

(19)



(11)

**EP 2 974 841 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**09.01.2019 Patentblatt 2019/02**

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

*B27N 1/02 (2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **15175533.7**

(22) Anmeldetag: **06.07.2015**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FASERPLATTE**

METHOD FOR PRODUCING A FIBREBOARD PANEL

PROCEDE DE FABRICATION D'UN PANNEAU DE FIBRES

(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**

(30) Priorität: **04.07.2014 DE 102014009884**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.01.2016 Patentblatt 2016/03**

(73) Patentinhaber: **Fritz Egger GmbH & Co. OG  
6380 St. Johann in Tirol (AT)**

(72) Erfinder:  
• **GEYER, Andreas**  
**3500 Krems (AT)**  
• **SCHALKHAMMER, Thomas**  
**2700 Wiener Neustadt (AT)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**  
**Patent- & Rechtsanwälte**  
**Partnerschaftsgesellschaft mbB**  
**Bleichstraße 14**  
**40211 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A2- 0 139 530 EP-A2- 2 181 818**

**EP 2 974 841 B1**

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).

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer quellreduzierten Faserplatte.

**[0002]** Holzwerkstoffe finden beispielsweise im Bauwesen als isolierendes, konstruktives oder verkleidendes Element sowie als Bodenbelag Verwendung.

**[0003]** Bei der Herstellung von Holzwerkstoffen kann eine hohe stoffliche Verwertung des Holzes sichergestellt werden. So findet neben Waldholz, Restholz aus der Industrie und Gebrauchtholz seinen Einsatz. Holzwerkstoffe werden aus Holzspänen, Holzschnitzeln oder Holzfasern sowie aus Schnittholz oder Furnieren verschiedener Holzarten unter Hinzufügung natürlicher und/oder synthetischer Bindemittel sowie weiterer Additive hergestellt.

**[0004]** Die Eigenschaften des Holzes werden bekanntermaßen wesentlich durch die Holzfeuchte bestimmt. Bei zunehmender Wasseraufnahme steigt in der Regel die Holzfeuchte, die Festigkeit und Dimensionsstabilität des Holzes sinken und die Anfälligkeit gegenüber holzerstörenden Mikroorganismen steigt.

**[0005]** Bei der Herstellung von Holzwerkstoffen tritt die Minimierung der natürlichen Nachteile von Holz in den Vordergrund. Die Beständigkeit von Holz gegenüber Wasser ist durch Quellung und Schwindung bestimmt und kann aufgrund dieser Dimensionsänderung zu Problemen bei der Verarbeitung als auch beim täglichen Gebrauch führen.

**[0006]** Bei Verwendung im Außenbereich weisen Holzprodukte unter anderem den Nachteil auf, dass durch die Aufnahme von Wasser in die Zellwände eine Quellung des Holzes in alle drei Raumrichtungen erfolgt. Die wiederkehrende Abfolge von Quellung und Schwindung kann bei Massivholz zu Rissbildung sowie bei Holzwerkstoffen wie Span- und Faserplatten zu einer irreversiblen Quellung führen. Die Quellung bei kraftschlüssig verbundenen Holzwerkstoffen, insbesondere bei Bodenbelägen, ist besonders problematisch. Bei Holzwerkstoffen, die senkrecht zueinander verklebte Schichten aufweisen, wird das Holz beim Quellen und Schwinden behindert, so dass Spannungen entstehen können, die zur plastischen Verformungen führen. Durch das Eindringen von Wasser, beispielsweise bei Bodenbelägen, können die kraftschlüssigen Verbindungen zerstört werden, es kann zur Quellung der Schnittkanten kommen. Die vorstehenden Fasern werden dann mechanisch abgerissen, wodurch der Bodenbelag optisch klar erkennbare Schäden aufweist, die zu einem erhöhten und beschleunigten Verschleiß führen. Weiterhin hat dieses Verhalten eine entscheidende Bedeutung bei Baustoffen. Bei Quellung kann neben vermehrter Spannung auch ein erhöhter innerer Quelldruck entstehen, welcher der äußeren mechanischen Last entgegenwirkt und auch einen Einfluss auf die Belastbarkeit der unter Dauerbelastung stehenden Holzkonstruktion hat.

**[0007]** Holz weist im Allgemeinen als Gerüstsubstanzen hauptsächlich Cellulose, Hemicellulosen und Lignin auf. In den Zellwandpolymeren sind freie Hydroxylgruppen zu finden, die mit Wassermolekülen starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, die die Wassermoleküle in den Zellen festhalten und dadurch Quellung herbeiführen.

**[0008]** Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Beschichtungsverfahren und weitere chemische Methoden zur Modifikation von Holz oder Holzoberflächen zur Verminderung des Eindringens von Wasser bekannt.

**[0009]** In "Chemical Modification of Wood" (S. 419-430, "Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources", 1. Auflage, 2008) beschreiben Belgacem und Gandini unterschiedliche chemische Behandlungsmethoden von Holz zur Verbesserung des Widerstands gegen atmosphärischen und biologischen Abbau sowie zur Erzielung einer geringeren Benetzbarkeit. Hierin werden Holzoberflächen mit Plasma, Isocyanaten, Siloxanen und Furfurylalkohol behandelt sowie die freien Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere des Holzmaterials werden durch Verestern mit beispielsweise Octanylchlorid oder Verethern mit beispielsweise Glycidylmethacrylat substituiert. Dadurch soll die Eigenschaft des Holzes, Wasser aufzunehmen bzw. abzugeben, eingeschränkt werden.

**[0010]** In der EP 2 032 323 B1 werden zur Herstellung von modifizierten Holzwerkstoffen Holzfasern mit Wachsdispersionen hydrophobisiert. Hierdurch soll die Dickenquellungs- und die Wasseraufnahmegeschwindigkeit der damit hergestellten Holzwerkstoffe verzögert werden.

**[0011]** Auch eine Reduzierung der quellbaren Anteile in den entsprechenden Holzprodukten ist eine bekannte Strategie. Diesbezüglich wird in der DE 102 008 056 650 A1 vorgeschlagen, Holzfasern mit holzfremden Bestandteilen wie Glas, Metall, Keramik und/oder Kunststoffen zu Holzwerkstoffen zu verpressen. Durch diesen Zusatz nicht quellender Anteile soll eine verzögerte Dickenquellung der Holzplatten erreicht werden.

**[0012]** Die EP 1 762 671 B1 beschreibt eine Bauplatte, die ein vermindertes Quell- und Schwindverhalten aufweist und auf die eine wasserfeste Abschlussschicht aus Polyurethan, Kunststoff oder Lack oder aus Mischungen daraus aufgebracht ist.

**[0013]** Die EP 2 181 818 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Holzfaserwerkstoffen sowie Holzfaserwerkstoffe aus Holzfasern, welche nach Plastifizierung von Holz gewonnen werden und die eine verringerte Emission an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aufweisen sollen. Die Holzfaserwerkstoffen werden so hergestellt, dass das unzerkleinerte und/oder das zerkleinerte Holz mit einer Formulierung, die mindestens eine Verbindung zur Einstellung eines neutralen bis basischen pH-Wertes und mindestens einen Komplexbildner enthält, kontaktiert wird.

**[0014]** Die EP 0 139 530 A3 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von lignocellulosehaltigen Verbundkörpern, Folien und dergleichen mit einem Di- oder Polyisocyanat auf Basis eines Bindemittelsystems, bei dem eine Mineralsäure verwendet wird. Hierzu wird in einer Mischtrommel trockenes, feinteiliges Holzmaterial zuerst mit einer Mineralsäure

(HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und dann mit einem Beileimungsmittel (PMDI) besprüht und schließlich zu einem Holzwerkstoff verpresst.

**[0015]** Die bekannten Verfahren haben gemein, dass durch die Beschichtung und chemische Modifikation eine Verzögerung der Quellung erreicht wird. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine Abschirmung, Besetzung bzw. Substitution der freien Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere vorgenommen und die Hygroskopizität gesenkt wird. Auf diese Weise wird vermutlich die Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und freien Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere verringert und dadurch eine Verminderung der Quellgeschwindigkeit erzielt.

