

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

IBÖ-08: DegrAmin - Verwendung biobasierter Lactone zur Herstellung von formaldehydfreien, emissionsarmen und biologisch abbaubaren Aminoplastharzen

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer-Institut für Holzforschung

Wilhelm-Klauditz-Institut

Dr. Steven Eschig

📄 Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig

☎ +49 531 2155-433

✉ steven.eschig@wki.fraunhofer.de

Förderkennzeichen:

031B1186

Laufzeit:

01.10.2021 bis 30.09.2022

Datum der Veröffentlichung:

07.03.2023

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) über den Projektträger Jülich (PTJ) im Ideentwettbewerb - Neue Produkte für die Bioökonomie- gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Berichtsblatt

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut Bienroder Weg 54 E 38108 Braunschweig	Förderkennzeichen: 031B1186
Thema: DegrAmin - Verwendung biobasierter Lactone zur Herstellung von formaldehydfreien, emissionsarmen und biologisch abbaubaren Aminoplastharzen	
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2021-30.09.2022	

Inhalt

Kurzbericht	3
Eingehende Darstellung	4
1 Ziel	4
2 Stand der Technik	4
3 Ergebnisse	6
3.1 Vorversuche zur Herstellung von ML-Harzen	6
3.1.1 Allgemeine Durchführung	6
3.1.2 Untersuchung des Reaktionsfortschrittes mittels IR-Spektroskopie	7
3.2 Wirtschaftlichkeits- und Risikoanalyse	10
3.2.1 Technische Prüffragen	10
3.2.2 Wirtschaftliche Prüffragen	12
3.3 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	13
4 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	14
4.1 Wissenschaftlich-technische Verwertung	14
4.2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	15
4.3 Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	16
Anlage 1: Berichtsblatt	17

Kurzbericht

Ziel des Forschungsvorhabens waren formaldehydfreie und biobasierte Aminoplastharze, die aufgrund ihrer chemischen Struktur eine Bioabbaubarkeit erwarten lassen. Der Forschungsansatz bestand darin Lactone mit Melamin umzusetzen und **Melamin-Lacton-(ML)-Harze** herzustellen. Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd (**A**) und von Melamin mit Butyrolacton (**B**).

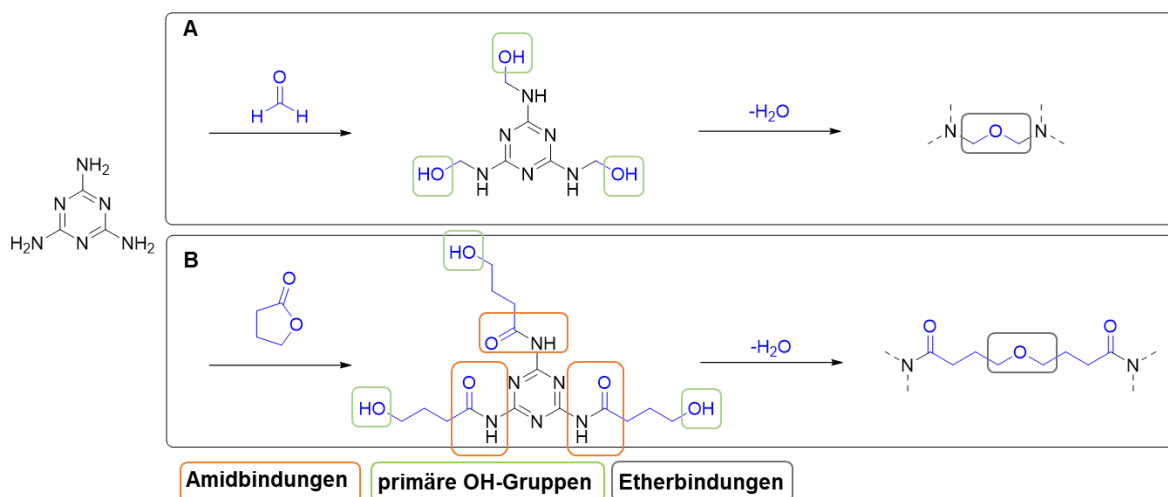


Abbildung 1: Herstellung von Aminoharzen durch Umsatz von Melamin **A:** mit Formaldehyd, **B** mit Butyrolacton

Sowohl **A** als auch **B** führen zu Melamin-Zwischenprodukten mit primären OH-Gruppen, die unter Hitzeeinwirkung unter Ausbildung von Ethergruppen und Wasserabspaltung aushärten. Während nach **A** die Anbindung am Melamin als Hydroxyalkylrest erfolgt, findet die Anbindung des Lactons (**B**) über eine Amidbindung statt. Dies hat im Hinblick auf ein End-of-Life-Szenario den Vorteil, dass die ML-Harze an diesen Stellen Angriffspunkte für eine hydrolytische Spaltung bieten. Dies lässt eine biologische Abbaubarkeit erwarten. Zusätzlich werden die Formaldehydemissionen bis auf die natürlichen Emissionen des Holzes abgesenkt und auf ein Minimum reduziert.

Im Projekt wurden Vorversuche zur Herstellung von Melamin-Lacton-Harzen durchgeführt. Hierbei wurde Melamin mit Caprolacton und Butyrolacton umgesetzt. Die molaren Verhältnisse von Melamin zu Lacton in den Ansätzen wurden variiert. Weiterhin wurden Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel und Zeit variiert. Die Reaktionen wurden mittels IR- verfolgt. Hierbei zeigte sich, dass die charakteristischen Banden der Amingruppen des Melamins bei 3430 cm^{-1} und 3480 cm^{-1} ebenso wie die charakteristische Carbonylbande des Lactons bei 1765 cm^{-1} verschwinden, was auf eine Abreaktion hindeutet. Zusätzlich zeigte das IR-Spektrum charakteristische Absorptionen für Amid- und Imid-Strukturen, die in den prognostizierten Produkten vorkommen. Nebenreaktionen wie die Homopolimerisation der Lactone wurden nicht beobachtet. Weiterhin wurde eine Wirtschaftlichkeits- und Risikoanalyse durchgeführt. Hierfür wurden technische und wirtschaftliche Prüffragen definiert, die

in Zusammenarbeit mit Industrieunternehmen diskutiert wurden. Basierend auf den Ergebnissen der Sondierungsphase wurde ein Konzept für eine Machbarkeitsphase bzw. für Folgeprojekte ausgearbeitet

Eingehende Darstellung

1 Ziel

Ziel des Forschungsvorhabens waren formaldehydfreie und biobasierte Aminoplastharze, die aufgrund ihrer chemischen Struktur eine Bioabbaubarkeit erwarten lassen. Der Forschungsansatz bestand darin Lactone mit Melamin umzusetzen und **Melamin-Lacton-(ML)-Harze** herzustellen. Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd (**A**) und von Melamin mit Butyrolacton (**B**).

