



(11) **EP 1 799 412 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.01.2011 Patentblatt 2011/03

(51) Int Cl.:
B27N 1/00 (2006.01) B27N 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05813055.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2005/001830

(22) Anmeldetag: **12.10.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/039914 (20.04.2006 Gazette 2006/16)

(54) **VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DER ABGABE VON FLÜCHTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN (VOC) AUS HOLZ UND HOLZZERKLEINERUNGSPRODUKTEN UND AUS DARAUS HERGESTELLTEN HOLZWERKSTOFFEN, INSBESONDERE HOLZSPANPLATTEN**

METHOD FOR REDUCING THE RELEASE OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC) FROM WOOD AND WOOD CHIP PRODUCTS AND WOOD MATERIALS DERIVED THEREFROM IN PARTICULAR PARTICLE BOARDS

PROCEDE POUR REDUIRE LE DEGAGEMENT DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV) PAR LE BOIS ET LES PRODUITS DE FRAGMENTATION DU BOIS AINSI QUE LES MATERIAUX A BASE DE BOIS, FABRIQUES A PARTIR DE CES DERNIERS, EN PARTICULIER LES PANNEAUX DE BOIS AGGLOMERES

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

• **SCHNEIDER, Thomas**
37085 Göttingen (DE)
• **DIX, Brigitte**
38102 Braunschweig (DE)

(30) Priorität: **15.10.2004 DE 102004050406**

(74) Vertreter: **Kröncke, Rolf**
Gramm, Lins & Partner
Patent- und Rechtsanwaltssozietät GbR
Freundallee 13a
30173 Hannover (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.2007 Patentblatt 2007/26

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 096 797 EP-A- 0 639 434
EP-A- 1 266 730 WO-A-93/25358
CA-A1- 1 269 602 DD-A1- 242 193
DE-A1- 10 160 316 US-A- 4 514 255
US-A- 4 678 686 US-A- 5 028 299
US-A1- 2004 028 934

(72) Erfinder:
• **ROFFAEL, Edmone**
38104 Braunschweig (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 799 412 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) aus Holz und Holzerkleinerungsprodukten, wie Holzspänen, Holzstrands, Holzfasern und Holzfurnieren, insbesondere aus Nadelholz, und daraus hergestellten Holzwerkstoffen.

[0002] Bei den flüchtigen organischen Verbindungen werden nach dem Siedepunkt bzw. Dampfdruck very volatile organic compounds (VVOC), volatile organic compounds (VOC) und semi-volatile organic compounds (SVOC) unterschieden. Zu den leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) zählen Verbindungen mit einem Siedepunkt unter 50°C. Hierzu gehören Ameisensäure und Formaldehyd. Als flüchtige organische Verbindungen (VOC) werden all diejenigen flüchtigen organischen Stoffe subsumiert, deren Siedepunkte zwischen etwa 50°C und 260°C liegen. Zu den VOC gehören Essigsäure und Terpene.

[0003] Die VOC sind Luftschadstoffe, bestimmte VOC rufen z.B. Geruchsbelästigungen hervor und können toxikologische Wirkungen auf Lebewesen haben. Die VOC entstammen hauptsächlich den Inhaltsstoffen (Extraktstoffe) des Holzes oder ihren Umwandlungsprodukten sowie gegebenenfalls den Abbauprodukten der Hauptbestandteile des Holzes (Lignin, Cellulosen, Hemicellulosen). Zu den VOC gehören Inhaltsstoffe des Holzes wie α -Pinen, β -Pinen, Δ^3 -Caren, die vorwiegend aus dem Holz der Nadelbäume entweichen. Abwandlungsprodukte der Inhaltsstoffe sind z.B. Pentanal, Hexanal usw. Aus den Hemicellulosen können Essig- und Ameisensäure gebildet werden. Insbesondere Nadelhölzer enthalten Inhaltsstoffe (Extraktstoffe) wie Harze und Fette, die zur Bildung von flüchtigen organischen Terpenverbindungen und Aldehyden wie Pentanal und Hexanal führen. Laubhölzer geben hauptsächlich Essig- und Ameisensäure ab. Die chemische Zusammensetzung und Menge der VOC hängt von zahlreichen Faktoren ab, insbesondere von der Holzart, der Aufbereitung des Holzes, der Lagerungsdauer und den Lagerungsbedingungen des Holzes bzw. dessen Zerkleinerungsprodukten sowie von den Trocknungsbedingungen. Weiterhin beeinflusst bei Holzwerkstoffen das Bindemittel die Emission an VOC.

[0004] Flüchtige organische Verbindungen können aus dem Holz und den Holzerkleinerungsprodukten und daraus hergestellten Holzwerkstoffen entweichen. Bei Holzwerkstoffen, die aus Holzerkleinerungsprodukten wie Holzspänen, Holzstrands, Holzfasern und Holzfurnieren nach bekannten Verfahren hergestellt werden, werden während der Herstellung, nach der Herstellung und bei ihrer Anwendung flüchtige organische Verbindungen freigesetzt. Insbesondere Holzwerkstoffe wie Oriented Strand Boards (OSB), die in Europa überwiegend aus meist ungelagerten Nadelhölzern wie Kiefer und Douglasie hergestellt werden, können nach der Herstellung immer noch große Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen abgeben.

