



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 018 A5

4(51) B 27 N 3/00  
C 08 K 13/02  
C 08 L 97/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	AP B 27 N / 259 887 2	(22)	06.02.84	(44)	15.01.86
(31)	8303350	(32)	07.02.83	(33)	GB
	8320128		26.07.83		

---

(71) siehe (73)  
(72) Markessini, Efthalia V., GR  
(73) ENIGMA N.V., Handelskade 8, Curacao (Netherlands Antilles), NL

---

(54) Formaldehydbindendes Mittel

---

(57) Es wird ein formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in flächenförmigen Holzcellulosematerialien, wie Spanplatten, Sperrholz oder Tischlerplatten, in denen ein Klebstoff auf Formaldehydbasis verwendet wird, beschrieben. Das formaldehydbindende Mittel enthält eine organische Hydroxylverbindung und ein Amid.

Berlin, 30. 7. 1984  
AP B 29 J/259 887/2  
63 521 18

## Formaldehydbindendes Mittel

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in Platten, die aus Holzcellulosematerialien unter Verwendung von Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd hergestellt werden.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Platten, wie Spanplatten und dergleichen, werden unter Verwendung von Klebstoffen aus Holzcellulosematerialien hergestellt. Die bevorzugten Klebstoffe (oder Leime) sind solche auf Basis von Formaldehyd, wie Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd- und Resorcin-Formaldehyd-Harze oder Gemische davon. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß unter Verwendung dieser Klebstoffe hergestellte Platten einen Formaldehydgeruch haben, der sowohl schädlich als auch unangenehm ist. Formaldehyd wird sowohl während der Herstellung derartiger Platten als auch während ihrer Lagerung und Endverwendung emittiert.

Viele Verfahren zur Verhinderung der Emission von Formaldehyd wurden vorgeschlagen, aber sie sind alle entweder unwirksam oder verschlechtern die Eigenschaften der Platten oder erfordern komplizierte Anwendungsverfahren. Einige dieser Verfahren umfassen das Besprühen oder Ueberziehen durch Streichen der aus der Presse austretenden warmen Platten mit verschiedenen Lösungen, wie Lösungen von Harnstoff und/oder

Ammoniak oder von Ammoniumsalzen. Im allgemeinen sind Verfahren dieses Typs für die industrielle Anwendung nicht erwünscht, weil sie zusätzliche Verfahrensstufen erfordern und jedenfalls nicht sehr wirksam sind.

Andere Verfahren umfassen die Verwendung sehr komplizierter Gemische einer großen Anzahl von Komponenten, von denen einige natürliche Leime sind. Diese Produkte sind ebenfalls nicht sehr wirksam. Einer ihrer Nachteile beruht auf der Tatsache, daß die Eigenschaften von natürlichen Produkten nicht konstant sind.

Ein anderes Verfahren zur Verringerung des Gehaltes an freiem Formaldehyd umfaßt die Verwendung einer wäßrigen Suspension von mit einem Spezialwachs beschichteten, durch Sprühkristallisation erzeugten Harnstoffgranalien. Auch dieses Verfahren erfordert eine separate Speiseleitung, weil das Produkt nicht der Klebstoffformulierung selbst zugesetzt wird.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines formaldehyd-bindenden Mittels, das den Formaldehydgeruch wirksam verringert, ohne die Eigenschaften der Platte zu verschlechtern, ohne die Reaktionsfähigkeit der Klebstoffformulierungen zu verändern und ohne irgendwelche zusätzlichen Stufen bei der Herstellung von Spanplatten, Sperrholz oder Tischlerplatten zu erfordern.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen auf-

zufinden, die als formaldehydbindendes Mittel die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Erfindungsgemäß wird ein formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in Platten zur Verfügung gestellt, die unter Verwendung von Klebstoffen auf Formaldehydbasis aus Holz-cellulosematerialien hergestellt werden; das erfindungsgemäße formaldehydbindende Mittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine Lösung von

- (a) mindestens einer organischen Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
- (b) mindestens einem Amid

in Wasser aufweist. Das formaldehydbindende Mittel kann auch

(c)

eine organische Verbindung, die als Lösungsmittel für (a) und (b) wirkt und auch mit Formaldehyd reagiert, und/oder (d) eine in Wasser lösliche anorganische Verbindung enthalten. Die organische Verbindung (c) ist vorzugsweise ein einwertiger aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die anorganische Verbindung (d) ist vorzugsweise ein Halogenwasserstoffsalz. Selbst wenn die einzelnen Komponenten in Wasser nicht löslich sind, können sie sich in Wasser lösen, wenn ein Gemisch derselben in Wasser auf 70 °C erhitzt wird.

