

(19)



(11)

EP 3 072 652 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.09.2016 Patentblatt 2016/39

(51) Int Cl.:
B27N 1/00 (2006.01) **B27N 3/00** (2006.01)
B27N 3/08 (2006.01) **C09J 161/20** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16159705.9**

(22) Anmeldetag: **10.03.2016**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(30) Priorität: **10.03.2015 DE 102015103513**

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

(72) Erfinder: **Mitter, Roland**
3123 Großrust (AT)

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

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSEHALTIGER WERKSTOFFE

(57) Dargestellt und beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung cellulosehaltiger Werkstoffe, das die Schritte a. Beleimen cellulosehaltiger Partikel mit einer Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält, b. Bereitstellen einer Lage beleimter cellulosehaltiger Partikel und c. Heißpres-

sen der beleimten cellulosehaltigen Partikel, umfasst, wobei der Härter beim Heißpressen durch Hydrolyse mindestens eine Säure freisetzt. Das beschriebene Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen.

EP 3 072 652 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosehaltiger Werkstoffe sowie die Verwendung einer ein Kunstharz und einen Säure-bildenden Härter enthaltenden Zusammensetzung zur Herstellung solcher cellulosehaltiger Werkstoffe. Die Erfindung betrifft ferner mit diesem Verfahren hergestellte cellulosehaltige Werkstoffe.

[0002] Von cellulosehaltigen Werkstoffen gibt es viele Unterarten. Beispiele für cellulosehaltige Werkstoffe sind Holzwerkstoffe. Cellulosehaltige Werkstoffe werden für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Hauptsächlich Einsatzgebiete für cellulosehaltige Werkstoffe sind die Bau- und die Möbelindustrie, dabei werden sie vor allem als Bau- oder Dämmstoffe verwendet oder zu Möbeln verarbeitet.

[0003] Cellulosehaltige Werkstoffe werden üblicherweise durch Verpressen von unterschiedlich großen cellulosehaltigen Teilen wie Brettern, Stäben, Furnieren, Furnierstreifen, Spänen und/oder Fasern mit Kunstharzen hergestellt. Kleine cellulosehaltige Teile wie Späne und Fasern können auch als cellulosehaltige Partikel bezeichnet werden. Cellulosehaltige Teile und Partikel können beispielsweise überwiegend aus Holz bestehen.

[0004] Normalerweise werden diese cellulosehaltigen Teile vor der Verarbeitung zu cellulosehaltigen Werkstoffen durch Zerkleinern so weit homogenisiert, dass festigkeitsmindernde Fehler der unzerkleinerten Teile, wie zum Beispiel Holzfehler, Astlöcher, Risse oder Drehwuchs, bei den fertigen cellulosehaltigen Werkstoffen im Wesentlichen keine Bedeutung mehr haben. Daher weisen cellulosehaltige Werkstoffe auf Basis von kleinen cellulosehaltigen Teilen und Kunstharzen üblicherweise weitestgehend einheitliche mechanische Eigenschaften über die Größe des cellulosehaltigen Werkstoffs auf.

[0005] Ein weiterer wichtiger Bestandteil vieler cellulosehaltiger Werkstoffe sind Harze. Insbesondere Kunstharze haben sich als besonders praxisgerecht im Zusammenhang mit der Herstellung von cellulosehaltigen Werkstoffen erwiesen. Üblicherweise enthält ein cellulosehaltiger Werkstoff mindestens ein Kunstharz als Bindemittel. Ein cellulosehaltiger Werkstoff kann jedoch auch mehrere, insbesondere verschiedene, Kunstharze enthalten. Kunstharze werden in cellulosehaltigen Werkstoffen normalerweise dazu verwendet, die cellulosehaltigen Teile oder Partikel dauerhaft miteinander zu verbinden. Für die dauerhafte Verbindung ist es üblicherweise erforderlich, dass das Kunstharz aushärtet. Dabei kann ein einzelnes Kunstharz oder eine Mischung von Kunstharzen verwendet werden.

[0006] Kunstharze sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Kunstharze sind beispielsweise in Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Frankh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1973, Seite 1893 beschrieben. Eine speziell für cellulosehaltige Werkstoffe wichtige Gruppe der Kunstharze stellen Kondensatharze dar. Diese härten durch Kondensationsreaktionen aus, bei denen oft

Wasser abgespalten wird. Zu den Kondensatharzen zählen zum Beispiel Phenolformaldehyd- und Aminoplastharze.

[0007] Die Aushärtung von Kunstharzen, insbesondere von Kondensatharzen, kann zum Beispiel durch Zusatz saurer Katalysatoren erfolgen. Dabei kommen im Normalfall organische Säuren wie Zitronensäure und Maleinsäure, anorganische Säuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, Salze, die in Wasser sauer reagieren wie Aluminiumchlorid und Aluminiumnitrat (auch als saure Salze bezeichnet), Salze, die durch Reaktion mit Komponenten des Kunstharzes, vorzugsweise mit Formaldehyd, eine Säure generieren (auch als Säure generierende Salze bezeichnet) wie Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid, und Mischungen der vorgenannten Substanzen zum Einsatz.

