

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 588 814 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.10.2005 Patentblatt 2005/43

(51) Int Cl.⁷: **B27N 3/00, B27N 3/04**

(21) Anmeldenummer: **05005240.6**

(22) Anmeldetag: **10.03.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: **22.04.2004 DE 102004019529**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Kohlstadt, Hans-Peter
42549 Velbert (DE)**
- **Thiele, Lothar
40764 Langenfeld (DE)**
- **Poel, Andre te
47877 Willich (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Polyurethan-Bindemitteln und cellulosehaltigem Material**

(57) Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Polyurethan-Bindemitteln und cellulosehaltigem Material, wobei man

- a) als Polyurethanbindemittel mindestens einen schaumbildenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff auswählt,
- b) das cellulosehaltige Material in Form von Streifen mit einer Dicke von 0,3 mm bis 1,5 mm, bevorzugt einer Dicke von 0,4 mm bis 0,8 mm, einer Länge von 80 bis 300 mm, bevorzugt einer Länge von 100 bis 250 mm, und einer Breite von 10 bis 45 mm, bevorzugt 15 bis 25 mm auswählt,

c) das cellulosehaltige Material und das Polyurethan-Bindemittel unter einem Druck von 1×10^5 bis 15×10^6 Pa (0,1 MPa bis 15 MPa), bevorzugt von 1×10^6 bis 10×10^6 Pa (1 MPa bis 10 MPa) miteinander verklebt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit und Elastizität bei gleichzeitig geringer Dichte aus. Sie verfügen zudem über sehr gut laminierfähige Oberflächen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Polyurethan-Bindemitteln und cellulosehaltigem Material, den Formkörper selbst, sowie dessen Verwendung.

5 [0002] Zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere von Holz-Formkörpern in der bevorzugten Ausgestaltungsform als Platte, werden Holzpartikel wie Holzfasern oder Holzspäne mit einem Bindemittel unter Druck und bei erhöhter Temperatur verleimt.

10 Die wichtigsten Bindemittel sind Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze), Phenol-Formaldehyd-Harze (PF-Harze), Melamin-Formaldehyd-Harze (MF-Harze) und Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harze (MUPF-Harze). Als formaldehydfreies Bindemittel hat sich Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) mit einem hohen Oligomeranteil etabliert.

15 Die Bindemittel werden häufig in nicht-schäumende (komakte) und schaumbildende (schäumende; poröse) Bindemittel unterteilt.

Die kompakten Bindemittel werden in der Praxis bevorzugt zur Verklebung von flächigen Substraten eingesetzt, um 20 vollflächige Klebeverbindungen mit hoher Festigkeit zu erreichen. Standfeste pastöse Varianten dieser kompakten Bindemittel kommen zum Einsatz, um spaltüberbrückend zu verkleben.

Schäumende Bindemittel werden dagegen angewendet, wenn geringe Klebefestigkeiten ausreichend sind und wenn 25 spaltüberbrückend zu verkleben ist. Schäumende Bindemittel kommen bevorzugt zum Einsatz, wenn sich die Anwendung von pastösen Klebstoffen zur Hohlraumausfüllung, wie bei der Verklebung von Spänen oder Granulat von Produkten mit niedriger Dichte, nur mit Schwierigkeiten realisieren lässt.

30 [0003] WO 99/30882 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, die im wesentlichen aus Holzteilchen und/oder cellulosehaltigem Material (Komponente A) und einem porösen Polyurethan-Bindemittel (Komponente B) im Gewichtsverhältnis von 0,05 bis 1,0 : 1,0 Komponente (B) zu Komponente (A) bestehen. Es wird vorgeschlagen, diese Formkörper durch die Reaktion mindestens eines Polyisocyanates mit mindestens einem Polyol und/oder Polyamin und mindestens einer Carbonsäure als Treibmittel durchzuführen. Die Reaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C und mit einem Anfangsdruck von mehr als 1 kp/cm² durchgeführt. Die Gasbildung und damit die Endeigenschaften des geschäumten Formkörpers sollen weitgehend unabhängig vom Feuchtegehalt der Komponente (A) sein.

35 Als Komponente (A) werden zweckmäßigerweise Holzteilchen in Form von Holzspänen oder Holzmehl mit Teilchengrößen von maximal 1 mm Dicke, maximal 20 mm Breite und maximal 50 mm Länge eingesetzt (Seite 13, Zeilen 1 bis 3).

[0004] Die WO 97/03794 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymerholz-Formkörpern, wobei der Polymerholz-Formkörper durch Umsetzung von Holzteilchen und/oder cellulosehaltigem Material mit wenigstens einem kohlenstoffdioxidabspaltenden Zweikomponenten-Polyurethan-Bindemittel in einem Mengenverhältnis von 10 bis 200 Gew.-Teilen Bindemittel auf 100 Gew.-Teile Holzteilchen und/oder cellulosehaltigem Material und unter einem Druck von wenigstens 1 kp/cm² erhalten wird. Die Holzteilchen liegen in Form von Holzspänen und/oder Holzmehl in Teilchengrößen von maximal 5 mm Dicke, 20 mm Breite und 50 mm Länge vor (Seite 6, Zeilen 30 bis 33).

40 [0005] WO 03/086750 beschreibt ein Verfahren zum Beschichten unebener Untergründe, insbesondere von Holzwerkstoffoberflächen, mit dünnen Beschichtungsmaterialien zu einer ebenen und gleichmäßig glatten Oberfläche, wobei der Träger und die Beschichtungskomponenten gegen ein glattes Blech, Kaschierwalzen, Strukturbänder oder dgl. gedrückt werden und wobei als Beschichtungsmaterial eine Deckschichtfolie und ein Klebersystem verwendet wird, welches einen schäumenden Klebstoff umfasst, der der Deckschichtfolie beim Beschichten durch chemisch/physikalische Reaktionen Fehlstellen des zu beschichtenden Werkstoffs verfüllende und überspannende Eigenschaften verleiht.

45 [0006] Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist die häufig unzureichende Festigkeit des hergestellten Formkörpers.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, reproduzierbare Formkörper mit hohen Festigkeitswerten herzustellen. Der Formkörper sollte dabei insbesondere mindestens gleichwertige Eigenschaften zu Sperrholz aufweisen.

50 [0008] Die Lösung dieser Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im wesentlichen aus einem Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Polyurethan-Bindemitteln und cellulosehaltigem Material, wobei man

- 55 a) als Polyurethanbindemittel mindestens einen schaumbildenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff auswählt,
- b) das cellulosehaltige Material in Form von Streifen mit einer Dicke von 0,3 mm bis 1,5 mm, bevorzugt einer Dicke von 0,4 mm bis 0,8 mm, einer Länge von 80 bis 300 mm, bevorzugt einer Länge von 100 bis 250 mm, und einer Breite von 10 bis 45 mm, bevorzugt 15 bis 25 mm auswählt,
- c) das cellulosehaltige Material und das Polyurethan-Bindemittel unter einem Druck von 1×10^5 bis 15×10^6 Pa

(0,1 MPa bis 15 MPa), bevorzugt von 1×10^6 bis 10×10^6 Pa (1 MPa bis 10 MPa) miteinander verklebt.

[0009] Den Gewichtsanteil des Polyurethanbindemittels stellt man auf 0,5 bis 25 Gewichtsanteile, bevorzugt 1,0 bis 15 Gewichtsanteile und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile cellulosehaltiges Material ein.

