

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 484**

21 Número de solicitud: 202230649

51 Int. Cl.:

C07C 31/18 (2006.01)
C07C 29/09 (2006.01)
C07C 29/128 (2006.01)
C08J 11/14 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

14.07.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.02.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE MURCIA (45.0%)
Avda. Teniente Flomesta 5
30003 Murcia (Murcia) ES;
UNIVERSITAT JAUME I (45.0%) y
ASOCIACIÓN EMPRESARIAL CENTRO
TECNOLÓGICO DEL MUEBLE Y LA MADERA DE
LA REGIÓN DE MURCIA (10.0%)

72 Inventor/es:

LOZANO RODRÍGUEZ, Pedro;
VILLA AROCA, Rocío;
GARCÍA-VERDUGO CEPEDA, Eduardo y
MACIÁ DELGADO, María

74 Agente/Representante:

ESCUDERO PRIETO, Nicolás

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE POLIURETANO**

57 Resumen:

Procedimiento de despolimerización de poliuretano.
La presente invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de una masa de poliuretano, preferentemente, poliuretano termoestable. El procedimiento comprende cuatro etapas principales: i) mezclar la masa de poliuretano con un medio de reacción de despolimerización que comprende un líquido iónico en una proporción igual o superior al 50% p/p respecto al peso total de dicho medio, una superbase como catalizador, y un agente nucleófilo en una proporción igual o inferior al 15% p/p respecto al peso total de dicho medio, sometiendo dicha mezcla a una temperatura entre 50-100°C durante un tiempo comprendido entre 2 minutos y 10 horas; ii) adicionar una masa de disolvente molecular prótico en una cantidad entre 4 y 40 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización; iii) someter la mezcla del paso u) a una temperatura entre 20-60°C durante al menos 1 hora; y, iv) separar las fracciones obtenidas en el paso iii); a saber, una fracción semisólida que comprende al menos una masa de poliol para su reutilización en la síntesis de un nuevo poliuretano, y una fracción líquida monofásica que comprende al menos el líquido iónico y el catalizador básico, para su reutilización en un nuevo proceso de despolimerización de poliuretano.

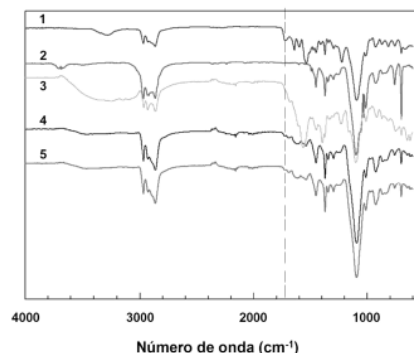


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE POLIURETANO

5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se enmarca en el ámbito de la recuperación química de polímeros. Más concretamente, el objeto de la invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de poliuretano basado en unas condiciones de reacción suaves y en el
10 empleo de un medio de reacción activo, estable en el tiempo y totalmente recuperable y reutilizable, a través del cual se obtiene una masa de poliol fácilmente separable del medio de reacción que no requiere ser sometida a una etapa posterior de purificación para su reutilización en la síntesis de un nuevo poliuretano.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El poliuretano es un polímero que se obtiene mediante la reacción entre polioles y diisocianatos, dando lugar a la formación de enlaces uretano (-NH-CO-O-) y urea (-NH-CO-NH-) si la polimerización se lleva a cabo en presencia de cantidades controladas de
20 agua. Según su estructura química, los poliuretanos se clasifican en dos grandes grupos, diferenciados por su comportamiento frente a la temperatura: termoplásticos, capaces de fundir y fluir con la temperatura antes de degradarse; y termoestables, los cuales mantienen su forma y resistencia en condiciones de alta presión y temperatura. Las excelentes propiedades de este último grupo, en el que se encuentran las espumas de
25 poliuretano, hacen que el poliuretano sea uno de los polímeros más utilizados para la fabricación de aislantes térmicos y productos de consumo, tales como colchones, asientos, mobiliario, o esponjas de limpieza. En 2017, su producción mundial fue de 22,9 millones de toneladas, aumentando desde entonces a un ritmo anual del 4,5%.

30 Como resultado de esta creciente demanda, se estima que un 10% de la producción total de poliuretano se corresponde con productos retirados postconsumo y residuos de postproducción, los cuales son desechados en vertederos, o incinerados, ante la ausencia de procedimientos de reutilización rentables y fáciles de implementar. Ello se debe, en gran parte, a que los poliuretanos termoestables no pueden fundirse para ser remodelados
35 en otros productos. Sin embargo, las permanentes necesidades de espacio para acumular desechos y el aumento de los costos de los vertederos, unido al endurecimiento de las

normativas medioambientales y a la mayor sensibilización de la sociedad por mejorar la sostenibilidad de nuestro modo de vida, determinan la necesidad de desarrollar e implementar alternativas para la eliminación de los residuos de poliuretano, preferiblemente, mediante su reincorporación a la cadena de consumo.

