

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 788 866 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

13.08.1997 Patentblatt 1997/33

(51) Int. Cl.⁶: **B27N 1/00**

(21) Anmeldenummer: **97101931.0**

(22) Anmeldetag: **06.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE FI FR IT LI LU SE

(30) Priorität: **09.02.1996 DE 19604799**

(71) Anmelder: **Schlingmann GmbH & Co.**
93149 Nittenau (DE)

(72) Erfinder:

- **von Bistram, Eberhard**
92439 Bodenwöhr (DE)
- **Beer, Josef**
93194 Walderbach (DE)

- **Schmidt, Heinz**
93149 Nittenau (DE)

(74) Vertreter: **Heusler, Wolfgang, Dipl.-Ing.**
Patentanwälte,
Dr. Dieter von Bezold,
Dipl.-Ing. Peter Schütz,
Dipl.-Ing. Wolfgang Heusler,
Dr. Oliver Hertz,
Brienner Strasse 52
80333 München (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von formaldehydarmen tanningebundenen Holzspan- und Faserplatten**

(57) Zur Herstellung von formaldehydarmen tanningebundenen Holzspan- und Faserplatten mit auf ein Minimum reduzierter Formaldehydabgabe wird das Tannin teilweise in pulveriger Form und teilweise in flüssiger Form auf die Späne bzw. Fasern aufgebracht, anschließend werden die so hergestellten Platten dann mit formaldehydaktiven Stoffen behandelt bzw. besprüht und ggf. gestapelt.

EP 0 788 866 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von formaldehydarmen mit Tanninformaldehydharzen (TF-Harzen) gebundenen Holzspan- und Faserplatten. Heutzutage werden für die Herstellung von Spanplatten säurehärtende Harnstoffformaldehydharze (UF-Harze) als Bindemittel eingesetzt. Andere Bindemittel wie Phenolformaldehydharze (PF-Harze) und Klebstoffe auf Basis von Diisocyanaten (PMDI) haben als Bindemittel für Holzspan- und Faserplatten vergleichsweise geringe Bedeutung. Neben diesen synthetischen Harzen haben auch natürliche Bindemittel auf Basis von polymeren Polyphenolen (Tanninen) von sich Reden gemacht. Bei den Tanninen handelt es sich um Extraktstoffe aus bestimmten Hölzern und Rinden, die nach einer Reaktion mit dem Formaldehyd ein hohes Bindevermögen entfalten. Als Bindemittel für die Herstellung von Holzwerkstoffen haben sich die kondensierten Tannine bewährt, die z.B. aus Quebrachoholz und Mimosenrinde gewonnen werden, nicht jedoch die hydrolysierbaren Tannine, die z.B. aus Eichenrinde, Eichenholz und Kastanienholz stammen [vgl. z.B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe (ROFFAEL und DIX, Holz-Zentralblatt, Nr. 6, S. 90-93, 1994)].

Der Gedanke, Tanninformaldehydharze als Bindemittel einzusetzen, liegt mehr als 40 Jahre zurück (DALTON, Austra. J. of Appl. Science, 1, 1950). Danach können Extraktstoffe bestimmter Rinden und Hölzer mit Formaldehyd kondensiert werden. Die sich bildenden Tannin-Formaldehydpolymerisate können für die Herstellung von Holzwerkstoffen als Bindemittel eingesetzt werden. Die Tannine werden in der Regel in Form einer 40 bis 60 %igen Lösung für die Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzt. Es ist ebenfalls bekannt, daß Teile des Tannins in Pulverform eingesetzt werden, um die Feuchte der beleimten Späne vor dem Pressen zu senken (DIX und MARUTZKY, Adhäsion, 26, 12, S. 9-10, 1982). Inzwischen ist auch bekannt geworden, die Tannine mit bestimmten Ligninsulfonaten bzw. Sulfitaugen als Streckmittel zu kombinieren (DE-PS 3123999). Auch die Kombination von Tannin mit Stärke ist bekannt.

Die mit UF-Harzen gebundenen Holzspanplatten weisen hauptsächlich zwei Nachteile auf: Diese sind die relativ geringe Feuchtebeständigkeit der hergestellten Holzspanplatten und das Vermögen, in Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur Formaldehyd in unterschiedlicher Menge an die Umgebung abzugeben. Es hat deshalb in den letzten drei Jahrzehnten nicht an Versuchen gefehlt, die Formaldehydabgabe zu verringern.