**[0016]** Nachteilig an den vorstehend beschriebenen Maßnahmen ist, dass dadurch nur eine Verzögerung der Aufnahme von Wasser erreicht wird. Zudem wird durch die oben beschriebene chemische Modifikation das Gewicht des Holzmaterials erhöht, was nachteilig bei der Verarbeitung und Eignung als Baumaterial sein kann.

**[0017]** Dem Fachmann sind unterschiedliche Einbringverfahren für Holzschutzmittel bekannt. Hierzu gehören das Streichen, Spritzen, Tauchen und die Trogränkung. Der Einsatz dieser Verfahren ist abhängig von Inhaltsstoffen, Anwendungsort und der späteren Verwendung. Nachteilig bei den bekannten Verfahren sind entweder eine geringe Eindringtiefe oder ein erhöhter Arbeitsaufwand und lange Wartezeiten bis zur Weiterverarbeitung. So können die Arbeitsschritte des Streichens, Spritzens oder Tauchens zwar eine kurze Zeitspanne erfordern, jedoch ist die geringe Eindringtiefe nachteilig. Bei der Trogränkung und Kesseldruckimprägnierung (Tränkung des Holzes durch abwechselnden Unter- und Überdruck) können zwar tiefere Eindringtiefen erreicht werden, jedoch müssen in beiden Fällen weitere aufwendige Arbeitsschritte in den Herstellungsprozess integriert werden. Somit sind die Verfahren entweder aufwendig, kostenintensiv und/oder können gegebenenfalls nicht ohne weiteres in den in der Holzindustrie gebräuchlichen Verfahrensprozess ohne Erhöhung des Zeit-, Arbeits- und Kostenaufwands integriert werden.

**[0018]** Die WO 2008/028183 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer mitteldichten Faserplatte (MDF), wobei lignocellulosehaltige Fasern mit Oxalsäure oder Oxalsäurederivaten vor dem Refinerschritt in einer Art Kocher vorbehandelt werden.

**[0019]** Die DE 697 10 748 T2 beschreibt in Beispiel 2 ein Verfahren zur Herstellung einer MDF-Platte, bei welchem Holzspäne mit verdünnter Schwefelsäure für 6 Minuten bei einer Temperatur von 184 °C und einem Druck von 10 bar behandelt werden.

**[0020]** Nachteilig an der Behandlung im Vorkocher ist, dass durch die dort herrschende Hitze, den Druck und den hohen Dissoziationsgrad der Säure die Holzfasern stark geschädigt werden können. Unter diesen Hydrolysebedingungen kann die im Holz enthaltene Cellulose leicht abgebaut werden. Hierdurch kann es nicht nur zu einer Herabsetzung der Qualität der Faser im Allgemeinen kommen, sondern auch die Struktur der Faser kann derart stark beschädigt werden, dass das Fasermaterial nicht mehr zur Herstellung einer Faserplatte geeignet sein kann.

**[0021]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein effektives, kostengünstiges Verfahren bereitzustellen, mit dem quellreduzierte Holzwerkstoffe, insbesondere eine quellreduzierte Faserplatte, in der Holzindustrie gebräuchlichen Standardprozessen ohne erhöhten Zeit- und Kostenaufwand hergestellt werden können.

**[0022]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer Faserplatte nach Anspruch 1, gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0023]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer quellreduzierten Faserplatte durch Verleimen von lignocellulosehaltigem Material, wobei das lignocellulosehaltige Material vor dem Verleimen mit einer Säure behandelt wird, wobei die Behandlung bei einer Temperatur von 70 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 12 bar erfolgt und wobei die Säure eine Brönsted-Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure und deren Mischungen ist, und wobei die Säure eine Säure mit einem pKs-Wert kleiner 4 ist.

**[0024]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer quellreduzierten Faserplatte sieht vor, dass das lignocellulosehaltige Material vor dem Verleimen mit einer Säure behandelt wird, wobei die Behandlung bei einer Temperatur von 70 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 12 bar erfolgt. Die Säure ist erfindungsgemäß dabei insbesondere eine Brönstedsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure und Phosphonsäure.

**[0025]** Überraschend wurde gefunden, dass das Quellvermögen von Faserplatten auf besonders einfache und kostengünstige Weise verringert werden kann, wenn das lignocellulosehaltige Material vor dem Verleimen unter den genannten Druck- und Temperaturbedingungen mit einer dieser Säuren und/oder einer Mischung aus der Säure und ihrer Salze, Ester oder Addukte behandelt wird (nachfolgend "Säurebehandlung"). Die Zugabe der Säure kann zu jedem Zeitpunkt vor dem Verleimen erfolgen.

**[0026]** In der Praxis hat sich gezeigt, dass sich gute Ergebnisse erzielen lassen, wenn die Zugabe der Säure nach dem Vorkocher oder Kocher erfolgt. Besonders bevorzugt ist eine Zugabe vor dem Refiner, insbesondere zwischen Kocher und Refiner. Die Zugabe der Säure kann dabei z.B. in einer Ein- oder Austragsschnecke, die das lignocellulosehaltige Material aus dem Vorkocher/Kocher zum Refiner befördert, erfolgen. Üblicherweise wird zwischen dem Kocher- und Refiner-Schritt Wasser teilweise oder vollständig abgepresst bzw. entfernt. Vorzugsweise wird die Säurebehandlung an einem derart abgepressten oder entwässerten lignocellulosehaltigen Material vorgenommen. Eine derartige Mischung aus abgepresstem lignocellulosehaltigem Material und Säure kann anschließend dem Refiner zugeführt werden.

**[0027]** Ohne sich auf eine bestimmte wissenschaftliche Theorie festlegen zu wollen, ist für die Verringerung des Quellvermögens vermutlich die durch die Säurebehandlung vermittelte Elimination der freistehenden Hydroxylgruppen der Zellwandpolymere verantwortlich, was zu einer geringeren Interaktion mit den Wassermolekülen führt und in einer Hydrophobierung des Materials resultiert.

**[0028]** Vorteilhaft ist, dass sich die Säurebehandlung auf einfache Weise in die in der Holzindustrie üblichen Verfahren zur Herstellung von Faserplatten integrieren lässt, d.h. aufwändige Zwischenschritte (z.B. Trocknungen) oder Verfahrensunterbrechungen sind nicht erforderlich.

**[0029]** Vorteilhaft ist ferner, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Säuren (z.B. Phosphorsäure) kostengünstig erhältlich und leicht verfügbar sind.

**[0030]** Lignocellulosehaltiges Material:

Unter "lignocellulosehaltigem Material" wird jede Art von Material verstanden, das Lignocellulose enthält.

**[0031]** Lignocellulose im Sinne der Erfindung enthält Cellulose und/oder Hemicellulose sowie Lignin.

**[0032]** "Cellulose" ist ein unverzweigtes Polysaccharid, das aus mehreren hundert bis zehntausend Cellobiose-Einheiten besteht. Diese Cellobiose-Einheiten bestehen wiederum aus zwei Molekülen Glucose, die über eine  $\beta$ -1,4-glykosidische Bindung verknüpft sind.

**[0033]** "Hemicellulose" ist eine Sammelbezeichnung für verschiedene Bestandteile pflanzlicher Zellwände. Bei den Hemicellulosen handelt sich um verzweigte Polysaccharide mit einer geringeren Kettenlänge - üblicherweise weniger als 500 Zuckereinheiten - welche aus verschiedenen Zucker-Monomeren aufgebaut sind. Hemicellulose ist im Wesentlichen aus verschiedenen Zucker-Monomeren, wie beispielsweise Glucose, Xylose, Arabinose, Galactose und Mannose, aufgebaut, wobei die Zucker Acetyl- sowie Methylsubstituierte Gruppen aufweisen können. Sie besitzen eine zufällige, amorphe Struktur und sind gut hydrolysierbar. Xylose bzw. Arabinose bestehen zum überwiegenden Teil aus Zucker-Monomeren mit fünf Kohlenstoffatomen (Pentosen). Mannose bzw. Galactose bestehen hauptsächlich aus Zucker-Monomeren mit sechs Kohlenstoffatomen (Hexosen).