5

La despolimerización molecular de residuos de poliuretano es una de las estrategias de mayor interés actualmente. En dicho proceso, los residuos de poliuretano se transforman en los compuestos que dieron lugar a su síntesis; esto es, polioles y diaminas procedentes de los diisocianatos, con el fin de ser incorporados a un nuevo proceso de síntesis de poliuretano, promoviéndose así las ventajas económicas y medioambientales propias del desarrollo sostenible y la economía circular. Los procedimientos químicos más usuales son la hidrólisis y la glicólisis, aunque también se han definido estrategias que combinan ambas [Gerlock J. et al (1984). Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23(3), 545-552]. En el caso de la hidrólisis, el agua es el compuesto utilizado como agente nucleófilo en dicha reacción de ruptura de los enlaces uretano además de como disolvente; mientras que, para el caso de la glicólisis, se utiliza un alcohol (p. ej. metanol) o un glicol (p. ej. etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol) en una cantidad en peso superior al peso del poliuretano a tratar (típicamente, 1.5:1 o superior) para ambas funciones.

Hasta la fecha, todos los procedimientos de despolimerización de poliuretano descritos en el estado de la técnica se han basado en la suspensión de una masa de poliuretano en un exceso de disolvente molecular prótico; esto es, agua, glicol, alcohol, o una mezcla de los mismos, que actúa como agente nucleófilo, acompañado, o no, de un co-disolvente orgánico volátil (típicamente, tolueno o tetrahidrofurano, THF), y en presencia de un catalizador orgánico tipo carbeno, inorgánico, o una base convencional tipo NaOH, KOH, etc., los cuales tienen una baja solubilidad en medios orgánicos y una baja actividad catalítica, haciendo necesaria la realización de dichos procedimientos a altas temperaturas (generalmente, $\geq 120^{\circ}\text{C}$), lo cual favorece reacciones secundarias indeseadas [véase, por ejemplo, EP0011662B1, US5208379A, WO2010/130652A2; US2004127720A1; EP1693409A1]. Además, en el caso de la despolimerización de poliuretano por glicólisis, se requiere de una costosa etapa posterior de purificación de la masa de polioliol resultante mediante destilación a vacío (100mbar, $170\text{-}180^{\circ}\text{C}$), con el fin de eliminar el exceso de glicol antes de que dicha masa de polioliol pueda ser reutilizada en la síntesis de un nuevo poliuretano [véase EP1693409A1].

35

En base a este estado de la técnica, surge la necesidad de desarrollar un procedimiento de despolimerización de poliuretano basado en unas condiciones de reacción suaves y en el empleo de un medio de reacción activo, estable en el tiempo y totalmente recuperable y reutilizable, a través del cual se obtenga una masa de poliol fácilmente separable del medio de reacción que no requiera ser sometida a una etapa posterior de purificación para su reutilización en la síntesis de un nuevo poliuretano.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de una masa de poliuretano, donde dicho procedimiento comprende la realización de las siguientes etapas:

- a) mezclar la masa de poliuretano con un medio de reacción de despolimerización, donde dicho medio de reacción de despolimerización comprende un líquido iónico, un catalizador básico y un agente nucleófilo; y,
- b) obtener dos fracciones inmiscibles de la mezcla obtenida en la etapa a):
 - una primera fracción, que comprende al menos una masa de poliol; y,
 - una segunda fracción, que comprende al menos el líquido iónico y el catalizador básico.

Ventajosamente, en el procedimiento de la invención:

- el medio de reacción de despolimerización comprende:
 - un líquido iónico en una proporción igual o superior al 50% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización;
 - una superbases como catalizador básico; y,
 - un agente nucleófilo en una proporción igual o inferior al 15% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización;
- la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura entre 50-100°C durante un tiempo comprendido entre 2 minutos y 10 horas; y,
- la etapa b) comprende la realización de las siguientes subetapas:
 - i. adicionar una masa de disolvente molecular prático en una cantidad entre 4 y 40 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización a la mezcla de la etapa a);

- ii. someter la mezcla de la etapa i) a una temperatura entre 20-60°C durante al menos 1 hora; y,
- iii. separar las fracciones obtenidas.

