PUR-Kaltformweichschaumstoff – eine interessante Rohstoffquelle für neue Polyurethansynthesen

Hagen Koch, Wolfgang Stuhr, Bernhard W. Naber

Zusammenfassung

Es wurde ein chemisches Recyclingverfahren für PUR entwickelt, welches durch Einsatz eines Extruders und in Tandemfahrweise betriebener Nachreaktionsbehälter kontinuierlich gestaltet wurde. In Nebenreaktionen entstandene primäre aromatische Amine werden in einer synchron zur Hauptreaktion verlaufenden Umsetzung in stickstoffhaltige Polyole umgewandelt. Die chemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der nach diesem Verfahren hergestellten Recyclatpolyole werden dargestellt. Diese Polyole sind zur Formulierung harter, halbharter und zähharter zelliger und nichtzelliger PUR geeignet. Die Betrachtung ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte schließt die Arbeit ab.

1. Einleitung

Polyurethane (PUR) sind als erdölstämmige Produkte stark vom Preis für Erdöl abhängig. Dass Erdöl wegen der begrenzten Vorräte, der steigenden Aufwendungen für Förderung und Prospektion und der politischen Unwägbarkeiten in den Hauptförderländern jemals wieder zu „chemiefreundlichen“ Preisen zu erhalten ist, ist wohl nicht anzunehmen. Gleichzeitig sorgen die aktuelle Umweltgesetzgebung („TASI“) und die Diskussion zur Kohlendioxidproblematik („Treibhauseffekt“) für immer mehr Druck, Kunststoffströme, insbesondere Produktionsabfälle, einer sinnvollen Wiederverwertung zuzuführen. Für PUR gibt es seit langer Zeit tragfähige physikalische Verfahren, mittels derer solche Ströme einer ökonomisch und ökologisch sinnvollen Verwendung zugeführt werden können. Es sei hier an solche Verfahren wie Flockenverbund für Weichschaumstoffe, Plattenherstellung aus zerkleinerten Hartschaumstoffen und den Einsatz als Ölbinder erinnert.

Es sei an dieser Stelle auf das Buch „Recycling von Polyurethan-Kunststoffen“ von Werner Raßhofer, Heidelberg: Hüthig, 1994, ISBN 3-929471-08-6, hingewiesen, das in einzigartiger Vollständigkeit in die verschiedenen Recyclingverfahren für PUR einführt.

Die thermische Entsorgung von PUR-Abfällen in modernen Verbrennungsanlagen ist unkritisch. Es hat in der Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen gegeben, PUR in Verbindung mit Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen zu verbrennen. Der hohe Heizwert dieser Kunststoffklasse ist für diese Technologie vorteilhaft, zumal sie auch für stark verschmutzte und vermischte PUR-haltige Abfallströme geeignet ist (z. B. Shredderleichtfraktion, Baustellenabfälle, post-consumer-Abfälle).

Die besondere chemische Struktur der PUR, insbesondere der PUR auf Basis von Polyetherpolyolen, erlaubt jedoch den chemischen Abbau dieser Polymere zu neuen polyolischen Rohstoffen, die der Umsetzung mit Isocyanaten zu neuen PUR mit interessanten Eigenschaften zugänglich sind. Bisher haben sich derartige Verfahren nicht umfassend durchsetzen können. Das könnte sich angesichts der eingangs beschriebenen Situation am Erdöl- und Chemikalienmarkt ändern. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit eines chemisch und technisch einfachen, robusten Verfahrens zur wirtschaftlichen Herstellung von definierten PUR-Rohstoffen. Die folgende Arbeit soll ein derartiges Verfahren vorstellen.

Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. Für die nach diesem Verfahren hergestellten Recyclingpolyole, die daraus hergestellten PUR-Komponenten, PUR-Systeme und PUR wurde das Markenzeichen „POLYPURIT“ beim Deutschen Patent- und Markenamt angemeldet.

2. Voraussetzungen

Wie für jedes sinnvolle Recyclingverfahren sind auch für das chemische Recycling von PUR einige wenige, jedoch unumgängliche Voraussetzungen zu erfüllen:

- Es müssen gleichmäßige Stoffströme vorliegen. Diese Voraussetzung ist essentiell für eine kostenverträgliche Lagerwirtschaft. Sie wird von Produktionsabfällen meist erfüllt.
- Es müssen hinreichend große Stoffströme vorliegen. Diese Voraussetzung schließt eine aufwendige Sammellogistik und Lagerwirtschaft aus und ist ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit des Recyclingprozesses. Diese Voraussetzung wird von Produktionsabfällen meist erfüllt.
- Es müssen saubere Stoffströme vorliegen. „Saubere“ ist hier in Sinne von „frei von (physikalischen/mechanischen) Verunreinigungen“ zu verstehen. Diese Forderung wird fast nur von Produktionsabfällen erfüllt.
- Es müssen reine Stoffströme vorliegen. „Rein“ ist hier im Sinne von chemischer Einheitlichkeit zu verstehen. Diese Forderung wird praktisch nur von Produktionsabfällen erfüllt.

