



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**26.06.2013 Patentblatt 2013/26**

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

(21) Anmeldenummer: **11194281.9**

(22) Anmeldetag: **19.12.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(71) Anmelder: **Kronotec AG**  
**6006 Luzern (CH)**

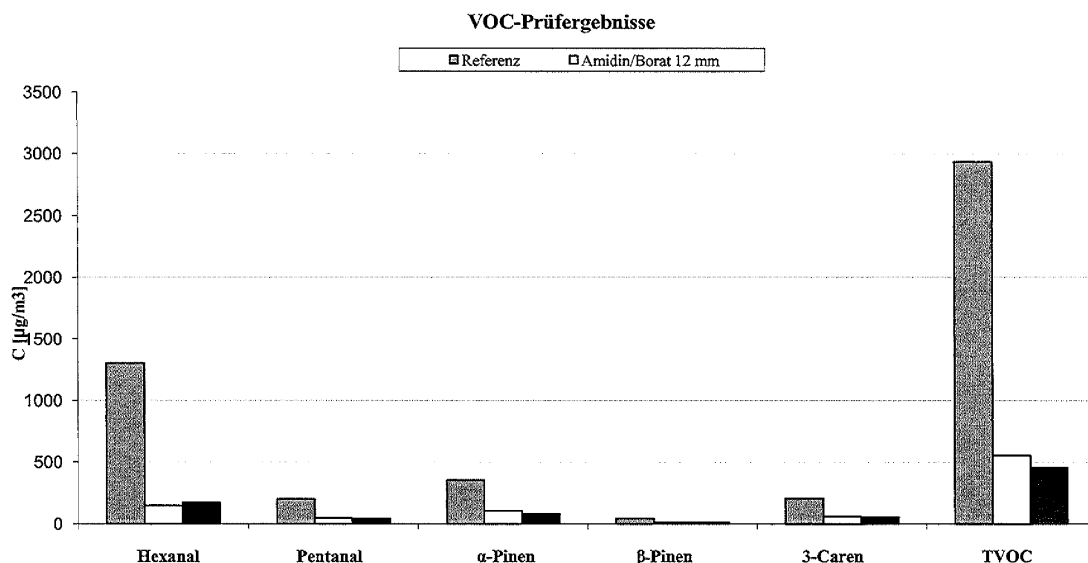
(72) Erfinder:  
• **Hasch, Prof. Dr. Joachim**  
**10317 Berlin (DE)**  
• **Borowka, Dr. Julia**  
**68-200 Zary (PL)**

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

(54) **Verfahren zur Verminderung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Holzwerkstoffen und Holzwerkstoffe**

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, insbesondere zur Herstellung von Spanplatten, Faserplatten oder OSB-Platten, wobei diese Holzwerkstoffe zur Vermeidung oder Verminderung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen und ggf. sehr flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere Terpenen und Säuren, bei der Herstellung mit mindestens einem Additiv behandelt werden. Insbesondere handelt es sich bei diesen Additiven um Amidine und/oder Borate. In einem weiteren Aspekt richtet sich die

vorliegende Anmeldung auf die Verwendung von Amidinen und/oder Boraten als Additive bei der Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, insbesondere zur Verminderung der Emission von Terpenen und Säuren. Schließlich richtet sich die Anmeldung auf mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Holzwerkstoffe, bzw. durch Verwendung der Additive hergestellte Holzwerkstoffe mit verringerter Emission von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere Terpenen und Säuren.



Figur 1

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung betrifft Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, insbesondere zur Herstellung von Spanplatten, Faserplatten oder OSB-Platten, wobei diese Holzwerkstoffe zur Vermeidung oder Verminderung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen und ggf. sehr flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere Terpenen und Säuren, bei der Herstellung mit mindestens einem Additiv behandelt werden. Insbesondere handelt es sich bei diesen Additiven um Amidine und/oder Borate. In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Anmeldung auf die Verwendung von Amidinen und/oder Boraten als Additive bei der Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, insbesondere zur Verminderung der Emission von Terpenen und Säuren. Schließlich richtet sich die Anmeldung auf mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Holzwerkstoffe, bzw. durch Verwendung der Additive hergestellte Holzwerkstoffe mit verringerter Emission von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere Terpenen und Säuren.

## Stand der Technik

**[0002]** Lignocellulose oder Lignocellulose-haltige Materialien, wie Holz und Holzerkleinerungsprodukte und daraus hergestellte Holzwerkstoffe, wie Holzwerkstoffplatten, enthalten unter anderem flüchtige organische Verbindungen (VOC) und sehr flüchtige organische Verbindungen (VVOC). Die Emission dieser VOC und VVOC, auch bezeichnet als Gesamtmenge an flüchtigen Verbindungen (TVOC), aus den Holzwerkstoffen (HWS) stellt unter dem Aspekt der zunehmenden Nutzung von holzartigen Produkten in Innenräumen ein gravierendes Problem dar. Zu den flüchtigen organischen Verbindungen zählen neben gesättigten und ungesättigten Aldehyden alle flüchtigen organischen Stoffe, deren Retentionszeit im Gaschromatograph zwischen C<sub>6</sub> (Hexan) und C<sub>16</sub> (Hexadecan) liegt. Die VOC sind keine homogene Substanzklasse, sondern ein Sammelsurium von Verbindungen. Unter anderem fallen hierunter organische Säuren, gesättigte und ungesättigte Aldehyde, z. B. Pentanal, Hexanal usw., Alkohole, Terpene, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und vieles mehr. Weiterhin gibt es die sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC), unter die z. B. Formaldehyd oder Ameisensäure fallen. Diese VVOC, wie Formaldehyd oder Ameisensäure, treten ebenfalls bei der Herstellung aber auch in der Verwendung von Holzwerkstoffen auf. Einerseits können diese Verbindungen bei der Aushärtung aus den Klebstoffen auftreten. Andererseits können diese Verbindungen durch Umsetzung von im Holzwerkstoff vorliegenden Verbindungen auftreten. Die Emission dieser flüchtigen und sehr flüchtigen Holzinhaltstoffe oder Bestandteile der Klebstoffe aus Holzprodukten einschließlich Holzwerkstoffplatten stellt aufgrund verschärfter Grenzwerte bzw. einer größeren Sensibilisierung der Endverbraucher mehr und mehr ein Problem dar.

