

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 144 985 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.08.93**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B27N 7/00**

(21) Anmeldenummer: **84114876.0**

(22) Anmeldetag: **06.12.84**

(54) **Verfahren zur Verminderung der Formaldehydabgabe von furnierten Span- und Faserplatten.**

(30) Priorität: **07.12.83 DE 3344239**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.06.85 Patentblatt 85/25**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**25.08.93 Patentblatt 93/34**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB LI NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 006 486**  
**EP-A- 0 012 169**  
**DE-A- 2 917 159**

**DERWENT JAPANESE PATENT REPORT, Wo-**  
**che 7, Section Chemical, 1974, Zusammen-**  
**fassung Nr. 74 12177V[07], Derwent Publica-**  
**tions, GB; & JP-A-48 072 308 (KOWA CO.**  
**LTD)**

**IDEM**

(73) Patentinhaber: **Casco Nobel AB**  
**Box 11010**  
**S-100 61 Stockholm(SE)**

(72) Erfinder: **Roffael, Edmone, Prof. Dr.-Ing.**  
**J.-Fraunhoferstrasse 25**  
**D-3300 Braunschweig(DE)**  
Erfinder: **May, Hans-Albrecht**  
**Teichstätte 25**  
**D-3153 Lahstedt 1(DE)**

(74) Vertreter: **Schöld, Zaid**  
**Nobel Industries AB Patent Department Box**  
**11554**  
**S-100 61 Stockholm (SE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 144 985 B1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Formaldehydabgabe von mit Veredelungsschichten furnierten Span- und Faserplatten, wobei die Span- oder Faserplatten der Emissionsklasse E1 angehören.

Unter Holzspanplatten versteht man Platten aus Holzspänen, die mit einem Bindemittel aus Kunstharzleim heißgepreßt werden. Durch Größe, Form und Anordnung der Späne und die Menge des Kunstharzanteils, die im allgemeinen im Bereich von 5 bis 10% liegt, können die Eigenschaften der Holzspanplatten stark variiert werden. Die Holzspanplatten lassen sich mit Dekorfilmen, Grundierfilmen und Furnieren, beispielsweise mit wertvollen Hölzern, beschichten.

In der Bundesrepublik Deutschland ist der Verbrauch an Holzspanplatten in den letzten Jahren sehr stark gestiegen. Während die Produktion von Holzspanplatten 1969 bei 3,4 Millionen Kubikmeter lag, stieg sie 1971 auf 4,3 Millionen Kubikmeter an und betrug 1980 bereits 6,2 Millionen Kubikmeter.

Harnstoffharze oder Aminoplaste sind die weitaus am meisten benutzten Spanplattenbindemittel. Sie zeichnen sich durch günstigen Preis und hohe Festigkeit der Verleimung aus und ermöglichen zudem sehr kurze Preßzeiten. Die Harnstoffharze besitzen jedoch den großen Nachteil, daß sie während des Gebrauchs der Spanplatten Formaldehyd abgeben, der nicht nur einen unangenehmen Geruch besitzt sondern auch gesundheitsbedenklich ist, und daher unterliegt die Verwendung von Harnstoffharzen als Bindemittel bestimmten Beschränkungen.

Es ist heute bereits möglich, auch nach anderen Verfahren aminoplastgebundene Holzspanplatten mit einer Formaldehydabgabe - gemessen nach dem Perforatorverfahren (DIN EN 120; Bestimmung von Formaldehyd in Spanplatten, Perforatormethode, Beuth-Verlag, Berlin, Köln) - von unter 10 mg/100 g atro Platte herzustellen. Bauspanplatten dieser Emissionsklasse (E1) dürfen unbeplankt und unbeschichtet uneingeschränkt in Wohnräumen eingesetzt werden (vgl. ETB-Richtlinie 1980: Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehydkonzentration in der Raumluft, Fassung April 1980, Beuth-Verlag, Berlin, Köln).

