



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 320 094 1	(22)	26.09.88	(44)	31.01.90
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Lippert, Bernd, Dipl.-Chem.; Kießling, Wolf, Dr. Dipl.-Chem.; Scharfenberg, Brita; Beckhaus, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Schmidt, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Esser, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Steinke, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Verwertung von Nebenprodukten der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin				

(55) Verwertung, Nebenprodukte, 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin, Cyanursäure, Methylen-diharnstoff, Biuret, Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, Holzwerkstoffe, Holzverleimung, Dekorfolientränkung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von Produktgemischen, die bei der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DHT) als Nebenprodukt erhalten werden und die neben DHT u. a. Cyanursäure, Methylen-diharnstoff, Biuret, deren Homologe und Harnstoff enthalten. Nach einer Behandlung mit basischen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen können die Produktgemische für die Herstellung von HF-Kondensaten verschiedener Anwendungsbereiche, wie z. B. der Herstellung von Holzwerkstoffen, der Verleimung von Holz, der Tränkung von Dekorfolie und der Senkung der Formaldehydabspaltung aminoplastischer Produkte, eingesetzt werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Verwertung von Nebenprodukten der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin bei dessen Herstellung aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff, wobei neben 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin noch Cyanur- und Isocyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und Biurets in unterschiedlicher Anzahl und Menge erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgemisch mit einer als wäßrige Lösung oder Suspension einzusetzenden basischen Verbindung, vorzugsweise einer anorganischen Base, in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol, bezogen auf Mole des Nebenprodukts, bei 343 bis 373 K während 0,2 bis 30 Stunden behandelt und das erhaltene Reaktionsgemisch für die Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von Produktgemischen, die bei der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DHT) als Nebenprodukt erhalten werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Synthese von DHT aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff durch Umsetzung in flüssiger Phase bzw. fest/flüssiger Mischphase und Abbruch der Reaktion vor dem Übergang in die feste Phase (DD-WP 237437) verbleibt nach dem Reaktionsabbruch durch Wasserzugabe und Abtrennung der ungelösten Substanzen die wäßrige Lösung eines Produktgemisches, das vorzugsweise DHT, Cyanur- und Isocyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets enthält.

Zur Erhöhung der Ausbeute an DHT ist bekannt (DD-WP 229692), das Produktgemisch entsprechend den für die Bildung der Inhaltsstoffe erforderlichen Mengen Formaldehyd und Harnstoff zur Substitution von Formaldehyd und Harnstoff bei der Herstellung von DHT zu verwenden. Diese Verfahrensweise bringt deutliche Vorteile, ist aber nicht uneingeschränkt anwendbar, da die vollständige Rückführung des Produktgemisches in die Synthesestufe zu einer Vertiefung der Produktfärbung führt, die eine teilweise Auskreisung erforderlich macht.

Es ist weiterhin bekannt, die bei der Synthese von DHT als Nebenprodukt erhaltenen Produktgemische als agglomerisierende Komponente für die Granulierung von 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) einzusetzen (DD-WP 255884). Damit wurde eine Verwertungsmöglichkeit eröffnet, die dann vorteilhaft ist, wenn DHT zu DADHT weiterverarbeitet wird. Nachteilig ist, daß diese Variante auf die gesamte Weiterverarbeitung von DHT zu DADHT und an den Bedarf für ein spezifisches Granulat gebunden ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, das die umfassende und ökonomisch vorteilhafte Verwertung der bei der Herstellung von DHT als Nebenprodukt erhaltenen Produktgemische gestattet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, die Möglichkeiten zur Verwertung des bei der Herstellung von DHT aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff als Nebenprodukt erhaltenen Produktgemisches zu erweitern.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Verwertung von Produktgemischen, die bei der Synthese von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DHT) aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Formaldehyd enthaltenden Verbindungen und Harnstoff als Nebenprodukt erhalten werden und vorzugsweise die Verbindungen 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin, Cyanur- und Isocyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets in unterschiedlicher Anzahl und Menge enthalten, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Produktgemisch mit einer als wäßrige Lösung oder Suspension einzusetzenden basischen Verbindung, vorzugsweise einer anorganischen Base, in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol, bezogen auf Mole des Nebenproduktes, bei 343 bis 373 K während 0,2 bis 30 Stunden behandelt und das erhaltene Reaktionsgemisch für die Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten verwendet wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Produktgemische werden in erster Linie im Verlaufe des Verfahrens zur Herstellung von DHT als Filtrate der fest/flüssig-Trennung des abgekühlten Reaktionsgemisches erhalten. In diesen Gemischen sind im allgemeinen die Verbindungen DHT, Cyanur- bzw. Isocyanursäure, Harnstoff, Methylendiharnstoff, Biuret sowie Homologe des Methylendiharnstoffs und des Biurets und darüberhinaus geringe Mengen weiterer Folgeprodukte des Harnstoffs enthalten. Gemische der genannten Produkte in anderer Zusammensetzung, wie sie z. B. aus Waschprozessen resultieren, lassen sich erfindungsgemäß anwenden. Prinzipiell ist das Verfahren auch auf reines oder technisches DHT anwendbar, verliert dabei aber die ökonomische Zweckmäßigkeit.