Vorzugsweise sind die organischen Hydroxylverbindungen [Komponente (a)] in Wasser oder in niederen einwertigen aliphatischen Alkoholen löslich. Beispiele von derartigen bevorzugten Hydroxylverbindungen sind bis zu 6 Kohlenstoffatomen enthaltende zweiwertige, dreiwertige und fünfwertige Alkohole, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltende Monosaccharide, bis zu 12 Kohlenstoffatome enthaltende Disaccharide und Polysaccharide mit einer Ostwald-Viskosität von bis zu 200 mPas bei 25 °C und einer Konzentration, die 37 % Refraktion entspricht. Andere Beispiele von bevorzugten Hydroxylverbindungen sind aromatische Alkohole und Phenole, die vorzugsweise allein oder in Kombination mit einem oder mehreren der oben genannten zweiwertigen, dreiwertigen und/oder fünfwertigen Alkohole und/oder Monosaccharide, Disaccharide und/oder Polysaccharide verwendet werden. Die Phenole und aromatischen Alkohole können einwertige oder mehrwertige Phenole bzw. einwertige oder mehrwertige aromatische Alkohole, die nur einen Benzolring enthalten, sein.

Spezifische Beispiele von geeigneten organischen Hydroxylverbindungen sind Monoethylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Fructose, Mannose, Sorbit,

Dextrose, Saccharose, Maltose, Lactose, Dextrin; Phenol, Resorcin, Hydrochinon und dergleichen.

Vorzugsweise sind die Amide [Komponente (b)],  
5 die in dem erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittel  
verwendet werden, gleichfalls in Wasser oder in niederen  
einwertigen aliphatischen Alkoholen löslich. Besonders be-  
vorzugt werden bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltende ali-  
phatische Amide und nur einen Benzolring enthaltende aro-  
10 matische Amide.

Geeignete Beispiele von Amiden sind Harnstoff,  
Thioharnstoff, Formamid, Acetamid, Benzamid, Oxamid, Suc-  
cinamid, Malonamid und dergleichen.

15  
Gewünschtenfalls kann das erfindungsgemässe  
formaldehydbindende Mittel zur Erhöhung der Löslichkeit  
zusätzlich Additive [Komponente (c)] enthalten, die nie-  
dere einwertige aliphatische Alkohole, wie Methanol,  
20 Ethanol, Isopropanol und dergleichen, sind.

Ein billigeres und wirksameres formaldehydbin-  
dendes Mittel wird erhalten, wenn anorganische Verbin-  
dungen [Komponente (d)] zugesetzt werden, die vorzugs-  
25 weise Halogenwasserstoffsalze, insbesondere Halogenide  
von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, wie Natrium-  
chlorid, Kaliumchlorid und Calciumchlorid, sind.

Das Gewichtsverhältnis von organischer Hydroxyl-  
30 verbindung [Komponente (a) sowie Komponente (c), falls  
vorhanden] und anorganischer Verbindung [Komponente (d),  
falls vorhanden] zu Amid [Komponente (b)] beträgt vor-  
zugsweise 10:100 bis 400:100, insbesondere 10:100 bis  
200:100. Das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel

kann den üblichen Leimformulierungen in Mengen von 1 bis 10 %, vorzugsweise 3 bis 7 %, an Feststoffen des formaldehydbindenden Mittels, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Harzes, das 65.Gew.-% Harzfeststoffe enthält, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße formaldehydbindende Mittel kann 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, der wirksamen Bestandteile [Komponenten (a) und (b) sowie Komponenten (c) und/oder (d), falls vorhanden] enthalten. Der Wassergehalt des formaldehydbindenden Mittels hängt von der Löslichkeit der wirksamen Bestandteile und der Menge an Wasser, die in den Leimformulierungen geduldet werden kann, ab.

