



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 062 173 A1 2007.06.28**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 062 173.2**

(22) Anmeldetag: **23.12.2005**

(43) Offenlegungstag: **28.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B27N 1/02 (2006.01)**

(71) Anmelder:

Lud. Kuntz GmbH, 54497 Morbach, DE

(72) Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von formaldehydarmen Holzspanplatten und Horzfaserplatten mit Tannin-formaldehydharzen als Bindemittel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Holzspan- und Holzfaserplatten mit Tannin-formaldehydharz als Bindemittel, wobei eine Tanninlösung auf eine Temperatur von mindestens 40°C vorerhitzt, auf einen pH-Wert von über 7 bis 10 eingestellt und kontinuierlich mit Formaldehyd unter Beibehaltung der Temperatur zur Reaktion gebracht wird. Die Tannin-formaldehydlösung wird im heißen Zustand ebenfalls kontinuierlich auf die Späne aufgebracht und diese zu Matten gestreut und heißgepresst.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Holzspanplatten und Holzfaserplatten mit Tannin-formaldehydharzen (TF-Harzen) als Bindemittel. Holzspan- und Holzfaserplatten werden weltweit hauptsächlich mit synthetischen Harzen als Bindemittel hergestellt. Etwa 90% der Holzspanplatten und mehr als 99% von mitteldichten Faserplatten (MDF) werden unter Einsatz von Harnstoff-formaldehydharzen (UF-Harzen) als Bindemittel hergestellt. Phenol-formaldehydharze (PF-Harze) und mit Melamin modifizierte Harnstoff-formaldehydharze (MUF) finden meist bei der Herstellung von Spanplatten mit feuchtebeständiger Verleimung Anwendung, hierfür können auch Klebstoffe auf Basis von polymeren Diphenylmethandiisocyanate (PMDI) eingesetzt werden.

[0002] Die synthetischen Bindemittel haben in den letzten Jahren eine exorbitante Preissteigerung erfahren, dies trifft insbesondere für die Phenol-formaldehydharze (PF-Harze) zu, deren Grundchemikalie Phenol auf Erdölderivate zurückgeht. Des Weiteren ist die langfristige Verfügbarkeit der synthetischen Harze nicht vollumfänglich gesichert. Es überrascht deshalb nicht, dass die Holzwerkstoffindustrie stets versucht, die synthetischen Bindemittel durch natürliche oder naturnahe Bindemittel zu ersetzen. Als Rohstoff für natürliche Bindemittel kommen u. a. die Tannine, insbesondere die kondensierten Tannine in Frage. Die Idee, Klebstoffe auf Basis von Tannin-formaldehydharzen zu entwickeln, liegt mehr als fünfzig Jahre zurück (Dalton 1950, 1953, Narayanamurti et al. 1957, 1959, Plomley et al. 1957, 1964). Diese oben erwähnten Arbeiten bildeten die Grundlage für die Verwendung von Tannin-formaldehydharzen als Bindemittel in Holzwerkstoffen. Danach können Extraktstoffe bestimmter Rinden und Hölzer mit Formaldehyd kondensiert werden. Die nach der Kondensation zu erhaltenden Tannin-formaldehyd-Polymerisate können für die Herstellung von Holzwerkstoffen als Bindemittel eingesetzt werden. Basierend hierauf konnten einzelne Betriebe an verschiedenen Stellen der Welt Sperrholz und Spanplatten produzieren, die Tannin-formaldehydharze im Bindemittelsystem enthalten.

[0003] Der Einsatz von Tannin-formaldehydharzen als Bindemittel in Holzspanplatten setzte zögernd ein, da die mit dem Einsatz der Tannin-formaldehydharze verbundenen Probleme weitgehend ungelöst blieben. Hierzu gehören die hohe Viskosität im technisch relevanten Konsistenzbereich (40 ... 60% Stoffdichte), die Werte von 6000 bis 7000 cP erreichen kann und die relativ kurze Tropfzeit infolge der hohen Reaktivität der kondensierten Tannine gegenüber Formaldehyd und die damit einhergehende Neigung, bereits vor dem Pressen in technischen Anlagen vorzuhärten. Es kommt hinzu, dass die mit Tannin-formaldehydharzen hergestellten Holzwerkstoffe ein hohes Formaldehydabgabepotenzial aufweisen. Diese Nachteile auf der einen Seite und die in der Vergangenheit nahezu unbegrenzte Verfügbarkeit von preiswerten Bindemitteln auf Erdölbasis auf der anderen Seite haben die Weiterentwicklung dieser Harzsysteme weitgehend zurückgedrängt. Erst die Verteuerung der Bindemittel auf Erdöl- bzw. Erdgasbasis hat das Interesse an den Tannin-formaldehydharzen geweckt, da es sich hierbei um aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Stoffe handelt.

