

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
18 de enero de 2024 (18.01.2024)

(10) Número de publicación internacional
WO 2024/013423 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
C08J 11/14 (2006.01) C08J 11/18 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2023/070452

(22) Fecha de presentación internacional:
13 de julio de 2023 (13.07.2023)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P202230649 14 de julio de 2022 (14.07.2022) ES

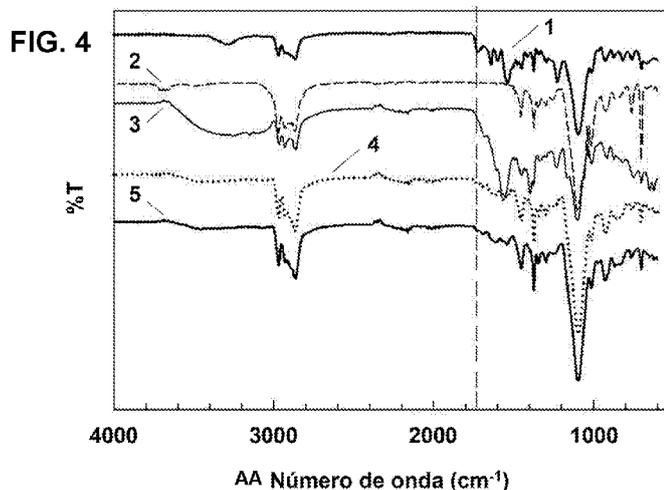
(71) Solicitantes: **UNIVERSIDAD DE MURCIA** [ES/ES]; Avda. Teniente Flomesta 5, 30003 Murcia (ES). **UNIVERSITAT JAUME I** [ES/ES]; Av. Vicent Sos Baynat s/

n, 12071 Castelló de la Plana (CASTELLON) (ES). **ASOCIACIÓN EMPRESARIAL CENTRO TECNOLÓGICO DEL MUEBLE Y LA MADERA DE LA REGIÓN DE MURCIA** [ES/ES]; C/ Perales s/n, 30510 Yecla (MURCIA) (ES).

(72) Inventores: **LOZANO RODRÍGUEZ, Pedro**; Universidad de Murcia, Facultad de Química, Campus de Espinardo, 30100 Murcia (ES). **VILLA AROCA, Rocío**; Universidad de Murcia, Facultad de Química, Campus de Espinardo, 30100 Murcia (ES). **SALAS VIDAL, Rebeca**; Universidad de Murcia, Facultad de Química, Campus de Espinardo, 30100 Murcia (ES). **GARCÍA-VERDUGO CEPEDA, Eduardo**; UNIVERSITAT JAUME I, Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana (CASTELLON) (ES). **MACIÀ DELGADO, María**; UNIVERSITAT JAUME I,

(54) Title: METHOD FOR POLYURETHANE DEPOLYMERIZATION

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE POLIURETANO



AA Wavenumber (cm⁻¹)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for the depolymerization of a polyurethane mass, preferably thermoset polyurethane. The method comprises four main steps: i) mixing the polyurethane mass with a depolymerization reaction medium comprising an ionic liquid in a proportion equal to or greater than 50% w/w with respect to the total weight of said medium, a superbase as a catalyst, and a nucleophilic agent in a proportion equal to or less than 15% w/w with respect to the total weight of said medium, subjecting said mixture to a temperature between 50-100°C for between 2 minutes and 10 hours; ii) adding a mass of a protic molecular solvent in an amount between 4 and 40 times the weight of the depolymerization reaction medium; iii) subjecting the mixture from step ii) to a temperature between 20-60°C for at least 1 hour; and iv) separating the fractions obtained in step iii), namely, a semisolid

[Continúa en la página siguiente]



WO 2024/013423 A1

Av. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana (CASTELLON) (ES).

(74) **Mandatario: MENÉNDEZ, Guillermo;** Tribalyte Ideas-Gta. Quevedo 8, 6º2, 28015 Madrid (ES).

(81) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

fraction comprising at least a polyol mass for reuse in the synthesis of a new polyurethane, and a single-phase liquid fraction comprising at least the ionic liquid and the basic catalyst, for their reuse in a new process for polyurethane depolymerization.

(57) **Resumen:** 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 superbasa 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 ii) 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 polioliol 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.

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE DESPOLIMERIZACIÓN DE POLIURETANO

5 CAMPO DE LA INVENCION

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 suaves de reacción y en el 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 polioliol 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 INVENCION

El poliuretano es un polímero que se obtiene mediante la reacción entre poliols 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 agua. Mediante espectroscopía FT-IR, dichos enlaces uretano se identifican de modo selectivo e inequívoco mediante una banda entre 1700-1740 cm^{-1} [L. Zhao, V. Semetey. ACS Omega, 2021, 6, p. 4175-4183]. 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 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%.

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 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.

La despolimerización molecular de residuos de poliuretano es una de las estrategias de mayor interés actualmente para la implementación de procesos industriales basados en la economía circular. 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 re-incorporados a un nuevo proceso de síntesis de poliuretano, promoviéndose así las ventajas económicas y medioambientales propias del desarrollo sostenible y la economía circular [Kemon, A., Piotrowska, M. *Polymers*, 2020, 12(8), p. 1752].

Los procedimientos químicos más usuales en la despolimerización de poliuretano 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), p. 545-552]. En el caso de la despolimerización por hidrólisis, el agua es el compuesto utilizado como agente de ruptura de los enlaces uretano además de como disolvente; mientras que, para el caso de la despolimerización por 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, sales de amonio cuaternario, o una base convencional tipo NaOH, KOH, etc. (en concentraciones superiores a 4 N), los cuales tienen una baja actividad catalítica, haciendo necesaria la realización de dichos procedimientos a altas temperaturas (130-250°C) y largos tiempos de reacción (>12 h), obteniéndose rendimientos inferiores al 85% y favoreciéndose reacciones secundarias indeseadas

[véase, por ejemplo, EP0011662B1, US5208379A, WO2010/130652A2; US2004127720A1; EP1693409A1; WO 2022/042909 A1; Gadhave, R.V., et al. Open J. Polym. Chem., 2019, 9 (2), p. 39-51].

- 5 Alternativamente, la despolimerización de espuma de poliuretano mediante glicólisis con dioles (p.ej. etilenglicol) es un proceso ampliamente descrito que también requiere condiciones drásticas de reacción [Simón, D. et al. Waste Management, 2018, 16, p.147-171]. Mediante esta estrategia, los residuos de poliuretano se suspenden en un exceso de poliol (p. ej. etilenglicol) en presencia de un catalizador (p.ej. ácido nafténico, acetato de
- 10 potasio, butóxido de titanio, octoato estañoso, etc.) durante 6-48 h y a temperaturas comprendidas entre 150-280°C. Este proceso genera un sistema bifásico, donde la fase inferior de mayor densidad contiene los productos de la glicólisis del poliuretano, mientras que la fase superior contiene el exceso de poliol utilizado como medio de reacción. Además, tras la reacción catalítica se requiere de una costosa etapa posterior para la
- 15 eliminación del exceso de glicol mediante destilación a vacío (100mbar, 170-180°C), con el fin de conseguir un producto con un índice de KOH adecuado para una posible reutilización en la síntesis de un nuevo poliuretano [véase EP1693409A1, JP2003064218A].
- 20 En el mismo sentido, también han sido descritos procesos de glicólisis con dietanolamina o etanolamina, observándose una eficiente despolimerización del poliuretano a temperaturas próximas a 200 °C utilizando sales de estaño (p.ej. dibutirato dilaurato de Sn, etc) como catalizador [véase dos Santos, L.M. et al. Polimeros: Ciencia e Tecnología, 2013, 23, 608-613; Jehanno, C. et al. Polymer Chemistry, 2019, 10, 172-186].

25

En base a este estado de la técnica, surge la necesidad de desarrollar un procedimiento de despolimerización de poliuretano rápido y eficiente, basado en unas condiciones suaves de reacción 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

30 reciclado, fácilmente separable del medio de reacción, y que no requiera ser sometida a una etapa posterior de purificación para su reutilización en la síntesis de un nuevo poliuretano.

35

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCIÓN

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:

- 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,
- 10 b) obtener dos fracciones inmiscibles de la mezcla obtenida en la etapa a):
 - 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.

Ventajosamente, en el procedimiento de la invención:

- 15 - 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,
 - 20 ▪ 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,
- 25 - la etapa b) comprende la realización de las siguientes subetapas:
 - 30 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.

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 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 orgánico con una alta afinidad protónica que contenga dos o más grupos funcionales básicos y uno o más átomos de nitrógeno (N) 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. Más preferentemente, se entenderá por “superbase” cualquier amidina, derivado de amidina, guanidina, o derivado de guanidina, y, aún más preferentemente, una amidina bicíclica, derivado de amidina bicíclica, guanidina, o derivado de guanidina con un pK_a igual o superior a 12. Se entenderá por “agente nucleófilo” cualquier compuesto químico que interactúe o reaccione con el carbono del grupo carbonilo del enlace uretano provocando la ruptura de dicho enlace. Más preferentemente, se entenderá por “agente nucleófilo” agua, un alcohol, una amina primaria, una amina secundaria, o cualquier combinación posible de los mismos. 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 protones, con una temperatura de ebullición igual o inferior a 100°C y en el que la masa de polirol 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, el procedimiento desarrollado permite la despolimerización del poliuretano a temperaturas inferiores a 100 °C y con tiempos de reacción por debajo de las 10 h, lo que simplifica los sistemas operacionales, y facilita el control y la seguridad del proceso. En segundo lugar, el proceso se caracteriza por la utilización simultánea de un líquido iónico y de una superbase para conformar el medio de reacción de despolimerización. El líquido iónico es el componente mayoritario de dicho medio de reacción, y su uso en lugar de un disolvente orgánico volátil o un glicol, ofrece no sólo un mejor acondicionamiento del poliuretano para su despolimerización, sino también 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–. Por su parte, la superbase proporciona una actividad catalítica muy superior en medios de reacción no acuosos y/o con poco contenido en agua, y una mayor estabilidad en el tiempo

respecto a catalizadores básicos convencionales (p.ej. NaOH, KOH, carbenos, aminas), permitiendo una fácil recuperación para su reutilización. Y, por último, dado que el proceso se realiza a temperaturas inferiores a 100 °C, éste puede llevarse a cabo a presión atmosférica utilizando un agente nucleófilo con bajo punto de ebullición (p. ej. agua, 5 alcoholes como metanol o etanol, o aminas primarias como butilamina), lo que determina la ausencia de una etapa posterior de purificación de la masa de polioliol resultante de la despolimerización. Estas condiciones son claramente diferentes a lo que ocurre con los procesos convencionales por glicólisis, donde la baja eficiencia de los catalizadores determina que se utilicen altas temperaturas de reacción (130-280 °C). Ello obliga a utilizar 10 glicoles por tener puntos de ebullición próximos o superiores a 200 °C, para reducir los riesgos, pero hace necesario separar el exceso de glicol, para conseguir un polioliol que pueda ser reutilizado en la síntesis de nuevos poliuretanos. Además, el empleo en el método de la invención de un agente nucleófilo con bajo punto de ebullición en concentración igual o inferior al 15% p/p, permite su fácil eliminación total, ya que dicha 15 cantidad se consume prácticamente durante la reacción de despolimerización de la masa de poliuretano, eliminándose fácilmente su posible exceso final por evaporación, o por lavado con un disolvente molecular prático, preferentemente agua, lográndose la separación de la masa de polioliol del medio de reacción.

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

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 25 1:20 y 1:1 en la etapa a); más preferentemente, entre 1:15 y 1:3, y, aún más preferentemente, entre 1:10 y 1:5.

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. Más 30 preferentemente, a una temperatura comprendida entre 90-98°C y/o durante un periodo comprendido entre 3 y 7 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 35 el 50-85% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización. Más preferentemente, entre el 65-80% p/p.

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.

5

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.

10 En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo con un agente nucleófilo que comprende agua, un alcohol, una amina, 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 y bajo punto de ebullición.

15 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.

20 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, dialquilpirrolidonio, y/o tetraalquilfosfonio; y/o
- un anión seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, acetato,

25 trifluoroacetato, formiato, y/o carbonato.

Más 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, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio,

30

35

acetato de 1-butil-3-metil-imidazolio, bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de N-etilpiridinio, cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio, cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio, cloruro de 1-etil-1-metil-piperidinio, o cualquier combinación posible de los mismos.

En otra realización preferente de la invención, la etapa a) se lleva a cabo con una superbase que comprende al menos una amidina bicíclica, un derivado de una amidina bicíclica, una guanidina, un derivado de una guanidina, 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), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), tetrametilguanidina (TMG), 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:

- 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) y/o b). Preferentemente, dicha etapa adicional comprende al menos una de las siguientes subetapas:

5

- Tomar muestras homogéneas del medio de reacción (p. ej. 0.2 mL) durante el desarrollo de la etapa a) a distintos intervalos de tiempo y suspenderlas en un volumen 10 veces superior de disolvente polar aprótico capaz de solubilizar el poliol polimérico (p.ej. acetona, dimetil sulfóxido (DMSO), o tetrahidrofurano), resultando una disolución libre de sólidos en suspensión cuando la etapa a) está totalmente finalizada;

10

- Realizar un análisis por reflectancia total atenuada combinada con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR) de la primera fracción seca, con el fin de observar la ausencia de la banda característica del enlace uretano (1700 cm^{-1} - 1740 cm^{-1}); y/o

15

- Determinación del índice de hidroxilo (mg KOH/g de muestra) mediante titración de la primera fracción seca, con anhídrido ftálico/piridina según la norma ASTM D-4274-16 (2016), con el fin de cuantificar la presencia de grupos hidroxilo en la fracción sólida recuperada. Como los polioles contienen múltiples grupos hidroxilo, cuanto mayor sea dicho índice mayor será la cantidad de polioles presentes en dicha fracción, demostrando la correcta despolimerización de la masa de poliuretano según el método de la invención.

25

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra cinco mezclas de reacción de despolimerización según realizaciones preferidas de la invención, conteniendo diferentes líquidos iónicos al 65% p/p, espuma de poliuretano molida al 20% p/p, 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) al 10% p/p, y agua 5% p/p, al inicio (Fig.1A), y tras 4 horas de incubación con agitación magnética a 95°C (Fig.1B).

30

La Figura 2 muestra la evolución temporal de la despolimerización de una barra de poliuretano en contacto con un medio de reacción de despolimerización que contiene un

35

65 % p/p de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio ([Bmim][Cl]), un 20 % p/p de DBU y un 15 % p/p de agua, durante 2 min a 95 °C.