5 En el ámbito de interpretación de la presente invención, se entenderá por “líquido iónico” toda sustancia química formada exclusivamente por iones y que presenta un punto de fusión inferior a 100°C. Entre sus propiedades fisicoquímicas destaca su volatilidad prácticamente nula, lo que convierte a este tipo de compuestos en una alternativa no contaminante y reutilizable frente a los disolventes orgánicos volátiles. Además, presentan
10 una excelente estabilidad térmica, gran capacidad para disolver un amplio rango de compuestos moleculares, incluidos gases, y una densidad, punto de fusión, polaridad y miscibilidad con agua u otros disolventes moleculares, modulables en función del tipo de anión y catión que lo conforman. Asimismo, se entenderá por “superbase” todo compuesto químico con una alta afinidad protónica que contenga uno o más átomos de nitrógeno (N)
15 formando enlaces C-N, C=N, C=N-C, -N-H y/o =N-H (siendo C el símbolo químico del carbono y H, el del hidrógeno), y que, al ser añadida a una reacción, aumente la velocidad de la misma sin ser consumida en el proceso. Por último, se entenderá por “disolvente molecular prótico” todo disolvente polar constituido por moléculas aisladas capaz de formar puentes de hidrógeno con otras moléculas electronegativas, donando y aceptando
20 protones, con una temperatura de ebullición igual o inferior a 100°C y en el que la masa de polioliol recuperada mediante el método de la invención es insoluble.

El procedimiento de la invención supone una alternativa sostenible a los métodos de despolimerización de poliuretano conocidos hasta la fecha. En primer lugar, por la
25 utilización de un líquido iónico como componente mayoritario del medio de reacción de despolimerización en lugar de un disolvente orgánico volátil o un glicol, ya que ofrece una solución a los problemas de emisión de disolventes –por su baja volatilidad– y de generación de residuos –por su fácil recuperación y reutilización sin necesidad de costosos procesos de purificación–, además de favorecer una temperatura de reacción inferior a
30 100°C con el consiguiente ahorro energético que ello supone. En segundo lugar, por el empleo de una superbase como catalizador ya que proporciona una actividad catalítica superior en sistemas no acuosos y/o con poco contenido en agua y una mayor estabilidad en el tiempo frente a los catalizadores básicos convencionales (NaOH, KOH) o los compuestos orgánicos tipo carbeno, los cuales se carbonatan con el tiempo. Y, por último,
35 por la ausencia de una etapa posterior de purificación de la masa de polioliol resultante de la despolimerización, típicas de los procesos convencionales por glicólisis antes de su

reutilización en la síntesis de nuevos poliuretanos. Ello se debe, por un lado, al uso de un medio de reacción con una concentración de agente nucleófilo igual o inferior al 15% p/p, ya que dicha cantidad se consume completamente durante la reacción de despolimerización de la masa de poliuretano y, por otro, al empleo de un disolvente molecular prótico para lograr la separación de la masa de poliol del medio de reacción, el cual es fácilmente evaporable y no solubiliza dicha masa de poliol.

En una realización preferente de la invención, la masa de poliuretano comprende un poliuretano termoestable y, más preferentemente, una espuma de poliuretano.

10

En otra realización preferente de la invención, se mezcla la masa de poliuretano con el medio de reacción de despolimerización en una proporción en peso comprendida entre 1:20 y 1:1 en la etapa a); preferentemente, entre 1:15 y 1:3, y, más preferentemente, entre 1:10 y 1:5.

15

En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80-100°C y/o durante un periodo comprendido entre 2 y 8 horas.

En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo en un medio de reacción de despolimerización que comprende un líquido iónico en una proporción entre el 50-85% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización. Preferentemente, entre el 65-80% p/p.

20

En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo en un medio de reacción de despolimerización que comprende un agente nucleófilo en una proporción entre el 1-15% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización. Más preferentemente, entre el 5-15% p/p.

25

En otra realización preferente de la invención, en la etapa b) se adiciona una masa de disolvente molecular prótico en una cantidad entre 5 y 15 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización.

30

En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo con un agente nucleófilo que comprende agua, un alcohol, un diol, un poliol, o cualquier combinación posible de los mismos. Más preferentemente, el agente nucleófilo comprende al menos un 80% de agua debido a su mayor capacidad nucleofílica.

35

En una realización preferente de la invención, la subetapa i) se lleva a cabo con un disolvente molecular prótico que comprende agua, metanol, etanol, isopropanol, o cualquier combinación posible de los mismos. Más preferentemente, el disolvente molecular prótico comprende al menos un 80% de agua.

5

En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo con un líquido iónico que comprende:

- un catión seleccionado entre dialquilimidazolio, tetraalquilamonio, dialquilpiperidinio, alquilpiridinio, y/o tetraalquilfosfonio; y/o
- 10 - un anión seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, acetato, trifluoroacetato, formiato, y/o carbonato.

Preferentemente, el líquido iónico comprende acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, yoduro de 1-butil-3-metilpiridinio, cloruro de 1-butil-1-metilpiperidinio, bromuro de 1-butil-1-metilpiperidinio, yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, formiato de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-octil-3-metilimidazolio, o cualquier combinación posible de los mismos.

25 En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo con una superbase que comprende al menos una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, una amina cuaternaria, una imina, una amidina bicclica, o cualquier combinación posible de las mismas. Más preferentemente, la superbase utilizada en el procedimiento de la invención comprende 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno (DBN), guanidina, o cualquier combinación posible de los mismos.