[0004] Die hohe Viskosität konzentrierter Tanninlösungen führt dazu, dass zum einen sich ihre Verarbeitung in den üblichen Beleimungsanlagen problematisch gestaltet und zum anderen eine gleichmäßige Feinverteilung des hochviskosen Bindemittels beim Versprühen nicht immer gewährleistet ist. Insgesamt führt dies zu mehr Verbrauch an Tanninlösungen zum Erreichen eines bestimmten Festigkeitsniveaus der hergestellten Holzwerkstoffe.

[0005] Um die Problematik der hohen Viskosität konzentrierter Tanninlösungen zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, das Tannin teils in pulveriger, teils in flüssiger Form auf die Holzspäne aufzubringen (EP 0788866 bzw. DE-OS 19694799). Die Aufbringung des Bindemittels in mehreren Phasenformen ist betriebstechnisch problematisch. Eine andere Möglichkeit wäre die Aufbringung von verdünnter Tanninlösung auf die Späne. Dies hat allerdings den Nachteil, dass die Feuchte der beleimten Späne unzureichend erhöht wird. Spanplatten mit hoher Feuchte nach dem Beleimen erfordern lang Presszeiten und können zu Delaminierung der Platten führen, was betriebswirtschaftlich von großem Nachteil ist.

[0006] Gemäß dem DE-PS 3123999 lässt sich die Viskosität der Tanninlösungen in hoher Stoffkonsistenz durch Zugabe von geeigneten Sulfitaugen bzw. Ligninsulfonaten mit hoher Dispergierwirkung herabsetzen. Eine hohe Zugabe von Sulfitaugen bzw. Ligninsulfonaten hat den Nachteil, dass die mit Tannin-formaldehydharzen erzeugte Bindung geschwächt wird. Auch die Zugabe von Harnstoff zu Tanninlösungen als eine Methode zur Verminderung der Viskosität und Verringerung der Formaldehydabgabe ist ebenfalls vorgeschlagen worden (Jung 1988). Eine hohe Dosierung von Harnstoff in der Tanninlösung hat eine Verschlechterung der Dickenquellung von Spanplatten zur Folge. Eine Erhöhung der Temperatur der Tanninlösung zwecks Erniedrigung der Viskosität der Tannine ist auch vorgeschlagen worden (Pizzi 1980). Zur Vermeidung der Viskositätsprobleme wird vorgeschlagen, dass der Formaldehyd dem Tannin in situ aus mit UF-Harz hergestellten gebrauchten Holzspanplatten beigegeben wird (EP 0700762).

[0007] Die hochviskosen kondensierten Tannine ha-

ben eine hohe Reaktivität gegenüber Formaldehyd und können in den Beleimungsaggregaten schnell aushärten, dies beeinträchtigt ihre Handhabung. Des Weiteren geben die mit Tannin-formaldehydharzen hergestellten Holzspanplatten Formaldehyd ab (Marutzky und Dix 1984). Die Formaldehydabgabe hängt gemäß der Veröffentlichung von Marutzky und Dix (1984) vom Molverhältnis Tannin : Formaldehyd, vom pH-Wert sowie von diversen anderen Faktoren ab. Der teilweise Ersatz von Tannin-formaldehydharzen durch Phenol-formaldehydharze brachte keine Verringerung der Formaldehydemission der mit Tannin-formaldehydharzen gebundenen Holzspanplatten (Marutzky und Dix 1984). Zur Verringerung der Formaldehydabgabe von TF-Platten wird vorgeschlagen (EP 0788866 B1) die mit Tannin-formaldehydharz gebundenen Holzspanplatten nach der Herstellung mit formaldehydaktiven Stoffen zu behandeln.