Auf Grund der chemischen Eigenschaften der Substanzen, die in den erfindungsgemäß verwendeten Produktgemischen enthalten sind, war zunächst angenommen worden, daß deren direkte Einbindung in die Harnstoff-Formaldehyd (HF)-Kondensation möglich ist.

Diese Annahme beruhte auf der aus der chemischen Struktur prinzipiell ableitbaren Fähigkeit zur Reaktion mit Formaldehyd. Es stellte sich jedoch heraus, daß zwar die angenommenen Primärreaktionen mit Formaldehyd weitgehend stattfinden, die weitere Kondensation aber zu Produkten führt, die sich in ihren Eigenschaften deutlich von den Eigenschaften üblicher HF-Kondensate unterscheiden, so daß die HF-Kondensate durch den Zusatz der Produktgemische, insbesondere durch das darin enthaltene DHT so beeinflusst werden können, daß bestimmte anwendungstechnische Kennwerte, wie die für den Einsatz als Bindemittel wichtige Formaldehydabsplattung des verleimten Holzes bzw. des Holzwerkstoffs, verschlechtert werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Produktgemische nach der erfindungsgemäßen Behandlung mit basischen Verbindungen bei erhöhten Temperaturen ohne nachteilige Auswirkungen in der HF-Konzentration einbezogen werden können. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Inhaltsstoffe der Produktgemische mit Ausnahme der Cyanur- bzw. Isocyanursäure unter den erfindungsgemäßen Bedingungen mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit in Harnstoff übergeführt werden, dessen Hydrolyse vergleichsweise langsam verläuft. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da sowohl die deutlichen Unterschiede im Hydrolyseverhalten der beiden Triazinverbindungen als auch die Bildung einer relativ stabilen Zwischenstufe nicht zu erwarten waren.

Vorteilhafterweise wird die Behandlung der Produktgemische bei Temperaturen nahe 373K durchgeführt. Obwohl höhere oder tiefere Temperaturen zum gleichen Effekt führen, haben sich der damit verbundene Einsatz von Druckapparaturen bzw. erforderliche Verlängerung der Reaktionszeit als Nachteil erwiesen.

Die bei Reaktions Temperaturen nahe 373K erforderliche Reaktionszeit ist von der basischen Verbindung und deren Menge sowie dem gewünschten Umwandlungsgrad abhängig. Bei Verwendung äquivalenter Mengen Natriumhydroxid als basische Verbindung werden innerhalb einer Stunde mit Ausnahme der Cyanur- bzw. Isocyanursäure etwa 50% (Masse) der Einsatzprodukte in Harnstoff übergeführt. Durch Erhöhung der Natriumhydroxidmenge kann die Umwandlung innerhalb von 15 bis 30 Minuten weitgehend abgeschlossen werden.

Als basische Verbindungen werden zweckmäßigerweise Alkalihydroxide eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Verbindungen zu verwenden, wobei hohe Basizitätswerte vorteilhaft sind.