**[0003]** Die flüchtigen organischen Verbindungen und sehr flüchtigen organischen Verbindungen kommen in Abhängigkeit von der Art und dem Zustand der Lignocellulosen; wie der Holzart, der Lagerungsdauer, den Lagerungsbedingungen des Holzes bzw. der Zerkleinerungsprodukte des Holzes, in unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und Mengen vor. Die VOC entstammen dabei im Wesentlichen aus Extraktstoffen der Lignocellulosen, z. B. des Holzes oder Umwandlungsprodukten hiervon. Prominente Vertreter hiervon sind Stoffe wie alpha-Pinen, beta-Pinen, Delta-3-Caren. Vor allem in Holznadelbäumen finden sich diese Bestandteile wieder. Umwandlungsprodukte, die z. B. während der Lagerung und der Bearbeitung des Holzes und der Zerkleinerungsprodukte auftreten, sind z. B. Aldehyde, wie Pentanal und Hexanal. Vor allem Nadelhölzer, aus denen vorwiegend Spanplatten, mitteldichte Faserplatten (MDF) oder OSB-Platten hergestellt werden, enthalten große Mengen Harze und Fette, die zur Bildung von flüchtigen organischen Terpen-Verbindungen und Aldehyden führen. Teilweise entstehen diese Stoffe auch durch Abbau der Hauptbestandteile des Holzes, wie Lignin, Cellulose und Hemicellulose. TVOC mit VOCs einschließlich Aldehyden aber auch VVOC einschließlich Formaldehyd, können auch bei der Verwendung bestimmter Klebstoffe zur Herstellung der Holzwerkstoff entstehen. Üblicherweise findet dabei ein Oxidationsprozess der Holzinhaltstoffe, wie den Fettsäuren, statt, die dann zu den Sekundär- bzw. Tertiär-Emissionen von höheren Aldehyden, wie Pentanal, oder höheren Carbonsäuren aber auch Terpenen führen.

**[0004]** Bei den VOC Emissionen liegen fast ausschließlich holzbedingte Freisetzen vor, die sich aus den sogenannten Primäremissionen von leicht flüchtigen Holzinhaltstoffen, wie Terpenen, oder chemischen Abbauprodukten, wie Essigsäure, und sogenannte Sekundär- bzw. Tertiär-Emissionen, wie oben aufgeführt, zusammensetzen. Aufgrund der beständigen Emission von Umwandlungsprodukten, z. B. durch Fragmentierung der Harze und Fette, findet eine ständige Sekundär- bzw. Tertiär-Emission der genannten Verbindungen statt. So ist z. B. gerade bei OSB-Platten im konstruktiven Bereich diese Freisetzung von großem Nachteil, da bei dieser Anwendung die OSB-Platten keine emissionsmindernde Beschichtung aufweisen und in großen Mengen, insbesondere als Fläche der Platte, bezogen auf die Gesamtkubikmeterzahl des Raumes oder des Gebäudes, verbaut wird.

**[0005]** Ähnliche Probleme mit der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen und ggf. sehr flüchtigen organischen Verbindungen können bei dem Einsatz von leichten Holzwerkstoffen, leichten und superleichten MDF zur Wärmedämmung, auftreten. Auch hier treten Emissionen von Sekundär- und Tertiär-Stoffen auf.

**[0006]** Zu den Klebstoffen, wie sie derzeit in der Herstellung von Holzwerkstoffen, wie OSB-Platten, mitteldichte Fa-

serplatten usw. verwendet werden, zählen Aminoplast-Klebstoffe, wie Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF-Klebstoffe), Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (MUPF-Klebstoffe) oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff (MUF-Klebstoffe). Weitere Klebstoffe, wie sie typischerweise bei Holzwerkstoffen eingesetzt werden, umfassen Klebstoffe auf Basis von Diisocyanaten (PMDI), Polyurethan-Klebstoffe (PU-Klebstoffe), Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF-Klebstoffe) und/oder Tannin-Formaldehyd-Klebstoffe (TF-Klebstoffe) oder Gemische hiervon. Im Faserplattenbereich finden z. B. hauptsächlich Aminoplast-Klebstoffe Verwendung. Die Freisetzung der VOCs und VVOCs findet sowohl während der Herstellung der Holzwerkstoffe als auch nach deren Herstellung oder bei ihrer Anwendung statt. Bei der Faserplattenherstellung kann es z. B. bei der thermomechanischen Behandlung der Lignocellulose-haltigen Materialien zu einem chemischen Teilabbau des Holzes kommen. Die dabei entstehenden VOC und VVOC, wie Aldehyde und Säuren oder Terpene, emittieren dann während des Herstellungsverfahrens oder bei späterer Nutzung der hergestellten Holzwerkstoffe. Sie können ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Verklebungsfestigkeit haben und somit die Eigenschaft der hergestellten Holzwerkstoffe negativ beeinflussen.

**[0007]** Es wurden bereits vielfältige Ansätze unternommen, diese Probleme der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen und sehr flüchtigen organischen Verbindungen zu begrenzen. So ist aus der DE 10 2007 038 041 A1 ein Verfahren zur Vermeidung der Emission von Aldehyden und flüchtigen organischen Verbindungen aus Holzwerkstoffen bekannt, bei denen Sulfid- oder Hydrogensulfitsalze ggf. in Verbindung mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten und ggf. in Verbindung mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxide als Additive eingesetzt werden.