[0005] Wie erwähnt wird die Art und der Umfang der Emission an VOC aus Holzwerkstoffen unter anderem durch die Holzart und des Weiteren insbesondere durch die Herstellungstechnologie und das verwendete Bindemittel zusätzlich mitbestimmt. So führt z.B. die Verleimung von Holzspänen mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen (PF-Harzen) zu erhöhter Bildung von Essigsäure, da das Alkali die Acetylgruppen der Hemicellulosen im Holz abspaltet, die zur Bildung von Essigsäure führen (vgl. Roffael, E., Miertzsch, H. und Schröder, M. 1990: Zum Mechanismus der Bildung von flüchtigen Säuren bei der Verleimung mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen. Holz-Zentralblatt 116 (111): 1684-1685). Weitere industrieübliche Bindemittel für die Herstellung von Span- und Faserplatten sind säurehärtende Harnstoff-Formaldehydharze (UF-Harze), Klebstoffe auf Basis von Diisocyanaten (PMDI) und Tannin-Formaldehydharze (TF-Harze).

[0006] Insbesondere flüchtige organische Verbindungen mit ungesättigten Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindungen können unter ambienten Bedingungen mit dem Luftsauerstoff in Reaktion treten. Durch Reaktion bestimmter VOC mit Sauerstoff (O_2) oder anderen Oxidationsmitteln können, insbesondere während der Lagerung des Holzes, der Holzerkleinerungsprodukte oder der Holzwerkstoffe, geruchsintensive Verbindungen entstehen. Bei bestimmten Holzwerkstoffen wie Oriented Strand Boards (OSB), die in Europa meist aus Nadelholz hergestellt werden, kann der Geruch besonders unangenehm und prägnant sein. Dies trifft insbesondere zu, wenn das Holz, wie es meist der Fall ist, ohne vorherige Lagerung für die Holzwerkstoffherstellung eingesetzt wird.

[0007] CA 1 269 602 A1 offenbart ein Verfahren zu Herstellung von Holzwerkstoffen umfassend die Schritte:

a) Behandeln von Rohspäne bzw. Strands mit einer geeigneten Chemikalie, wobei der pH-Wert des Holzes erhöht wird;

b) Trocknen der Holzspäne bzw. Strands

c) Mischen der Holzspäne bzw. Strands mit einem Bindemittel zum Beleimen; und

d) Pressen dieser Holzspäne bzw. Strands.

[0008] Aus den genannten Gründen war es die Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das den

Umfang an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Holz, Holzzerkleinerungsprodukten und Holzwerkstoffen bei der Herstellung von Holzwerkstoffen, wie Holzspanplatten, reduziert.

[0009] Die Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

[0010] Dabei sollte der durch Reaktion mit der Holzfeuchte einstellende pH-Wert oberhalb von 7, insbesondere oberhalb von 9 liegen. Mögliche geeignete Stoffe, die eine solche Reaktion, insbesondere eine alkalische Reaktion hervorrufen, sind Basen wie Natriumhydroxid (NaOH), basische Salze wie Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Natriumsulfit (Na_2SO_3) und Tri-Natriumphosphat (Na_3PO_4). Auch Gase wie Ammoniak, die nach einer Reaktion mit Wasser zu pH-Werten höher 7 führen, können hierfür herangezogen werden. Im Holz bzw. in den wässrigen Extrakten des Holzes kann sich der pH-Wert aufgrund einer Reaktion des Alkalis mit den Inhaltsstoffen bzw. freien oder frei werdenden Holzsäuren unterhalb des durch Reaktion des Alkalis mit der Holzfeuchte theoretisch zu erwartenden Werts einstellen. Natürlich können auch andere, dem Fachmann wohl bekannte Mittel, verwendet werden, die eine Erhöhung des pH-Wertes im Holz bewirken. Die Behandlung des Holzes bzw. dessen Zerkleinerungsprodukte kann für die Herstellung von Holzwerkstoffen vor oder nach einer Lagerung des Holzes erfolgen. Die Lignocellulosen können nach der vorgenannten Behandlung und vor dem Beleimen mit Wasser oder mit wässrigen Lösungen gewaschen werden. Die Behandlung erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur und unter atmosphärischem Druck.

[0011] Die Zugabe von Alkali wie Natriumhydroxid zum Bindemittel bei der Herstellung von mit alkalischen Phenolformaldehydharzen (PF-Harzen) hergestellten Holzwerkstoffen aus lignocellulosehaltigen Materialien ist bekannt. So untersuchte z.B. Schmidt-Hellerau (1968) den Einfluss der Zugabe von einer 50%-igen Natriumhydroxidlösung zum Bindemittel unmittelbar vor der Verleimung bzw. nach dem Trocknen der Späne der extraktstoffreichen Edelkastanie auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften der daraus hergestellten Spanplatten (Schmidt-Hellerau, Ch., 1968: Möglichkeiten zur Qualitätssteigerung von Phenolspanplatten. Holz-Zentralblatt 94: 1327). Die Alkalizugabe in Mengen bis zu 20% (bezogen auf Holz) zu den ohnehin alkalischen PF-Harzen hatte das Ziel, den Alkalihaushalt des Bindemittels zu erhöhen, um Säuren in den stark aciden Kastanienholzspänen abzupuffern.