15

Das erfindungsgemäße formaldehydbindende Mittel kann hergestellt werden, indem man einfach die wirksamen Bestandteile und Wasser in einen Mischer gibt und mischt, bis die wirksamen Bestandteile gelöst sind. Dies kann bei Raumtemperatur oder bei einer erhöhten Temperatur bis zu 70 °C erfolgen.

Das erfindungsgemäße formaldehydbindende Mittel kann immer dann verwendet werden, wenn aus Holzcellulosematerialien unter Verwendung von Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd, wie Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd- oder Resorcin-Formaldehyd-Harzen oder Mischungen davon, Platten hergestellt werden.

30

Wenn man das erfindungsgemäße formaldehydbindende Mittel verwendet, ist es möglich, Platten herzustellen, die tatsächlich weniger als 10 mg freien Formaldehyd pro 100 g der trockenen Platte, bestimmt mittels der Perforatormethode Nr. EN 120 der F.E.S.Y.P. (Fédération Euro-

péenne des Syndicats des Fabricants de Panneaux de Particules), enthalten.

Die Menge der Verringerung des freien Formaldehyds hängt von vielen Faktoren ab und kann daher innerhalb weiter Grenzen schwanken. Wenn die Emission von freiem Formaldehyd hoch ist (höher als 50 mg Formaldehyd pro 100 g der trockenen Platte), kann die Verringerung hoch sein und 60 bis 85 % betragen. Wenn die Emission von freiem Formaldehyd verhältnismäßig gering ist, das heißt 20 bis 50 mg freier Formaldehyd pro 100 g der trockenen Platte, beträgt die maximale Verringerung gewöhnlich 50 bis 60 %. Der erzielte Betrag der Verringerung hängt auch von der Menge des verwendeten formaldehydbindenden Mittels ab: Je mehr formaldehydbindendes Mittel verwendet wird, desto niedriger ist die Menge an freiem Formaldehyd.

Wenn die wirksamen Bestandteile des formaldehydbindenden Mittels in Kombination miteinander verwendet werden, ist die Verringerung des freien Formaldehyds überraschenderweise viel höher als die Summe der Wirkungen der separaten Komponenten, und sie haben keine nachteilige Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit der Leimformulierung oder die Eigenschaften der Platten.

#### Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Teile und Prozente sind auf das Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1

In diesem Beispiel ist die Hydroxylgruppen enthaltende organische Verbindung Glycerin, und das Amid ist Harnstoff. Hier wird das synergistische Verhalten dieser beiden Verbindungen erläutert. Verschiedene Leimformulie-

rungen werden hergestellt, und jede wird anschliessend zur Herstellung von Spanplatten verwendet.

Der Vergleich enthält keine der Komponenten  
5 des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels.  
Die Probe 1 enthält sowohl Glycerin als auch Harnstoff,  
die Probe 2 enthält nur Glycerin, und die Probe 3 ent-  
hält nur Harnstoff.

10 Es ist aus den weiter unten folgenden Tabellen  
ersichtlich, dass Glycerin, wenn es für sich allein ver-  
wendet wird (Probe 2), ein sehr wirksames formaldehyd-  
bindendes Mittel ist, während Harnstoff (Probe 3) eine  
schlechtere Verringerung des Formaldehydes und schlech-  
15 tere mechanische Eigenschaften und Wasserbeständigkeit  
ergibt; wenn jedoch Harnstoff in Kombination mit Glyce-  
rin verwendet wird (Probe 1), ergeben sich Werte, die  
denjenigen, die mit Glycerin für sich allein erzielt  
werden, äquivalent sind.

20 Man kann daher ein billigeres und weniger wirk-  
sames Produkt (Harnstoff) verwenden und es ebenso wirk-  
sam reagieren lassen als ein teureres und wirksameres  
Produkt (Glycerin). Die Wirksamkeit bezieht sich auf  
25 das Formaldehydabsorptionsvermögen sowie auf die Auf-  
rechterhaltung guter mechanischer Eigenschaften und einer  
guten Wasserbeständigkeit ohne Veränderung der Reaktions-  
fähigkeit der Leimformulierung und ohne die Notwendig-  
keit, für seine Verwendung irgendwelche speziellen Appa-  
30 raturen zu verwenden.