**[0034]** "Lignine" sind amorphe, unregelmäßig verzweigte aromatische Makromoleküle, welche in der Natur als Bestandteil von Zellwänden vorkommen und dort die Verholzung (Lignifizierung) der Zelle bewirken. Sie sind aus substituierten Phenylpropanol-Einheiten aufgebaut, zeigen einen lipophilen Charakter und sind bei Zimmertemperatur in neutralen Lösemitteln, wie beispielsweise Wasser, unlöslich. Vorläufersubstanzen von Lignin sind beispielsweise p-Coumaryl-Alkohol, Coniferyl-Alkohol und Sinapyl-Alkohol. Die Molmassen von Lignin liegen üblicherweise zwischen 10000 und 20000 g/mol.

**[0035]** Das lignocellulosehaltige Material kann in zerfasertem und/oder unzerfasertem Zustand vorliegen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das lignocellulosehaltige Material zunächst in unzerfasertem Zustand (beispielsweise als Hackschnitzel) zugegeben und erfährt dann im Laufe des Verfahrens eine Zerfaserung und/oder Zerkleinerung (beispielsweise im Refiner). Es ist aber auch möglich, das lignocellulosehaltige Material bereits in zerfasertem Zustand oder in einem Gemisch aus zerfasertem und unzerfasertem Material hinzuzugeben. Die Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials kann sowohl in zerfasertem, teilweise zerfasertem und/oder unzerfasertem Zustand erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Säurebehandlung an einem lignocellulosehaltigen Material, welches einen Wassergehalt von 30 bis 400 Gew.-%, insbesondere 40 bis 200 Gew.-%, besonders 50 bis 150 bezogen auf das Gesamtgewicht des lignocellulosehaltigen Materials, aufweist.

**[0036]** Ein Beispiel für erfindungsgemäß einsetzbares lignocellulosehaltiges Material sind Holzpartikel, z.B. jede Form von feinteiligem Holzmaterial, d.h. insbesondere Holzspäne, Hackschnitzel, OSB-Strands, Holzfasern und/oder Holzmehl. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfassen die Holzpartikel, insbesondere wenn es sich dabei um Späne, Fasern oder Strands handelt, im Wesentlichen oder vollständig natives Holz. Im "Wesentlichen" bedeutet hier bis zu 80, 85, 90, 95, 98 oder 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des lignocellulosehaltigen Materials. Als besonders geeignet haben sich Späne, Fasern und/oder Strands aus nativem Holz erwiesen. In einer Ausführungsform kann das lignocellulosehaltige Material ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus feinteiligem Holzmaterial, Holzfasern, Holzspänen und Hackschnitzel.

#### Holzwerkstoff

**[0037]** Unter dem Begriff "Holzwerkstoff" werden verschiedenste Werkstoffe verstanden, die aus Holz bestehen oder Holz enthalten. Beispiele für Holzwerkstoffe sind Holzplatten, Lamine, Bodenbeläge, Arbeitsplatten, Tischplatten, Paletten und/oder Holzformteile, insbesondere Verbundwerkstoffe aus einzelnen Holzpartikeln. Solche Holzpartikel bzw. Strukturelemente können jegliche Zerkleinerungsprodukte von Cellulose enthaltenden Materialien sein, wie beispielsweise Holzpartikel, insbesondere Holzspäne, feinteiliges Holzmaterial, Holzstrands, Holzfasern, Hackschnitzel und/oder Holzurniere. Hierin offenbarte Holzwerkstoffe sind insbesondere solche auf Vollholzbasis, Furnierwerkstoffe, Spanwerkstoffe, Faserwerkstoffe, Faserplatten oder andere Verbundwerkstoffe.

**[0038]** Das hierin offenbarte Verfahren eignet sich besonders gut zur Herstellung von gepressten Holzwerkstoffen, insbesondere zur Herstellung von Faserplatten. Als Faserplatte kommt beispielsweise eine UDF-, LDF-, MDF-, oder

HDF-Platte in Betracht.

**[0039]** Vorzugsweise besteht die Faserplatte, beziehungsweise das Vor- oder Zwischenprodukt der Faserplatte, im Wesentlichen aus lignocellulosehaltigem Material. Im "Wesentlichen" bedeutet hier bis zu 80, 85, 90, 95, 98 oder 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Holzwerkstoffs. Es ist jedoch möglich, dass die Faserplatte, beziehungsweise das Vor- oder Zwischenprodukt, weitere Zusatzstoffe enthält. Je nach Art der Faserplatte kann das lignocellulosehaltige Material, welches im erfindungsgemäßen Verfahren mit Säure behandelt wird, unterschiedlich sein. Die Faserplatte kann beispielsweise durch Zerkleinern von Cellulose enthaltenden Materialien und anschließendes Zusammenfügen der Strukturelemente erzeugt werden. Das Vor- oder Zwischenprodukt kann beispielsweise aus dem lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterial und/oder den durch Zerkleinerung erhaltenen Strukturelementen, wie beispielsweise den Holzpartikeln, Holzspänen, Holzstrands, Hackschnitzeln, Holzfasern oder Holzfurnieren ausgewählt sein.

**[0040]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich quellreduzierte Faserplatten herstellen. Unter "quellreduziert" wird eine Verminderung der Quellung im Vergleich zum unbehandelten Material verstanden. Mit "Quellung" sind die Folgen des Kontakts der Holzfasern mit Wasser bzw. Wasserdampf gemeint. Durch den Kontakt mit Wasser können insbesondere eine Nassquellung und/oder eine Feuchtdehnung eintreten. Unter Quellung wird das Quellvermögen bzw. die Dickenquellung verstanden. Das Quellvermögen kann nach der europäischen Norm EN 317 "Spanplatten und Faserplatten" bestimmt werden. Die Dickenquellung kann "nach Wasserlagerung" bzw. ISO 24336 "Laminate floor coverings. Determination of thickness swelling after partial immersion in water" bestimmt werden.

**[0041]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Reduzierung der Quellung um mindestens 10%, bezogen auf das unbehandelte Material, erreicht. Die Quellung kann nach EN 317 bzw. ISO 24336 bestimmt werden.

**[0042]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt der Säure 0.1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10 oder 12 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse (atro) des lignocellulosehaltigen Materials. In einer Ausführungsform kann die Säure im Gemisch mit einem ihrer Salze, Ester oder Addukte eingesetzt werden.

Säure

**[0043]** Der Begriff "Säure" umfasst Brönsted-Säuren und/oder Lewis-Säuren. Hierin beschriebene mäßig einsetzbare Brönsted-Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren. Erfindungsgemäß einsetzbare Säuren weisen vorzugsweise einen  $pK_s$ -Wert von kleiner 4, bevorzugt kleiner 3.5, 3, 2.75, 2.5, 2.3 oder 2 auf. Die Säure kann allein oder in Kombination mit einem ihrer Salze, Ester oder Addukte verwendet werden.

**[0044]** Die Brönsted-Säuren können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Methylsulfonsäure, Methylphosphonsäure und Ethylphosphonsäure oder deren Mischungen. Vorzugsweise ist die Säure ausgewählt aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure und Phosphonsäure sowie deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird Phosphorsäure, insbesondere die *ortho*-Phosphorsäure, verwendet. Als vorteilhaft hat sich weiterhin eine Behandlung mit einer Mischung aus Phosphorsäure und einem Salz der Phosphorsäure erwiesen. Bei den Salzen kann es sich beispielsweise um Alkalisalze, Erdalkalisalze und/oder Ammoniumsalze handeln.

**[0045]** Erfindungsgemäß wird Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder deren Mischungen eingesetzt. Praktische Versuche haben gezeigt, dass hierdurch die Gefahr zu stark saurer Reaktionen mit dem lignocellulosehaltigen Material und damit einhergehender Qualitätsminderung der lignocellulosehaltigen Faser oder des Endprodukts reduziert werden kann. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die Phosphorsäure weniger korrosiv wirkt, sodass die Prozessanlagen weniger stark beansprucht werden.

**[0046]** Phosphorsäuren im Sinne dieser Erfindung sind solche, die eine freie HO-P-Gruppe aufweisen. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorsäuren sind *ortho*-Phosphorsäure, Phosphonsäure und/oder Phosphinsäure. Als Phosphorsäure kommt insbesondere *ortho*-Phosphorsäure in Betracht. Die Phosphorsäure kann als 10 bis 85 Gew.-%-ige Lösung in Wasser eingesetzt werden. Wird die Behandlung mit Phosphorsäure im Refiner durchgeführt, wird vorzugsweise eine 50 bis 85 Gew.-%-ige Lösung in Wasser, insbesondere eine 70 bis 85 Gew.-%-ige Lösung in Wasser, eingesetzt. Wenn hier von Salzen der *ortho*-Phosphorsäure die Rede ist, sind insbesondere Phosphate, Hydrogenphosphate und/oder Dihydrogenphosphate gemeint. Die Salze der Phosphorsäure können beispielsweise ihre Alkalisalze, Erdalkalisalze und/oder Ammoniumsalze oder -verbindungen sein. Erfindungsgemäß einsetzbare Salze der Phosphorsäure sind weiterhin Phosphonate und/oder Phosphinate.