La Figura 3 muestra el resultado de la separación por centrifugación de las fracciones
5 obtenidas tras la despolimerización de una masa de espuma de poliuretano según una realización preferida de la invención: 95 °C durante 4 horas en un medio de reacción que comprende [Bmim][Cl], DBU y agua (izqda.); y 95 °C durante 4 horas en un medio de reacción que comprende bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio ([Bmim][Br]), DBU y agua (dcha.).

10 La Figura 4 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-
15 3-metil-imidazolio ([Bmim][Ac]), un 20% p/p de DBU, y un 15% p/p de agua; (4) 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 [Bmim][Cl], un 20% p/p de DBU, y un 15% p/p de agua; y (5) una masa de polirol recuperada mediante el procedimiento de la invención utilizando un medio de reacción de despolimerización que
20 comprende un 65% p/p cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim][Cl]), 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 discontinua.

La Figura 5 muestra los espectros de ATR-FTIR de: (1) residuos de espuma de poliuretano
25 triturada; (2) espuma de poliuretano sintetizada a partir de una masa de polirol comercial de uso industrial; y (3) espuma de poliuretano sintetizada a partir de una masa de polirol 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.

30 La Figura 6 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas resultantes tras aplicar a dicha espuma el proceso de despolimerización de la invención utilizando medios de reacción sin líquido iónico, o sin superbase, y con agua como agente nucleófilo: 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno (DBN) al 15% p/p en agua (2); tetrametilguanidina (TMG) al 15% p/p en agua (3); [Bmim][Cl] al
35 66 % p/p en agua (4); y [Bmim][Br] al 66 % p/p en agua (5). La banda característica del

enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 7 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2-4) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio ([BmPyr][Cl]), DBU y agua (2); yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio ([BmPip][I]), DBU y agua (3); o bromuro de tetrabutilfosfonio ([TBP][Br]), DBU y agua (4), durante 6h a 95°C . La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 8 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2-5) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: [Bmim][Ac], TMG y agua (2); [Bmim][Cl], TMG y agua (3); cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio ([Amim][Cl]), TMG y agua (4); o [TBP][Br], TMG y agua (5), durante 6h a 95°C . La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 9 muestra los espectros de ATR-FTIR realizados a una masa de espuma de poliuretano (1) y al polirol sólido recuperado tras la despolimerización de dicha espuma a 95°C durante 6 h en un medio de reacción que contiene [Bmim][Cl], DBN y agua (2). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 10 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2, 3) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio ([BmPyr][Cl]), DBU y agua (2); o bromuro de N-etilpiridinio ([EPyr][Br]), DBU y agua (3), durante 6h a 95°C . La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

35

La Figura 11 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2-4) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: [Bmim][Ac],
5 DBU y metanol (2); [Bmim][Cl], TMG y etanol (3); o [BmPip][I], TMG y etanol (4), durante 6h a 95°C. La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 12 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2, 3) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: [Bmim][Cl], DBU y 1-butilamina (2); o [TBP][Br], DBN y 1-butilamina (3). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 13 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2-7) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: [Bmim][Cl],
15 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) y agua (2); [BmPyr][Cl], TBD y agua (3); [BmPip][I], TBD y agua (4); [BmPyr][Cl], TBD y agua (5); [TBP][Br], TBD y agua (6); o bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio ([EmPyr][Br]), TBD y agua (7). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 14 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2, 3) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización según una realización preferida de la presente invención. En concreto, en un medio de reacción de despolimerización que contiene: [Bmim][Cl], TBD y solketal (2); o [BmPyr][Cl], TBD y solketal (3). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 15a muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de oxibis(etano-2,1-diy) bis(fenilcarbamato) así como los productos aislados tras la ruptura del enlace uretano al someter a dicha masa a 95 °C durante 4 h en un medio de reacción que contiene:
35 [Bmim][Cl], DBU y agua (2); [Bmim][Cl], TBD y agua (3); [Bmim][Cl], pirrolidina y agua (4);

[Bmim][Cl], tert-butilamina y agua (5); o [Bmim][Cl], trietilamina y agua (6). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas. La Figura 15b muestra los cromatogramas HPLC tanto de dicha masa de uretano (1) como de los productos aislados tras la ruptura del enlace uretano bajo las condiciones experimentales anteriormente indicadas (2-6).

La Figura 16 muestra los espectros de: (A) ^1H -RMN, (B) ^{13}C -RMN, y (C) ATR-FTIR del producto aislado tras la ruptura del enlace uretano de una masa de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) al someter a la misma a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h en un medio de reacción que contiene [Bmim][Cl] como líquido iónico, DBU como superbases, y agua como agente nucleófilo.

La Figura 17a muestra los espectros de ^1H -RMN de: (A) oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato); (B) producto aislado tras la ruptura del enlace uretano de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato)); (C) producto de reacción obtenido empleando como medio de reacción [Bmim][Cl], agua y 12.3 equivalentes de DBU; (D) producto de reacción obtenido empleando como medio de reacción [Bmim][Cl], agua y 5 equivalentes de DBU; (E) producto de la reacción obtenido empleando como medio de reacción [Bmim][Cl] y agua (en ausencia de DBU). La Figura 17b muestra los cromatogramas HPLC correspondientes a los mismos compuestos.

La Figura 18 muestra el espectro de ATR-FTIR de una masa de espuma de poliuretano (1) así como los de las fracciones sólidas recuperadas (2-6) tras aplicar a dicha espuma un proceso de despolimerización en un medio de reacción que contiene: [Bmim][Cl], DBU y agua (2); [Bmim][Cl], TBD y agua (3); [Bmim][Cl], pirrolidina y agua (4); [Bmim][Cl], tert-butilamina y agua (5); o [Bmim][Cl], trietilamina y agua (6). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) se representa delimitada con dos líneas verticales discontinuas.

La Figura 19 muestra los cromatogramas HPLC tanto de la masa de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) (1) como de los productos aislados tras la ruptura del enlace uretano al someter a dicha masa a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h en un medio de reacción que contiene: [Bmim][Cl], DBU y agua (2); [Bmim][Ac], DBU y agua (3); [TBP][Br], DBU y agua (4); o [BmPyr][Cl], DBU y agua (5).

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
5 reacción de hidrólisis, alcoholólisis, aminólisis, o combinaciones de éstas, a temperaturas inferiores a 100 °C y 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 procedente de productos retirados postconsumo y residuos de
10 postproducción.

El líquido iónico utilizado comprende un catión con gran deslocalización de carga, preferentemente, dialquilimidazolio, tetraalquilamonio, dialquilpiperidinio, alquilpiridinio, dialquilpirrolidonio, y/o tetraalquilfosfonio, y/o un anión de naturaleza hidrofílica y sin
15 deslocalización de carga, entre los que se incluyen, preferentemente, fluoruro, cloruro, bromuro, ioduro, acetato, 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-
20 metilpiperidinio, bromuro de 1-butil-1-metilpiperidinio, ioduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, cloruro de 1-butil-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,
25 ioduro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio, ioduro de 1-octil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de N-etilpiridinio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, bromuro de
30 tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio, cloruro de 1-etil-1-metilpiperidinio, 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
35 65-80% p/p.

El catalizador básico comprende una superbases que contiene, preferentemente, al menos una amidina bicíclica, un derivado de una amidina bicíclica, una guanidina, un derivado de guanidina, 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 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), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), tetrametilguanidina (TMG), o cualquier combinación posible de los mismos.

El agente nucleófilo comprende, preferentemente, agua (reacción de despolimerización por hidrólisis), un alcohol (reacción de despolimerización por alcoholólisis), una amina (reacción de despolimerización por aminólisis), 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 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.

La mezcla de la masa de poliuretano y el medio de reacción se incuba a una temperatura controlada comprendida entre 50 y 100°C, preferentemente entre 80-100°C, más preferentemente entre 90 y 98°C y, aún 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, y, aún más preferentemente, entre 3 y 7 horas.

A continuación, se procede al lavado de dicha mezcla mediante a la adición de una masa de disolvente molecular prático 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 prático 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 dos fracciones: una primera fracción o fracción semisólida, y una segunda fracción o fracción líquida monofásica.

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 polioli. 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 tres pruebas analíticas diferentes para verificar la completa despolimerización de la masa de poliuretano; a saber, solubilidad frente a disolventes orgánicos, reflectancia total atenuada combinada con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR), y determinación del índice de hidroxilo.

El poliuretano es insoluble en todos los disolventes orgánicos polares convencionales, tales como la acetona o el dimetil sulfóxido (DMSO), 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. Preferiblemente, se toman 20 mg de la fracción semisólida resultante, filtrada y secada, y se re-suspenden en 2 mL de DMSO. Si la despolimerización ha sido total, la fracción semisólida se disolverá por completo en el disolvente orgánico, demostrando la pérdida de la integridad polimérica.

35

La confirmación molecular del éxito de la reacción de despolimerización puede realizarse mediante un análisis por ATR-FTIR de la primera fracción seca. La ausencia de la banda característica del grupo carbonilo (CO) que conforma el enlace uretano (-NH-CO-O-) entre 1700 y 1740 cm^{-1} demostraría la correcta despolimerización de la masa de poliuretano.

5

Asimismo, la determinación del índice de hidroxilo (mg KOH/g de muestra) mediante titración de la primera fracción seca, con anhídrido ftálico/piridina según la norma ASTM D-4274-16 (2016), permite cuantificar la presencia de grupos hidroxilo en dicha fracción. Como los polioles contienen múltiples grupos hidroxilo, cuanto mayor sea dicho índice mayor será la cantidad de polioles presentes en la fracción, demostrando la correcta despolimerización de la masa de poliuretano según el método de la invención.

10

Ejemplos de realización

15 A continuación, se detallan diversos ejemplos de realización de la invención donde se demuestra que, para poder llevar a cabo la despolimerización de una masa de poliuretano a temperaturas entre 50-100°C y tiempos inferiores a 10 h, donde el polirol recuperado no requiera de una etapa posterior de purificación, es estrictamente necesario que:

20

- el medio de reacción de polimerización comprenda un líquido iónico, una superbase y un agente nucleófilo;
- el líquido iónico sea el componente mayoritario de dicho medio de reacción;
- el catalizador básico sea una superbase;
- la concentración de agente nucleófilo sea igual o inferior al 15% p/p respecto al peso total del medio de reacción de despolimerización;

25

- se utilice un disolvente molecular prótico en una cantidad entre 4 y 40 veces superior al peso del medio de reacción de despolimerización para parar la reacción.

30

Para ello, además de ejemplos visuales (véanse ejemplos 1-3), se mostrarán los resultados de las pruebas analíticas anteriormente descritas para verificar la completa despolimerización de una masa de poliuretano (esto es, test de solubilidad, análisis por espectroscopía ATR-FTIR, y determinación de índice de hidroxilo) cuando se emplean medios de reacción de despolimerización:

35

- con misma superbase y agente nucleófilo, pero distinto líquido iónico (véanse ejemplos 4, 7 y 10);

- con mismo líquido iónico y agente nucleófilo, pero distinta superbases (véanse ejemplos 4, 8, 9, y 14);
- con mismo líquido iónico y superbases, pero distinto agente nucleófilo (véanse ejemplos 4, 8, 11, 12, 13, 14, y 15);
- 5 - incompletos, bien sin líquido iónico o bien sin superbases (véase ejemplo 6);
- con una base como catalizador en lugar de una superbases (véase ejemplo 20).

Asimismo, se demuestra que la fracción de polioliol recuperada mediante el procedimiento de la invención puede ser reutilizada como material de partida para la síntesis de un nuevo poliuretano mediante cualquier protocolo conocido en el estado de la técnica (véase ejemplo 5).

Por último, se evaluó también el efecto de los componentes del medio de reacción en un modelo sencillo de uretano: oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato), el cual se sintetizó y purificó según el procedimiento descrito en Motokucho, S. et al. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2017, 55 (12), p. 2004-2010. El empleo de este modelo en lugar de una espuma de poliuretano como material de partida permite monitorizar la evolución de la transformación de los grupos carbamatos mediante técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN), o cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), evidenciándose la ruptura de dichos enlaces claves para la despolimerización del poliuretano.

En las Tablas 1 y 2 se recogen las abreviaturas de los líquidos iónicos y superbases utilizados en los medios de reacción de despolimerización de los diferentes ejemplos de realización de la invención.

25

Tabla 1. Líquidos iónicos utilizados en los ejemplos de realización de la invención.

Abrev.	Nombre del compuesto
[Amim][Cl]	Cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio
[Bmim][Ac]	Acetato de 1-butil-3-metil-imidazolio
[Bmim][Br]	Bromuro de 1-butil-3-metil-imidazolio
[Bmim][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio
[BmPip][I]	Yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio
[BmPyr][Cl]	Cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio
[BmPyr][Cl]	Cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio
[Emim][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio

[EmPyr][Br]	Bromuro de 1-etil-2-metilpiridinio
[EPyr][Br]	Bromuro de N-etilpiridinio
[Omim][Cl]	Cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio
[TBP][Br]	Bromuro de tetrabutilfosfonio

Tabla 2. Superbases utilizadas en los ejemplos de realización de la invención.

Abrev.	Nombre del compuesto
DBN	1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno
DBU	1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
TMG	N,N,N',N'- tetrametilguanidina

Ejemplo 1: *Despolimerización de una masa de espuma de poliuretano (PU) sometida a 95°C durante 4 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Cl], [Bmim][Br] [Bmim][I] [Emim][Cl], o [Omim][Cl] como líquido iónico, DBU como superbase y agua como agente nucleófilo.*

A modo ilustrativo de la presente invención, la Figura 1 muestra la evolución de cinco medios de reacción diferentes durante el proceso de despolimerización de una espuma de poliuretano según realizaciones preferidas del método de la invención. En concreto, se han empleado medios de reacción de despolimerización basados en la combinación de [Bmim][Cl], [Bmim][Br] [Bmim][I] [Emim][Cl], o [Omim][Cl] (65 % p/p, líquido iónico) con DBU (20 % p/p, superbase) y agua (15 % p/p, agente nucleófilo), y en ellos se ha tratado una masa de espuma de poliuretano molida (25 % p/p, respecto a la masa total del medio de reacción de despolimerización). Las imágenes muestran el aspecto del sistema al inicio de la reacción (Fig. 1 A), y tras 4 horas de incubación con agitación magnética a 95°C (Fig. 1B).

Ejemplo 2: *Evolución temporal de la despolimerización de una masa de espuma de PU en un medio de reacción de despolimerización que contiene [Bmim][Cl] como líquido iónico, DBU como superbase y agua como agente nucleófilo.*

La Figura 2 muestra la evolución temporal de una masa de espuma de poliuretano (0.2 g) sumergida en 3 g de medio de reacción de despolimerización, basado en [Bmim][Cl] (65 % p/p), DBU (20 % p/p), y agua (15 % p/p), en agitación a 95 °C mediante imágenes captadas a lo largo de 2 min.