**[0008]** In der EP 1 852 231 wird die Verwendung von verschiedenen Additiven vorgeschlagen. Dort wird unter anderem die Verwendung von Maleinsäureanhydrid oder ähnlichen Verbindungen vorgesehen. Der Einsatz von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln ist ebenfalls bekannt. Des Weiteren wird eine Erhöhung des pH-Wertes vorgeschlagen, z. B. durch Zusatz von Alkalihydroxiden.

**[0009]** Aus der WO 2006/032267 sind Verfahren zur Reduktion von ungesättigte Aldehyden in fettsäurehaltigen Holzern bekannt. Dabei wird der im Holz enthaltende Fettsäureester gespalten, inhibiert oder oxidiert. Dazu wird allgemein die Verwendung von Antioxidanzen, alkalische Verbindungen oder Oxidationsmittel vorgeschlagen. Von Ozalp, M., Eur. J. Wood Prod. 2011, 69, 369 bis 374, wird die Zugabe von Polyethylenterephthalat (PET) Pulver als Abfallprodukt von PET-Flaschen in Kombination mit Borax-Pentahydrat in gleichen Mengen zu UF-Klebstoffen beschrieben und die mechanischen Eigenschaften so hergestellter Spanplatten untersucht. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass diese Mischung eine Reduktion des freien Formaldehyd-Gehaltes erlaubt.

**[0010]** Keines der beschriebenen Verfahren des Standes der Technik erlaubt allerdings eine, insbesondere bei längerer Nutzung, gewünschte Reduktion an TVOC, nämlich VOC und ggf. VVOC aus Holzwerkstoffen. Es besteht daher nach wie vor ein Bedarf nach Verfahren die Emission von VOC aber auch VVOC, insbesondere von Terpenen und Säuren, wie Verbindungen, die als Abbauprodukte von Fettsäuren aus den Holzwerkstoffen als Sekundär oder Tertiär-Emissionen freigesetzt werden, zu verringern.

**[0011]** Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Holzwerkstoffe aus Lignocellulose, insbesondere Spanplatten, Faserplatten oder OSB-Platten aber auch Sperrholzplatten bereitzustellen, die eine verbesserte Verringerung bzw. Vermeidung von Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und bevorzugt weiterhin sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC) aufweisen. Dabei soll die Emission der VOC aber auch der VVOC sowohl bei der Herstellung als auch im späteren Gebrauch deutlich heruntergesetzt werden. Die dabei eingesetzten Additive selbst sollen keine toxischen Eigenschaften aufzeigen und den Herstellungsprozess selbst nicht negativ beeinflussen. Weiterhin dürfen die Herstellungskosten der Holzwerkstoffe selbst nicht signifikant erhöht werden. Die eingesetzten Mittel bzw. Additive sollen aber möglichst umfangreich mit den heterogenen Klassen der flüchtigen organischen Verbindungen wie auch der sehr flüchtigen organischen Verbindungen umgesetzt werden bzw. eine Bildung dieser aus Bestandteilen der Holzwerkstoffe verhindern.

## Beschreibung der Erfindung

**[0012]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird dadurch gelöst, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, insbesondere zur Herstellung von Spanplatten, Faserplatten oder OSB-Platten, zu bestimmten Zeitpunkten Additive zugesetzt werden. Diese Additive sind dabei ein Amidin und/oder eines aus Borat, Aluminat und/oder Phosphat, insbesondere Borat.

**[0013]** D. h., in einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Anmeldung auf ein Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, insbesondere zur Herstellung von Spanplatten, Faserplatten oder OSB-Platten, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellung von lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten,
- b1) Einbringen eines Additivs I zu den lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten, wobei das Additiv I ein Amidin der allgemeinen Formel  $R-C(=NH)-NH_2$  ist, wobei R ein kohlenstoffhaltiger Rest oder eine Amingruppe darstellt, wobei das Amidin ggf. als Salz vorliegen kann; und/oder

b2) Einbringen eines Additivs II zu den lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten, wobei das Additiv II mindestens eines ist, ausgewählt aus Borat, Aluminat und/oder Phosphat; und  
 c) ggf. Verpressen der mit dem Additiv/den Additiven versetzten lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten mit Klebstoff unter Wärmebehandlung zur Herstellung des Holzwerkstoffes;  
 5 dadurch gekennzeichnet, dass durch Zusatz der Additive die Emission der TVOC einschließlich der flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und ggf. sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC), insbesondere Terpenen und Säuren, verringert werden.

**[0014]** Soweit nicht anders ausgeführt, fallen unter die Ausdrücke "umfassen" und "enthalten" auch Ausführungsformen, die daraus "bestehen".

**[0015]** Es zeigt sich nun überraschend, dass die Additive der Amidine (Additiv I) und Borate, Aluminate und/oder Phosphate (Additiv II) die bisher vernachlässigten Substanzklassen der Terpene und Säuren in den VOC und den VVOC, im Folgenden auch allgemein als TVOC bezeichnet (alle flüchtigen organischen Verbindungen, total volatile organic compounds), deutlich reduzieren. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass z. B. Essigsäure als flüchtige Komponente, 15 die weiterhin auch übel riechend ist, durch Zugabe der erfindungsgemäßen Additive in ihrer Emission deutlich reduziert werden kann.

**[0016]** Im Gegensatz zu den meisten bisher eingesetzten Verfahren werden dabei nicht nur chemische Modifikationen der emittierenden TVOC, d. h. der VOCs und VVOCs angestrebt, sondern vor allem eine Umsetzung bzw. ein Abbau der Ausgangsstoffe im Holzwerkstoff. D. h., die erfindungsgemäß verwendeten Additive verhindern einen Abbau der 20 Fettsäuren bzw. der Fettsäureester. Des Weiteren werden ggf. durch Umwandlungsreaktionen gebildete Aldehyde und andere flüchtige Verbindungen, wie Terpene und Säuren, in entsprechende nicht-emittierende Verbindungen umgewandelt.