Isocyanate werden bisher nur in geringem Umfang als Bindemittel für Spanplatten verwendet. Speziell Diphenylmethandiisocyanat hat sich aber als ausgezeichnetes Bindemittel erwiesen, mit dem sich Platten von hoher Dauerhaftigkeit herstellen lassen. Der Preis dieser Produkte hat bisher jedoch eine breitere Anwendung verhindert.

In der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 0 012 169 werden mehrschichtige, vorwiegend aminoplastgebundene Span- oder Faserplatten beschrieben, die in einem Innenbereich, vorzugsweise in der Mittelschicht, als Bindemittel einen nicht zur Gruppe der Aminoplaste gehörenden Kleber, zum Beispiel Diisocyanat, aufweisen und die dadurch gekennzeichnet sind, daß für diesen Innenbereich nur solche Bindemittel verwendet werden, deren Aushärtung durch die Anwesenheit von zusätzlichen formaldehydreaktiven Stoffen nicht beeinträchtigt wird, wobei dem Bindemittel diese zusätzlichen Stoffe in Form von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Harnstoffen, Thioharnstoffen, Melamin oder Dicyandiamid beigemischt sind, die mit dem nach dem Pressen der Platte noch vorhandenen oder freiwerdenden Formaldehyd unter Feuchte- und/oder Wärmeeinwirkung direkt, gegebenenfalls auch indirekt über Spaltprodukte, ihn abbindend reagieren.

Die veröffentlichte europäische Patentanmeldung 0 006 486 betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Formaldehydabgabe von aminoplastgebundenen Span- oder Faserplatten, bei dem auf die Oberfläche der Platten im heißen Zustand unmittelbar in kurzem Zeitabstand nach deren Entnahme aus der Heizpresse Harnstoffe oder andere Ammoniak abspaltende Stoffe in Form einer wäßrigen Lösung aufgebracht werden.

Diese E1-Platten werden aber in der Sperrholzindustrie in vielen Fällen mit Veredelungsschichten furniert, zum Beispiel mit Mahagoni, beispielsweise für die Herstellung von Paneelen. In der Sperrholzindustrie ist es üblich, zum Furnieren Harnstoff-Formaldehyd-Harze mit hohem Formaldehydgehalt (Molverhältnis Harnstoff : Formaldehyd 1 : 1,6 bis 1 : 1,8) als Bindemittel zwischen dem Furnier und der Platte einzusetzen. Auch bei der Aufbringung von Kunststoffoberflächen für den Möbelbau werden heißhärtende formaldehydreiche Harnstoff-Formaldehyd-Harze verwendet.

Durch die Anwendung dieser Bindemittel kann sich die Formaldehydabgabe der furnierten bzw. anderweitig beschichteten Platten je nach Beschichtungstyp, Holzart, Dicke, Schnitttrichtung und Herstellungsbedingungen so erhöhen, daß die gesetzlichen Erfordernisse nicht mehr erfüllt werden. Auch die formaldehydmindernde Wirkung des Absperrrens (zum Beispiel durch das Furnier) geht verloren und wird völlig überdeckt (vgl. Marutzky, R., Mehlhorn, L. und Wenzel, W., 1981: "Empfehlungen zur Verwendung von Spanplatten im Möbelbau", Vortrag, gehalten anlässlich des Symposiums der Mobil Oil AG in Grainau am 18. September 1981). Dies trifft insbesondere zu, wenn die Formate der furnierten Platten bzw. der Paneele sehr klein sind (vgl. ETB-Richtlinien).

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, gemäß dem es möglich ist, die Formaldehydabgabe von Span- und Faserplatten mit aufgetragenen Veredelungsschichten zu verringern, wobei die Platten selbst der Emissionsklasse E1 angehören, die Veredelungsschichten insbesondere wertvolle Furnierhölzer sind und unter Verwendung von Harnstoff-  
5 Formaldehyd-Harzen mit hohem Formaldehydgehalt aufgebracht worden sind.

