



(11)

EP 1 907 178 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.07.2016 Patentblatt 2016/29

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

(21) Anmeldenummer: **05763977.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/053674

(22) Anmeldetag: **27.07.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/012350 (01.02.2007 Gazette 2007/05)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOLZWERKSTOFF-ARTIKELN MIT GERINGER EMISSION VON CHEMISCHEN VERBINDUNGEN**

METHOD FOR PRODUCTION OF WOOD MATERIAL ARTICLES WITH LOW EMISSIONS OF CHEMICAL COMPOUNDS

PROCEDE POUR PRODUIRE DES ARTICLES CONSTITUES DE MATERIAUX DERIVES DU BOIS A FAIBLE EMISSION DE COMPOSES CHIMIQUES

(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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 510 607 WO-A-02/072323
DE-A1- 2 705 110 DE-A1- 3 427 694
US-A- 3 950 472 US-A- 4 409 375
US-A- 5 578 371 US-A- 6 043 350

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.2008 Patentblatt 2008/15

(73) Patentinhaber: **Kronoplus Technical AG**
9052 Niederteufen (CH)

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199829 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1998-326999 XP002352668 & JP 10 119010 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 12. Mai 1998 (1998-05-12)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 019906 A (NEW OJI PAPER CO LTD), 21. Januar 1997 (1997-01-21)**

(72) Erfinder:

- **SEIFERT, Wolfgang**
01109 Dresden (DE)
- **PRANTZ, Erhard**
3500 Krems (AT)

(74) Vertreter: **Heselberger, Johannes**
Bardehle Pagenberg Partnerschaft mbB
Patentanwälte, Rechtsanwälte
Prinzregentenplatz 7
81675 München (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 1 907 178 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Artikels mit geringer Emission von chemischen Verbindungen.

[0002] Holzwerkstoff-Artikel wie Span- oder Faserplatten werden aus Spänen oder Fasermaterial und einem Leim hergestellt. Üblicherweise wird bei der Herstellung der Holzwerkstoff-Artikel der Leim auf das zerkleinerte Holz (Späne) oder das Fasermaterial aufgetragen und anschließend werden die erhaltenen, noch feuchten Holzwerkstoff-Artikel bei erhöhten Temperaturen zusammengepresst (Heißpressen), wobei der Leim aushärtet. Seit langem werden formaldehydhaltige Harze als Härter und/oder Bindemittel in solchen Leimen eingesetzt.

[0003] Holzwerkstoffplatten werden häufig innerhalb geschlossener Räume verwendet. Deshalb ist es wichtig, dass die Spannplatten keine störenden (z.B. Verbindungen mit einem starken Geruch) oder gar schädigende Verbindungen emittieren. Die emittierten Verbindungen können dabei einerseits aus dem Holz selber oder auch aus dem verwendeten Leim stammen.

[0004] Die Druckschrift JP 9019906 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoffartikels gemäß dem Oberbegriff der Anspruchs 1, bei dem miteinander verleimte Holzfasern vor der Verleimung mit Bisulfit behandelt werden. Ziel ist es dabei, eine Holzfaserplatte bereitzustellen, die eine starke Bindungsstärke aufweist und die mit einem reduzierten Harzeinsatz hergestellt werden kann.

[0005] Die Druckschrift JP 10119010 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoffartikels, bei dem das Holz vor der Verleimung mit Bisulfit behandelt wird.

[0006] Bei der Verwendung von formaldehydhaltigen Harzen bei der Herstellung von Holzwerkstoff-Artikeln emittieren die fertigen Artikel Formaldehydmengen, deren Menge durch gesetzliche Regelungen und freiwillige Auflagen der Industrie auf extrem niedrige Grenzwerte beschränkt sind

[0007] Es sind verschiedene Methoden bekannt, um den Formaldehyd-Gehalt und insbesondere die Emission von Formaldehyd aus den fertigen Holzwerkstoff-Artikeln zu reduzieren. Einige davon sind:

- Modifikation des Leimes durch Reduzierung des molaren Verhältnisses von Formaldehyd zu den anderen Komponenten des Harzes;
- Zugabe von Formaldehyd bindenden Substanzen, wie Carbamid;
- Mischen von formaldehydhaltigen Harzen mit anderen Harzen oder
- Verlängerung der Presszeit.

[0008] Diese Methoden senken aber die Effizienz des Herstellungsprozesses (erhöhte Kosten, niedrigere Produktionskapazität durch längere Herstellungszeiten, etc.) oder haben negative physikalische oder mechanische Einflüsse auf das Produkt (Minderung der Harzstabilität, Minderung der Festigkeit und der Widerstandfestigkeit der Leimfugen, etc.).