**[0017]** Die durch die Umsetzung erhaltenen Verbindungen sind derart, dass sie nicht mehr flüchtig sind und somit nicht mehr zu den TVOC-Emissionen beitragen, bzw. die Toxizität der entstehenden Verbindungen ist deutlich reduziert. 25 Dadurch ist die Emission auch nach der Herstellung, d. h. im täglichen Gebrauch, deutlich verringert.

**[0018]** Unter dem Ausdruck "Amidin" werden vorliegende Verbindungen verstanden, die eine  $-C(=NH)-NH_2$ -Gruppe aufweisen. Unter den Ausdruck fallen auch die entsprechenden Amidiniumsalze.

**[0019]** Bevorzugt handelt es sich bei dem Amidin um eines der allgemeinen Formel  $R-C(=NH)-NH_2$ , wobei R eine Amingruppe ist. D. h., bevorzugt ist das Amidin Guanidin. Ebenfalls bevorzugt ist der Rest R in der allgemeinen Formel 30 des Amidins ein C1-C8 Alkyl-Rest (z. B. ein C1-Rest, nämlich ein Acet-Amidin, ein C2-, C3-, C4-, C5-, C6-, C7- oder C8-Rest). In der Salzform liegen die Amidine besonders stabil vor. Daher ist in einer Ausführungsform die Verwendung eines Amidinium-Salzes, insbesondere Guanidiniumsalz der allgemeinen Formel  $[R-C(=NH)-NH_2]^+ HA^-$  bevorzugt, wobei R ein kohlenstoffhaltiger Rest oder eine Amingruppe darstellt und HA eine Säure, wie z. B.  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HNO_3$ . Weitere mögliche Anionen als Gegenionen sind Halogenidionen, wie Chlorid, Bromid und Iodid, sowie auch 35 Thiocyanat.

**[0020]** Es wird davon ausgegangen, dass die Wirkungsweise des Amidins auf einem Abfangen der Aldehyde durch die Umsetzung der Amidin-Gruppe  $R-C(=NH_2)$  bzw. der Amin-Gruppe  $R-C-NH_2$  mit der Aldehyd-Gruppe  $R-CHO$  erfolgt. Entsprechend findet auch eine Umsetzung zwischen der Amidin-Gruppe bzw. der Amin-Gruppe und Säureresten bzw. 40 Abbauprodukten der Terpene und der Terpene selbst statt. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass das Additiv II als Lewis-Säure fungiert und dabei z. B. Doppelbindungen in den Terpenen oder Säuren angreifen.

**[0021]** Die Amidine, d. h. Additiv I, können dabei sowohl in gelöster Form, z. B. in Form einer wässrigen Lösung aber auch in fester Form, z. B. als Salze, zu den lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten hinzugefügt werden.

**[0022]** Bevorzugt ist dabei, dass das Amidin in Form einer Lösung, insbesondere einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 - 40 Gew.-% Amidin, auf die lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte durch z. B. Imprägnierung dieser vor dem 45 Trockenschritt aufgebracht wird. Bevorzugt erfolgt dieses derart, dass die Konzentration des Additivs I 2 - 30 Gew.-%, bezogen auf atro Holz, wie 5 - 25 Gew.-%, z. B. 10 - 20 Gew.-%, beträgt. Andere bevorzugte Verfahren zum Einbringen des Additivs I in die lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte umfasst Verfahren, bei denen das Amidin in Form eines Feststoffes, wie in Form eines Salzes, bei der Streuung der lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte zugegeben wird und bevorzugt die Konstruktion des Additivs bezogen auf atro Holz im Bereich von 2 - 30 Gew.-% liegt, wie 50 in einem Bereich von 5 - 25 Gew.-%, z. B. 10 - 20 Gew.-%. Weiterhin kann das Additiv in Abhängigkeit von der eingesetzten Schicht unterschiedlich eingesetzt werden, z. B. zu 20 Gew.-% in den mittleren Schichten und 10 Gew.-% in den Deckschichten.

**[0023]** Alternativ kann das Additiv I in Form eines Pulvers eingesetzt werden. Z. B. kann es als Pulver eingestreut werden.

**[0024]** Als zweites oder alternatives Additiv kann zusammen mit dem oben genannten Additiv I aus der Gruppe der Amidine oder alleine ein Additiv II, ausgewählt aus Borat, Aluminium und/oder Phosphat, hinzugefügt werden.

**[0025]** Unter dem Ausdruck "Borat" werden vorliegend Salze oder Ester der Borsäuren verstanden, diese können dabei in Form von einfachen Boraten oder Polyboraten vorliegen. Soweit nicht anders angegeben, werden vorliegend

unter dem Ausdruck "Borat" sowohl Borate als auch Polyborate verstanden. Bevorzugt handelt es sich bei den Boraten dabei um Salze der Monoborate ( $\text{BO}_3^{3-}$ ), Diborate ( $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ ), Triborate ( $\text{B}_3\text{O}_5^-$ ), Tetraborate ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ), Pentaborate ( $\text{B}_5\text{O}_9^{3-}$ ), Hexaborate ( $\text{B}_6\text{O}_{11}^{4-}$  und  $\text{B}_6\text{O}_{10}^{2-}$ ). Weiterhin umfassen die erfindungsgemäßen Borate längerkettige Polyborate. Üblicherweise liegen diese Borate als Salze mit Alkali- oder Erdalkalimetallen (z. B. Natriumtetraborat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), oder Zinkionen als Gegenkationen (z. B. Zinkborat,  $2(\text{ZnO})_3(\text{B}_2\text{O}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) vor. Alternativ sind auch solche mit einer Ammoniumgruppe möglich und können Hydratgruppen enthalten.