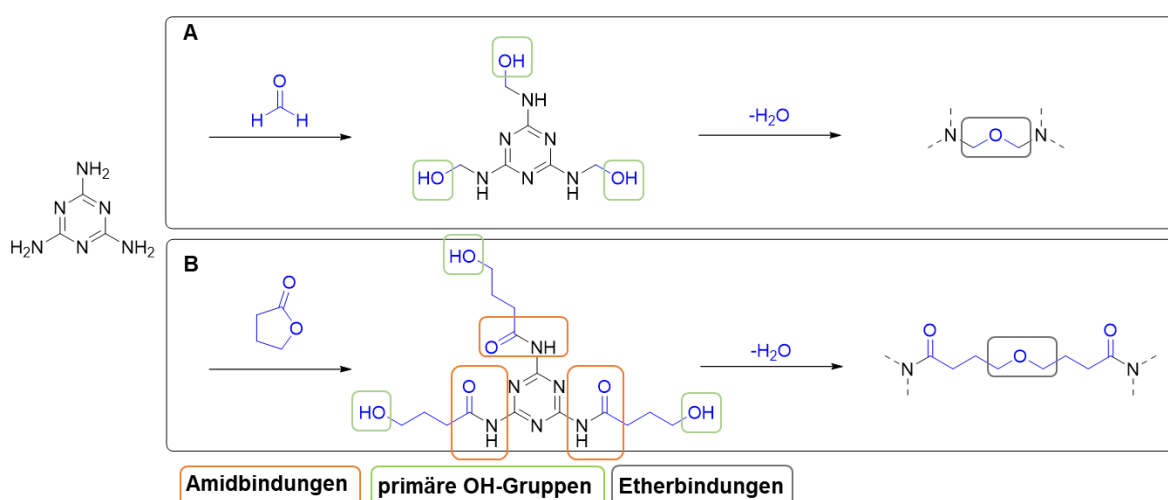


Abbildung 2: Herstellung von Aminoharzen durch Umsatz von Melamin **A:** mit Formaldehyd, **B** mit Butyrolacton

Sowohl **A** als auch **B** führen zu Melamin-Zwischenprodukten mit primären OH-Gruppen, die unter Hitzeeinwirkung unter Ausbildung von Ethergruppen und Wasserabspaltung aushärten. Während nach **A** die Anbindung am Melamin als Hydroxyalkylrest erfolgt, findet die Anbindung des Lactons (**B**) über eine Amidbindung statt. Dies hat im Hinblick auf ein End-of-Life-Szenario den Vorteil, dass die ML-Harze an diesen Stellen Angriffspunkte für eine hydrolytische Spaltung bieten. Dies lässt eine biologische Abbaubarkeit erwarten. Zusätzlich werden die Formaldehydemissionen bis auf die natürlichen Emissionen des Holzes abgesenkt und auf ein Minimum reduziert.

2 Stand der Technik

γ -Butyrolacton wird großtechnisch aus 1,4-Butandiol oder Bernsteinsäure hergestellt. 1,4-Butandiol und Bernsteinsäure sind wiederum aus nachwachsenden Rohstoffen darstellbar. Entsprechende Prozesse sind etabliert. Die BASF hat sich 2015 die Rechte zur Herstellung von bis zu 75.000 t biobasiertem 1,4-

Butandiol nach einem einstufigen Fermentationsprozess GENO BDO™ der Firma Genomatica gesichert.^[1] Biobasierte Bernsteinsäure wird ebenfalls über einen Fermentationsprozess von der Firma Reverdia seit 2012 großtechnisch hergestellt.^[2] Der kommerzielle Marktpreis von γ -Butyrolacton liegt im Bereich von 1,5-2,0 €/kg. Der Preis ist etwa zwei- bis dreimal höher als der von Formaldehyd (0,6-0,8 €/kg). Entsprechend höhere Preise der ML-Harze im Vergleich zu MF-Harzen sind aufgrund der geringeren Formaldehydemissionen, einem mindestens 50%igem Anteil an biobasierten Rohstoffen im Harz und der Möglichkeit einer Bioabbaubarkeit nach ersten Rücksprachen mit Industrieunternehmen vertretbar.

In bisherigen Forschungsansätzen zur Herstellung formaldehydfreier Aminoplastharze wurden alternative Aldehyde z. B. Acetaldehyd, Glyoxal, Propionaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Glutaraldehyd, Furfural, Dimethoxyethanal eingesetzt^[3, 4]. Nachteile sind, dass die alternativen Aldehyde ebenfalls toxisch, flüchtig und nicht reaktiv genug sind.

Eine formaldehydfreie Alternative stellen Isocyanat-Harze wie pMDI-Harze. Nachteilig sind begrenzte und teilweise zu geringe Topfzeiten, sowie ein deutlich höherer Preis im Vergleich zu Aminoplast-Harzen. Bezüglich der Anwendung von pMDI-basierten Imprägnierharzen wirken sich die geringeren Topfzeiten negativ auf die Penetration des Isocyanatharzes in das Papier aus und führen so zu schlechteren Spaltfestigkeiten im Imprägnat. Hinzukommt, dass Isocyanate generell als giftig einzustufen sind.

Weitere Forschungsansätze zur Entwicklung von formaldehydfreien Klebstoffen zur Holzwerkstoffherstellung beschäftigen sich mit der Verwendung von Proteinen aus Erbsen, Weizen oder Milch.^[5] Die Verwendung von modifizierter Stärke oder auf Zuckeracrylat-basierten Weißleimen ist ebenfalls bekannt. Diese Harzsysteme bestehen zwar zu einem Großteil aus biobasierten Rohstoffen, weisen aber Mängel hinsichtlich Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeit auf. Sie sind daher ausschließlich für Nischenprodukte geeignet.