**[0047]** Als Phosphorsäureester kommen insbesondere Alkylester in Betracht, wobei die Alkylkettenlänge vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome beträgt. Bei den Addukten der Phosphorsäure kann es sich beispielsweise um di-, tri- oder meta-Phosphate handeln.

**[0048]** Hierin beschriebene Lewis-Säuren sind beispielsweise Bortrifluorid, Bortrichlorid, Aluminiumtrichlorid, Ei-

sen(III)chlorid und/oder Zinkchlorid.

**[0049]** Die Zugabe der Säure kann an jeder Stelle im Verfahren vor dem Be- oder Verleimen erfolgen. Als vorteilhaft hat sich eine Behandlung im Vorwärmer und/oder im Kocher erwiesen. Die Behandlung kann unter erhöhtem Druck (gegenüber atmosphärischem Druck) und/oder unter erhöhter Temperatur (gegenüber Raumtemperatur) stattfinden. Im Vorwärmer (Vorkocher) findet die Behandlung normalerweise unter Normaldruck und/oder bei einer Temperatur von bis zu 100°C statt.

**[0050]** Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform sieht vor, dass die Behandlung nach dem Kocher erfolgt, insbesondere im Zwischenstadium nach dem Kocher und vor dem Refiner oder im Refiner.

**[0051]** Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung bei einer Temperatur von 70 bis 200 °C, insbesondere 160 bis 200 °C. In einer Ausführungsform kann die Behandlung bei einer Temperatur von 120 bis 180 °C erfolgen. Erfindungsgemäß erfolgt die Behandlung bei einem Druck von 1 bis 12 bar, insbesondere 2 bis 10 bar. In einer Ausführungsform kann die Behandlung bei einem Druck von 6 bis 9 bar erfolgen.

**[0052]** In einer anderen Ausführungsform kann die Dauer der Behandlung 0,01 bis 15 Minuten, insbesondere 0,3 bis 5 Minuten, betragen.

**[0053]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Säure vor und/oder während des Zerkleinerungsvorgangs im Refiner zugegeben. Die Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials mit der Säure in einem in der Industrie gebräuchlichen Refiner erfolgt in der Regel bei einer Prozesstemperatur von 160 bis 200 °C und/oder einem Druck von 2 bis 10 bar, insbesondere von 5 bis 9 bar.

**[0054]** Unter "Refiner" wird die in der Holzindustrie gebräuchliche Maschine verstanden, welche zur Zerkleinerung, insbesondere zur Zermahlung von Fasern verwendet wird. Beispiele für geeignete Refiner sind Scheibenrefiner, Kegelfrefiner oder Zylinderrefiner. Refiner sind beispielsweise im "Taschenbuch der Holztechnik", Wagenführ/Scholz, 2. Aufl. 2012, S. 235 ff. beschrieben. Im Refiner werden Holzpartikel bei einer Prozesstemperatur von 70 bis 200 °C, insbesondere bei 120 bis 180 °C, und/oder einem Druck zwischen 1 bis 10 bar, insbesondere bei 5 bis 9 bar, behandelt.

**[0055]** Unter "Behandeln" wird die Verarbeitung oder das In-Kontakt-Bringen des lignocellulosehaltigen Materials (bzw. eines Vor- oder Zwischenprodukts davon) mit der Säure unter den beschriebenen Bedingungen verstanden. Das lignocellulosehaltige Material kann bei der Behandlung in unzerfasertem, zerfasertem und/oder teilweise zerfasertem Zustand vorliegen.

**[0056]** Als vorteilhaft hat sich herausgestellt, wenn die Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials mit der Säure im Vorwärmer, Kocher und/oder Refiner erfolgt.

**[0057]** In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Säure nach dem Vorkocher oder Kocher zugesetzt. Vorzugsweise erfolgt diese Säurezugabe noch vor dem Refiner, besonders bevorzugt wird die Säure dem noch heißen, aus dem Kocher ausgetretenen lignocellulosehaltigen Material zugesetzt. Dies erfolgt besonders praxisgerecht in einer Ein- oder Austragsschnecke, die das lignocellulosehaltige Material aus dem Vorkocher oder Kocher zum Refiner befördert. Die Säure kann gemäß einer weiteren Ausführungsform im Refiner und/oder zwischen Kocher und Refiner zugegeben werden.

**[0058]** Unter "Kocher" wird die in der Holzindustrie gebräuchliche Maschine verstanden, welche zur Erweichung der Hackschnitzel unter Temperatureinwirkung und Wasserüberschuss verwendet wird. Die geläufige Hackschnitzelaufbereitung für die MDF-Produktion mittels Kocher und anschließendem Refinerschritt wird beispielsweise in "Holzwerkstoffe", Soiné, DRW-Verlag 1995, Kap. 1.2.2.6 beschrieben.

**[0059]** Es wird angenommen, dass durch die Behandlung in Gegenwart von Feuchtigkeit, unter erhöhtem Druck, unter erhöhter Temperatur und/oder bei gleichzeitiger Zerkleinerung eine Erweiterung der Faserporen und damit einhergehend eine Vergrößerung der Faseroberfläche eintritt, sodass die erfindungsgemäß eingesetzte Säure leichter in den Faserkern diffundieren kann. Dies gilt analog auch für das lignocellulosehaltige Material, das gerade erst diesen Bedingungen unterzogen wurde, beispielsweise das lignocellulosehaltige Material, das aus dem Vorkocher mittels einer Ein- oder Austragsschnecke zum Refiner transportiert wird. Die Behandlungszeit mit der Säure beträgt in der Regel weniger als 15 Minuten, bevorzugt reichen etwa 2 bis 3 Minuten, um eine ausreichende Diffusion zu ermöglichen.

**[0060]** Grundsätzlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens umso höher, je größer die Oberfläche des zu behandelnden lignocellulosehaltigen Materials (d.h. des Vor- oder Zwischenproduktes des Holzwerkstoffs) ist. Die Oberfläche nimmt bekanntermaßen mit abnehmender Partikelgröße zu. Somit wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt, wenn das zu behandelnde lignocellulosehaltige Material eine kleine Partikelgröße aufweist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das zu behandelnde Material unter gleichzeitiger Zerkleinerung mit der Säure in Kontakt gebracht.

**[0061]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Säurebehandlung dabei während der Zerkleinerung des lignocellulosehaltigen Materials (z.B. im Refiner). Dadurch, dass das lignocellulosehaltige Material die quellvermindernde Behandlung erfährt, wird eine Quellverminderung bis in den Kern des gesamten Holzwerkstoffs unter geringem Kosten- und Prozessaufwand und innerhalb der laufenden der Prozesskette sichergestellt.

**[0062]** Die Reaktion der Säure, insbesondere der Phosphorsäure, mit der Oberfläche des lignocellulosehaltigen Materials kann mit dem Einbringen der Säure im Vorwärmer bzw. dem Kocher oder erst zwischen dem Kocher und dem

Refiner und im Refiner beginnen. Durch die thermomechanischen Verhältnisse im Refiner wird die Verteilung und/oder die Reaktion weiter beschleunigt. Durch das Ausschleusen von Wasser im Trockner und/oder die weitere thermisch induzierte Trocknung des Faservlieses während der Plattenbildung in der Presse kann die Reaktion ebenfalls weiter vorangetrieben werden. Die endgültige Reaktion ist häufig erst nach dem Abkühlen der fertigen Platte im Lager abgeschlossen.