Das in der oben erwähnten europäischen Patentanmeldung EP-A-6486 beschriebene Verfahren eignet sich zur Lösung dieser Aufgabe nicht, da durch das Aufsprühen auf die bereits furnierten Platten von Harnstoff oder anderen Ammoniak abspaltenden Stoffen in Form einer wäßrigen Lösung die Veredelungsschichten beschädigt und stark verfärbt würden.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß die oben genannte Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß die Platten vor dem Furnieren in an sich bekannter Weise mit wäßrigen Lösungen von Harnstoff und/oder anderen Ammoniak abspaltenden Verbindungen behandelt werden und daß anschließend in an sich bekannter Weise die Veredelungsschichten aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäß behandelten Platten werden vorzugsweise mit Mahagoniholz furniert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als formaldehydreaktive Stoffe Harnstoff und/oder andere Ammoniak abspaltende Verbindungen, wie zum Beispiel Ammoniumcarbonat, verwendet. Solche Stoffe sind in der europäischen Patentanmeldung EP-A-12169 (entsprechend der DE-PS 28 29 021) beschrieben. Durch das erfindungsgemäße Verfahren soll nicht die Formaldehydabgabe der Rohplatten selbst vermindert werden, da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Platten der Emissionsklasse E1  
20 verwendet werden, für deren Verwendung es im Bauwesen keiner weiteren Verringerung in ihrer Formaldehydemission bedarf. Erfindungsgemäß ist es möglich, Platten, die kaum Formaldehyd abgeben, unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen zu furnieren, ohne daß die fertige furnierte Platte unzulässige Mengen an Formaldehyd abgibt. Die Spanplatte fungiert als Träger für den Formaldehydfänger. Durch die räumliche Trennung zwischen dem Harnstoff-Formaldehyd-Harz und dem Formaldehydfänger geht die  
25 Härtung des Harzes ungestört vonstatten, während der freie Formaldehyd in der Platte abgefangen wird (vgl. Erörterung des Standes der Technik in der DE-PS 28 51 589).

Beim Furniervorgang wandert der frei vorliegende Formaldehyd von den Oberflächen der Platten in das Platteninnere, wo sich die Formaldehydfänger befinden (vgl. hierzu die Lehre der DE-PS 28 51 589). Dort reagiert der hineindiffundierende Formaldehyd mit den Formaldehydfängern. Auf diese Weise läßt sich die  
30 Formaldehydabgabe der furnierten Platten drastisch vermindern.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden wäßrige Lösungen von Harnstoff und/oder anderen Ammoniak abspaltenden Verbindungen verwendet. Die wäßrigen Lösungen können Konzentrationen im Bereich von 5% bis 60%, vorzugsweise von 30% bis 50%, aufweisen. Sie werden auf einfache Weise hergestellt, indem man die entsprechenden Verbindungen in Wasser löst. Als Ammoniak abspaltende  
35 Verbindungen können Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat verwendet werden. Bevorzugt wird Harnstoff in Abmischung mit Ammoniumcarbonat verwendet. Der Anwendungsbereich der vorliegenden Erfindung ist nicht

auf aminoplastharzgebundene Spanplatten der Emissionsklasse E1 beschränkt, sondern das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit Erfolg auf isocyanatgebundene Spanplatten und phenolformaldehydharzgebundene Spanplatten anwenden, die von sich aus kaum oder gar keinen Formaldehyd abgeben, aber durch das Furnieren mit Aminoplastharzen als Bindemittel an Formaldehydabgabepotential gewinnen. Auch emissionsarme Faserplatten können entsprechend dem Verfahren behandelt werden.

Das folgende Beispiel erläutert die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### 45 Beispiel

Eine Spanplatte der Emissionsklasse E1 [Perforatorwert 8,0 mg (jodometrisch) bzw. 6,1 mg (photometrisch)/100 g atro Platte] wurde mit 220 g/m<sup>2</sup> einer 50%igen Harnstoff-Formaldehyd-Harzlösung (Molverhältnis 1:1,6) bestrichen und anschließend mit einem Furnier (Mahagoni, Dicke 0,6 mm) beschichtet.

Zum Vergleich wurde die gleiche Platte vor dem Furnieren unter den gleichen Bedingungen mit einer  
50 30%igen Harnstofflösung in einer Menge von 100 g/m<sup>2</sup> besprüht und anschließend, wie beschrieben, furniert.