Eine ökonomisch wettbewerbsfähige, ökologisch sinnvolle und gleichzeitig formaldehydfreie Alternative zu herkömmlichen Aminoplastharzen ist uns derzeit nicht bekannt. Zu den kommerziell eingesetzten Aminoharzen zählen vor allem Melamin-Formaldehyd (MF), Harnstoff-Formaldehyd (UF) und Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (MUF)-Harze. Die Harze finden Anwendung bei der Herstellung von Holzwerkstoffen, wo sie als Klebstoffe eingesetzt werden oder als Imprägnierharze von Dekorfolien oder -papieren für verschiedene Anwendungen wie Möbel, Türen, im Innenausbau oder in der

[1] Gemeinsame Presseinformation von BASF und Genomatica, <https://www.basf.com/global/de/media/news-releases/2015/09/p-15-347.html>, aufgerufen am 13.02.2023

[2] <https://renewable-carbon.eu/news/reverdia-weltweit-erste-grossanlage-fuer-die-kommerzielle-produktion-von-biobasierter-bernsteinsaeure-geht-in-betrieb/>, aufgerufen 13.02.2023

[3] B. Dix, F. Börner. (2013): Holzwerkstoffprodukt oder Naturfaser-Verbundwerkstoffprodukt und Verwendung eines formaldehydfreien Aminoplastharzes zu deren Herstellung am 2013. Anmeldenr: DE 102013014641 A1.

[4] Adam W. (1988) Melaminharze. In: Kunststoff-Handbuch 10: Duroplaste. Hrsg.: W. Woebcken, W. Adam, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG

[5] D. Krug, S. Tobisch (2010): Einsatz von Proteinen als Bindemittel für Holzwerkstoffe, Eur. J. Wood. Prod., (68), 289-301

Automobilindustrie. In 2017 wurden weltweit etwas mehr als 17 Mt Klebstoffe für Holzwerkstoffe hergestellt, wovon mehr als die Hälfte einem der Harztypen MF, UF oder MUF zugeordnet werden können. Der Gesamtertrag in 2017 wird mit 20,7 Mrd USD angegeben und bis 2024 wird ein weiteres Wachstum auf über 33 Mrd USD prognostiziert. Der Anteil biobasierter Harze ist mit 1,5% noch sehr gering.^[6] Mit der Einstufung von Formaldehyd als krebserregend Kategorie 1B und mutagen Kategorie 2 nach der EU-Verordnung 605/2014 unterliegen Produkte immer strengeren Regularien was die Emissionen von Formaldehyd angeht.

Mit der Einführung der DIN EN 16516 als neue Prüfmethode zum 01.01.2020 zur Bestimmung der Formaldehydemissionen von beschichteten und unbeschichteten Holzwerkstoffen ändern sich verglichen mit den bisherigen Prüfmethoden zahlreiche Parameter z. B. Erhöhung der Kammerbeladung von 1 auf 1,8 m², Halbierung der Luftwechselrate auf 0,5/h, Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 45% auf 50% und Verlängerung der Messdauer auf 28 Tage. Die neue Prüfnorm berücksichtigt hierbei, dass neue und sanierte Gebäude heute aus energetischen Gründen wesentlich besser abgedichtet sind. Beispielsweise liegt der Luftwechsel in unsanierten Altbauten bei etwa 3/h bis 7/h, während er in Neubauten nutzerunabhängig (ohne aktives Lüften) bei nur noch 0,1/h liegt. Dies entspricht einem 30 bis 70fach geringerem Luftwechsel. Der geringere Luftwechsel führt zu einer Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit und zu einer stärkeren Akkumulation von Schadstoffen z. B. VOC. Der gesetzlich erlaubte Emissionswert von Formaldehyd liegt weiterhin bei 0,1 ppm. Diese neu geschaffenen Bedingungen erfordern von den Unternehmen der Holzwerkstoffindustrie eine Senkung der Formaldehydemission ihrer Produkte um mindestens den Faktor 2^[7]. Aus diesem Grund sucht die Industrie schon seit längerem nach geeigneten Alternativen.

3 Ergebnisse

3.1 Vorversuche zur Herstellung von ML-Harzen

3.1.1 Allgemeine Durchführung

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer wird das Melamin vorgelegt. Anschließend wird das Wasser zugegeben und auf 90 °C erwärmt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird das Lacton über den Tropftrichter innerhalb von 30 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Die Anfangs milchige Reaktionslösung wird nach Zugabe des Lactons innerhalb von wenigen Minuten klar. Es wird für weitere 6-12 h bei 90 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels IR-Spektroskopie verfolgt.

[6] Frost & Sullivan: Analysis of Global Wood Adhesives Market, Forecast to 2024 - Significant Rise in Volume Demand from Furniture and Building & Construction Industries Fuels Market Growth-, **2018**

[7] Teilweise sind zur Erfüllung der neuen Grenzwerte nach der neuen Prüfnorm Reduktionen der Emissionswerte um das 4fache notwendig

Als Lactone wurden ϵ -Caprolacton und γ -Butyrolacton eingesetzt. Zusätzlich wurden verschiedene molare Verhältnisse von Melamin : Lacton untersucht. Eine Übersicht hierzu gibt Tabelle 1. In einem klassischen Laboransatz betrug die Summe der Einwaagen aus Melamin und Lacton jeweils 50 g. Die Menge an Wasser betrug 100 ml. Die resultierenden Harze hatten daher einen Feststoffgehalt von 33 Massenprozent.

Neben Wasser wurden auch Tetrahydrofuran (THF, Versuch DegrAmin-001) und Dimethylsulfoxid (DMSO, DegrAmin-008) als Lösungsmittel untersucht. Versuch DegrAmin-009 wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt. Diese Ansätze erwiesen sich als nicht zielführend.

Tabelle 1: Übersicht zu Laborversuchen

Batch DegrAmin-	Amin	Lacton	Zusammensetzung in mol		Lösungsmittel	T in °C	t in h
			Amin	Lacton			
001	Melamin	ϵ -Caprolacton	1	3	THF	75	7
002	Melamin	ϵ -Caprolacton	1	3	Wasser	100	7
003	Melamin	ϵ -Caprolacton	1	2	Wasser	100	6
004	Melamin	ϵ -Caprolacton	1	4,5	Wasser	100	6
005	Melamin	γ -Butyrolacton	1	3	Wasser	100	12
006	Melamin	γ -Butyrolacton	1	2	nicht durchgeführt, da nicht sinnvoll, vgl. DegrAmin003		
007	Melamin	γ -Butyrolacton	1	4,5	Wasser	100	6
008	Melamin	γ -Butyrolacton	1	3	DMSO	130	24
009	Melamin	γ -Butyrolacton	1	4,5	ohne	150-170	24
013	Melamin	γ -Butyrolacton	1	6	Wasser	100	6

Die Verwendung von alternativen Lösungsmitteln wie THF und DMSO wurden durchgeführt, um Effekte aufgrund einer möglichen Hydrolyse der Lactone zu vermeiden. Diese Versuche stellten sich als nicht zielführend heraus, da sich das Melamin in diesen Lösungsmitteln nicht löste. Ebenso war der Ansatz DegrAmin-009 nicht zielführend.