**[0063]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass der Diffusionsprozess hierbei innerhalb weniger Minuten abläuft. Vorteilhaft ist weiterhin die kurze Behandlungsdauer im Vorwärmbehälter, Vorkocher und/oder Refiner oder dazwischen. Diese beträgt in der Regel nicht länger als 15 Minuten, bevorzugt 0.01 bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 0.1 bis 5 Minuten, insbesondere 0.3 bis 2 Minuten. Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren mit gängigen Produktionsprozessen der Holzindustrie kompatibel. Es kann innerhalb einer laufenden Produktion ohne signifikante Änderung der Produktivität der genutzten Anlagen verwendet werden.

**[0064]** Besonders gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Holzverbundwerkstoffen, insbesondere einer Faserplatte, angewendet wird.

**[0065]** Grundsätzlich sind dem Fachmann verschiedene Methoden zur Herstellung von Holzwerkstoffen, wie beispielsweise Faserplatten, insbesondere HDF- oder MDF-Platten bekannt. Dadurch kann eine Behandlung mit der Säure problemlos bei einer Vielzahl von Produktionsprozessen, wie beispielsweise bei einem HDF- oder MDF-Standardprozess, vorgenommen werden.

**[0066]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei so ausgestaltet sein, dass es mindestens folgende Schritte umfasst:

- a) Anwärmen des lignocellulosehaltigen Materials in einem Vorwärmbehälter;
- b) Aufschluss des lignocellulosehaltigen Materials in einem Kocher;
- c) Zerkleinerung des lignocellulosehaltigen Materials in einem Refiner;
- d) Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials mit der Säure und/oder einer Mischung aus der Säure und ihrem Salz vor oder in mindestens einem der Schritte a), b) und/oder c); und/oder zwischen den Schritten b) und c);
- e) Beleimen des lignocellulosehaltigen Materials mit einem Bindemittel;
- f) optional: Trocknen der Mischung enthaltend das lignocellulosehaltige Material;
- g) Verpressen der Mischung enthaltend das lignocellulosehaltige Material zu einem Holzwerkstoff.

Schritt a)

**[0067]** In Schritt a) wird das zu verarbeitende lignocellulosehaltige Material auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt.

Schritt b)

**[0068]** In Schritt b) wird das lignocellulosehaltige Material im Kocher unter erhöhtem Druck und unter erhöhter Temperatur feucht aufgeschlossen. Vorzugsweise wird dabei eine Temperatur von 160 bis 200 °C und/oder ein Druck von 1 bis 12 bar, insbesondere von 1,5 bis 12 bar, 2 bis 10 bar, 3 bis 10 bar oder 5 bis 9 bar, eingestellt.

**[0069]** Grundsätzlich finden die Schritte a) und/oder b) unter Verwendung eines Überschusses an Wasser statt. Der Wasseranteil im Gemisch aus Wasser und dem lignocellulosehaltigen Material in Schritt a) und/oder b) kann 100 bis 400 Gew.-%, insbesondere 150 bis 300 Gew.-% Menge, bezogen auf das Gesamtgewicht des lignocellulosehaltigen Materials, betragen.

**[0070]** In einer Ausführungsform kann die Zugabe der Säure in Schritt a) und/oder b) erfolgen. Aufgrund des erhöhten Wasseranteils in Schritt a) und/oder b) wird die zugegebene Säure nochmals verdünnt. Dies kann vorteilhaft sein, da nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz der Proteolysegrad mit zunehmender Verdünnung zunimmt. Dies erlaubt eine besonders effektive Nutzung der eingesetzten Säure. Die Reaktion der Säure wird zusätzlich durch die vergrößerte Oberfläche des zerkleinerten lignocellulosehaltigen Materials und/oder die erhöhte Temperatur und damit häufig einhergehende Porenöffnung der Fasern verstärkt.

**[0071]** Während grundsätzlich durch die Zugabe der Säure in Schritt a) und/oder b) die Quelleigenschaften verbessert werden können, haben praktische Versuche gezeigt, dass sich eine derartige Zugabe negativ auf die Querkzugfestigkeit auswirken kann.

**[0072]** Die Zugabe der Säure in Schritt a) und/oder b) kann problematisch sein, da eine exakte Dosierung aufgrund der erheblichen und teilweise schwankenden Verdünnung schwierig ist. Leicht kann es dazu kommen, dass entweder zu wenig Säure hinzugegeben wird oder zuviel, was dann dazu führt, dass die Reaktion der Säure mit dem lignocellulosehaltigen Material derart stark abläuft, dass darunter die Qualität des lignocellulosehaltigen Materials und damit auch die Qualität des Endproduktes leidet. Durch den Verdünnungseffekt des anwesenden Wassers kann es auch dazu kommen, dass nicht ausreichend Säure in das lignocellulosehaltige Material eindringt, weshalb wiederum die Behand-

lungszeit in Schritt a) und/oder b) verlängert werden muss.

Zwischenschritt bc)

**[0073]** Nach dem Kochen in Schritt b) wird das lignocellulosehaltige Material dem Refiner (Schritt c)) zugeführt. Diese Phase zwischen dem Kocher und dem Refiner wird hier als "Zwischenschritt bc)" bezeichnet. Es hat sich als besonders praxisgerecht erwiesen, wenn die Säurebehandlung in diesem Zwischenschritt bc) stattfindet.

**[0074]** Zwischenschritt bc) beinhaltet den Transfer des lignocellulosehaltigen Materials vom Kocher zum Refiner, kann jedoch auch noch weitere Vorgänge, insbesondere auch eine Zwischenlagerung oder weitere Verarbeitung des lignocellulosehaltigen Materials umfassen. Üblicherweise wird das aus Schritt b) erhaltene zerfaserte lignocellulosehaltige Material dem in Schritt c) verwendeten Refiner mittels einer Ein- oder Austragsschnecke zugeführt. Hierbei wird das noch heiße lignocellulosehaltige Material aus dem Kocher ausgeführt und in Richtung Refiner transportiert. Da der vorherige Schritt a) und/oder b) einen erhöhten Wasseranteil aufweist, der in den folgenden Verfahrensschritten nicht erwünscht ist, wird im Transport-Zwischenschritt bc) üblicherweise das Wasser aus dem lignocellulosehaltigen Material mindestens teilweise abgepresst bzw. entfernt. Nach dem Abpressen weist das lignocellulosehaltige Material typischerweise einen Wasseranteil von 50 bis 200 Gew.-%, insbesondere von 75 bis 150 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des lignocellulosehaltigen Materials, auf. Vorzugsweise erfolgt die Säurebehandlung nach einem derartigen Abpressen bzw. Entfernen des Wassers, welches im Anschluss an die Entnahme aus dem Kocher erfolgt.

**[0075]** Typischerweise weist das lignocellulosehaltige Material während des Transportes aus dem Vorkocher zum Refiner noch eine erhöhte Temperatur auf. Dies wirkt sich positiv auf die Säurebehandlung aus.

**[0076]** Die Zugabe der Säure erfolgt besonders bevorzugt in Zwischenschritt bc). Die Zugabe der Säure in Zwischenschritt bc) kann in der Art erfolgen, dass zunächst ganz oder teilweise Wasser abgepresst bzw. entfernt wird und dann die Zugabe der Säure erfolgt. Insbesondere kann die Säure nach oder während des mindestens teilweisen Abpressens bzw. Entfernens des Wassers aus dem lignocellulosehaltigen Material zugegeben werden. Die Behandlungsdauer mit der Säure in Zwischenschritt bc) kann 0,1 Sekunden bis 2 Minuten, bevorzugt von 0,5 Sekunden bis 1 Minute und insbesondere bevorzugt von 1 Sekunde bis 30 Sekunden betragen.

**[0077]** Die Nachteile, wie sie bei der Zugabe in Schritt a) und/oder b) bestehen, können durch die Säurezugabe in Zwischenschritt bc) weitestgehend vermieden werden. Durch das Abpressen bzw. Entfernen des Wassers in Zwischenschritt bc) wird die Säure nicht so stark verdünnt, wodurch auch eine bessere Dosierung gewährleistet ist und die Gefahr unkontrollierter Reaktionen gesenkt werden kann. Da die Säure so konzentrierter eingesetzt wird, kann auch die Behandlungszeit reduziert werden, was sich positiv auf die Produktionskosten auswirken kann. Zudem weist das lignocellulosehaltige Material nach der Zerfaserung in Schritt a) und/oder b) eine erhöhte Oberfläche und eine erhöhte Temperatur auf, sodass die Poren des lignocellulosehaltigen Materials mindestens teilweise geöffnet oder erweitert sind, womit die Säure leichter in das lignocellulosehaltige Material diffundieren kann.