[0012] Die Ergebnisse von Schmidt-Hellerau (1968) lassen erkennen, dass die Zugabe von konzentrierter Natriumhydroxidlösung (50%-ige Lösung) zum Bindemittel unmittelbar vor dem Beleimen die Verleimbarkeit der Holzspäne von bestimmten extraktstoffreichen Laubhölzern wirksam fördert. Die Zugabe von einem Überschuss an Alkali, wie das bei Schmidt-Hellerau (1968) der Fall ist, ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht zu vergleichen, da erfindungsgemäß lediglich eine Einstellung des pH-Werts mit der Holzfeuchte vorzugsweise über 7 erreicht werden soll.

[0013] Gemäß dem vorliegenden Verfahren wird das Alkali dem Holz bzw. den Holzspänen vor dem Trocknen und Beleimen und nicht dem Bindemittel (z.B. Phenolharz) zugegeben. Der Einfluss der Alkalizugabe zum Bindemittel auf die Emissionen an VOC der Spanplatten wurde bei den Untersuchungen von Schmidt-Hellerau (1968) nicht bestimmt.

[0014] Während sich der Einsatz von Alkali auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften und die Qualität von mit alkalisch härtenden PF-Harzen gebundenen Spanplatten positiv auswirkt, hat die Behandlung von Buchenholzspänen mit alkalischen Ammoniaklösungen vor der Trocknung negative Auswirkungen auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften von mit säurehärtenden Harnstoffformaldehydharzen (UF-Harze) gebundenen Holzspanplatten (Roffael, E. und Parameswaran, N., 1986: Einfluß der latenten Acidität von Buchenholzspänen auf deren Verleimbarkeit mit Harnstoffformaldehydharzen. Holz als Roh- und Werkstoff 44: 389-393). In der Arbeit wird auf die Verminderung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen ebenfalls nicht eingegangen.

[0015] Roffael und Parameswaran (1984) haben Buchenholz mit 6%-iger Ammoniaklösung bei 100°C für 3 Stunden in einem Autoklaven aufgeschlossen und anschließend die Späne neutral gewaschen. Diese Behandlung führte zu einer Erhöhung des Stickstoffgehalts im Holz und zur Abpufferung der darin enthaltenen Säuren sowie zu einem Teilabbau der Hemicellulosen (Parameswaran, N. und Roffael, E., 1984: Kenntnisstand und Untersuchungsergebnisse zur Wirkung von Ammoniak auf Holzspäne. Holz als Roh- und Werkstoff 42: 327-333). Der Aufschluss der Holzspäne unter Druck in Ammoniaklösung bei 100°C führte nach dem Waschen der Späne zur Verminderung der Abgabe an flüchtigen Säuren aus den Spänen und aus daraus hergestellten Holzspanplatten. Durch diese Behandlung erfuhren die Späne aber eine tiefgreifende und nicht erwünschte Veränderung in ihren physikalischen Eigenschaften (Sorptionsverhalten, Verdichtbarkeit) und chemischen Eigenschaften. Sowohl die Untersuchungen von Schmidt-Hellerau (1968) als auch die von Roffael und Parameswaran (1984, 1986) beziehen sich auf Laubhölzer.

[0016] Wie oben ausgeführt, stellte sich erfindungsgemäß heraus, dass bei einer alkalischen Behandlung von Holz und Holzzerkleinerungsprodukten vor dem Trocknen und Beleimen mit dem Bindemittel, die Erhöhung des pH-Werts der Materialien auf einen pH-Wert von größer 7, die Emission von VOC aus den aus diesen behandelten Materialien hergestellten Holzwerkstoffen deutlich verringert.

[0017] Bei den Hölzern oder Holzzerkleinerungsprodukten kann es sich dabei sowohl um Nadelhölzer als auch um Laubhölzer handeln. Auch Mischungen dieser beiden Holzarten sind möglich. Bevorzugt stammen die Holzspäne und Strands von Nadelhölzern.

[0018] Die aus den lignocellulosehaltigen Materialien hergestellten Holzwerkstoffe können Holzspanplatten, wie OSB, sein. Die hergestellten Platten können dabei ein- oder mehrschichtig sein. Des weiteren können die weiteren Schichten auch andere Lignocellulosen wie Stroh oder Rinde enthalten.