[0008] Üblicherweise werden bei der Herstellung der cellulosehaltigen Werkstoffe die cellulosehaltigen Partikel mit einem Bindemittel, insbesondere mit einem Kunstharz, beleimt. Unter Beleimen kann insbesondere das ganze oder teilweise Benetzen mit einem Bindemittel, insbesondere mit einem Kunstharz, verstanden werden. Beleimen kann insbesondere auch das gleichmäßige Verteilen des Bindemittels, insbesondere des Kunstharzes, auf den Partikeln bedeuten. Beim Beleimen kann auch eine Zusammensetzung zum Einsatz kommen, die ein oder mehrere Kunstharze und weitere Stoffe, beispielweise Härter, enthält.

[0009] Zur Aushärtung von Kunstharzen sind verschiedene Härter bekannt.

[0010] Die WO 02/068178 A2 beschreibt ein Verfahren zum Verkleben laminierter Produkte mit einem Aminoplastharz, wobei ein Härter, der Säure, ein saures Salz und/oder ein Säure generierendes Salz sowie eine Polymerdispersion enthält, verwendet wird.

[0011] Die WO 2005/030895 A1 beschreibt Bindemittelsysteme, die neben Aminoplastharzen und N-funktionalisierten Copolymeren auch mindestens eine Säure, ein saures Salz und/oder ein Säure generierendes Salz enthalten.

[0012] Die WO 2007/012615 A1 beschreibt eine Härterzusammensetzung für Aminoplastharze, die eine Säure, ein saures Salz und/oder ein Säure generierendes Salz und eine Aminoplastharz-Dispersion mit einer Restaktivität von kleiner gleich 100 J/g aufweist.

[0013] Nachteilig an den im Stand der Technik aufgeführten Härterzusammensetzungen ist, dass die Aushärtung des Kunstharzes bei Verwendung von Säuren als Härter schwer zu kontrollieren ist, da die Aushärtung schon bei Zugabe der Säure beginnen kann. Gleiches gilt für den Einsatz von sauren Salzen, bei denen die Aushärtung ebenfalls mit der Zugabe der sauren Salze beginnen kann. Der Nachteil der Säure generierenden Salze liegt darin, dass diese Salze üblicherweise freies Formaldehyd benötigen, um beispielsweise mit den Ammoniumsalzen Säure zu bilden. Insofern muss oftmals mehr Formaldehyd, als für die Aushärtung des Kunstharzes benötigt wird, zugegeben werden. Dieses Form-

aldehyd ist normalerweise jedoch nicht dauerhaft gebunden und kann nach Beendigung des Herstellungsverfahrens, ebenso wie sonstiges freies Formaldehyd aus dem Kondensatharz, langsam wieder freigesetzt werden. Bestrebungen, den Gehalt an freiem Formaldehyd bei Verwendung der Härterzusammensetzungen aus dem Stand der Technik zu reduzieren, resultierten normalerweise in einer verzögerten Aushärtung des Kunstharzes sowie in geringeren Bindefestigkeiten, was die mechanischen Eigenschaften der cellulosehaltigen Werkstoffe beeinträchtigen kann. Somit sind diese Härterzusammensetzungen für die Herstellung von cellulosehaltigen Werkstoffen mit einem reduzierten Formaldehydgehalt nur sehr schlecht geeignet.

[0014] Ausgehend von dem vorstehend erläuterten Stand der Technik bestand eine Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren bereit zu stellen, das ein verbessertes Härtersystem einsetzt. Insbesondere bestand eine Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren bereit zu stellen, das es erlaubt, cellulosehaltige Werkstoffe mit einem reduzierten Formaldehydgehalt und/oder einer reduzierten Formaldehydemission herzustellen. Weiterhin sollte es möglich sein, den Pressvorgang bei der Herstellung im Vergleich zum Stand der Technik zu verkürzen.

[0015] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie einen cellulosehaltigen Werkstoff gemäß Anspruch 18 und eine Verwendung gemäß Anspruch 19 gelöst.

[0016] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben und werden nachfolgen wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung cellulosehaltiger Werkstoffe umfasst die folgenden Schritte:

- a. Beleimen cellulosehaltiger Partikel mit einer Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält,
- b. Bereitstellen einer Lage beleimter cellulosehaltiger Partikel, und
- c. Heißpressen der beleimten cellulosehaltigen Partikel,

dadurch gekennzeichnet, dass der Härter beim Heißpressen durch Hydrolyse mindestens eine Säure freisetzt.

[0018] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass durch das Vorhandensein eines Härters, der beim Heißpressen durch Hydrolyse eine Säure freisetzt, im Verfahren die oben angeführten Probleme größtenteils vermieden werden können. Zudem erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung von cellulosehaltigen Werkstoffen mit einem im Vergleich zum Stand der Technik verkürzten Pressvorgang. Der Pressvorgang kann insbesondere im Vergleich zu cellulosehaltigen Werkstoffen mit reduziertem Formaldehydgehalt und/oder reduzierter Formaldehydemission, die gemäß

Verfahren aus dem Stand der Technik hergestellt wurden, verkürzt sein.

