



H&S Anlagentechnik GmbH | Postfach 15 30 | 27226 Sulingen

DBU Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Frau Anja Schnaars
An der Bornau 2

49090 Osnabrück

Bankverbindung:

Volksbank eG, Sulingen
BLZ: 256 916 33
KTO: 1910 000
S.W.I.F.T.-BIC: GENO DEF1SUL
IBAN: DE72 2569 1633 0001 9100 00

Commerzbank AG, Diepholz
BLZ: 265 800 70
KTO: 0 853 058 000
S.W.I.F.T.-BIC: DRES DEFF 265
IBAN: DE25 2658 0070 0853 0580 00

Oldenburgische Landesbank AG, Sulingen
BLZ: 280 200 50
KTO: 448 04276 00
S.W.I.F.T.-BIC: OlbO DEH2
IBAN: DE71 2802 0050 4480 4276 00

BN / 17.11.2017

Projekt AZ 33243/01 Abschlußbericht

Sehr geehrte Frau Schnaars,

anbei erhalten Sie unseren Abschlussbericht für o. g. Projekt in gebundener (2x) und loser Form (1x).

Wir bedanken uns bei der DBU für die Unterstützung und verbleiben

mit freundlichen Grüßen


ppa. Berit Nünnerich
H&S Anlagentechnik GmbH

PS: Anhänge gibt es zu dem Bericht nicht und fremde Literatur (und somit ein Literaturverzeichnis) wurde nicht benötigt.

H&S Anlagentechnik GmbH

**Entwicklung eines Verfahrens zur Umwandlung von
Polyurethan-Weichschaum-Postconsumer-Abfällen in ein
Polyol zum Einsatz in der Hartschaumherstellung**

Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter dem AZ 33243/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Valentin Stoychev, Dr. Tsvetomir Tsonev

Sulingen/Wildau, August 2017

Bezugsmöglichkeit Abschlußbericht:

H&S Anlagentechnik GmbH, Sandstrasse 19, 27232 Sulingen
Tel: 04271/1011, Fax: 04271/2576 / info@hs-anlagentechnik.de

H&S Anlagentechnik GmbH

**Entwicklung eines Verfahrens zur Umwandlung von
Polyurethan-Weichschaum-Postconsumer-Abfällen in ein
Polyol zum Einsatz in der Hartschaumherstellung**

Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter dem AZ 33243/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Valentin Stoychev, Dr. Tsvetomir Tsonev

Sulingen/Wildau, August 2017

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33243/01	Referat	Fördersumme
Antragstitel	Entwicklung eines Verfahrens zur Umwandlung von Polyurethan-Weichschaum-Postconsumer Abfällen in ein Polyol zum Einsatz in der Hartschaumherstellung		
Stichworte	Polyurethan, Recycling, Weichschaumstoff, Hartschaumstoff, Post-Consumer		
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
1 Jahr und 7 Monate	21.03.2016	21.08.2017	
Bewilligungsempfänger	H&S Anlagentechnik GmbH Sandstr. 19 27232 Sulingen	Tel	042711011
		Fax	
		Projektleitung	Dr. Valentin Stoychev
		Bearbeiter	Dr. Valentin Stoychev Dr. Tsvetomir Tsonev
Kooperationspartner			

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Das Ziel dieses Vorhabens ist es, eine Technologie und ein Verfahren zur Herstellung eines Recyclingpolyols aus einem Gemisch verschiedenster weicher, nicht nach chemischer und technologischer Herkunft separierter, Polyurethanschäume aus PUR-WS-Post-Consumer-Abfällen (z.B. gebrauchten Matratzen) zu entwickeln. Das Recyclingpolyol sollte stabil und chemisch geeignet sein, um daraus hochqualitative PUR/PIR-Hartschaumstoffe herstellen zu können, ohne dass dabei die Eigenschaften der PUR/PIR-Produkte nachteilig verändert werden. PUR/PIR-Hartschaumstoffe sind aufgrund ihrer extrem niedrigen Wärmeleitfähigkeit viel effektiver als konventionelle Dämmstoffe. Die PUR-Hartschaumstoffe werden als Dämmplatten für die Anwendungsgebiete Dach, Wand, Boden und Decke über Fensterrahmen-Dämmung und Montageschaum bis hin zu Metall-Sandwichelementen für den Industriebau verwendet.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Untersuchungen zur Solvolyse von PUR-PC-WS wurden mit unterschiedlichsten PUR-WS-PA namhafter europäischer und internationaler Hersteller und PUR-PC-WS von einem großen deutschen Abfallwirtschaftsunternehmen durchgeführt.

Die vorgesehene Entwicklung beinhaltet insbesondere anwendungsbezogene Laboruntersuchungen und -verfahren mit dem Ziel einer Maßstabsvergrößerung. Aus der allgemeinen Zielstellung wurden zunächst folgende Untersuchungen durchgeführt:

- ✓ Erstellung einiger repräsentierbarer PUR-WS-PA-Gemische mit bekannter Zusammensetzung
- ✓ Untersuchungen zur Durchführung der Umsetzung von PUR-WS-PA-Gemischen im Glaskolben mit verschiedenen Gemischen aus Mono- und Dicarbonsäuren – 1,2-Cyclohexan Dicarbonsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure u. a., sowie deren Anhydriden, verschiedener hochmolekularer Polyether sowie verschiedener niedermolekularer Alkohole
- ✓ Untersuchungen zur Durchführung der Umsetzung von PUR-WS-PA im Glaskolben mit verschiedenen radikalbildenden Katalysatoren sowie verschiedenen Amin-Reagenzien als aktive Reaktionsbeschleuniger
- ✓ Auswertung der charakteristischen Parameter der erzielten RP und Auswahl der optimalen Umsetzungs-Rezepturen und Verfahrensparameter
- ✓ Erprobung der ausgewählten Umsetzungs-Rezepturen und Verfahrensparameter bei Nutzung von PUR-PC-WS
- ✓ Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse einschließlich Analyse von primären aromatischen Aminen

- ✓ Durchführung von Probeversäumungen mit den Recyclingpolyolen im Handschaumversuch unter Nutzung des FOAMAT
- ✓ Physikalisch-mechanische Untersuchungen der PUR-Hartschaumstoffe
- ✓ Auswertung der charakteristischen Parameter der erzielten PUR-HS und Auswahl der optimalen Umsetzungs-Rezepturen und Verfahrensparameter für weitere Untersuchungen im Technikums Maßstab

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen im Technikumsreaktor durchgeführt:

- ✓ die Optimierung des Verfahrens in einer Technikumsanlage 90 I und danach in einer Technikumsanlage 700 I
- ✓ Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse, einschließlich Analyse von primären aromatischen Aminen
- ✓ die Erprobung der Polyurethansysteme mit Einsatz von unterschiedlichen Recyclingpolyol-Mengen zur Herstellung von PUR-HS auf einer Produktionsanlage sowie die Ermittlung von Eigenschaftswerten der gebildeten Polyurethane

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Ergebnisse und Diskussion

Die geplanten Aufgabestellungen wurden systematisch durchgearbeitet und die gesetzten Ziele wurden erreicht. Es wurden nicht alle RP-Parameter, wie z.B. Säurezahl $< 1,5$ mg/KOHg und Aminzahl < 10 mgKOH/g, getroffen. Die erzielten RP-Eigenschaften waren trotzdem ausreichend genug, um hochqualitative PUR/PIR – Dämmplatten herzustellen, bei Einsatz von bis zu 50 Gew.% RP basierend auf PUR-WS-Post-Consumer-Abfällen. Die sehr guten Endigenschaften der PUR-Erzeugnisse wurden auch deswegen erreicht, weil die Molekularstrukturen des Recyclatpolyols den hohen Anforderungen an Druckfestigkeit, Dimensionsstabilität und Dämmeigenschaften der Hartschäume entsprechen. Diese molekularen Strukturen wurden im 1,5 l Labormaßstab ausführlich erforscht, zielgerecht angepasst und optimiert. Hierbei wurde ein völlig neuer Ansatz verfolgt, der zur Entwicklung einer neuen chemischen Technologie führte.

Um die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen wurden noch zwei Umsetzungsversuche im 90l-Technikumsreaktor, unter gleichen Prozessbedingungen, durchgeführt.

Um die Maßstabsvergrößerung und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in produktionsähnlichen Verfahrensbedingungen zu überprüfen, wurden insgesamt acht Versuche in der 700l-Technikumsanlage durchgeführt. Die ersten drei Umsetzungsversuche wurden für die Anpassung und Optimierung der Prozessbedingungen benötigt. Es wurden weitere fünf Versuchsläufe durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens bei der Nutzung von repräsentativen PUR-PC-WS-Abfällen zu untersuchen. Die Technikumsversuche zur Reproduzierbarkeit wurden erfolgreich durchgeführt. Die analytischen Werte, entsprechen den vorausgesetzten Erfordernissen und liegen in der $\pm 5\%$ Toleranzgrenze. Die Konzentration an primären aromatischen Aminen blieb weit unter dem Grenzwert 0,1 Gew.%. Das RP, erzielt durch die Reproduzierbarkeitsversuche, wurde zusammengemischt und für die nachfolgenden HS-Produktionsversuche genutzt.

Auf einer kontinuierlichen Produktionslinie wurden verschiedene Recyclingpolyol-Mengen zur Erprobung der Herstellung von PUR-HS-Paneelen (PUR-Dämmplatten) eingesetzt. Die ursprüngliche HS-Herstellungsrezeptur wurde während der HS-Panelproduktion angepasst und optimiert. Während der kontinuierlichen HS-Dämmstoffplattenproduktion wurden nur die Katalysatormengen und die Geschwindigkeit der Produktionslinie an die entsprechenden RP-Einsatzmengen angepasst. Es wurden HS-Dämmstoffplatten mit unterschiedlichen Stärken und unterschiedlichen RP-Mengen erfolgreich produziert

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der produzierten HS-Dämmstoffplatten entsprachen den vorausgesetzten und vorgeschriebenen HS-Dämmstoff-Produkteigenschaften. Es wurde die geforderte (technische Anforderungen) Druckfestigkeit > 150 kPa, bei entsprechendem Raumgewicht erreicht. Die Wärme-Dämmeigenschaften wurden auch als sehr gut bewertet. Es wurde möglich, mit bis zu 50 Gew.% Recyclingpolyol-Anteil, neue HS-Dämmstoffplatten herzustellen und zwar ohne gravierende Änderungen der Produkteigenschaften.

Somit wurden die ersten Entwicklungsschritte für eine bis jetzt als sehr schwer realisierbare Zielstellung erfolgreich durchgeführt und erreicht.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Fazit

Es wurde eine weltweit neue und einzigartige Verfahrenstechnologie zur Herstellung von Recyclingpolyolen aus PUR-WS-Post-Consumer-Abfällen entwickelt. Die Recyclingpolyole wurden erfolgreich für die

Herstellung von hochwertigen PUR/PIR-Hartschaumstoffen eingesetzt, ohne dabei die Eigenschaften der PUR/PIR-Dämmstoffplatten nachteilig zu verändern.

Die Verfahrenstechnologie erlaubt die Nutzung der unwiederbringlich und endgültig dem Stoffkreislauf entzogenen Rohstoffe. Mit dem neu entwickelten Recyclingprozess wurde eine ökologisch, technisch und ökonomisch vorteilhafte Verfahrenstechnologie zur Verfügung gestellt.

Aus heutiger Sicht legt diese neue Entwicklung den Grundstein für weitere ökologisch interessante und wirtschaftlich nützliche Verfahrenstechnologien und Recyclingprozesse, welche in vielen verschiedenen Bereichen der Polyurethan-Forschung und -entwicklung erfolgreich Einsatz finden werden. Wegen der neuen gesammelten Erfahrungen und erreichten Ergebnisse darf man weitere unerforschte und bis jetzt schwer erreichbare Entwicklungen mit großem Optimismus sehen wie z.B. die Entwicklung von Recyclingpolyolen (mit unterschiedlichsten Molekularstrukturen und Eigenschaften) auf Basis von PUR-PC-WS zum Einsatz in verschiedenen Bereichen der Polyurethanindustrie.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung	7
3	Ergebnisbericht (Hauptteil)	11
3.1	Darstellung der Entwicklungsschritte	11
3.2	Darstellung der Arbeitsschritte, der angewandten Methoden und der erzielten Ergebnisse.	12
3.2.1	Erste Entwicklungsschritte der Umsetzungsversuche	13
3.2.2	Versuchsreihen mit verschiedenen Gemischen aus Mono- und Dicarbonsäuren, sowie deren Anhydriden	16
3.2.2.1	Auswahl der geeignetsten Säure- bzw. Säureanhydride	16
3.2.2.2	Versuchsreihe mit verschiedenen Verhältnissen BSA und AS	18
3.2.2.3	Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen BSA/AS-80/20.....	18
3.2.3	Versuchsreihen mit verschiedenen hochmolekularen Polyetherpolyolen	19
3.2.3.1	Auswahl der geeignetsten hochmolekularen Polyetherpolyol	19
3.2.3.2	Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen Polyether 450	21
3.2.3.3	Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen niedermolekularer Alkohole	22
3.2.4	Versuchsreihe mit Wasserstoffperoxid (WSP).....	22
3.2.5	Versuchsreihe mit Triethylendiamin (TEDA)	24
3.2.6	Überprüfung der gewonnenen Ergebnisse beim Einsatz von PUR- PC-WS	25
3.2.7	Erprobung und Maßstabsvergrößerung der Umsetzung von PUR-PC-WS- Abfällen im Laborreaktor (90 L)	31
3.2.8	Erprobung der Maßstabsvergrößerung und der Reproduzierbarkeit der Umsetzung von PUR-PC-WS-Abfällen im 700l –Technikumsreaktor.....	34
3.2.9	Erprobung des Einsatzes von unterschiedlichen Recyclingpolyol-Mengen zur Herstellung von PUR-HS-Paneelen auf einer Produktionsanlage sowie die Ermittlung von Eigenschaftswerten der gebildeten Polyurethane....	36
4	Fazit.....	39