[0019] Nach dem Trocknen der behandelten Holzspäne und Strands können diese mit dem Bindemittel beleimt werden. Beispiele für typische Bindemittel umfassen Phenolformaldehydharz (PF-Harz), Klebstoff auf Basis von Diisocyanaten (PMDI), Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehydharz (MUPF-Harz) und/oder Tannin-Formaldehydharz (TF-Harz) oder ein Gemisch davon. Es können aber auch andere Bindemittel, wie Thermoplastbindemittel, z.B. Metacrylatreaktionsharze, verwendet werden.

[0020] Bei mehrschichtigen Holzwerkstoffen können in den verschiedenen Schichten unterschiedliche Bindemittel eingesetzt werden.

[0021] Weiterhin können die aus den behandelten lignocellulosehaltigen Materialien hergestellten Holzwerkstoffe nach der Herstellung zusätzlich mit Alkali, wie Natriumhydroxid, Natriumsulfit, Tri-Natriumphosphat und Natriumcarbonat und Mischungen hiervon nachbehandelt werden. Die Nachbehandlung kann auch durch Ammoniakgas geschehen.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiterhin neben der Alkali-Behandlung vor Trocknung des Holzes oder der Holzerkleinerungsprodukte auch eine weitere Alkali-Behandlung nach dem Trocknen beinhalten. Die erfindungsgemäße Behandlung des Holzes oder der Holzerkleinerungsprodukte kann vor oder nach Lagerung des Holzes erfolgen.

[0023] Nach der erfindungsgemäßen Alkali-Behandlung kann das Holz oder die Holzerkleinerungsprodukte gegebenenfalls mit Wasser oder wässrigen Lösungen gewaschen werden.

[0024] Die zur Erhöhung des pH-Wertes verwendeten Alkali-Verbindungen, wie Natriumhydroxid, Natriumsulfit oder Natriumcarbonat können durch Aufsprühen oder durch andere bekannte Verfahren auf das Holz oder die Holzerkleinerungsprodukte aufgebracht bzw. imprägniert werden. Bevorzugt liegt der Wert der eingebrachten Verbindung zur Erhöhung des pH-Wertes in einem Bereich von 0,1 % bis 2 % Feststoff auf atro Späne.

[0025] Ausgehend von dem beschriebenen Stand der Technik zielt die Erfindung darauf ab, ein einfaches Verfahren zur Verminderung der Abgabe an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Holz und Holzerkleinerungsprodukten und aus daraus hergestellten Holzwerkstoffen zu entwickeln. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1

[0026] Aus einem 70-jährigen Kiefernstamm (*Pinus sylvestris* L.) wurden Kern- und Splintholzbretter (20 cm x 13 cm x 1,9 cm) eingeschnitten und bis zur Zerspanung (13 Tage nach Einschlag) bei 4°C gelagert. Die Kern- und Splintholzbretter wurden mit einem Scheibenzerspaner zu Strands (20 cm x 1,9 cm x 0,04 cm) zerspannt.

[0027] Zur Verminderung der Emissionen an VOC wurden die Kern- und Splintholzstrands in einem Fall mit 2%-iger Natriumsulfitlösung und in einem anderen Fall mit 2%-iger Natriumhydroxidlösung besprüht. Die Dosierung an Natriumsulfit bzw. Natriumhydroxid lag jeweils bei 1,5% Feststoff bezogen auf absolut trockene (atro) Strands. Die behandelten Strands wurden ohne gewaschen zu werden an der Luft getrocknet. Als Referenz dienten an der Luft getrocknete unbehandelte Kern- und Splintholzstrands der Kiefer.

[0028] An kaltwässrigen Extrakten der unbehandelten und behandelten Kern- und Splintholzstrands wurde der pH-Wert bestimmt. Ferner wurde an den Strands die Abgabe an flüchtigen Säuren in Anlehnung an die Flaschenmethode (EN 717-3) ermittelt (Tabelle 1). Die Ergebnisse zeigen, dass die Entstehung der flüchtigen organischen Säuren durch die Alkalibehandlung zwar gefördert wird, ihre Abgabe aber trotzdem überraschender Weise herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis war insofern nicht vorhersehbar, zumal in der Literatur bisher zwischen Bildung von flüchtigen organischen Säuren bzw. VOC und ihrer Abgabe an die Luft nicht differenziert unterschieden wurde.

[0029] Übrigens liegt durch die Bildung der flüchtigen Säuren der pH-Wert, wie bereits erwähnt, unter den sich durch Reaktion mit der Holzfeuchte theoretisch einstellenden pH-Wert infolge der Abpufferung des Alkalis.