[0010] Den Verfahrensschritt (c) führt man bevorzugt bei einer Temperatur von 60 bis 230 °C, insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 160 °C durch.

[0011] Die Reaktionsdauer in Verfahrensschritt (c) beträgt 0,5 bis 30 Minuten, je nach gewählter Vorrichtung, in der die Reaktion durchgeführt wird. Nach Abschluss der Reaktion wird der Druck entspannt.

Dem Verklebungsprozeß des Verfahrensschrittes (c) unter Druck und bevorzugt bei erhöhter Temperatur ist vorzugsweise ein Mischen des Polyurethanbindemittels mit dem cellulosehaltigen Material vorgeschaltet (Verfahrensschritt (d)). Verfahrensschritt (d) kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Die einzelnen Komponenten des Polyurethanbindemittels werden dabei gleichzeitig, bevorzugt aber zeitlich versetzt dem cellulosehaltigen Material zugemischt. Bevorzugt wird zuerst die Polyolkomponente (Harz) mit dem cellulosehaltigen Material vermischt, dann erfolgt die Zugabe der Isocyanatkomponente (Härter), ggf. gefolgt von weiteren Hilfsmitteln, beispielsweise Hydrophobierungsmitteln, jeweils unter kontinuierlicher Durchmischung.

Geeignete Mischvorrichtungen sind Mischtrommeln, bevorzugt mit Schikanen oder Freifallkaskadentrommeln.

Das Einbringen des cellulosehaltigen Materials in eine geeignete Vorrichtung zur Bildung des Formkörpers kann einschichtig erfolgen, erfolgt aber bevorzugt mehrschichtig. Konkret beträgt die Anzahl der Schichten des cellulosehaltigen Materials 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere bevorzugt 3 bis 5 Schichten. Erfolgt beispielsweise das Einbringen des cellulosehaltigen Materials in 5 Schichten, so wird der daraus nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Formkörper als fünfschichtig verleimter Formkörper bezeichnet. Das schichtweise Einbringen erfolgt in eine bestimmte Vorzugsrichtung, bevorzugt erfolgt es kreuzweise.

Als Vorrichtung, in der die Reaktion zwischen cellulosehaltigem Material und Polyurethanbindemittel durchgeführt wird, eignen sich: geschlossene Formen, Formen mit beweglichem Stempel, 1-Etagen- oder Mehretagen-Pressen, Plattenpressen mit oder ohne Form oder Band- oder Doppelbandpressen. Bei letzteren erfolgt die Entspannung des Pressendruckes dadurch, dass der gebildete Formkörper den Druckbereich kontinuierlich verlässt.

Bei der Durchführung des Verfahrens in geschlossenen Formen, in Formen mit beweglichem Stempel oder in Plattenpressen ist es zweckmäßig, dass nach dem Entspannungsschritt das Reaktionsprodukt gekühlt wird und erst nach Abkühlung der formgebenden Vorrichtung entnommen wird. In diesen Fällen kann es nötig sein, den ausreagierten Formkörper erst bei Temperaturen unterhalb von 40°C bis 80°C der formgebenden Vorrichtung zu entnehmen. Im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bevorzugt druckdichte Formen ein.

Üblichenweise ist es erforderlich, zwischen der Form und dem Formkörper ein Trennmittel vorzusehen, beispielsweise eine Teflon®-Schicht. In bestimmten Fällen ist es aber bevorzugt, Acmos-Trennmittel für PUR mit den Typenbezeichnungen 39-5001, 39-4487, 37-3200 und 36-3182 einzusetzen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Zugabe von internen Trennmitteln bevorzugt.

[0012] Überraschend wurde gefunden, dass durch die Auswahl mindestens eines schaumbildenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffs als Bindemittel und durch die Auswahl eines cellulosehaltigen Materials in Form von Streifen mit einer Dicke von 0,3 mm bis 1,5 mm, bevorzugt einer Dicke von 0,4 mm bis 0,8 mm, einer Länge von 80 bis 300 mm, bevorzugt einer Länge von 100 bis 250 mm und einer Breite von 10 bis 45 mm, bevorzugt 15 bis 25 mm, Formkörper mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, insbesondere hohen Biegefestigkeiten, E-Moduli und erhöhter Feuchtebeständigkeit erhalten werden.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Streifenlänge zu Streifenbreite 30:1 bis 6:1, besonders bevorzugt 20:1 bis 6:1 und insbesondere bevorzugt 10:1 bis 7:1.

Besonders bevorzugt weisen die Streifen des cellulosehaltigen Materials eine gleichmäßige Qualität bezüglich der Dicke und Breite auf. Verfahren zur Herstellung von Streifen mit gleichmäßiger Qualität sind aus der DE 197 27 127 C1 und der DE 10035052 C1 bekannt.

Unter cellulosehaltigen Materialien werden Werkstoffe verstanden, die Cellulose als Bestandteil enthalten. Insbesondere umfasst das Merkmal "cellulosehaltige Materialien" Werkstoffe aus Holz.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als cellulosehaltiges Material Furnierstreifen aus der Gruppe der Nadel- und Laubbaumhölzer eingesetzt. Die Hölzer werden dabei in Weichholzarten und Hartholzarten unterteilt. Aus der Gruppe der Weichholzarten eignen sich Furnierstreifen aus Fichten-, Kiefern-, Tannen-, Lärchen-, Birken-, Erlen-, Roßkastanien-, Föhren-, Espen-, Weiden-, Pappel- oder Linden-Holz. Aus der Gruppe der Hartholzarten eignen sich Furnierstreifen aus Buchen-, Weißdorn-, Schlehen-, Eschen-, Ahorn-, Nussbaum-, Apfelbaum-, Birnbaum-, Eiben- oder Eichen-Holz. Besonders bevorzugt sind Furnierstreifen aus Birken-, Pappel-, Kiefern- und Fichtenholz.

[0013] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es zudem wesentlich, dass man als Polyurethanbindemittel mindestens einen schaumbildenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff auswählt.

Der Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff ist erhältlich durch Umsetzung von mindestens einem Polyisocyanat mit mindestens einem Polylol und/oder Polyamin. Der Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff enthält während der Reaktion mindestens ein Treibmittel, wobei das Treibmittel eine mikroporöse Struktur in Form eines Polyurethanschaums bewirkt. Der Einsatz des schäumenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffs ist zum einen wichtig für eine Gewichtsreduktion im Vergleich zu kompakten Bindemittelsystemen. Andererseits wird der Schäumdruck auch dazu ausgenutzt, die Durchdringung des zu bindenden cellulosehaltigen Materials in Form von Streifen durch die Komponenten des schäumenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffs zu bewirken. Dabei kann eine chemische Reaktion zwischen dem cellulosehaltigen Material und dem Polyurethanbindemittel erfolgen. Daraus resultiert insgesamt ein sehr fester Verbund zwischen dem Bindemittel und dem cellulosehaltigen Material.

[0014] Die Polyisocyanate sind mehrfunktionell, vorzugsweise enthalten die geeigneten mehrfunktionellen Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens 5, vorzugsweise bis 4 und insbesondere 2 oder 3 Isocyanat-Gruppen pro Molekül. Die zu verwendenden Polyisocyanate können aromatische, cycloaliphatische oder aliphatische Isocyanate sein.