Verzeichnis der Abkürzungen, Tabellen, Abkürzungen

Tbl. 1: Zusammensetzung PUR-WS-G 1	13
Tbl. 2: Umsetzungs-Rezepturen GWS1 und GWS2	14
Tbl. 3: Produkteigenschaften GWS1 und GWS2	14
Tbl. 4: Umsetzungs-Rezepturen GWS16 und GWS17	14
Tbl. 5: Produkteigenschaften GWS16 und GWS17	15
Tbl. 6: Formulierungen der PUR-HS – Becherschäume	15
Tbl. 7: Versuchsreihe - Auswahl der geeignetsten Säure- bzw. Säureanhydride	16
Tbl. 8: Produkteigenschaften GWS19, GWS20, GWS24 und GWS26	17
Tbl. 9: PUR-HS-Formulierung mit der Nutzung von RP GWS 20 (Becherschäume)..	17
Tbl. 10: Versuchsreihe - Auswahl der geeignetsten Polyetherpolyol	20
Tbl. 11: Produkteigenschaften GWS37, GWS38, GWS39 und GWS41	20
Tbl. 12: Eigenschaften der Recyclingpolyole GWS60, GWS61, GWS62, GWS63 und GWS64 gewonnen auf Basis von PUR-PC-WS-Gemischen von G1 bis G5	26
Tbl. 13: Formulierungen der PUR-HS und deren Schaumentwicklungsmerkmale....	27
Tbl. 14: Formulierungen der PUR-HS und deren Schaumentwicklungsmerkmale mit steigender RP-Menge.....	28
Tbl. 15: Optimierung der HS-Formulierung bei Einsatz von 50 Gew.% RP-G-mix ...	30
Tbl. 16: Eigenschaften der Recyclingpolyole der Versuchsreihe 90I- Technikumsreaktor	33
Tbl. 17: Eigenschaften der gewonnenen Recyclingpolyole der Versuchsreihe 700I- Technikumsreaktor	35
Tbl. 18: Physikalisch-mechanische Eigenschaften der produzierten HS- Dämmstoffplatten	37

Abbildungen:

Grafik 1: Übersicht - PUR-Produktion und Matratzen Markt.....	7
Abb. 1: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Verhältnisse BSA und AS auf Säurezahl und Viskosität des Recyclingpolyols.....	18
Abb. 2: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen BSA/AS-80/20 auf Säurezahl und Viskosität des Recyclingpolyols.....	19
Abb. 3: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen Polyether 450 auf OHZ und Viskosität des Recyclingpolyols.....	21
Abb. 4: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen DEG auf OHZ und Viskosität des Recyclingpolyols.....	22
Abb. 5: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen WSP auf die Eigenschaften des Recyclingpolyols	23
Abb. 6: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen TEDA auf die Eigenschaften des Recyclingpolyols	24
Abb. 7: PUR-PC-WS-Gemische 1-5	26
Abb. 8: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen RP-G-mix auf die Eigenschaften der Hartschaumstoffe.....	29
Abb. 9: HS-Eigenschaften erzielt durch Optimierung der HS-Formulierung bei Einsatz von 50 Gew.% RP-G-mix.....	31
Abb. 10: 90l - Technikumsreaktor	32
Abb. 11: Reaktor 700 l	34
Abb. 12: PUR-PC-WS als ganze Matratzen und in Flockenform (geschreddert)	35
Abb. 13: IBC mit Recyclingpolyol-Gemisch hergestellt aus PUR-PC-WS	36
Abb. 14: Musterstücke, HS-Dämmstoffplatten.....	37

Verzeichnis von Abkürzungen

AS	Acrylsäure
BS	Bernsteinsäure
BSA	Bernsteinsäureanhydrid
MS	Maleinsäure
MSA	Maleinsäureanhydrid
PS	Phthalsäure
PSA	Phthalsäureanhydrid
CDSA	1,2-Cyclohexan Dicarbonsäureanhydrid
PEG	Polyethylenglykol
PPG	Polypropylenglykol
DEG	Diethylenglykol
MDI	Methylendiphenyldiisocyanat
OHZ	Hydroxylzahl
SZ	Säurezahl
AZ	Aminzahl
PUR	Polyurethan
PUR-WS	Polyurethan-Weichschaumstoff
PUR-WS-PA	Polyurethan-Weichschaumstoff-Produktionsabfälle
PUR-PC-WS	Polyurethan-Post-Consumer-Weichschaumstoffe
PUR-ST-WS	Polyurethan-Standard-Weichschaumstoff
PUR-HR-WS	"high resilience" Polyurethan-Weichschaumstoff
PUR-VE-WS	Viscoelastischer-Polyurethan-Weichschaumstoff
PUR-WS-G	Polyurethan-Weichschaumstoff-Gemisch
PUR-HS	Polyurethan-Hartschaumstoff
RP	Recyclingpolyol
RG	Raumgewicht
TEDA	Triethylendiamin
WSP	Wasserstoffperoxid

1 Zusammenfassung

Es wurde erfolgreich eine weltweit neuartige Verfahrenstechnologie zur Herstellung von Recyclingpolyol aus einem Gemisch verschiedenster, nicht nach chemischer und technologischer Herkunft separierter, Polyurethanweichschaumstoffe aus gebrauchten Matratzen entwickelt. Das resultierende Produkt (Recyclingpolyol) ist stabil und chemisch geeignet, um daraus hochqualitativen PUR/PIR – Hartschaumstoff für die wärmedämmende Industrie herzustellen. In diesem Zusammenhang wurden folgende Entwicklungsschritte erfolgreich durchgeführt:

- (1) die Entwicklung eines Verfahrens im Kolbenmaßstab mit kurzkettigen Diolen/Triolen und langkettigen bzw. hochvernetzten Oligomeren als Lösungsmittel sowie spezielle Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivate als Lösungsbeschleuniger, einschließlich Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch unterschiedlichste Analysemethoden,
- (2) die Untersuchungen der Umsetzung mit ausgewählten Lösemittelgemischen in einer Technikumsanlage (700 L) zur Bestimmung der wesentlichen Verfahrensparameter zur Maßstabsvergrößerung, einschließlich Durchführung einer Versuchskleinserie im Technikumsreaktor (700 l) mit ausgewählten Formulierungen zur Feststellung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens und der Produkte,
- (3) Durchführung von Probeversäumungen mit den Recyclingpolyolen unter Nutzung des FOAMAT in Freiversäumungstechnik, einschließlich Entwicklung und Anpassung der Rezepturen für die Herstellung von PIR/PUR-Sandwichpaneelen und PIR/PUR-Paneelen mit flexiblen Deckschichten,
- (4) die praxisorientierte Erprobung der Recyclingpolyole zur Herstellung von PIR/PUR –Paneelen bzw. Platten mit flexiblen Deckschichten an einer Produktionsanlage sowie die Ermittlung von Eigenschaftswerten der erzielten Polyurethanendprodukte.

Die Ökonomie des Verfahrens gestaltet sich ausgesprochen positiv, da die Kosten für die Herstellung des Recyclingpolyols in einem 7m³-Reaktor (d. h. eine Jahresproduktion im 3-Schicht-Betrieb von ca. 2.500 t) ca. 1,05 €/kg betragen werden. PUR-HS-Polyether oder -Polyester kosten nach Angaben der PUR-Hersteller gegenwertig im Durchschnitt 1,55 €/kg. Der Preisunterschied stellt eine Ersparnis von ca. 35 % dar.

Die Ökologie der entwickelten Verfahren gestaltet sich äußerst positiv, da

- der Verwendung von Abfallstoffen und Reststoffen der Sperrmüllentsorgung zur Herstellung hochwertiger Ausgangsmaterialien für neue PUR/PIR-Hartschaumstoffsysteme durch unsere Verfahrenstechnologie möglich wurde,

- basierend auf Auskünfte eines großen deutschen Entsorgungsunternehmens werden in Deutschland pro Jahr Matratzen mit einem Gewicht von ca. 20.000 t über den Sperrmüll entsorgt, die durch unsere Entwicklung und Verfahrensgrundlagen zur Herstellung von neuartigen Recyclingpolyolen genutzt und direkt für unterschiedliche PUR/PIR-Hartschaumstoffe eingesetzt werden können.

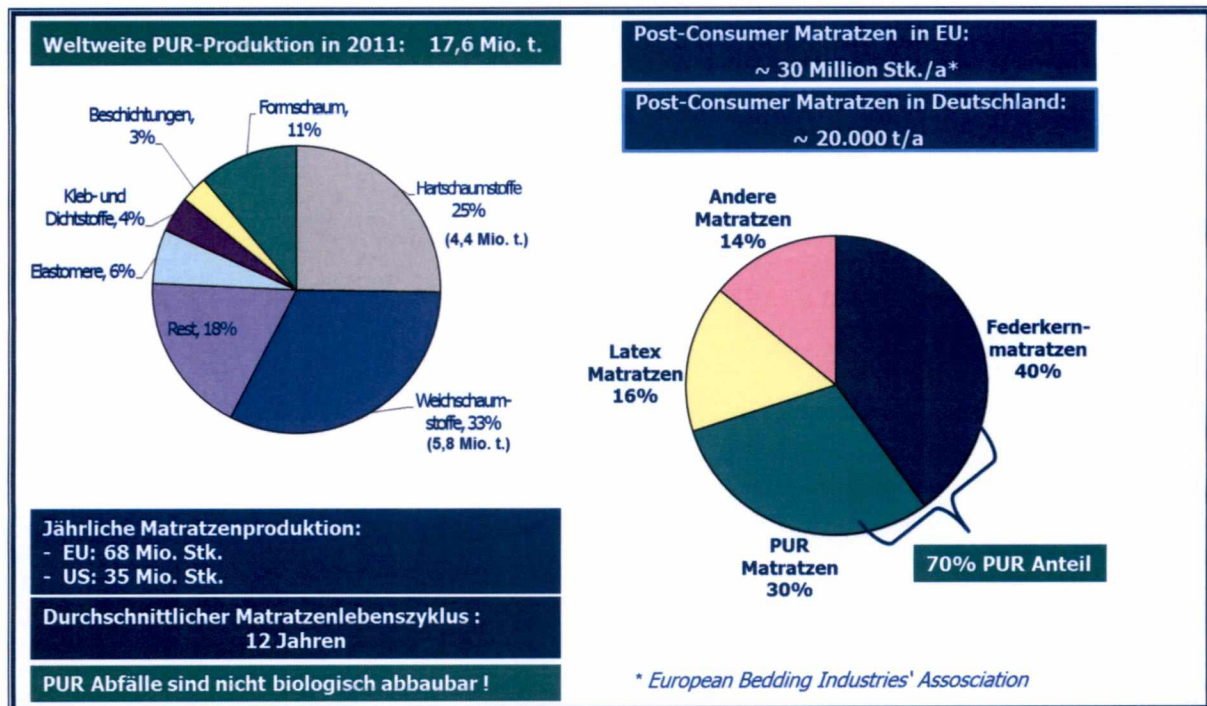
Durch dieses innovative Konzept wurde ein qualitativer Sprung im chemischen Recycling von gebrauchten PUR-Abfällen erreicht und sowohl für das Produkt als auch für die Anlagen neue Märkte erschlossen, die bisher auf Grund der Mängel der bekannten Verfahren verschlossen waren.

Basierend auf dieser neuen Entwicklung wurde zum ersten Mal weltweit PIR/PUR-Hartschaumproduktionstest, basierend auf Recyclingpolyol von Post-Consumer-Weichschaumstoffen, erfolgreich durchgeführt. Die Erfindung wurde auf eine kontinuierliche Produktionsanlage für PIR/PUR-Dämmstoffpanels bzw. Platten, mit flexiblen Deckschichten, getestet.

Ähnlich sieht die Situation bei anderen Polyurethanabfällen aus dem Post-Consumer-Bereich aus: Auch in Autositzen oder Möbeln wie z. B. Sitzganituren und in weiteren Gebrauchsgegenständen wie beispielsweise Kissen, Polstern, Lehnen, PTC werden nennenswerte Mengen von Polyurethan-Materialien verarbeitet und nach Ende des Gebrauches vom Endverbraucher entsorgt. Auch diese Materialien sollten in einem möglichst ökologischen und ökonomischen Verfahren so weit wie möglich wieder in den Rohstoffkreislauf zurückgeführt werden.

2 Einleitung

Gegenwärtig werden weltweit mehr als 17 Mio.t/a (lt. PU-Magazin mehr als 20 Mio.t/a in 2015) Polyurethane (PUR) hergestellt, davon entfallen weltweit ca. 53 % auf Weichschaumstoffe. Etwa 3,6 Mio. t werden in Form von Blockweichschaumstoffen (BWS) produziert. In Deutschland werden ca. 200.000 t/a, in Europa ca. 700.000 t/a und in den USA ca. 650.000 t/a hergestellt.



Grafik 1: Übersicht - PUR-Produktion und Matratzen Markt

Der durchschnittliche Matratzenlebenszyklus beträgt ca. 12 Jahre und es werden einige Millionen benutzter Matratzen in Deutschland jedes Jahr entsorgt. Die Post-Consumer-Matratzen enthalten je nach Zusammensetzung verwertbare Mengen an Polyurethanschaum(PUR), hochelastischen PUR-(HR)-Schaum, PUR-Viscoschaum, synthetisches oder natürliches Latex und Springstahlfedern. Hinzu kommen Fasern, Textilien und Holzelemente sowie nicht gewünschte Bestandteile wie Schimmel, Bakterien, Staubmilben, Hautschuppen und Viren. Sie sind ein Grund, warum sich in Deutschland nur wenige Abnehmer für das Wiederverwenden alter Matratzen erwärmen.