Ejemplo 3: Separación del polirol recuperado tras la despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 4 h en un medio de reacción de despolimerización que contiene [Bmim][Cl] o [Bmim][Br] como líquido iónico, DBU como superbases y agua como agente nucleófilo.

5

La Figura 3 muestra la separación del polirol recuperado por centrifugación tras la despolimerización de una masa de espuma de poliuretano molida (25 % p/p respecto a la masa total del sistema) sometida a 95°C durante 4 h en un medio de reacción de despolimerización que contiene [Bmim][Cl], o [Bmim][Br] (65 % p/p), DBU (20 % p/p) y agua (15 % p/p) bajo agitación constante. Transcurrido ese tiempo, se adicionaron 20 mL de agua.

10

Ejemplo 4: Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 4 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Ac], [Bmim][Cl] o [Emim][Cl] como líquido iónico, DBU como superbases y agua como agente nucleófilo.

15

En tres recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionó 1 g de [Bmim][Ac], [Bmim][Cl], o [Emim][Cl], respectivamente, y se mezcló con 0,3 g de DBU, 0,25 g de agua, y 0,4 g de espuma de poliuretano triturada en cada uno de ellos. Los tres recipientes se mantuvieron cerrados y en agitación mecánica durante 4 h a 95 °C. Transcurrido ese periodo, se adicionaron 20 mL de agua a cada uno de los recipientes, y se mantuvieron en agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Posteriormente, cada una de las suspensiones resultantes se centrifugó a 7000 rpm durante 20 min, y los precipitados resultantes se separaron mediante decantación y filtración a través de membranas de nylon (0.45 micras), y, finalmente, se secaron en estufa de vacío a 80 °C hasta peso constante. Los productos secos fueron analizados mediante los siguientes tests de control:

20

25

30

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de dimetil sulfóxido (DMSO) permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Dado que el poliuretano no es soluble en DMSO, y el polirol sí lo es, este resultado indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.

35

5 ▪ **Control de Nivel 2 – *Análisis por espectroscopía ATR-FTIR*** (ver Fig. 4). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (3-5) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1) y el de una masa de poliol comercial (2). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos (ver espectros 3, 4 y 5), obteniéndose una señal análoga a la del poliol comercial (espectro 2). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.

10 ▪ **Control de Nivel 3 – *Determinación del índice de hidroxilo***. La determinación del índice de hidroxilo mediante titración con anhídrido ftálico/piridina, basada en la norma ASTM D-4274-16 (2016), a los diferentes polioles secos, mostró los siguientes valores:

- 15 - Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g poliol
- Medio de reacción [Bmim][Ac] + DBU + agua: 57.41 mg KOH / g poliol
- Medio de reacción [Bmim][Cl] + DBU + agua: 52.52 mg KOH / g poliol
- Medio de reacción [Emim][Cl] + DBU + agua: 55.61 mg KOH / g poliol

20 Mayor índice de hidroxilo supone una mayor concentración de polioles en la muestra en cuestión, ya que dichos compuestos se caracterizan por poseer múltiples grupos hidroxilo. Por tanto, como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención.

25

Ejemplo 5: Reutilización de la fracción de poliol recuperada mediante el método de la invención en la síntesis de un nuevo poliuretano.

30 En la Figura 4 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, para dicha masa de poliol recuperada según una realización preferida del procedimiento de la invención se utilizó un medio de reacción de despolimerización que
35 comprendía un 65% p/p de [Bmim][Cl], 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 (1700-1740 cm^{-1}), lo cual demuestra que la primera fracción 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.

Ejemplo 6: Despolimerización de una masa de espuma de PU en medios de reacción de despolimerización incompletos.

10

En cuatro recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se prepararon cuatro medios de reacción de despolimerización incompletos, mediante la adición de 0,4 g de DBN, o 0,4 g de TMG, o 2,4 g de [Bmim][Cl], o 2.4 g de [Bmim][Br], respectivamente, y se mezclaron con 2,6 g, 2,6 g, 0,6 g, o 0,6 g de agua, respectivamente. Finalmente se adicionó 1 g de espuma de poliuretano triturada en cada uno de ellos. Los cuatro recipientes se mantuvieron cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

20

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los sólidos secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO resultó en un precipitado insoluble en todos los casos, lo que indica que no se ha podido realizar la despolimerización del poliuretano en estas condiciones.

25

- **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 6). Cada uno de los productos secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2-5) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano (1700-1740 cm^{-1}) fue detectada en todos los casos (espectros 2-5), lo que permite identificarlos como poliuretanos sin despolimerizar. Este experimento demuestra la ineficacia del proceso a temperaturas inferiores a 100 °C cuando, o bien el líquido iónico o bien la superbases, no están presentes simultáneamente en el medio de reacción de despolimerización.

35

- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy semejantes al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la ineficacia del proceso de despolimerización bajo estas condiciones:

- Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [Bmim][Cl] + agua: 9.52 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [Bmim][Br] + agua: 9.85 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción DBU + agua: 11.25 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción DBN + agua: 12.75 mg KOH / g polioliol

10

Ejemplo 7: Despolimerización de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [BmPyrr][Cl], [BmPip][I] o [TBP][Br] como líquido iónico, DBU como superbases y agua como agente nucleófilo.

15 En tres recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [BmPyrr][Cl], [BmPip][I] o [TBP][Br], respectivamente, y se mezclaron con 0,4 g de DBU, 0,6 g de agua, y 1 g de espuma de poliuretano triturada, en cada uno de ellos. Los tres recipientes se mantuvieron cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua para parar la reacción. Los productos

20 precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total,
- 25 resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.

- **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 7). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2-4) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [BmPyrr][Cl] + DBU + agua (espectro 2); medio de reacción [BmPip][I] + DBU + agua (espectro 3); medio de reacción [TBP][Br] + DBU + agua (espectro 4). Ello confirma la correcta

30

35 despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.

- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:
 - Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [BmPyr][Cl] + DBU + agua: 97.04 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [BmPip][I] + DBU + agua: 78.2 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [TBP][Br] + DBU + agua: 58.71 mg KOH / g polioliol

Ejemplo 8: Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Ac], [Bmim][Cl], [Amim][Cl], o [TBP][Br] como líquido iónico, TMG como superbases y agua como agente nucleófilo.

En cuatro recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Ac], [Bmim][Cl], [Amim][Cl], o [TBP][Br] respectivamente, y se mezclaron con 0,4 g de TMG, 0,6 g de agua, y 1 g de espuma de poliuretano triturada, en cada uno de ellos. Los cuatro recipientes se mantuvieron cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.
- **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 8). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2-5) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [Bmim][Ac] + TMG + agua (espectro 2); medio de reacción [Bmim][Cl] + TMG + agua (espectro 3); medio de reacción [Amim][Cl] + TMG + agua (espectro 4); medio de reacción [TBP][Br] +

TMG + agua (espectro 5). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.

- 5
- **Control de Nivel 3 – *Determinación del índice de hidroxilo***. Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:

- 10
- Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [Bmim][Ac] + TMG + agua: 66.83 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [Bmim][Cl] + TMG + agua: 57.75 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [Amim][Cl] + TMG + agua: 67.43 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [TBP][Br] + TMG + agua: 58.56 mg KOH / g polioliol

15 **Ejemplo 9: Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en un medio de reacción de despolimerización que contiene [Bmim][Cl] como líquido iónico, DBN como superbases y agua como agente nucleófilo.**

20 En un recipiente de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Cl] y se mezclaron con 0.4 g de DBN, 0.6 g de agua, y 1 g de espuma de poliuretano triturada. El recipiente se mantuvo cerrado y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua para parar la reacción. El producto precipitado fue sometido al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

25

- **Control de Nivel 1 – *Test de solubilidad***. La adición de 20 mg del polioliol seco obtenido sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en una disolución translúcida. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.

30

- **Control de Nivel 2 – *Análisis por espectroscopía ATR-FTIR*** (ver Fig. 9). El polioliol seco obtenido fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando su espectro (2) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada, confirmando la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.
- 35

- **Control de Nivel 3 – *Determinación del índice de hidroxilo***. Como el índice de hidroxilo obtenido para la fracción sólida es muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según esta realización preferida del método de la invención:
 - Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [Bmim][Cl] + DBN + agua: 81.51 mg KOH / g polioliol

Ejemplo 10: *Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en un medio de reacción de despolimerización que contiene [BmPyr][Cl] o [EPyr][Br] como líquido iónico, DBU como superbases y agua como agente nucleófilo.*

En dos recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [BmPyr][Cl], o [EPyr][Br], respectivamente, y se mezclaron con 0,4 g de DBU, 0,6 g de agua, y 1 g de espuma de poliuretano triturada, en cada uno de ellos. Los dos recipientes se mantuvieron cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- **Control de Nivel 1 – *Test de solubilidad***. La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.
- **Control de Nivel 2 – *Análisis por espectroscopía ATR-FTIR*** (ver Fig. 10). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2, 3) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [BmPyr][Cl] + DBU + agua (espectro 2); medio de reacción [EPyr][Br] + DBU + agua (espectro 3). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.

- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:
 - Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [BmPyr][Cl] + DBU + agua: 66.28 mg KOH / g polioliol
 - Medio de reacción [Epyr][Br] + DBU + agua: 67.36 mg KOH / g polioliol

10 **Ejemplo 11: Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en un medio de reacción de despolimerización que contiene [Bmim][Ac] como líquido iónico, DBU como superbases y metanol como agente nucleófilo.**

En un recipiente de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Ac], y se mezclaron con 0,4 g de DBU, 0,6 g de metanol, y 1 g de espuma de poliuretano triturada. El recipiente se mantuvo cerrado y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua para parar la reacción. El producto precipitado fue sometido al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg del polioliol seco obtenido sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en una disolución translúcida. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.
- **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 11). El polioliol seco obtenido fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando su espectro (2) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada, confirmando la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.
- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como el índice de hidroxilo obtenido para la fracción sólida es muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según esta realización preferida del método de la invención:

- Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [Bmim][Ac] + DBU + metanol: 62.06 mg KOH / g polioliol

Ejemplo 12: *Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Cl] o [BmPip][I] como líquido iónico, TMG como superbases y etanol como agente nucleófilo.*

En dos recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Cl], o [BmPip][I] respectivamente, y se mezclaron con 0,4 g de TMG, 0,6 g de etanol, y 1 g de espuma de poliuretano triturada. Los dos recipientes se mantuvieron cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C, y, posteriormente, se adicionaron 20 mL agua a cada uno de ellos para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.
- **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 11). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (3, 4) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [Bmim][Cl] + TMG + etanol (espectro 3); medio de reacción [BmPip][I] + TMG + etanol (espectro 4). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.
- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:
 - Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol

- Medio de reacción [Bmim][Cl] + TMG + etanol: 61.23 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [BmPip][I] + TMG + etanol: 54.92 mg KOH / g polioliol

Ejemplo 13: Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen 1-butilamina como agente nucleófilo, [Bmim][Cl] o [TBP][Br] como líquido iónico, y DBU o DBN como superbase.

En un recipiente de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Cl] y se mezclaron con 0,4 g de DBU. En otro recipiente similar, se adicionaron 2 g de [TBP][Br] y 0,4 g de DBN. Finalmente, a cada uno de los recipientes se le agregaron 0,6 g de 1-butilamina y 1 g de espuma de poliuretano triturada, manteniéndose cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C. Posteriormente, se adicionaron 20 mL agua a cada recipiente para parar las reacciones de despolimerización. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.
- **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 12). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2, 3) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [Bmim][Cl] + DBU + 1-butilamina (espectro 2); medio de reacción [TBP][Br] + DBN + 1-butilamina (espectro 3). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.
- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:

- Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
- Medio [Bmim][Cl] + DBU + 1-butilamina: 90.04 mg KOH / g polioliol
- Medio [TBP][Br] + DBN + 1-butilamina: 85.56 mg KOH / g polioliol

5 **Ejemplo 14:** *Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Cl], [BmPyrr][Cl], [BmPip][I], [BmPyr][Cl], [TBP][Br], o [EmPyr][Br] como líquido iónico, TBD como superbases, y agua como agente nucleófilo.*

10 En seis recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Cl], [BmPyrr][Cl], [BmPip][I], [BmPyr][Cl], [TBP][Br], o [EmPyr][Br], respectivamente. A continuación, se agregaron en cada uno de ellos 0,4 g de TBD, 0,6 g de agua, y 1 g de espuma de poliuretano triturada, manteniéndose cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C. Posteriormente, se adicionaron 20 mL agua a cada
15 recipiente para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

- 20 ▪ **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos.
- 25 ▪ **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 13). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2-7) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [Bmim][Cl] + TBD + agua (espectro 2); medio de reacción [BmPyrr][Cl] + TBD + agua (espectro 3); medio de reacción [BmPip][I] + TBD + agua (espectro 4); medio de reacción [BmPyr][Cl] +
30 TBD + agua (espectro 5); medio de reacción [TBP][Br] + TBD + agua (espectro 6); medio de reacción [EmPyr][Br] + TBD + agua (espectro 7). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.
- 35 ▪ **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la

correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:

- Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [Bmim][Cl] + TBD + agua: 96.61 mg KOH / g polioliol
- 5 - Medio de reacción [BmPyrr][Cl] + TBD + agua: 79.66 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [BmPip][I] + TBD + agua: 111.46 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [BmPyr][Cl] + TBD + agua: 66.51 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [TBP][Br] + TBD + agua: 89.46 mg KOH / g polioliol
- Medio de reacción [EmPyr][Br] + TBD + agua: 67.23 mg KOH / g polioliol

10

Ejemplo 15: *Despolimerización de una masa de espuma de PU sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Cl] o [BmPyrr][Cl] como líquido iónico, TBD como superbases, y 1,2-isopropylidenedeglycerol (solketal) como agente nucleófilo.*

15

En dos recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 2 g de [Bmim][Cl] o [BmPyrr][Cl]. A cada uno de ellos, se le agregaron a continuación 0,4 g de TMG, 0,6 g de solketal, y 1 g de espuma de poliuretano triturada, manteniéndose cerrados y en agitación mecánica durante 6 h a 95 °C. Posteriormente, se adicionaron 20 mL agua a cada recipiente para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 4, mostrando los siguientes resultados:

20

▪ **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de cada uno de los polioles secos obtenidos sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas en todos los casos. Ello indica que se ha realizado una despolimerización del poliuretano.