Tabelle 1: pH-Wert, Gehalt an Formiat- und Acetationen in kaltwässrigen Extrakten und Abgabe an flüchtigen Säuren von unbehandelten und von mit Natriumsulfit bzw. Natriumhydroxid (jeweils 1,5% Feststoff bezogen auf atro Strand) behandelten Kern- und Splintholzstrands der Kiefer

Strandtyp / Behandlung	pH-Wert	Säuregehalt (Kaltwasserextrakt) (mg/100g atro Strand)		Säureabgabe (Flaschenmethode, 24h) (mg/100g atro Strand)	
		Formiat	Acetat	Ameisensäure	Essigsäure
Kernholz / unbehandelt	5,6	4,2	13,5	0,5	1,9
Kernholz / 1,5% Na ₂ SO ₃	5,7	5,7	n.n.	0,3	1,7
Kernholz / 1,5% NaOH	9,5	52,6	924,2	0,1	0,7

(fortgesetzt)

Strandtyp / Behandlung	pH-Wert	Säuregehalt (Kaltwasserextrakt) (mg/100g atro Strand)		Säureabgabe (Flaschenmethode, 24h) (mg/100g atro Strand)	
		Formiat	Acetat	Ameisensäure	Essigsäure
Splintholz / unbehandelt	5,8	n.n.	n.n.	0,9	2,0
Splintholz / 1,5% Na ₂ SO ₃	5,9	0,2	n.n.	0,5	1,8
Splintholz / 1,5% NaOH	9,4	85,4	1.120,1	0,1	0,6
n.n.: nicht nachweisbar, da unter Nachweisgrenze					

[0030] Ferner wurden an den unbehandelten und behandelten Strands die Emissionen an bestimmten flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) nach 5 h, 24 h und 48 h Lagerung in einer 23-Liter-Prüfkammer bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte bestimmt. Der Beladungsgrad der Prüfkammer war 0,5 m²/m³, die Luftwechselrate betrug 0,5 h⁻¹.

[0031] Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Aus den tabellierten Angaben wird deutlich, dass die Behandlung der Strands mit Natriumsulfit (Tabelle 2) bzw. mit Natriumhydroxid (Tabelle 3) zu einer Verringerung der Abgabe an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) führt. Ferner zeigt sich, dass bei gleicher Konzentration das Natriumhydroxid effektiver ist als das Natriumsulfit in der Reduzierung der Abgabe an flüchtigen Terpenverbindungen.

Tabelle 2: Einfluss der Behandlung von Kern- und Splintholzstrands der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) mit Natriumsulfit (1,5% Feststoff bezogen auf atro Strand) auf die Konzentrationen (µg/m³) an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) nach 5 h, 24 h und 48 h in einer 23-Liter-Prüfkammer bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte (Beladungsgrad: 0,5 m²/m³, Luftwechselrate: 0,5 h⁻¹)

Komponente	Strandtyp	unbehandelt			1,5% Natriumsulfit (Feststoff bezogen auf atro Strand)		
		Prüfdauer in der 23-Liter-Prüfkammer					
		5 h	24 h	48 h	5 h	24 h	48 h
α-Pinen	Kern	1.316	924	693	325	237	155
	Splint	501	299	186	98	56	34
Camphen	Kern	31	16	9	6	3	2
	Splint	-	-	-	-	-	-
β-Pinen	Kern	43	21	13	7	5	3
	Splint	9	4	3	-	-	-
Myrcen	Kern	97	47	26	22	12	7
	Splint	17	7	4	-	-	-
Δ ³ -Caren	Kern	1.047	711	512	434	288	184
	Splint	370	192	112	94	52	30
Limonen	Kern	91	45	25	-	-	-
	Splint	14	6	3	-	-	-
Terpene* / α-Pinen	Kern	144	68	39	23	13	7
	Splint	-	-	-	-	-	-
Terpinolen / α-Terpinolen	Kern	357	171	89	68	39	21
	Splint	55	20	11	-	-	-
Sesquiterpene * / Longifolen	Kern	92	41	19	11	6	2
	Splint	35	10	2	-	-	-

EP 1 799 412 B1

(fortgesetzt)

Komponente	Strandtyp	unbehandelt			1,5% Natriumsulfit (Feststoff bezogen auf atro Strand)		
		Prüfdauer in der 23-Liter-Prüfkammer					
		5 h	24 h	48 h	5 h	24 h	48 h
C4-Benzene*/ Butylbenzen	Kern	40	21	13	-	-	-
	Splint	-	-	-	-	-	-
α -Terpineol	Kern	47	22	8	6	4	2
	Splint	14	4	2	-	-	-
* Quantifizierung mit der angegebenen Einzelkomponente							

Tabelle 3: Einfluss der Behandlung von Kern- und Splintholzstrands der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) mit Natriumhydroxid (1,5% Feststoff bezogen auf atro Strand) auf die Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) nach 5 h, 24 h und 48 h in einer 23-Liter-Prüfkammer bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte (Beladungsgrad: $0,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, Luftwechselrate: $0,5 \text{ h}^{-1}$)