Die Menge und der Umsatzungsgrad der erfindungsgemäß behandelten Produktgemische, die in die HF-Kondensation einbezogen werden, sind durch die Qualitätsanforderungen an das HF-Kondensat begrenzt, da die zum Einsatz gelangenden Produktgemische noch Cyanur- bzw. Isocyanursäure und Salze enthalten, die Kondensation und Eigenschaften der Kondensate beeinflussen können. Im allgemeinen sollte der Zusatz, bezogen auf das Endprodukt HF-Leim, 10% (Masse) nicht übersteigen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Eine unter Einsatz eines handelsüblichen Harnstoff-Formaldehyd-Leimes (HF-Molverhältnis 1:1,30, Viskosität 650 mPas, Feststoffgehalt 65,9% (Masse)) hergestellte Leimflotte der Zusammensetzung

Leim	100 Ma.-Teile
Wasser	25 Ma.-Teile
Paraffinemulsion	6 Ma.-Teile
15%ige NH_4Cl -Lösung	5 Ma.-Teile

wird in einer Menge von 8% (Masse) Feststoff, bezogen auf absolut trockenes Holz, auf Kiefernspäne (Länge 14–20mm, Breite 3–5mm, Stärke 0,2–0,4mm) aufgebracht. Die verleimten Späne werden unter den Bedingungen

Preßtemperatur	433 bis 438 K
Preßdruck	1,5 MPa
Preßzeit	7 Min.

zu Spanplatten von 20mm Dicke verpreßt, die die folgenden, nach bekannten Methoden bestimmten Eigenschaften aufweisen:

Dichte	g/cm	0,602
Biegefestigkeit	MPa	24,5
Querzugfestigkeit	MPa	0,51
Formaldehydabsplattung	% (Masse)	0,035 (Perforatormethode)

Beispiel 2

1333g einer bei der DHT-Synthese gemäß DD-PS 229692 oder 237437 als Filtrat der fest/flüssig-Trennung erhaltenen Produktmischung der Zusammensetzung

Wasser	85,3% (Masse)
Harnstoff	4,4% (Masse)
Methylendiharnstoff	1,3% (Masse)
Biuret	2,1% (Masse)
Cyanursäure	1,1% (Masse)
(bzw. Isocyanursäure)	
DHT	4,5% (Masse)
Homologe des Methylendi- harnstoffs und des Biurets sowie weitere Harnstofffolgeprodukte	1,3% (Masse)

werden unter Zusatz von 40 g Natriumhydroxid innerhalb von 30 Minuten auf 368 K erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 313 K abgekühlt. 93 g des durch Destillation im Vakuum auf 43 % (Masse) Feststoff eingedickten Gemisches werden mit 1351 g 37%iger wässriger Formaldehydlösung und 460 g Harnstoff zur Kondensation eingesetzt. Nach Einstellung eines pH-Wertes von 4,2 durch die Zugabe von 85%iger Ameisensäure wird auf 363 K erhitzt und innerhalb von 80 Minuten bis zu einer Viskosität von 30 mPas (bei 293 K) kondensiert. Anschließend ist das Kondensat mit 40%iger Natronlauge zu neutralisieren und bei 343 K mit 270 g Harnstoff zu versetzen. Nach Abkühlung und Einengung auf 60,3 % Feststoff wird ein HF-Leim erhalten, der eine Viskosität von 520 mPas aufweist. Der auf diese Weise erhaltene HF-Leim wird gemäß Beispiel 1 zu Spanplatten mit folgenden Kennwerten verarbeitet:

Dichte	g/cm ³	0,605
Biegefestigkeit	MPa	24,7
Querzugfestigkeit	MPa	0,50
Formaldehydabspaltung	% (Masse)	0,036 (Perforatormethode)

