水W的至少一部分,以获得水蒸气V和残余有机相 $P_{01*}$ ,并且其中在步骤c2中,通过蒸馏从 $P_{01*}$ 中分离胺 $A_{PU}$ 的至少一部分,优选地一部分,以获得馏分 $F_A$ 和残余有机相 $P_{02}$ 。

[0155] 在步骤c中,特别是在步骤c1中,获得“水蒸气V”。因此,水优选地具有与所述至少一种胺 $A_{PU}$ 相比更低的沸点。优选地,根据步骤c1的蒸馏在温度 $T_{c1} \leq 220^\circ\text{C}$ ,优选地 $T_{c1} \leq$

200℃和压力 $p_{c1} \leq 1$ 巴绝对压力,优选地 $0 < p_{c1} \leq 1000$ 毫巴绝对压力,更优选地 $1 \leq p_{c1} \leq 500$ 毫巴绝对压力,最优选地 $20 \leq p_{c1} \leq 300$ 毫巴绝对压力下进行。

[0156] 可替代地或额外地,优选地额外地,优选的是,在步骤c中,特别是在步骤c2中,获得含有胺 $A_{PU}$ 的馏分 $F_A$ 。因此,所述至少一种胺 $A_{PU}$ 优选地具有与所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 相比更低的沸点。优选地,根据步骤c2的蒸馏在温度 $T_{c2} \leq 220^\circ\text{C}$ ,优选地 $T_{c2} \leq 200^\circ\text{C}$ 和压力 $p_{c2} \leq 1$ 巴绝对压力,优选地 $0 < p_{c2} \leq 1000$ 毫巴绝对压力,更优选地 $0 \leq p_{c2} \leq 100$ 毫巴绝对压力,最优选地 $0 \leq p_{c2} \leq 20$ 毫巴绝对压力下进行。

[0157] 在步骤c2期间,优选的是,蒸馏温度与步骤c1期间的蒸馏温度相比更高,并且步骤c2期间的蒸馏压力与步骤c1期间的蒸馏压力相比相等或更低,因此:优选的是 $T_{c1} < T_{c2}$ 且 $p_{c1} \geq p_{c2}$ 。

[0158] 这些条件在以下情况下是特别有利的,其中所述至少一种胺 $A_{PU}$ 具有根据式(II):  $\text{H}_2\text{N}-\text{W}^1-\text{NH}_2$ 的通式结构,其中 $\text{W}^1$ 具有上述结构(II-B),优选地其中所述至少一种胺 $A_{PU}$ 是甲苯二胺("TDA")。

[0159] 在步骤c1后获得的并经受步骤c2的残余有机相 $\mathbf{P}_{O1^*}$ 的组成,特别是对应于经受步骤c1的 $\mathbf{P}_{O1}$ 的组成,其中由 $\mathbf{P}_{O1^*}$ 包含的水的量与由 $\mathbf{P}_{O1}$ 包含的水的量相比更低。任选地,由 $\mathbf{P}_{O1^*}$ 包含的胺 $A_{PU}$ 的量与由 $\mathbf{P}_{O1}$ 包含的胺 $A_{PU}$ 的量相比更低。

[0160] 在步骤c2后获得的并经受步骤d的残余有机相 $\mathbf{P}_{O2}$ 的组成,特别是对应于经受步骤c2的 $\mathbf{P}_{O1^*}$ 的组成,其中由 $\mathbf{P}_{O2}$ 包含的胺 $A_{PU}$ 的量与由 $\mathbf{P}_{O1^*}$ 包含的胺 $A_{PU}$ 的量相比更低。任选地,由 $\mathbf{P}_{O2}$ 包含的水的量与由 $\mathbf{P}_{O1^*}$ 包含的水的量相比更低。

[0161] 特别是,步骤c1至少部分地在蒸馏塔 $K_1$ 中进行。

[0162] 本领域技术人员已知的任何需要的蒸馏塔均可用作蒸馏塔 $K_1$ (或作为下文中描述的蒸馏塔 $K_2$ )用于步骤c的该优选的实施方案中。所述蒸馏塔 $K_1$ 和所述蒸馏塔 $K_2$ 优选地含有内件。合适的内件是例如塔板、非结构化的填料或结构化的填料。使用的塔板典型地为泡罩塔板、筛板、浮阀塔板、隧道罩式塔板(tunnel-cap tray)或槽形塔板(slotted tray)。结构化的填料通常是随机填料元件的床层。使用的随机填料元件典型地为拉西环、鲍尔环、贝尔鞍形填料或Intalox<sup>®</sup>鞍形填料。结构化的填料例如以Sulzer Mellapak<sup>®</sup>的商品名出售。除了提到的内件之外,其他合适的内件对于本领域技术人员而言是已知的,并且同样可以使用。