Beispiele für geeignete aromatische Polyisocyanate sind: Alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenerreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomerer, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren oder deren Mischungen mit höherfunktionellen Oligomeren (sogenanntes Roh-MDI), Xylylen-diisocyanat (XDI), 4,4'-Diphenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Polyisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H12MDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophoron-Diisocyanat, IPDI), Cyclohexan-1,4-diisocyanat, hydriertes Xylylen-diisocyanat (H6XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-diisocyanat. Beispiele für aliphatische Polyisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, Butan-1,4-diisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C12DI).

[0015] Im allgemeinen werden aromatische Isocyanate bevorzugt, vorzugsweise das Diphenylmethandiisocyanat, entweder in Form der reinen Isomeren, als Isomerengemische der 2,4'-/4,4'-Isomeren oder auch das mit Carbodiimid verflüssigte MDI, das z.B. unter dem Handelsnamen Isonate 143 L bekannt ist, sowie das sogenannte "Roh-MDI", d.h. eine Isomeren/Oligomerenmischung des MDI, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen PAPI bzw. Desmodur VK im Handel erhältlich sind. Weiterhin können sogenannte "quasi-Prepolymere", d.h. Umsetzungsprodukte des MDI bzw. des TDI mit niedermolekularen Diolen, wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Triethylenglykol verwendet werden. Diese quasi Prepolymeren stellen bekanntlich eine Mischung der vorgenannten Umsetzungsprodukte mit monomeren Diisocyanaten dar. Erstaunlicherweise vermögen auch aliphatische und cycloaliphatische Isocyanate schon bei niedrigen Temperaturen schnell und vollständig zu den im erfundungsgemäß Verfahren einsetzbaren Schaumstoffen zu reagieren. Neben den vorgenannten aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanaten sind auch deren Isocyanuratisierungsprodukte bzw. Biuretisierungsprodukte, insbesondere die des HDI bzw. IPDI einzusetzen.

[0016] Prinzipiell sind alle Polyole, die bereits zur Polyurethanherstellung bekannt sind, auch für die vorliegende Erfindung geeignet. In Betracht kommen insbesondere die an sich bekannten Polyhydroxy-Polyether des Molekulargewichtsbereiches von 60 bis 10.000, vorzugsweise 70 bis 6.000, mit 2 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül. Derartige Polyhydroxypolyether werden in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen erhalten, z. B. von Wasser, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Rohrzucker usw. Geeignete Alkoxylierungsmittel sind insbesondere Propylenoxid und eventuell auch Ethylenoxid.

[0017] Vorzugsweise eignen sich die flüssigen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül, wie z.B. di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglykole im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 3000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymeren des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole, die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichtsbereich der Polytetramethylenglykole zwischen 200 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 4000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Hexahydrophthalsäure oder Phthalsäure mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan hergestellt werden können.

[0018] Eine weitere Gruppe der erfundungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

[0019] Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise

olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglyzerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonatpolyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxyfunktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

[0020] Insbesondere ist die Polyol-Komponente eine Diol/Triol-Mischung aus Polyether-und Polyesterpolyolen.

[0021] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäuren eingesetzt. Diese reagieren mit den Isocyanaten in Gegenwart von Katalysatoren unter Abspaltung von Kohlendioxid zu Amiden. Sie haben also die Doppel-funktion, an dem Aufbau des Polymergerüstes beteiligt zu sein und gleichzeitig durch die Abspaltung des Kohlendioxids als Treibmittel, ggf. unter Mitverwendung von Wasser, zu wirken. Unter "Carbonsäuren" werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere - vorzugsweise bis zu drei - Carboxyl-Gruppen (-COOH) und mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 400 C-Atome enthalten. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkyl- oder Cycloalkyl-Resten oder mit aromatischen Resten verbunden sein. Sie können weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Hydroxy- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren, die als Flüssigkeiten bei Raumtemperatur leicht einarbeitbar sind, wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, COOH-terminierte Polyester, Polyether oder Polyamide, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren. Konkrete Beispiele für die Carbonsäuren sind: Essigsäure, Valerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Iso-stearin-, Isopalmitin-, Arachin-, Behen-, Cerotin- und Melissin-Säuren sowie die ein- oder mehrfach ungesättigte Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure. Außerdem seien auch noch genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Hexahydrophthal-säure, Tetrachlorphthalsäure, Oxalsäure, Mukonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Zitronensäure, Weinsäure, di- oder trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren und gegebenenfalls Partialester dieser Verbindungen. Ebenso können auch Ester von Polycarbonsäuren oder Carbonsäuregemischen, die sowohl COOH- als auch OH-Gruppen besitzen, eingesetzt werden wie Ester von TMP [C₂H₅-C(CH₂OH)₃], Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Glykol bzw. deren Alkoxylate mit Adipinsäure, Sebacinsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder gepropfte oder partiell veresterte Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Cellulose) und Ringöffnungsprodukte von Epoxiden mit Polycarbonsäuren.

[0022] Zu den "Carbonsäuren" zählen neben den Aminocarbonsäuren bevorzugt "Hydroxycarbonsäuren". Unter "Hydroxycarbonsäuren" sind Monohydroxymonocarbonsäuren, Monohydroxypolycarbonsäuren, Polyhydroxymonocarbonsäuren und Polyhydroxypolycarbonsäuren einschließlich der entsprechenden Hydroxyalkoxycarbonsäuren mit 2 bis 600, vorzugsweise mit 8 bis 400 und insbesondere mit 14 bis 120 C-Atomen zu verstehen, die 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgruppen bzw. Carboxylgruppen an einem H-C-Rest, insbesondere an einem aliphatischen Rest enthalten. Die Polyhydroxymonocarbonsäuren und die Polyhydroxypolycarbonsäuren einschließlich der entsprechenden Hydroxyalkoxycarbonsäuren werden zu den Polyhydroxyfettsäuren zusammengefaßt. Die vorzugsweise verwendeten Dihydroxyfettsäuren sowie ihre Herstellung werden in der DE-A- 33 18 596 und der EP 237 959 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0023] Die erfindungsgemäß verwendeten Polyhydroxyfettsäuren leiten sich bevorzugt von natürlich vorkommenden Fettsäuren ab. Sie weisen daher in der Regel eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Hauptkette auf und sind nicht verzweigt. Besonders geeignet sind solche mit einer Kettenlänge von 8 bis 100, insbesondere von 14 bis 22 C-Atomen. Für technische Verwendungen werden natürliche Fettsäuren meistens als technische Mischungen eingesetzt. Diese Mischungen enthalten vorzugsweise einen Teil an Ölsäure. Sie können darüber hinaus weitere gesättigte, einfach ungesättigte und mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten. Auch bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Polyhydroxyfettsäuren bzw. Polyhydroxyalkoxyfettsäuren können prinzipiell Mischungen unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt werden, die auch noch gesättigte Anteile oder aber Polyhydroxyalkoxycarbonsäuren mit Doppelbindungen enthalten können. Geeignet sind hier also nicht nur die reinen Polyhydroxyfettsäuren, sondern auch Mischprodukte, erhalten aus tierischen Fetten oder pflanzlichen Ölen, die nach Aufbereitung (Esterspaltung, Reinigungsstufen) Gehalte an einfach ungesättigten Fettsäuren > 40 %, bevorzugt > 60 %, aufweisen. Beispiele hierfür sind käuflich erhältliche, natürliche Rohstoffe wie z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure, 1 % Heptadecansäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C₁₂ bis C₁₆, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren > C₁₈ Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmitinsäure. Diese Produkte können nach Ringöffnung kurz destilliert werden, um die ungesättigten Fettsäureesteranteile zu reduzieren. Weiterführende Reinigungsschritte (z.B. länger anhaltende Destillation) sind ebenfalls möglich.