**[0078]** Praktische Versuche haben ferner gezeigt, dass es vorteilhaft sein kann, wenn die Reaktion der Säure erst nach Abkühlen des fertigen Produkts im Lager abgeschlossen ist. Deshalb kann es auch von Vorteil sein, wenn die Säure in Zwischenschritt bc) oder Schritt c) zugegeben wird und damit im weiteren Verfahren im lignocellulosehaltigen Material verbleiben kann. Wird die Säure in Schritt a) und/oder b) zugegeben, wird die Säure zumindest teilweise durch das Abpressen bzw. Entfernen des Wassers in Schritt c) gleichzeitig mitentfernt und kann dann zur Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen.

**[0079]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Säure eine Brönstedsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure Phosphonsäure, und deren Mischungen in Zwischenschritt bc) und/oder Schritt c) eingesetzt. Insbesondere kann die Säure dabei in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das lignocellulosehaltige Material (atro), eingesetzt werden. Phosphorsäure ist als Säure erfindungsgemäß besonders bevorzugt. In einer weiteren Ausführungsform kann die Phosphorsäure im Gemisch mit einem ihrer Salze, Ester oder Addukte in Zwischenschritt bc) und/oder Schritt c) zugegeben werden.

Schritt c)

**[0080]** In Schritt c) erfolgt eine Zerkleinerung des lignocellulosehaltigen Materials (Refiner). Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird die Säure vor und/oder während des Zerkleinerungsvorgangs im Refiner zugegeben. Die Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials mit der Säure in einem in der Industrie gebräuchlichen Refiner erfolgt in der Regel bei einer Prozesstemperatur von 160 bis 200 °C und/oder einem Druck von 2 bis 10 bar, insbesondere von 5 bis 9 bar. Diese Bedingungen ermöglichen eine rasche Diffusion der Säuremoleküle bis in den Kern des lignocellulosehaltigen Materials.

## Schritt d)

**[0081]** Die Säurebehandlung kann in jedem Schritt vor dem Be- oder Verleimen erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Behandlung in mindestens einem der Schritte a), b), bc) und/oder c). Die Säurebehandlung kann auch vor oder nach mindestens einem der Schritte a), b), c) und d) erfolgen. Beispiele hierfür sind das Zuführen der Säure in Ein- oder Austragsschnecken, welche das lignocellulosehaltige Material befördern. Alternativ kann die Zugabe der Säure direkt in den Vorwärmbehälter, Vorkocher und/oder Refiner erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Zugabe der Säure zwischen Schritten b) und c), d.h. in Zwischenschritt bc), und/oder während des Schritts c). In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Säure in Schritt bc) zugegeben.

**[0082]** Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens hat sich ferner eine mehrfache Behandlung des lignocellulosehaltigen Materials als vorteilhaft erwiesen.

**[0083]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Säure eine Brönstedsäure verwendet, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure und Phosphonsäure und deren Mischungen. Insbesondere kann die Säure dabei in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das lignocellulosehaltige Material (atro), eingesetzt werden. Phosphorsäure ist als Säure erfindungsgemäß besonders bevorzugt. In einer weiteren Ausführungsform kann die Phosphorsäure im Gemisch mit einem ihrer Salze, Ester oder Addukte zugegeben werden.

## Schritt e)

**[0084]** In Schritt e) wird das lignocellulosehaltige Material mit einem Bindemittel beleimt. Geeignete Bindemittel sind insbesondere ein Melamin- und/oder Harnstoffharz.

**[0085]** Wenn hier von "Beleimen" die Rede ist, dann kann darunter das ganz oder teilweise Benetzen mit einer Zusammensetzung, die ein Bindemittel enthält verstanden werden. Derartige Zusammensetzungen werden vom Fachmann insbesondere auch als "Leimflotte" bezeichnet. Beleimen kann insbesondere auch das gleichmäßige Verteilen der bindemittelhaltigen Zusammensetzung auf den Holzpartikeln bedeuten. Das Auftragen der Bindemittel-haltigen Zusammensetzung kann beispielsweise durch Tränken oder Aufsprühen, insbesondere in einer Blowline erfolgen.

**[0086]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung schließt sich an den Refiner eine Blowline an. In der Blowline können neben den zugesetzten Bindemitteln und Hydrophobierungsmitteln optional auch noch Oberflächenmodifizierende Agenzien aufgesprüht werden, welche die Oberfläche neutralisieren und/oder die Faser verkapseln.

**[0087]** Die Menge des beim Be- oder Verleimen eingesetzten Bindemittels beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 16 Gew.-%, noch bevorzugter 4,0 bis 14,0 Gew.-%, bezogen auf das Holztrockengewicht (Festharz/atro). Für viele Anwendungen ist es besonders praxisgerecht, wenn das Bindemittel in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Holztrockengewicht (Festharz/atro) eingesetzt wird. Das Auftragen des Bindemittels kann beispielsweise in der dem Fachmann bekannten Blowline erfolgen.

**[0088]** Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren für eine Vielzahl von Bindemittel-Holzpartikel-Kombinationen geeignet. Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Bindemittel sind Aminoplaste, Phenoplaste, Vinylacetate, Isocyanate, Epoxidharze und/oder Acrylharze. Besonders bevorzugte Bindemittel sind Harnstoff-Formaldehyd-Harz (UF), Melamin-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz (PF), Polyvinylacetat und/oder Weissleim.

**[0089]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel für die Verleimung ein System auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (UF), Melamin verstärkten Harnstoff-Formaldehyd-Harzen (MUF), Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harzen (MUPF), Phenol-Formaldehyd-Harzen (PF), polymere Diisocyanaten (PM-DI) und/oder Isocyanaten eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Bindemittel um ein Aminoplastharz.

**[0090]** Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Bindemittel kann ferner Härter enthalten. Alternativ oder zusätzlich kann das Härten auch durch Pressen des Verbundmaterials unter Wärmeeinwirkung erfolgen.

## Schritt f)

**[0091]** Optional kann zwischen dem Beleimen (Schritt e) und dem Verpressen (Schritt g) noch eine Trocknung der beleimten Mischung enthaltend das lignocellulosehaltige Material vorgenommen werden.

## Schritt g)

**[0092]** In Schritt g) wird die Mischung enthaltend das lignocellulosehaltige Material schließlich zu einer Faserplatte verpresst. Grundsätzlich sind dem Fachmann verschiedene Methoden bekannt, beleimte Holzpartikel zu einem Verbundwerkstoff zu verpressen. Optimale Ergebnisse können erzielt werden, wenn das Verpressen bei einer Presstemperatur von mindestens etwa 150°C durchgeführt wird.

**[0093]** Dem Fachmann sind verschiedene Methoden bekannt, um Holzspanwerkstoffe durch Verpressen herzustellen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die beleimten Holzpartikel in Schritt g) zu einem Holzspanwerkstoff verpresst. Vorzugsweise handelt es sich bei Schritt g) um eine Heißverpressung. Optimale Ergebnisse können erzielt werden, wenn der Pressfaktor beim Heißpressen von 2 bis 10 s/mm, bevorzugt von 3 bis 6 s/mm, beträgt. Unter Pressfaktor wird hier insbesondere die Verweilzeit des lignocellulosehaltigen Holzspanwerkstoffs in Sekunden je Millimeter

Dicke oder Stärke des fertigen gepressten lignocellulosehaltigen Holzspanwerkstoffs in der Presse verstanden.  
**[0094]** Geeignete Temperaturen für das Verpressen in Schritt g) des erfindungsgemäßen Verfahrens oder einer seiner Ausführungsformen sind Temperaturen von 150 °C bis 250 °C, bevorzugt von 160 °C bis 240 °C, insbesondere bevorzugt von 180 °C bis 230 °C. Bei Temperaturen in diesen Bereichen kann das Verfahren besonders wirtschaftlich durchgeführt werden.

**[0095]** Aus ökonomischen und verfahrenstechnischen Gründen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn beim Verpressen ein spezifischer Pressdruck (aktiver Druck auf der Plattenoberfläche) von 50 bis 300 N/cm<sup>2</sup>, verwendet wird. Derartige Drücke stellen eine besonders gute Verklebung der lignocellulosehaltigen Partikel miteinander sicher. Zudem kann mit einem solchen Pressdruck eine hohe Festigkeit der lignocellulosehaltigen Holzspanwerkstoffe erreicht werden.