Vor dem Hintergrund der enormen Menge von zu entsorgenden gebrauchten Matratzen – allein in Deutschland fallen jährlich ca. 20.000 t an – und den gesetzlichen Rücknahmepflichten von gebrauchten Matratzen (z.B. in Frankreich und Belgien) besteht die Notwendigkeit, die Matratzen in einem ökologischen und ökonomischen Verfahren wieder in den Rohstoffkreislauf zurückzuführen.

Laut Stand der Technik werden neben der chemischen Umwandlung von Polyurethanen mittels Hydrolyse auch Aminolyse-, Acidolyse- oder Alkoholyse-Verfahren vorgeschlagen, um Polyurethane in Recyclingpolyole oder anderen Grund-, bzw. Ausgangsstoffe für die chemische Industrie umzuwandeln.

Die Lösung von Polyurethanabfällen in Glykolen (Glykolyse) bei erhöhter Temperatur und die Fällung der Amine mit Chlorwasserstoff wird in US 4,035,314 A beschrieben.

Eine andere Variante, die Lösung von Polyurethanabfällen in Diolen, Fällung der Amine durch halogenierte Ester der Phosphorsäure, Abtrennung der Aminsalze und Umsetzung mit Isocyanaten wird in US 4,044,046 A gelehrt.

Die Katalyse der Reaktion mit Glykolen wird in den DE 2 238 109 A, DE 2 557 172, DE 2 711 145 A und DE 2 834 431 beschrieben.

Bei der Aminolyse von Polyurethanen läuft eine schnelle Reaktion bei vergleichsweise niedriger Temperatur ab, die Erfindung wird in den DE 102006034613 A1 beschrieben.

Die DE 19512778 C1 schlägt nun die Herstellung von Weichschaum-Recyclingpolyolen durch Solvolyse von Polyurethanabfällen in einer Abbaureaktion mit cyclischen Dicarbonsäureanhydriden vor.

DE102013106364A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Blockschaumstoffes durch Acidolyse von Polyurethan-Abfall in einer Reaktion mit wenigstens einem Dicarbonsäureanhydrid und einem getropften Polyol.

Die in den Patentschriften beschriebenen Nachteile der Recyclingpolyole sind daher nachteilig. Die nach dem bekannten Alkohololyseverfahren hergestellten Polyole sind wegen des höheren Hydroxyläquivalents für die Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen geeignet, aber die Polyurethan-Abfälle müssen nach chemischer Zusammensetzung sortiert werden.

Der vorliegenden Entwicklung liegt auch die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von stabilen isocyanatreaktiven Recycling-Polyolen durch chemischen Abbau von gemischten Polyurethan-Post-Consumer- Abfällen zu entwickeln, bei dem die Recycling-Polyole für die Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen geeignet sind. Dabei war es bevorzugt, einen, mehrere oder alle der oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Zurzeit werden die meisten PUR-Post-Consumer-Abfälle in Heizkraftwerken mit Energie-Rückgewinnung verbrannt. Der Heizwert von PUR-Post-Consumer-Abfällen beträgt im Mittel 6,4 kWh/kg und entspricht etwa dem Heizwert von Steinkohle. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Umweltbelastung durch entstehende Emissionen, außerdem werden bei der Verbrennung endgültig wertvolle Rohstoffe dem Stoffkreislauf unwiederbringlich entzogen.

Um diese Abfälle wieder zu nutzen, versuchen fast alle Hersteller und viele Wissenschaftler seit Jahren einen geeigneten Recyclingprozess zu entwickeln, bis jetzt allerdings ohne technischen oder wirtschaftlichen Erfolg. Die Entwicklung einer Technologie für das Recycling von Post-Consumer-Weichschaumstoffen wäre ein konsequenter Schritt in Richtung Minimierung des Post-Consumer Abfalls.

Der Entwicklung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von isocyanatreaktiven Recycling-Polyolen zur Verfügung zu stellen, bei dem die gewonnenen Recycling-Polyole für die Herstellung insbesondere von Polyurethanhartschaumstoffen geeignet sind. Bevorzugt sollte dabei ohne Vorsortierung der PUR-Ausgangsmaterialien erforderlich sein.

Dieses Vorhaben zielt auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Recyclingpolyolen aus PUR-WS-**Post-Consumer**-Abfällen, die für die Herstellung von PUR-**Hartschaumstoffen** eingesetzt werden können, ohne dass dabei die Eigenschaften der PUR/PIR-Produkte nachteilig verändert werden. Insbesondere sind die Zielsetzungen dieses Projektes:

- (1) die Entwicklung eines Recycling-Verfahrens zur Umwandlung von PUR-WS-Post-Consumer-Abfall in ein Recyclingpolyol im Kolbenmaßstab mit Diolen als Lösungsmittel sowie speziellen Dikarbonsäuren als Lösungsbeschleuniger,
- (2) die Entwicklung der Verfahrenstechnik zur Durchführung des Verfahrens zunächst in einer Laboranlage (90L-vorhanden) und einer Technikumsanlage (700 l - vorhanden),
- (3) die Erprobung der Recyclingpolyole aus gebrauchten Weichschaumstoffen zur Herstellung von Polyurethansystemen für den Einsatz in unterschiedlichen PUR-Hartschaum Bereichen.

Die Spaltung der Urethangruppe wird durch Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate durchgeführt. Um die Depolymerisation zu starten bzw. zu beschleunigen, werden wieder die üblichen Katalysatoren für die radikalische Umsetzung und Polymerisation verwendet.

Die folgende Tbl. stellt einige technologisch relevante Stoffeigenschaften zusammen:

Parameter	Wert	Messmethode
OH-Zahl	220 – 280 mg KOH/g	Phthalsäureanhydridmethode
Aminzahl	< 10 mg KOH/g	Perchlorsäuremethode
Säurezahl	< 1,5 mg KOH/g	Kaliumlauge
Viskosität	< 15.000 mPa.s	Platte-Platte Messung

Recyclingpolyole mit diesen Werten sind zur Herstellung von PUR/PIR-Hartschaumstoffen geeignet. Ziel ist es, das Recyclingpolyol mit einem Anteil von bis zu ca. 40% in der A-Komponente einzusetzen.

Das Ziel dieses Vorhabens ist die Entwicklung von Recyclingpolyole aus PUR-**Post-Consumer**-Abfällen als Rohstoff zur Herstellung hochwertiger PUR/PIR-Hartschaumstoffe. Die H&S Anlagentechnik GmbH hat erfolgreich mit dem Recycling von PUR-BWS gearbeitet. Man kann aus chemischen Gründen erwarten, dass die PUR-PC-Abfälle schwerer zu recyceln sind, da sie nicht nach chemischer und technologischer Herkunft separiert sind. Die Recyclingpolyole müssen dazu folgende wesentliche Kriterien erfüllen:

- die als Lösemittelgemisch ausgewählten Diole/Triole/Quadrolle sollen eine hohe Löslichkeit für die in den PUR enthaltenen Polyharnstoffen aufweisen, ohne dass dadurch die hohen Wärmedämmeigenschaften der aus ihnen hergestellten Folgeprodukte nachhaltig beeinflusst werden,
- das Lösemittelgemisch soll einen Reaktionsbeschleuniger enthalten, der während der Umsetzung in Reaktionsbestandteile der Recyclingpolyole eingebaut wird und dessen Menge so klein gehalten wird, dass die Reaktivität der Recyclingpolyole eine Katalyse zur PUR/PIR - Herstellung zulässt,
- die als Lösemittelgemisch ausgewählten Reagenzien sollen die Entstehung von primären aromatischen Aminen (PAA) mindern und gleichzeitig die unvermeidbar entstandenen PAA und Säuregruppen chemisch binden, so dass die Konzentration der PAA im Recyclingpolyol unter 0,1 Gew.% liegt, so wie auch das Recyclingpolyol eine Säurezahl unter 1,5 mgKOH/g aufweisen soll
- während der Lagerung über 6 Monate darf sich die Reaktivität mit einer Standardformulierung zur Herstellung von PUR/PIR-Hartschäume nur innerhalb der Grenzen $\pm 5\%$ von einer Startzeit von ca. 15 s verändern.

Das PUR-System zur Herstellung der PUR/PIR-Hartschäume enthält in der A-Komponente entweder ein Polyester oder ein Polyether oder ein Gemisch Polyester/Polyether und auch Katalysatoren (tertiäre Amine und metallorganische Verbindungen) sowie Treibmittel (Wasser als chemisches und/oder zusätzlich ein physikalisches Treibmittel). Als B-Komponente wird in der Regel ein Polymer-Methylendiphenylisocyanat (p-MDI) verwendet.

Große Bedeutung haben die Reaktionsfolge und -ausgestaltung sowie die Verfahrenstechnik. Es ist ein enges Wechselspiel zwischen dem Chemismus der konkurrierenden Reaktionen und der anzuwendenden Reaktionstechnik. Um eine geeignete Verfahrenstechnik zu entwickeln, sind Untersuchungen mit geeigneten Lösemittelgemischen in Simulationsreaktoren (90 – und 700 l) erforderlich. Bei der Verfahrensentwicklung sind besonders möglichst genaue Reaktionszeiten, exakte Dosiertechnik und genaue Verweilzeiten sowie eine auf diesen Prozess angepasste Konfiguration der Meß- und Regeltechnik erforderlich. Diese exakte Abstimmung auf alle erforderlichen Prozeßvariablen ist eine große Herausforderung auch an moderne Verfahrenstechniken und erfordert umfangreiche Untersuchungen an Modellreaktoren und eine Simulation der Verfahrensbedingungen bei der jeweiligen Auslegung der Anlagentechnik. Der Prozess zur Herstellung der Recyclingpolyole soll in Batch- Reaktoren durchgeführt werden. Das setzt Labor- bzw. Technikumsanlagen voraus, die produktionsnahe Bedingungen erlauben.

Die wissenschaftlichen Untersuchungen sind insbesondere auf die Synthese geeigneter Strukturen gerichtet, durch die eine direkte Herstellung von PUR/PIR-

Hartschaumstoffen ohne die Zudosierung weiterer Hilfsstoffe möglich wird und die Polyole eine Viskosität aufweisen, die einen unmittelbaren Einsatz auf Produktionsanlagen erlauben. Die Molekularstruktur des Recyclingpolyols soll den größeren Anforderungen an Druckfestigkeit, Dimensionsstabilität und Dämmeigenschaften der hergestellten PUR/PIR-Hartschäume entsprechen.

Die vorgesehene Entwicklung beinhaltet insbesondere anwendungsbezogene Laboruntersuchungen und -verfahren mit dem Ziel einer Maßstabsvergrößerung.

3 Ergebnisbericht (Hauptteil)

3.1 Darstellung der Entwicklungsschritte

Die Untersuchungen zur Solvolyse von PUR-PC-WS wurden mit unterschiedlichsten PUR-WS-PA namhafter europäischer und internationaler Hersteller durchgeführt.

Aus der allgemeinen Zielstellung wurden zunächst folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Erstellung von repräsentativen PUR-WS-PA-Gemische mit bekannter Zusammensetzung
- Untersuchungen zur Durchführung der Umsetzung von PUR-WS-PA-Gemischen im Glaskolben mit verschiedenen Gemischen aus Mono- und Dicarbonsäuren – 1,2-Cyclohexan Dicarbonsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure u. a., sowie deren Anhydriden, verschiedener hochmolekularer Polyether, sowie verschiedener niedermolekularer Alkohole
- Untersuchungen zur Erprobung verschiedener Umsetzungsparameter wie Löse- und Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten
- Untersuchungen zur Durchführung der Umsetzung von PUR-WS-PA im Glaskolben mit verschiedenen radikalbildenden Katalysatoren, sowie verschiedenen Amin-Reagenzien als aktive Reaktionsbeschleuniger
- Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse
- Auswertung der charakteristischen Parameter der erzielten RP und Auswahl der optimalen Umsetzungs-Rezepturen und Verfahrensparameter
- Erprobung der ausgewählten Umsetzungs-Rezepturen und Verfahrensparameter bei Nutzung von PUR-PC-WS
- Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse einschließlich Analyse von primären aromatischen Aminen
- Durchführung von Probeversäumungen mit den Recyclingpolyolen im Handschaumversuch unter Nutzung des FOAMAT mittels Freiversäumungstechnik im Becher

- Physikalisch-mechanische Untersuchungen der PUR-Hartschaumstoffe
- Auswertung der charakteristischen Parameter der erzielten PUR-HS und Auswahl der optimalen Umsetzungs-Rezepturen und Verfahrensparameter für weitere Untersuchungen im Technikums-Maßstab

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen im Technikumsreaktor durchgeführt:

- die Optimierung des Verfahrens in einer Technikumsanlage (90 l) und danach in einer größeren Technikumsanlage (700 l)
- Bestimmung der charakteristischen Parameter der Recyclingpolyole durch chemische und physikalische Analyse, einschließlich Analyse von primären aromatischen Aminen
- die Erprobung der Polyurethansysteme mit Einsatz von unterschiedlichen Recyclingpolyol-Mengen zur Herstellung von PUR-HS auf einer Produktionsanlage sowie die Ermittlung von Eigenschaftswerten der gebildeten Polyurethane

3.2 Darstellung der Arbeitsschritte, der angewandten Methoden und der erzielten Ergebnisse.

Aufgrund der sehr großen Vielfältigkeit in der Zusammensetzung der PUR-PC-WS ist es zu erwarten, dass die PUR-PC-WS Abfälle im Vergleich zu allen anderen Mono-PUR-Arten sehr viel schwerer zu recyceln sind. Gegenwärtig werden unzählige PUR-WS Sorten und Typen hergestellt und bei der Matratzen- und Polstermöbelproduktion eingesetzt. Die PUR-WS können grundsätzlich in drei Haupttypen klassifiziert werden: PUR-ST-WS, PUR-HR-WS und PUR-VE-WS. Jeder von diesen WS-Typen kann und wird durch unterschiedlichste Systemrezepturen hergestellt. Es werden dazu unterschiedlichste Ausgangsstoffe, Reagenzien, Additive, Füllstoffe etc. von jedem WS-Hersteller in zahlreichen Systemrezepturen eingesetzt. Auf diesem Wege werden z.B. Standard-WS mit unterschiedlichsten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, wie unterschiedlichen Raumgewichten (RG), Härten, Farben, Entflammbarkeit, Elastizität etc., erzielt. Durch diese Eigenschaftsvielfalt werden PUR-WS mit sehr unterschiedlichen Molekularstrukturen, Molekularketten und Polymer-Vernetzungsgraden etc. hergestellt und irgendwann werden dieselben entsorgt. Aufgrund dessen war es eines von den bedeutendsten Grundvoraussetzungen, die Entwicklungsarbeiten immer mit vielseitigen und repräsentativen PUR-WS-Gemischen, durchzuführen.