In diesem Falle beträgt die Formaldehydreduk-  
tion in der Tat 46 %.

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermassen:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	
	Gew.-	Gew.-	Gew.-	
	<u>Teile</u>	<u>Teile</u>	<u>Teile</u>	
5				
	Glycerin (100%-ig)	270	590	-
	Harnstoff (100%-ig)	320	-	590
	Wasser	<u>410</u>	<u>410</u>	<u>410</u>
10		1000	1000	1000
	% Feststoffe	59	59	59

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich	1	2	3	
	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>g</u>	
15					
	Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig	3077	3077	3077	3077
20	(Molverhältnis F:H 1,27:1)				
	Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	400	400	400	400
25	Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250
	Ammoniak 25° Baumé	5	5	5	5
	Probe 1	-	308	-	-
	Probe 2	-	-	308	-
	Probe 3	-	-	-	308
30	Wasser	<u>268</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
	Summe	4000	4040	4040	4040
	Gelzeit in sec	68	68	71	62

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10 und 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 x 56 cm.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	<u>Vergleich 1</u>			
		2	3	
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	683	669	663	657
15 Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	19,9	18,1	17,3	16,3
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,73	0,72	0,71	0,63
2-Stunden-Dickenquellung (%)	5,2	4,9	4,5	5,4
24-Stunden-Dickenquellung (%)	51,4	49,9	47,4	53,1
Freier Formaldehyd	15,8	8,5	8,7	11,7
20 (mg/100 g trockene Platte)				

#### Beispiel 2

Dies ist ein weiteres Beispiel, das das synergistische Verhalten von Glycerin und Harnstoff bei der Verringerung des freien Formaldehydes in Spanplatten erläutert, während die mechanischen Eigenschaften der Platten sowie die Wasserbeständigkeit aufrechterhalten werden.

Der Vergleich enthält keine der Komponenten des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels. Probe 1 enthält beide Komponenten des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels, und Probe 2 enthält nur

eine der beiden Komponenten (die wirksamste der beiden Komponenten).

Es wird wiederum festgestellt, dass nur Probe 1 einen Gehalt an freiem Formaldehyd ergibt, der unter 10 mg pro 100 g der trockenen Platte liegt (was der gewünschte Wert für die Klasse E 1 ist), und die einzige Probe ist, die absolut gleichwertige mechanische Eigenschaften und Wasserbeständigkeit hat. Die Verringerung des Formaldehydes beträgt tatsächlich 34 %.

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermassen:

	Probe 1	Probe 2
	<u>Gew.-Teile</u>	<u>Gew.-Teile</u>
Glycerin (100%-ig)	128	128
Harnstoff (100%-ig)	424	-
Wasser	<u>448</u>	<u>872</u>
	1000	1000
20 % Feststoffe	55,2	12,8

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich	1	2
	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>g</u>
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	3077	3077
30 Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ig)	400	400	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5

	Vergleich	1	2
Probe 1	-	268	-
Probe 2	-	-	268
Wasser	<u>268</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
5 Summe	4000	4000	4000
Gelzeit in sec	66	67	69

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 10 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 x 56 cm.

15

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1	2
20 Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	685	684	687
Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	20,7	20,6	19,4
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,74	0,73	0,67
2-Stunden-Dickenquellung (%)	11,0	7,9	8,6
25 24-Stunden-Absorption (%)	23,5	32,2	23,7
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	14,3	9,5	12,3

30

### Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Wirksamkeit von Monoethylenglycol zusammen mit Harnstoff als formaldehydbindendes Mittel.

Es werden zwei Formulierungen hergestellt: der Vergleich ohne irgendeinen der Bestandteile des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels und Probe 1, die sowohl Monoethylenglycol als auch Harnstoff enthält.

5

Aus diesen beiden Leimformulierungen werden Platten hergestellt, und es wird auch hier bewiesen, dass mit dem erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittel unter Verwendung eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes, das normalerweise als E 2 klassifizierte Platten liefert (Vergleich), Platten erhalten werden, die als E 1 klassifiziert werden (Probe 1).