[0163] 在另一优选的实施方案中,步骤c2至少部分地在至少一个选自短程蒸发器、薄膜蒸发器、蒸馏塔 $K_2$ 的设备中进行,其中蒸馏塔 $K_2$ 不同于蒸馏塔 $K_1$ 。

[0164] 在一个优选的实施方案中,所述至少一种胺 $A_{PU}$ 的沸点高于水的沸点,并且所述至少一种多元醇 $P_{PU}$ 的沸点高于所述至少一种胺 $A_{PU}$ 的沸点。

[0165] 在 $\mathbf{P}_{O1}$ 包含季铵盐Q和/或所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ 的那些实施方案中,优选的是,这些在额外的蒸馏步骤中和/或与水蒸气W一起从 $\mathbf{P}_{O1}$ 中分离。特别是,在 $\mathbf{P}_{O1}$ 包含季铵盐Q和/或所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ ,并且进行步骤c1和步骤c2的那些实施方案中,优选的是,在步骤c1期间,即水蒸气V之后或与水蒸气V同时,通过蒸馏来分离至少一部分的所述季铵盐Q和/或所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ ,更优选地分离所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ 。

[0166] 在步骤c1后获得的水蒸气V被季铵盐Q和/或所述季铵盐Q的分解产物 $D_Q$ 污染的那些情况下,优选地,在将其用作步骤d中的汽提气之前将其经受额外的蒸馏步骤。

[0167] 优选地,步骤c,特别是至少步骤c2的至少一部分,在具有0至21体积%,优选地0至8体积%,更优选地0至1体积%,最优选地0至0.1体积%的氧含量的气氛中进行,优选地在仅包含产物蒸气和一种或多种惰性气体的气氛中进行。

[0168] 这进一步改善了再循环的胺 $A_{PU}$ 和再循环的多元醇 $P_{PU}$ 的纯度,这使得它们特别可用于再循环以用于生产PU。

#### [0169] 7. 步骤d

根据本发明的方法的步骤d,通过汽提来纯化有机相 $P_{02}$ 的至少一部分 $P_{03}$ 。本发明的方法的特征在于,在步骤d中,将水蒸气V用作相对于 $P_{03}$ 的逆流中的汽提气。

[0170] 由于该程序,可使用从 $P_{01}$ 中分离出的水,并且不需要添加额外的水以进行该汽提步骤d。

[0171] 该汽提步骤d是有利的,因为它进一步纯化了步骤c后,特别是步骤c2后获得的有机相 $P_{02}$ 的至少一部分 $P_{03}$ 。在一个优选的实施方案中,该相 $P_{02}$ 仍包含胺 $A_{PU}$ 和/或季铵盐Q和/或分解产物 $D_Q$ 。特别是, $P_{02}$ 仍包含胺 $A_{PU}$ 。 $P_{02}$ 中的这些杂质在步骤d中被至少部分地,优选地完全地去除。

[0172] “汽提”是本领域技术人员已知的物理分离过程,在现有技术的许多领域中用于纯化液体(例如在M. Kriebel: “Absorption, 2. Design of Systems and Equipment”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, chap. 3, Wiley VCH, Weinheim October 2008中描述)。

[0173] 在本发明的上下文中,气相,即水蒸气V,与待纯化的相,即 $P_{03}$ ,以逆流方式接触;或者待纯化的相,即 $P_{03}$ ,在低于1巴的降低的压力下与所述水蒸气V以逆流方式接触。根据本发明,该接触特别是在蒸馏塔中发生,更优选地在步骤c中使用塔 $K_1$ 的那些情况下在塔 $K_1$ 中发生。

[0174] 在本发明中,汽提优选地在<1巴的降低的压力下进行。任选地,除了水蒸气V之外,还可以以逆流方式使用另外的惰性汽提气。该另外的惰性汽提气优选地选自稀有气体、氮气。同样,除了步骤c中获得的水蒸气V之外,还可以在步骤d中使用额外的水蒸气以进一步改善 $P_{03}$ 的纯化。