**[0096]** Hierin beschrieben ist ferner auch die Verwendung des Verfahrens oder einer seiner Ausführungsformen zur Herstellung eines quellreduzierten Holzwerkstoffs.

**[0097]** Hierin beschrieben auch die Verwendung von Phosphorsäure, einem ihrer Salze, Ester oder Addukte zur Herstellung eines quellreduzierten Holzwerkstoffs.

**[0098]** Hierin beschrieben ist auch eine Faserplatte, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren oder einer seiner Ausführungsformen erhältlich ist sowie ein durch Weiterverarbeitung der Faserplatte erhältliches Laminat, ein Bodenbelag, eine Arbeitsplatte, Tischplatte oder Palette.

**[0099]** Nachfolgend wird die Erfindung beispielhaft anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

### **Beispiel 1**

**[0100]** Es wird eine quellreduzierte Holzfaserplatte nach dem in der Holzindustrie gebräuchlichen MDF-Verfahren hergestellt.

**[0101]** Die Hackschnitzel gelangen zur hydrothermischen Vorbehandlung in einen Vorwärmbehälter, wo sie zusammen mit 1 Gew.-% *ortho*-Phosphorsäure (bezogen auf die Gesamtmenge Wasser und Hackschnitzel) bei atmosphärischem Druck bei einer Temperatur von bis zu 100 °C "vorgeädampft" werden. Die teilweise plastifizierten und modifizierten Hackschnitzel gelangen dann über den Vibrationsaustragsboden und eine Förderschnecke in den Kocher. Die Steigung der Schneckenwendel verringert sich kontinuierlich, wodurch sie die Hackschnitzel zu einem relativ druckdichten Pfropfen komprimiert. Mit diesem Pfropfen findet die Abdichtung zum Kocher statt. Hier werden die Hackschnitzel bei einem Dampfdruck zwischen 6 und 10 bar bei 140 bis 180 °C "gekocht". Im Kocher bleiben die Hackschnitzel etwa 1 bis 6 Minuten, bevor sie durch eine Förderschnecke (Austragsschnecke) und über die Einspeiseschnecke in den Refiner (Zerfaserer) in gespeist und bei einem Dampfdruck von 6 bis 10 bar zu Fasern zermahlen werden. In der an den Refiner anschließenden Blowline können neben den zugesetzten Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harz (Bindemittel) noch weitere Hydrophobierungsmitteln als auch Oberflächen-modifizierende Agenzien aufgesprüht werden, welche die Oberfläche neutralisieren oder die Faser verkapseln. Die beleimten Fasern gelangen nun in den Trockner und werden zur gewünschten Restfeuchte getrocknet. Durch Streuwalzen werden die Fasern auf ein umlaufendes Formband gestreut und die Höhe der so entstehenden Fasermatte wird durch Kalibrierwalzen (Skalper) eingestellt. Nach einer Vorverdichtung wird die endlose Fasermatte in einer kontinuierlichen Heißpresse bei 200°C und 30 bar für etwa 3 Minuten auf ihre gewünschte Dicke gepresst.

**[0102]** Die so erhaltene Holzfaserplatte weist eine signifikant reduzierte Dickenquellung auf.

### **Beispiel 2**

**[0103]** Es wird eine Holzfaserplatte nach dem in der Holzindustrie gebräuchlichen MDF-Verfahren hergestellt.

**[0104]** Die Hackschnitzel gelangen zur hydrothermischen Vorbehandlung in einen Vorwärmbehälter, wo sie bei atmosphärischem Druck einer Temperatur von bis zu 100 °C "vorgeädampft" werden. Die teilweise plastifizierten und modifizierten Hackschnitzel gelangen dann über den Vibrationsaustragsboden und/oder eine Förderschnecke in den Kocher. Die Steigung der Schneckenwendel verringert sich kontinuierlich, wodurch sie die Hackschnitzel zu einem relativ druckdichten Pfropfen komprimiert. Mit diesem Pfropfen findet die Abdichtung zum Kocher statt. Hier werden die Hackschnitzel bei einem Dampfdruck zwischen 6 und 10 bar bei 140 bis 180 °C "gekocht". Im Kocher bleiben die Hackschnitzel etwa 1 bis 6 Minuten, bevor sie durch eine Förderschnecke (Austragsschnecke) zusammen mit *ortho*-Phosphorsäure in einer Menge von 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Holzmaterials, in den Refiner (Zerfaserer) eingespeist und bei einem Dampfdruck von 6 bis 10 bar zu Fasern zermahlen werden. In der an den Refiner anschließenden Blowline können neben den zugesetzten Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehyd-Harz (Bindemittel) noch weitere Hydrophobierungsmitteln, als auch Oberflächen-modifizierende Agenzien aufgesprüht werden, welche die Oberfläche neutralisieren

oder die Faser verkapseln. Die beleimten Fasern gelangen nun in den Trockner und werden zur gewünschten Restfeuchte getrocknet. Durch Streuwalzen werden die Fasern auf ein umlaufendes Formband gestreut und die Höhe der so entstehenden Fasermatte wird durch Kalibrierwalzen (Skalper) eingestellt. Nach einer Vorverdichtung wird die endlose Fasermatte in einer kontinuierlichen Heißpresse bei 200°C und 30 bar für etwa 3 Minuten auf ihre gewünschte Dicke gepresst.

[0105] Die so erhaltene Holzfaserplatte weist eine signifikant reduzierte Dickenquellung auf.

### Beispiel 3:

[0106] Es wurde der quellvermindernde Effekt einer 85 %-igen Phosphorsäure (m/m) auf Holzfasern bestimmt.

[0107] Die Holzfasern wurden einem Zerkleinerungsprozess unterzogen. Dazu wurden Holzhackschnitzel in einem Vorkocher gekocht. Die Holzfasern wurden aus dem Vorkocher mittels einer Austragsschnecke unter Abpressen von Wasser dem Refiner zugeführt. Noch bevor die Holzfasern den Refiner erreichten, wurde Phosphorsäure zugegeben. Die so erhaltenen Holzfasern wurden auf ihre Quelleigenschaften untersucht. Dazu wurden in einem Becherglas Holzfasern, sowohl die Referenzfasern (0 % Phosphorsäure) als auch diejenigen, die mit Phosphorsäure behandelt wurden, eingewogen (Einwaage, EW) und mit Wasser überschichtet, sodass diese vollständig bedeckt waren. Der Anteil der Phosphorsäure ist in Tabelle 1 als Gew.-% Phosphorsäure bezogen auf Gesamtgewicht der Holzfasern (atro) angegeben. Nach unterschiedlichen Einwirkzeiten wurde das Wasser der Proben über einem Papierfilter, der auf einem 800 µm Sieb lag, 15 Minuten lang abgetropft. Danach wurden die Holzfasern gewogen (Auswaage, AW) und das Wasseraufnahmevermögen (WAV) wie folgt bestimmt:

$$\text{WAV} = [(\text{AW} - \text{EW}) * 100 \%] / \text{EW}$$

[0108] Weiterhin wurde die Quellverminderung der Holzfasern (Proben 1-1 bis 3-3) im Vergleich zu den jeweiligen Referenzplatten 1 bis 3 bestimmt.