Als erstes wurden PUR-WS-G aus PUR-WS-PA bekannter Herkunft nach produktionsüblichen Gewichtverhältnissen zusammengesetzt (Tbl. 1):

Tbl. 1: Zusammensetzung PUR-WS-G 1

PUR-WS Typ	Sorten	Hersteller	Gew. %	Besonderheit
PUR-SZ-WS	9	5	60	ohne Melamin, verschiedene Farben, RG, Härte, Füllstoffe etc.
PUR-HR-WS	7	4	30	ohne Melamin, verschiedene Farben, RG, Härte, Füllstoffe etc.
PUR-VE-WS	5	3	10	ohne Flammschutzmitteln, verschiedene Farben, RG etc.

Das PUR-WS-G 1 wurde als repräsentative Basis bei den ersten Entwicklungsschritten der Umsetzungsversuche genommen.

3.2.1 Erste Entwicklungsschritte der Umsetzungsversuche

Anhand der früher gewonnenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen in Richtung Recycling von PUR-WS-PA, wurde eine neue Umsetzungsrezeptur geeigneter Reaktionspartner erschaffen und dabei die üblichen Prozessparameter erforscht und optimiert.

Die Reaktion wurde in Gegenwart von Polyetherolen (im weiteren kurz „Polyol“ genannt) mit einer Molmasse von 300 g/Mol oder 600 g/Mol und einer Hydroxylfunktionalität von 3 durchführt. Der Versuch GWS1 wurde mit einem Polyetherpolyol mit einer Molmasse von 400 g/Mol hergestellt. Das Recyclingpolyol GWS2 wurde mit einem Polyol mit einer Molmasse von 300 g/Mol hergestellt. Polyethpolyole mit den entsprechenden mittleren Molmassen werden üblicherweise bei der Herstellung von PUR-HS eingesetzt.

Die Spaltung der Urethangruppe wurde mit einem gleichwertigen (50:50) Gemisch aus Phthalsäure (PS) und Acrylsäure (AS) durchgeführt. Um die Depolymerisation zu starten bzw. zu beschleunigen, wurde Wasserstoffperoxid (WSP, 30% Lösung in Wasser) verwendet (Tbl. 2).

In dem 1,5l Kolben wurde das Polyetherpolyol zusammen mit der Phthalsäure und dem Wasserstoffperoxid vorgelegt und auf 210°C aufgeheizt.

Bei dieser Temperatur wurde das **PUR-WS-G 1** so zugegeben, dass die Temperatur zwischen 205° - 215°C gehalten wurde.

Danach wurde die Temperatur bis 240°C erhöht und zwei Stunden gerührt und danach unter Rühren bis 80°C abgekühlt.

Tbl. 2: Umsetzungs- Rezepturen GWS1 und GWS2

Versuch	Polyol 300, [Gew. %]	Polyol 400, [Gew. %]	PS, [Gew. %]	AS, [Gew. %]	WSP, [Gew. %]	PUR-WS-G 1, [Gew. %]
GWS1	41,25	-	6	6	1,75	45
GWS2	-	41,25	6	6	1,75	45

Bei den ersten Recyclingpolyolen GWS1 und GWS2 wurden überraschend gute OHZ, SZ und AZ analysiert (Tbl. 3), die Umsetzungen wurden aufgrund der Inhomogenität und Agglomerationen als nicht ausreichend eingestuft. Verschäumungsversuche wurden nicht vorgenommen.

Tbl. 3: Produkteigenschaften GWS1 und GWS2

Versuch	OHZ, [mgKOH/g]	SZ, [mgKOH/g]	AZ, [mgKOH/g]	η , [mPa*s]	Bemerkungen
GWS1	210	2,1	18	-	inhomogen, grobe Dispersion, Agglomerate, Umsetzung nicht ausreichend
GWS2	250	2,9	14	26.000	Phasentrennung, feine Dispersion, Umsetzung nicht ausreichend

Aufgrund der Vielseitigkeit in den Polymerstrukturen des **PUR-WSG 1** wurde eine neue Umsetzungsstrategie erforderlich. Zu den gegenwärtigen Reagenzien wurden noch ein niedermolekularer Alkohol (DEG) und ein aliphatisches Amin (Triethylendiamin, TEDA) als Beschleuniger eingesetzt. Nach mehreren Rezeptur-Optimierungsversuchen und Zwischenfällen wurden die Rezepturen in Tbl. 4 als ausreichend gut eingestuft.

Tbl. 4: Umsetzungs-Rezepturen GWS16 und GWS17

Versuch	Polyol 300, [Gew. %]	Polyol 400, [Gew. %]	PS/AS, [Gew. %]	DEG, [Gew. %]	TEDA, [Gew. %]	WSP, [Gew. %]	PUR-WS-G 1, [Gew. %]
GWS16	27,75	-	6/6	11	2,5	1,75	45
GWS17	-	27,75	6/6	11	2,5	1,75	45

Tbl. 5: Produkteigenschaften GWS16 und GWS17

Versuch	OHZ, [mgKOH/g]	SZ, [mgKOH/g]	AZ, [mgKOH/g]	η , [mPa*s]	Bemerkungen
GWS16	454	1,5	42	9.600	homogen, Dispersion, feine Agglomerate, dunkel braun
GWS17	417	1,9	38	11.800	Phasentrennung, feine Dispersion, dunkel braun

Bei den Recyclingpolyolen GWS16 und GWS17 wurden gute analytische Werte erzielt. Die OHZ-Werte und die AZ-Werte sind etwas angestiegen, die SZ-Werte, die Viskosität, die Umsetzungserfolge und allgemeines RP-Aussehen wurden als überraschend gut klassifiziert (Tbl. 5). Die Qualitäten der erzielten Polyole waren ausreichend gut, um Verschäumungsversuchen optimistisch nachzugehen.

Tbl. 6: Formulierungen der PUR-HS – Becherschäume

Schaumtest Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rezeptur									
HS-Polyol (OHZ 315)	100	90	90	80	80	70	70	60	70
Recycling Polyol GWS16	-	10	-	20	-	30	-	40	-
Recycling Polyol GWS17	-	-	10	-	20	-	30	-	40
Summe Polyol	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TCPP	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Niax L-5162	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
K-Octoate (75% in DEG)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
K-Acetate	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
DMCHA	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Wasser	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Iso/n (75/25) Pentan	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Polycat 41	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Vernetzter 3-fn.	10	10	10	10	10	10	10	10	10
p-MDI	229	238	236	248	243	257	249	266	256
Index	275	275	275	275	275	275	275	275	275
Cream Time [s]	12	12	11	11	10	10	8	7	8
Gel Time [s]	22	23	21	21	19	27	29	-	30
Tack-Free Time [s]	75	77	80	78	79	78	82	-	-
Rise Time [s] (EOR)	66	65	67	70	70	68	70	-	-
height [cm]	100	98	99	98	98	87	88	-	-
BEMERKUNGEN	OK	sehr gut	gut	gut	schlecht	schlecht	collapse	collapse	

Der Einsatz von mehr als 20 Gew.% von GWS 16 oder GWS17, ohne Rezepturanpassung, war aufgrund unpassender Katalyse bzw. komplettem Kollaps nicht möglich. Die Schaumentwicklungszeiten der Systemformulierungen mit der Nutzung bis 20 Gew.% von GWS 16 und GWS17 sind gut vergleichbar mit der Referenzformulierung ohne PR (Schaumtest 1-5, Tbl. 6). Die Becherschäume haben gut aussehende Oberflächen und eine feine Zellenstruktur.

3.2.2 Versuchsreihen mit verschiedenen Gemischen aus Mono- und Dicarbonsäuren, sowie deren Anhydriden

3.2.2.1 Auswahl der geeignetsten Säure- bzw. Säureanhydride

Anhand der erzielten Ergebnisse wurde die Recyclingrezeptur GWS17 als Basis für die weiteren Entwicklungsschritte genommen.

Aufgrund der früher gewonnenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen bei dem Recycling von PUR-WS-PA wurden ausgewählte Kombinationen aus verschiedenen Mono- und Dicarbonsäuren und deren Anhydriden für Recycling von PUR-WS-G neu erforscht. Die Versuchsreihe wurden bei gleichen Prozessbedingungen und bei konstanten Formulierungsverhältnissen durchgeführt.

Tbl. 7: Versuchsreihe - Auswahl der geeignetsten Säure- bzw. Säureanhydride

Versuch Nr.	GWS18	GWS19	GWS20	GWS21	GWS22	GWS23	GWS24	GWS25	GWS26	GWS26
BS/AS	X/●									
MS/AS		V/◇								
BSA/AS			V							
CDSA /AS				X/●						
PS/BS					X/◇					
MSA/AS						X/◇				
PS/BSA							V/◇			
PS/MSA								X/●		
BSA/PSA									X/●	
CDSA /BS										V/◇

(*) V – Umsetzung vollständig X – Umsetzung nicht ausreichend, bzw. fehlgeschlagen
 ● – Klumpenbildung ◇- Inhomogen

Die durchgeführten Experimente führten zur Gewinnung neuer Erkenntnisse. Die gewonnenen PR von den Versuchen GWS19, GWS20, GWS24 und HWS26 wurden als positiv beurteilt und wurden durch chemische und physikalische Analyse (Tbl. 8) ausgewertet. Die restlichen Acydolyse-Kombinationen erzielten RP mit großen Klumpen, die Umsetzungen waren nicht ausreichend oder führten zu komplettem Versuchsdurchlauf.

Tbl. 8: Produkteigenschaften GWS19, GWS20, GWS24 und GWS26

Versuch	OHZ, [mgKOH/g]	SZ, [mgKOH/g]	AZ, [mgKOH/g]	Viskosität, [mPa*s]	Bemerkungen
GWS19	395	11,5	42	-	inhomogen, grobe Dispersion, dunkel braun
GWS20	367	3,8	39	9.800	feine Dispersion, viskos, dunkel braun
GWS24	320	7,5	46	22.000	feine Dispersion, dunkel braun
GWS26	387	9,6	45	12.000	inhomogen, grobe Dispersion, dunkel braun

Auf Grund der zu hohen Viskosität, Inhomogenität und schlechten Dispersionsqualität der gewonnenen Recyclingpolyole wurden die Umsetzungsversuche GWS19, GWS24 und GWS26 als schlecht bewertet und nicht weiter in Betracht gezogen. Die analytischen Werte des Versuches GWS 20 wurden als überraschend gut beurteilt. Es wurden Verschäumungstests zur Kontrolle der Schaumentwicklungszeiten und der Schaumqualität durchgeführt.

Tbl. 9: PUR-HS-Formulierung mit der Nutzung von RP GWS 20 (Becherschäume)

Schaumtest Nr.	1	2	3	4	5
Rezeptur					
HS-Polyol (OHZ 315)	100	90	80	70	60
Recycling Polyol GWS20	-	10	20	30	40
Summe Polyol	100	100	100	100	100
Cream Time [s]	12	11	11	10	7
Gel Time [s]	22	21	20	23	29
Tack-Free Time [s]	75	76	79	80	98
Rise Time [s] (EOR)	66	65	70	70	80
height [cm]	100	99	98	98	87
BEMERKUNGEN	OK	sehr gut	gut	-	-

Die Schaumentwicklungszeiten und die Schaumqualität, erzielt bei dem Einsatz von RP GWS 20, zeigten ein sehr gutes Ergebnis. Es wurde möglich, bei der Nutzung bis zum 30 Gew.% RP GWS 20, qualitativen PUR-HS herzustellen, ohne Qualitätsverluste.

3.2.2.2 Versuchsreihe mit verschiedenen Verhältnissen BSA und AS

Anhand der erzielten Ergebnisse wurde die Recyclingrezeptur GWS20 als Basis für weitere Entwicklungsschritte genommen.

Zur Optimierung der RP-Eigenschaften, insbesondere SZ und Viskosität in Abhängigkeit von verschiedenen Verhältnissen BSA und AS, wurde eine neue Versuchsreihe durchgeführt.