Komponente	Strandtyp	unbehandelt			1,5% Natriumhydroxid (Feststoff bezogen auf atro Strand)		
		Prüfdauer in der 23-Liter-Prüfkammer					
		5h	24 h	48 h	5 h	24 h	48 h
α -Pinen	Kern	1.426	1.008	601	197	126	81
	Splint	143	86	54	274	200	84
Camphen	Kern	39	21	16	4	2	1
	Splint	-	-	-	-	-	-
β -Pinen	Kern	37	21	16	4	2	1
	Splint	2	2	-	-	-	-
Myrcen	Kern	108	50	40	13	8	4
	Splint	4	2	-	-	-	-
Δ^3 -Caren	Kern	1.597	1.105	661	198	126	80
	Splint	107	63	37	175	110	48
Limonen	Kern	90	49	35	10	5	3
	Splint	4	2	-	9	5	3
Terpene* / α -Pinen	Kern	46	24	19	11	5	1
	Splint	-	-	-	-	-	-
Terpinolen / α -Terpinolen	Kern	447	237	158	40	23	13
	Splint	10	6	3	-	-	-
Sesquiterpene * / Longifolen	Kern	55	31	24	7	2	-
	Splint	6	1	-	-	-	-
C4-Benzene*/ Butylbenzen α -Terpineol	Kern	60	35	25	8	5	3
	Splint	2	1	-	23	7	7
	Kern	24	12	9	-	-	-
	Splint	-	-	-	-	-	-
* Quantifizierung mit der angegebenen Einzelkomponente							

Beispiel 2

[0032] Aus einem 70-jährigen Kiefernstamm (*Pinus sylvestris* L.) wurden Kern- und Splintholzbretter (20 cm x 13 cm x 1,9 cm) eingeschnitten. Die Kern- und Splintholzbretter wurden mit Hilfe eines Scheibenzerspanners zu Strands (Dimension 20 cm x 1,9 cm x 0,04 cm) zerspannt. Die Späne wurden im Trockenschrank bei 70°C auf eine Feuchte von etwa 5% getrocknet.

[0033] Nach der Trocknung wurde ein Teil der Kern- und Splintholzstrands mit Natriumhydroxidlösung behandelt. Die Behandlung erfolgte in der Weise, dass die Strands zuerst in einer Beleimungstrommel mit 7,5%-iger Natriumhydroxidlösung (Dosierung 1,5% Feststoff bezogen auf absolut trockene (atro) Strands) beaufschlagt wurden. Anschließend wurden die Strands im Trockenschrank bei einer Temperatur von 50°C auf eine Feuchte von ca. 6% getrocknet.

[0034] Als Referenz dienten Kern- und Splintholzstrands, die nicht mit Natriumhydroxidlösung behandelt waren. Da zu erwarten war, dass der zuvor genannte Trocknungsschritt einen Einfluss auf die VOC-Emissionen der OSB hat, wurden die unbehandelten Kern- bzw. Splintholzstrands jeweils vorab in einer Beleimungstrommel mit einer Wassermenge beaufschlagt, die der o.g. Dosierung an Natriumhydroxidlösung entsprach. Anschließend wurden die Strands im Trockenschrank bei einer Temperatur von 50°C auf eine Feuchte von ca. 6% getrocknet.

[0035] Aus den unbehandelten und mit NaOH behandelten Strands wurden Oriented Strand Boards (OSB) mit PF-Harz als Bindemittel hergestellt. Der Bindemittelgehalt betrug 10% (Festharz bezogen auf atro Strands). Als Härtingsbeschleuniger wurden 6% Kaliumcarbonat (Feststoff bezogen auf Festharz) zugegeben. Die Deck- und Mittelschichten der OSB waren unterschiedlich orientiert. Der Massenanteil der Deckschichten betrug 25%, der der Mittelschicht lag bei 75%. Die Beleimungsgrade der Deck- und Mittelschichten waren gleich. Die Presstemperatur lag bei 200°C, der Presszeitfaktor betrug 15 sec/mm. Die Platten hatten eine Soll-Rohdichte von 650 kg/m³, die Plattendicke war 16 mm.

[0036] An den aus unbehandelten und mit Natriumhydroxidlösung behandelten Strands hergestellten OSB wurden die Emissionen an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) nach 24 h Lagerung in einer 1m³-Prüfkammer bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte bestimmt. Der Beladungsgrad der Prüfkammer war 0,5 m²/m³, die Luftwechselrate betrug 0,5 h⁻¹.

Tabelle 4: Konzentration (µg/m³) an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) von mit PF-Harz gebundenen Oriented Strand Boards (OSB) aus unbehandelten und mit 1,5% NaOH (Feststoff bezogen auf atro Strands) behandelten Kern- und Splintholzstrands der Kiefer (Prüfdauer 24 h)

		Variante			
Substanz (µg/m ³)		Kernholz	Kernholz	Splintholz	Splintholz
	Behandlung	unbehandelte Strands	1,5% NaOH (Feststoff bez. auf atro Strands)	unbehandelte Strands	1,5% NaOH (Feststoff bez. auf atro Strands)
1. Aromatische Kohlenwasserstoffe					
Σ C4-Benzole		2	-	-	-
2. Terpene					
α-Pinen		33	12	14	6
β-Pinen		10	3	6	4
Δ ³ -Caren		-	2	-	-
Limonen		2	-	-	-
3. Alkohole					
n-Pentanol		-	-	9	13
4. Aldehyde					
n-Pentanal		23	-	27	31
n-Hexanal		50	21	62	59
n-Octanal		-	-	-	6
Benzaldehyd		13	7	4	4