[0024] Bevorzugt leiten sich die erfindungsgemäß verwendeten Polyhydroxyfettsäuren von einfach ungesättigten Fettsäuren ab, z.B. von 4,5-Tetradecensäure, 9,10-Tetradecensäure, 9,10-Pentadecensäure, 9,10-Hexadecensäure, 9,10-Heptadecensäure, 6,7-Octadecensäure, 9,10-Octadecensäure, 11,12-Octadecensäure, 11,12-Eicosensäure, 11,12-Docosensäure, 13,14-Docosensäure, 15,16-Tetracosensäure und 9,10-Ximensäure. Davon bevorzugt ist die Ölsäure (9,10-Octadecensäure). Sowohl cis- als auch trans-Isomere von allen genannten Fettsäuren sind geeignet.

[0025] Geeignet sind auch Polyhydroxyfettsäuren, die sich von weniger häufig vorkommenden ungesättigten Fettsäuren herleiten, wie Decyl-12-ensäure, Stilinsäure, Dodecyl-9-ensäure, Rizinolsäure, Petroselinsäure, Vaccensäure, Eläostearinsäure, Punicinsäure, Licansäure, Parinarsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, 5-Eicosensäure, 5-Docosensäure, Cetoleinsäure, 5,13-Docosadiensäure und/oder Selacholeinsäure.

[0026] Des weiteren sind geeignet Polyhydroxyfettsäuren, die aus Isomerisierungsprodukten natürlicher ungesättigter Fettsäuren hergestellt worden sind. Die so hergestellten Polyhydroxyfettsäuren unterscheiden sich nur durch die Lage der Hydroxy- bzw. der Hydroxalkoxygruppen im Molekül. Sie liegen im allgemeinen als Gemische vor. Natürlich vorkommende Fettsäuren sind im Sinne natürlicher Rohstoffe bei der vorliegenden Erfindung als Ausgangskomponente zwar bevorzugt, was aber nicht heißt, daß nicht auch synthetisch hergestellte Carbonsäuren mit entsprechenden C-Zahlen geeignet sind.

[0027] Ein Hydroxalkoxyrest der Polyhydroxyfettsäuren leitet sich von dem Polyol ab, das zur Ringöffnung des epoxidierten Fettsäurederivats verwendet worden ist. Bevorzugt werden Polyhydroxyfettsäuren, deren Hydroxalkoxygruppe sich von vorzugsweise primären difunktionellen Alkoholen mit bis zu 24, insbesondere bis zu 12 C-Atomen ableitet. Geeignete Diole sind Propandiol, Butandiol, Pentandiol und Hexandiol, Dodecandiol, vorzugsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Polypropylenglykol, Polybutandiol und/oder Polyethylenglykol mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 40. Des Weiteren sind als Diol-Verbindungen Polypropylenglykol und/oder Polytetrahydrofurandiol sowie deren Mischpolymerisationsprodukte besonders geeignet. Dies gilt insbesondere dann, wenn diese Verbindungen jeweils einen Polymerisationsgrad von etwa 2 bis 20 Einheiten aufweisen. Zur Ringöffnung können aber auch Triole oder noch höherwertige Alkohole eingesetzt werden, z.B. Glycerin und Trimethylolpropan sowie deren Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Molekulargewichten bis zu 1 500. Es werden dann Polyhydroxyfettsäuren erhalten mit mehr als 2 Hydroxylgruppen pro Molekül.

[0028] Zur Ringöffnung kann anstelle eines Polyols als hydroxylgruppenhaltige Verbindung auch eine Hydroxycarbonsäure eingesetzt werden, z.B. Zitronensäure, Rizinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Milchsäure. Es entstehen dann Ester-Gruppen anstelle von Ether-Gruppen. Des Weiteren können auch Amine, Hydroxylgruppen-tragende Amine bzw. Amincarbonsäuren zur Ringöffnung eingesetzt werden.

[0029] Bevorzugt werden jedoch Dihydroxyfettsäuren, insbesondere aus Diolen eingesetzt. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich leicht mit den übrigen Reaktionsteilnehmern mischen. Unter Dihydroxyfettsäuren werden im Sinne der Erfindung sowohl die Ringöffnungsprodukte epoxidierte ungesättigter Fettsäuren mit Wasser als auch die entsprechenden Ringöffnungsprodukte mit Diolen und deren Vernetzungsprodukten mit weiteren Epoxidmolekülen verstanden. Die Ringöffnungsprodukte mit Diolen können etwas genauer auch als Dihydroxalkoxyfettsäuren bezeichnet werden. Dabei sind vorzugsweise die Hydroxygruppen bzw. die Hydroxalkoxygruppe durch mindestens 1, vorzugsweise mindestens 3, insbesondere mindestens 6, CH₂-Einheiten von der Carboxygruppe getrennt. Bevorzugte Dihydroxyfettsäuren sind:

9,10-Dihydroxypalmitinsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und 13,14-Dihydroxybehensäure sowie deren 10,9- bzw. 14,13-Isomere.

[0030] Auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind geeignet, z.B. Linolsäure und Linolensäure.

Als konkretes Beispiel für eine aromatische Carbonsäure sei die Zimtsäure genannt. Die Treib-Reaktion, d. h. die CO₂-Bildung für die Aufschäumung kann sowohl durch die Reaktion von Isocyanatgruppen des Polyisocyanats mit Wasser als auch durch die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den Carbonsäuregruppen der Carbonsäuren erfolgen.

[0031] Wenn die CO₂-Abspaltung aus der Isocyanat-Carbonsäure-Reaktion bereits bei niedriger Temperatur starten soll, ist es zweckmäßig, Amino-substituierte Pyridine und/oder N-substituierte Imidazole als Katalysatoren mit zu verwenden. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin und N-Dodecyl-2-Methyl-imidazol.

[0032] Die oben genannten Ausgangsstoffe für das PU-Bindemittel, nämlich Polyisocyanat, Polyol, Polyamin, Wasser, Carbonsäure und Katalysator werden in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,8 bis 1 Äquivalente einer Mischung aus Polyol, Polyamin, Wasser und/oder Carbonsäure, wobei das Verhältnis Polyol und/oder Polyamin zu Wasser und/oder Carbonsäure 20 : 1 bis 1 : 20 betragen kann.

Die Menge der Reaktionspartner Polyisocyanat, Polyol, Polyamin, Carbonsäure und Wasser wird insbesondere so gewählt, dass das Polyisocyanat im Überschuss eingesetzt wird. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zur Summe aus OH-, NH- und COOH-Gruppen beträgt 5:1, vorzugsweise 2:1 bis 1,2:1, ganz besonders bevorzugt ist ein Isocyanatüberschuss von 5 bis 50 %.

[0033] Die Menge an einzusetzenden Katalysatoren liegt zwischen 0,0001 und 1,0, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,5 äquivalenten Pyridin- oder Imidazolkatalysator. Wird dagegen nur Wasser zur Treibreaktion eingesetzt, kann auf die Zugabe der oben angegebenen Pyridine und Imidazole verzichtet werden. Ist jedoch Carbonsäure das alleinige

Treibmittel, müssen diese Pyridine und/oder Imidazole in Kombination mit den später aufgeführten basischen oder metallorganischen Katalysatoren zur Reaktionsbeschleunigung eingesetzt werden. Setzt man Polycarbonsäuren oder Hydroxy- bzw. Aminocarbonsäuren ein, kann auf den Zusatz eines Polyols oder Polyamins ganz verzichtet werden.