En otra realización preferente de la invención, dicho procedimiento comprende al menos la realización de una de las siguientes etapas adicionales:

- 35 - reutilizar la primera fracción en la síntesis de un nuevo poliuretano; y/o

- reutilizar la segunda fracción en la etapa a) de un nuevo proceso de despolimerización de una masa de poliuretano.

En otra realización preferente de la invención, dicho procedimiento comprende una etapa adicional de secado de la primera y/o segunda fracción hasta reducir el contenido en agua de dicha/s fracción/es a un valor inferior al 1% p/p. En el ámbito de interpretación de la presente invención, se entenderá por “secado” cualquier operación física o química que permita la eliminación de agua; preferentemente, un proceso de liofilización, evaporación a vacío, calentamiento, destilación, adsorción con resina, o cualquier combinación posible de los mismos.

Adicionalmente, las dos realizaciones preferentes anteriores pueden comprender una etapa previa de tratamiento de la segunda fracción con un adsorbente hidrofóbico, preferentemente, carbón activo o resina de poliestireno.

En otra realización preferente de la invención, la subetapa iii) comprende un proceso de centrifugación, decantación, filtración, filtración por vacío, adsorción con resina, o cualquier combinación posible de los mismos.

En otra realización preferente de la invención, el procedimiento de la invención comprende una etapa adicional de verificación del avance y finalización de la etapa a). Dicha etapa adicional comprende tomar muestras homogéneas del medio de reacción (p. ej. 0.2 mL) a distintos intervalos de tiempo y suspenderlas en un volumen 10 veces superior de disolvente polar aprótico capaz de solubilizar el polirol polimérico (p.ej. acetona, dimetil sulfóxido, tetrahidrofurano etc), resultando una disolución libre de sólidos en suspensión cuando la etapa a) está totalmente finalizada. Adicionalmente, se puede realizar un análisis ATR-FTIR de la mezcla de reacción tras la finalización de la etapa a) con el fin de observar la ausencia de la banda característica del enlace uretano (1720 cm^{-1} - 1740 cm^{-1}).

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra los espectros de ATR-FTIR de: (1) una masa de espuma de poliuretano termoestable triturada; (2) una masa de polirol comercial de uso industrial; (3) una masa de polirol recuperada mediante el procedimiento de la invención utilizando un medio de reacción de despolimerización que comprende un 65% p/p de acetato de 1-butil-3-metil-imidazolio, un 20% p/p de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), y un 15%

p/p de agua; (4) una masa de polioli recuperada mediante el procedimiento de la invención utilizando un medio de reacción de despolimerización que comprende un 65% p/p de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio, un 20% p/p de DBU, y un 15% p/p de agua; y (5) una masa de polioli recuperada mediante el procedimiento de la invención utilizando un medio

5 de reacción de despolimerización que comprende un 65% p/p cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, un 20% p/p DBU, y 15% p/p de agua. La banda característica del enlace uretano ($1720-1740\text{ cm}^{-1}$) se encuentra indicada con una línea vertical de trazos.

La Figura 2 muestra los espectros de ATR-FTIR de: (1) residuos de espuma de poliuretano triturada; (2) espuma de poliuretano sintetizada a partir de una masa de polioli comercial

10 de uso industrial; y (3) espuma de poliuretano sintetizada a partir de una masa de polioli recuperada mediante una realización preferida del procedimiento de la invención. La banda característica del enlace uretano ($1720-1740\text{ cm}^{-1}$) se encuentra indicada mediante una franja gris.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha descrito en secciones anteriores, el objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de despolimerización de una masa de poliuretano mediante una

20 reacción de hidrólisis, glicólisis, o ambas simultáneamente, en un medio de reacción que comprende un líquido iónico, un catalizador básico y un agente nucleófilo. Preferentemente, la masa de poliuretano comprende un poliuretano termoestable y, más preferentemente, una espuma de poliuretano, generalmente procedentes de productos retirados postconsumo y residuos de postproducción.

25

El líquido iónico utilizado comprende un catión con gran deslocalización de carga, preferentemente, dialquilimidazolio, tetraalquilamonio, dialquelpiperidinio, alquilpiridinio, y/o tetraalquilfosfonio, y/o un anión de naturaleza hidrofílica y sin deslocalización de carga, entre los que se incluyen, preferentemente, fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro, acetato,

30 trifluoroacetato, formiato, y/o carbonato. Más preferentemente, el líquido iónico utilizado en el procedimiento de la invención comprende acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, ioduro de 1-butil-3-metilpiridinio, cloruro de 1-butil-1-metilpiperidinio, bromuro de 1-butil-1-metilpiperidinio, ioduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, cloruro de 1-butil-

35 3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, ioduro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, ioduro de 1-etil-3-

- metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, formiato de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-octil-3-metilimidazolio, o cualquier combinación posible de los mismos. Con respecto a su contenido en el medio de reacción, el líquido iónico se encuentra en una proporción igual o superior al 50% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización; preferentemente, entre el 50-85% p/p y, más preferentemente, entre el 65-80% p/p.
- 10 El catalizador básico comprende una superbases que contiene, preferentemente, al menos una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, una amina cuaternaria, una imidina, una amidina bicíclica, o cualquier combinación posible de los mismos. Este tipo de catalizadores son más activos en sistemas no acuosos y/o con poco contenido en agua, y presentan una mayor estabilidad en el tiempo frente a catalizadores básicos
- 15 convencionales, como el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH), los cuales se carbonatan con el tiempo. Aún más preferentemente, el catalizador básico utilizado en el procedimiento de la invención comprende 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno (DBN), guanidina, o cualquier combinación posible de los mismos.
- 20 El agente nucleófilo comprende, preferentemente, agua, un alcohol, un diol, un poliol, o cualquier combinación posible de los mismos, en una proporción igual o inferior al 15% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización. Más preferentemente, el agente nucleófilo comprende al menos un 80% de agua por su mayor carácter
- 25 nucleofílico, inmiscibilidad con polioles, y facilidad para ser eliminado por evaporación. Con respecto a su contenido en el medio de reacción de despolimerización, el agente nucleófilo se encuentra preferentemente en una proporción entre el 1-15% p/p respecto al peso de dicho medio, y, más preferentemente, entre el 5-15% p/p.
- 30 La mezcla de la masa de poliuretano y el medio de reacción se incubaba a una temperatura controlada comprendida entre 50 y 100°C, preferentemente entre 80-100°C, y, más preferentemente, a 95°C, bajo agitación constante (mecánica, magnética o similar) durante un periodo comprendido entre 2 minutos y 10 horas; preferentemente, entre 2 y 8 horas.
- 35 A continuación, se procede al lavado de dicha mezcla mediante a la adición de una masa de disolvente molecular prótico en una cantidad entre 4 y 40 veces superior al peso del

medio de reacción, preferentemente entre 5 y 15 veces. Este lavado de la mezcla provoca la precipitación de una masa de polioliol, constituyente de la masa de poliuretano, debido a su insolubilidad en dicho disolvente. Preferentemente, el disolvente molecular prótico comprende agua, metanol, etanol, isopropanol, o cualquier combinación posible de los mismos y, más preferentemente, al menos un 80% de agua.

La mezcla heterogénea o suspensión resultante tras la adición del disolvente molecular prótico es mantenida bajo agitación constante (mecánica, magnética o similar) durante al menos 1 hora a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C, siendo recomendable un periodo de 2 h a 40°C. Posteriormente, la mezcla de reacción se somete a un proceso de separación, típicamente filtración o centrifugación, permitiendo la obtención de una fracción líquida monofásica, y de una fracción semisólida.

La fracción líquida monofásica obtenida contiene todos los elementos del medio de reacción solubles en el disolvente molecular prótico, a saber, líquido iónico y catalizador. Dicha mezcla puede ser filtrada a través de un adsorbente hidrofóbico, tal como carbón activo o resina de poliestireno, con el fin de eliminar cualquier resto de diamina y evitar el oscurecimiento de la fracción. Tras el proceso de filtración, dicha fracción puede ser concentrada, por ejemplo, mediante evaporación a presión reducida para eliminar el agua presente hasta un contenido final inferior al 1% p/p, de manera que pueda ser reutilizada directamente en un nuevo proceso de despolimerización química de poliuretano.

La fracción semisólida contiene principalmente una masa de polioliol. Para comprobar su naturaleza molecular, la fracción se somete a un proceso de secado, preferentemente mediante liofilización o evaporación a presión reducida, que permita reducir el contenido en agua hasta un nivel inferior al 1% p/p, y posteriormente pueden realizarse dos pruebas analíticas diferentes para verificar la completa despolimerización de la masa de poliuretano, a saber, solubilidad frente a disolventes orgánicos y espectroscopía infrarroja.

El poliuretano es insoluble en todos los disolventes orgánicos polares convencionales, tales como la acetona o el dimetil sulfóxido, al contrario que los polioles. Esta diferencia permite comprobar la naturaleza de la fracción semisólida resultante tras el proceso de despolimerización de la invención mediante un simple test de solubilidad. Si la despolimerización ha sido total, la fracción semisólida se disolverá por completo en el disolvente orgánico, demostrando la pérdida de la integridad polimérica.