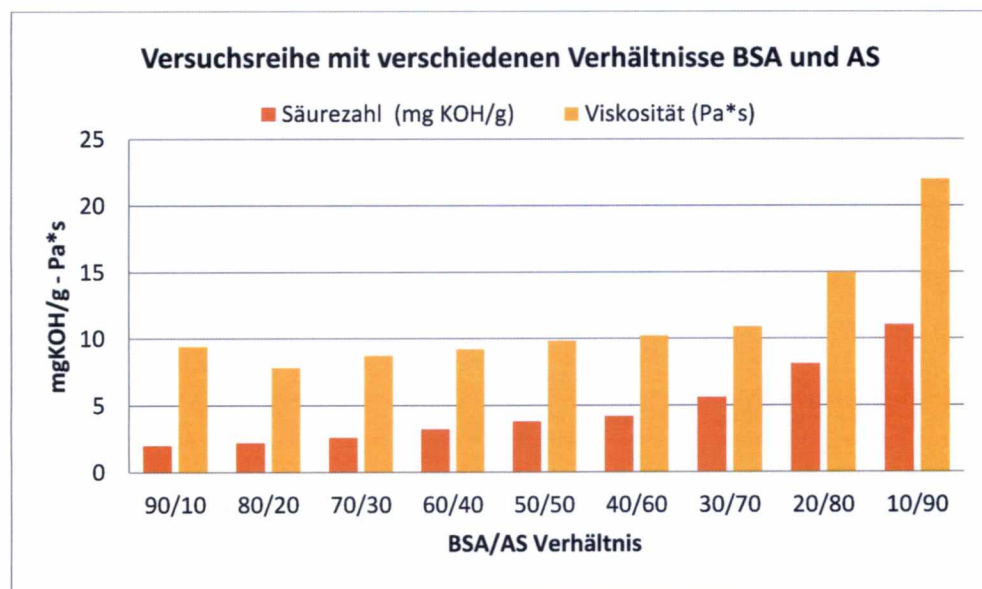


Abb. 1: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Verhältnisse BSA und AS auf Säurezahl und Viskosität des Recyclingpolyols

Anhand der durchgeführten Umsetzungsversuche konnte man die Schlussfolgerung ziehen, dass bei einem Verhältnis 80/20 (Versuch GWS20_2) ein Optimum der SZ (2,2 mgKOH/g) und Viskosität (7.8 Pa*s) erreicht wird.

3.2.2.3 Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen BSA/AS-80/20

Zur Optimierung der RP-Eigenschaften, insbesondere SZ und Viskosität in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen BSA/AS-80/20, wurde eine neue

Versuchsreihe durchgeführt. Die Recyclingrezeptur GWS20_2 wurde als Basis für weitere Entwicklungsschritte eingesetzt.

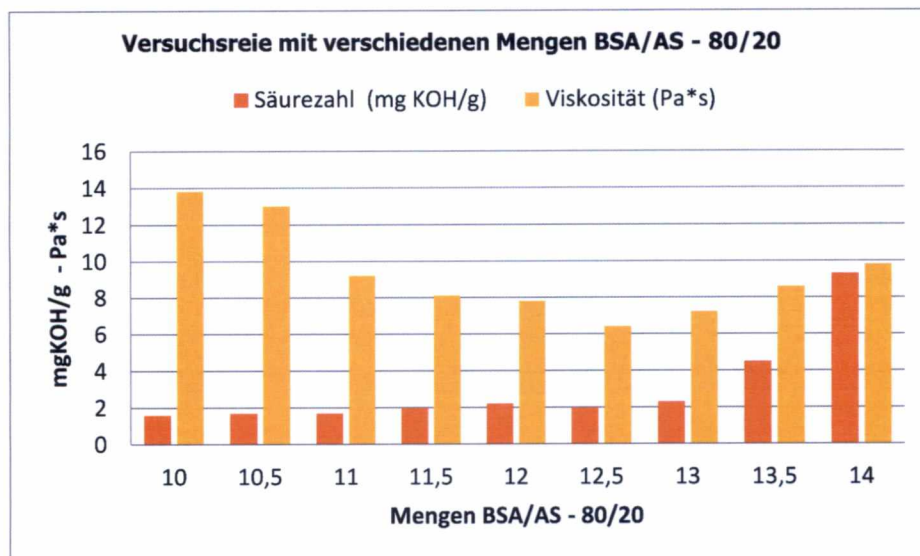


Abb. 2: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen BSA/AS-80/20 auf Säurezahl und Viskosität des Recyclingpolyols

Es wurde klargelegt, dass bei Einsatz von 12,5 Gew%. BSA/AS-80/20 (Versuch GWS20_2_6) ein Optimum der SZ (2,0 mgKOH/g) und Viskosität (6,4 Pa*s) erreicht wurde. Bei drastischer Reduzierung der Säuregemisch-Mengen wurde eine unvollständige Umsetzung und starke Viskositätserhöhung beobachtet. Bei Steigerung der Säuregemisch-Mengen wurde zwar eine gute Umsetzung beobachtet, die SZ- und Viskositätswerte haben sich aber drastisch erhöht.

Anhand der erzielten Ergebnisse wurde die Recyclingrezeptur GWS20_2_6 (BSA / AS Verhältnis 80/20 und Anteil von 12,5 Gew.%) als Basis für weitere Entwicklungsschritte genommen.

3.2.3 Versuchsreihen mit verschiedenen hochmolekularen Polyetherpolyolen

3.2.3.1 Auswahl der geeignetsten hochmolekularen Polyetherpolyole

Aufgrund der früher gewonnenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen bei dem Recycling von PUR, wurden ausgewählte hochmolekulare Polyetherole, für das Recycling von PUR-WS-G erforscht. Es wurden Polyetherole mit mittlerer Molmasse von 200 bis 850 g/mol eingesetzt. Die Versuchsreihen wurden bei gleichen (optimalen) Prozessbedingungen und bei konstanten Formulierungsverhältnissen der restlichen Reaktionspartner durchgeführt.

Tbl. 10: Versuchsreihe - Auswahl der geeignetsten Polyetherpolyole

Versuch Nr.	GWS37	GWS38	GWS39	GWS41	GWS43	GWS44
Polyether212	V/◇					
Polyether250		V/◇				
Polyether450			V			
Polyether500				V/●		
Polyether700					X/●◇	
Polyester 850						X/●◇

- * V – Umsetzung vollständig X – Umsetzung nicht ausreichend, bzw. fehlgeschlagen
● – Klumpenbildung ◇- Inhomogen

Die durchgeführten Experimente führten, nur minimal, zur Gewinnung neuer Erkenntnisse. Die gewonnenen PR von den Versuchen GWS37, GWS38, GWS39 und HWS41 wurden als positiv beurteilt und wurden durch chemische und physikalische Analyse (Tbl. 11) ausgewertet. Die restlichen zwei Polyetherpolyole erzielten RP mit großen Klumpen, die Umsetzungen waren nicht ausreichend und führten zu kompletten Versuchsdurchlauf.

Tbl. 11: Produkteigenschaften GWS37, GWS38, GWS39 und GWS41

Versuch	OHZ, [mgKOH/g]	SZ, [mgKOH/g]	AZ, [mgKOH/g]	Viskosität, [mPa*s]	Bemerkungen
GWS37	484	1,8	40	4.100	inhomogen, feine Dispersion, dunkel braun
GWS38	445	2,0	42	4.800	Phasentrennung, feine Dispersion, dunkel braun
GWS39	310	2,1	38	5.500	feine Dispersion, dunkel braun
GWS41	276	2,2	38	8.100	inhomogen, grobe Dispersion, dunkel braun

Anhand der durchgeführten Umsetzungsversuche konnte man die Schlussfolgerung ziehen, dass die RP-Eigenschaften ein Optimum der OHZ (310 mgKOH/g) und Viskosität (5.5 Pa*s) erreichen werden.

Die Recyclingrezeptur GWS39 wurde als Basis für weitere Entwicklungsschritte eingesetzt.

3.2.3.2 Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen Polyether 450

Zur Optimierung der RP-Eigenschaften, insbesondere OHZ und Viskosität in Abhängigkeit von verschiedenen Gewichtsmengen Polyether 450, wurde eine neue Versuchsreihe durchgeführt. Es wurden alle wichtigen Parameter wie z. B. Hydroxylzahl, Säurezahl, Aminzahl und Viskosität ermittelt. Der Anteil an Polyether 450 wurde systematisch zwischen 24,75 und 30,75 Gew.% variiert. Die Ergebnisse über die wichtigsten Parameter Hydroxylzahl und Viskosität sind in **Abb. 3** dargestellt. Die Versuchsreihen wurden bei gleichen (optimalen) Prozessbedingungen und bei konstanten Formulierungsverhältnissen der restlichen Reaktionspartner durchgeführt.

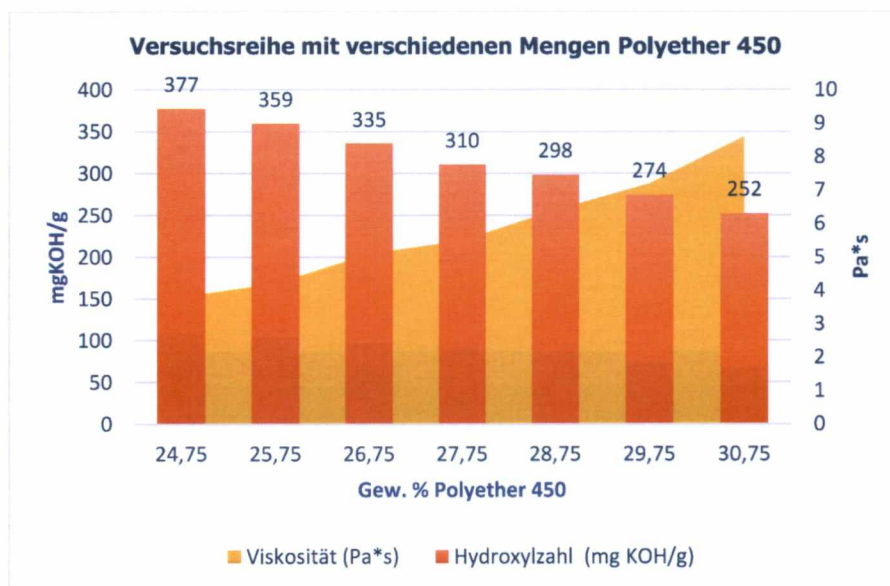


Abb. 3: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen Polyether 450 auf OHZ und Viskosität des Recyclingpolyols

Die durchgeführten Experimente führten nur bedingt zur Gewinnung neuer Erkenntnisse. Ein Optimum der Hydroxylzahl, ohne drastische Viskositätssteigerung, wurde bei 27,75 Gew.% festgestellt.

Die Umsetzungsrezeptur GWS39 wurde weiterhin als Basis für die weiteren Entwicklungsschritte eingesetzt.

3.2.3.3 Versuchsreihe mit verschiedenen Mengen niedermolekularen Alkoholen

Aufgrund der früher gewonnenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen bei dem Recycling von PUR wurde nicht nach neuen niedermolekularen Alkoholen für das Recycling von PUR-WS-G geforscht. Im Laufe der Jahre hat sich herausgestellt, dass DEG chemisch sowie wirtschaftlich am besten für das Recycling von PUR geeignet ist. Deswegen wurde eine neue Versuchsreihe realisiert mit dem Ziel, die Gewichtsverhältnisse des Diethylenglykols in der Recyclingrezeptur zu optimieren. Durch die Verhältnisvariationen des Diethylenglykols ist es üblicherweise möglich, die Hydroxylzahl und Viskosität weitgehend zu optimieren.

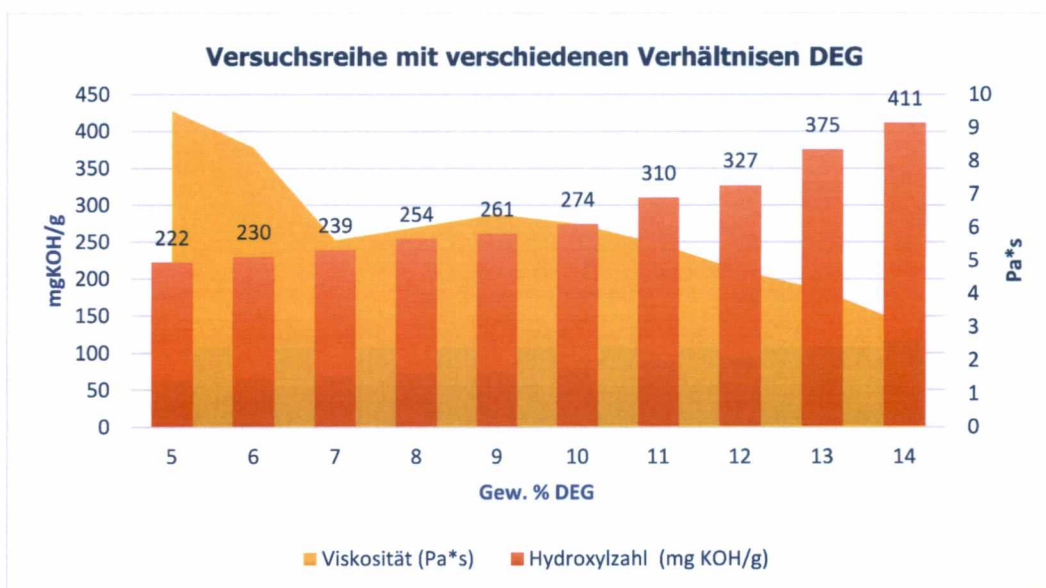


Abb. 4: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen DEG auf OHZ und Viskosität des Recyclingpolyols

Überraschenderweise wurde eine Anomalie bei der Zugabe von 7 Gew.% DEG beobachtet. Weil viele parallellaufenden und konkurrierenden Umsetzungsreaktionen sowie auch Nebenreaktionen in dem Reaktionsgemisch stattfinden, ist dieses Phänomen sehr schwer nachzuverfolgen und zu erklären. Die Tatsache ist aber, dass bei der Reduzierung von DEG auf 7 Gew.%, ein Optimum zwischen Hydroxylzahl und Viskosität festgestellt wurde. Bei dieser Einsatzmenge DEG wurde außerdem eine minimale Senkung der SZ beobachtet. Die ZS lag bei 1,9 mgKOH/g.

Die Umsetzungsrezeptur GWS39_13 wurde als Basis für die weiteren Entwicklungsschritte eingesetzt.