[0019] Ohne auf eine bestimmte wissenschaftliche Theorie beschränkt sein zu wollen, erscheint sich diese überraschende Wirkung dadurch erklären zu lassen, dass durch das Vorhandensein des erfindungsgemäßen Härters der Bedarf an freiem Formaldehyd reduziert werden kann, da die Säurefreisetzung vermutlich nicht an das Vorhandensein von freiem Formaldehyd geknüpft ist. Weiterhin kann durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Härters der Zeitpunkt, zu dem die härtende Säure freigesetzt wird, und damit der Beginn der Aushärtungsreaktion, gut kontrolliert werden. Weiterhin erscheint es, dass durch die Einwirkung des Härters der Dampfdruck im gepressten cellulosehaltigen Werkstoff reduziert wird, weshalb der Pressvorgang verkürzt werden kann, ohne ein Aufplatzen des gepressten cellulosehaltigen Werkstoffs zu riskieren.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst das Beleimen cellulosehaltiger Partikel mit einer Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält. Dies kann auf vielfältige Weise verwirklicht werden. Insbesondere kann der Härter dem Kunstharz vor und/oder beim Beleimen zugesetzt werden. Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zum Beleimen der cellulosehaltigen Partikel zunächst eine Zusammensetzung enthaltend Kunstharz und Säure-freisetzenden Härter hergestellt, die anschließend auf die cellulosehaltigen Partikel aufgebracht wird. Gemäß dieser Ausführungsform des Verfahrens werden die cellulosehaltigen Partikel also mit einer Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält, beleimt, indem eine vorher hergestellte Zusammensetzung enthaltend Kunstharz und Säure-freisetzenden Härter auf die cellulosehaltigen Partikel aufgebracht wird. Vom erfindungsgemäßen Verfahren sind jedoch ebenfalls solche Ausführungsformen umfasst, bei denen der Härter und das Kunstharz während des Beleimens getrennt zugesetzt werden. Dies kann insbesondere dadurch erfolgen, dass beim Beleimen der cellulosehaltigen Partikel das Kunstharz und der Säure-freisetzende Härter getrennt voneinander auf die cellulosehaltigen Partikel aufgebracht werden. Dabei vermischen sich das Kunstharz und der Säure-freisetzende Härter, so dass das eine Zusammensetzung entsteht, die im Sinne der Erfindung ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter "enthält". Beispielsweise kann in einem ersten Schritt das Kunstharz und in einem zweiten Schritt der Säure-freisetzende Härter auf die cellulosehaltigen Partikel aufgebracht werden. Umgekehrt ist es auch möglich, in einem ersten Schritt zunächst den Säure-freisetzenden Härter und dann in einem zweiten Schritt das Kunstharz auf die cellulosehaltigen Partikel aufzubringen. Auch ein gleichzeitiges Aufbringen von Kunstharz und Säure-freisetzendem Härter durch zwei getrennte Aufbringvorrichtungen, wie zum Beispiel Düsen, auf die cellulosehaltigen Partikel ist möglich. Demgemäß sieht eine weitere Ausführungsform des

Verfahrens vor, dass die cellulosehaltigen Partikel mit einer Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält, beleimt werden, indem das Kunstharz und der Säure-freisetzende Härter getrennt voneinander auf die cellulosehaltigen Partikel aufgebracht werden.

[0021] Im erfindungsgemäßen Verfahren können weitere Stoffe hinzugesetzt werden. Beispielsweise können Netz- und Trennmittel für einen verbesserten Pressvorgang zugesetzt werden. Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren Pilzschutzmittel zugesetzt werden. Außerdem können auch Feuerschutzmittel hinzugesetzt werden. Ferner können Plastifizierungsmittel zugesetzt werden.

[0022] Dadurch können die fertigen cellulosehaltigen Werkstoffe speziellen Anforderungen genügen. Insbesondere können derartige weitere Stoffe im erfindungsgemäßen Verfahren beim Beleimen hinzugefügt werden. Beispielsweise kann die Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält, einen oder mehrere dieser Stoffe enthalten. Die Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält, kann auch als Leimflotte oder Kunstharzflotte bezeichnet werden.

[0023] Erfindungsgemäß wird ein Härter verwendet, der beim Heißpressen durch Hydrolyse mindestens eine Säure freisetzt.

[0024] Hydrolyse im Sinne der Erfindung kann insbesondere die Spaltung einer (bio)chemischen Verbindung durch Reaktion mit Wasser bedeuten. Insbesondere kann dabei formal ein Wasserstoffatom an das eine Spaltstück und der verbleibende Hydroxylrest an das andere Spaltstück abgegeben werden.

[0025] Wie eingangs erläutert, sind Kunstharze dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Kunstharze sind beispielsweise in Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Frankh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1973, Seite 1893 beschrieben. Eine speziell für cellulosehaltige Werkstoffe wichtige Gruppe der Kunstharze stellen Kondensatharze dar. Diese härten durch Kondensationsreaktionen aus, bei denen oft Wasser abgespalten wird. Zu den Kondensatharzen zählen zum Beispiel Phenolformaldehyd- und Aminoplastharze.

[0026] Phenolformaldehydharze können durch Kondensation von Phenol oder einem Phenolderivat mit einer Carbonylverbindung erhalten werden. Häufige Ausgangsstoffe für Phenolformaldehydharze sind beispielsweise Phenol und Formaldehyd (als Carbonylverbindung). Phenolformaldehydharze können in einem zweischrittigen Verfahren erhalten werden. Dabei kann in einem ersten Schritt eine Vorkondensation des Phenolderivats mit der Carbonylverbindung erfolgen. In einem zweiten Schritt, oft auch als Aushärtung bezeichnet, kann das Phenolformaldehydharz dann durchgehend vernetzt werden.