3.1.2 Untersuchung des Reaktionsfortschrittes mittels IR-Spektroskopie

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels IR überprüft. In **Abbildung 3** sind beispielhaft die IR-Spektren für den Versuch DegrAmin007 nach 5 min, 180 min und 300 min Reaktionszeit dargestellt. Zusätzlich sind die IR-Spektren der Edukte Melamin (in blau) und γ -Butyrolacton (in orange) dargestellt.

Von besonderem Interesse zur Bestimmung des Reaktionsfortschrittes sind die Ausschnitte zwischen $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ und $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Diese sind zur Verdeutlichung in Abbildung 4 und Abbildung 5 vergrößert dargestellt.

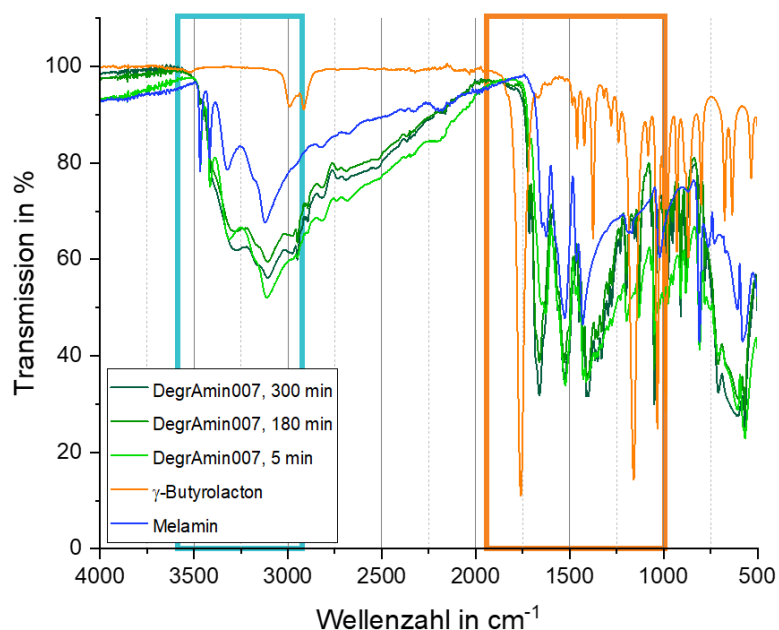


Abbildung 3: IR-Spektren von DegrAmin 007 nach 5 min, 180 min und 300 min Reaktionszeit, Melamin und γ -Butyrolacton

Besonders charakteristisch für Melamin ist die Doppelbande bei 3430 cm^{-1} und 3480 cm^{-1} . Diese ist charakteristisch für die freien NH_2 -Gruppen. Mit fortschreitender Reaktion verschwinden diese Banden. Dies deutet daraufhin, dass die NH_2 -Gruppen abreagieren.

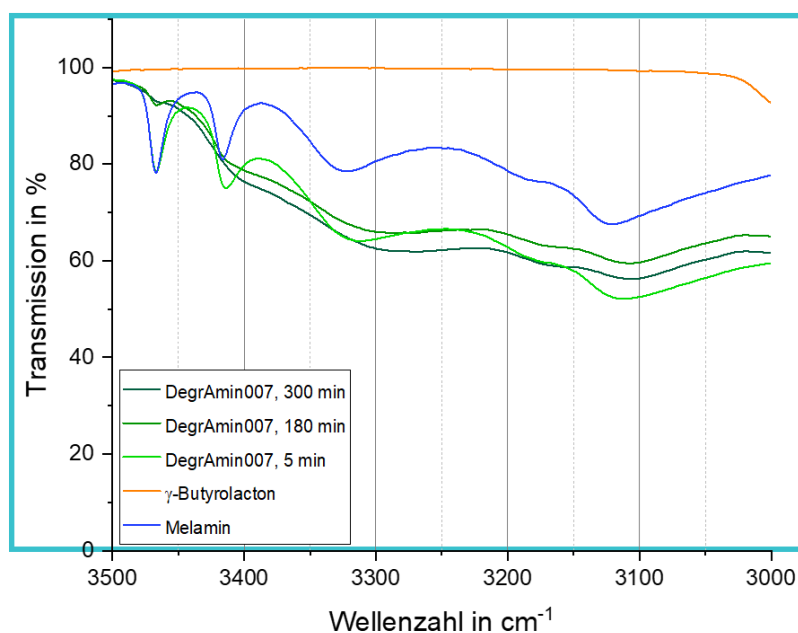


Abbildung 4: Ausschnitt IR-Spektrum von DegrAmin 007 nach 5 min, 180 min und 300 min Reaktionszeit, Melamin und γ -Butyrolacton zwischen $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$

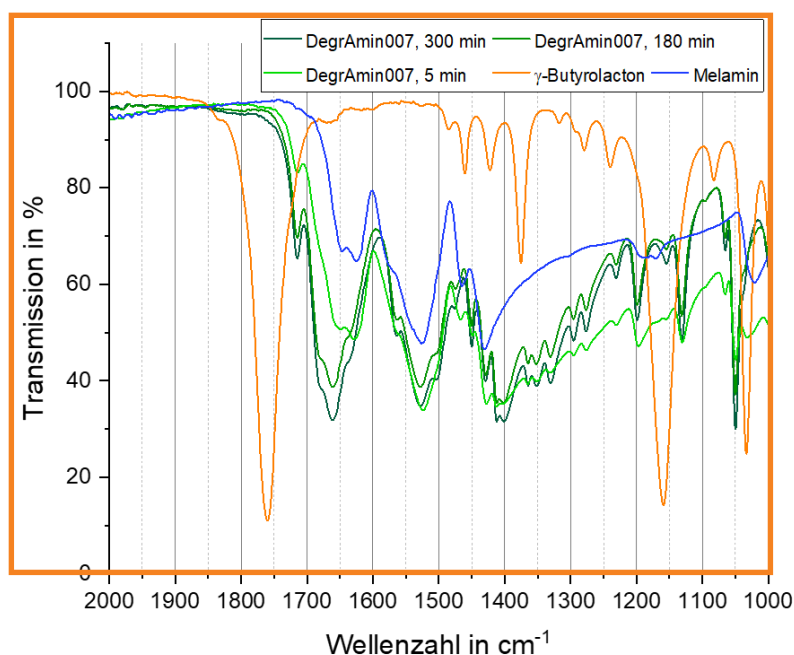


Abbildung 5: Ausschnitt IR-Spektrum von DegrAmin-007 nach 5 min, 180 min und 300 min Reaktionszeit, Melamin und γ -Butyrolacton zwischen 1000-2000 cm^{-1}

Im Bereich zwischen 1000-2000 cm^{-1} zeigt das Butyrolacton zwei intensive Banden bei 1765 cm^{-1} (Carbonylschwingung $\text{C}=\text{O}$) und 1170 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Beide Banden sind charakteristisch für zyklische Lactone und in den Produktspektren nicht mehr vorhanden.