[0009] Es war deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Artikels bereitzustellen, wobei der erhaltene Holzwerkstoff-Artikel insbesondere eine geringe Emission von chemischen Verbindungen aufweist und die Effizienz des Herstellprozesses nicht berinträchtigt wird.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Artikels gemäß Anspruch 1 gelöst.

[0011] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, verbesserte Holzwerkstoff-Artikel hergestellt werden können, die insbesondere kaum oder keine unerwünschte Emission von (leicht flüchtigen) chemischen Verbindungen, die aus dem Holz selber stammen, zeigt. Weiterhin zeigen die mit Bisulfit behandelten Holzspäne oder Holzfasern eine bessere Reaktion mit dem Leim.

[0012] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0013] Zur Herstellung von Holzwerkstoff-Artikeln werden übliche Laub- und Nadelhölzer sortenrein oder in Mischung einer Aufbereitung unterzogen. Zunächst werden die Hölzer entrindet und zerkleinert. Zu dem zerkleinerten Holz können Hackschnitzel oder Späne gegeben werden. Anschließend wird dieses Gemisch gesiebt und gesichtet, wobei Störstoffe wie Sand, Splitterstoffe, Steine oder Metall entfernt werden. Anschließend wird diese Mischung gewaschen, wobei wiederum Störstoffe wie Sand und Steine entfernt werden. Im nächsten Schritt wird das zerkleinerte Holz erwärmt und entwässert. Dies geschieht vorzugsweise durch Pressen.

[0014] Das so behandelte zerkleinerte Holz wird dann bei einem Druck von 6 bis 12 bar in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre einer Dampfbehandlung unterzogen. Zusätzlich kann eine wässrige Lösung eines Bisulfitsalzes der Dampf-atmosphäre zugeführt werden. Die Bisulfitsalze können beispielsweise Alkali- und/oder Ammoniumsalze sein. Bevorzugt werden Natrium- und/oder Ammoniumbisulfitsalze eingesetzt. Es ist insbesondere bevorzugt, Ammoniumsalze einzusetzen. Bevorzugt beträgt die Menge an Bisulfitsalz zwischen 1 und 30 kg, vorzugsweise zwischen 3 und 12 kg, pro m³ produzierter Platte. Die Behandlungsdauer beträgt erfindungsgemäß zwischen 3 und 8 Minuten. Dabei machen höhere Mengen an Bisulfit längere Behandlungszeiten notwendig, um den Reaktionsablauf zu vervollständigen, damit das

Bisulfit in die Faser eindringen kann und um eine stabile Imprägnierung zu gewährleisten.

[0015] Bevorzugt wird in einer Ausgestaltung das Holz vor der Herstellung der Holzspäne oder Holzfasern, beispielsweise im Kocher, mit Bisulfit behandelt, um das Verfahren einfach durchführen zu können. Eine nachfolgende Imprägnierung der Holzfasern mit Paraffin beeinträchtigt so nicht die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0016] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die Holzspäne oder Holzfasern mit Bisulfit, beispielsweise im Refiner, mit Bisulfit behandelt. Dadurch kann das Verfahren besonders effizient durchgeführt werden.

[0017] Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, ist die Behandlung des zerkleinerten Holzes mit Bisulfit wichtig, um die flüchtige Substanzen im zerkleinerten Holz zu binden und die Neubildung von flüchtigen Substanzen zu unterdrücken. Bei der Behandlung mit Bisulfit können beispielsweise die Bisulfit-Addukte von Aldehyden, Methylketone oder α -Ketoestern gebildet werden.

[0018] Zusätzlich kann das Bisulfit seine bleichende Wirkung entfalten und mit den im Holz vorhandenen Farbstoffen reagieren so dass besonders helle Holzwerkstoff-Artikel erhalten werden können. Die Helligkeit einer Platte ist ein wichtiges Qualitätskriterium.

[0019] Ferner erfolgt beim Behandeln des Holzes mit Bisulfit eine schwach saure Imprägnierung der Faser, so dass im Falle der Verwendung von formaldehydhaltigen Harzen im Leim eine vollständige Polykondensation mit dem Harz und somit ein vollständiger Verbrauch des freien Formaldehyds erfolgt. Beide Effekte führen zu Holzwerkstoff-Artikeln, die extrem niedrige Perforatorwerte und dementsprechend eine extrem geringe Emission von Formaldehyd aufweisen.