25

▪ **Control de Nivel 2 – Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 14). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2, 3) con el de la masa de espuma de poliuretano original (1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en ninguno de los casos: medio de reacción [Bmim][Cl] + TBD + solketal (espectro 2); medio de reacción [BmPyrr][Cl] + TBD + solketal (espectro 3). Ello confirma la correcta despolimerización del poliuretano según el procedimiento de la invención.

30

35

- **Control de Nivel 3 – Determinación del índice de hidroxilo.** Como los índices de hidroxilo obtenidos para las diferentes fracciones sólidas son muy superiores al de la masa de espuma de poliuretano de partida, se confirma nuevamente la correcta despolimerización de la misma según estas realizaciones preferidas del método de la invención:
 - Estándar de PU: 9.45 mg KOH / g polioli
 - Medio de reacción [Bmim][Cl] + TBD + solketal: 117,19 mg KOH / g polioli
 - Medio de reacción [BmPyr][Cl] + TBD + solketal: 65,71 mg KOH / g polioli

10 **Ejemplo 16: Ruptura del enlace uretano de una masa de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) en medios de reacción que contienen [Bmim][Cl] como líquido iónico, DBU, TBD, pirrolidina, tert-butilamina o trietilamina como catalizador básico, y agua como agente nucleófilo.**

15 En cinco recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 1,334 g de [Bmim][Cl]. A continuación, se agregó, a cada uno de ellos, la correspondiente superbases: 0,267 g DBU ($pK_a= 13.5$); 0,249 g de TBD ($pK_a= 15.2$); 0,148 g pirrolidina ($pK_a= 11.3$); 0,189 g tert-butilamina ($pK_a= 10.7$); o 0,251 g trietilamina ($pK_a= 10.8$). Y, por último, 0,4 g de agua y 0,05 g oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato), manteniéndose dichos recipientes cerrados y en agitación mecánica durante 4 h a 95 °C. Transcurrido ese periodo, se adicionaron 10 mL de cloroformo y 10 mL de agua a la mezcla de reacción. Se separaron las fases y la fase orgánica se lavó con agua (2 x 10 mL). Finalmente, se recogió la fase orgánica, se secó con $MgSO_4$ anhidro y se evaporó el disolvente en el rotavapor. Los productos obtenidos se analizaron por ATR-FTIR (Figura 15a) y HPLC (Figura 15b).

25

Como se puede observar en los espectros 2 y 3 de la Figura 15a, en las reacciones realizadas en presencia de líquido iónico, superbases y agente nucleófilo se produce la desaparición total del carbonilo correspondiente al enlace uretano, confirmado por la ausencia de banda a $1700-1740\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, esta banda sí que está presente cuando el líquido iónico y el agente nucleófilo se combinan con bases con un pK_a inferior a 12 (ver espectros 4, 5 y 6 de la Figura 15a). Estos resultados se confirmaron también en los cromatogramas de HPLC (Figura 15b), donde el pico correspondiente al enlace uretano desaparece en favor del asociado a la ruptura del carbamato y aparecen otros nuevos asociados a la especie iónica que se forma entre la superbases (sea DBU o TBD) y el producto de la hidrólisis (ver cromatogramas 2 y 3 vs. cromatogramas 4-6 en Fig. 15b)

35

Ejemplo 17: Aislamiento y caracterización del producto aislado tras la ruptura del enlace uretano de una masa de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) en un medio de reacción que contiene [Bmim][Cl] como líquido iónico, DBU como superbases, y agua como agente nucleófilo.

5

Tras finalizar la reacción de despolimerización descrita en el Ejemplo 16 en la que se utiliza un medio de reacción compuesto por [Bmim][Cl], DBU y agua, el producto mayoritario obtenido se aísla mediante columna cromatográfica empleando gel de sílice como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano/metanol como fase móvil (variando la proporción de 100/0 a 95/15 v/v). El producto puro se analizó por:

10

- ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 7,88 (s, 2H) | 7,34 (dt, *J* = 8,8, 1,7 Hz, 4H) | 7,25 – 7,15 (m, 4H) | 7,00 – 6,83 (m, 2H) | 6,16 (t, *J* = 5,9 Hz, 2H) | 3,37 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H) | 3,24 (dd, *J* = 10,3, 6,0 Hz, 4H) | 3,21 – 3,08 (m, 5H) | 2,56 – 2,37 (m, 4H) | 1,77 – 1,47 (m, 16H) (véase Fig. 16A);

15

- ¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃): δ 176,64 | 156,28 | 139,74 | 128,86 | 122,26 | 119,26 | 49,67 | 45,65 | 37,18 | 36,88 | 29,83 | 28,38 | 28,21 | 23,32 (véase Fig. 16B);

20

- ATR-FTIR: ν (cm⁻¹) = 3337 | 3336 | 3331 | 2930 | 1690 | 1613 | 1597 | 1548 | 1497 | 1440 | 1368 | 1353 | 1310 | 1227 | 1199 | 1176 | 1153 | 1112 | 1081 | 1031 | 978 | 909 | 853 | 753 | 726 | 693 | 644 (véase Fig. 16C), y

25

- Espectroscopía de masas: *m/z*: [M+Na]⁺ calculado para [C₁₆H₂₃N₃O₂Na]⁺ = 312,1689; encontrado: 312,1686.

30

Ejemplo 18: Método HPLC para la monitorización de la evolución de la transformación de los grupos carbamatos durante la ruptura del enlace uretano de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato).

Las condiciones del método HPLC-DAD empleado fueron: columna C-18 de longitud 100 mm, flujo de 0.5 mL/min, presión inicial 43-44 bares, temperatura columna 30°C, temperatura detector 50°C, volumen muestra 10 µL, longitud de onda 220 nm, tiempo 30 min, gradiente acetonitrilo (ACN)-agua (5% ACN de 0 a 5 min, de 5 a 20% ACN de 5 a 8 min, de 20 a 60% ACN de 8 a 13 min, de 60 a 95% ACN de 13 a 18 min, se mantiene a

35

95% ACN de 18 a 23 min, luego disminuye de 95 a 5% ACN de 23 a 25 min y se mantiene a 5% ACN de 25 a 30 min). En estas condiciones, se identificó la presencia del uretano modelo oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato)) con la aparición de una señal a un tiempo de retención de 18.12 min (ver cromatograma A en la Fig. 17b).

5

La toma de muestra de los productos analizados en las diferentes reacciones con el uretano modelo oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) consistió en disolver todo el producto obtenido (según el procedimiento descrito en el Ejemplo 16) en 3 mL de MeOH, y después, se tomó una alícuota de 50 μ L de dicha solución y se diluyó en 1 mL de MeOH.

10

Ejemplo 19: Ruptura del enlace uretano de una masa de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Cl] como líquido iónico, diferentes cantidades de DBU como superbases, y agua como agente nucleófilo.

15

Se adicionaron 1.334 g de [Bmim][Cl] a tres recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca. A continuación, se agrega a cada uno de ellos la cantidad correspondiente de DBU (0.267 g para el estudio a 12.3 equivalentes, 0.108 g para el estudio de 5 equivalentes, 0 g para el estudio de ausencia de DBU), 0.4 g de agua y 0.05 g de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato), manteniéndose dichos recipientes cerrados y en agitación mecánica durante 4 h a 95 °C. Transcurrido ese periodo, se someten al mismo procedimiento de separación y secado descrito en el Ejemplo 16.

20

Los productos aislados tras la ruptura del enlace uretano de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) en cada caso se analizaron por 1 H-RMN (Fig. 17a) y HPLC (Figura 17b). Los resultados obtenidos demuestran nuevamente que, en ausencia de uno de los elementos de la mezcla de reacción, es este caso la superbase, no se produce la escisión del enlace uretano (compárese espectro E con C y D en Figs. 17a y 17b), recuperándose por tanto de manera intacta el uretano de partida.

30

Ejemplo 20: Despolimerización de una masa de espuma de poliuretano sometida a 95°C durante 6 h en medios de reacción de despolimerización que contienen [Bmim][Cl] como líquido iónico, DBU, TBD, pirrolidina, tert-butilamina o trietilamina como catalizador básico, y agua como agente nucleófilo.

35

Se adicionaron 2 g de [Bmim][Cl] a cinco recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca. A continuación, se agregó, a cada uno de ellos, 0.4 g del correspondiente catalizador básico (DBU, TBD, pirrolidina, tert-butilamina o trietilamina), 0.6 g de agua y 1 g de espuma de poliuretano triturada, manteniéndose dichos recipientes cerrados y en 5 agitación mecánica durante 6 h a 95 °C. Posteriormente, se adicionaron 20 mL agua a cada recipiente para parar la reacción. Los productos precipitados fueron sometidos al mismo procedimiento de separación, secado y análisis de muestras descrito en el Ejemplo 3, mostrando los siguientes resultados:

- 10 ▪ **Control de Nivel 1 – Test de solubilidad.** La adición de 20 mg de los polioles secos obtenidos utilizando como catalizador básico la superbases DBU o la superbases TBD sobre 2 mL de DMSO permitió su solubilización total, resultando en disoluciones translúcidas. En cambio, para los productos obtenidos utilizando como catalizador básico una base; esto es, pirrolidina, tert-butilamina o trietilamina, 15 adición de 20 mg de dichos productos sobre 2 mL de DMSO resultó en un precipitado insoluble.
- 20 ▪ **Control de Nivel 2 - Análisis por espectroscopía ATR-FTIR** (ver Fig. 18). Cada uno de los polioles secos obtenidos fue analizado mediante ATR-FTIR, comparando sus espectros (2-6) con el de la masa de espuma de poliuretano original (espectro 1). La banda característica del enlace uretano ($1700-1740\text{ cm}^{-1}$) no fue detectada en los casos donde se usó como superbases DBU (espectro 2) o TBD (espectro 3), pero sí se observó cuando se empleó pirrolidina (espectro 4), tert-butilamina (espectro 5), o trietilamina (espectro 6).

25

Estos resultados confirman el mismo comportamiento observado en el Ejemplo 16. Sólo la utilización de un medio de reacción consistente en la combinación de un líquido iónico, una superbases y un agente nucleófilo conduce a la ruptura del enlace uretano y, por tanto, a la despolimerización de una masa de poliuretano a temperaturas inferiores a 100 °C.

30

Ejemplo 21: Ruptura del enlace uretano de una masa de oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato) en medios de reacción que contienen [Bmim][Cl], [Bmim][AcO], [TBP][Br] o [BmPyr][Cl] como líquido iónico, DBU como superbases y agua como agente nucleófilo.

35

En cuatro recipientes de 50 mL de capacidad con tapón de rosca, se adicionaron 1,334 g de [Bmim][Cl], 1,666 g [Bmim][AcO], 2,5917 g [TBP][Br] o 1,4183 g [BmPyr][Cl], respectivamente. A cada uno de ellos, se le agregaron a continuación 0,267 g de DBU, 0,4 g de agua, y 0,05 g del uretano modelo oxibis(etano-2,1-diyl) bis(fenilcarbamato),
5 manteniéndose cerrados y en agitación mecánica durante 4 h a 95 °C. Transcurrido ese periodo, se sometieron al mismo procedimiento de separación y secado descrito en el Ejemplo 16. Los productos obtenidos se analizaron por HPLC (véase Fig. 19).

Esta realización ejemplifica nuevamente la necesidad de que el medio de reacción esté
10 compuesto por un líquido iónico, una superbases y un agente nucleófilo para lograr la escisión del enlace uretano. Independientemente del tipo de líquido iónico empleado, la eficiencia de dicha escisión queda evidenciada por la desaparición total del pico asociado al enlace uretano.

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,
- 10 b) obtener dos fracciones inmiscibles de la mezcla obtenida en la etapa a):
- 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 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.
- 10 6. 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 1:10 y 1:5.
- 15 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 comprendido entre 2 y 8 horas.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 90-98°C y/o durante un periodo comprendido entre 3 y 7 horas.
- 25 9. 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 de reacción de despolimerización.
- 30 10. 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.
- 35 11. 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 reacción de despolimerización.
12. 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.

13. 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.
- 5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) se lleva a cabo con un agente nucleófilo que comprende agua, un alcohol, una amina, o cualquier combinación posible de los mismos.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el agente nucleófilo comprende al menos un 80% de agua.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde 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.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el disolvente molecular prótico comprende al menos un 80% de agua.
18. 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, dialquilpirrolidinio, y/o tetraalquilfosfonio, y/o
 - un anión seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, acetato, trifluoroacetato, formiato, y/o carbonato.
- 25 19. 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, 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, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de
- 30
- 35

1-etil-2-metilpiridinio, bromuro de N-etilpiridinio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, yoduro de 1-butil-1-metilpiperidinio, bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, cloruro de 1-butil-2-metilpiridinio, cloruro de 1-etil-1-metil-piperidinio, o cualquier combinación posible de los mismos.

5

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la superbase comprende al menos , una amidina bicíclica, un derivado de una amidina bicíclica, una guanidina, un derivado de una guanidina, o cualquier combinación posible de las mismos.

10

21. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la superbase comprende 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno (DBN), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), tetrametilguanidina (TMG), o cualquier combinación posible de los mismos.

15

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

- 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.

20

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende 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.

25

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

30

25. Procedimiento según las reivindicaciones 22-24, que comprende previamente una etapa de tratamiento de la segunda fracción con un adsorbente hidrofóbico.

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

35

27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subetapa iii) comprende un proceso de centrifugación, decantación, filtración, filtración por vacío, adsorción con resina, o cualquier combinación posible de los mismos.
- 5 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional de verificación del avance y finalización de la etapa a) y/o b).