[0175] 汽提的温度可以通过本领域技术人员常规地设定塔中的适当负压来调节。

[0176] 根据本发明的步骤d中的压力优选地是<1巴绝对压力,特别是在1至500毫巴绝对压力的范围内,更优选地在20至300毫巴绝对压力的范围内。

[0177] 步骤d优选地在 $\leq 250^\circ\text{C}$ ,优选地 $\leq 200^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0178] 特别是,有机相 $P_{03}$ 在步骤d中以 $\leq 200^\circ\text{C}$ ,优选地 $150^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 的温度使用,而水蒸气V在步骤d中以 $\leq 250^\circ\text{C}$ ,优选地 $180^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 的温度使用。

[0179] 在步骤d中的 $P_{03}$ 的纯化可以通过增加塔 $K_1$ 以下部分中的塔 $K_1$ 的表面积来改善,在所述部分中 $P_{03}$ 和水蒸气V在汽提期间接触。优选地,为此目的,根据本发明的方法的步骤d中的 $P_{03}$ 在塔 $K_1$ 内至少部分地通过填料元件的床层或通过结构化的填料。适用于此目的是本领域技术人员从现有技术中已知用于蒸馏和用于吸收过程的所有填料元件和结构化的填料。可替代地,该汽提可以在降膜式或薄膜蒸发器中进行。这些装置是本领域技术人员从现有技术中已知的。

[0180] 优选地,步骤d、和步骤c的至少一部分在相同的蒸馏塔 $K_1$ 中进行。在步骤c包含步

骤c1和步骤c2的那些实施方案中,进一步优选的是,步骤c1和步骤d在相同的蒸馏塔 $K_1$ 中进行。

[0181] 在该优选的实施方案中,资源效率甚至得到更加改善,因为只有一个塔 $K_1$ 用于两个步骤c和d。此外,在步骤c中获得的水蒸气可以在塔 $K_1$ 内朝向塔 $K_1$ 的塔顶传导,使得不需要冷凝和蒸发水蒸气V。然后,优选地将经受步骤d的 $P_{03}$ 从塔 $K_1$ 的塔顶进料。

[0182] 在经受步骤d的有机相 $P_{03}$ 包含至少一种选自胺 $A_{PU}$ 、胺分解产物 $D_Q$ 的胺 $A^*$ 的情况下, $P_{03}$ 中的所有胺 $A^*$ 的量在步骤d期间减少至少 $<5\text{wt}\%$ ,优选地 $<1\text{wt}\%$ ,更优选地 $<0.5\text{wt}\%$ ,甚至更优选地 $<0.3\text{wt}\%$ ,最优选地 $<0.1\text{wt}\%$ 。

#### [0183] 8. 任选存在的纯化步骤

在一个优选的实施方案中,根据本发明的方法包含至少一个进一步的步骤e,在该步骤中将步骤c后获得的馏分 $F_A$ 进一步纯化和/或将步骤d后获得的有机相 $P_{03}$ 进一步纯化。

[0184] 任选存在的步骤e优选地选自过滤、分馏、结晶、膜过程、溶剂萃取。

[0185] 特别是,在步骤e中,从 $F_A$ 和/或 $P_{03}$ 中分别去除至少一种选自以下的杂质:水、多元醇和更轻的醇、催化剂分解产物、胺氧化产物、填料、添加剂,优选地颜料和着色剂,和来自PU泡沫生产的杂质。

#### [0186] 9. 再循环步骤

根据本发明的方法是资源有效的方法,其以高纯度给出多元醇 $P_{PU}$ 和胺 $A_{PU}$ 。因此,该方法中获得的任一化合物都被有效地再循环并可用于PU的合成。

[0187] 然后,优选地,选自多元醇 $P_{PU}$ 和胺 $A_{PU}$ 的这些化合物中的至少一种用于生产新的PU,优选地PU泡沫。因此,在本发明的方法的一个优选的实施方案中,在本发明的方法中在步骤c中从馏分 $F_A$ 中获得的胺 $A_{PU}$ 在额外的步骤f中经受以下反应,在该反应中将胺 $A_{PU}$ 的氨基转化为异氰酸酯基团,优选地经由光气化来转化。此类光气化是本领域技术人员已知的,例如在R.J. Slocombe, E.E. Hardy, J.H. Saunders, R.L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 1888-1891 & H.J. Twitchett, *Chem. Soc. Rev.* 1974, 3, 209-230中描述。