(fortgesetzt)

		Variante			
Substanz ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Kernholz	Kernholz	Splintholz	Splintholz
	Behandlung	unbehandelte Strands	1,5% NaOH (Feststoff bez. auf atro Strands)	unbehandelte Strands	1,5% NaOH (Feststoff bez. auf atro Strands)
5. Ketone					
Aceton		27	14	14	15
1-Hydroxy-2-propanon		-	5	-	3
6. Säuren					
Essigsäure		107	57	231	126
7. Sonstige					
Σ Sonstige		8	6	15	3
Σ VOC (TVOC)		275	127	382	270

[0037] Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass die VOC-Emissionen der PF-Harz-gebundenen OSB aus Kern- und Splintholzstrands durch die Behandlung der Strands mit Natriumhydroxid vermindert werden. Weiterhin wurde die Formaldehydabgabe der PF-Harz-gebundenen OSB durch die Behandlung der Strands gesenkt (Tabelle 5).

[0038] Tabelle 5: Formaldehydabgabe von mit PF-Harz gebundenen OSB, hergestellt aus unbehandelten und aus mit 1,5% NaOH (Feststoff bezogen auf atro Strands) behandelten Kern- und Splintholzstrands der Kiefer

Strandtyp / Behandlung	pH-Wert	Feuchte (%)	Formaldehydabgabe (Flaschen-Methode) mg / 1000 g atro Platte	
			3 h	24 h
Kernholz / unbehandelt	7,5	6,7	0,7	8,0
Splintholz / unbehandelt	8,3	6,7	1,6	13,5
Kernholz / 1,5% NaOH	9,3	5,9	0,2	2,9
Splintholz / 1,5% NaOH	9,6	6,3	0,3	3,9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen umfassend die Schritte:

- Behandeln von Rohspäne bzw. Strands mit einer geeigneten Chemikalie derart, dass eine Reaktion erfolgt und der pH Wert des Holzes auf einen pH-Wert von größer pH 7 erhöht wird;
- Trocknen der Späne bzw. Strands;
- Mischen der Holzspäne bzw. Strands mit einem Bindemittel zum Beleimen; und
- Pressen dieser Holzspäne bzw. Strands.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Holzwerkstoffe Holzspanplatten sind.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Holzwerkstoffe Oriented Strand Boards sind.

4. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Chemikalie im Schritt a) ausgewählt ist aus einem Alkalihydroxid, einem Alkalicarbonat, einem Alkalisulfid oder einem Alkaliphosphat.

EP 1 799 412 B1

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Chemikalie im Schritt a) ausgewählt ist aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumsulfit oder Tri-Natriumphosphat.
- 5 6. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung mit einer Alkalimischung erfolgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkalimischung eine Mischung von 2 oder mehreren Verbindungen von Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumsulfit und/oder Tri-Natriumphosphat ist.
- 10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Chemikalie ein Ammoniakgas ist.
9. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an zugegebenem Alkali zwischen 0,1 % und 2 % Feststoff auf atro Späne ist.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung derart erfolgt, dass eine Erhöhung des pH-Werts der Späne oder Strands auf über pH 9 erfolgt.
- 20 11. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nach dem Schritt b) erhaltenen Späne und Strands zusätzlich mit Alkali behandelt werden.
12. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Holzspäne oder die Holzstrands aus Nadelholz stammen.
- 25 13. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlung des Holzes bzw. der Holzspäne oder Holzstrands vor oder nach der Lagerung des Holzes erfolgt.
14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Holzspäne oder Holzstrands nach dem Schritt a) mit Wasser gewaschen oder mit wässrigen Lösungen behandelt werden.
- 30 15. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine ein- oder mehrschichtige Platte hergestellt wird.
16. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das verwendete Bindemittel ein Phenol-Formaldehydharz, ein Klebstoff auf Basis von Diisocyanaten, ein Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehydharz, ein Tannin-Formaldehydharz oder ein Gemisch hiervon ist.
- 35 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** in verschiedenen Schichten unterschiedliche Bindemittel eingesetzt werden.
- 40 18. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus den behandelten Spänen oder Strands hergestellten Platten nach der Herstellung zusätzlich mit Alkali nachbehandelt werden.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkali ausgewählt ist aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumsulfit und/oder Tri-Natriumphosphat ist.
- 45 20. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aus den behandelten Spänen oder Strands hergestellten Platten nach der Herstellung zusätzlich mit Ammoniakgas nachbehandelt werden.
- 50

Claims

- 55 1. A method for the production of wood materials comprising the step:
- a) Treating raw chips or strands with a suitable chemical in a way that a reaction occurs and the pH-value of the wood is elevated on pH-value of higher pH 7;
- b) drying the chips or strands;