In den folgenden Tabellen sind die Formaldehydabgabebeträge der furnierten Spanplatten nach der WKI-Methode (Roffael, E., 1975: Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Ermittlung der  
55 Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten für das Bauwesen. Holz-Zentralblatt 101, Seiten 1403 bis 1404) wiedergegeben. Fallweise wurden auch die Formaldehydabgabebeträge der unfurnierten Platte mit angegeben. Aus den tabellierten Angaben wird deutlich, daß durch die Behandlung der Spanplatten mit formaldehydreaktiven Stoffen eine erhebliche Verminderung der Formaldehydabgabe

gegenüber den unbehandelten Platten eintritt. Diese Verminderung liegt nach einer Prüfdauer von 144 h im WKI-Test bei über 30%. Die Formaldehydabgabebeträge wurden an furnierten Spanplatten nach der Perforatormethode nicht bestimmt, da die Perforatormethode auf beschichtete oder anderweitig oberflächenbehandelte Platten nach der ETB-Richtlinie nicht anwendbar ist.

Tabelle I

Formaldehydabgabebestimmung

| Probe  | Feuchte<br>% | mg CH <sub>2</sub> O/100 g atro Platte<br>nach der Perforatormethode | mg CH <sub>2</sub> O/100 g atro Platte<br>nach der WKI-Methode |
|--|--------------|--|--|
|  |              | jodometrisch photometrisch   | 24 h 48 h 72 h 144 h   |
| Spanplatten<br>unfurniert  | 7,18         | 8,0 6,1  | 5,7 11,2 - -   |
| Spanplatten<br>furniert  | 8,94         |  | 8,1 16,4 19,0 35,1   |
| Spanplatten mit 30 %iger<br>Harnstofflösung (100 g/m <sup>2</sup> )<br>Platte) besprüht und an-<br>schließend furniert | 8,77         |  | 5,4 9,1 12,0 23,1  |

Die Formaldehydabgabebeträge der furnierten Spanplatten wurden nach der WKI-Methode (Roffael 1975) und nicht nach der Perforatormethode ermittelt, da die letztgenannte Methode für die Bestimmung der Formaldehydabgabe von beschichteten oder anderweitig oberflächenbehandelten Spanplatten nach der ETB-Richtlinie (1980) nicht anwendbar ist.

Tabelle II

Tabelle: Verminderung der Formaldehydabgabe von beschichteten Holzspanplatten, deren Rohspanplatten der Emissionsklasse E1 angehören, durch Besprühen mit Formaldehydfängern

| Plattentyp | Besprühung<br>mit  | Furnierung<br>mit                | Lagerungsdauer im WKI-Test  |      |       |
|------------|--|----------------------------------|---|------|-------|
|            |  |                                  | Formaldehydabgabe (in mg/100g atro Spanplatte)<br>nach dem Furnieren, ermittelt nach der<br>WKI-Methode |      |       |
|            |  |                                  | 24 h  | 48 h | 144 h |
| PF-Platte  | -  | Eichen-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 5,9   | 8,3  | 16,4  |
| PF-Platte  | 100g/m <sup>2</sup> einer Lösung<br>von 20 % Harnstoff<br>und 10 % Ammonium-<br>carbonat in Wasser | Eichen-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 3,0   | 5,2  | 8,5   |
| UF-Platte  | -  | Eichen-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 9,8   | 15,1 | 26,3  |
| UF-Platte  | 100g/m <sup>2</sup> einer Lösung<br>von 20 % Harnstoff<br>in Wasser                                | Eichen-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 6,9   | 12,4 | 23,6  |
| UF-Platte  | 100g/m <sup>2</sup> einer Lösung<br>von 50 % Harnstoff<br>in Wasser                                | Eichen-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 5,1   | 10,0 | 20,0  |