Für den Fall, daß kein Polyol, Polyamin oder Wasser an der Reaktion beteiligt ist, also die Isocyanate mit den Carbonsäuren umgesetzt werden, gilt die Regel: Auf ein Äquivalent Isocyanat kommen 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,8 bis 1 äquivalente Carbonsäure und 0,0001 bis 1,0, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 äquivalente Pyridin- oder Imidazolkatalysator.

[0034] Für den Fall, daß die mehrwertigen Isocyanate überwiegend mit Hydroxycarbonsäuren umgesetzt werden, sollen die o.g. Amin-Katalysatoren vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 15, insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, bezogen auf die Summe von Hydroxycarbonsäure und Isocyanat.

[0035] Neben den obengenannten Pyridin- und Imidazol-Derivaten können noch weitere Katalysatoren zugesetzt werden. Insbesondere für die Isocyanat/Polyol- und Isocyanat/Wasser-Reaktion können metallorganische Verbindungen wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkali-Hydroxide, -Alkoholate und -Phenolate, z.B. Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat verwendet werden. Eine bevorzugte Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn (IV)-Carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenylessigsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure sowie insbesondere 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilaurat, Tributylzinacetat, Bis(β-methoxycarbonylethyl)zinndilaurat und Bis(β-acetyl-ethyl)zinndilaurat.

[0036] Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind bevorzugt brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(triethylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidecylthiolat, Bis(β-methoxycarbonyl-ethyl)zinndidecylthiolat, Bis(β-acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethylhexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinn-tris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinnbis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$, wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis(β-methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis(-methoxycarbonyl-ethyl)-zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis(β-acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis(-acetyl-ethyl)zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

[0037] Für die Vernetzung des Polyurethangerüstes kann auch die Trimerisierungsreaktion der Isocyanatgruppen mit sich selbst bzw. mit Urethan und Harnstoff-gruppen zu Allophanat- bzw. Biuret-Gruppen erfolgen. Hierzu können Trimerisierungskatalysatoren verwendet werden. Als Trimerisierungs-Katalysator sei DABCO TMR-2 usw. der Fa. Air Products genannt, wobei es sich um in Ethylenenglykol gelöste quaternäre Ammoniumsalze handelt.

[0038] Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen. Konkret genannt seien:

Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanohexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan(DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmopavid DB, BAYER), Bisdimethylaminoether-ether (Catalyst A I, UCC), Tetramethylguanidin, Bisdimethylaminomethyl-phenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

[0039] Die Polyurethan-Bindemittel der erfundungsgemäß hergestellten Formkörper haben neben den Amidgruppen aufgrund der Carbonsäure/Isocyanat-Reaktion noch Urethan-Gruppen aus der Reaktion der Isocyanate mit den Polyolen und/oder Polyhydroxycarbonsäuren. Außerdem enthalten sie Harnstoff-Gruppen aus der Reaktion der Isocyanate mit dem gegebenenfalls vorhandenen Wasser, den Polyaminen oder Aminocarbonsäuren des Systems. Sie enthalten außerdem noch Ester-Gruppen bzw. Ether-Gruppen aus den eingesetzten Polyolen.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens wird dem Polyurethanbindemittel und/oder dem cellulosehaltigem Material mindestens ein Hilfsmittel aus der Gruppe: Füllstoffe, Hydrophobierungsmittel, Trennmittel und Schaumstabilisatoren zugegeben. Die Hilfsmittel werden vorzugsweise ganz oder teilweise der Poly-

olkomponente zugemischt. Unter dem Begriff Hilfsstoffe werden Stoffe verstanden, die in der Regel (außer Füllstoffe) in kleinen Mengen zugesetzt werden, um die Eigenschaften der wesentlichen Komponenten in gewünschter Richtung zu verändern, z.B. deren Verarbeitbarkeit, Lagerfähigkeit und auch Gebrauchseigenschaften dem konkreten Anwendungsbereich anzupassen.

5 Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht reaktive anorganische Verbindungen wie Kreide, beschichtete Kreide, Kalkmehl, Calcium-Magnesium-Carbonate, Aluminiumoxide und -hydroxide, gefällte Kieselsäure, Zeolith, Bentonite, Glas, gemahlene Mineralien sowie andere dem auf dem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe. Bevorzugte Füllstoffe sind Kreide, modifiziert oder unmodifiziert.

Als Hydrophobierungsmittel eignen sich insbesondere Paraffinwachse.

10 [0041] Als Trennmittel bezeichnet man feste oder flüssige Stoffe, die die Adhäsionskräfte zwischen zwei aneinanderliegenden Oberflächen, insbesondere zwischen Form und Formkörper verringern, d. h. ihr Verkleben verhindern, indem sie zwischen beiden Oberflächen einen leicht trennbaren Film bilden. Trennmittel werden in Form von Dispersionen (Emulsionen od. Suspensionen), Sprays, Pasten, Pulvern und permanenten, meist eingearbeiteten Trennmittelfilmen angewendet. Letztere können durch Aufsprühen, Streichen oder Eintauchen der Form und folgendes Einbrennen erzeugt werden. Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein internes Trennmittel verwendet. Interne Trennmittel werden in das zu entformende Gut eingemischt und haben das Vermögen, sich entweder an der Oberfläche des Formkörpers (Formling) anzureichern oder eine schnellere Aushärtung der Oberfläche zu bewirken, so dass es zwischen Formenwand und Formkörper zu keinem Verbund kommen kann.

15 [0042] Trennmittel sind: Silicone (in Form von Ölen, Öl-Emulsionen in Wasser, Fetten und Harzen), Wachse (im wesentlichen natürliche und synthetische Paraffine mit und ohne funktionelle Gruppen), Metallseifen (Metallsalze von Fettsäuren, wie Calcium-, Blei-, Magnesium-, Aluminium-, Zinkstearat), Fette, Polymere (Polyvinylalkohol, Polyester und Polyolefine), Fluorkohlenstoffe oder anorganische Trennmittel in Form von Pudern (wie Graphit, Talk und Glimmer). Bevorzugt sind: Dispersionen von Wachsen, modifizierte Silicone und organische Polymere in Trägerölen, Wasser oder Alkoholen.

20 25 Insbesonders bevorzugte interne Trennmittel für schaumbildende Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffe sind kommerziell von der Firma Würtz GmbH & Co. KG, Bingen-Sponsheim unter der Bezeichnung PAT-Trennmittel erhältlich.

[0043] 30 Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, dass ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere. Geeignet sind auch andere Organopolysiloxane, oxyethylierte Alkylphenole, oxyethylierte Fettalkohole, und/oder Paraffinöle. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Dispergierung des Füllstoffs, der Zellstruktur und/oder zu deren Stabilisierung eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Zugesetzt werden können auch an sich bekannte Zellregler wie Paraffine, Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane.