**[0026]** Einerseits wirkt das Polyborat dabei katalytisch bei der Umsetzung der Amidine bzw. Amine mit den Aldehyden. Andererseits wirkt das Borat als Antioxidationsmittel und verhindert damit den oxidativen Abbau der Harze und Fette sowie anderer Holzbestandteile, die für die Sekundär- und Tertiär-Emission der Terpene und Säuren bzw. deren Abbauprodukte verantwortlich sind.

**[0027]** Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Borate und Polyborate als Additive nicht nur die Emission der VOC durch Umsetzung bzw. eines Verhinderns des Abbaus der VOC verhindern, sondern auch zusätzlich eine mechanische Barriere ausbilden, um die Emission der VOC und VVOC zu verhindern. D. h., es wird davon ausgegangen, dass die Borate aufgrund der hohen Presstemperaturen eine amorphe glasartige Schmelze ausbilden, die die offenen Oberflächen der Holzwerkstoffe, wie der OSB, verschließt und somit auch mechanisch eine Emission verhindert.

**[0028]** Weiterhin erlauben die Borate/Polyborate wie auch die Aluminate und Phosphate als Additiv II eine Terpenreduktion, die vermutlich auf deren Eigenschaft als Lewisäure zurückgeht. Diese wirken dadurch als Katalysator für die Addition der Doppelbindung in Terpenen. Somit wird ein Abbau der Terpene in flüchtige organische Abbauprodukte, die zu der Sekundär- und Tertiär-Emission beitragen, verhindert.

**[0029]** Es ist bevorzugt, dass die Borate, wie auch die Aluminate und Phosphate, zumindest als Additiv II in die Deckschicht-ausbildende lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte eingebracht werden. In einer Ausführungsform können somit die Additive in verschiedenen Schichten des Holzwerkstoffes vorliegen. Z. B. können bei mehrschichtigen Holzwerkstoffen die Amidine als Additive in den mittleren Schichten vorliegen, während die Borate in den die Deckschicht ausbildenden Schichten eingebracht wird. Alternativ können beide Additive als Kombination in mindestens einer Schicht der Holzwerkstoffe vorliegen, insbesondere bevorzugt sind beide Additive I und II mindestens in der Deckschicht. Alternativ kann zumindest das Amidin in der Deckschicht vorliegen. Weiterhin kann in einer alternativen Ausführungsform keines der genannten Additive in einer Mittelschicht vorliegen.

**[0030]** Alternativ kann, wie ausgeführt, als Additiv II ein Aluminat oder Phosphat eingesetzt werden. Bevorzugte Verbindungen hiervon sind Alkali- und Erdalkalialuminate und -phosphate sowie solche mit einem Zinkion oder Ammoniumion als Kation.

**[0031]** Die Additive werden bei einem kombinierten Einsatz bevorzugt getrennt eingebracht. So kann das Einbringen des Amidins als Additiv I, z. B. als wässrige Lösung, bereits vor dem Trocknungsschritt der Zerkleinerungsprodukte erfolgen oder alternativ als Feststoff beim Streuen der Zerkleinerungsprodukte, während das Borat beim Streuen der Zerkleinerungsprodukte getrennt vom Amidin hinzugegeben oder als Lösung nach dem Trockner in die Beleimung hinzugefügt wird.

**[0032]** Erfindungsgemäß wird das Additiv II, wie das Borat, dabei z. B. in Form einer Lösung nach dem Trockner insbesondere in die Deckschicht eingebracht. Alternativ kann das Additiv II als Lösung in die Beleimung der Deckschicht eingebracht werden.

**[0033]** Bevorzugt liegt die Konzentration des Additivs II, bezogen auf trockenes Holz, bei 2 - 30 Gew.-%, wie 5 - 25 Gew.-%, z. B. 10 - 20 Gew.-%.

**[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eines, bei dem als lignocellulosehaltige Zerkleinerungsprodukte Holzspäne, Holzstrands oder Holzfasern verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren dient dabei insbesondere zur Herstellung von OSB-Platten, MDF-Platten oder Spanplatten.

**[0035]** Insbesondere erfolgt die Zugabe der Additive dabei derart, dass mindestens eines der beiden Additive I und II als Lösung vor dem Trockner hinzugefügt wird. Weiterhin kann eines oder beide Additive I und II nach dem Trockner in die Beleimung oder Deckschicht eingebracht werden.

**[0036]** Das erfindungsgemäße Verfahren unter Einbringen der erfindungsgemäßen Additive erlaubt dabei eine Minderung aller Substanzklassen der VOC und VVOC, d. h., die TVOC werden insgesamt verringert. Hierbei werden die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Holzwerkstoffe nicht oder nur im geringen Umfang negativ beeinflusst, teilweise findet sogar eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Holzwerkstoffe statt.

**[0037]** Das Aufbringen der Additive kann durch bekannte Verfahren erfolgen, wie Sprühen, Imprägnieren oder Eintauchen. Die Zugabe der Additive kann im Allgemeinen vor oder nach dem Zerkleinern und Aufarbeiten der Zerkleinerungsprodukte, z. B. nach dem Refiner bei Fasern, erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Aufbringen der Amidin-Additive unmittelbar vor dem Heißpressen oder vor dem Trockner. Die Zugabe des Klebstoffs kann dabei vor oder nach dem Aufbringen der Additive erfolgen. Die Additive werden dabei, wie oben ausgeführt, bevorzugt getrennt aufgebracht. Alternativ können die Additive aber auch gleichzeitig aufgebracht werden. Der Klebstoff kann auch zwischen dem Aufbringen des ersten Additivs und dem Aufbringen des zweiten Additivs erfolgen. Insbesondere ist, wie bereits oben ausgeführt, die Kombination beider Additive bevorzugt. Erfindungsgemäß kann die Zugabe einer Lösung von Additiven

zur gestreuten Matte über Düsen direkt vor der Heißpresse erfolgen. Alternativ werden die Additive über betriebsübliche Anlagen, wie Bindemitteldosierer, Beleimtrommel, Blow-line-Beleimung oder Trockenbeleimung eingebracht.