Auf dem Gebiet der PUR-Weichschaumstoffe werden diese Voraussetzungen gewöhnlich nur von Abfallströmen aus der Herstellung von Automobilsitzpolstern erfüllt. Die hier beschriebenen Arbeiten wurden mit Produktionsabfällen eines deutschen Herstellers von Automobilsitzen durchgeführt. Der Weichschaumstoff war ein Polyether-PMDI-Schaumstoff (Kaltform-Weichschaumstoff) eines namhaften deutschen Systemhauses.

3. Möglichkeiten der Chemie

Schon seit den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts sind vielfältige Versuche unternommen worden, aus PUR wieder (die damals sehr teuren) Rohstoffe zurückzugewinnen. Sinnvollerweise setzten alle diese Verfahren an den Reaktionsmöglichkeiten der Urethangruppe an. Die Urethangruppe ist chemisch ein Ester der Carbaminsäure. Damit sind praktisch alle Möglichkeiten, die diese Struktur an chemischen Umsetzungen bietet, nutzbar. Einige dieser Möglichkeiten sind:

- **Hydrolyse:** Spaltung der Urethangruppe durch Wasser oder Wasserdampf in (Polyether-) Polyol und die den eingesetzten Isocyanaten entsprechenden aromatischen primären Amine. Die Hydrolyse hat nie technische Bedeutung erlangt.
- **Aminolyse:** Spaltung der Urethangruppe durch primäre und/oder sekundäre aliphatische Amine. Die erhaltenen Produkte haben gegenüber Isocyanaten eine so hohe Reaktivität, dass diese praktisch nicht gesteuert werden kann. Problematisch ist auch die unkontrollierte und unkontrollierbare Bildung von Nebenprodukten. Die Aminolyse hat nie technische Bedeutung erlangt.
- **Polyolyse:** Spaltung der Urethangruppe durch Umsetzung mit (Polyether-) Polyolen. Diese Methode ist nur sehr bedingt anwendbar, da die entstehenden Produkte schon bei sehr geringen PUR-Gehalten (~5 Ma.-%) sehr hohe Viscositäten zeigen. Das Verfahren hat keine verbreitete Anwendung gefunden.
- **Acidolyse:** Spaltung der Urethangruppe durch (organische) Säuren und/oder Säureanhydride. Diese Methode wurde nie technisch realisiert wegen der Bildung wenig definierter Produktgemische.
- **Glycolyse:** Spaltung der Urethangruppe durch Umsetzung (Umesterung) mit mehrwertigen, meist zweiwertigen, Alkoholen (Glycolen). Die Reaktion ist technisch einfach mit reproduzierbaren Ergebnissen zu führen. Durch Reaktion mit Wasser, welches unvermeidlich in den Glycolen und den eingesetzten PUR vorhanden ist, entstehen durch Nebenreaktionen (Hydrolyse) die den Isocyanaten entsprechenden primären aromatischen Amine. Die Glycolyse hat in Verbindung mit einer Methode zur Blockierung der aromatischen Amine technische Anwendung gefunden.

4. Warum Glycolyse?

Die Glycolyse ist eine überschaubare Reaktion zur Spaltung der Urethangruppe. Sie ist nach der üblichen Nomenklatur der organischen Chemie eine Umesterung. Die Einsatzstoffe sind preiswert und nicht giftig (maximale Gefahreinstufung „Xi“), die Reaktionsbedingungen sind nicht sehr scharf und der Gesamtprozess läuft unter Normaldruck in vertretbaren Zeiten ab. Alle bekannten Glycolyseanlagen arbeiten diskontinuierlich in Rührapparaten. Diskontinuierliche Prozesse haben den Nachteil, dass sie relativ lange Nebenzeiten (Füllen, Heizen, Kühlen) benötigen. So ist praktisch nicht mehr als ein Ansatz pro Schicht möglich. Dazu kommen die unvermeidlichen Qualitätsschwankungen von Ansatz zu

Ansatz. Rührapparate sind, einschließlich der Nebengregate, sehr voluminös.