3.2.4 Versuchsreihe mit Wasserstoffperoxid (WSP)

Aufgrund der früher gewonnenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen bei dem Recycling von PUR, wurde nicht nach neuen radikalbildenden Katalysatoren für des

Recycling von PUR-WS-G geforscht. Im Laufe der Jahre hat sich herausgestellt, dass WSP (30%) chemisch, sowie wirtschaftlich am besten für das Recycling von PUR geeignet ist. Zur Optimierung der RP-Eigenschaften wurde eine neue Versuchsreihe durchgeführt. Der Anteil an WSP wurde systematisch zwischen 0,75 und 4,75 Gew.% variiert. Es wurden alle wichtigen Parameter wie z. B. Hydroxylzahl, Säurezahl, Aminzahl und Viskosität ermittelt. Die Ergebnisse über die wichtigsten Parameter sind in **Abb. 5** dargestellt.

Die Versuchsreihen wurden bei gleichen (optimalen) Prozessbedingungen und bei konstanten Formulierungsverhältnissen der restlichen Reaktionspartner durchgeführt.

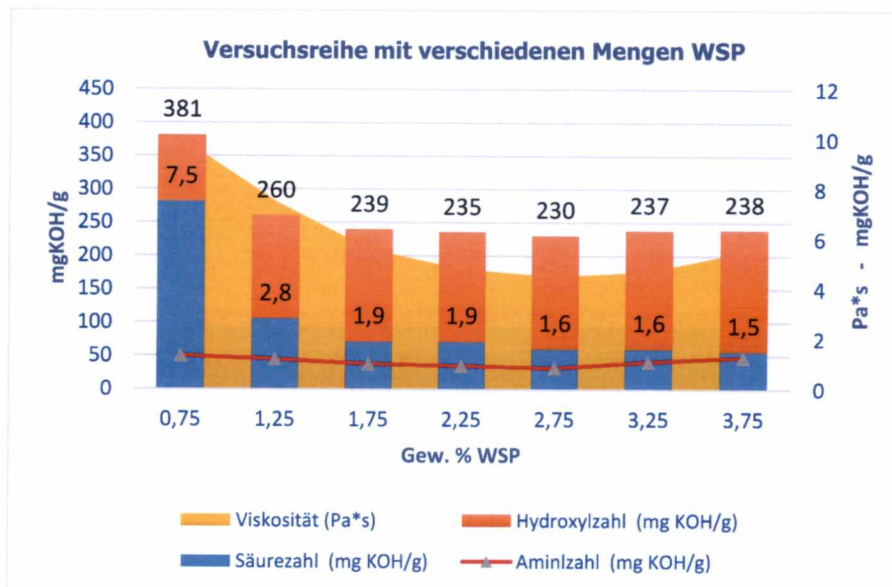


Abb. 5: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen WSP auf die Eigenschaften des Recyclingpolyols

Bei der Erhöhung von WSP-Mengen auf 2,75 Gew.% wurde ein Optimum zwischen fast allen RP-Eigenschaften festgestellt. Bei diesen Einsatzmengen von WSP wurde eine minimale Senkung der SZ und OHZ beobachtet. Die ZS lag bei 1,6 mgKOH/g und die OHZ bei 230 mgKOH/g. Ein Optimum der AZ und Viskosität konnte ebenfalls festgestellt werden. Durch weitere Erhöhung der WSP-Mengen wurden die Reaktionszeiten zum Teil reduziert, die RP-Qualität (inhomogen) verschlechterte sich. Bei der Reduzierung der WSP-Mengen wurde die Umsetzung langsamer und unvollständiger, die Viskositätswerte, die Aminzahlwerte, sowie die Hydroxylzahlwerte haben sich drastisch erhöht. Da viele parallellaufende und konkurrierende Umsetzungsreaktionen sowie auch Nebenreaktionen in dem Reaktionsgemisch stattfinden, ist es sehr schwer alle Tatsachen wissenschaftlich zu erklären und zu belegen.

Die Umsetzungsrezeptur GWS39_13_4 wurde als Basis für die weiteren Entwicklungsschritte eingesetzt.

3.2.5 Versuchsreihe mit Triethylendiamin (TEDA)

Aufgrund der früher gewonnenen Ergebnisse und gesammelten Erfahrungen bei dem Recycling von PUR, wurde nicht nach neuen reaktiven Amin-Katalysatoren für den Recyclingprozess von PUR-WS-G geforscht. Im Laufe der Jahre hat sich herausgestellt, dass TEDA chemisch sowie wirtschaftlich am besten für Recycling von PUR geeignet ist. Zur Optimierung der RP-Eigenschaften wurde eine neue Versuchsreihe durchgeführt. Der Anteil an TEDA wurde systematisch zwischen 0,5 und 5,5 Gew.% variiert. Es wurden alle wichtigen Parameter wie z. B. Hydroxylzahl, Säurezahl, Aminzahl und Viskosität ermittelt. Die Ergebnisse über die wichtigsten Parameter sind in **Abb. 6** dargestellt.

Die Versuchsreihen wurden bei gleichen (optimalen) Prozessbedingungen und bei konstanten Formulierungsverhältnissen der restlichen Reaktionspartner durchgeführt.

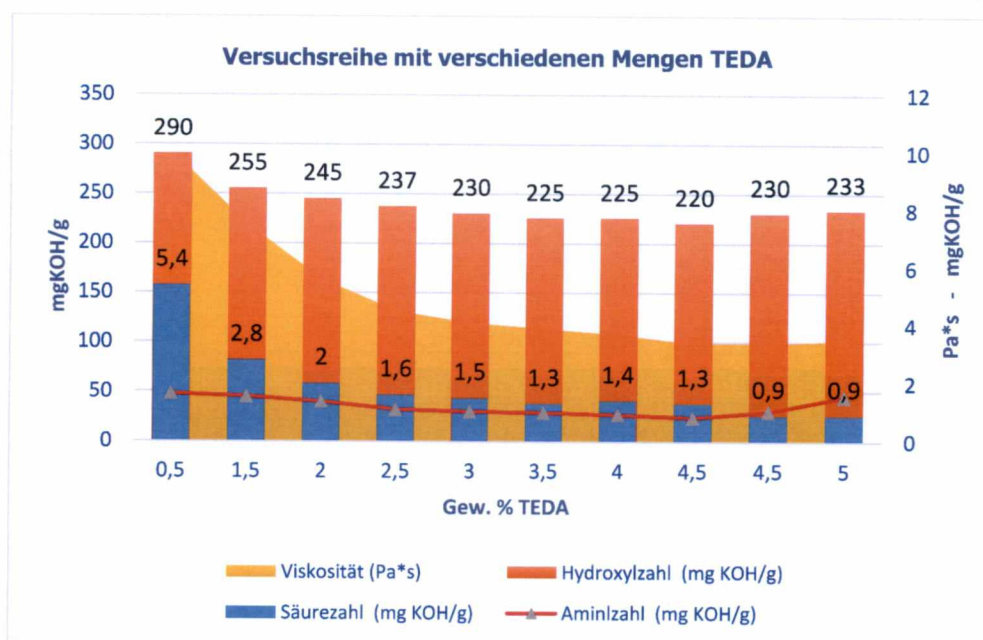


Abb. 6: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen TEDA auf die Eigenschaften des Recyclingpolyols

Bei der Erhöhung von TEDA-Mengen auf 4,5 Gew.% wurde ein Optimum zwischen fast allen RP-Eigenschaften festgestellt. Bei diesen Zugabemengen von TEDA wurde eine minimale Senkung der SZ und OHZ beobachtet. Die ZS lag bei 1,3 mgKOH/g und die OHZ bei 220 mgKOH/g. Ein Optimum der AZ und Viskosität konnte ebenfalls festgestellt werden. Durch eine weitere Erhöhung des TEDA-Mengen wurden die Reaktionszeiten stark reduziert, die RP-Qualität (inhomogen) verschlechterte sich und die AZ erhöhte sich drastisch. Bei der Reduzierung der TEDA-Mengen wurde die Umsetzung langsamer und unvollständiger, die Viskositätswerte, die Aminzahlwerte, sowie Hydroxylzahlwerten haben sich drastisch erhöht. Da viele parallelaufenden und konkurrierende Umsetzungsreaktionen sowie auch Nebenreaktionen in dem Reaktionsgemisch stattfinden ist es schwer, alle Tatsachen wissenschaftlich zu

erklären. Durch Variationen von unterschiedlichen TEDA-Mengen wurde ein Optimum der erwünschten Umsetzungsreaktionen erzielt, bei Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktionen.

Anhand der analysierten Eigenschaften des Recyclingpolyols kann man klar feststellen, dass durch die Anpassung und Optimierung der Umsetzungsrezeptur eine ausreichende Spaltung und Destruktion der PUR-Struktur erreicht wurde und gleichzeitig neue isocyanatreaktive Strukturen erschaffen wurden. Somit war es möglich, die Prozesszeiten zu optimieren, die erwünschte OHZ, Viskosität sowie passende SZ und AZ zu erreichen.

Die resultierende Umsetzungsrezeptur **GWS 49**:

Polyether 450	27,75 Gew.%
BSA/AS (80/20)	12,5 Gew.%
WSP	2,75 Gew.%
TEDA	4,5 Gew.%
DEG	7 Gew.%
PUR-BWS	45,5 Gew.%

Eigenschaftsbild des resultierenden RP (**GWS 49**):

Hydroxylzahl	220 mg KOH/g
Säurezahl	1,3 mg KOH/g
Aminzahl	24 mg KOH/g
Viskosität	3.400 mPa*s (25°C)

3.2.6 Überprüfung der gewonnen Ergebnisse beim Einsatz von PUR- PC-WS

Bevor die neu gewonnenen Erkenntnisse auf einer 90l-Pilotanlage getestet werden konnten, war es von entscheidender Bedeutung das erzielte Verfahren mit vielseitigen und repräsentativen Post-Consumer-Weichschaumstoff-Materialien (PUR-PC-WS) in Kolbenmaßstab zu überprüfen.

Es wurden fünf verschiedene PUR-PC-WS-Gemische unbekannter Herkunft (Art und Typ PUR) von einem interessierten Kunden (großer deutscher Abfallwirtschaftler) vorbereitet.

Die PUR-PC-WS-Gemische beinhalteten viele verschiedene PUR-WS Typen und Arten. Man konnte PUR-ST-WS, PUR-HR-WS und PUR-VE-WS sowie unterschiedlichste Farbtöne klar erkennen. Die PUR-PC-WS-Gemische wurden formal von 1 bis 5 bezeichnet (Abb. 7).



Abb. 7: PUR-PC-WS-Gemische 1-5

Die PUR-PC-WS-Gemische 1-5 wurden, jedes einzeln, mittels Recyclingformulierung GWS 49 bei gleichen Prozessbedingungen, insbesondere gleichen Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen durchgeführt. Es wurden alle wichtigen Parameter wie z. B. Hydroxylzahl, Säurezahl, Aminzahl und Viskosität ermittelt. Der Gehalt an primären aromatischen Aminen wurde von einem externen AnalySELabor festgestellt. Die Ergebnisse über die wichtigsten Parameter sind in **Tbl. 12** dargestellt.

Tbl. 12: Eigenschaften der Recyclingpolyole GWS60, GWS61, GWS62, GWS63 und GWS64 gewonnen auf Basis von PUR-PC-WS-Gemischen von G1 bis G5

Versuch	OHZ, [mgKOH/g]	SZ, [mgKOH/g]	AZ, [mgKOH/g]	Viskosität, [mPa*s]	PAA, [Gew. %]
GWS60-G1	218	1,4	26	3.500	0,045
GWS61-G2	227	1,1	23	3.600	0,025
GWS62-G3	221	1,3	25	3.900	0,034
GWS63-G4	217	1,4	21	3.600	0,015
GWS64-G5	222	1,1	23	3.200	0,027

Bei der Beurteilung der gewonnenen Eigenschaftswerte der resultierenden Recyclingpolyole wurden klare Abweichungen festgestellt. Diese Abweichungen basieren auf unterschiedlichen PUR-PC-WS-Gemischen, liegen in der $\pm 5\%$ Toleranzgrenze und wurden eher als gering eingestuft. Der Gehalt an primären

aromatischen Aminen liegt bei allen Recyclingpolyolen weit unter der 0,1 Gw.% Grenze.

Um Schaumqualitätsunterschiede festzustellen bzw. auszuschließen wurden Probeversäumungen mit den einzelnen Recyclingpolyolen und einem gleichwertigen Gemisch von allen, im Labormaßstab unter Nutzung des FOAMAT, durchgeführt.

Tbl. 13: Formulierungen der PUR-HS und deren Schaumentwicklungsmerkmale

Schaumtest Nr.	Ref.	G1	G2	G3	G4	G5	G-mix
Rezeptur_4 in Teile							
HS-Polyol (OHZ 315)	100	70	70	70	70	70	70
Recycling Polyol GWS49-	-	30	30	30	30	30	30
Summe Polyol	100	100	100	100	100	100	100
TCPP	10	10	10	10	10	10	10
Niax L-5162	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
K-Octoate (75% in DEG)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
K-Acetate	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
DMCHA	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Wasser	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Iso/n (75/25) Pentan	20	20	20	20	20	20	20
Polycat 41	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Vernetzter 3-fn.	10	10	10	10	10	10	10
p-MDI	227,5	208,2	210	208,8	208	209	208,8
Index	275	275	275	275	275	275	275
Cream Time [s]	12	10	13	11	13	12	11
Gel Time [s]	22	18	24	24	27	24	24
Tack-Free Time [s]	75	78	78	79	88	78	78
Rise Time [s] (EOR)	66	61	72	64	74	69	65
height [cm]	100	97	103	98	98	101	98
BEMERKUNGEN	i.O.	schnell	i.O.	i.O.	langsam	i.O.	i.O.