**[0038]** In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung von Amidin als Additiv (vorliegend auch als Additiv I bezeichnet) bei der Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, also TVOC, insbesondere der Verminderung der Emission von Terpenen und Säuren nicht nur bei dem Herstellungsprozess selbst, sondern auch bei der späteren Nutzung. Die Verwendung zeichnet sich dadurch aus, dass das Additiv während des Herstellungsprozesses des Holzwerkstoffes eintragbar oder auftragbar ist.

**[0039]** In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung von Borat, Aluminat und/oder Phosphat als Additiv (vorliegend auch als Additiv II bezeichnet) zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, insbesondere zur Verminderung der Emission von Terpenen und Säuren, bei der Herstellung und dem Gebrauch von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv während des Herstellungsprozesses des Holzwerkstoffes eintragbar oder auftragbar ist, insbesondere, dass das Additiv zumindest in die Deckschicht des Holzwerkstoffes eingetragen wird.

**[0040]** Bevorzugt findet dabei eine kombinierte Verwendung von Additiv I und Additiv II, wie Amidin und Borat, Aluminat und/oder Phosphat als Additiv statt.

**[0041]** Insbesondere richtet sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung von Amidin und/oder Borat, Aluminat und/oder Phosphat als Additiv zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC bei der Herstellung und dem Gebrauch von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, wobei das Additiv zumindest in der Deckschicht von OSB-Platten und Holzfaserplatten verwendet wird. Schließlich wird ein Behandlungsmittel zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, insbesondere von Terpenen und Säuren, aus lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten und Holzwerkstoffen aus lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten bereitgestellt. Dieses Behandlungsmittel umfasst mindestens ein erfindungsgemäßes Additiv I und mindestens ein erfindungsgemäßes Additiv II.

**[0042]** Des Weiteren richtet sich die vorliegende Erfindung auf einen Holzwerkstoff, erhältlich mit einem erfindungsgemäßen Verfahren. Bevorzugt handelt es sich bei diesem Holzwerkstoff um eine Faserplatte, insbesondere leichte und super leichte MDF-Platte, oder eine OSB-Platte.

**[0043]** Unter Lignocellulosen werden lignocellulosehaltige Materialien, wie Holz, verstanden. Daraus erhaltene Zerkleinerungsprodukte von Lignocellulosen umfassen insbesondere Holzstrands, Holzspäne, Holzfasern aber auch Holz furnier.

**[0044]** Bei den Lignocellulosen, wie den Holzwerkstoffen oder den Zerkleinerungsprodukten hiervon, kann es sich sowohl um Nadelhölzer als auch um Laubhölzer handeln. Auch Mischungen dieser beiden Holzarten sind möglich. Bevorzugt stammen die Holzspäne, Strands oder Holzfasern von Nadelhölzern. Die mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren herstellbaren Holzwerkstoffe können gemäß bekannten Verfahren hergestellt werden. Dabei können den Verfahren zusätzlich auch andere, dem Fachmann bekannte Verfahren, zur Verminderung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen oder sehr flüchtigen organischen Verbindungen, ergänzt werden.

**[0045]** Die verwendeten Klebstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren umfassen die üblichen Klebstoffe, wie sie zur Herstellung von HWS eingesetzt werden und wie sie oben ausgeführt wurden. Die Klebstoffe umfassen als Klebstoffe PF-Klebstoffe, Klebstoffe auf Basis von Isocyanaten, UF-Klebstoffe, MUF-Klebstoffe, MUPF-Klebstoff, TF-Klebstoff, PU-Klebstoff oder Gemische hiervon.

**[0046]** Im Folgenden wird die Erfindung mit Hilfe von Beispielen näher erläutert, ohne dass sie auf diese beschränkt ist.

### **Beispiel**

**[0047]** Die VOC-Bestimmung erfolgt mittels Prüfung nach AgBB (Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, Mai 2010) in einer großen ISO-16000-Kammer. Bei der Prüfung wurde eine flächenspezifische Lüftungsrate von  $1 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  festgelegt. Hier erfolgte eine Dosierung des Amidins (Guanidinsulfat) als 40%ige Lösung vor dem Trockner, d. h. das Amidin befindet sich in Deck- und Mittelschicht. Die Dosierung des Borats (Natriumtetraborat) erfolgt ebenfalls als eine 40%ige Lösung, aber nur in die Deckschicht. Als Klebstoff wird einer auf PMDI-Basis eingesetzt. Die Herstellung der OSB erfolgt dabei auf einer Produktionslinie.

### **Ergebnistabelle:**

**[0048]**

Versuch 1	Prüfergebnisse (AgBB): C[μg/m <sup>3</sup> ] 28 Tage					
OSB	Hexanal	Pentanal	α-Pinen	β-Pinen	3-Caren	TVOC
Referenz 100% PMDI	1305	201	353	44	205	2932
Amidin/Borat 12 mm	148	48	106	13	60	554
Amidin/Borat 18 mm	172	44	80	13	54	457

[0049] In der Figur 1 sind die Ergebnisse noch einmal grafisch dargestellt. Deutlich ist die Reduktion der Emission der VOC insgesamt und der einzelnen Komponenten zu erkennen.