[0008] Eine nachträgliche Behandlung der tanningebundenen Holzspanplatten mit formaldehydaktiven Stoffen ist ein zusätzlicher Arbeitsschritt. Es kommt hinzu, dass zum einen durch eine Besprühung von formaldehydaktiven Stoffen auf die Platten gemäß DE-PS 2829021, EP 0006486 die Oberfläche der Platten aufgeraut wird und zum anderen die Platten eine Oberflächenverfärbung erfahren können. Ferner ist vorgeschlagen worden, Tannine in Kombination mit PMDI und PF-Harzen als Bindemittel einzusetzen, um die Formaldehydabgabe zu reduzieren. PMDI ist jedoch ein kostenintensiver Stoff, der ein hohes Bindungsvermögen entfaltet aber andere wesentliche Nachteile hat (EP 0544927). Des Weiteren ist bekannt, zur Reduzierung der Formaldehydabgabe von tanningebundenen Platten eine exzessive thermische Behandlung der Platten vorzunehmen.

[0009] Aus der gesamten Literaturzusammenschau ergibt sich, dass dem Fachmann zwar bekannte Maßnahmen zur Verfügung stehen, die die Möglichkeit eröffnen, formaldehydarme tanningebundene Holzspanplatten herzustellen, jedoch sind diese Maßnahmen technisch aufwendig und zugleich kostspielig. Das Ziel der Erfindung war es daher, einen neuen einfachen Weg zu finden, Holzspanplatten mit extrem niedriger Formaldehydabgabe herzustellen unter Einsatz von Tannin-formaldehydharzen als Bindemittel. Ein weiteres Ziel war es, die durch Verwendung von Tanninlösungen als Bindemittelkomponente auftretenden Viskositätsprobleme zu vermeiden und die Presszeit bei der Herstellung von Tannin-formaldehyd-Spanplatten zu verkürzen. Das Ziel ist es ferner, Spanplatten mit Tannin-formaldehydharzen als Bindemittel herzustellen, die ohne mit formaldehydaktiven Mitteln nachbehandelt zu werden, niedrige Formaldehydabgabewerte aufweisen, die mit denen von naturbelassenen jedoch getrockneten Holzspänen gleichzusetzen sind. Dies lässt sich überraschender und effektiver Weise durch die nachfolgend beschriebene Erfindung erreichen.

[0010] Gemäß der Erfindung wird dies erreicht, indem man eine Tanninflotte mit mindestens 50%iger Stoffkonsistenz aus einem geeigneten kondensierten handelsüblichen Tannin oder aus Gemischen aus mehreren kondensierten Tanninen auf eine Temperatur von mindestens 40°C erwärmt und die Leimflotte vor oder nach dem Erhitzen auf eine Temperatur von mindestens 40°C auf einen pH-Wert von oberhalb 7 bis 10 einstellt. Die Einstellung des pH-Wertes kann durch geeignete chemische Stoffe wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Melamin oder Harnstoff erfolgen. Die auf einen pH-Wert über 7 eingestellte und auf eine Temperatur von mindestens 40°C erwärmte Leimflotte wird unmittelbar vor der Beleimung unter Beibehaltung einer Temperatur von mindestens 40°C mit Formaldehyd oder Formaldehydlösung versetzt. Die mit der heißen Bindemittelflotte beleimten Späne werden zu Matten gestreut und anschließend zu Holzspanplatten heißgepresst. Durch das Beleimen mit der heißen Bindemittelflotte ist nur eine kurze Presszeit erforderlich. Überraschender Weise hat sich herausgestellt, dass die auf diese Weise hergestellten Holzspanplatten eine Formaldehydabgabe aufweisen, die mit der von naturbelassenen jedoch getrockneten Holzspänen vergleichbar ist. Die Erfindung birgt in sinnvoller Weise mehrere Vorteile in sich. Zum einen werden tanningebundene Holzspanplatten mit extrem niedriger Formaldehydabgabe nach dem Pressvorgang hergestellt, so dass sich eine Nachbehandlung mit formaldehydaktiven Stoffen erübrigt. Zum anderen wird die Viskosität durch das Erhitzen der Leimflotte erheblich abgesenkt, so dass eine gleichmäßige Feinverteilung der Bindemittelflotte auf die Späne gewährleistet ist und der erforderliche Bindemittelaufwand vermindert werden kann. Darüber hinaus wird die für die Herstellung der Platten erforderliche Presszeit verkürzt. Anhand des folgenden Beispiels wird die Wirksamkeit der Erfindung nachgewiesen.