Voraussetzung für einen brauchbaren technischen Glycolyseprozess ist die Schaffung von Möglichkeiten zur Maskierung/Umsetzung der unvermeidlich entstehenden primären aromatischen Amine Toluyldiamin (TDA) und/oder Diphenylmethandiamin (MDA). Diese müssen zu ungiftigen, mit Isocyanat reaktiven Verbindungen umgewandelt werden, da primäre aromatische Amine als Krebserzeuger gelten. Ein Gehalt an diesen Verbindungen von > 0,1 Ma.-% führt dazu, daß die Recyclingpolyole als „krebserzeugend“ zu kennzeichnen sind. Das ist ein k.o.-Kriterium. Solche Polyole sind nicht verkehrsfähig. Normale Glycolysate, hergestellt ohne Entaminierungsschritt, enthalten 2-5 Ma.-% Amine.

Der von der TSA Stahl- und Anlagenbaugesellschaft mbH entwickelte Prozess enthält einen synchron zur Glycolyse ablaufenden Schritt, in dem der Gehalt an primären aromatischen Aminen sicher auf Gehalte von <0,1 Ma.-% gesenkt wird. Damit entfällt die Kennzeichnungspflicht, und die Produkte können mit den für den Umgang mit Chemikalien üblichen Vorsichtsmaßnahmen eingesetzt und behandelt werden. Weiterhin ist anzustreben, den Prozess kontinuierlich zu gestalten, um die Nachteile der diskontinuierlichen Prozessführung zu vermeiden. Der Prozess soll kompakt, kontinuierlich und robust sein. Damit scheiden Anlagen mit Rührapparaten als Hauptreaktoren aus.

5. Reaktorauswahl und Reaktionsführung

Um ein kontinuierliches Verfahren zum chemischen Recycling von PUR-Weichschaumstoffen zu konzipieren, muss zuerst der Reaktortyp festgelegt werden. Als Reaktionsapparate für eine kontinuierliche Prozessführung kommen nur bestimmte Knet- oder Extruder in Frage. Bei genauerer Betrachtung erweisen sich verfügbare kontinuierlich arbeitende Knet- als ungeeignet, da die Einstellung definierter Verweilzeiten und damit reproduzierbarer Reaktionsbedingungen kaum möglich ist. Die Einhaltung dieser Parameter ist jedoch für den Erfolg des Prozesses ausschlaggebend.

Sehr viel besser als Knet- scheinen Extruder geeignet zu sein. Diese Maschinen, eigentlich zum Einziehen, Schmelzen, Mischen und Formen von thermoplastischen Kunststoffen konstruiert, erwiesen sich nach konstruktiver Anpassung als hervorragend geeignet, um die Reaktion von PUR-Weichschaumstoffen mit Glycolen zu führen. Die im Extruder einstellbaren Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck, Durchmischung und Stoff- und Energieaustausch ermöglichen die Durchführung der Hauptreaktion in wenigen Minuten.

Durch Nachschalten von gerührten Reaktionsapparaten ist die Stabilisierung des Recyclingpolyoles leicht möglich. Synchron zur Reaktion von PUR-Weichschaumstoff mit Glycolen ist die Reaktion zum Abfangen der primären aromatischen Amine durch deren Umsetzung mit Glycidethern leicht möglich. Das Reaktionsprodukt aus Amin und Entaminierungsmittel Glycidether ist ein stickstoffhaltiges Polyol.

Die Nachschaltung eines Entgasungsbehälters kann sinnvoll sein, wenn das Recyclingpolyol zur Herstellung von zellfreien PUR verwendet werden soll. Bei diesem Schritt kann die Eigentemperatur des Polyoles genutzt werden.

Der gesamte Prozess verläuft (außer im Extruder) ohne erhöhten Druck bei Temperaturen um 200 °C. Die gesamte Anlage ist geschlossen. Damit entfällt die Notwendigkeit des Einsatzes von Inertgas. Eine Einstufung der Anlage als explosionsgefährdeter Bereich ist nicht gegeben.

Mit Ausnahme von physikalischen Verunreinigungen (z. B. Sand, fremde Kunststoffe, < 2 Ma.-%, bezogen auf Schaumstoff) und aus dem Nachreaktor abdestillierenden leichtflüchtigen Produkten (z. B. Wasser, Aktivatoramine aus dem Schaumstoff, ca. 1,0-1,5 Ma.-%) ist der gesamte kontinuierliche Glycolyseprozess praktisch abfallfrei. Es empfiehlt sich jedoch, dem Extrudereinlauf einen Metalldetektor/-abscheider vorzuschalten. Metallische Verunreinigungen haben in Extrudern fatale Wirkungen!