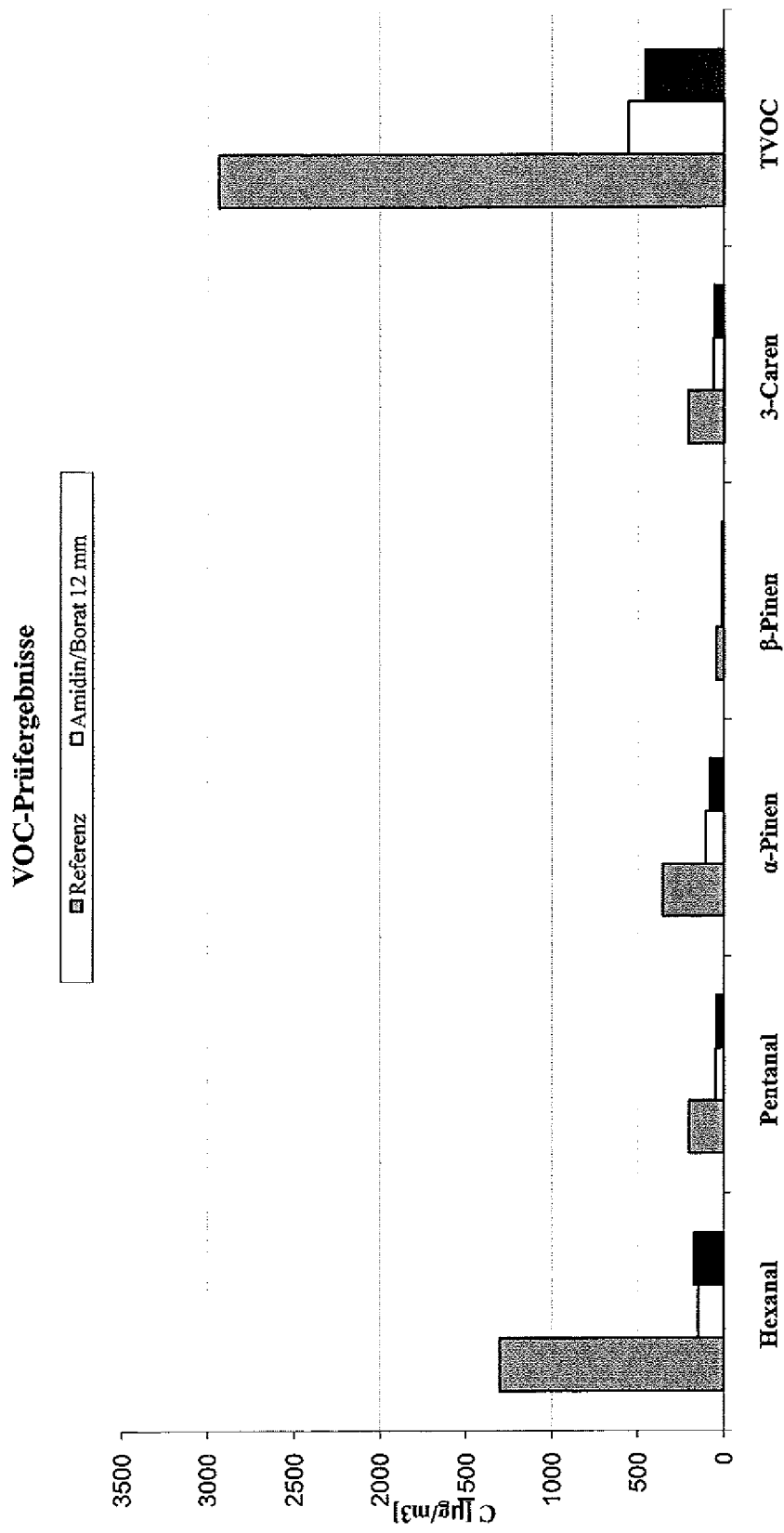
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, insbesondere zur Herstellung von Spanplatten, Faserplatten oder OSB-Platten, umfassend die Schritte:
  - a) Bereitstellung von lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten, b1) Einbringen eines Additivs I zu den lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten, wobei das Additiv I ein Amidin der allgemeinen Formel R-C(=NH)-NH<sub>2</sub> ist, wobei R ein kohlenstoffhaltiger Rest oder eine Amingruppe darstellt, wobei das Amidin ggf. als Salz vorliegen kann; und/oder
  - b2) Einbringen eines Additivs II zu den lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten, wobei das Additiv II mindestens eines ist, ausgewählt aus Borat, Aluminat und/oder Phosphat; und
  - c) ggf. Verpressen der mit dem Additiv/den Additiven versetzten lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten mit Klebstoff unter Wärmebehandlung zur Herstellung des Holzwerkstoffes;