Die Verringerung des Formaldehydes beträgt in diesem Falle 37 %.

Die Formulierung der verwendeten Probe 1 ist folgendermassen:

	Probe 1
	<u>Gew.-Teile</u>
Monoethylenglycol 100%-ig	360
Harnstoff 100%-ig	365
Wasser	<u>275</u>
	1000
% Feststoffe	72,5

20

25

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

30

	Vergleich	1
	<u>g</u>	<u>g</u>
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H 1,27:1)	3077	3077
5 Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	400	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250
Ammoniak 25 <sup>o</sup> Baumé	5	5
Probe 1	-	268
10 Wasser	<u>268</u>	<u>-</u>
Summe	4000	4000
Gelzeit in sec	66	60

Im Laboratorium werden einschichtige Platten  
 15 hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf  
 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und  
 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt  
 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und  
 der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeug-  
 20 ten Platten sind 40 x 56 cm.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden  
 Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durch-  
 schnittswerte.

	Vergleich	1
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	685	684
Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	20,7	20,2
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,74	0,74
30 2-Stunden-Dickenquellung (%)	11,0	8,6
24-Stunden-Absorption (%)	23,5	22,6
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	14,3	9,0



	Vergleich	1	2
	g	g	g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig	3077	3077	3077
5 (Molverhältnis F:H = 1,27:1)			
Härter			
(Ammoniumchlorid 15%-ig)	400	400	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5
10 Probe 1	-	268	-
Probe 2	-	-	268
Wasser	268	-	-
Summe	4000	4000	4000
Gelzeit in sec	70	71	76

15

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 x 56 cm.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1	2
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	688	688	687
30 Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	17,6	17,6	17,5
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,55	0,60	0,56
2-Stunden-Dickenquellung (%)	6,7	4,9	4,7
24-Stunden-Absorption (%)	20,1	20,1	19,5
Freier Formaldehyd	15,0	10,3	12,3
35 (mg/100 g trockene Platte)			

Beispiel 5

In diesem Beispiel werden die Verwendung eines Harzes mit einem anderen Molverhältnis sowie verschiedene Zugabemengen des formaldehydbindenden Mittels selbst  
5 erläutert.

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat die folgende Formulierung:

	<u>Gewichtsteile</u>
10 Glycerin 100%-ig	270
Harnstoff 100%-ig	318
Wasser	<u>412</u>
	1000
15 % Feststoffe	58,8

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

20	Vergleich 1      2      3			
	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>g</u>
Harnstoff-Formaldehyd- Harz 65%-ig (Molver- hältnis F:H = 1,4:1)	3077	3077	3077	3077
25 Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	293	380	380	380
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5	5
Formaldehydbindendes Mittel	-	154	215	375
30 Wasser	<u>375</u>	<u>134</u>	<u>73</u>	<u>-</u>
Summe	4000	4000	4000	4087
Gelzeit in sec	73	73	72	75

Im Laboratorium werden einschichtige Platten

hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf  
25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und  
8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt  
17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der  
5 Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeugten  
Platten sind 40 x 56 cm.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden  
Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durch-  
10 schnittswerte.

	Vergleich	1	2	3
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	680	687	685	688
Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	22,0	22,5	22,3	21,6
15 Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,61	0,63	0,66	0,64
2-Stunden-Dickenquellung (%)	10,1	9,3	8,8	9,5
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,6	21,8	21,0	21,5
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	22,2	13,0	10,1	9,5

20

Es wird festgestellt, dass die mechanischen  
Eigenschaften und die Wasserbeständigkeit der Platten  
gleichwertig sind und dass die Verringerung des Formalde-  
hyds 41 % im Falle von Probe 1, 55 % im Falle von Probe 2  
25 und 57 % im Falle von Probe 3 beträgt.

#### Beispiel 6

In diesem Beispiel werden sechs verschiedene  
Typen von Polyalkoholen, zwei verschiedene Typen von  
30 Amiden, ein einziges Additiv und verschiedene Verhältni-  
se von Alkohol zu Amid, die einen Bereich von 57,5/100  
bis 385/100 umfassen, erläutert.