35 Weitere geeignete Hilfsmittel sind Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, z.B. Tris-chlorethylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und - polyphosphat, Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

40 [0044] 45 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Formkörper. Der erfindungsgemäße Formkörper weist folgende bemerkenswerte Eigenschaften auf:

- Er kann in beliebiger Form, also maßgeschneidert, beispielsweise in Form von Platten, Leisten, Würfeln, Quadern usw. hergestellt werden.
- Er ist als Leichtbaustoff geeignet, da er üblicherweise - in Abhängigkeit vom Druck, der Beschaffenheit der cellulosehaltigen Materialien, insbesondere der Hölzer (Größe und Größenverteilung) sowie der Polyurethanbindemittelmenge und Polyurethanbindemittelzusammensetzung - eine Dichte von 300 kg/m³ bis 800 kg/m³, bevorzugt von 400 kg/m³ bis 700 kg/m³, insbesondere von 450 bis 600 kg/m³ aufweist.
- Er ist ein neuer Werkstoff, insbesondere eine Alternative zu Sperrholzern aller Art.
- Die mechanischen Eigenschaften liegen auf hohem Niveau, insbesondere die Festigkeiten und Elastizitätswerte übertreffen die von Sperrholzern.
- Der Formkörper besitzt eine sehr hohe Schraubenauszugsfestigkeit
- Er ist weiter so formstabil, dass man Gewinde hineinschneiden kann.
- Er ist ohne weiteres lackierbar.
- Er zeichnet sich durch eine hervorragende Wasserbeständigkeit aus.
- Alle Gebrauchseigenschaften des Formkörpers sind trotz unterschiedlicher Feuchtegehalte des eingesetzten cellulosehaltigen Materials gut zu reproduzieren, da sich die Schaumbildung des Polyurethanbindemittels entsprechend justieren lässt.

[0045] 50 Die Form des erfindungsgemäßen Formkörpers ist im Prinzip beliebig. Seine bevorzugte Form ist die eines

Würfels, Quaders, einer Platte, einer Leiste oder eines Zylinders. Besonders bevorzugt ist die Ausgestaltung des Formkörpers als Platte, insbesondere als Holzwerkstoffplatte.

Bei den Holzwerkstoffplatten wird folgende Unterscheidung getroffen:

- 5 a) Spanplatten (chipboard) in Form von Strangpressplatten (Vollplatte-SV oder Röhrenplatte-SR) für allgemeine Zwecke wie Möbel oder Innenausbau, Rohdichte: zwischen 600 und 680 kg/m³.
- 10 b) FPY-Spanplatten (DIN 68761-1) sind Flachpressplatten mit besonderen dichten Deckschichten, Rohdichte: zwischen 700 und 750 kg/m³.
- c) FPO-Spanplatten (DIN 68761-4) sind Flachpressplatten für die Direktlackierung, Beschichtung oder Folienkaschierung, Rohdichte: ca. 750 kg/m³.
- d) OSB (Oriented Strand Board)-Platte, ein Produkt aus Spänen ("strands") unterschiedlicher Geometrie, die entweder nur längs orientiert einschichtig oder über Kreuz gestreut, mit quer liegender Mittelschicht; Rohdichte: zwischen 500 und 750 kg/m³.
- e) Holzfaserhartplatten für Rückwände, Schubkastenböden oder Formkörper, Rohdichte: ca. 1.000 kg/m³.
- f) MDF-Platten (MDF = medium density fiberboard), als mitteldicht geltende Produkte, Rohdichte: um 850 kg/m³. Die Streubreite der Dichte liegt zwischen 600 und 900 kg/m³, mit der Bezeichnung 'LDG' für 'Low density fiberboard' und 'HDF' für 'High density fiberboard'.
- 15 g) Sperrholz (plywood); Holzwerkstoff aus kreuzweise verleimten Holzschichten (je Schicht um 90° gekreuzter Faserverlauf), Rohdichte 400 kg/m³ bis 500 kg/m³. Sperrholz aus parallel verleimten Furnierlagen wird als LVL (Laminated Veneer Lumber) bezeichnet. Das so genannte Spanstreifenholz (LSL = Laminated Strand Lumber) weist eine mit OSB vergleichbare Struktur auf.
- 20 h) Stabmassivholzplatten, gedeckt mit Stabsperrholz (ST) oder auch Stäbchensperrholz (STAE). Diese hochwertigen Platten werden aufgrund ihres guten verspannungsarmen Stehvermögens nur für hochwertigen Möbelbau verwendet.

25 [0046] Bevorzugt ist der erfindungsgemäßen Formkörper als Furnierstreifen-Platte ausgestaltet. Die Furnierstreifen-Platte ist aus 1 bis 10 Schichten, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere bevorzugt 3 bis 5 Schichten aufgebaut. Vorzugsweise ist sie als dreischichtig kreuz verleimte Holzwerkstoffplatte aus Furnierstreifen ausgestaltet.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper werden als Platten oder Halbzeuge mit 2 bis 40 mm Dicke hergestellt. Die erfindungsgemäße Furnierstreifen-Platte weist eine Dicke von 2 bis 40 mm, vorzugsweise 2 bis 20 mm, insbesondere 2 bis 10 mm auf.

35 [0047] Die erfindungsgemäße Furnierstreifen-Platte ist nahezu formaldehydfrei:

Für die Herstellung von OSB-Platten werden üblicherweise MF-, UF- oder MUPF-Harze eingesetzt, entsprechend werden an diesen Platten Formaldehyd-Emissionswerte zwischen 6,0 - 8,0 mg/100g gemessen. Die erfindungsgemäßen Furnierstreifen-Platten weisen hingegen Formaldehyd-Emissionswerte zwischen 0,6-0,7 mg/100 g auf, wobei dieses emittierte Formaldehyd direkt vom Naturprodukt Holz abgegeben wird.

40 [0048] Die erfindungsgemäß hergestellten Furnierstreifen-Platten weisen gegenüber handelsüblichen OSB-Platten eine glatte Oberfläche auf, die der Qualität von MDF-, Span- und Sperrholzplatten entspricht. Bei Prüfkörpern, die mit Kohäsionsbruch zerstört werden, zeigt sich bei mikroskopischer Untersuchung, dass die Formkörper dreidimensional mikroporös geschäumt sind und dass vielfach geschlossene Hohlräume vorliegen, die zum Teil wabenförmig sind. Selbst bei niedrigem Polyurethanbindemittelgehalt, d. h. zwischen 3 bis 10 Gewichtsanteilen, insbesondere zwischen 4 und 6 Gewichtsanteilen Polyurethanbindemittel, bezogen auf 100 Gewichtsanteile getrocknetes Holz bei gleichzeitig niedrigen Dichten, d. h. zwischen 300 kg/m³ und 800 kg/m³, bevorzugt 400 bis 700 kg/m³, insbesondere bevorzugt 450 bis 600 kg/m³ werden hohe Festigkeiten und hohe Flexibilität der Platten bzw. Halbzeuge erzielt. Derartige Furnierstreifen-Platten übertreffen die Festigkeit von Spanplatten, MDF-Platten oder herkömmlichen OSB-Platten und erreichen mindestens die Festigkeitswerte der wesentlich teureren Sperrholzplatten.

45 Aufgrund eines deutlich niedrigeren Gewichtes und anderer physikalischer Eigenschaften, wie einer sehr hohen Biegefestigkeit oder einer sehr hohen Schraubenauszugsfestigkeit und auch ihres deutlich geringeren Quellverhaltens eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper, insbesondere die erfindungsgemäßen Furnierstreifen-Platten, zur Herstellung von Platten oder Halbzeugen für Möbel, Küchenarbeitsplatten, Böden, Wänden, Treppen oder Decken.