Vor allem im Bereich zwischen 1500-1700 cm^{-1} zeigen die Spektren der Reaktionsmischung DegrAmin-007 Absorptionen, die so in den Edukten nicht auftreten. Die Banden bei 1660 cm^{-1} (symmetrische Streckschwingung) und bei 1720 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung) resultieren aus der Bildung von Imiden. Die Imid-Gruppen werden durch Reaktionen der Amino-Gruppen des Melamins mit zwei Äquivalenten Lacton gebildet (vgl. Abbildung 6). Da das Verhältnis von Lacton : Amino-gruppe, während der Reaktion DegrAmin-007 größer als 1 war ($\text{Lacton} : \text{NH}_2 = 1,5 : 1$, vgl. Tabelle 1) ist dies plausibel. Der Doppelpeak ist charakteristisch für Imide. Die Absorption bei 1680 cm^{-1} kann den gebildeten Amid-Gruppen zugeordnet werden. Diese resultieren aus der Reaktion der Amino-Gruppen des Melamins mit einem Äquivalent Lacton.

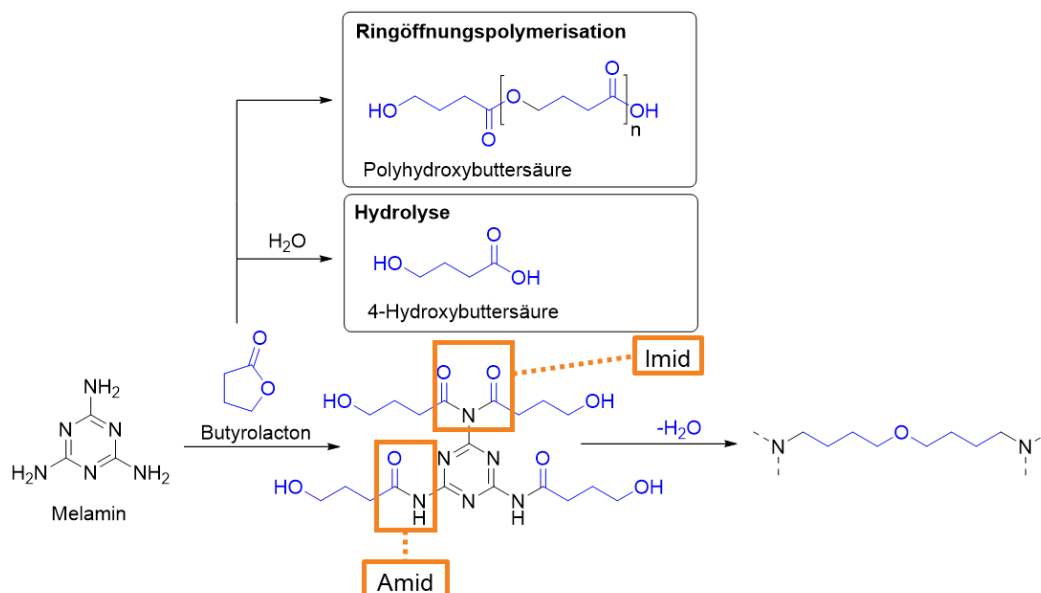


Abbildung 6: Schema zur Umsetzung von Melamin mit Butyrolacton

Mögliche Nebenreaktionen können die Hydrolyse des Lactons oder seine Homopolymerisation durch Ringöffnungspolymerisation sein. Diese sind zusätzlich in Abbildung 6 dargestellt.

Eine Hydrolyse des Lactons führt zur Bildung von 4-Hydroxybuttersäure. Die Carbonylgruppe ($C=O$) der offenen Säure würde eine sehr intensive Absorption bei 1720 cm^{-1} zeigen. In den Produktspektren von DegrAmin (grüne Spektren) ist hier eine leichte Bande erkennbar. Für eine freie Säure ist die Intensität aber nicht stark genug, so dass wenn überhaupt nur ein sehr geringer Teil der Lactone hydrolysiert, vorliegt.

Eine Homopolymerisation des Butyrolactons würde zu Polyhydroxybuttersäure, einem Polyester, führen. Ester zeigen eine Absorption bei 1740 cm^{-1} . Im IR-Spektrum konnte keine entsprechende Absorption detektiert werden, so dass eine Polymerisation oder Oligomerisierung des Lactons ausgeschlossen werden kann. Hinzukommt, dass unter den Reaktionsbedingungen im wässrigen Milieu die Polyester hydrolysieren würden.

3.2 Wirtschaftlichkeits- und Risikoanalyse

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit und Identifizierung möglicher Risiken wurden verschiedene technische und wirtschaftliche Prüffragen definiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse zusammengetragen. Die Prüffragen sind jeweils in schwarz vorangestellt. Die zugehörigen Antworten sind in blau und kursiv gehalten.

3.2.1 Technische Prüffragen

Wie hydrolysestabil sind Hydroxybutyl-Melaminamide/-imide?

Die Harze wurden in wässrigem Medium unter Temperatureinfluss hergestellt und konnten isoliert werden. Die Hydrolyse-Stabilität der Melaminamide und -imide unter den Herstellungsbedingungen der Harze ist daher gegeben.

Welche Bedingungen müssen für einen biologischen Abbau der ML-Harze vorherrschen?

In der Natur:

Eine feuchte Umgebung sowie ein leicht saurer und basischer pH-Wert begünstigen den Abbau von Amiden durch Mikroorganismen oder Pilze. Die ML-Harze werden zu Melamin und Hydroxyalkansäuren hydrolysiert. Das Melamin wird zunächst zu Cyanaursäure umgesetzt. Diese wird dann durch Mikroorganismen über die Zwischenstufen Biuret und Allophanat zu CO₂ und Ammoniak umgesetzt. Der Abbau von Hydroxyalkansäure über Mikroorganismen ist bekannt.

Technisch:

Technisch ist es sinnvoll die Hydrolyse von ML-Harzen gezielt durchzuführen und Melamin und Hydroxyalkansäure chemisch zurecyclen. Hierbei lässt sich ausnutzen, dass Melamin in kaltem Wasser nur bedingt löslich ist. Hierdurch kann es ausgefällt werden und durch Filtration relativ einfach zurückgewonnen werden. Vorteilhaft ist hierbei, dass die Hydroxybutansäure flüssig ist. Die Hydroxyalkansäure kann aus der wässrigen Phase extraktiv entfernt werden und z. B. zur Herstellung von Polyhydroxybuttersäure eingesetzt werden.