Beispiel 1

[0011] 1000 g Quebrachoholzwasserextrakt (Feststoff) wurden in 900 ml Wasser, das vorher auf eine Temperatur von 80°C vorgeheizt wurde, in Lösung gebracht, durch Zugabe von 100 ml verdünnter Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 7,5 gebracht. Die schwach alkalisch eingestellte Lösung wurde unter Beibehaltung der Temperatur von 80°C mit einer 37%igen Formaldehydlösung (8% Aktivstoff bez. auf Festtannin) versetzt und gleichzeitig derart auf die Späne aufgebracht, dass die Reaktionsdauer zwischen der Tanninlösung und Formaldehyd maximal 10 s betrug, ehe die Tannin-formaldehydlösung im heißen Zustand auf die Späne (10 kg atro Späne) aufgebracht wurde. Anschließend wurden die Späne zu Matten gestreut und bei einer Temperatur von 200°C zu 19 mm dicken Spanplatten heißgepresst. Der Presszeitfaktor betrug 12 s/mm. Die heißgepressten Platten wurden auf einem Sternwender bis

zu einer Temperatur von etwa 70°C abgekühlt und anschließend für zwei Wochen heißgestapelt. Nach der Stapelung wurden die Platten in einem Klima von 20°C und 65% relativer Luftfeuchte gelagert ehe sie auf ihre mechanisch-technologischen Eigenschaften und ihre Formaldehydabgabe geprüft wurden. Nach der Lagerung wiesen die Platten einen Perforatorwert von 1 mg/100 g auf. Zum Vergleich lag der Perforatorwert der getrockneten unbeleimten Späne bei 0,9 mg/100 g atro Späne. In der Prüfkammer gemäß EN 717-1 lag die Ausgleichskonzentration für Formaldehyd bei 0,02 ppm.

Beispiel 2

[0012] Zum Vergleich wurden Holzspanplatten gemäß der Lehre des EP 0788866 hergestellt. Das Tannin wurde teils in flüssiger, teils in fester Form den Spänen beigegeben und die hergestellten Platten wurden nachträglich in bekannter Weise mit einem Formaldehydfänger nachbehandelt. Für die Herstellung der Spanplatten wurden saftfrische Späne in einem Trockner auf einen Feuchtegehalt von 3–4 getrocknet. Es wurde eine 50%ige Quebrachoextraktlösung verwendet, der Harnstoff zur Verringerung der Viskosität zugegeben wurde. Das Tannin wurde in Mengen von 10% (Feststoff/atro Späne) beleimt. Darüber hinaus wurden die Späne mit 2% Tannin als Pulver beleimt. Nach dem Beleimen hatten die Späne einen Feuchtegehalt von 12%. Den so präparierten Holzspänen wurde Formaldehyd als Vernetzer in Mengen von 9% zugegeben. Die Späne wurden anschließend zu 19 mm dicken Spanplatten bei einem Presszeitfaktor von 15 s/mm bei 180°C gepresst. Nach dem Pressen wurden die Platten mit formaldehydaktiven Stoffen (20%ige Tanninlösung) besprüht. Nach der Stapelung lag die Ausgleichskonzentration für Formaldehyd in der 1 m³ Prüfkammer bei 0,02 ppm. Vor der Besprühung mit dem Formaldehydaktiven Stoffen lag die Ausgleichskonzentration bei 0,2 ppm.