50 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung des Formkörpers der vorgenannten Art oder hergestellt gemäß vorstehender Art in Form von Platten, Leisten, Würfeln, Quadern usw.. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung dieses Formkörpers, der nach vorbeschriebener Art erhältlich ist, als Halbzeug oder Verkleidung im Feucht- oder Außen-Bereich, insbesondere im Baubereich. Außerdem kann der erfindungsgemäße Formkörper als Verpackungsmaterial, Bodenbelag, insbesondere als Parkett oder Laminat, als Treppenstufen oder Dekorbalken, verwendet werden. Diese vorgenannten Verwendungen des Formkörpers betreffen bevorzugt den Innenausbau von Fahrzeugen, insbesondere von Fahrzeugen zur Personenbeförderung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe: Kraftfahr-

zeuge wie Personenkraftfahrzeuge und Campingfahrzeuge oder Busse, Wohnwagen, Straßenbahnen, Schiffe, Eisenbahnen und Flugzeuge. Alternativ können die erfundungsgemäßen Formkörper für dekorative Zwecke im Außenbereich oder im Haushalts- und gewerblichen Bereich, insbesondere im Küchen- und Sanitärbereich eingesetzt werden.

[0049] Die erfundungsgemäße Furnierstreifen-Platte wird für bestimmte Verwendungen, insbesondere für die Verwendung im Fahrzeuginnenausbau oder als Treppenbauelement, beschichtet. Vorzugsweise wird die komplette Oberseite, die Vorderseite und die Unterseite der Platte mit einem Hochdrucklaminat (HPL-Laminat), einem Endloslaminat (CPL-Laminat) oder einem Polyesterlaminat unlösbar beschichtet bzw. ummantelt. Die jeweilige Beschichtung wird üblicherweise auf einer Postforminganlage durchgeführt.

Ein HPL-Laminat wird unter Druck von mindestens 70 bar und einer Temperatur von ca. 150°C und ein CPL-Laminat unter Druck von maximal 30 bar bei einer Temperatur von ca. 150°C verpresst. HPL-Lamine werden als Einzelplatten und CPL-Lamine im Endlosproduktionsverfahren hergestellt. HPL-Lamine haben eine Dicke von 0,4 mm bis über 50 mm. CPL-Lamine können in Dicken von 0,2 mm bis maximal 1,2 mm hergestellt werden.

Anstelle eines HPL-, CPL- oder Polyesterlaminats kann die Ummantelung bzw. Beschichtung auch aus Epoxyd- oder Melaminharzen, Polyurethan und dgl. gebildet sein. Vorzugsweise ist die Laminatbeschichtung oberseitig mit einer hochabriebfesten, schlagkratzfesten, feuerhemmenden sowie rutschstabilen Schicht versehen. Zur Erhöhung der Oberflächenstabilität kann in das Laminat bzw. in die Beschichtung zusätzlich eine Glasfaserschicht eingearbeitet sein.

[0050] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele:

A) Klebstoffe:

[0051]

K1: Schaumbildender Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff mit einem Carbonsäure-Wasser-Gemisch als Treibmittel auf Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Roh-MDI) und Polypropylenglykolen sowie Glyzerin (Macroplast UK 8526, Fa. Henkel KGaA).

K2: Nicht-schäumender Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff auf Basis von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Roh-MDI), di- und trifunktionellen Polypropylenglykolen sowie Calciumcarbonat als Füllstoff (Macroplast UK 8121 B15, Fa. Henkel KGaA).

K3: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (Roh-MDI) mit hohem Oligomerenanteil (Desmodur VKS, Fa. Bayer).

K4: Klebstoff auf Basis von Melamin, Harnstoff, Phenol und Formaldehyd (Kauratec 505, Fa. BASF)

B) Herstellung:

[0052] Zu 5 kg Furnierstreifen aus Nadelholz mit den mittleren Abmessungen: Länge 165 mm, Breite 20 mm und Dicken von 0,4, 0,6 und 0,9 mm wurden mit den in den Tabellen angegebenen Anteilen Klebstoff in einer Misch trommel vermischt. Bei den Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoffen erfolgte zuerst Zudosierung der Isocyanatkomponente.

Anschließend wurde die Mischung dreischichtig in eine Metallform gelegt und bei einem Druck von 3 MPa 5 Minuten bei 160°C gepresst. Die hergestellten Platten von 6 mm Dicke haben eine Dichte von 650 kg/m³, eine glatte Oberfläche und lassen sich wie Holz bearbeiten, z. B. sägen, hobeln, schleifen, fräsen und bohren. In das Material lässt sich Gewinde schneiden.

C) Messergebnisse:

[0053] In den Tabellen 1 bis 5 sind die gemessenen Elastizitätsmoduli E L und E Qu und Biegefestigkeiten B L und B Qu dargestellt, gemessen 10 Tage nach Herstellung der entsprechenden Platten.

E L und E Qu sind hierbei die Elastizitätsmoduli längs (E L) bzw. quer (E Qu) in MPa.

[0054] Mit B L und B Qu sind die Biegefestigkeit längs (B L) bzw. quer (E Qu) in MPa bezeichnet.

Es wurden 3, 4, 6 und 10 Anteile Klebstoff eingesetzt. Diese Anteile wurden jeweils zu 100 Teilen getrockneter Furnierstreifen gegeben.

EP 1 588 814 A1

Tab. 1

Klebstoffanteile		3				4			
Klebstoff		E L	E Qu	B L	B Qu	E L	E Qu	B Qu	B Qu
K 1		9200	6200	85	68	12600	9000	109	82
K 2		3000	1200	25	15	4200	1800	32	20
K 3		2600	1100	22	12	6000	3350	60	31
K 4		2000	1000	17	10	3500	1900	28	16

Tab. 2

Klebstoffanteile		6				10			
Klebstoff		E L	E Qu	B L	B Qu	E L	E Qu	B Qu	B Qu
K 1		13000	9300	110	84	13000	9400	111	84
K 2		4600	2000	34	23	6500	2900	44	30
K 3		9500	4600	85	43	11100	5300	88	45
K 4		5500	3000	51	26	7900	4100	62	33

Zu Tab. 1 und 2:

[0055] Dicke Furnierstreifen: 0,6 mm

Eine vergleichbare mit Melamin-Formaldehyd-Harz hergestellte dreischichtige Sperrholzplatte mit einer Dicke von 6 mm hat folgende Werte:

E L: 8000 MPa, B L: 65 MPa,	E Qu : 3000 MPa, B Qu: 40 MPa
--------------------------------	----------------------------------

[0056] Aus den Tabellen 1 und 2 ist klar erkennbar, dass die erfindungsgemäße Platte mit nur 6 Anteilen Klebstoff sehr hohe Festigkeiten und E-Moduli aufweist, die über dem Niveau einer vergleichbaren Sperrholzplatte liegen.

Tab. 3

mittlere Furnierstreifen dicke in mm	0,4				0,6				0,9			
Klebstoff	EL	EL Qu	BL Qu	BL Qu	EL	E Qu	BL	B Qu	EL	E Qu	BL	B Qu
K 1	14100	9800	115	90	13000	9300	110	84	10600	7500	88	61
K 3	8500	3900	75	37	9500	4600	85	43	8300	4000	71	35
K 4	4400	2300	43	20	5500	3000	51	26	5000	2700	45	22

Zu Tab. 3:

[0057] Klebstoffmenge: 6 Anteile zu 100 Anteilen getrocknete Furnierstreifen

[0058] Insbesondere mit geringen Furnierstreifendicken werden überraschend hohe Festigkeiten und E-Moduli erzielt.