6. Möglichkeiten und Grenzen

Der beschriebene kontinuierliche Glycolyseprozess von PUR-Kaltform-Weichschaumstoff ist optimiert. Im Verlauf der Entwicklungsarbeiten zeigte sich, dass der Prozess nach Anpassung grundsätzlich auch zum Recycling anderer PUR, z. B. von halbharten Integralschaumstoffen und harten Isolierschaumstoffen, geeignet ist. Anzupassen sind in diesen Fällen die Entaminierungsmittel und die Reaktionsbedingungen in Extruder und Nachreaktor. Nicht geeignet ist der Prozess zum Recycling von (Weich-) Schaumstoffen, die Polymerpolyole (grafted polyols) enthalten. Die aufgepfropfte thermoplastische Phase, oft SAN, schmilzt undefiniert und bildet nach Abkühlung unregelmäßige Teile, die zwar abfiltriert werden können, deren Entsorgung jedoch kostenaufwendig ist. Dieser Sachverhalt schränkt auch das Recycling von PUR-Blochweichschaumstoffen ein.

Für die Aufarbeitung von PUR aus der Shredderleichtfraktion und PUR aus post-consumer-Fractionen ist der beschriebene Glycolyseprozess ebenfalls nicht geeignet. Die die Anlage verlassenden Produkte sind teerartig schwarz, übelriechend, hochviscos und nicht reproduzierbar.

7. Eigenschaften der Recyclingpolyole

Die die kontinuierliche Glycolyseanlage verlassenden Polyole sind mittelbraun gefärbt und haben einen geringen, charakteristischen Geruch. Die folgende Tabelle stellt einige technologisch relevante Stoffeigenschaften zusammen:

Viscositäts-Temperaturverhalten	
20°C	10.500 - 11.600 mPa·s
25°C	6.000 - 9.000 mPa·s
35°C	3.400 - 4.700 mPa·s
45°C	1.800 - 3.100 mPa·s
55°C	910 - 1.400 mPa·s
Stockpunkt: +2 °C bis +7 °C	
Flammpunkt > 130 °C (nach Pensky-Martens)	

Die chemischen Eigenschaften wurden wie folgt bestimmt:

OH-Zahl:	320 - 360 mg KOH/g	(Phthalsäureanhydridmethode)
Aminzahl:	40 - 45 mg KOH/g	(Perchlorsäuremethode)
Gehalt an MDA:	< 0,1 Ma.-%	(HPLC, Hochdruckflüssigchromatographie)
Säurezahl	< 0,1 mg KOH/g	(Natronlauge)

8. Eigenschaften von PUR aus Recyclingpolyolen

Zur Abklärung der rezepturtechnischen Eigenschaften der Recyclingpolyole wurden Abmischungen mit einem Gehalt von 90 Ma.-% des entgasten Recyclingpolyoles hergestellt. Die Abmischungen enthielten keine physikalischen und/oder chemischen Treibmittel. Die Umsetzung erfolgte mit Polymer-MDI Lupranat® M 20 S der BASF AG bei NCO-Index 90, 100 und 110. Erwartungsgemäß wurden zellfreie PUR mit folgenden Eigenschaften erhalten:

NCO-Index	Härte Shore A	Zugfestigkeit N/mm²	Bruchdehnung %	E-Modul (0,05-0,25%) N/mm²
90	92	19 - 22	15 - 19	800 - 850
100	94	24 - 30	10 - 16	950 - 1.020
110	95	28 - 31	8 - 10	1.060 - 1.140

Die Ergebnisse entsprechen dem erwarteten Verlauf der physikalisch-mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom NCO-Index. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Ergebnisse an keiner anwendungsorientierten PUR-Rezeptur gewonnen wurden. Die Ergebnisse liefern primär nur Aussagen zur Struktur des Polyoles und zu den Möglichkeiten der rezepturtechnischen Beeinflussung der damit herstellbaren PUR.

Diese Daten lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Die Polyole sind für die Formulierung von Systemen zur Herstellung harter und halbharter PUR geeignet. Das gilt für zellige und nichtzellige PUR.
- Die Rückführung in Weichschaumstoffsysteme ist nicht möglich.
- Die aus den glycolysierten PUR-Weichschaumstoffen stammenden unveränderten Weichschaumpolyole im Recyclingpolyol wirken in Verbindung mit den Reaktionsprodukten der Entaminierung als interner Weichmacher/Schlagzähmodifizier.