Die verschiedenen Typen von formaldehydbinden-  
35 den Mitteln, die verwendet werden, sind folgendermassen:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Dextrose	230	-	-	-	-	-
Diethylenglycol	-	330	-	-	-	-
Monoethylenglycol	-	-	260	-	-	110
Glycerin	-	-	-	500	-	-
Saccharose	-	-	-	-	-	110
Sorbit	-	-	-	-	140	-
Methanol	-	-	200	-	140	80
Harnstoff	400	300	-	130	350	330
Thioharnstoff	-	-	170	-	-	-
Wasser	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>
Summe	1000	1000	1000	1000	1000	1000
% Feststoffe	63	63	63	63	63	63
Gewichtsverhältnis Alkohol/Amid	57,5/100	110/100	270/100	385/100	80/100	91/100

Alle oben erwähnten Zahlen sind Gewichtsteile.

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

10

15

20

25

30

	Vergleich 1					
	1	2	3	4	5	6
	g	g	g	g	g	g
	3077	3077	3077	3077	3077	3077

Harnstoff-Formaldehyd-Harz  
 65%-ig (Molverhältnis F:H =  
 1,27:1)

Härter  
 (Ammoniumchlorid, 15%-ige  
 Lösung)

Paraffinemulsion 50%-ig  
 Ammoniak 25° Baumé

Formaldehydbindendes Mittel

Probe 1	-	307	-	-	-	-
Probe 2	-	-	307	-	-	-
Probe 3	-	-	-	307	-	-
Probe 4	-	-	-	-	307	-
Probe 5	-	-	-	-	-	307
Probe 6	-	-	-	-	-	-
Wasser	268	-	-	-	-	-

Summe	4000	4134	4134	4134	4134	4134
Gelzeit in sec	65	66	67	66	62	69

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 x 56 cm.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte:

15

20

25

30

	Vergleich	1	2	3	4	5	6
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	688	689	687	685	690	685	692
Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	19,6	19,5	18,3	19,5	20,1	19,3	19,4
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,71	0,69	0,67	0,73	0,74	0,72	0,70
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,0	6,5	5,0	5,5	6,1	6,5	6,2
24-Stunden-Dickenquellung (%)	19,7	19,3	20,0	19,8	19,5	20,1	19,9
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	16,1	8,9	8,6	11,0	9,0	9,8	8,5
Formaldehydverringierung (%)	-	45	47	32	44	39	47

Die oben zusammengestellten Resultate beweisen, dass alle verwendeten Proben Werte ergeben, die dem Vergleich äquivalent sind, während die Verringerung des Formaldehyds in der Grössenordnung von 32 bis 47 % liegt.

5

Beispiel 7

In diesem Beispiel werden drei verschiedene Typen von Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Verbindungen, nämlich Dextrin, Phenol und Resorcin, verwendet.

10

Ein einwertiger Alkohol, der als Additiv wirkt und von Methanol verschieden ist, wird ebenfalls erläutert, nämlich Ethylalkohol.

15

Die verschiedenen Typen von formaldehydbindenden Mitteln, die verwendet werden, sind folgendermassen:

	<u>Probe 1</u>	<u>Probe 2</u>	<u>Probe 3</u>	<u>Probe 4</u>
20 Monoethylenglycol	230	-	-	-
Dextrin	-	140	-	-
Phenol	-	-	130	-
Resorcin	-	-	-	130
Methanol	-	140	130	130
25 Ethanol	80	-	-	-
Harnstoff	350	350	370	370
Wasser	<u>340</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>
	1000	1000	1000	1000
% Feststoffe	66	63	63	63

30

Alle oben aufgeführten Zahlen sind Gewichtsteile. Die Proben von formaldehydbindenden Mitteln werden in diesem Beispiel verwendet, um einen Teil des

verwendeten Harzes zu ersetzen.