- c) mixing the chips or strands with a binder for binding and
- d) pressing said chips or strands.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the wooden material are chip boards.
3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the wooden materials are oriented strand boards.
4. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the chemical in step a) is selected from alkali hydroxide, alkali carbonate, alkali sulphite or alkali phosphate.
5. The method according to claim 4, **characterized in that** the chemical in step a) is selected from sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium sulphite or tri-sodium phosphate.
6. The method according to any one preceding claims, **characterized in that** the treatment is with a mixture of alkali.
7. The method according to claim 6, **characterized in that** the mixture of alkali is a mixture of two or more of sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium sulphite, and/or tri-sodium phosphate.
8. The method according to claim 1 to 3, **characterized in that** the chemical is gaseous ammonia.
9. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the amount of alkali is of from 0.1 % to 2 % solid material per atro chip.
10. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the treatment is in a way that the pH-value of the chips or boards is elevated over pH 9.
11. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the chips or strands obtained in step b) are treated additionally with alkali.
12. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the chips or strands are obtained from coniferous wood.
13. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the treatment of the wood or the chips or strands is before or after storage of the wood.
14. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the chips or strands are washed with water or watery solutions after step a).
15. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** a solid or multilayered board is produced.
16. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the binder is a phenol-formaldehyde-resin, a binder on the basis of diisocyanates, a melamine-urea-phenol-formaldehyde-resin, a tannin- formaldehyde-resin or a mixture thereof.
17. The method according to any one of claims 15 or 16, **characterized in that** in different layers different binders are used.
18. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the boards obtained with the treated chips or strands are treated additionally with alkali after production of said board.
19. The method according to claim 18, **characterized in that** the alkali selected from sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium sulphite and/or tri-natrium phosphate.
20. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the boards produced from the treated chips or strands are treated with gaseous ammonia after production.

Revendications

1. Procédé de préparation de matériaux à base de bois, comprenant les étapes de

- a) traitement de copeaux bruts ou de brins avec un produit chimique approprié de manière telle qu'il se produit une réaction et que le pH du bois est augmenté à un pH supérieur à pH 7 ;
- b) séchage des copeaux ou des brins ;
- c) mélange des copeaux de bois ou des brins avec un liant pour le collage ; et
- d) pressage de ces copeaux de bois ou de ces brins.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les matériaux à base de bois sont des panneaux de copeaux de bois.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les matériaux à base de bois sont des panneaux à brins orientés (Oriented Strand Boards - OSB).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le produit chimique dans l'étape a) est choisi parmi un hydroxyde de métal alcalin, un carbonate de métal alcalin, un sulfite de métal alcalin ou un phosphate de métal alcalin.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le produit chimique dans l'étape a) est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le sulfite de sodium ou le phosphate trisodique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement est réalisé avec un mélange d'alcalis.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le mélange d'alcalis est un mélange de 2 composés ou plus parmi l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le sulfite de sodium et/ou le phosphate trisodique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le produit chimique est l'ammoniac gazeux.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la quantité d'alcali ajouté est située entre 0,1% et 2% de solide par rapport aux copeaux anhydres.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement est réalisé de manière telle qu'il se produit une augmentation du pH des copeaux ou des brins à plus de pH 9.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les copeaux et brins obtenus selon l'étape b) sont en plus traités avec des alcalis.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les copeaux de bois ou les brins de bois proviennent de bois résineux.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement du bois ou des copeaux de bois ou des brins de bois est réalisé avant ou après l'entreposage du bois.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les copeaux de bois ou les brins de bois sont lavés à l'eau ou traités avec des solutions aqueuses après l'étape a).

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** produit une plaque à une ou à plusieurs couches.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant utilisé est une résine de phénolformaldéhyde, un adhésif à base de diisocyanates, une résine de mélamine-urée-phénol-formaldéhyde, une résine de tannin-formaldéhyde ou un mélange de ceux-ci.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, **caractérisé en ce que** des liants différents sont

utilisés dans les différentes couches.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les plaques produites à partir des copeaux ou brins traités sont en plus post-traitées avec un alcali après la fabrication.

5

19. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** l'alcali est choisi parmi l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le sulfite de sodium et/ou le phosphate trisodique.

10

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les plaques produites à partir des copeaux ou brins traités sont en plus post-traitées avec de l'ammoniac gazeux après la fabrication.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- CA 1269602 A1 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Roffael, E. ; Miertzsch, H. ; Schröder, M.** Zum Mechanismus der Bildung von flüchtigen Säuren bei der Verleimung mit alkalisch härtenden Phenolformaldehydharzen. *Holz-Zentralblatt*, 1990, vol. 116 (111), 1684-1685 [0005]
- **Schmidt-Hellerau, Ch.** Möglichkeiten zur Qualitätssteigerung von Phenolspanplatten. *Holz-Zentralblatt*, 1968, vol. 94, 1327 [0012]
- **Roffael, E. ; Parameswaran, N.** Einfluß der latenten Acidität von Buchenholzspänen auf deren Verleimbarkeit mit Hamstoffformaldehydharzen. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1986, vol. 44, 389-393 [0015]
- **Parameswaran, N. ; Roffael, E.** Kenntnisstand und Untersuchungsergebnisse zur Wirkung von Ammoniak auf Holzspäne. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1984, vol. 42, 327-333 [0016]