[0027] Ebenfalls zu den Kondensatharzen zählen Aminoplastharze. Aminoplastharze sind dem Fachmann bekannt und z.B. in "Ullmanns Enzyklopädie der tech-

nischen Chemie", 4. Auflage, Band 7, S. 403ff. beschrieben. Aminoplastharze können durch Kondensation einer Amino-, Imino oder Amidgruppen enthaltenden Komponente mit einer Carbonylverbindung erhalten werden. Häufige Ausgangsmaterialien für Aminoplastharze sind beispielsweise Harnstoff und/oder Melamin (als Aminogruppen enthaltende Komponente) und Formaldehyd (als Carbonylverbindung). In letzterem Fall wird die Aminogruppen enthaltende Komponente zumeist in einem ersten Schritt mit der Carbonylverbindung bis zu einem bestimmten Grad vorkondensiert. Je nachdem ob im ersten Schritt z.B. nur Melamin oder nur Harnstoff als Aminogruppen enthaltende Komponente eingesetzt wird, erhält man ein sogenanntes Melaminharz oder ein Harnstoffharz. Derartige Melamin- und/oder Harnstoffharze können insbesondere die Hauptbestandteile von Aminoplastharzen bilden. In einem zweiten Schritt, oft auch als Aushärtung bezeichnet, kann das Aminoplastharz dann durchgehend vernetzt werden. Bei Verwendung von Melamin als Amino- und Formaldehyd als Carbonylverbindung kann man auch von einem Melaminformaldehydharz sprechen. Für Harze, die aus Harnstoff und Formaldehyd gebildet werden, kann man auch von Harnstoffformaldehydharzen sprechen.

[0028] Wenn hier oder an anderer Stelle von Aminoplastharzen die Rede ist, dann sind damit auch Aminoplastharzzusammensetzungen gemeint. Aminoplastharze und/oder Aminoplastharzzusammensetzungen können auch Wasser enthalten.

[0029] Gemäß einer Ausgestaltungsform der Erfindung erfolgt beim Heißpressen eine zumindest teilweise Härtung des Kunstharzes.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung trägt die Freisetzung der Säure zur Härtung des Kunstharzes bei. Dies kann insbesondere dann der Fall sein, wenn das Kunstharz durch Säurekatalyse ausgehärtet werden kann. Dies trägt dazu bei, den Pressvorgang zu verkürzen.

[0031] Vorteilhafterweise setzt der Härter im erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von Wasser und/oder bei Wärmeeinwirkung mindestens eine Säure frei. Besonders bevorzugt setzt der Härter in Gegenwart von Wasser und bei Wärmeeinwirkung eine Säure frei. Auf diese Weise kann gezielt gesteuert werden, unter welchen Bedingungen der Härter die mindestens eine Säure freisetzt. Dies erlaubt eine gute Kontrolle des Verfahrens.

[0032] In einer bevorzugten Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entsteht die beim Heißpressen freigesetzte mindestens eine Säure durch Reaktion des Härters mit Wasserdampf. Dies erlaubt eine dauerhafte Bindung des entstehenden Wasserdampfes beim Heißpressen. Dadurch kann das oben erwähnte Aufplatzen der Platten besonders effektiv unterdrückt werden. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, könnte dies damit erklärt werden, dass der Säure-freisetzende Härter zusätzlich als Wasserfänger, speziell für das beim Heißpressen entstehende Wasser,

dient.

[0033] In Einsatzversuchen wurde gefunden, dass es im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere zweckmäßig ist, wenn der Pressfaktor beim Heißpressen von 2 bis 12 s/mm, bevorzugt von 3 bis 10 s/mm, beträgt. Unter Pressfaktor kann insbesondere die Verweilzeit des cellulosehaltigen Werkstoffs in Sekunden je Millimeter Dicke oder Stärke des fertigen gepressten cellulosehaltigen Werkstoffs in der Presse verstanden werden. Der Pressfaktor hängt üblicherweise vom gewünschten Grad der Formaldehydemission des cellulosehaltigen Werkstoffs und/oder vom eingesetzten Kunstharz ab. Ein niedrigerer Formaldehydgehalt im Kunstharz und/oder eine niedrigere gewünschte Formaldehydemission erfordern normalerweise höhere Pressfaktoren. Außerdem hängt der Pressfaktor üblicherweise von der Art des hergestellten cellulosehaltigen Werkstoffs ab. Höher verdichtete cellulosehaltige Werkstoffe erfordern normalerweise höhere Pressfaktoren. Dementsprechend sieht eine Ausführungsform des Verfahrens vor, dass der Pressfaktor von 2 bis 7 s/mm, insbesondere von 3 bis 6 s/mm, beträgt. Damit können beispielsweise cellulosehaltige Werkstoffe hergestellt werden, die eine Formaldehydemission gemäß Emissionsklasse E1 aufweisen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens beträgt der Pressfaktor von 4 bis 9 s/mm, insbesondere von 5 bis 8 s/mm. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise cellulosehaltige Werkstoffe herstellen, die eine geringere Formaldehydemission und/oder eine höhere Verdichtung aufweisen, und/oder es kann ein Kunstharz mit einem geringeren Formaldehydgehalt verwendet werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens beträgt der Pressfaktor von 6 bis 12 s/mm, insbesondere von 7 bis 11 s/mm. Gemäß dieser Ausführungsform lassen sich beispielsweise cellulosehaltige Werkstoffe herstellen, die eine noch geringere Formaldehydemission und/oder eine noch höhere Verdichtung aufweisen, und/oder es kann ein Kunstharz mit einem noch geringeren Formaldehydgehalt verwendet werden. Die genannten Pressfaktoren stellen jeweils einen optimalen Kompromiss zwischen einer möglichst geringen Anzahl an geplatzten Platten und einer wirtschaftlichen Durchführung des Verfahrens dar.