Tab. 4

	ohne Hydrophobierungsmittel							
	vor Wasserlagerung				nach Wasserlagerung			
Klebstoff	E L	E Qu	B L	B Qu	E L	E Qu	B Qu	B Qu
K 1	13000	9300	110	84	12600	9100	108	84
K 3	9500	4600	85	43	8500	4000	79	39
K 4	5500	3000	51	26	5000	2800	46	22

Tab. 5

	mit Hydrophobierungsmittel							
	vor Wasserlagerung				nach Wasserlagerung			
Klebstoff	E L	E Qu	B L	B Qu	E L	E Qu	B Qu	B Qu
K 1	12800	9100	107	83	12650	9000	105	83
K 3	9400	4200	82	41	8600	4000	79	38
K 4	5400	30000	50	25	5200	2800	46	23

Zu Tab. 4 und 5:

[0059]

Dicke Furnierstreifen: 0,6 mm

Klebstoffmenge: 6 Anteile zu 100 Anteilen getrocknete Furnierstreifen

Hydrophobierungsmittel: Hydrowax 560 (Fa. Sassol Wax GmbH, Hamburg)

Hydrophobierungsmittelmenge: 1 Anteil (auf Feststoff berechnet) zu 100 Anteilen getrocknete Furnierstreifen

Wertebestimmung 10 d nach Herstellung bzw. nach 15 d Rekonditionierung bei Raumtemperatur

[0060] Diese zwei Tabellen zeigen, dass die Furnierstreifenplatten eine gute Wasserbeständigkeit aufweisen. Nach Trocknung werden nahezu die gleichen Festigkeiten und Moduli wie vor der Wasserlagerung erreicht, und der Einfluß von Hydrophobierungsmitteln ist nicht signifikant.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf Basis von Polyurethanbindemitteln und cellulosehaltigem Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** man
 - a) als Polyurethanbindemittel mindestens einen schaumbildenden Zweikomponenten-Polyurethan-Klebstoff auswählt,
 - b) das cellulosehaltige Material in Form von Streifen mit einer Dicke von 0,3 mm bis 1,5 mm, bevorzugt einer Dicke von 0,4 mm bis 0,8 mm, einer Länge von 80 bis 300 mm, bevorzugt einer Länge von 100 bis 250 mm, und einer Breite von 10 bis 45 mm, bevorzugt 15 bis 25 mm auswählt,
 - c) das cellulosehaltige Material und das Polyurethanbindemittel unter einem Druck von 1×10^5 bis 15×10^6 Pa (0,1 MPa bis 15 MPa), bevorzugt von 1×10^6 bis 10×10^6 Pa (1 MPa bis 10 MPa) miteinander verklebt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Gewichtsanteil des Polyurethanbindemittels auf 0,5 bis 25 Gewichtsanteile, bevorzugt 1,0 bis 15 Gewichtsanteile und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile cellulosehaltiges Material einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Verfahrensschritt (c) bei einer Temperatur von 60 bis 230 °C, bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 160 °C durchführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das cellulosehaltige Material Furnierstreifen sind, ausgewählt aus der Gruppe der Nadel- und Laubbaumhölzer, insbesondere aus der Gruppe der Birken-, Pappel-, Kiefer- Fichtenhölzer.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Polyurethanbindemittel und/ oder dem cellulosehaltigem Material mindestens ein Hilfsmittel aus der Gruppe: Füllstoffe, Hydrophobierungsmittel, Trennmittel, Stabilisatoren zugegeben wird, wobei bevorzugt als Hilfsmittel mindestens ein internes Trennmittel zugegeben wird.
- 10 6. Formkörper, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Formkörper nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Würfel, Quader, Platte, Leiste oder Zylinder ausgestaltet ist.
- 15 8. Formkörper nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** er als Furnierstreifen-Platte ausgestaltet ist.
9. Furnierstreifen-Platte nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie aus 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 8 und insbesondere bevorzugt 3 bis 5 Schichten aufgebaut ist.
- 20 10. Furnierstreifen-Platte nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Platte eine Dicke von 2 bis 40 mm, vorzugsweise 2 bis 20 mm, insbesondere 2 bis 10 mm aufweist.
11. Furnierstreifen-Platte nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Dichte von 300 kg/m³ bis 800 kg/m³, bevorzugt von 400 kg/m³ bis 700 kg/m³, insbesondere von 450 bis 600 kg/m³ aufweist.
- 25 12. Verwendung des Formkörpers nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11 als Halbzeug oder Verkleidung im Feuchtbereich oder Außenbereich, insbesondere im Baubereich.
13. Verwendung des Formkörpers nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11 für die Herstellung von Möbeln, Küchenarbeitsplatten, Böden, Wänden, Treppen oder Decken.
- 30 14. Verwendung des Formkörpers nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11 für den Innenausbau in Fahrzeugen, insbesondere in Fahrzeugen zur Personenbeförderung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe: Busse, Schiffe, Eisenbahnen und Flugzeuge sowie in Campingfahrzeugen und Wohnwagen.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 00 5240

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, Y	WO 99/30882 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; STRIEWSKI, HANS, REINHARD; TH) 24. Juni 1999 (1999-06-24) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeile 4 - Zeile 8 * * Seite 12, Zeile 30 - Seite 13, Zeile 11 * * Seite 14, Zeile 13 - Seite 15, Zeile 4 * * Seite 16, Zeile 10 - Zeile 23 * -----	1-14	B27N3/00 B27N3/04
D, Y	DE 100 35 052 C1 (INTER-WOOD-MASCHINEN KG) 13. September 2001 (2001-09-13) * Spalte 1, Zeile 32 - Zeile 38 * -----	1-14	
D, A	WO 97/03794 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; STRIEWSKI, HANS, REINHARD; TH) 6. Februar 1997 (1997-02-06) -----		
D, A	WO 03/086750 A (BAUSCH GMBH; HENKEL DORUS GMBH & CO. KG; LORENZ, JUERGEN; MAYER, KONST) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)
D, A	US 6 035 910 A (SCHAEFER ET AL) 14. März 2000 (2000-03-14) -----		B27N
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		6. Juli 2005	J-E. Söderberg
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 5240

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-07-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9930882	A	24-06-1999	DE AT CA DE WO EP JP US	19756154 C1 254017 T 2315008 A1 59810186 D1 9930882 A1 1037733 A1 2002508264 T 2003176517 A1		28-10-1999 15-11-2003 24-06-1999 18-12-2003 24-06-1999 27-09-2000 19-03-2002 18-09-2003
DE 10035052	C1	13-09-2001		KEINE		
WO 9703794	A	06-02-1997	DE CA DE WO EP JP US	19526032 A1 2244005 A1 59606806 D1 9703794 A1 0839083 A1 11509149 T 2003125458 A1		20-02-1997 06-02-1997 23-05-2001 06-02-1997 06-05-1998 17-08-1999 03-07-2003
WO 03086750	A	23-10-2003	DE AU CA WO EP	10230647 A1 2003232203 A1 2485269 A1 03086750 A1 1494854 A1		13-11-2003 27-10-2003 23-10-2003 23-10-2003 12-01-2005
US 6035910	A	14-03-2000	DE CA FR	19727127 C1 2239447 A1 2765137 A1		21-01-1999 26-12-1998 31-12-1998