Es wurde z.B. in der DE-AS 1653167 vorgeschlagen, Teile der Späne vor dem Beleimen mit Harnstoffformaldehydharzen mit Melamin als Formaldehydfänger zu versehen; eine ähnliche Vorgehensweise ist ebenfalls in der DE-AS 1055806 beschrieben, die die Zugabe von Formaldehydfängern zu den Spänen vorsieht. Ferner ist bekannt, die Formaldehydabgabe von

Holzspanplatten dadurch zu verringern, daß man das Molverhältnis (Formaldehyd:Harnstoff) des einzusetzenden Harnstoffformaldehydharzes verringert (ROFFAEL: Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen, DRW-Verlag, Stuttgart, 1982). Weiter ist bekannt, die mit Harnstoffformaldehydharzen als Bindemittel hergestellten Holzspanplatten nachträglich mit Formaldehydfängern zu behandeln (DE-PS 2829021). Nach diesem Verfahren lassen sich auch relativ formaldehydreiche UF-Harze bei der Herstellung von Holzspanplatten einsetzen. Durch die nachträgliche Behandlung von Formaldehydfängern gemäß DE-PS 2829021 wird die Formaldehydabgabe in einem zweiten Schritt nach dem Pressen eingeschränkt. Auf diese Weise greifen die Formaldehydfänger in den Härtungsprozeß während des Pressens nicht ein. Dadurch werden die physikalisch-technologischen Eigenschaften durch den eingebrachten Formaldehydfänger nicht beeinträchtigt. Ein ähnliches Verfahren ist ebenfalls in der EP-PS 0027583 beschrieben.

Mit Tanninformaldehydharzen gebundene Holzspanplatten weisen im Vergleich zu harnstoffformaldehydharzverleimten Spanplatten eine hohe Feuchtebeständigkeit auf, aber der Nachteil der Formaldehydabgabe haftet auch der Verwendung von Tanninformaldehydharzen als Bindemittel an. Zur Verminderung der Formaldehydabgabe von tanningebundenen Holzspan- und Faserplatten könnte man in die Tanninlösung Harnstoff als Formaldehydfänger einsetzen. Mit dieser Methode läßt sich zwar die Formaldehydabgabe reduzieren, eine zu hohe Dosierung von Harnstoff in der Leimflotte hat jedoch eine Verschlechterung der Dickenquellung zur Folge. Deshalb wird z.B. in EP 0365708 vorgeschlagen, die mit Tanninformaldehydharzen gebundenen Spanplatten nach der Herstellung einer thermischen Behandlung von vorzugsweise zwei bis drei Tagen zu unterziehen, um mehr Formaldehyd mit dem Tannin reagieren zu lassen. Eine exzessive postthermische Behandlung hat allerdings zur Folge, daß die Platten verspröden und eine dunkle Farbe annehmen.

Ferner ist es bekannt, daß die Tannine ohne Zugabe von einem Vernetzer (z.B. Formaldehyd) allein durch thermische Behandlung in Ab- bzw. Anwesenheit von geeigneten Katalysatoren kondensieren (PIZZI et al.: Autocondensation-based zero-emission, tannin adhesives for particleboards, Holz als Roh- und Werkstoff, 53, S. 201-204, 1995). Die hierfür notwendigen Preßzeiten sind jedoch sehr lang.

Ziel der Erfindung ist es daher, mit Tanninformaldehydharzen Spanplatten herzustellen, die niedrige Formaldehydabgabewerte aufweisen und zugleich niedrige Dickenquellung und ausreichende mechanische Festigkeit besitzen; also ein Verfahren zur Verminderung der Formaldehydabgabe von mit Tanninformaldehydharzen gebundenen Platten zu entwickeln, ohne die Festigkeitseigenschaften der hergestellten Platten zu beeinträchtigen und ohne die Preßzeiten verlängern zu müssen. Mit extrem niedrigen Formaldehydabgaben im

Sinne dieser Erfindung ist eine Formaldehydabgabe vorgesehen, die im Bereich der der unbeleimten, jedoch getrockneten Holzspäne liegt.

Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst. Es wurde überraschend gefunden, daß die genannten Ziele erreicht werden, wenn man das Bindemittel Tanninformaldehydharz nur teilweise in flüssiger Form aufbringt, den restlichen Teil des Tannins dagegen in fester Form auf die Späne aufbringt, anschließend die mit Tanninformaldehydharz beleimten Späne bzw. Fasern zu Matten streut, preßt und die mit Tanninformaldehydharzen gebundenen Platten nach der Herstellung in an sich bekannter Weise mit Formaldehydfängern behandelt (besprüht), z.B. mit solchen Stoffen gemäß 2829021. Die für die Besprühung eingesetzten Formaldehydfänger können auch kondensiertes Tannin enthalten.