Sind die Harze unter Einsatzbedingungen und über die gesamte Einsatzdauer gegenüber einer Zersetzung stabil?

Es wurden DSC-Messungen bis 200 °C durchgeführt. Hierbei konnte keine Zersetzung beobachtet werden. Unter gängigen Einsatztemperaturen sind die Harze daher stabil sein. Zum Langzeitverhalten können noch keine Aussagen getroffen werden.

Welche neuen oder weiteren Emissionen müssen beachtet werden?

Die Hydrolyse von Butyrolacton führt zur Bildung von 4-Hydroxybuttersäure. Diese ist als Liquid E auch als Partydroge bekannt. In geringen Dosen wirkt sie berauschend. Der Emissionsgrenzwert für Butyrolacton liegt bei 28 mg/m³ (vgl. Formaldehyd 124 µm/m³). Der Emissionsgrenzwert sollte aufgrund seiner Größenordnung kein Problem darstellen. Zudem haben Butyrolacton bzw. 4-Hydroxybuttersäure einen deutlich geringeren Dampfdruck als Formaldehyd und werden daher sehr viel langsamer an die Luft abgegeben.

Warum wird in bisherigen Forschungsansätzen für formaldehydfreie Kondensationsharze ausschließlich auf alternative Aldehyde zurückgegriffen?

Diese Frage konnte sowohl von angefragten Harzhersteller als auch Endanwendern nicht endgültig beantwortet werden. Vermutet wird, dass die Kombination von Melamin mit Formaldehyd in der Vergangenheit zu guten Produkteigenschaften führte, bei gleichzeitig geringen Rohstoffpreisen und

unaufwändiger Prozessführung. Erst seit Einstufung von Formaldehyd als krebserregend sowie strengeren Regularien hinsichtlich der Formaldehydemissionen aus Endprodukten wird verstärkt nach Alternativen gesucht. Bei den Lösungsansätzen sollten die chemischen Mechanismen bei der Harzherstellung möglichst wenig geändert werden. Daher beschränkten sich Untersuchungen wohl darauf einen Aldehyd durch einen anderen Aldehyd zu ersetzen.

Bei der Umsetzung von zyklischen Lactonen in wässrigem Medium besteht außerdem die Gefahr der Hydrolyse und/oder der Selbstpolymerisation. Beides konnte in den durchgeführten Vorversuchen nicht bestätigt werden.

Welche weiteren biobasierten Lactone gibt es, die ebenfalls in Betracht gezogen werden können?

Großtechnisch verfügbar sind ϵ -Caprolacton und γ -Butyrolacton. Ein weiteres interessantes biobasiertes Lacton ist das γ -Valerolacton. Dieses lässt sich aus Lävulinsäure herstellen. Lävulinsäure ist unter anderem ein Produkt des säurekatalysierten Abbaus von Cellulose. Bisher sind die technischen Anwendungen von Lävulinsäure begrenzt, weshalb sie gegenwärtig ein eher unerwünschtes Nebenprodukt vor allem bei der Hydroxymethylfurfuralherstellung darstellt.

Welche physikalischen Eigenschaften besitzen die neuartigen, formaldehydfreien, biobasierten Aminoharze, vor allem im Vergleich zu herkömmlichen Melamin-Formaldehyd-Harzen?

Die Harze sind in wässrigem Medium bei leichter Erwärmung löslich neigen beim Abkühlen aber zur Phasentrennung. Die Verwendung von Emulgatoren kann dieses Problem lösen. Im Vergleich zu herkömmlichen MF-Harzen sind die Produkte etwas hydrophober. Die Vernetzungsdichte der ML-Harze wird ebenfalls geringer als die von klassischen MF-Harzen sein. Dies kann geringere mechanische Festigkeiten verursachen.

3.2.2 Wirtschaftliche Prüffragen

In welchem Bereich liegt der Preis der neuartigen ML-Harze? Können die ML-Harze zu konkurrenzfähigen Preisen produziert werden, um mit anderen Harzen wettbewerbsfähig zu sein?

Aus prozesstechnischer Sicht sind zur Herstellung der ML-Harze keine signifikanten Preissteigerungen im Vergleich zu MF-Harzen zu erwarten. Beide Harze werden in heißem, wässrigem Medium nach vergleichbarem Verfahren hergestellt. Anlagentechnik sowie Energiebedarf sind vergleichbar. Die Reaktionszeiten in den Laborversuchen waren für beide Harztypen ebenfalls ähnlich.

Preisunterschiede zwischen MF- und den neuartigen ML-Harzen sind hauptsächlich auf unterschiedliche Rohstoffpreise zwischen Butyrolacton und Formaldehyd zurückzuführen. Der Marktpreis für γ -Butyrolacton (Reinheit 99,5%) liegt derzeit im Bereich von 1500-2000 EUR/t^[8]. Formaldehyd ist als 37 Gew.%, wässrige Lösung zum Preis von 200-400 EUR/t erhältlich. Umgerechnet auf reines

⁸ <https://www.tradeindia.com/products/gamma-butyrolactone-gbl-c4509747.html>

Formaldehyd beträgt der Preis 540-1100 EUR/t (Kosten des Wassers werden vernachlässigt). Der Preis für reines Butyrolacton ist damit etwa doppelt so hoch wie der Preis für reinen Formaldehyd. Dieser Preisunterschied wird sich letztendlich auf die Produkte niederschlagen. Bei einem Melaminpreis von etwa 700 EUR/t kostet eine Tonne klassisches MF-Harz bei einem angenommen Massenverhältnis von Melamin : Formaldehyd = 50 : 50 etwa 600 bis 900 EUR/t Feststoff (zzgl. Prozesskosten), ein ML-Harz bei einem angenommen Massenverhältnis von Melamin : Butyrolacton = 50 : 50 etwa 1100-1350 EUR/t Feststoff (zzgl. Prozesskosten). Die ML-Harze werden daher etwa doppelt so teuer sein.

Nach Rücksprache mit Industrieunternehmen aus verschiedenen Branchen wäre eine Preissteigerung um das 3fache gegenüber klassischen MF-Harzen tolerierbar, wenn die Produkte formaldehydfrei und besser recyclebar sind. Die Performance der ML-Harze muss dann aber vergleichbar mit klassischen MF-Harzen.