La confirmación molecular de la presencia del grupo uretano en la fracción semisólida obtenida puede realizarse mediante un análisis por reflectancia total atenuada combinada con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR), donde el grupo CO que conforma el enlace uretano (-NH-CO-O-) presenta una banda de vibración entre 1720 y 1740 cm^{-1} . En la Figura 1, se muestran espectros de ATR-FTIR realizados a: una masa de una espuma de poliuretano termoestable triturada (1); una masa de poliol comercial de uso industrial (2); y una masa de poliol obtenida mediante el proceso de la invención (3, 4, 5) utilizando diferentes medios de reacción de despolimerización (65% p/p acetato de 1-butil-3-metil-imidazolio, 25% p/p de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), y 15% p/p de agua (3); 65% p/p cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio, 20% p/p de DBU, y 15% p/p de agua (4); 65% p/p cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, 20% p/p de DBU, y 15% p/p de agua (5)). En los tres casos, (3), (4) y (5), un 10% p/p de poliuretano se mezcló con un 90% p/p del medio de reacción de despolimerización durante 6h a 95°C bajo agitación constante. Transcurrido dicho tiempo, se adicionó un volumen de agua 10 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Las fracciones obtenidas se separaron mediante centrifugación. La banda característica del enlace uretano, indicada con una línea de trazos, es detectada en el poliuretano original (1), y está ausente tanto en la masa de poliol comercial (2), como en las masas de poliol obtenidas mediante realizaciones preferidas del procedimiento de la invención (3-5), confirmándose así la correcta despolimerización del poliuretano según dicho procedimiento.

Por último, en la Figura 2 se muestran los espectros de ATR-FTIR de: (1) residuos de espuma de poliuretano triturada; (2) espuma de poliuretano sintetizada a partir de una masa de poliol comercial de uso industrial; y (3) espuma de poliuretano sintetizada a partir una masa de poliol recuperada mediante una realización preferida del procedimiento de la invención. En concreto, se utilizó un medio de reacción de despolimerización que comprendía un 65% p/p de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio, un 20% p/p de DBU y un 15% p/p de agua. La reacción de despolimerización se realizó combinando un 40% de residuos de espuma de poliuretano y un 60% de la mezcla de reacción de despolimerización, manteniéndose en agitación constante durante 4 horas a 95°C. Como se puede observar, los tres productos poliméricos presentan una banda en la región característica del enlace uretano (1720-1740 cm^{-1}), marcada en gris en la figura, lo cual demuestra que la fracción semisólida obtenida mediante el procedimiento de la invención puede ser utilizada como material de partida para la síntesis de un nuevo poliuretano mediante cualquier protocolo conocido en el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de despolimerización de una masa de poliuretano, donde dicho procedimiento comprende la realización de las siguientes etapas:

- 5 a) mezclar la masa de poliuretano con un medio de reacción de despolimerización, donde dicho medio de reacción de despolimerización comprende un líquido iónico, un catalizador básico y un agente nucleófilo; y,
- b) obtener dos fracciones inmiscibles de la mezcla obtenida en la etapa a):
- 10 - una primera fracción, que comprende al menos una masa de polioli; y,
- una segunda fracción, que comprende al menos el líquido iónico y el catalizador básico;

y donde dicho procedimiento está **caracterizado por** que:

- el medio de reacción de despolimerización comprende:
- 15 ▪ un líquido iónico, en una proporción igual o superior al 50% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización;
- una superbase como catalizador básico; y
- un agente nucleófilo en una proporción igual o inferior al 15% p/p respecto al peso total del medio de reacción de
- 20 despolimerización;
- la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura entre 50-100°C durante un tiempo comprendido entre 2 minutos y 10 horas; y,
- la etapa b) comprende la realización de las siguientes subetapas:
- 25 i. adicionar una masa de disolvente molecular prótico en una cantidad entre 4 y 40 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización a la mezcla de la etapa a);
- ii. someter la mezcla de la etapa i) a una temperatura entre 20-60°C durante al menos 1 hora; y,
- iii. separar las fracciones obtenidas.

30 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la masa de poliuretano comprende un poliuretano termoestable.