Durch die teilweise Einbringung des Tannins in pulveriger Form wird die Feuchte in den zu pressenden Matten geringer, ohne den Bindemittelgehalt der Platte verringern zu müssen. Dadurch wird erreicht, daß der Teil des Tannins, welcher in flüssiger Form vorliegt, vorwiegend als Bindemittel fungiert. Das in der Leimfuge nach dem Pressen vorliegende Tannin, das in Pulverform vorliegt, wirkt vornehmlich als Formaldehydfänger.

Obwohl also bereits während der Herstellung der Platte Formaldehydfänger eingesetzt wurden, fängt das Besprühen der gepreßten Platte mit weiteren formaldehydreaktiven Stoffen einen dennoch vorhandenen Rest an Formaldehyd in der Platte. Die Wirkung der Formaldehydfänger läßt sich durch die chemische Zusammensetzung der Besprühungslösung gemäß DE-PS 2829021 optimieren. Durch diese Vorgehensweise ist es möglich, Spanplatten und/oder Faserplatten herzustellen, die extrem niedrige Formaldehydabgabewerte aufweisen. Außerdem handelt es sich um reine Naturerzeugnisse, da die Platten fast ausschließlich aus Holz und Holzinhaltsstoffen bestehen.

In der DE-P 4431316 wurde an sich bereits die Zugabe von Tannin in Pulverform oder in flüssiger Form in mit Harnstofformaldehydharz gebundenen Holzspanplatten vorgeschlagen, nicht aber die Zugabe von Tannin sowohl in Pulverform als auch in flüssiger Form in tanningebundenen Holzspan- und Faserplatten gemäß der vorliegenden Erfindung.

Die Gesamtmenge des Tannins im trockenen Zustand (atro) kann, bezogen auf die Späne, zwischen 0,5 Gew.% und 5 Gew.% betragen. Kondensiertes Tannin wird vorzugsweise aus Quebracho-Holz und Mimosenrinden gewonnen, in an sich bekannter Weise durch Wasserextraktion des Holzes bzw. der Rinde bei hohen Temperaturen, worauf der gewonnene Extrakt getrocknet und pulverisiert wird.

Je nach den gewünschten Eigenschaften und Qualitäten der Platten kann das tanninhaltige Bindemittel in der flüssigen Form auf unterschiedliche pH-Werte eingestellt werden. Kondensierte Tannine reagieren mit dem Formaldehyd über einen großen pH-Bereich, die Geschwindigkeit der Reaktion ist je nach Einstellung

des pH-Wertes unterschiedlich.

Es ist zweckmäßig, dem Tannin oder den mit Tannin beleimten Spänen etwa 5 bis 25 Gew.% und vorzugsweise etwa 5-10 Gew.% Formaldehyd, bezogen auf die Tanninmenge, als Vernetzungsmittel zuzugeben. Es erwies sich ferner als vorteilhaft, dem Tannin sogenannte "Hydrogenbondbreaker", wie z.B. Harnstoff in Mengen von 0,5 bis 5 % Gew.%, zuzusetzen, um die Viskosität der Leimflotte zu regulieren.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren können auch mehrschichtige Spanplatten hergestellt werden, bei denen in den verschiedenen Schichten unterschiedliche Mengen an Tannin und Formaldehyd eingesetzt werden können.

Die hergestellten Platten können nach der Besprühung oder sonstigen Behandlung mit formaldehydaktivem Stoff gestapelt werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die hergestellten Platten nach dem Pressen zunächst zu lagern und erst später mit den formaldehydaktiven Stoffen zu behandeln. Im Falle einer Besprühung mit einer Tanninlösung kann diese 10 bis 20 Gew.% an Tannin besitzen und auf einen pH-Wert von 4 bis 10 eingestellt werden. Die für die Besprühung eingesetzte Formaldehydfängerlösung kann aus verschiedenen Stoffen, z.B. solchen gemäß DE-PS 2829021, zusammengesetzt sein.