[0034] Geeignete Temperaturen für das Heißpressen im erfindungsgemäßen Verfahren sind insbesondere Temperaturen von 150 °C bis 250 °C, bevorzugt von 160 °C bis 240 °C, weiter bevorzugt von 180 °C bis 230 °C. Bei Temperaturen in diesen Bereichen kann das Verfahren besonders wirtschaftlich durchgeführt werden. Bei Temperaturen unter 150 °C kann es vorkommen, dass der cellulosehaltige Werkstoff nicht über die gesamte Dicke gefestigt ist. Bei Temperaturen über 250 °C kann es vorkommen, dass die Oberfläche des cellulosehaltigen Werkstoffs beschädigt wird.

[0035] Aus ökonomischen und verfahrenstechnischen Gründen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren beim Heißpressen ein Pressdruck von 1 bis 80 bar, vorzugsweise von 10 bis

70 bar, noch bevorzugt von 20 bis 60 bar verwendet wird. Derartige Drücke stellen eine besonders gute Verklebung der cellulosehaltigen Partikel miteinander sicher. Zudem kann mit einem solchen Pressdruck eine hohe Festigkeit der cellulosehaltigen Werkstoffe erreicht werden.

[0036] Für viele Anwendungen ist es besonders praxisgerecht, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren die Kunstharz und Säure-freisetzenden Härter enthaltende Zusammensetzung 0,1 bis 25 Gew.% des Säure-freisetzenden Härters, bezogen auf die Gesamtmasse an Kunstharz und Härter, enthält. In praktischen Versuchen wurde gefunden, dass bei einer Menge an Säure-freisetzendem Härter in diesem Bereich die erhaltenen cellulosehaltigen Werkstoffe eine gute Festigkeit aufweisen können und das Verfahren wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Dabei wird die Menge des Säure-freisetzenden Härters üblicherweise in Abhängigkeit des Gehalts an Phenolderivat und/oder Amino- oder Imino- oder Amidgruppen enthaltender Komponente dosiert. Höhere Gehalte dieser Komponente oder Komponenten erfordern eine größere Menge an Säure-freisetzendem Härter. Weiter bevorzugt enthält die Kunstharz und Säure-freisetzenden Härter enthaltende Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren 0,5 bis 20 Gew.%, noch bevorzugt 1 bis 18 Gew.%, noch weiter bevorzugt 1 bis 15 Gew.%, des Säure-freisetzenden Härters, bezogen auf die Gesamtmasse an Kunstharz und Härter. Am bevorzugtesten enthält die Kunstharz und Säure-freisetzenden Härter enthaltende Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 10 Gew.% des Säure-freisetzenden Härters, bezogen auf die Gesamtmasse an Kunstharz und Härter.

[0037] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die im erfindungsgemäßen Verfahren freigesetzte Säure ein Molekulargewicht von 40 g/mol bis 500 g/mol, bevorzugt von 40 g/mol bis 300 g/mol auf. Eine Säure in diesem Molekulargewichtsbereich erlaubt eine effektive Härtung des Kunstharzes.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die durch den Härter freigesetzte mindestens eine Säure eine Brönsted-Säure mit einem pKa von kleiner als 8, bevorzugt kleiner als 7, noch bevorzugt kleiner als 6. Am bevorzugtesten ist die im erfindungsgemäßen Verfahren durch den Härter freigesetzte mindestens eine Säure eine Brönsted-Säure mit einem pKa von 3,5 bis 5,5. Die Freisetzung einer Brönsted-Säure lässt sich im erfindungsgemäßen Verfahren besonders gut kontrollieren. Bei einem pKa der Brönsted-Säure von 8 oder größer kann, abhängig vom verwendeten Kunstharz, die Aushärtung nicht immer zuverlässig wie erwünscht erfolgen. Bei einem pKa der Brönsted-Säure von kleiner als 3,5 kann das Bindemittel durch die Säure angegriffen und zumindest teilweise hydrolysiert werden.