[0188] 本发明的另一优选的方面是根据本发明的方法(特别是步骤d)中获得的多元醇 $P_{PU}$ 和/或步骤f中获得的异氰酸酯用于生产聚氨酯,特别是聚氨酯泡沫的用途。

[0189] 甚至更优选的是根据本发明的方法(特别是步骤d)中获得的多元醇 $P_{PU}$ 和步骤f中获得的异氰酸酯用于生产聚氨酯,特别是聚氨酯泡沫的用途。在该甚至更优选的实施方案中,最优选的是,根据本发明的方法(特别是步骤d)中获得的多元醇 $P_{PU}$ 和步骤f中获得的异氰酸酯彼此聚合以生产聚氨酯,特别是聚氨酯泡沫。

#### [0190] 实施例

##### 1. 水解反应

含有2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯与聚醚多元醇的聚合物的PU废料在粉碎机中粉碎,所述聚醚多元醇是环氧乙烷与1,2-以及1,3-环氧丙烷的聚合物。

[0191] 然后,将10 kg的这些PU粒子与97.3 kg的40wt%的 $K_2CO_3$ 水溶液和0.956 kg的四丁基铵硫酸氢盐在钢釜中混合。将得到的混合物加热至 $150^\circ\text{C}$ 并搅拌4小时。将由此获得的粗产物静置冷却至室温。它含有固体、水相和有机相。使该有机相在该反应器中静置沉降(settle),然后将其从所述水相和所述固体分离。

[0192] 所述有机相含有~ 5wt%的水、~ 22wt%的TDA和~ 65wt%的聚醚多元醇。

## [0193] 2. 有机相的处理

通过在附图中所示出的设备中的蒸馏,来处理所述有机相。

[0194] 特别是,将所述有机相作为料流<1>供给至与蒸馏塔<4>连接到蒸发器<2>中。蒸馏塔<4>包括两个填料区<41>、<44>和位于上部填料区<44>的底部的液体收集器<45>。

[0195] 在蒸发器<2>中,将所述有机相加热至200℃,同时所述塔<4>中的压力为50至200毫巴绝对压力。在所述塔<4>中,水蒸气<3>通过下部填料区<41>并在所述塔<4>内的冷凝器<42>中部分冷凝,使得所述水蒸气中的杂质,特别是低级沸物和较高沸点的化合物例如TDA或所述相转移催化剂的胺分解产物(例如三丁胺,“TriBA”),通过冷凝从所述水蒸气中分离,并经由管线<7>排出。此外,部分的所述冷凝物经由进料<14>通过加热器<9>再循环至所述塔<4>中。额外的水可以经由管线<8>供给到该回流中。水蒸气<3>被任选地加热(例如通过所述塔<4>中的加热装置<43>)并通过上部填料区<44>。

[0196] 然后,将蒸发器<2>中保留的液体蒸馏残余物<5>传导至短膜蒸发器(附图中未示出),其中TDA在190℃和4毫巴绝对压力下通过蒸馏从<5>中去除。

[0197] 从该短膜蒸发器中的该第二蒸馏中保留的液体蒸馏残余物<6>主要包含多元醇。在预热器<10>中将它加热至160℃后,将它进料至所述塔<4>的顶部。在所述塔<4>的上部中,有机相<6>用水蒸气<3>以逆流方式汽提。该最终汽提步骤基本上从多元醇相<6>中去除了杂质,例如胺类化合物,特别是TDA和TriBA。然后,获得高纯度的多元醇<11>。然后,含有来自多元醇相<6>的杂质的水蒸气在塔<4>的顶部作为料流<13>排出。可以经由冷凝器<12>冷凝该水蒸气,并经由管线<8>将它进料至塔<4>,优选在将它进一步清洁去除杂质后进料。

## [0198] 3. 与现有技术方法相比的优点

与现有技术方法(其中水/胺如TDA的蒸馏/多元醇相的汽提是分开进行的,或者甚至没有具体详细描述)相比,该程序提供了若干优点。在根据本发明的方法中,获得高纯化的多元醇相所需的最终纯化步骤,即汽提,以资源有效的方式进行。由此获得的多元醇相非常纯净,使得该多元醇可以直接用于与异氰酸酯的聚合以获得聚氨酯PU。