Wie kann die Produktion von Melamin ökonomischer und ökologischer gestaltet werden, um die Ökobilanz der ML-Harze noch weiter zu verbessern, z. B. Nutzung regenerativer Energie bei der Prozessdurchführung? Kann Melamin langfristig durch eine biobasierte Komponente ersetzt werden?

Eine biobasierte Alternative die Melamin adäquat ersetzen kann, konnte bisher nicht identifiziert. Generell setzen viele Industrienehmen verstärkt darauf ihren Energiebedarf bis spätestens 2050 Treibhausgasneutral zu decken und setzen daher vermehrt auf regenerative Energien.

Wie kann eine großtechnische Herstellung realisiert werden?

Unter Berücksichtigung der Laborversuche kann eine großtechnische Herstellung mit gängiger Anlagentechnik in einem beheizbaren Rührkesselreaktor mit Zudosierung realisiert werden. Denkbar ist ebenfalls eine kontinuierliche Herstellung im Rohrreaktor solange die benötigten Reaktionszeiten realisiert werden können.

Welche Entwicklungen sind hinsichtlich von Angebot, Preis und Verfügbarkeit von biobasierten γ -Butyrolactons zu erwarten?

Neben γ -Butyrolacton wird zukünftig das aus Lävulinsäure herstellbare γ -Valerolacton technisch verfügbar sein. Beide Lactone sind unabhängig von fossilen Ressourcen herstellbar. Aufgrund neuer optimierter Verfahren zum Biomasseausschluss sind zukünftig stabile Preise zu erwarten. Eine steigende Nachfrage und höhere Produktionskapazitäten können sich ebenfalls positiv auf den Preis auswirken.

3.3 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Positionen sind unterteilt in Personal, Material, Sonstige Sachkosten und Reisen.

Tabelle 2: Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises (alle Angaben in €)

Personal	Material	Reisen	Summe
----------	----------	--------	-------

Kosten	65.736,98	189,47	275,24	66.201,69
---------------	-----------	--------	--------	-----------

4 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten

Projektarbeiten

Die Holzwerkstoffindustrie und mit ihr verbundene Industrien stehen aufgrund der neuen Prüfnorm DIN EN 16516 hinsichtlich der Erfüllung der vorgeschriebenen maximalen Formaldehydemissionen vor einer großen Herausforderung. Es wird davon ausgegangen, dass die Emissionen gängiger Produkte um mindestens den Faktor 2 teilweise sogar um das Vierfache reduziert werden müssen. Der Großteil der Formaldehydemissionen wird von den verwendeten Harzsystemen verursacht, die zur Herstellung der Holzwerkstoffe eingesetzt werden. Dies sind überwiegend MF-, UF- und MUF-Harze. Viele Firmen sind daher bestrebt komplett formaldehydfreie Harzsysteme einzusetzen. Allerdings gibt es nach unseren Informationen bisher keine zufriedenstellenden Alternativen.

Bisherige Ansätze zur Vermeidung von Formaldehyd bei der Herstellung von Aminoplastharzen beschränken sich ausschließlich auf alternative Aldehyde als Formaldehydschäbstitut. Diese verlagern das Emissionsproblem aber nur. Untersuchte Alternativen wie Glyoxal oder Glutaraldehyd sind zwar nicht wie Formaldehyd als krebserregend eingestuft, trotzdem sind sie gesundheitlich bedenklich. Das Emissionsproblem wird daher nur vom Formaldehyd auf andere gesundheitsschädliche Aldehyde verlagert.

Die Verwendung von Lactonen zur Einführung der für die spätere Aushärtung benötigten Hydroxy-Gruppen ist bisher nicht bekannt. Die mangelnden wissenschaftlichen Untersuchungen erschweren es Harzhersteller von einer Projektteilnahme zu überzeugen, da Ihnen das Risiko zu groß erscheint. In der Sondierungsphase wurden daher erste Vorversuche durchgeführt, in denen Melamin mit Butyro- und Caprolacton umgesetzt wurden. Die angefallenen Personalkosten wurden zur Durchführung und Auswertung der orientierenden Laborvorversuche benötigt.

Weiterhin wurden Industrieunternehmen aus verschiedenen Anwendungsbereichen kontaktiert, die standardmäßig Aminoplastharze in ihren Prozessen einsetzen. In den stattgefunden online als auch persönlichen Treffen wurden sowohl die aktuellen Herausforderungen hinsichtlich Nachhaltigkeit, Recycling und Formaldehydemissionen diskutiert, als auch möglich Anforderungen an die neuen Harzsysteme zusammengetragen.

Aus den am WKI durchgeführten Versuchen sowie den Gesprächen mit den Industrieunternehmen wurden verschiedene Verwertungsmöglichkeiten abgeleitet. Diese sind im Folgenden erläutert.

4.1 Wissenschaftlich-technische Verwertung

Ausbildung des Wissenschaftlichen Nachwuchses

An dem Projekt waren insgesamt zwei studentische Hilfskräfte beteiligt. Durch die Mitarbeit im Projekt konnten Sie ihre Erfahrungen über die Hochschule hinaus erweitern und Einblicke in die Forschungsarbeit gewinnen. Sie unterstützten bei der Durchführung der Laborversuche und der Analytik und waren mit der Dokumentation der Ergebnisse beauftragt.

Wissenstransfer

Die Projektergebnisse wurden im Rahmen der Jahrestagung des pro-K Kunststoffverbandes verschiedenen HPL-Herstellern präsentiert.

Die Projektergebnisse wurden Industriepartnern aus dem Bereich der Dekorpapiere in bilateralen Treffen vorgestellt und unter dem Gesichtspunkt der Verarbeitbarkeit der Harze diskutiert.

Initiierung eines Folgeprojektes

Unternehmen der MF-Harz verarbeitenden Industrie haben Interesse an einem Folgeprojekt zur Weiterentwicklung des Forschungsansatzes zur Herstellung von ML-Harzen bekundet. Ein Konzept zur Durchführung einer Machbarkeitsphase im Rahmen des Forschungsprogrammes „Ideenwettbewerb- Neue Produkte für die Bioökonomie“ unter Beteiligung verschiedener Industriepartner wurde erstellt und im Juni 2022 in Berlin dem Projektträger Jülich (PTJ) präsentiert. Eine Machbarkeitsphase wurde nicht befürwortet. Auf Nachfrage wurde uns mitgeteilt, dass dies im Wesentlichen auf die begrenzten Haushaltsmittel zurückzuführen ist. Der Forschungsansatz sowie die Ergebnisse der Vorversuche wurden aber als vielversprechend und förderfähig angesehen. Die Ergebnisse der Sondierungsphase werden daher dazu genutzt ein Folgeprojekt unter Industriebeteiligung auszuarbeiten. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichtes sind wir noch auf der Suche nach einer geeigneten Fördermöglichkeit.