[0039] Vorteilhafterweise enthält die im erfindungsgemäßen Verfahren freigesetzte Säure eine Carbonsäure oder stellt eine solche dar. Vorzugsweise weist die frei-

gesetzte Carbonsäure 2 bis 20 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatome, auf. Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens enthält oder besteht die im erfindungsgemäßen Verfahren freigesetzte Säure aus einer Hydroxycarbonsäure. Vorzugsweise weist die freigesetzte Hydroxycarbonsäure 2 bis 20 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome, auf. In einer weiteren Ausgestaltungsform enthält die im erfindungsgemäßen Verfahren freigesetzte Säure eine Carbonsäure und eine Hydroxycarbonsäure oder besteht hieraus. Gemäß dieser Ausgestaltungsform des Verfahrens weist die Carbonsäure 2 bis 20 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatome, und die Hydroxycarbonsäure 2 bis 20 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatome, auf.

[0040] Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren die durch den Härter freigesetzte mindestens eine Säure in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.%, bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.%, weiter bevorzugt von 1 bis 18 Gew.%, noch weiter bevorzugt von 1 bis 15 Gew.%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse an Kunstharz und Härter, gebildet. Es hat sich herausgestellt, dass das Kunstharz bei einer freigesetzten Säuremenge von weniger als 0,1 Gew.% nicht ausreichend aushärten kann. Bei einer freigesetzten Säuremenge von mehr als 25 Gew.% kann der Aushärtungsprozess unter Umständen schlechter kontrolliert werden.

[0041] Als Härter können im erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich die verschiedensten Substanzen eingesetzt werden, die eine Säure freisetzen. Zweckmäßig ist es insbesondere, wenn als Säure-freisetzender Härter ein Härter verwendet wird, der einen Ester, vorzugsweise ein Lacton, und/oder ein Säureanhydrid enthält. In praktischen Versuchen wurde gefunden, dass die üblicherweise verwendeten Säuren, sauren Salze und/oder Säure-freisetzenden Salze besonders effektiv durch Härter, die Säureanhydride und/oder Ester, insbesondere Lactone, enthalten, ersetzt werden können. Zudem wurde in Versuchen gefunden, dass bei Verwendung eines Säureanhydrids und/oder eines Esters, insbesondere eines Lactons, die Quellwerte der erhaltenen celullösehaltigen Werkstoffen gegenüber celullösehaltigen Werkstoffen, die mit herkömmlichen Härtern hergestellt wurden, verbessert werden können. Ohne an eine wissenschaftliche Theorie gebunden sein zu wollen, könnte dies auch damit erklärt werden, dass das Kunstharz aufgrund des höheren pKa-Wertes der freigesetzten Säure in einem geringeren Ausmaß als bei den Härtern des Stands der Technik hydrolysiert. Ferner ist es denkbar, dass das Säureanhydrid und/oder der Ester und/oder das Lacton, zumindest teilweise mit den celullösehaltigen Partikeln reagiert und so eine zumindest teilweise Hydrophobierung der Partikel bewirkt.

[0042] Als Ester wird vorzugsweise ein Carbonsäureester verwendet. Vorzugsweise weist der Carbonsäureester 2 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 15 Kohlenstoffatome, auf. Beispiele für Ester sind Ameisen-

säuremethylester, Essigsäureethylester, Propansäureethylester, Propansäurepropylester, Benzoessäurepropylester. Insbesondere können auch aktivierte Ester wie beispielsweise Phenylester verwendet werden.

[0043] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Säure-freisetzende Härter ein Lacton oder besteht hieraus. Dadurch lässt sich das Platzen des gepressten celullösehaltigen Werkstoffs bei im erfindungsgemäßen Verfahren typischen Pressvorgängen wirksam unterdrücken.

[0044] Als Lacton wird vorzugsweise ein intramolekularer Ester einer Hydroxycarbonsäure verwendet. Vorzugsweise weist das Lacton 3 bis 15 Kohlenstoffatome, bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatome, auf.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Lacton Gammabutyrolacton und/oder Epsiloncaprolacton. Es wurde gefunden, dass sich durch den Einsatz von Gammabutyrolacton und/oder Epsiloncaprolacton das Platzen des gepressten celullösehaltigen Werkstoffs bei im erfindungsgemäßen Verfahren typischen Pressvorgängen besonders wirksam unterdrücken lässt.

[0046] Als Säureanhydrid wird vorteilhafterweise ein organisches Säureanhydrid eingesetzt. Vorzugsweise weist das Säureanhydrid 2 bis 15 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatome, auf.

[0047] In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Säureanhydrid, das der Säure-freisetzende Härter enthalten kann, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Dilactid und Mischungen davon. In einer weiteren Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Säureanhydrid, das der Säure-freisetzende Härter enthalten kann, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acetanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Dilactid und Mischungen davon. Es wurde gefunden, dass sich bei Verwendung eines der vorgenannten Anhydride oder Mischungen aller oder eines Teils der vorgenannten Anhydride das Platzen des gepressten celullösehaltigen Werkstoffs bei im erfindungsgemäßen Verfahren typischen Pressvorgängen besonders wirksam unterdrücken lässt.

[0048] Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Kunstharz kann insbesondere ein Aminoplastharz sein. In Verbindung mit Aminoplastharzen ergeben die Säure-freisetzenden Härter besonders gute Ergebnisse, da die Aminoplastharze, insbesondere Melaminformaldehydharze, keinen tiefen pH-Wert zum Aushärten benötigen, wodurch die Aminoplastharz-Phase im Wesentlichen auch neutral sein kann. Eine im Wesentlichen neutrale Aminoplastharz-Phase kann eine Verringerung der Formaldehyd-Emission zusätzlich begünstigen. Zudem haben Aminoplastharze den Vorteil, dass sie üblicherweise farblos und transparent sind.