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich 1		2	3	4
	g	g	g	g	g
5 Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	2770	2770	2770	2770
Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ige Lösung)	400	500	400	450	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250	250
15 Ammoniak 25° Baumé	5	-	-	-	-
Formaldehydbindendes Mittel					
Probe 1	-	307	-	-	-
Probe 2	-	-	307	-	-
Probe 3	-	-	-	307	-
20 Probe 4	-	-	-	-	307
Wasser	268				
Summe	4000	3827	3727	3777	3727
Gelzeit in sec	65	64	62	63	63

25 Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der gepressten Platten sind 40 x 56 cm.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich			
	1	2	3	4
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	702	698	695	710
Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	20,1	19,5	19,7	20,8
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,75	0,70	0,75	0,72
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,1	6,8	6,5	6,6
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,3	21,5	21,3	21,3
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	13,1	9,6	9,2	10
Formaldehydverringerng (%)	-	27	30	24

Die oben angegebenen Resultate beweisen, dass alle Proben Werte haben, die denjenigen der Vergleichsprobe, die kein formaldehydbindendes Mittel enthält, äquivalent sind, obgleich das letztere in den anderen  
5 Formulierungen eine äquivalente Menge Harnstoff-Formaldehyd-Harz ersetzt. Die Verringerung des Formaldehydes variiert in diesem Beispiel von 24 bis 37 %.

Beispiel 8

10 In diesem Beispiel wird nur ein Typ von formaldehydbindendem Mittel verwendet, und das Harz ist ein Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz.

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat  
15 die folgende Formulierung:

	<u>Gewichtsteile</u>
Monoethylenglycol	300
Harnstoff	330
Wasser	<u>370</u>
20	1000

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	<u>Vergleich</u>	<u>1</u>
	<u>g</u>	<u>g</u>
25 Phenol-Melamin-Harnstoff- Formaldehyd-Harz 63%-ig	5600	5600
Härter (15,5%-ige wässrige Ammoniumchloridlösung)	840	840
30 Paraffinemulsion 50%-ig	150	150
Formaldehydbindendes Mittel	<u>-</u>	<u>560</u>
Summe	6590	7150
Gelzeit in sec	73	79

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der erzeugten Platten betragen 40 x 56 cm.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	705	695
15 Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	26,2	25,9
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,27	0,26
Zugfestigkeit V100 (N/mm <sup>2</sup> )	2,7	2,6
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,1	6,2
24-Stunden-Dickenquellung (%)	12,0	11,3
20 Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	12,8	7
Formaldehydverringering (%)	-	45

Die oben aufgeführten Resultate beweisen, dass das erfindungsgemäße formaldehydbindende Mittel auch für Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze verwendet werden kann und die Emission von freiem Formaldehyd beträchtlich verringert, ohne die Eigenschaften der Platten nachteilig zu beeinflussen.

30

#### Beispiel 9

In diesem Beispiel enthält das verwendete formaldehydbindende Mittel eine anorganische Verbindung

[Komponente (d)], die in diesem Falle Natriumchlorid ist.

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat die folgende Formulierung:

	<u>Gewichtsteile</u>
Monoethylenglycol 100%-ig	270
Harnstoff 100%-ig	318
10 Natriumchlorid 100%-ig	50
Wasser	<u>362</u>
Summe	1000
% Feststoffe	63,8

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich	1
	<u>g</u>	<u>g</u>
20 Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	2770
Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ige Lösung)	400	450
25 Paraffinemulsion 50%-ig	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	-
Formaldehydbindendes Mittel	-	307
Wasser	<u>268</u>	<u>-</u>
Summe	4000	3777
30 Gelzeit in sec	65	64

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf

25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9  
und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten be-  
trägt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C,  
und der Druck beträgt 35 kg/cm<sup>2</sup>. Die Abmessungen der ge-  
5 pressten Platten sind 40 x 56 cm.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgen-  
den Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durch-  
schnittswerte.

10

	<u>Vergleich</u>	<u>1</u>
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	695	699
Biegefestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	19,9	19,5
Zugfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	0,71	0,73
15 2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,0	6,6
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,5	20,8
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	17	9,5
Formaldehydverringierung (%)	-	44

20

Die Resultate beweisen, dass die das formal-  
dehydbindende Mittel enthaltende Probe Werte ergibt,  
die denjenigen der Vergleichsprobe äquivalent sind, und  
zwar trotz der Tatsache, dass das formaldehydbindende  
25 Mittel einen Teil des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes in  
der Formulierung ersetzt. Die Verringerung des Formal-  
dehyds beträgt 44 %.