DIBUJOS

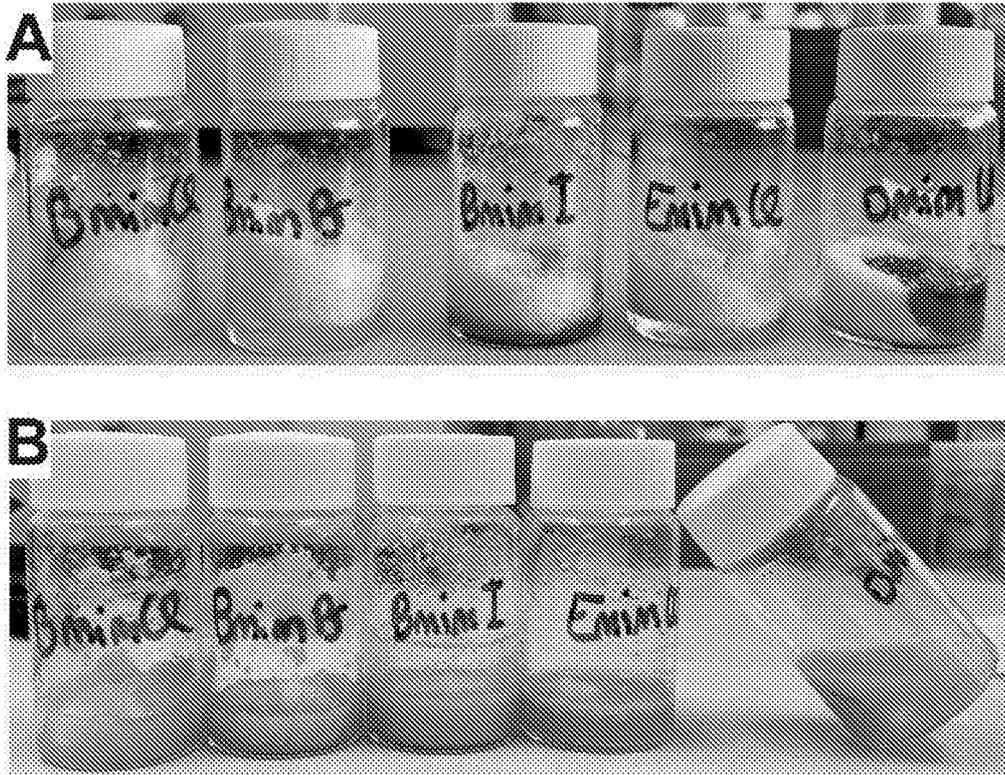


FIG. 1

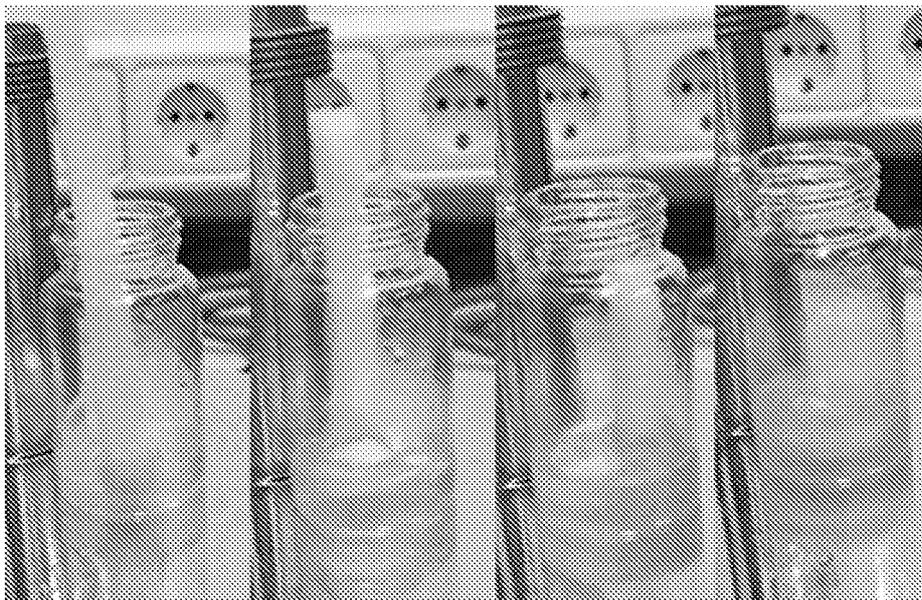


FIG. 2

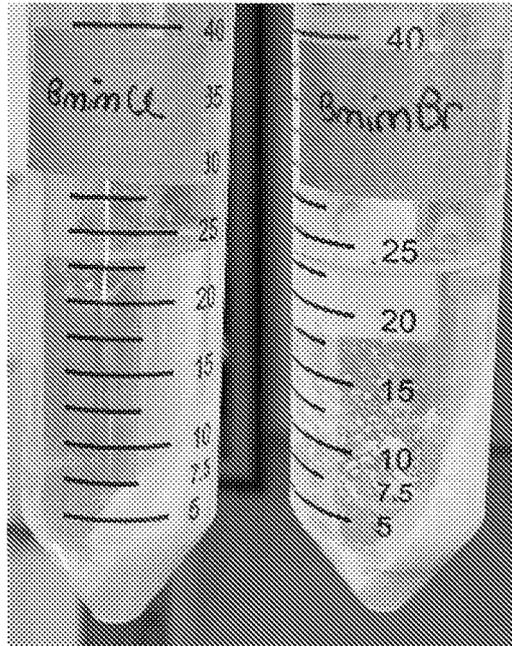


FIG. 3

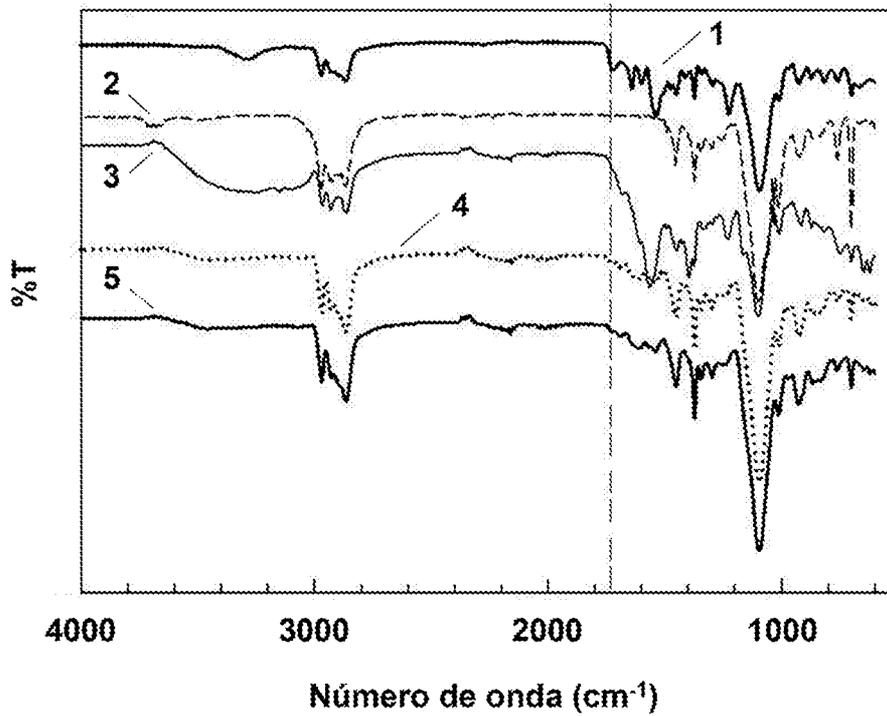


FIG. 4

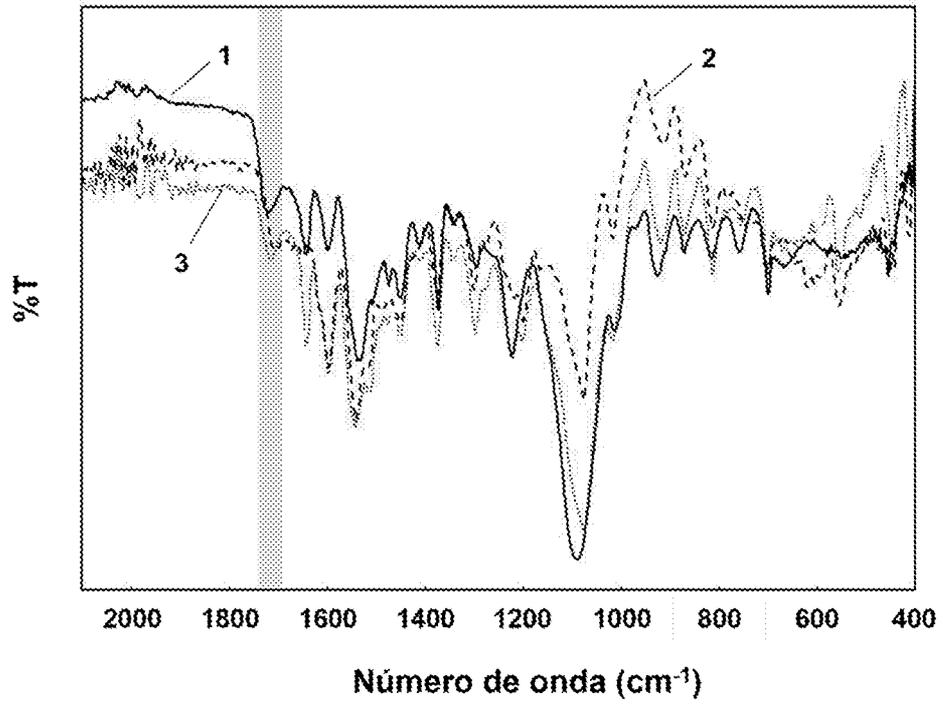


FIG. 5

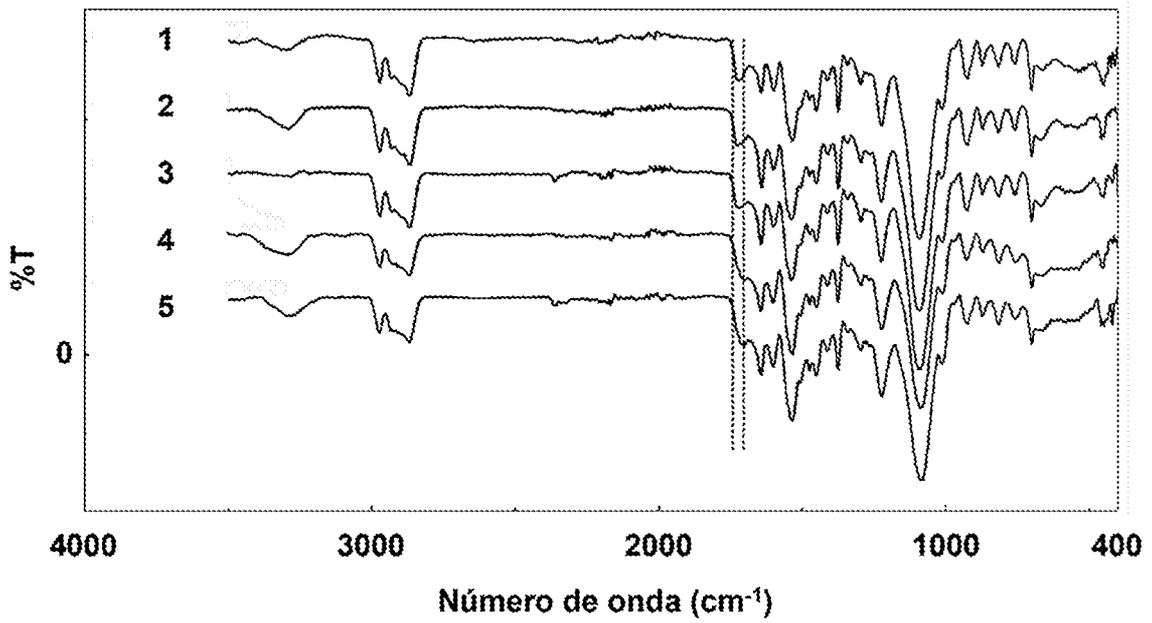


FIG. 6

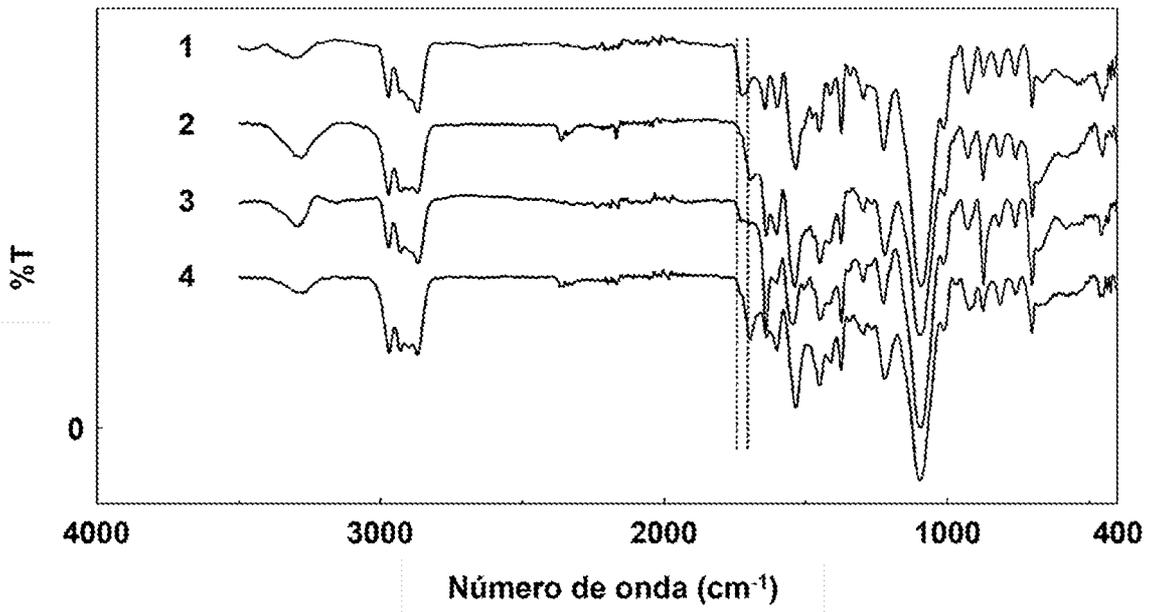


FIG. 7

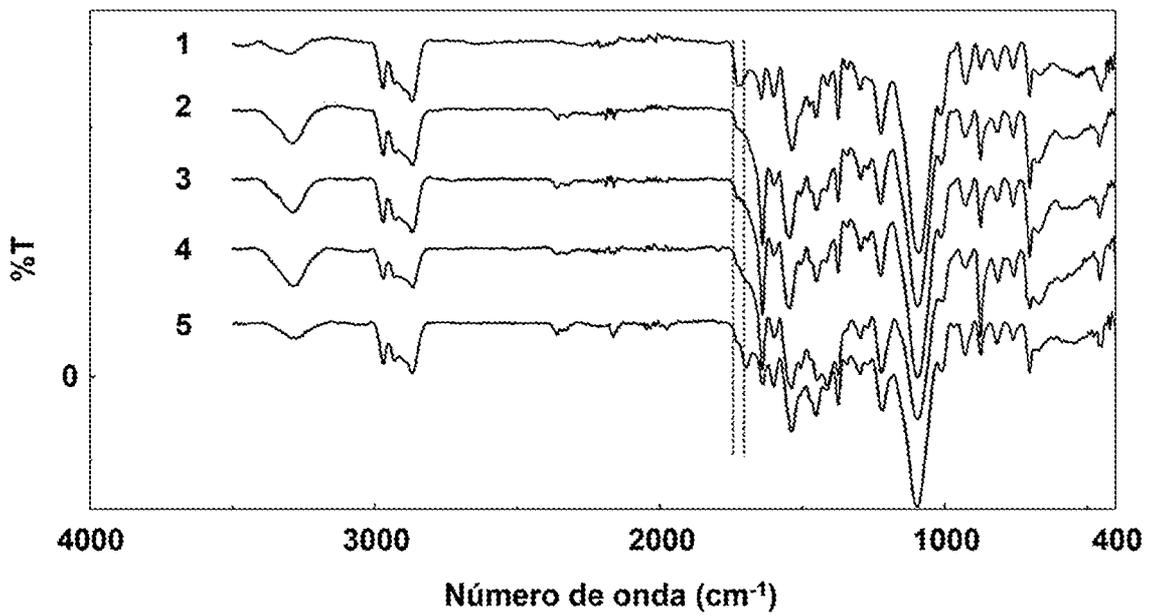


FIG. 8

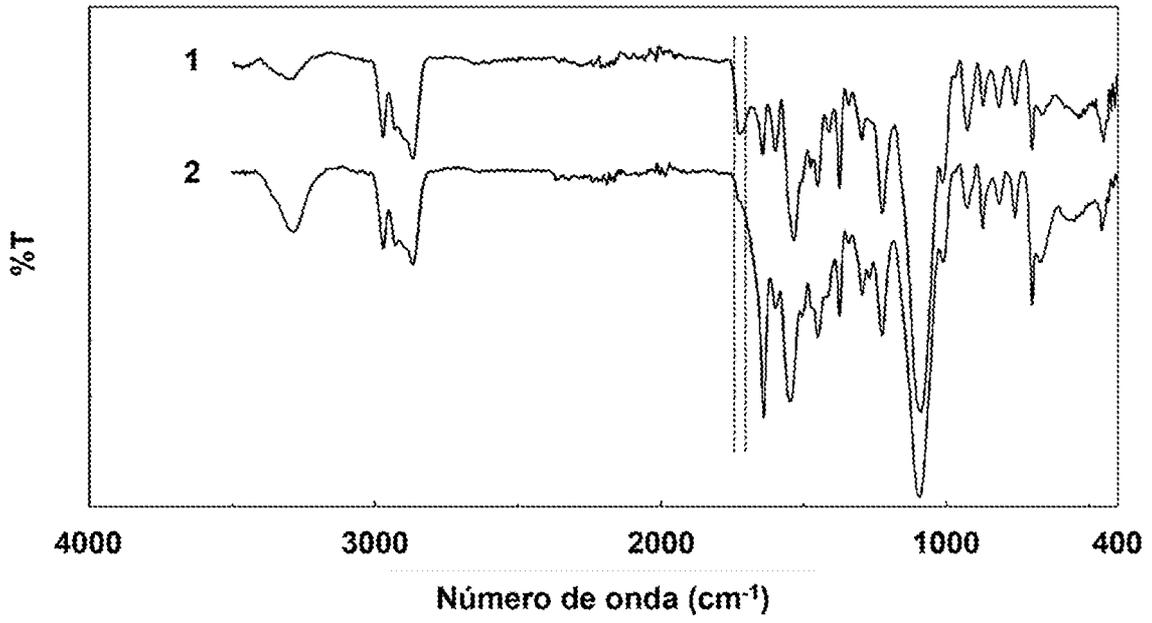


FIG. 9

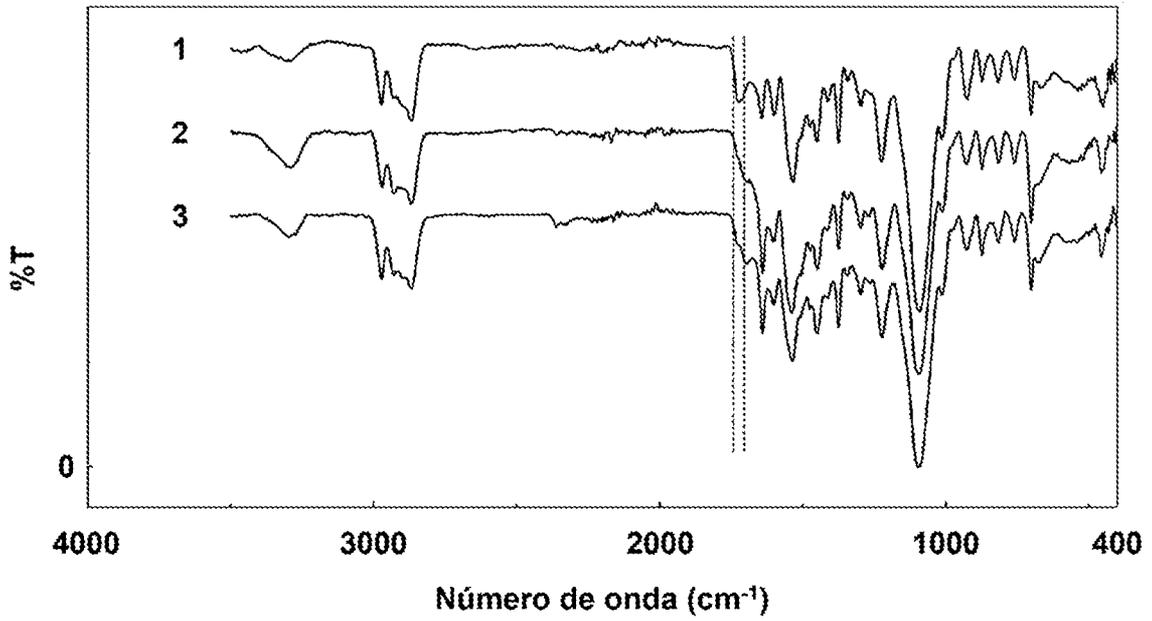


FIG. 10

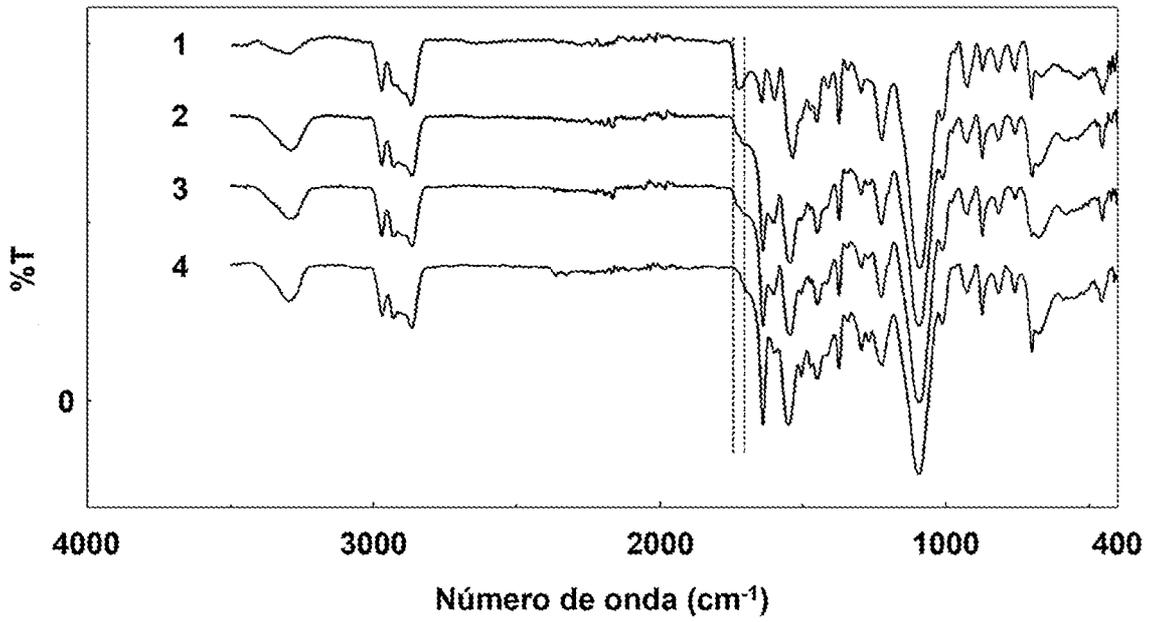


FIG. 11

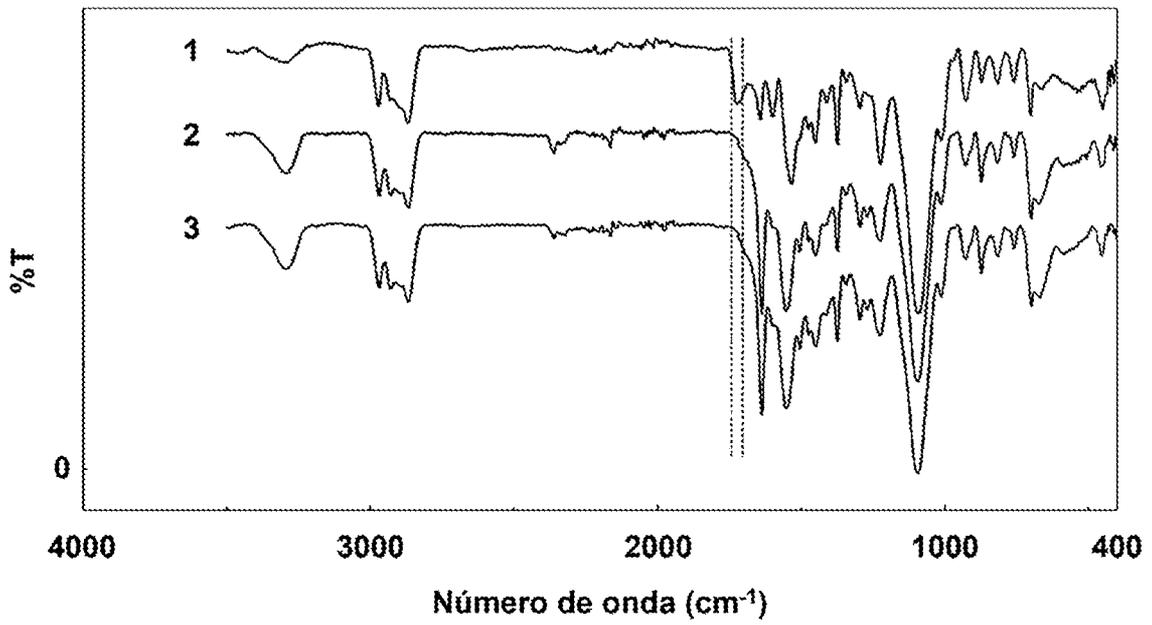


FIG. 12

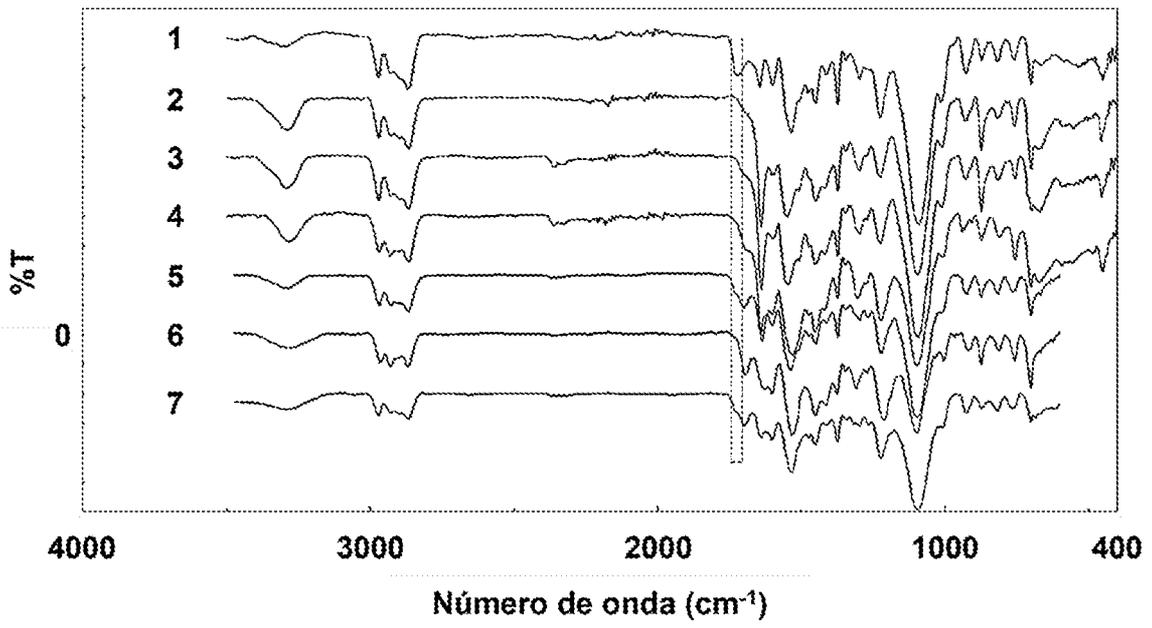


FIG. 13

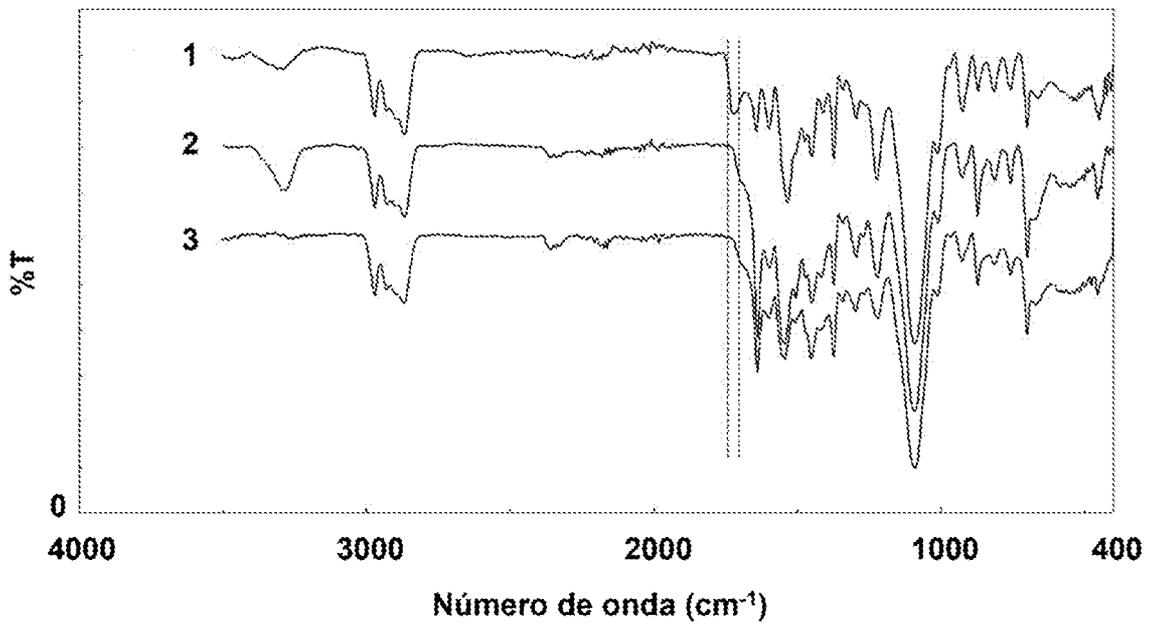


FIG. 14

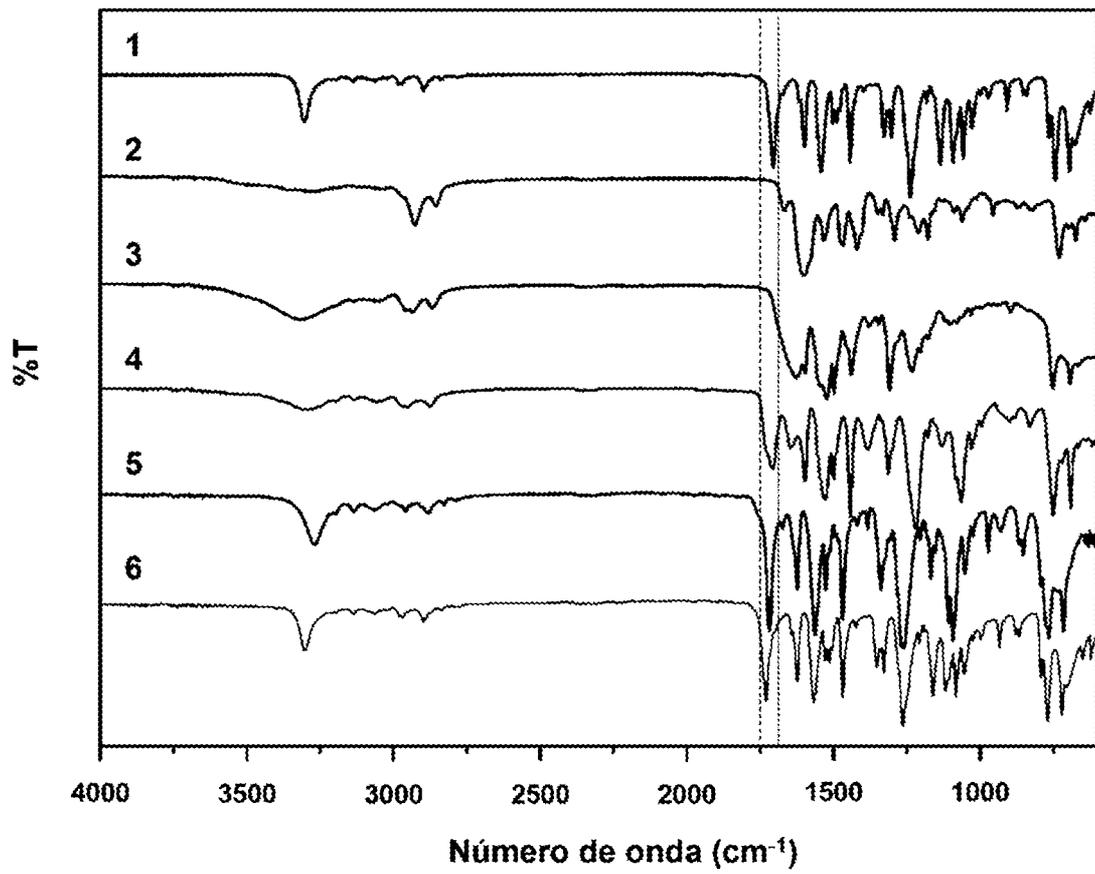


FIG. 15a

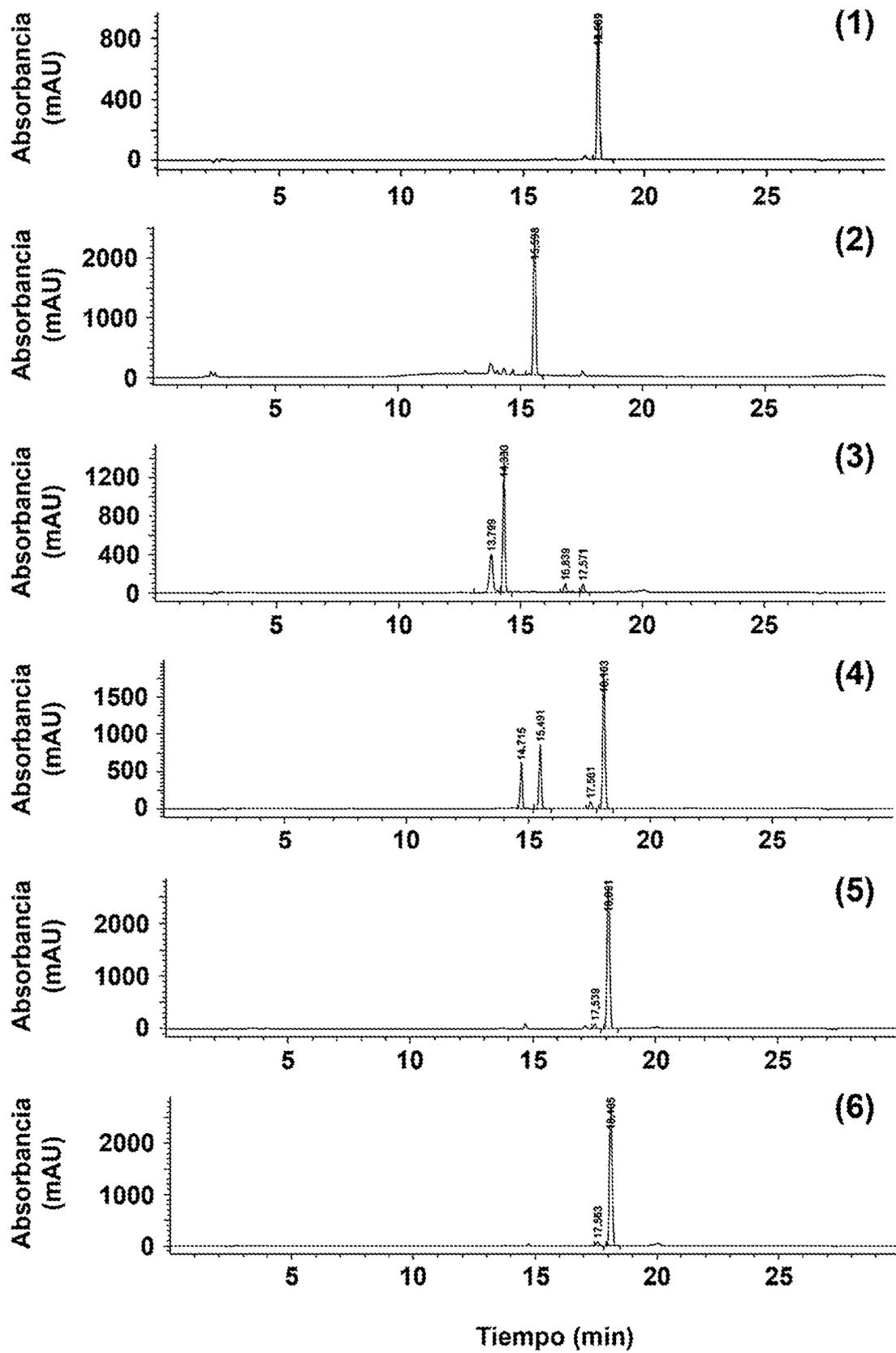


FIG. 15b

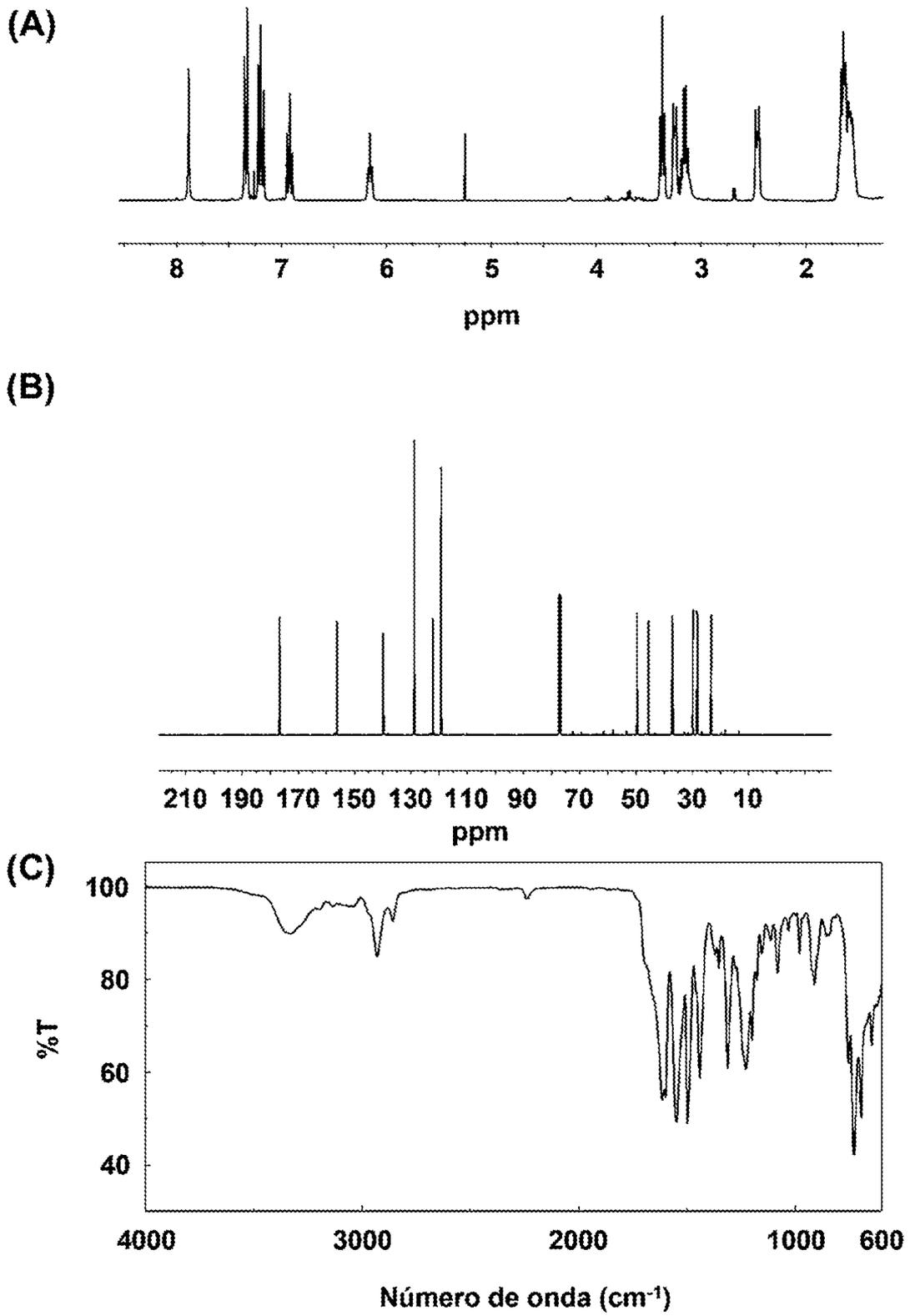


FIG. 16

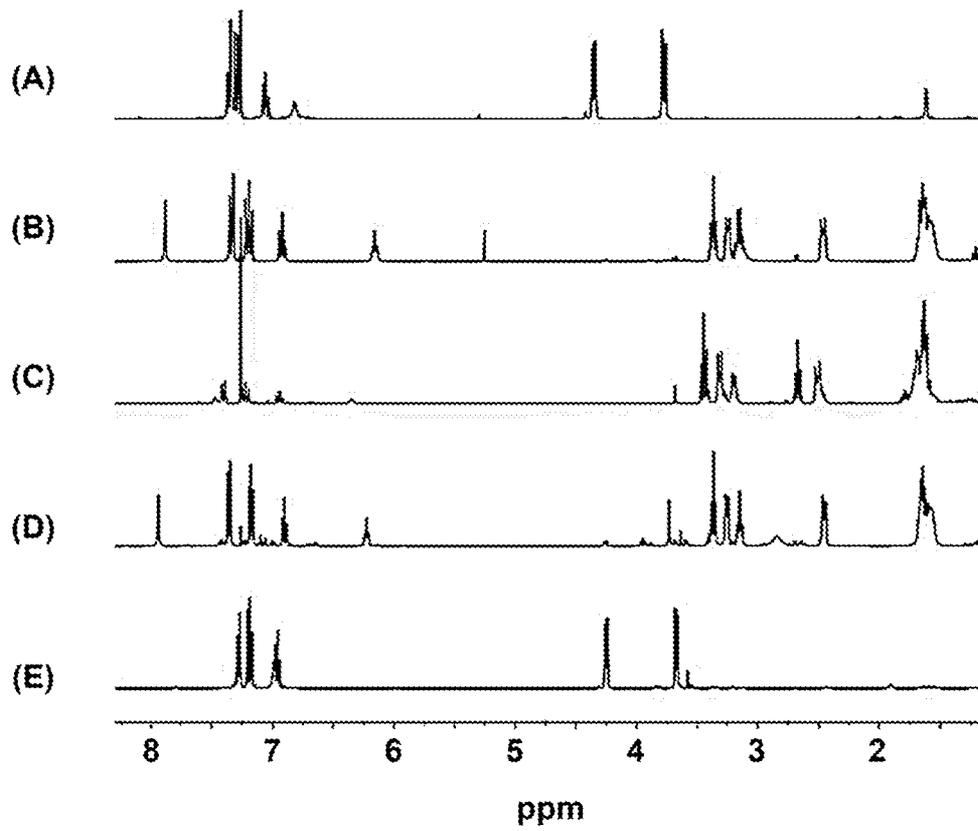


FIG. 17a

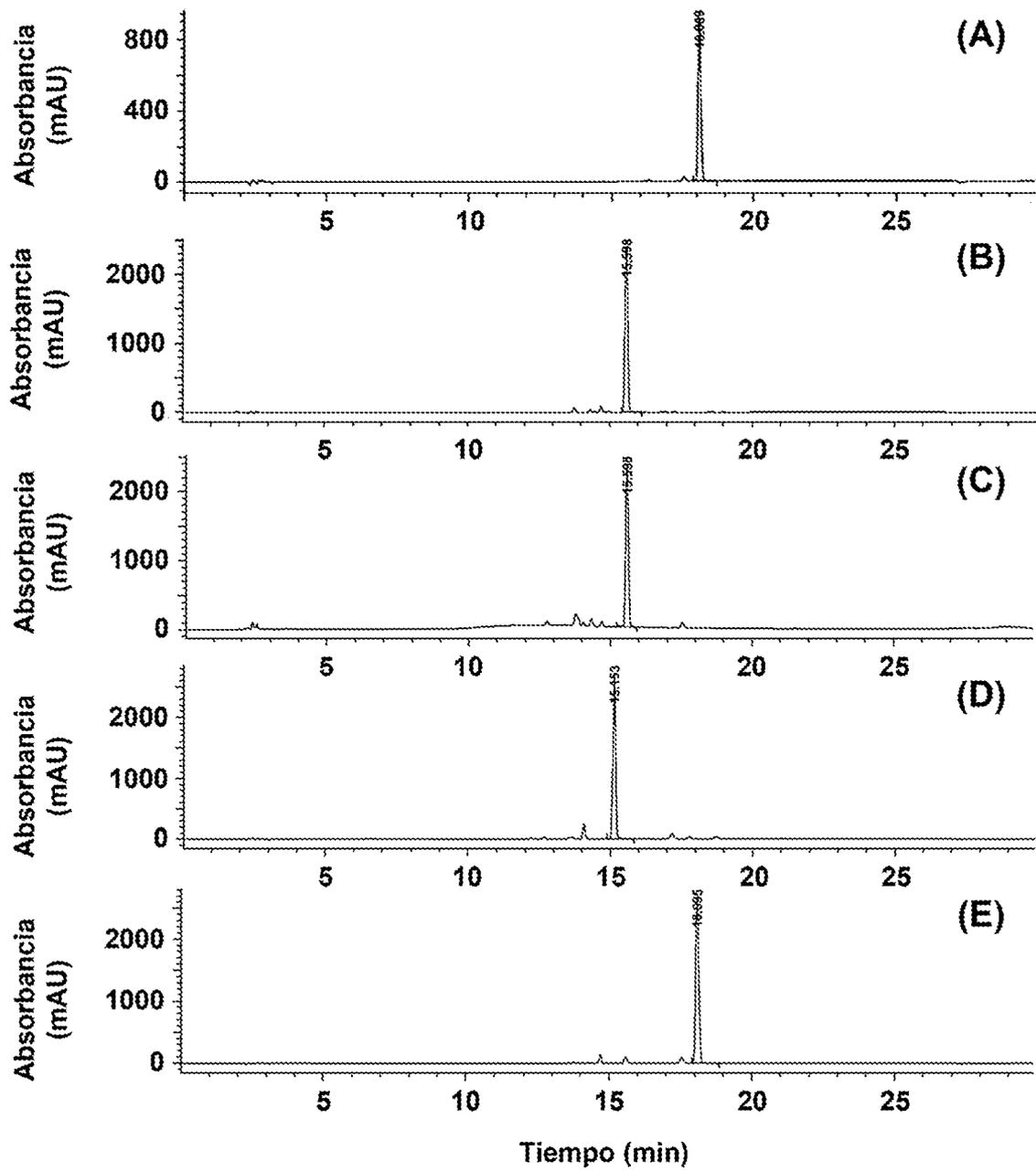


FIG. 17b

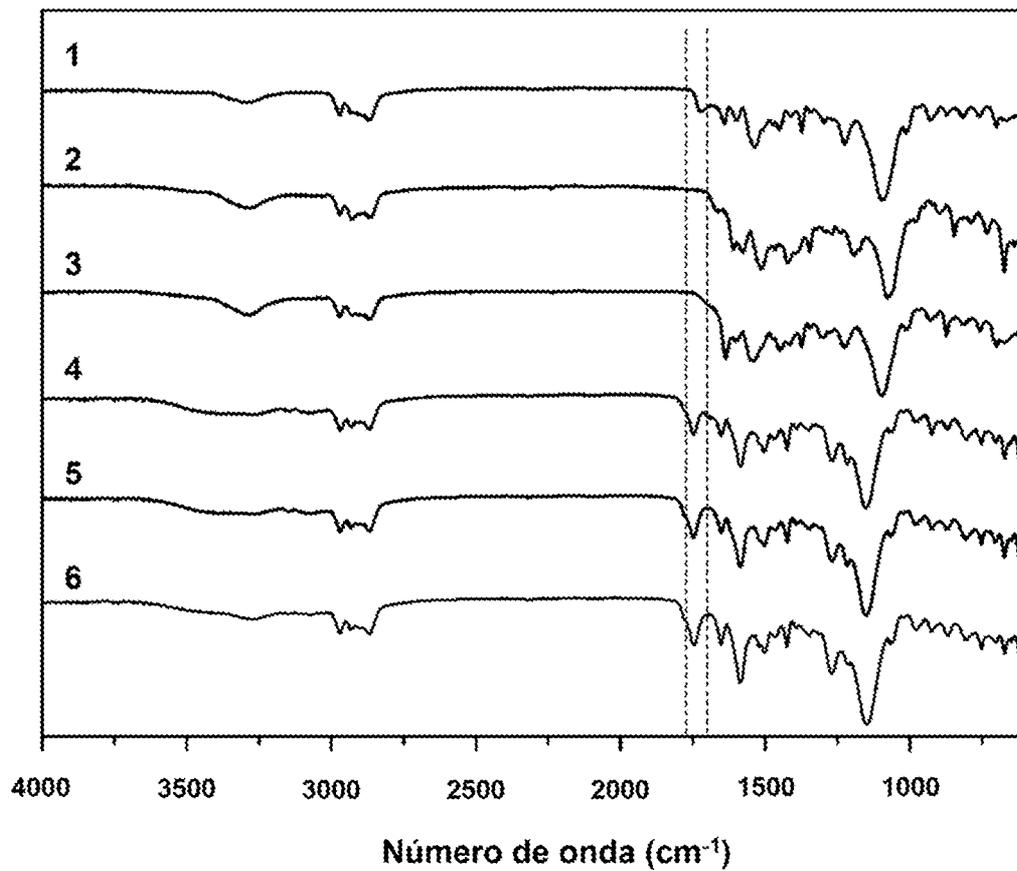


FIG. 18

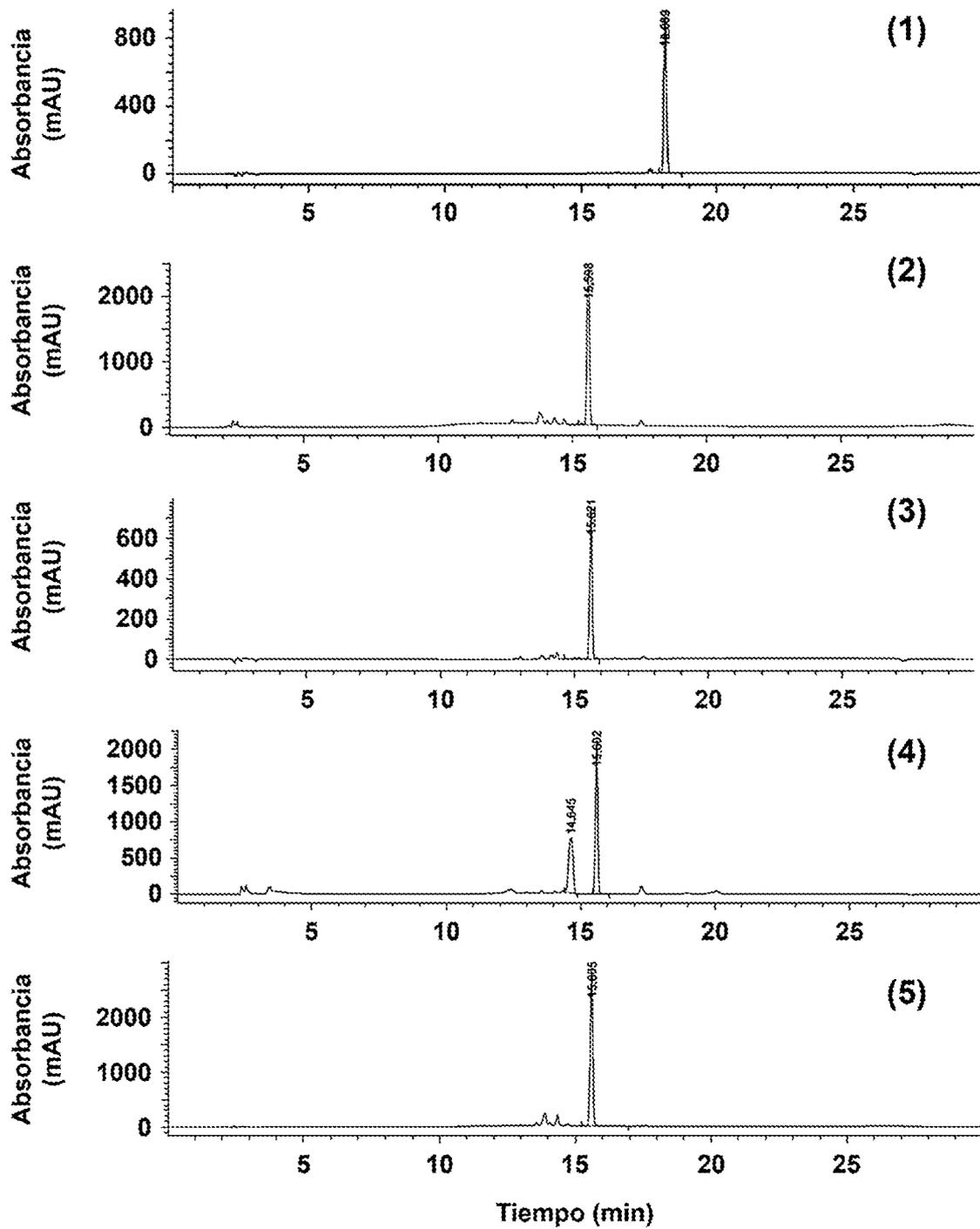


FIG. 19

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2023/070452

<p>A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD <i>C08J 11/14</i>(2006.01)i; <i>C08J 11/18</i>(2006.01)j</p> <p>De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.</p>																	
<p>B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA</p> <p>Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) C08J; B01J; C07C; C08G</p> <p>Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda</p> <p>Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EPO-Internal</p>																	