An dem folgenden, nicht einschränkenden Beispiel wird die Erfindung näher erläutert:

Saftfrische Holzspäne wurden in einem Trockner auf einen Feuchtegehalt von 3-4 % getrocknet und mit einer technischen 50 %igen Lösung aus Quebrachoextrakt, dem 2 Gew.%, bezogen auf die Tanninmenge, Harnstoff zur Verringerung der Viskosität beigegeben wurde, in Mengen von 10 % (atro Tannin/bezogen auf die Späne) beleimt. Darüber hinaus wurden die Späne mit 2 % Tannin als Pulver beleimt. Nach dem Beleimen hatten die Späne einen Feuchtegehalt von ca. 12 %. Den Spänen wurde ferner Formaldehyd als Vernetzer zugegeben in Mengen von 9 % (aktiver Stoff/atro Tanninmenge) in Form einer 40 %igen Lösung. Die Späne wurden anschließend zu 19 mm dicken Spanplatten bei einem Preßfaktor von 15 s/mm bei 180°C gepreßt. Nach dem Pressen wurden die Platten mit einem 20 %igen formaldehydaktiven Stoff besprüht. Nach der Stapelung für eine Woche wurde die Formaldehydabgabe der hergestellten Spanplatten in einer 1 m³-Klimakammer bestimmt.

Zum Vergleich wurden Spanplatten hergestellt, bei denen das gesamte Tannin in flüssiger Form den Spänen beigegeben wurde. Demzufolge lag die Feuchte der beleimten Späne um etwa 3 % höher als im ersten Fall. Anschließend wurde auch die gleiche Menge an Formaldehyd zugegeben und die Platten wie oben beschrieben gepreßt. Nach dem Pressen erfolgte keine Besprühung mit Tannin als formaldehydaktivem Stoff. In einem weiteren Versuch wurden Holzspanplatten hergestellt, die zwar Tannin in fester Form enthalten, aber nach dem Pressen nicht mit Formaldehydfängern besprüht wurden.

Die Formaldehydabgabe betrug für die Platten, die Tannin teilweise in fester Form enthalten und anschließend besprüht wurden, 0,02 ppm in der Prüfkammer, für die Platten, die Tannin in fester Form enthalten und nicht besprüht wurden, 0,05 ppm. Für die Platten, die kein Tannin in fester Form enthalten und nicht besprüht wurden, lag der Wert bei 0,1 ppm. Daraus läßt sich schließen, daß die Zugabe eines Teils von Tannin in fester Form mit ausschließlicher Besprühung mit Tannin und/oder anderen formaldehydaktiven Stoffen wie z.B. Harnstoff eine erhebliche Verminderung in der Formaldehydabgabe mit sich bringt. Die Formaldehydabgabe von den in den Platten verwendeten getrockneten Spänen in der Prüfkammer lag bei 0,017 ppm. Somit liegt die Formaldehydabgabe der nach dem neuen Verfahren hergestellten Platten annähernd im gleichen Bereich wie die der getrockneten Holzspäne.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von formaldehydarmen mit Tanninformaldehydharz gebundenen Holzfasero- oder Holzspanplatten, bei denen das Tannin als Bindemittel teilweise in pulveriger Form und teilweise in flüssiger Form auf die Späne aufgebracht wird und die hergestellten Platten mit formaldehydaktiven Stoffen nachbehandelt werden. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des in Pulverform zugegebenen Bindemittels mindestens 10 Gew.% des gesamten eingesetzten Bindemittelanteils beträgt. 25
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des in Pulverform zugegebenen Bindemittels maximal 40 Gew.% des gesamten Bindemittelanteils beträgt. 30
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in flüssiger Form einen pH-Wert von 4 hat. 35
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in flüssiger Form auf einen pH-Wert von 8 eingestellt wird. 40
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in flüssiger Form auf einen pH-Wert von 10 eingestellt wird. 45
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel mindestens 0,5 % Harnstoff, bezogen auf die Menge des Tannins, enthält. 50
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel bis zu 5 % Harnstoff, bezogen auf die Menge des Tannins, enthält. 55
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprü-

che, dadurch gekennzeichnet, daß dem Tannin ungefähr 5 bis 10 Gew.% Formaldehyd als Vernetzer zugegeben wird, bezogen auf das trockene Tannin.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in mehrschichtigen Platten von Schicht zu Schicht unterschiedliche Mengen an Tannin und Formaldehyd eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Besprühungslösung Tannin als Formaldehydfänger enthält.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Besprühungslösung Tannin in Mengen von 10 bis 20 % enthält.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Besprühungslösung neben dem Tannin andere Stoffe wie Harnstoff und Ammoniak enthält.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Platten nach der Besprühung mit den formaldehydaktiven Stoffen gestapelt werden.