[0020] Durch eine Behandlungszeit mit Bisulfit von mindestens 1,5 Minuten wird gewährleistet, dass der Aufschluss des Holzes nahezu vollständig ist und die darauf folgende Behandlung mit dem Imprägniermittel gegen Feuchtequellen nicht wirkungslos ist.

[0021] Anschließend werden die imprägnierten Holzstücke zu Holzspänen oder Holzfasern endzerkleinert, beleimt, getrocknet und gepresst. Dies erfolgt mittels üblicher Verfahren.

[0022] Der Leim, der zur Beleimung der Holzspäne oder Holzfasern eingesetzt wird, ist vorzugsweise ein Aminoplastharz. Es ist insbesondere bevorzugt, dass ein formaldehydhaltiges Harz eingesetzt wird. Dieser ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harz und Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harz. Geeignete Harze sind als Lösungen oder Pulver im Handel erhältlich und die Herstellung und Verwendung geeigneter Harze ist auch im Stand der Technik beschrieben. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere Harnstoff-Formaldehyd-Harze und Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harze bevorzugt, die in den üblichen Mengen angewandt werden. Insbesondere vorteilhaft werden Formaldehyd arme Harze eingesetzt, die ein niedriges Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff aufweisen. Das Molverhältnis Formaldehyd zu Harnstoff beträgt vorteilhaft zwischen 0,8 : 1 bis 1,05 : 1.

[0023] Durch die Behandlung des zerkleinerten Holzes mit Bisulfit können jedoch auch Leime mit einem höheren Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff als das oben genannte eingesetzt werden. Auch die damit hergestellten Holzwerkstoff-Artikel, weisen extrem niedrige Perforatorwerte auf, die alle aktuellen Normen erfüllen. Es können mit diesen Harzen, die im Vergleich zu den Formaldehyd armen Harzen reaktiver und billiger sind, sogar Platten der Klasse E1 hergestellt werden.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren hat auch den Vorteil, dass in dem Leim herkömmliche Harze ohne Formaldehyd bindende Zusätze, die negative physikalische oder mechanische Einflüsse auf das Endprodukt haben können, verwendet werden können. Jedoch kann der verwendete Leim - wenn gewünscht - zusätzlich Formaldehyd bindende Substanzen enthalten.

[0025] Der Leim kann neben dem Aminoplastharz weitere Additive wie beispielsweise Härtungsmittel zur Beschleunigung der Härtung, Hydrophobiermittel, inerte Salze, pH-Stellmittel, Stabilisatoren, Fungizide oder Biozide umfassen.

[0026] Die Verleimung erfolgt günstigerweise, in dem man das mit dem Leim versehene, endzerkleinerte Holz bei Temperaturen von 120 bis 250 °C verpresst. Unter diesen Bedingungen härtet das Aminoplastharz rasch aus und man erhält Holzwerkstoff-Artikel mit guten mechanischen Eigenschaften, die weitgehend unempfindlich gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen sind.

Ausführungsbeispiel

[0027] Es wurden zwei Faserplatten **S1** und **V1** nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung eines Formaldehyd-Harnstoff-Harzes mit einem Molverhältnis von Formaldehyd zu Harnstoff von 1 : 1,08 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass bei der Herstellung der Faserplatte **V1** das zerkleinerte Holz vor der Imprägnierung nicht mit Bisulfit behandelt wurde. Die Behandlung des zerkleinerten Holzes mit Bisulfit erfolgte bei einem Druck von 8,5 bar, mit einer Menge an Bisulfit von 3 kg pro m³ zerkleinertem Holz und über einen Zeitraum von 3,5 Minuten. Der Vorbehandlung des Holzes folgt die Benetzung mit einem bekannten Feuchtimprägniermittel und nachfolgend die Verpressung.

[0028] In Tabelle 1 sind die Perforatorwerte (bestimmt gemäß DIN EN 120 - Holzwerkstoffe - Bestimmung des Formaldehydgehalts) der beiden Faserplatten **S1** und **V1** gezeigt.