**dadurch gekennzeichnet, dass** durch Zusatz der Additive die Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und ggf. sehr flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), insbesondere Terpenen und Säuren, verringert werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv I ein Amidinium-Salz ist, insbesondere eines mit einem Halogenid, wie Chlorid, Bromid oder Jodid, Thiocyanat, Sulfat, Sulfit, Nitrat oder Carbonat.
3. Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv I Guanidin oder ein Salz hiervon ist.
4. Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv II ein Borat, wie ein Mono- oder Tetraborat oder Polyborat, ist.
5. Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Borat, Aluminat oder Phosphat zumindest als Additiv II in die Deckschicht-ausbildende lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte eingebracht wird.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Amidin in Form einer Lösung, insbesondere einer wässrigen Lösung enthaltend 5 - 40 Gew.% Amidin auf die lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte durch Imprägnierung dieser vor dem Trocknungsschritt aufgebracht wird bevorzugt derart, dass die Konzentration des Additivs I 2 - 30 Gew.% bezogen auf atro Holz beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Amidin in Form eines Feststoffes, insbesondere in Form eines Amidinium-Salzes bei der Streuung der lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukte zugegeben und, wobei die Konzentration des Additivs I bezogen auf atro Holz bevorzugt im Bereich von 2 bis 30 Gew.% liegt.
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe des Borats in Form einer Lösung nach dem Trockner insbesondere in die Deckschicht erfolgt, wobei bevorzugt die Konzentration des Additivs II bezogen auf atro Holz 2 bis 30 Gew.% beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv I und das Additiv II in Kombination eingebracht wird, wobei bevorzugt das Einbringen der beiden Additive I und II getrennt erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Holzwerkstoffe solche sind, hergestellt aus Holzspänen, Holzstrands oder Holzfasern als lignocellulosehaltige Zerkleinerungsprodukte.
11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabe der Additive zusammen oder getrennt als Lösung vor dem Trockner und/oder als Lösung in die Deckschicht-Beleimung erfolgt.
12. Verwendung von Amidin als Additiv in der Herstellung von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, insbesondere zur Verminderung der Emission von Terpenen und Säuren, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv während des Herstellungsprozesses des Holzwerkstoffes eintragbar oder auftragbar ist.
13. Verwendung von Borat als Additiv zur Verminderung der Emission von VOC und ggf. VVOC, insbesondere zur Verminderung der Emission von Terpenen und Säuren, bei der Herstellung den Gebrauch von Holzwerkstoffen aus Lignocellulose, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv während des Herstellungsprozesses des Holzwerkstoffes eintragbar oder auftragbar ist, insbesondere, dass das Additiv in die Deckschicht des Holzwerkstoffes eingetragen wird.
14. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Additiv zumindest in der Deckschicht von OSB-Platten oder Holzfaserplatten verwendet wird.
15. Behandlungsmittel zur Verminderung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen und ggf. sehr flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere von Terpenen und Säuren aus lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten und Holzwerkstoffen aus lignocellulosehaltigen Zerkleinerungsprodukten umfassend mindestens ein Amidin und mindestens ein Borat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 definiert.
16. Holzwerkstoff erhältlich mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, bevorzugt eine Faserplatte, insbesondere leichte und superleichte MDF-Platte, oder OSB-Platte.





Figur 1



## EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

nach Regel 62a und/oder 63 des Europäischen Patent-  
übereinkommens. Dieser Bericht gilt für das weitere  
Verfahren als europäischer Recherchenbericht.

EP 11 19 4281

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 34 27 694 A1 (BASF AG [DE]) 6. Februar 1986 (1986-02-06)  * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeilen 6-27; Anspruch 1 * * Seite 7 *	1-3,6,7, 10-12, 14,16	INV. B27N1/00
X	US 5 418 282 A (WIEHN HELMUT [DE]) 23. Mai 1995 (1995-05-23) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeilen 10-25,60-66 * * Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 32; Beispiele 1,2 *	1-12,14, 16	
A	US 2007/278463 A1 (RATZSCH MANFRED [AT] ET AL) 6. Dezember 2007 (2007-12-06)	1-12,14, 16	
A	EP 0 255 950 A2 (HOMANIT GMBH & CO KG [DE]; RUETGERSWERKE AG [DE]) 17. Februar 1988 (1988-02-17)	1-12,14, 16	
A	US 2008/038971 A1 (TUTIN KIM [US] ET AL) 14. Februar 2008 (2008-02-14)	1-12,14, 16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B27N
UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE			
<p>Die Recherchenabteilung ist der Auffassung, daß ein oder mehrere Ansprüche, den Vorschriften des EPU nicht entspricht bzw. entsprechen, so daß nur eine Teilrecherche (R.62a, 63) durchgeführt wurde.</p> <p>Vollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Unvollständig recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Nicht recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Grund für die Beschränkung der Recherche:</p> <p>Siehe Ergänzungsblatt C</p>			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29. Mai 2012	Prüfer Söderberg, Jan-Eric
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : mündliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p>			

2

EPO FORM 1503 03/82 (P04E09)



**UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE  
ERGÄNZUNGSBLATT C**

Nummer der Anmeldung

EP 11 19 4281

Vollständig recherchierbare Ansprüche:  
1-12, 14, 16

Nicht recherchierte Ansprüche:  
13, 15

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Mehrere unabhängige Ansprüche der Kategorie "Verwendung" (Regel 62a):  
Unabhängige Ansprüche 12 und 13.  
Mehrere unabhängige Ansprüche der Kategorie "Gegenstand" (Regel 62a):  
Unabhängige Ansprüche 15 und 16.

Der Anmelder hat Ansprüche 12 und 16, ausgewählt (vgl. Telefax vom  
16.04.2012).

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

EP 11 19 4281

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

29-05-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3427694 A1	06-02-1986	KEINE	
US 5418282 A	23-05-1995	KEINE	
US 2007278463 A1	06-12-2007	CA 2549649 A1	07-07-2005
		CN 1898333 A	17-01-2007
		DE 10361878 A1	14-07-2005
		EP 1699877 A1	13-09-2006
		KR 20060109949 A	23-10-2006
		RU 2350636 C2	27-03-2009
		US 2007278463 A1	06-12-2007
		WO 2005061625 A1	07-07-2005
EP 0255950 A2	17-02-1988	AT 86911 T	15-04-1993
		DE 3726108 A1	11-02-1988
		EP 0255950 A2	17-02-1988
		FI 873431 A	08-02-1988
US 2008038971 A1	14-02-2008	EP 2027321 A2	25-02-2009
		US 2007287018 A1	13-12-2007
		US 2008038971 A1	14-02-2008
		WO 2007143462 A2	13-12-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**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**

- DE 102007038041 A1 [0007]
- EP 1852231 A [0008]
- WO 2006032267 A [0009]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **OZALP, M.** *Eur. J. Wood Prod.*, 2011, vol. 69, 369-374 [0009]