Alle hergestellten Becherschäume wurden nach Schaumentwicklungsmerkmalen und äußerem Aussehen begutachtet. Bei allen Schaumtests wurde etwas später eine klebfreie Zeit (Tack-Free Time) beobachtet, die Steighöhe, d.h. Dichte als Mittelwert genommen, war im tolerablen Bereich. Die Schaum-Zellenstruktur bei allen Probekörpern war fein und regelmäßig. Eine etwas dunkle Schaumfarbe (etwas brauner) wurde festgestellt und als normal bewertet. Bei dem Schaumtest G1 wurde eine etwas schnellere Startzeit und eine etwas spätere klebfreie Zeit (Tack-Free Time) festgestellt, die Schaumstruktur und Schaumoberfläche waren in Ordnung.

Bei dem Schaumtest G4 wurde eine etwas langsamere Startzeit und eine spätere klebfreie Zeit (Tack-Free Time) festgestellt, die Schaumstruktur und Schaumoberfläche waren in Ordnung. Alle festgestellten Unterschiede bei den Schaumentwicklungsmerkmalen der Schaumtests waren im tolerablen Bereich und wurden nicht weiter verfolgt. Die Schaumprobe G-mix, die wichtigste von allen, wurde als sehr gut bewertet. Physikalisch-mechanische Untersuchungen der erzielten Becherschäume wurden bei dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt.

Um die maximale Einsatzmenge des Recyclingpolyols in den neuen PUR-Systemen zu erforschen, wurde eine neue Versuchsreihe vorgenommen. Es wurden Probeversäumungen mit dem Recyclingpolyol G-mix, unter Nutzung des FOAMAT in Freiverschäumungstechnik zur Bestimmung der Schaumentwicklungsmerkmale durchgeführt (Tbl. 14). Die Schaumtests erfolgten in Boxen mit den Maßen 30x30x30cm.

Tbl. 14: Formulierungen der PUR-HS und deren Schaumentwicklungsmerkmale mit steigender RP-Menge

Schaumtest Nr.	Ref.	G-mix_3	G-mix_4	G-mix_5	G-mix_6	G-mix_7	G-mix_8
Rezeptur							
HS-Polyol (OHZ 315)	100	70	60	50	40	30	20
Recycling Polyol GWS49-	-	30	40	50	60	70	80
Summe Polyol	100	100	100	100	100	100	100
TCPP	10	10	10	10	10	10	10
Niax L-5162	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
K-Octoate (75% in DEG)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
K-Acetate	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
DMCHA	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Wasser	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Iso/n (75/25) Pentan	20	20	20	20	20	20	20
Polycat 41	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Vernetzter 3-fn.	10	10	10	10	10	10	10
p-MDI	227,5	208,8	202,6	196,5	190,3	184,1	177,9
Index	275	275	275	275	275	275	275
Cream Time [s]	12	11	12	9	9	8	7
Gel Time [s]	22	24	23	25	27	29	29
Tack-Free Time [s]	75	78	79	80	84	90	94
Rise Time [s] (EOR)	66	65	66	65	63	61	61
height [cm]	100	98	99	98	96	92	90
BEMERKUNGEN	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	-	-

Die Startzeiten (Cream Time) sowie die Steigzeiten der Schaumbildungsreaktion stiegen proportional mit der steigenden RP-Menge. Die Erklärung dafür liegt an den beibehaltenen Katalysatoren (nach der Umsetzung), welche in den ursprünglichen Systemen für die PUR-WS Produktion eingesetzt wurden und an minimalen TEDA – Resten (Grund-Katalysator in der PUR-Chemie), welche zur Beschleunigung der Umsetzung eingesetzt wurden. Entgegen der Startzeiten und der Steigzeiten wurde mit der steigenden RP-Menge eine proportionale Verlangsamung der Endvernetzung festgestellt. Diese Schlussfolgerungen kann man durch Bestimmung der Klebfreizeit (Tack-Free Time) ziehen. Die Schaum-Zellenstruktur bei den Probekörpern G-mix_3 bis G-mix_6 war fein und regelmäßig. Ab dem Einsatz von mehr als 60 Gew.% RP-G-mix wurde eine drastische Veränderung der Schaum-Zellenstruktur beobachtet. Bei den Probekörpern G-mix_7 und G-mix_8 wurden sehr grobe und unregelmäßige Zellenstrukturen beobachtet. Im Vergleich mit der Referenzprobe wurde nur ca. 90% der Steighöhe erreicht, außerdem schrumpften diese in der Zeit um 7%.

Es wurden die Druckfestigkeit und die Dichte (Raumgewicht) der erzielten Schaumproben der Versuchsreihe G-mix bestimmt (Abb.8).

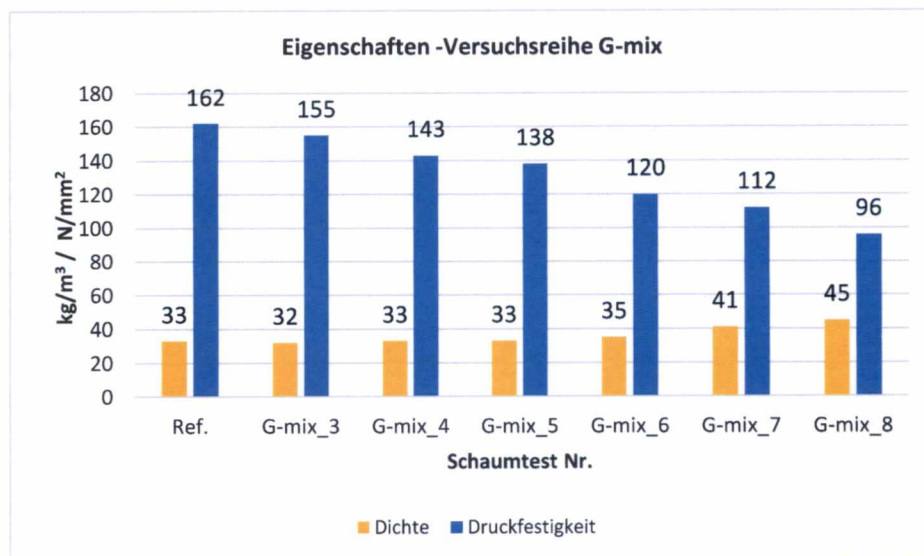


Abb. 8: Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Mengen RP-G-mix auf die Eigenschaften der Hartschaumstoffe

Das Raumgewicht der Probekörper G-mix-7 und -8 wurde aufgrund schlechter Schaumentwicklungseigenschaften stark negativ beeinflusst. Es wurde eine proportional mit der steigenden G-mix-Menge abfallende Druckfestigkeit festgestellt, welche bei die Probekörpern G-mix-6, -7 und -8 drastisch unter 150 N/mm² sank. Die proportional abfallende Druckfestigkeit mit der steigenden G-mix-Menge kann mit der, durch die Umsetzung erzielten Molekularstruktur des Recyclingpolyols erklärt werden. Durch die Solvolyse der unterschiedlichsten PUR-WS wird ein Vielzahl an langkettigen Molekularstrukturen beibehalten, so dass ein großer Anteil der

ursprünglichen dreifunktionalen Polyether-Molekülstrukturen wieder in den gebildeten PUR-Hartschaumstoffen vernetzt werden. Diese langen Molekülstrukturen können flexible Segmente in den neuen PUR-Erzeugnissen bilden, welche zu einer geringen Druckfestigkeit der Hartschaumstoffe führen kann.

Um die Druckfestigkeit der PUR-HS zu verbessern wurde eine Versuchsreihe mit Probeversäumungen im Labormaßstab durchgeführt. Der langkettige dreifunktionale Vernetzter wurde von dem System komplett abgeschafft. Der Isocyanat-Index wurde von 275 auf 310 erhöht und die Katalysatormengen wurden in verschiedenen Menge-Variationen ausprobiert (Tbl. 15).

Tbl. 15: Optimierung der HS-Formulierung bei Einsatz von 50 Gew.% RP-G-mix

Schaumtest Nr.	Ref.	G-mix_5.1	G-mix_5.2	G-mix_5.3	G-mix_5.4	G-mix_5.5	G-mix_5.6
Rezeptur							
HS-Polyol (OHZ 315)	100	50	50	50	50	50	50
Recycling Polyol GWS49-	-	50	50	50	50	50	50
Summe Polyol	100	100	100	100	100	100	100
TCPP	10	10	10	10	10	10	10
Niax L-5162	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
K-Octoate (75% in DEG)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
K-Acetate	0,55	0,65	0,55	0,55	0,65	0,65	0,75
DMCHA	0,55	0,65	0,35	0,65	0,35	0,45	0,75
Wasser	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Iso/n (75/25) Pentan	20	20	20	20	20	20	20
Polycat 41	0,3	0,3	•	•	0,4	0,2	0,2
Vernetzter 3-fn. (OHZ 35)	10	•	•	•	•	•	•
p-MDI	227,5	221	218,8	221	219,3	216,8	222,8
Index	275	310	310	310	310	310	310
Cream Time [s]	12	10	12	11	9	10	7
Gel Time [s]	22	23	24	22	20	23	19
Tack-Free Time [s]	75	77	78	78	74	75	71
Rise Time [s] (EOR)	66	65	66	65	63	66	65
height [cm]	100	99	99	100	97	98	100
BEMERKUNGEN	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Die Schaumentwicklungseigenschaften wurden weitgehend durch Anpassung der Katalysatormengen optimiert, so dass die Schaumstruktur und das Raumgewicht in den erwünschten Toleranzgrenzen blieben.

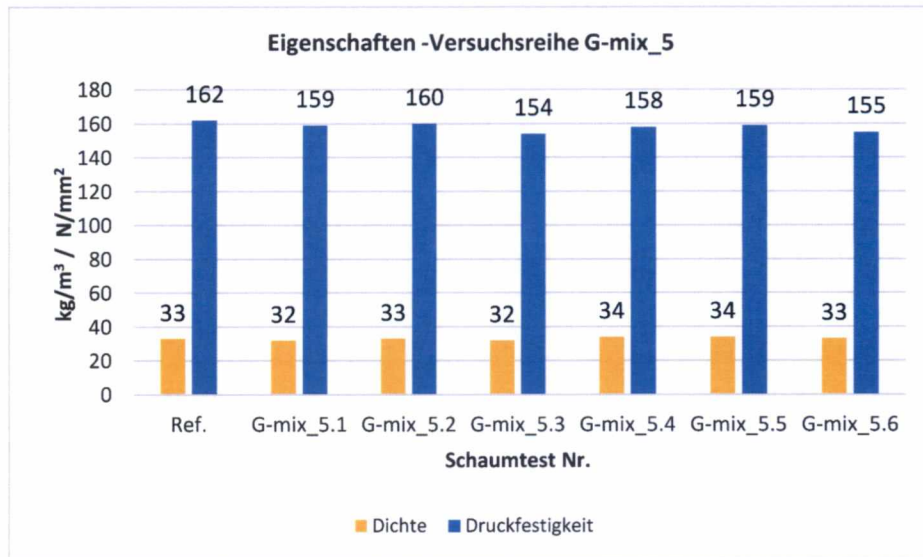


Abb. 9: HS-Eigenschaften erzielt durch Optimierung der HS-Formulierung bei Einsatz von 50 Gew.% RP-G-mix

Anhand der erreichten Ergebnisse kann man erkenntlich beweisen, dass es möglich ist, durch Systemoptimierungen, die physikalisch-mechanischen Eigenschaften weitgehend zu verbessern und zu optimieren. Bei bleibendem Raumgewicht wurde mit dem Referenzschaum eine vergleichbare Druckfestigkeit der HS-Probekörper erreicht. Daraus kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass durch die neuentwickelten Solvolyse-Prozesse und -rezepturen, ein Recyclingpolyol gewonnen werden kann, welches vielseitig für die Herstellung von PUR-Hartschaumstoffen eingesetzt werden kann.

Die vorgesehenen Ziele wurden weitgehend erreicht und anhand der neuen Erkenntnisse und Erfahrungen, gesammelt. Durch die durchgeführten Laborexperimente war es möglich, bedenkenlos die Forschung und Entwicklung auf die nächste Stufe abzuleiten.

3.2.7 Erprobung und Maßstabsvergrößerung der Umsetzung von PUR-PC-WS-Abfälle im Laborreaktor (90 L)

Aus verfahrenstechnischen Gründen (Maßstabsvergrößerung) war es notwendig, diverse Prozessparameter wie z.B. Prozesszeiten, Prozesstemperatur und Rührdrehzahl anzupassen und zu optimieren. Es wurde eine Versuchsreihe im 90l-Technikumsreaktor (Abb. 10) durchgeführt. Als Basis wurde die Umsetzungsrezeptur GWS 49 genommen. Das Ziel war, soweit wie möglich, die im Labormaßstab erzielten Ergebnisse und RP-Eigenschaften wiederzugewinnen. Es wurden verschiedene PUR-PC-WS-Gemische unbekannter Herkunft (Art und Typ PUR) von einem interessierten Kunden (großer deutscher Abfallwirtschaftler) in Flockenform zur Verfügung gestellt.

Die PUR-PC-WS beinhalteten viele verschiedene PUR-WS Typen und Arten. Man konnte PUR-ST-WS, PUR-HR-WS und PUR-VE-WS sowie unterschiedlichste Farbtöne klar erkennen. Die PUR-PC-WS wurden während der Umsetzung ohne jegliche Abgrenzung, Separierung oder Reihenfolge in den Technikumsreaktor dosiert.



Abb. 10: 90l - Technikumsreaktor

Um Grundwerte für die weiteren Erprobungen zu gewinnen, wurden als erstes die gleichen Prozessbedingungen gehalten wie im 1,5 l Labor – Glasreaktor (Versuch GWS 70) simuliert. Bei jedem nachfolgenden Versuch wurden die Prozesszeiten, Prozesstemperatur und Rührdrehzahl nicht systematisch sondern während des Prozesses angepasst und optimiert. Durch diese „real-time“ Änderungen der Prozessbedingungen erspart man sich die Durchführung von großen Versuchsreihen. Dies wäre aber ohne früher gesammelte Kenntnisse und Erfahrungen beim Recycling von PUR nur sehr schwer zu schaffen.