Tabelle 1

Faserplatte	Perforatorwerte in mg HCHO/100g Faserplatte
S1	2,5
V1	6,5

[0029] Die Werte in Tabelle 1 zeigen, dass durch die Behandlung des zerkleinerten Holzes mit Bisulfit Holzwerkstoff-Artikel erhalten werden, die eine extrem geringe Formaldehyd-Emission aufweisen. Außerdem emittierte die Faserplatte **S1** nur extrem geringe Mengen an anderen chemischen Verbindungen. Zusätzlich war die Faserplatte **S1** deutlich heller als die Faserplatte **V1**.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Artikels umfassend miteinander verleimte Holzspäne oder Holzfasern, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Holz vor der Verleimung bei einem Druck von 6 bis 12 bar in gesättigter Wasserdampfatosphäre oder in wasserdampfgesättigter Luft über einen Zeitraum von 3 bis 8 Minuten mit Bisulfit behandelt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Holz vor der Herstellung der Holzspäne oder Holzfasern, beispielsweise in einem Kocher, mit Bisulfit behandelt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 wobei Holzspäne oder Holzfasern mit Bisulfit, beispielsweise in einem Refiner, mit Bisulfit behandelt werden.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bisulfit in einer Menge von 1 bis 30 kg pro m³ Holz, vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 12 kg pro m³ Holz, zugesetzt wird.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Bisulfit ausgewählt wird aus Natriumbisulfit und Ammoniumbisulfit.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mit Bisulfit behandelte Holz in Holzspäne oder Holzfasern überführt wird und die Holzspäne oder Holzfasern mit einem Aminoplastharz verleimt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Holzspäne oder Holzfasern mit einem Aminoplastharz, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harz und Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harz, verleimt werden.

Claims

- Method for the manufacturing of a derived timber product article comprising wood particles or wood fibers bonded with each other, **characterized in that** the wood, prior to the bonding, is treated by means of bisulfite at a pressure of 6 to 12 bar in a saturated water vapor atmosphere or in water vapor saturated air over a time period of 3 to 8 minutes.
- Method according to claim 1, wherein the wood is treated by means of bisulfite, for example in a cooker, prior to the production of the wood particles or the wood fibers.
- Method according to claim 1, wherein wood particles or wood fibers with bisulfite are treated by means of bisulfite for example in a refiner.
- Method according to one of the preceding claims, wherein the bisulfite is added in an amount of 1 to 30 kg per m³

of wood, preferably in an amount of 3 to 12 kg per m³ of wood.

- 5 5. Method according to one of the preceding claims, wherein the bisulfite is chosen from sodium bisulfite and ammonium bisulfite.
6. Method according to one of the preceding claims, wherein the wood treated by means of bisulfite is transformed into wood particles or wood fibers and the wood particles or wood fibers are bonded by means of an aminoplast resin.
- 10 7. Method according to claim 1, wherein the wood particles or wood fibers are bonded by means of an aminoplast resin that is chosen from the group comprising urea-formaldehyde resin, melamine formaldehyde resin, urea-melamine-formaldehyde resin and melamine-urea-phenol-formaldehyde resin.

Revendications

- 15 1. Procédé de fabrication d'un article en matériau à base de bois comprenant des copeaux de bois ou des fibres de bois collés entre eux, **caractérisé en ce que**, avant l'encollage, le bois est traité avec du bisulfite à une pression de 6 à 12 bar dans une atmosphère de vapeur d'eau saturée ou dans de l'air saturé de vapeur d'eau pendant une durée de 3 à 8 minutes.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, le bois étant traité avec du bisulfite, par exemple dans un autoclave, avant la fabrication des copeaux de bois ou des fibres de bois.
- 25 3. Procédé selon la revendication 1, les copeaux de bois ou des fibres de bois étant traités avec du bisulfite, par exemple dans un raffineur.
4. Procédé selon une des revendications précédentes, le bisulfite étant ajouté dans une proportion de 1 à 30 kg par m³ de bois, de préférence dans une proportion de 3 à 12 kg par m³ de bois.
- 30 5. Procédé selon une des revendications précédentes, le bisulfite étant choisi entre le bisulfite de sodium et le bisulfite d'ammonium.
6. Procédé selon une des revendications précédentes, le bois traité avec du bisulfite étant transformé en copeaux de bois ou en fibres de bois et les copeaux de bois ou les fibres de bois étant encollés avec une résine aminoplaste.
- 35 7. Procédé selon la revendication 1, les copeaux de bois ou les fibres de bois étant encollés avec une résine aminoplaste qui est choisie dans le groupe constitué de la résine urée-formaldéhyde, de la résine mélamine-formaldéhyde, de la résine urée-mélamine-formaldéhyde et de la résine mélamine-urée-phénol-formaldéhyde.

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

- JP 9019906 B [0004]
- JP 10119010 B [0005]