[0049] Celullösehaltige Partikel können insbesondere Schnipsel, Schnitzel, Späne, Wafer, Flakes, Strands und/oder Fasern, die Celullöse enthalten, sein.

[0050] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die cellulosehaltigen Partikel Holzpartikel, insbesondere Holzflakes, Holzstrands, Holzwafer, Holzschnitzel, Holzspäne, Holzschnipsel und/oder Holzfasern. Der Einsatz derartiger cellulosehaltiger Partikel kann in besonders wirtschaftlicher Weise zu cellulosehaltigen Werkstoffen mit guten Eigenschaften führen. Die Holzpartikel können beispielsweise Säge- und/oder Hobelspäne sein. Die Holzpartikel können aus Holzresten, Durchforstungsholz und/oder aus Gebrauchtholz hergestellt werden. Die Holzpartikel können auch aus Vollholz hergestellt werden.

[0051] Die Holzpartikel können im erfindungsgemäßen Verfahren durch Zerkleinern erhalten werden. Dafür können Zerspanermesser eingesetzt werden. Für eine weitere Zerkleinerung können Zerfaserer oder spezielle Mühlen zum Einsatz kommen.

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen, bevorzugt von plattenförmigen Holzwerkstoffen, geeignet. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der cellulosehaltige Werkstoff ein Holzwerkstoff. Beispiele für Holzwerkstoffe sind Spanplatten, Flachpressplatten, Strangpressplatten, Oriented Strand Boards sowie mitteldichte und hochdichte Faserplatten.

[0053] Im erfindungsgemäßen Verfahren können die cellulosehaltigen Partikel nach der Zerkleinerung getrocknet werden. Insbesondere können die Partikel auf eine Restfeuchte von etwa 2 % getrocknet werden. Unter Restfeuchte versteht der Fachmann den Wassergehalt des Holzes nach dem Trocknen. Standardmethoden zur Bestimmung der Restfeuchte sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise kann die Restfeuchte mit geeigneten Feuchtemessgeräten ermittelt werden. Die Restfeuchte kann auch mit der Darmmethode ermittelt werden, in der Proben des Holzes gewogen werden und anschließend in einem Darrofen bei etwa 103°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in einem Exsikkator abgekühlt werden. Anschließend wird die Differenz der Masse des feuchten abzüglich des darrtrockenen Holzes gebildet und diese Differenz zuerst durch die Masse des darrtrockenen Holzes geteilt und anschließend mit 100% multipliziert, was die Restfeuchte des Holzes ergibt. Das Trocknen kann beispielsweise in einem Trommeltrockner durchgeführt werden. Trommeltrockner bestehen üblicherweise aus einem großen Zylinder, der in eine Richtung geneigt ist und langsam um die Längsachse rotiert. Dabei wird der Zylinder üblicherweise von heißer Luft durchströmt.

[0054] Nach dem Trocknen können die cellulosehaltigen Partikel der Größe nach getrennt werden. Geeignete Methoden hierfür sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise können Siebmaschinen zum Auftrennen der cellulosehaltigen Partikel nach ihrer Größe verwendet werden.

[0055] In einem weiteren Schritt können die cellulosehaltigen Partikel beleimt werden.

[0056] Nach dem Beleimen können die beleimten cellulosehaltigen Partikel in Form einer Lage bereitgestellt werden. Eine solche Lage kann auch als Rohmatte bezeichnet werden.

[0057] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die in Schritt b. bereitgestellte Lage insbesondere zwei Deckschichten und eine Mittelschicht umfassen. Die Deckschichten können insbesondere feinere cellulosehaltige Partikel enthalten. Die Mittelschicht kann insbesondere gröbere oder größere cellulosehaltige Partikel enthalten. Ein derartiger Aufbau der Lage kann dadurch erreicht werden, dass die Schichten nacheinander aufgebracht werden. Alternativ kann zum Beispiel mittels einer Windwurfmaschine dafür gesorgt werden, dass die Deckschichten die feineren und die Mittelschicht die gröberen Partikel enthalten. Weiterhin kann die in Schritt b. bereitgestellte Lage auch geschäumte Kunststoffpartikel enthalten.

[0058] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die in Schritt b. bereitgestellte Lage im erfindungsgemäßen Verfahren vor dem Heißpressen zunächst verdichtet werden. Nach dem Heißpressen können die cellulosehaltigen Werkstoffe auf die gewünschte Größe zugesägt werden. Ferner kann der cellulosehaltige Werkstoff nach dem Heißpressen und/oder dem Zusägen geschliffen werden. Denkbar ist ferner, dass die Oberfläche des cellulosehaltigen Werkstoffs veredelt wird. Dies kann beispielsweise durch Aufbringen von Dekorpapieren, Melaminfilmen und/oder weiteren Beschichtungen geschehen.

[0059] Die Erfindung betrifft ferner cellulosehaltige Werkstoffe, die nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind.

[0060] Zudem betrifft die Erfindung auch die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend ein Kunstharz und einen Härter, der durch Hydrolyse mindestens eine Säure bildet, in einem Verfahren zur Herstellung cellulosehaltiger Werkstoffe. Dabei gilt für die Merkmale der erfindungsgemäßen Verwendung das oben zu den Merkmalen des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgeführte entsprechend.