35 3. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el poliuretano termoestable comprende una espuma de poliuretano.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa a) se mezcla la masa de poliuretano con el medio de reacción de despolimerización en una proporción en peso comprendida entre 1:20 y 1:1.
- 5 5. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde en la etapa a) se mezcla la masa de poliuretano con el medio de reacción de despolimerización en una proporción en peso comprendida entre 1:15 y 1:3.
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde en la etapa a) se mezcla la masa
10 de poliuretano con el medio de reacción de despolimerización en una proporción en peso comprendida entre 1:10 y 1:5.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80-100°C y/o durante un periodo
15 comprendido entre 2 y 8 horas.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo en un medio de reacción de despolimerización que comprende un líquido iónico en una proporción entre el 50-85% p/p respecto al peso total del medio
20 de reacción de despolimerización.
9. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el medio de reacción de despolimerización comprende un líquido iónico en una proporción entre el 65-80% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización.
25
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo en un medio de reacción de despolimerización que comprende un agente nucleófilo en una proporción entre el 1-15% p/p respecto al peso total del medio de
30 reacción de despolimerización.
11. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el medio de reacción de despolimerización comprende un agente nucleófilo en una proporción entre el 5-15% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización.
- 35 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa b) se adiciona una masa de disolvente molecular prótico en una cantidad entre 5 y 15 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo con un agente nucleófilo que comprende agua, un alcohol, un diol, un poliol, o cualquier combinación posible de los mismos.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el agente nucleófilo comprende al menos un 80% de agua.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subetapa i) se lleva a cabo con un disolvente molecular prótico que comprende agua, metanol,
10 etanol, isopropanol, o cualquier combinación posible de los mismos.
16. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el disolvente molecular prótico comprende al menos un 80% de agua.
- 15 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo con un líquido iónico que comprende:
 - un catión seleccionado entre dialquilimidazolio, tetraalquilamonio, dialquilpiperidinio, alquilpiridinio, y/o tetraalquilfosfonio, y/o
 - un anión seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, acetato,
20 trifluoroacetato, formiato, y/o carbonato.
18. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el líquido iónico comprende acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, yoduro de 1-butil-3-metilpiridinio, cloruro de 1-butil-1-metilpiperidinio, bromuro de 1-butil-1-metilpiperidinio, yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, formiato de 1-butil-3-metilimidazolio, 25 cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-octil-3-metilimidazolio, o cualquier combinación posible de los mismos.
- 35 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la superbase comprende al menos una amina primaria, una amina secundaria, una amina

terciaria, una amina cuaternaria, una amidina bicíclica, o cualquier combinación posible de las mismas.

20. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la superbase comprende 1,8-
5 diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno (DBN), guanidina, o cualquier combinación posible de los mismos.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos una de las siguientes etapas adicionales:

- 10
- reutilizar la primera fracción en la síntesis de un nuevo poliuretano; y/o
 - reutilizar la segunda fracción en la etapa a) de un nuevo proceso de despolimerización de una masa de poliuretano.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende
15 adicionalmente una etapa de secado de la primera y/o segunda fracción hasta reducir el contenido en agua de dicha/s fracción/es a un valor inferior al 1% p/p.

23. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la etapa de secado comprende un proceso de liofilización, evaporación a vacío, calentamiento, destilación, adsorción
20 con resina, o cualquier combinación posible de los mismos.

24. Procedimiento según las reivindicaciones 21-23, que comprende previamente una etapa de tratamiento de la segunda fracción con un adsorbente hidrofóbico.

25 25. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el adsorbente hidrofóbico comprende carbón activo o resina de poliestireno.

26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subetapa
iii) comprende un proceso de centrifugación, decantación, filtración, filtración por vacío,
30 adsorción con resina, o cualquier combinación posible de los mismos.

27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional de verificación del avance y finalización de la etapa a).