30

Erfindungsanspruch

1. Formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in Platten, die aus Holzcellulosematerialien unter Verwendung von Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd hergestellt werden, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Lösung von  
(a) mindestens einer organischen Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  
(b) mindestens einem Amid  
in Wasser aufweist.
2. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es zusätzlich (c) eine organische Verbindung enthält, die als Lösungsmittel für (a) und (b) wirkt und auch mit Formaldehyd reagiert.
3. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (c) ein einwertiger aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
4. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß es außerdem (d) eine in Wasser lösliche anorganische Verbindung enthält.
5. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenwasserstoffsalz ist.
6. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenid eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist.

7. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (d) Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Calciumchlorid ist.
8. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (a) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
9. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (a) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden zweiwertigen, dreiwertigen und fünfwertigen Alkoholen, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Monosacchariden, bis zu 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Disacchariden und Polysacchariden mit einer Ostwald-Viskosität bis zu 200 mPas bei 25 °C und einer Konzentration, die 37 % Refraktion entspricht, gewählt ist.
10. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (a) aus aromatischen Alkoholen und Phenolen gewählt ist.
11. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (a) aus nur einen Benzolring enthaltenden einwertigen und mehrwertigen aromatischen Alkoholen sowie einwertigen und mehrwertigen Phenolen gewählt ist.
12. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Punkte 1 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (b) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.

13. Formaldehydbindendes Mittel nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (b) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Amiden und nur einen Benzolring enthaltenden aromatischen Amiden gewählt ist.
14. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Punkte 1 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente (a) plus Komponenten (c) und (d), falls vorhanden, zu Komponente (b) 10:100 bis 400:100 beträgt.
15. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Punkte 1 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß es 20 bis 80 Gew.-% der wirksamen Bestandteile enthält.
16. Verfahren zur Herstellung des formaldehydbindenden Mittels nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man
  - (a) mindestens eine organische Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
  - (b) mindestens ein Amid sowie
  - (c) gegebenenfalls mindestens eine organische Verbindung, die als Lösungsmittel für (a) und (b) wirkt und auch mit Formaldehyd reagiert, und
  - (d) gegebenenfalls eine in Wasser lösliche anorganische Verbindungund Wasser bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 70 °C mischt.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß man als Komponente (c) einen einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verwendet.

18. Verfahren nach Punkt 16 oder 17, gekennzeichnet dadurch, daß man als Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenwasserstoffsalz verwendet.
19. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß man als Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenid eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls verwendet.
20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß man als Komponente (d) Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Calciumchlorid verwendet.
21. Verfahren nach einem der Punkte 16 bis 20, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (a) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
22. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (a) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden zweiwertigen, dreiwertigen und fünfwertigen Alkoholen, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Monosacchariden, bis zu 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Disacchariden und Polysacchariden mit einer Ostwald-Viskosität bis zu 200 mPas bei 25 °C und einer Konzentration, die 37 % Refraktion entspricht, gewählt ist.
23. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (a) aus aromatischen Alkoholen und Phenolen gewählt ist.
24. Verfahren nach Punkt 23, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (a) aus nur einen Benzolring enthaltenden einwertigen und mehrwertigen aromatischen Alkoholen sowie einwertigen und mehrwertigen Phenolen gewählt ist.

25. Verfahren nach einem der Punkte 16 bis 24, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (b) in Wasser oder in einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
26. Verfahren nach Punkt 25, gekennzeichnet dadurch, daß Komponente (b) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Amiden und nur einen Benzolring enthaltenden aromatischen Amiden gewählt ist.
27. Verfahren nach einem der Punkte 16 bis 26, gekennzeichnet dadurch, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente (a) plus Komponenten (c) und (d), falls vorhanden, zu Komponente (b) 10:100 bis 400:100 beträgt.
28. Verfahren nach einem der Punkte 16 bis 27, gekennzeichnet dadurch, daß das formaldehydbindende Mittel 20 bis 80 Gew.-% der wirksamen Bestandteile enthält.