<p>C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Categoría*</th> <th>Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes</th> <th>Relevante para las reivindicaciones n°</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 113717434 B (UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY) 19 abril 2022 (2022-04-19) párrafo [0001]; reivindicación 1; ejemplo 1</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021230391 A1 (PARROTT MATTHEW CRAIG [US] ET AL) 29 julio 2021 (2021-07-29) párrafos [0015], [0017], [0022]; reivindicaciones 1-3, 7, 13</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5208379 A (YANG LAU S [US] ET AL) 04 mayo 1993 (1993-05-04) reivindicaciones 1-4, 7, 9, 13; ejemplos 1-18</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003064218 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 05 marzo 2003 (2003-03-05) párrafos [0017], [0020], [0036]; reivindicación 1</td> <td>1-28</td> </tr> </tbody> </table>			Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°	A	CN 113717434 B (UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY) 19 abril 2022 (2022-04-19) párrafo [0001]; reivindicación 1; ejemplo 1	1-28	A	US 2021230391 A1 (PARROTT MATTHEW CRAIG [US] ET AL) 29 julio 2021 (2021-07-29) párrafos [0015], [0017], [0022]; reivindicaciones 1-3, 7, 13	1-28	A	US 5208379 A (YANG LAU S [US] ET AL) 04 mayo 1993 (1993-05-04) reivindicaciones 1-4, 7, 9, 13; ejemplos 1-18	1-28	A	JP 2003064218 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 05 marzo 2003 (2003-03-05) párrafos [0017], [0020], [0036]; reivindicación 1	1-28