Fortsetzung Tabelle II

|            |  |                                   |     |      |      |
|------------|--|-----------------------------------|-----|------|------|
| UF-Platte  | -  | Kiefern-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 9,2 | 18,4 | 34,3 |
| UF-Platte  | 100g/m <sup>2</sup> einer Lösung<br>von 20 % Harnstoff<br>in Wasser  | Kiefern-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 7,0 | 12,7 | 30,4 |
| UF-Platte  | 100g/m <sup>2</sup> einer Lösung<br>von 50 % Harnstoff<br>in Wasser  | Kiefern-Furnier<br>(0,75 mm dick) | 6,1 | 10,7 | 18,7 |
| <hr/>      |  |                                   |     |      |      |
| PF-Platte: | Phenolharz-gebundene Holzspanplatte mit einem Perforatorwert von 7,4 mg/100g atro                          |                                   |     |      |      |
| UF-Platte: | Harnstoffformaldehydharz-gebundene Holzspanplatte mit einem Perforatorwert von 8,6 mg/100g atro Spanplatte |                                   |     |      |      |

Die Furniere wurden auf die Spanplatten durch Heißpressen bei 120 °C unter Einsatz eines Harnstoffformaldehydharzes mit einem Molverhältnis U:F von 1:1,6 aufgebracht. Das Bindemittel (50 % Feststoff) wurde in Mengen von 110g/m<sup>2</sup> auf die Spanplatten gebracht.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Verminderung der Formaldehydabgabe von mit Veredelungsschichten furnierten Span- und Faserplatten, wobei die Platten der Emissionsklasse E1 angehören und wobei die Furnierklebung mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz als Bindemittel durchgeführt wird, dadurch **gekennzeichnet**, dass die Platten vor dem Furnieren in an sich bekannter Weise mit wässrigen Lösungen von Harnstoff

und/oder anderen Ammoniak abspaltenden Verbindungen behandelt werden und dass anschliessend in an sich bekannter Weise die Veredelungsschichten aufgebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, dass Span- oder Faserplatten verwendet werden, die mit alkalischen Phenolformaldehydharzen oder Diisocyanatharzen gebunden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, dass die Behandlung mit den wässrigen Lösungen durch Besprühen erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, dass die wässrigen Lösungen Konzentrationen im Bereich von 5 % bis 60 % aufweisen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, dass man als Ammoniak abspaltende Verbindungen Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat oder Harnstoff in Abmischung mit Ammoniumcarbonat verwendet.

### Claims

1. Process for reducing the formaldehyde emission by chipboards and fibreboards veneered with finishing layers, the boards falling into emission class E1, and the veneer bonding being carried out with a urea formaldehyde resin as a binder, characterised in that the boards are treated, prior to veneering, in a conventional manner with aqueous solutions of urea and/or other compounds which give off ammonia, and that the finishing layers are subsequently applied in a conventional manner.
2. Process according to Claim 1, characterised in that chipboards or fibreboards are used which are bound with alkaline phenol formaldehyde resins or diisocyanate resins.
3. Process according to Claim 1, characterised in that the treatment with the aqueous solutions is effected by spraying.
4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the aqueous solutions have concentrations in the range from 5% to 60%.
5. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the compounds used which give off ammonia are ammonium carbonate, ammonium bicarbonate or urea in admixture with ammonium carbonate.

### Revendications

1. Procédé de diminution de l'émission de formaldéhyde dans des panneaux de copeaux et de fibres plaqués avec des couches de valorisation les panneaux appartenant à la catégorie d'émission E1 et le collage du placage s'effectuant avec une résine-urée formaldéhyde en tant qu'adhésif, caractérisé en ce que les panneaux sont traités avant le placage d'une manière connue en soi, avec des solutions aqueuses d'urée et/ou d'autres combinaisons éliminant l'ammoniaque et en ce qu'ensuite, les couches de valorisation sont posées d'une manière connue en soi.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des panneaux de copeaux ou de fibres qui sont combinés avec des résines phénoplastes alcalines ou des résines de diisocyanate.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement avec les solutions aqueuses est effectué par aspersion.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les solutions aqueuses présentent des concentrations de 5 à 60 %.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise, en tant que combinaisons éliminant l'ammoniaque du carbonate d'ammonium, du bicarbonate d'ammonium ou de l'urée mélangée à du carbonate d'ammonium.