Tbl. 16: Eigenschaften der Recyclingpolyole von der Versuchsreihe im 90l-Technikumsreaktor

Probe	GWS70	GWS71	GWS72	GWS73	GWS74	GWS75	GWS76	GWS77
Reaktionstem., [°C]	0	+10	+10	+15	-10	-5	-5	-5
Prozesszeit, [h]	0	+0,5	+1,5	+2	+2,5	+2,5	+2,5	+2,5
OHZ, [mg KOH/g]	323	285	244	248	214	227	222	224
SZ, [mg KOH/g]	4,6	3,9	2,8	2,7	1,8	1,7	1,6	1,8
AZ [mg KOH/g]	57	47	41	48	29	27	28	27
η , [Pa*s]	12,5	9,5	5,8	4,4	5,2	3,8	3,7	3,9

Eine direkte Übertragung von 1,5 l auf 90l Maßstab war, ohne die Eigenschaften des Recyclingpolyols drastisch zu verschlechtern, nicht möglich. Bei der direkten Übertragung war die Umsetzung nicht vollendet, in dem Recyclingpolyol wurden große Agglomerate und Klumpen abfiltriert und alle analytischen Werte lagen zu hoch. Während der Umsetzungsversuche GWS 71 bis GWS 74 wurden die Prozessbedingungen optimiert und weitgehend angepasst. Das Recyclingpolyol vom Versuch GWS 75 wurde als sehr gut klassifiziert, die analytischen Werte waren im Vergleich mit den Laborversuchen (GWS 49) entsprechend.

Um die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen, wurden noch zwei Umsetzungsversuche im 90l-Technikumsreaktor, unter gleichen Prozessbedingungen, durchgeführt. Die analytischen Werte der Recyclingpolyole GWS 75, GWS 76 und GWS 77 blieben in den Toleranzgrenzen beibehalten. Zur Kontrolle wurden Test-Verschäumungen mit guten Eigenschaften der HS durchgeführt.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse war es nicht nötig, Änderungen der Umsetzungsrezeptur und weitgehende Änderungen der Prozessbedingungen vorzunehmen.

3.2.8 Erprobung der Maßstabsvergrößerung und der Reproduzierbarkeit der Umsetzung von PUR-PC-WS-Abfälle im 700I – Technikumsreaktor

Um die Maßstabsvergrößerung und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in produktionsähnlichen Verfahrensbedingungen zu überprüfen, wurden insgesamt acht Versuche in der 700I-Technikumsanlage (Abb. 11) durchgeführt. Die ersten drei Umsetzungsversuche wurden für die Anpassung und Optimierung der Prozessbedingungen benötigt. Es wurden weitere fünf Versuchsläufe durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens bei der Nutzung von repräsentativen PUR-PC-WS-Abfällen zu untersuchen. Es wurden verschiedene PUR-PC-WS-Lieferungen, unbekannter Herkunft (Art und Typ PUR), von einem großen deutschen Abfallwirtschaftler, in Flockenform zur Verfügung gestellt. Die PUR-PC-WS beinhalteten viele verschiedene PUR-WS Typen und Arten (Abb.12). Die PUR-PC-WS wurden während der Umsetzung ohne jegliche Abgrenzung, Separierung oder Reihenfolge mittels Förderschnecke in den Technikumsreaktor dosiert.



Abb. 11: Reaktor 700 I

1-Förderschnecke für PUR-WS;

2-Rührkessel;

3-Wärmetauscher

4-Pumpstation;

5-Flachschieber (Dosierung von PUR-WS)



Abb. 12: PUR-PC-WS als ganze Matratzen und in Flockenform (geschreddert)

Aus verfahrenstechnischen Gründen (Maßstabsvergrößerung) wurden diverse Prozessparameter wie z.B. Prozesszeiten, Prozesstemperatur, Reaktor-Rührorganprofil und Drehzahl angepasst und optimiert. Die Optimierungsversuche wurden ohne Zwischenfälle erfolgreich durchgeführt. Die Homogenität und die Prozesszeiten wurden, neben allem anderen, mittels neukonfiguriertem Rührorganprofil erreicht, welches mit einkalkulierten Reaktorumbaumaßnahmen verbunden wurde.

Tbl. 17: Eigenschaften der gewonnenen Recyclingpolyole der Versuchsreihe 700I-Technikumsreaktor

Probe	GWS79	GWS780	GWS81	GWS82	GWS83	GWS84	GWS85	GWS86
OHZ, [mg KOH/g]	254	238	231	224	228	218	221	223
SZ, [mg KOH/g]	3,8	4,9	1,9	1,8	1,7	1,4	1,6	1,3
AZ [mg KOH/g]	42	35	30	28	29	28	28	25
η , [Pa*s]	8,5	6,2	4,2	4,1	3,6	3,9	3,7	3,8
PAA, [Gew.%]	-	-	-	0,024	0,018	0,027	0,021	0,016

Die Technikumsversuche zur Reproduzierbarkeit wurden erfolgreich durchgeführt. Die analytischen Werte, in Tbl. 17 aufgelistet, entsprechen den vorausgesetzten Erfordernissen und liegen in der $\pm 5\%$ Toleranzgrenze. Die Konzentration an primären aromatischen Aminen blieb weit unter den Grenzwert 0,1Gew.%. Die instrumentelle Analyse der PAA wurde durch ein externes, unabhängiges und zertifiziertes Labor durchgeführt.

Das durch die Reproduzierbarkeitsversuche gewonnene RP wurde zusammengemischt und für die nachfolgenden HS-Produktionsversuche vorbereitet (Abb. 13).



Abb. 13: IBC mit Recyclingpolyol-Gemisch hergestellt aus PUR-PC-WS

3.2.9 Erprobung des Einsatzes von unterschiedlichen Recyclingpolyol-Mengen zur Herstellung von PUR-HS-Panels auf einer Produktionsanlage sowie die Ermittlung von Eigenschaftswerten der gebildeten Polyurethane

Auf einer kontinuierlich arbeitenden Produktionslinie wurden verschiedene Recyclingpolyol-Mengen zur Erprobung der Herstellung von PUR-HS-Paneelen (PUR-Dämmplatten) eingesetzt. Es wurde ein typisches System (Entwicklung vom Anlagenbetreiber und somit Geheimhaltung) für PUR-Dämmplattenherstellung angewendet. Die benötigte HS-Herstellungsrezeptur wurde während der HS-Panelproduktion angepasst und optimiert. Während der kontinuierlichen HS-Dämmstoffplattenproduktion wurden nur die Katalysatormengen und die Geschwindigkeit der Produktionslinie an die entsprechenden RP-Einsatzmengen angepasst. Es wurden HS-Dämmstoffplatten mit unterschiedlichen Stärken und unterschiedlichen RP-Mengen erfolgreich produziert (Abb.14):

- 40mm mit 35 Gew.% Recyclingpolyol
- 100 mm mit 25 Gew.% Recyclingpolyol
- 100mm mit 35 Gew.% Recyclingpolyol

- 100 mm mit 50 Gew.% Recyclingpolyol
- 180 mm mit 35 Gew.% Recyclingpolyol

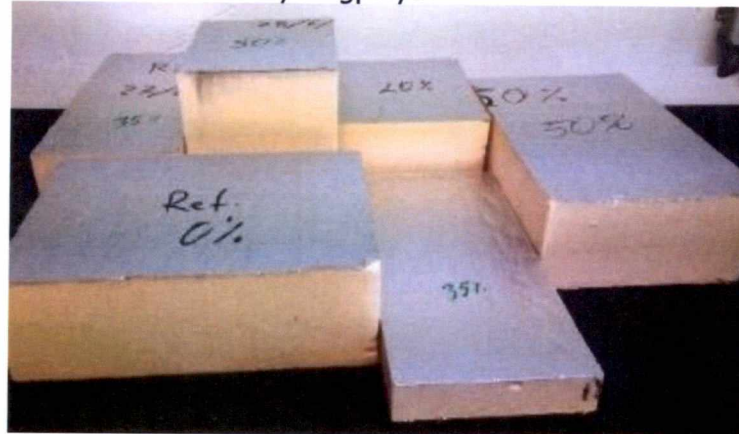


Abb. 14: Musterstücke, HS-Dämmstoffplatten

Die hergestellten HS-Dämmstoffplatten wurden 14 Tagen bei Raumtemperatur konditioniert und anschließend alle notwendigen physikalisch-mechanischen Untersuchungen durchgeführt (Tbl. 18).

Tbl. 18: Physikalisch-mechanische Eigenschaften der produzierten HS-Dämmstoffplatten

HS-Plattenstärke	40mm	100 mm	180 mm
RP [Gew.%]	35	25	35
Stärke [mm]	39.7	99.6	98.8
Gesamtdichte [kg/m ³]	33.5	33.8	34.8
Kerndichte [kg/m ³]	32.0	32.8	34.1
Druckfestigkeit parallel zu Anstieg [kPa]	166	165	154
Druckfestigkeit perpendicular zu Anstieg [kPa]	140	145	136
Druckfestigkeit parallel zu Transportband [kPa]	248	256	186
Zellenisotropie	1.11	0.60	1.01
Adhäsion oben [kPa]	110	98	94
Adhäsion unten [kPa]	99	107	105
Lambda @10°C [mW/mK]	20.1	19.1	20.5
Brandverhalten – „B2 test“ [mm]	156	120	123
24 h – 30 °C, Stärkeänderung [%]	0.2	0.0	-0.1
24 h + 80 °C, Stärkeänderung [%]	1.4	2.4	2.1
24 h + 70 °C/ 85 % R.H., Stärkeänderung [%]	4.6	4.7	4.8

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der produzierten HS-Dämmstoffplatten entsprachen den vorausgesetzten und vorgeschriebenen HS-Dämmstoff-Produkteigenschaften. Es wurde die geforderte (technische Anforderungen) Druckfestigkeit, >150 kPa, bei entsprechendem Raumgewicht erreicht. Die Wärme-Dämmeigenschaften wurden auch als sehr gut bewertet. Es ist möglich, mit bis zu 50 Gew.% Recyclingpolyol-Anteilen, neue HS-Dämmstoffplatten herzustellen und zwar ohne gravierende Änderungen der Produkteigenschaften.

Somit wurden erste Entwicklungsschritte für eine bis jetzt als sehr schwer realisierbar eingestufte Zielstellung erfolgreich durchgeführt.

4 Fazit

Es wurde eine weltweit neue und einzigartige Verfahrenstechnologie zur Herstellung von Recyclingpolyolen aus PUR-WS-Post-Consumer-Abfällen entwickelt. Die Recyclingpolyole wurden erfolgreich für die Herstellung von hochwertigen PUR/PIR-Hartschaumstoffen eingesetzt, ohne dabei die Eigenschaften der PUR/PIR-Dämmstoffplatten nachteilig zu verändern.

Die geplanten Aufgabenstellungen wurden systematisch durchgearbeitet und die vorausgesetzten Ziele wurden erfolgreich erreicht. Es wurden nicht alle RP-Parameter, wie z.B. Säurezahl $< 1,5$ mg/KOHg und Aminzahl < 10 mgKOH/g, getroffen. Die erzielten RP-Eigenschaften waren trotzdem ausreichend genug, um hochqualitative PUR/PIR – Dämmplatten herzustellen, bei einem Einsatz von bis zu 50 Gew.% RP basierend auf PUR-WS-Post-Consumer-Abfällen. Die sehr guten Endeigenschaften der PUR-Erzeugnisse wurden auch deswegen erreicht, weil die Molekularstrukturen des Recyclingpolyols den hohen Anforderungen an Druckfestigkeit, Dimensionsstabilität und Dämmeigenschaften der Hartschäume entsprechen. Diese molekularen Strukturen wurden im 1,5 l Labormaßstab ausführlich erforscht, zielgerecht angepasst und optimiert. Hierbei wurde ein völlig neuer Ansatz verfolgt, der zur Entwicklung einer neuen chemischen Technologie führte.

Die Verfahrenstechnologie erlaubt die Nutzung der unwiederbringlich und endgültig den Stoffkreislauf entzogenen Rohstoffe. Mit dem neu entwickelten Recyclingprozess wurde eine ökologisch, technisch und ökonomisch vorteilhafte Verfahrenstechnologie zur Verfügung gestellt.

Aus heutiger Sicht legt diese neue Entwicklung den Grundstein für weitere ökologisch interessante und wirtschaftlich nützliche Verfahrenstechnologien und Recyclingprozesse, welche in vielen verschiedenen Bereichen der Polyurethan-Forschung und -entwicklung erfolgreich Einsatz finden werden. Wegen der neuen gesammelten Erfahrungen und erreichten Ergebnisse darf man weitere unerforschte und bis jetzt schwer erreichbare Entwicklungen mit großem Optimismus sehen, wie z.B. die Entwicklung von Recyclingpolyolen (mit unterschiedlichsten Molekularstrukturen und Eigenschaften) auf Basis von PUR-PC-WS zum Einsatz in verschiedenen Bereichen der Polyurethanindustrie.

Nach Abschluss der Prüfung der Ergebnisse des Vorhabens auf Schutzrechtsfähigkeit wird zunächst überlegt, ein Schutzrecht oder ein Bündel von Schutzrechten durchzusetzen. Während des Patentprüfverfahrens ist keine weitere Verbreitung der Ergebnisse vorgesehen, um die Neuheit nicht zu gefährden. Danach werden Ergebnisse auch in nationalen und internationalen Publikationen veröffentlicht. Veröffentlichungen sind für 2018 vorgesehen.