[0061] Insbesondere enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung der Härter ein Säureanhydrid. In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung enthält der Härter einen Ester, insbesondere ein Lacton. In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung enthält der Härter ein Säureanhydrid und einen Ester, insbesondere ein Lacton.

[0062] Vorteilhafterweise ist das Kunstharz in der erfindungsgemäßen Verwendung ein Aminoplastharz. In einer Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist der cellulosehaltige Werkstoff ein Holzwerkstoff.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist das Verfahren das oben erläuterte erfindungsgemäße Verfahren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cellulosehaltiger Werkstoffe umfassend:

- a. Beileimen cellulosehaltiger Partikel mit einer Zusammensetzung, die ein Kunstharz und einen Säure-freisetzenden Härter enthält,
- b. Bereitstellen einer Lage beileimter cellulosehaltiger Partikel, und
- c. Heißpressen der beileimten cellulosehaltigen Partikel,

dadurch gekennzeichnet, dass der Härter beim Heißpressen durch Hydrolyse mindestens eine Säure freisetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Heißpressen eine zumindest teilweise Härtung des Kunstharzes erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Freisetzung der Säure zur Härtung des Kunstharzes beiträgt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Härter in Gegenwart von Wasser und/oder bei Wärmeeinwirkung mindestens eine Säure freisetzt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die beim Heißpressen freigesetzte mindestens eine Säure durch Reaktion des Härters mit Wasserdampf gebildet wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Pressfaktor beim Heißpressen von 2 bis 12 s/mm, insbesondere von 3 bis 10 s/mm, beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Heißpressen bei einer Temperatur von 150 °C bis 250 °C, insbesondere von 160 °C bis 240 °C oder von 180 °C bis 230 °C, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Heißpressen bei einem Druck von 1 bis 80 bar, insbesondere von 10 bis 70 oder 20 bis 60 bar, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunstharz und Säure-freisetzenden Härter enthaltende Zusammensetzung 0,1 bis 25 Gew.% des Säure-freisetzenden Härters, bezogen auf die Gesamtmasse an Kunstharz und Härter, enthält.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die freigesetzte Säure ein Molekulargewicht von 40 g/mol bis 500 g/mol, insbesondere von 40 g/mol bis 300 g/mol aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch den Härter freigesetzte mindestens eine Säure eine Brönsted-Säure mit einem pKa von kleiner als 8, insbesondere kleiner als 7, ist.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch den Härter freigesetzte mindestens eine Säure in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.%, insbesondere von 0,5 bis 20 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse an Kunstharz und Härter, gebildet wird.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Säure-freisetzender Härter ein Härter verwendet wird, der ein Säureanhydrid und/oder ein Lacton enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lacton Gammabutyrolacton und/oder Epsiloncaprolacton ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Säureanhydrid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Dilactid und Mischungen davon.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kunstharz ein Aminoplastharz ist.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die cellulosehaltigen Partikel Holzpartikel, insbesondere Holzflakes, Holzstrands, Holzwafer, Holzschnitzel, Holzspäne, Holzschnipsel und/oder Holzfasern sind.

18. Cellulosehaltiger Werkstoff erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.

19. Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend ein Kunstharz und einen Härter, der durch Hydrolyse mindestens eine Säure bildet, in einem Verfahren zur Herstellung cellulosehaltiger Werkstoffe.

20. Verwendung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Härter einen Ester, insbesondere ein Lacton, und/oder ein Säureanhydrid enthält.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kunstharz ein

Aminoplastharz ist.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** der cellulosehaltige Werkstoff ein Holzwerkstoff ist.

5

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 15 9705

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 22 47 723 A1 (BASF AG) 4. Juli 1974 (1974-07-04) * Beispiele 1-3 *	1-23	INV. B27N1/00 B27N3/00 B27N3/08 C09J161/20
X	PHILLIPPOU ET AL: "BONDING OF PARTICLEBOARD USING HYDROGEN PEROXIDE, LIGNOSULFONATES, AND FURFURYL ALCOHOL: THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS", FOREST PRODUCTS JOURNAL, MADISON, WI, US, Bd. 32, Nr. 3, 1. Januar 1982 (1982-01-01), Seiten 27-32, XP008180700, ISSN: 0015-7473 * Seite 28, Spalte 2 *	1-23	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B27N C09J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 5. Juli 2016	Prüfer Friedrich, Christof
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 16 15 9705

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-07-2016

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	DE 2247723	A1	04-07-1974	AT	322068 B	12-05-1975
				AU	6055973 A	27-03-1975
				BE	805373 A4	27-03-1974
15				DE	2247723 A1	04-07-1974
				DK	138338 B	14-08-1978
				FR	2200341 A2	19-04-1974
				NO	136103 B	12-04-1977
				ZA	7307582 A	30-10-1974
20	-----					
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

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

- WO 02068178 A2 [0010]
- WO 2005030895 A1 [0011]
- WO 2007012615 A1 [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpps Chemie-Lexikon. Frankh'sche Verlagshandlung, 1973, 1893 [0006] [0025]
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. vol. 7, 403ff [0027]