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°															
A	CN 113717434 B (UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY) 19 abril 2022 (2022-04-19) párrafo [0001]; reivindicación 1; ejemplo 1	1-28															
A	US 2021230391 A1 (PARROTT MATTHEW CRAIG [US] ET AL) 29 julio 2021 (2021-07-29) párrafos [0015], [0017], [0022]; reivindicaciones 1-3, 7, 13	1-28															
A	US 5208379 A (YANG LAU S [US] ET AL) 04 mayo 1993 (1993-05-04) reivindicaciones 1-4, 7, 9, 13; ejemplos 1-18	1-28															
A	JP 2003064218 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 05 marzo 2003 (2003-03-05) párrafos [0017], [0020], [0036]; reivindicación 1	1-28															
<p><input type="checkbox"/> En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos <input checked="" type="checkbox"/> Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo</p>																	
<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p> <p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>																	
<p>Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional</p> <p>03 noviembre 2023</p>	<p>Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional</p> <p>16 noviembre 2023</p>																
<p>Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la Funcionario autorizado búsqueda internacional</p> <p>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Países Bajos</p> <p>N° de teléfono: (+31-70)340-2040 N° de fax: (+31-70)340-3016</p>	<p>Funcionario autorizado</p> <p>Mooibroek, Tiddo</p> <p>N° de teléfono:</p>																

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2023/070452