[0109] Die Quellverminderung wurde wie folgt berechnet:

$$[\text{WAV (REFERENZ)} - \text{WAV (Probe)}] * 100 / [\text{WAV (REFERENZ)}]$$

[0110] Die Einwaagen, Auswaagen, Einwirkzeiten und die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

| Probennummer | Anteil Phosphorsäure | EW     | AW      | WAV    | Einwirkzeit | Quellverminderung |
|--------------|----------------------|--------|---------|--------|-------------|-------------------|
|              | [Gew.-%]             | [g]    | [g]     | [%]    | [min]       | [%]               |
| Referenz-1   | 0                    | 2,1103 | 37,127  | 1659,3 | 30          | Referenz-1        |
| Referenz-2   | 0                    | 2,1361 | 38,865  | 1719,4 | 150         | Referenz-2        |
| Referenz-3   | 0                    | 3,2543 | 61,2541 | 1782,3 | 390         | Referenz-3        |
| Nr. 1        | 2,5                  | 2,4143 | 36,919  | 1429,2 | 30          | 13,8              |
| Nr. 2        | 2,5                  | 2,5567 | 41,7506 | 1533   | 150         | 10,8              |
| Nr. 3        | 5                    | 3,1985 | 45,899  | 1335   | 30          | 19,5              |
| Nr. 4        | 5                    | 2,6354 | 40,864  | 1450,6 | 150         | 15,6              |
| Nr. 5        | 5                    | 2,5597 | 42,1079 | 1545   | 390         | 13,3              |
| Nr. 6        | 10                   | 2,8525 | 40,2027 | 1309,4 | 30          | 21,1              |
| Nr. 7        | 10                   | 2,6235 | 41,725  | 1490,4 | 390         | 16,4              |

[0111] Insgesamt zeigte sich eine deutliche Quellverminderung der mit Phosphorsäure behandelten Holzfasern (Proben 1 bis 7) im Vergleich zu den unbehandelten Holzfasern (Referenz 1 bis 3).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer quellreduzierten Faserplatte durch Verleimen von lignocellulosehaltigem Material, wobei das lignocellulosehaltige Material vor dem Verleimen mit einer Säure behandelt wird, wobei die Behandlung bei einer Temperatur von 70 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 12 bar erfolgt und wobei die Säure eine Brönsted-Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure und deren Mischungen ist, und wobei die Säure eine Säure mit einem pKs-Wert kleiner 4 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Säure in einer Menge von 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das lignocellulosehaltige Material (atro), eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Säure im Gemisch mit einem ihrer Salze, Ester oder Addukte eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Säure eine Säure mit einem pk<sub>s</sub>-Wert kleiner 3 oder kleiner 2,5, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Behandlung bei einer Temperatur von 120 bis 180 °C erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Behandlung bei einem Druck von 6 bis 9 bar erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Dauer der Behandlung 0,01 bis 15 Minuten, insbesondere 0,3 bis 5 Minuten, beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Behandlung in dem Zwischenstadium nach dem Kocher und vor dem Refiner erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das lignocellulosehaltige Material in zerfasertem und/oder unzerfasertem Zustand vorliegt.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das lignocellulosehaltige Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus feinteiligem Holzmaterial, Holzfasern, Holzspänen und Hackschnitzel.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Verfahren mindestens folgende Schritte umfasst:
  - a) Vorwärmen des lignocellulosehaltigen Materials in einem Vorwärmbehälter;
  - b) Aufschließen des lignocellulosehaltigen Materials in einem Kocher;
  - c) Zerkleinern des lignocellulosehaltigen Materials in einem Refiner;
  - d) Behandeln des lignocellulosehaltigen Materials mit der Säure in Schritt a), b) und/oder c) und/oder zwischen den Schritten b) und c);
  - e) Beleimen des lignocellulosehaltigen Materials mit einem Bindemittel;
  - f) optional: Trocknen der Mischung enthaltend das lignocellulose Material;
  - g) Verpressen der Mischung enthaltend das lignocellulosehaltige Material zu einer Faserplatte.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Faserplatte eine UDF-, LDF-, MDF-, oder HDF-Platte ist.

## Claims

1. Method for producing a fibreboard with reduced swelling by gluing lignocellulose-containing material, wherein the lignocellulose-containing material is treated with an acid prior to gluing, wherein the treatment takes place at a temperature of 70 to 200°C and a pressure of 1 to 12 bar and wherein the acid is a Bronsted acid selected from the group consisting of phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid and mixtures thereof, and wherein the acid is an acid with a pKa-value of less than 4.
2. Method according to claim 1, wherein the acid is used in a quantity of 0.1 to 10 wt.-% in relation to the lignocellulose-

containing material (atro).

3. Method according to any one of the preceding claims, wherein the acid is used in a mixture with one of its salts, esters or adducts.
4. Method according to any one of the preceding claims, wherein as the acid an acid is used with a pKa-value of less than 3 or less than 2.5.
5. Method according to any one of the preceding claims, wherein the treatment is performed at a temperature of 120 to 180°C.
6. Method according to any one of the preceding claims, wherein the treatment is performed at a pressure of 6 to 9 bar.
7. Method according to any one of the preceding claims, wherein the duration of the treatment is 0.01 to 15 minutes, in particular 0.3 to 5 minutes.
8. Method according to any one of the preceding claims, wherein the treatment is performed in the intermediate stage after the digester and before the refiner.
9. Method according to any one of the preceding claims, wherein the lignocellulose-containing material is present in a defibred and/or non-defibred state.
10. Method according to any one of the preceding claims, wherein the lignocellulose-containing material is selected from the group consisting of fine-particle wood material, wood fibres, wood shavings and woodchips.
11. Method according to any one of the preceding claims, wherein the method comprises at least the following steps:
  - a) Preheating the lignocellulose-containing material in a preheating container;
  - b) Macerating the lignocellulose-containing material in a digester;
  - c) Grinding the lignocellulose-containing material in a refiner;
  - d) Treating the lignocellulose-containing material with the acid in step a), b) and/or c) and/or between steps b) and c);
  - e) Gluing the lignocellulose-containing material with a binder;
  - f) Optionally: Drying the mixture containing the lignocellulose material;
  - g) Pressing the mixture containing the lignocellulose-containing material into a fibreboard.
12. Method according to any one of the preceding claims, wherein the fibreboard is a UDF, LDF, MDF or HDF board.

## Revendications

1. Procédé de préparation d'un panneau de fibres à gonflement réduit par encollage d'un matériau lignocellulosique, où le matériau lignocellulosique est traité avec un acide avant l'encollage, où le traitement est réalisé à une température allant de 70 à 200°C et à une pression allant de 1 à 12 bar, où l'acide est un acide de Brönsted choisi parmi le groupe consistant en l'acide phosphorique, un acide phosphoreux, un acide hypophosphoreux et leurs mélanges, et où l'acide est un acide ayant un pKa inférieur à 4.
2. Procédé selon la revendication 1, où l'acide est mis en oeuvre en une quantité allant de 0,1 à 10% en poids, sur base du matériau lignocellulosique (atro).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où l'acide est mis en oeuvre en mélange avec un de ses sels, esters ou adduits.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où l'on met en oeuvre comme acide, un acide ayant un pKa inférieur à 3 ou inférieur à 2,5.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le traitement est réalisé à une température allant de 120 à 180°C.

## EP 2 974 841 B1

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le traitement est réalisé à une pression allant de 6 à 9 bar.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la durée du traitement se situe dans l'intervalle allant de 0,01 à 15 minutes, en particulier de 0,3 à 5 minutes.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le traitement est réalisé au cours d'une étape intermédiaire après le cuiseur et avant le raffineur.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le matériau lignocellulosique est présent à l'état défilé ou non défilé.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le matériau lignocellulosique est choisi parmi le groupe consistant en du bois finement divisé, des fibres de bois, de la sciure de bois et des copeaux de bois.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le procédé comprend au moins les étapes suivantes :
- a) préchauffage du matériau lignocellulosique dans un récipient de préchauffage ;
  - b) décomposition du matériau lignocellulosique dans un cuiseur ;
  - c) broyage du matériau lignocellulosique dans un raffineur ;
  - d) traitement du matériau lignocellulosique par un acide à l'étape a), b) et/ou c) et/ou entre l'étape b) et l'étape c) ;
  - e) collage du matériau lignocellulosique avec un liant ;
  - f) le cas échéant : séchage du mélange contenant le matériau lignocellulosique ;
  - g) compression du mélange contenant le matériau lignocellulosique en un panneau de fibres.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le panneau de fibres est un panneau UDF, LDF, MDF ou HDF.

## 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

- EP 2032323 B1 [0010]
- DE 102008056650 A1 [0011]
- EP 1762671 B1 [0012]
- EP 2181818 A2 [0013]
- EP 0139530 A3 [0014]
- WO 2008028183 A1 [0018]
- DE 69710748 T2 [0019]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. *Chemical Modification of Wood*, 2008, vol. 1, 419-430 [0009]
- Taschenbuch der Holztechnik. *Wagenführ/Scholz*, 2012, vol. 2, 235 [0054]
- SOINÉ. Holzwerkstoffe. DRW-Verlag, 1995 [0058]