Es wurde in Kooperation mit dem proK-Kunststoffverband ein Leaflet erstellt, in welchem Möglichkeiten eines HPL-Recyclings und verschiedene End of Life Szenarien betrachtet werden. Ein Aspekt hierbei ist die Verwendung umweltfreundlicher ML-Harze. Das Leaflet befindet sich Stand 03/2023 in der Prüfung beim proK Kunststoffverband.

4.2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Projekt haben wir mit verschiedenen Verarbeitern von Melamin-Formaldehyd-Harzen Kontakt aufgenommen. Hierzu zählen Hersteller von Hochdrucklaminat-Platten (High Pressure Laminate, HPL) sowie verarbeitende Unternehmen von Imprägnierharzen u. a. für Dekorfolien.

Die wesentlichen Herausforderungen bei der Verwendung herkömmlicher MF-Harze sehen die kontaktierten Industrieunternehmen in:

- den strengeren Regularien hinsichtlich der Formaldehydemissionen
- dem Recycling und der Entsorgung ihrer auf MF-Harz basierten Produkte

Auf der Jahrestagung des pro-K Kunststoffverbandes (03/2022) wurden Probleme und Herausforderungen hinsichtlich des Recyclings von HPL diskutiert. Eine Zerkleinerung der HPL-Platten und eine Verwendung als Füllstoff wurde zwar als zum Teil für zielführend befunden, dadurch entstehen aber weitere Herausforderungen. Diese sind:

- Aufgrund der Härte der ausgehärteten Harze ist der Energieaufwand zur Zerkleinerung der resultierenden Produkte sehr hoch
- Die zerkleinerten Fraktionen können als Füllstoffe eingesetzt werden, es lässt sich aber nicht vermeiden, dass diese kleineren Partikel in die Umwelt gelangen und dort zur Anreicherung von Mikroplastik führen

Bioabbaubare Harzsysteme wie die Melamin-Lacton-Harze würden bei Exposition in die Umwelt einen biologischen Abbau ermöglichen und Mikroplastik vermeiden. Zudem würde ein bioabbaubares Harzsystem eventuell eine Kompostierung ermöglichen und HPL-Platten müssten dann nicht wie bisher als Sondermüll entsorgt werden. Gleichzeitig muss aber auch berücksichtigt werden, dass die Dauerhaftigkeit der Produkte durch ein biobasiertes Harzsystem eingeschränkt wird. HPL-Anwendungen über eine Dauer von mehreren Jahren (bis zu 50 Jahre) z. B. im Fassadenbereich oder z. B. in Schwimmbäder müssen daher kritisch hinterfragt werden. Dennoch stellt der formaldehydfreie Lösungsansatz und die Möglichkeit einer biologischen Abbaubarkeit der Harze für alle kontaktierten Unternehmen einen interessanten Ansatzpunkt dar.

Zudem eröffnen die Melamin-Lacton-Harze neue Möglichkeiten zum chemischen Recycling der Harze. Möglichkeiten zur Verwendung von Melamin-Lacton-Harzen wurden mit verschiedenen Firmen diskutiert. Der Hauptfokus lag dabei im Wesentlichen neben der Verwendung möglichst biobasierter Produkte auf der Verwendung von formaldehydfreien Systemen. Prinzipiell kommen daher anstelle der Lactone auch alternative biobasierte Aldehyde wie Hydroxymethylfurfural, Glyoxal oder Glutaraldehyd als Reaktionspartner für Melamin in Frage. Glyoxal und Glutaraldehyd sind gegenwärtig zu teuer und außerdem physiologisch bedenklich. Hydroxymethylfurfural stellt hingegen eine interessantere Alternative dar. Es ist vom Bundesamt für Risikobewertung als physiologisch unbedenklich eingestuft und ist bereits im technischen Maßstab verfügbar. Wie Arbeiten aus anderen Projekten am Fraunhofer WKI zeigen, neigen HMF-basierte Melaminharze zum Nachdunkeln, was für Imprägnierharze speziell bei helleren Folien von Nachteil ist. Die in den orientierenden Laborversuchen hergestellten Melamin-Lacton-Harze sind hingegen farblos. Die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ist gegeben.

4.3 Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Bisher sind uns keine FE-Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die für das Vorhaben relevant sind.

Anlage 1: Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Nicht festgelegt	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel DegrAmin - Verwendung biobasierter Lactone zur Herstellung von formaldehydfreien, emissionsarmen und biologisch abbaubaren Aminoplastharzen		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Eschig, Steven	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2022	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation Schlussbericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) Bienroder Weg 54 E 38108 Braunschweig	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen FKZ 031B1186	
	11. Seitenzahl 18	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben	
	14. Tabellen	
	15. Abbildungen	
16. Zusätzliche Angaben Schlussbericht zur Sondierungsphase		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, 06.03.2023		

18. Kurzfassung

Im Projekt wurden Vorversuche zur Herstellung von Melamin-Lacton-Harzen durchgeführt. Hierbei wurde Melamin mit Caprolacton und Butyrolacton umgesetzt. Die molaren Verhältnisse von Melamin zu Lacton in den Ansätzen wurden variiert. Weiterhin wurden Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel und Zeit variiert. Die Reaktionen wurden mittels IR- verfolgt. Hierbei zeigte sich, dass die charakteristischen Banden der Amingruppen des Melamins bei 3430 cm^{-1} und 3480 cm^{-1} ebenso wie charakteristische Carbonylbande des Lactons bei 1765 cm^{-1} verschwinden, was auf eine Abreaktion hindeutet. Zusätzlich zeigte das IR charakteristische Absorptionen für Amid- und Imid-Strukturen, die in den prognostizierten Produkten vorkommen. Nebenreaktionen wie die Homopolimerisation der Lactone wurden nicht beobachtet. Weiterhin wurde eine Wirtschaftlichkeits- und Risikoanalyse durchgeführt. Hierfür wurden technische und wirtschaftliche Prüffragen definiert, die in Zusammenarbeit mit Industrieunternehmen diskutiert wurden. Basierend auf den Ergebnissen der Sondierungsphase wurde ein Konzept für eine Machbarkeitsphase bzw. für Folgeprojekte ausgearbeitet.

19. Schlagwörter

Bioökonomie, Aminoharze, formaldehydfrei, Melamin

20. Verlag

nicht bekannt

21. Preis

nicht vergeben