[0199] 3.1) 从有机相<1>中蒸发的水直接用于有机相<6>的汽提。因此,不需要向该方法提供额外的水。所述进料<8>是完全任选存在的,并且对于实现有利效果不是必需的。

[0200] 3.2) 在所述第一蒸馏步骤中获得的水蒸气<3>可以直接用于有机相<6>的汽提,因为它已经处于“正确的”聚集状态,即气态。因此,本方法不需要用于冷凝/蒸发水的能量。

[0201] 3.3) 该方法可以在一个塔中进行,这使得它甚至更有利,因为由于只有一个塔<4>可用于两个蒸馏步骤,这也节省了设备。

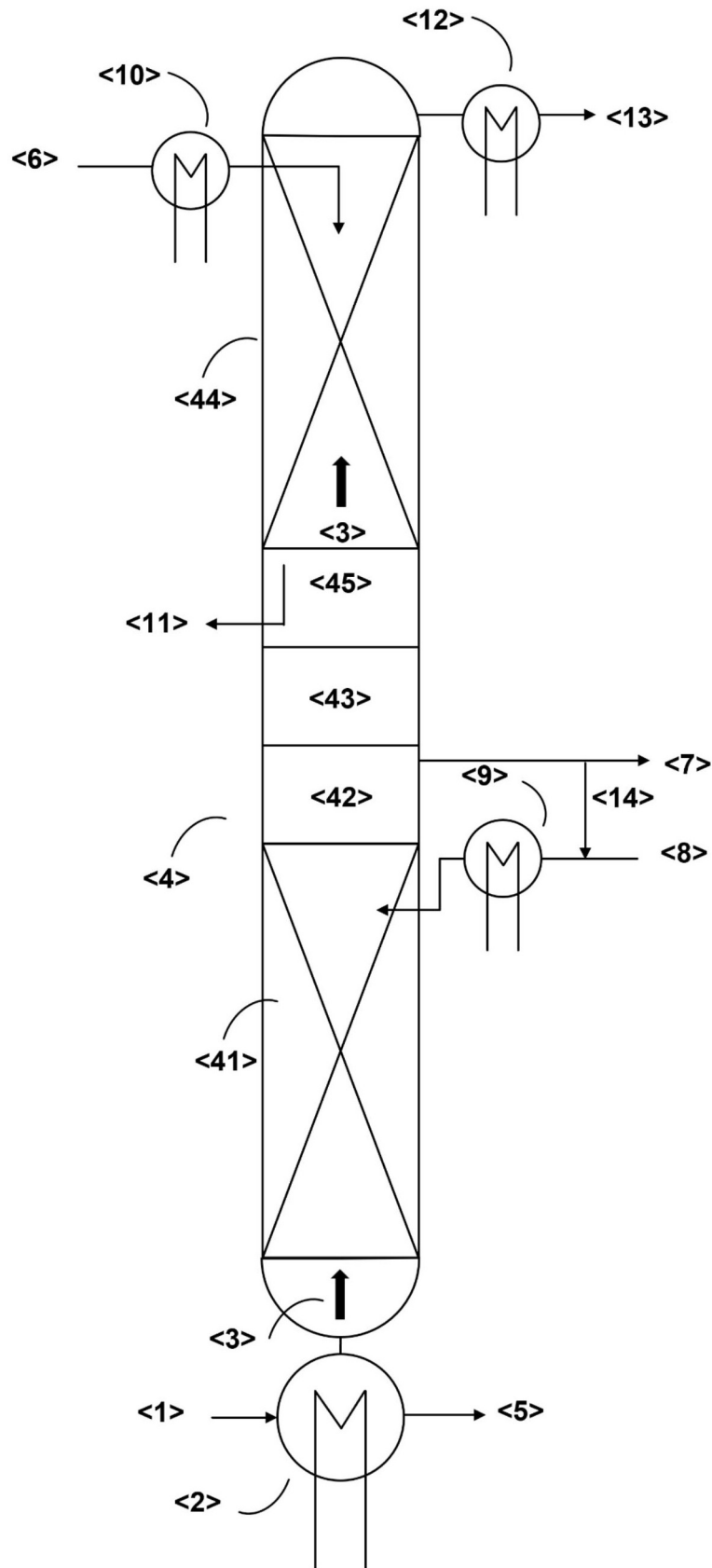


图1