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Gemäß DD-PS 209710 werden 78 g eines Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates (Feststoffgehalt 65,8 % (Masse)) mit einem HF-Verhältnis von 1:1,30, 560 g Harnstoff, 155 g 37%ige wässrige Formaldehydlösung und 216 g Wasser unter Rühren innerhalb von 30 Minuten auf 363 K erhitzt. Der pH-Wert der Lösung ist durch Zugabe von insgesamt 61 cm³ 10%iger Natronlauge während der Aufheizzeit und der anschließenden einstündigen Kondensation auf den Wert 9 zu halten. Das nach rascher Abkühlung erhaltene Produkt weist einen Feststoffgehalt von 59,1 % auf und ist im Temperaturbereich von 273 bis 303 K mehrere Monate lagerstabil. Es wird vorzugsweise bei der Herstellung von Spanplatten unter Einsatz von Aminoplasten als Bindemittel als Zusatz zum Leim bzw. zur Leimflotte verwendet. Es bewirkt eine Verringerung der Formaldehydabspaltung der Spanplatten.

Beispiel 4

223 g eines bei der DHT-Synthese durch Einengung des Filtrates der fest/flüssig-Trennung erhaltenen Produktgemisches der Zusammensetzung

Wasser	53,0 % (Masse)
Harnstoff	13,7 % (Masse)
Methylendiharnstoff	4,7 % (Masse)
Biuret	6,7 % (Masse)
Cyanursäure	3,4 % (Masse)
(bzw. Isocyanursäure)	
DHT	14,0 % (Masse)
Homologe des Methylidiharnstoffs und des Biurets sowie weitere Harnstoffprodukte	4,5 % (Masse)

werden mit 91 g Wasser und 20 g Natriumhydroxid unter Rühren innerhalb 30 Minuten auf 368 K erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Zugabe von 78 g eines HF-Kondensates mit einem HF-Molverhältnis von 1:1,30 (Feststoffgehalt 65,8 % (Masse)), 446 g Harnstoff und 155 g 37%iger wässriger Formaldehydlösung wird die Temperatur weitere 60 Minuten auf 368 K gehalten und anschließend rasch abgekühlt. Das erhaltene Produkt weist einen pH-Wert von 9,2 und einen Feststoffgehalt von 58,7 % auf. Es ist im Temperaturbereich 273 bis 303 K mehrere Monate lagerstabil und kann gemäß Beispiel 3 verwendet werden.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Ein handelsüblicher HF-Leim (HF-Molverhältnis 1:1,20, Viskosität 620 mPas, Feststoffgehalt 66,1 % (Masse)) wird gemäß Beispiel 1 zu Spanplatten mit folgenden Eigenschaften verarbeitet:

Dichte	g/cm ³	0,605
Biegefestigkeit	MPa	25,2
Querzugfestigkeit	MPa	0,52
Formaldehydabspaltung	% (Masse)	0,018 (Perforatormethode)

Beispiel 6

2925 g eines technischen HF-Kondensates, wie es als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Spanplattenleimen gemäß Beispiel 5 erhalten wird (HF-Molverhältnis 1:1,95), werden mit einer Abstumpflösung, bestehend aus 451 g Harnstoff, 153 g Wasser und 40 g eines 2 Stunden bei 363 K mit 1,2 g Natriumhydroxid behandelten Produktgemisches der Zusammensetzung

Wasser	37,0 % (Masse)
Harnstoff	8,0 % (Masse)
Methylendiharnstoff	6,7 % (Masse)
Biuret	8,2 % (Masse)
Cyanursäure bzw. Isocyanursäure	5,3 % (Masse)
DHT	18,6 % (Masse)
Homologe des Methylidiharnstoffs bzw. des Biurets sowie weitere Harnstofffolgeprodukte	0,2 % (Masse)

auf ein MF-Molverhältnis von etwa 1:1,20 eingestellt und im Vakuum auf 66,5% Feststoff eingeeengt. Der auf diese Weise hergestellte Leim weist eine Viskosität von 640 mPas auf und ist dem HF-Leim gemäß Beispiel 5 vergleichbar. Bei der Spanplattenherstellung gemäß Beispiel 1 werden folgende Kennwerte ermittelt:

Dichte	g/cm ³	0,603
Biegefestigkeit	MPa	25,4
Querzugfestigkeit	MPa	0,51
Formaldehydabspaltung	% (Masse)	0,016 (Perforatormethode)