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación (día/mes/año)	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación (día/mes/año)
CN 113717434 B	19 abril 2022	NINGUNO	
US 2021230391 A1	29 julio 2021	US 2021230391 A1	29 julio 2021
		US 2023265257 A1	24 agosto 2023
US 5208379 A	04 mayo 1993	NINGUNO	
JP 2003064218 A	05 marzo 2003	NINGUNO	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2023/070452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J11/14 C08J11/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J B01J C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 113 717 434 B (UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY) 19 April 2022 (2022-04-19) paragraph [0001]; claim 1; example 1 -----	1-28
A	US 2021/230391 A1 (PARROTT MATTHEW CRAIG [US] ET AL) 29 July 2021 (2021-07-29) paragraphs [0015], [0017], [0022]; claims 1-3, 7, 13 -----	1-28
A	US 5 208 379 A (YANG LAU S [US] ET AL) 4 May 1993 (1993-05-04) claims 1-4, 7, 9, 13; examples 1-18 -----	1-28
A	JP 2003 064218 A (TOYO TIRE & RUBBER CO) 5 March 2003 (2003-03-05) paragraphs [0017], [0020], [0036]; claim 1 -----	1-28

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 3 November 2023	Date of mailing of the international search report 16/11/2023
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mooibroek, Tiddo
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2023/070452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 113717434	B	19-04-2022	NONE
US 2021230391	A1	29-07-2021	US 2021230391 A1 29-07-2021
			US 2023265257 A1 24-08-2023
US 5208379	A	04-05-1993	NONE
JP 2003064218	A	05-03-2003	NONE