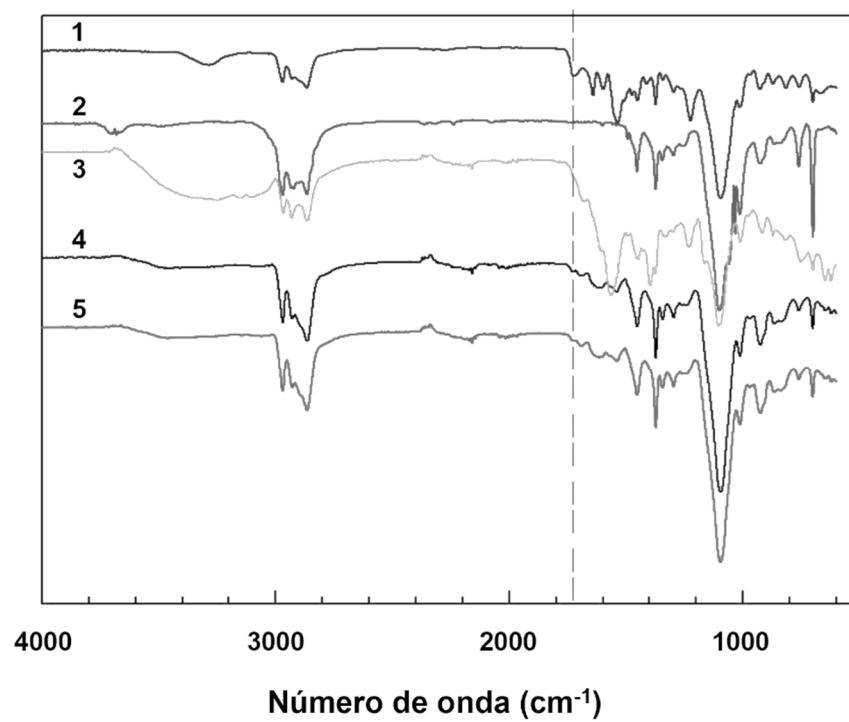


FIG. 1

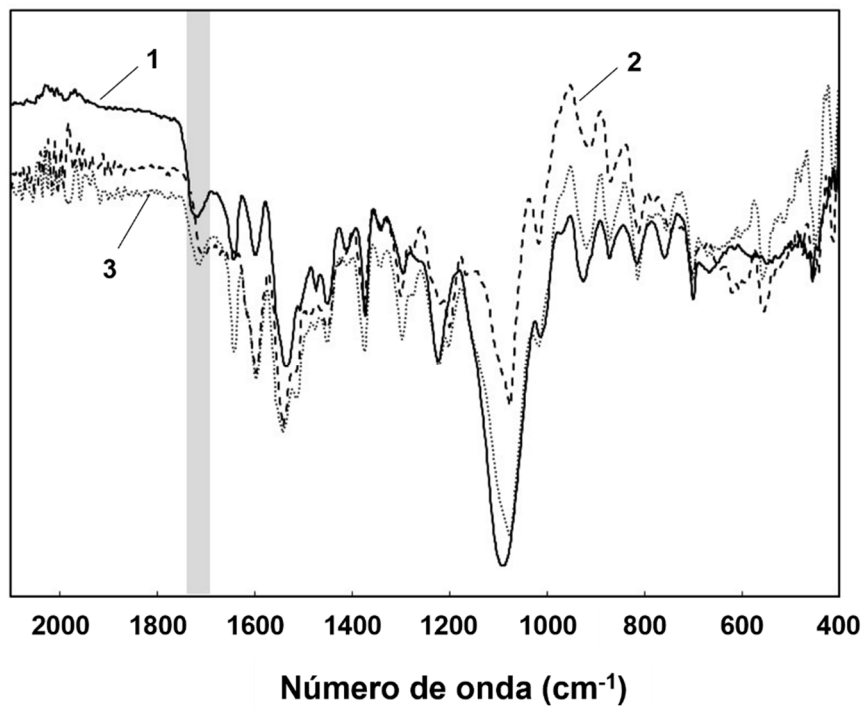


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 202230649
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.07.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 5208379 A (YANG, L. & MACAREVICH, D.A.) 04.05.1993, columna 1, líneas 12-17; columna 1, línea 59-columna 2, línea 4; columna 2, líneas 54-66; columna 4, líneas 9-37; ejemplo 1.	1-27
Y	JP 2003064218 A (TOKYO TIRE & RUBBER CO.) 05.03.2003, párrafos [0001], [0006], [0017].	1-27
A	WO 2022/042909 A1 (EVONIK OPERATIONS GMBH) 03.03.2022, página 2, línea 37-página 3, línea 6; página 5, líneas 27-39; página 7, líneas 13-39; reivindicación 1.	1-27
A	JP 2011246568 A (INOUE MTP KK) 08.12.2011, resumen; página 2, párrafo 3.	1-27
A	WO 2022/099321 A1 (WASHINGTON STATE UNIVERSITY) 12.05.2022, párrafos [0006], [0082]-[0090], [0160]; reivindicaciones 1-15.	1-27
A	WO 2016/101938 A1 (VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ) 30.06.2016, página 3, líneas 4-17; página 9, ejemplo 3; reivindicación 1.	1-27
A	RODRÍGUEZ, J.F. et al. "Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability". Waste Management 2018, Volumen 9, páginas 147-171. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.03.041. ISSN: 0956-053X. [Disponible en línea el 03.04.2018]. [Recuperado el 05.05.2023]. Recuperado de: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18301831 >. Ver páginas 153-161, apartado 4.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.05.2023

Examinador
G. Esteban García

Página
1/3



- ②① N.º solicitud: 202230649
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.07.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GADHAVE, R.V. et al. "Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Wastes: A Review". Open Journal of Polymer Chemistry 2019, Volumen 9, páginas 39-51. DOI: 10.4236/ojpchem.2019.92004. ISSN: 2165-6681; 2165-6711 (en línea). [Publicado el 30.05.2019]. [Recuperado el 17.05.2023]. Recuperado de: < https://doi.org/10.4236/ojpchem.2019.92004 >. Ver página 39, resumen; página 44-45, apartados 3.2-3.6.	1-27
A	SARDON, H. et al. "Organocatalysis for depolymerisation". Polymer Chemistry 2019, Volumen 10, páginas 172-186. DOI: 10.1039/c8py01284a. ISSN: 1759-9954; 1759-9962 (en línea). [Publicado el 23.10.2018]. [Recuperado el 05.05.2023]. Recuperado de: < https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/py/c8py01284a >. Ver página 179; página 181, columna 2 y esquema 9.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.05.2023

Examinador
G. Esteban García

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C31/18 (2006.01)
C07C29/09 (2006.01)
C07C29/128 (2006.01)
C08J11/14 (2006.01)
C08J11/24 (2006.01)
C08G71/04 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C08J, C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, XPESP, NPL, EMBASE, GOOGLE SCHOLAR