Das Recyclingpolyol sollte besonders geeignet sein zur Formulierung harter, halbharter und zähharter PUR-Schaumstoffe, Integralschaumstoffe und Verguss- und Beschichtungsmassen. Aus der Literatur und früheren eigenen Arbeiten ist abzuleiten, dass insbesondere folgende Eigenschaften durch den Einsatz von Glycolysaten beeinflusst werden:

- Durch den Gehalt an aromatischen Gruppen sollte der Wert für Wärmeleitfähigkeit sinken.
- Durch den Gehalt an langkettigen Polyethern wird die Schlagzähigkeit verbessert.
- Bei harten Schaumstoffen kann sich der Anteil an offenen Zellen erhöhen.
- Recyclingpolyole wirken der Phasentrennung in Polyolkomponenten entgegen.
- In einigen Fällen scheint sich die Hochtemperaturbeständigkeit zu verbessern.

9. Und die Ökonomie?

Die in der Arbeit vorgestellten Ergebnisse gelten streng nur für Polyole aus der Technikumsanlage, die durch die TSA Stahl- und Anlagenbaugesellschaft mbH entwickelt und gebaut wurde. Diese Anlage liefert heute hinreichend große Polyolmengen zur anwendungstechnischen Ausprüfung dieser Produkte. Wirtschaftlichkeitsberechnungen zeigen, dass bereits Anlagen mit einer Kapazität von ca. 200 t/a Sekundärpolyole zu Preisen unterhalb derer von frischen Hartschaumpolyolen liefern können. Werden Entsorgungskosten und die Kosten für Logistik gegengerechnet, verbessert sich das Bild nochmals. Derzeit laufen Arbeiten zur Schaffung einer Anlage zur Erzeugung industriell relevanter Mengen an Recyclingpolyol.

Durch Glycolyse mit integrierter Entaminierung hergestellte Recyclingpolyole sind keine Konkurrenz für Frischpolyole, sondern sie ergänzen die verfügbare Polyolpalette sinnvoll.

10. Ökologie

Das Verfahren ist bei Betrachtung unter ökologischen Gesichtspunkten hervorragend geeignet, die Umwelt von Abfallstoffen zu entlasten, indem diese einer anspruchsvollen Wiederverwendung zugeführt werden. Die guten anwendungstechnischen Eigenschaften der nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Polyole sorgen dafür, daß Frischpolyole vorteilhaft ersetzt und ergänzt und damit die knappen Ölressourcen geschont werden können. Die Glycolyse ist kein downcycling, sondern ein sich selbst tragender upcycling- Prozess mit hoher Wertschöpfung.

Oft wird die Frage gestellt, ob und wie die unter Verwendung von Recyclingpolyolen hergestellten PUR recycelt werden können. Da diese PUR chemisch eben auch „nur“ PUR sind, stehen diesen Produkten die gleichen Wege des Recyclings offen wie PUR aus Frischpolyolen. Wieviele chemische Recyclingkreisläufe die PUR / die Polyole ohne merkliche Schädigung durchlaufen können, wurde nie untersucht. Durch oxidative Vorgänge, Vermischungen und andere (z. B. thermische) Schädigungen auf molekularer Ebene ist jedoch davon auszugehen, dass die Anzahl der Kreisläufe durchaus begrenzt ist. Durch geschickte Formulierung der sekundären PUR-Systeme ist die Lebensdauer aber weit hinauszuschieben. In keinem Falle werden die Möglichkeiten, die physikalische Recyclingprozesse für PUR bieten, durch den Einsatz von Recyclingpolyole enthaltende PUR eingeschränkt.

11. Danksagung

Unser Dank gilt dem BMBF und dem InnoRegio-Programm, das die Arbeiten zur Entwicklung des kontinuierlichen Glycolyseverfahrens für PUR-Kaltform-Weichschaumstoffe großzügig förderte. Weiterhin gilt unser Dank der Technischen Fachhochschule Wildau, insbesondere in der Person von Herrn Prof. Dr. Gerhard Behrendt, für die zielführenden Diskussionen und die analytische Unterstützung.

Autoren

Hagen Koch, Wolfgang Stuhr, Bernhard W. Naber
TSA Stahl- und Anlagenbaugesellschaft mbH
Rudolf-Breitscheid-Str. 22
01983 Großräschen
Tel. +49 3573-3185
gewerbepark.doki@t-online.de