[0013] Aus Beispiel 1 und Beispiel 2 wird ersichtlich, dass das erst genannte erfindungsgemäße Verfahren mehrere Vorteile aufweist. So wird die Viskosität der Tanninlösung durch Erhöhung der Temperatur und nicht durch Zugabe von Harnstoff verringert und somit eine Erhöhung der Dickenquellung vermieden. Darüber hinaus wird auf die Zugabe von Tannin in fester Form verzichtet, da es sich um einen technisch aufwendigen Schritt handelt und eine gleichmäßige Verteilung von Feststoff auf die Späne technisch schwierig ist. Des Weiteren ist eine Nachbehandlungsstufe, die für die Verringerung der Formaldehydabgabe gemäß EP 0788866 obligatorisch ist, überraschender Weise nicht erforderlich. Überraschender Weise hat sich darüber hinaus herausgestellt, dass die Reaktion zwischen Formaldehyd und der Tanninlösung bei hoher Temperatur und darauf folgende nahezu simultane Beleimung der Späne mit der heißen

Tannin-formaldehydlösung zu Spanplatten mit sehr niedriger Formaldehydabgabe führt, die nicht gemäß DE-PS 2829021 oder 0788866 nachbehandelt zu werden brauchen. Das Tannin scheint durch eine kurzzeitige Vorwegreaktion mit dem Formaldehyd bei hoher Temperatur den Schritt der Nachbehandlung der Spanplatten insofern vorwegzunehmen bzw. zu erübrigen, als ohne Nachbehandlung mit formaldehydaktiven Stoffen Platten mit extrem niedriger Formaldehydabgabe hergestellt werden können. Dies ist in der gesamten Literatur ohne Vorbild. Das beschriebene Verfahren lässt sich auch analog für die Herstellung von Holzfaserverplatten nach dem Trockenverfahren einsetzen.

Literatur

- Dalton, L. K., 1950: Tannin-formaldehyde resin as adhesive for wood. *Australian Journal of Applied Science* 1, 54–70
- Dalton, L. K., 1953: Resins from Sulphited Tannins as Adhesives for Wood. *Australian Journal of Applied Science* 4, 136–145
- Jung, B., 1988: Beiträge zur Verwendung von pflanzlichen Extraktstoffen als Bindemittel in Holzwerkstoffen. Diss. Universität Göttingen
- Marutzky, R. und Dix, B., 1984: Formaldehydabgabe von tanninharzgebundenen Spanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 42, 233
- Narayanamurti, D. und P. R. Rao, 1957: Plywood Adhesives from Mangrove Barks. *Proceedings of the Mangrove Symposium*, 110–113
- Narayanamurti, D. und N. R. Das, 1958: Tannin-Formaldehyd Kleber. *Kunststoffe* 48, 459–462
- Pizzi, A., 1980: Effect and mechanism of hot caustic soda treatment on wattle tannins. *Int. Journal Adhesion and Adhesives* 1 (2): 107–108
- Plomley, K. F., Gottstein, I. W. und W. E. Hillis, 1957: Tannin-Formaldehyde Adhesives. *Forest Products Newsletter CSIRO* No. 234, 06–8
- Plomley, K. F., Gottstein, I. W. und W. E. Hillis, 1964: Tannin-Formaldehyde Adhesives for Wood. I. *Australian Journal of Applied Science* 15, 171–182

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Holzspanplatten mit Tannin-formaldehydharzen als Bindemittel **dadurch gekennzeichnet**, dass das Tannin in auf mindestens 40°C vorgeheiztem Wasser in Lösung gebracht, die Tanninlösung auf einen pH-Wert von über 7 bis 10 eingestellt, anschließend kontinuierlich in einem Mischbehälter in heißem Zustand unter Beibehaltung einer Temperatur von mindestens 40°C mit Formaldehyd zur Reaktion gebracht und simultan auf die Späne aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Wassers für die Lösung des Tannins 70°C beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Tanninlösung auf 9 eingestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung des pH-Wertes Stoffe wie Melamin, Harnstoff, Natriumhydroxid oder Kombinationen hiervon verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Formaldehyd als eine 37%ige Lösung dem Tannin zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Formaldehyd als gasförmiger Stoff dem Tannin zugeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Tannin ein Quebrachotannin verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Tannin ein Gemisch aus Quebrachotannin, Mimosentannin und Fichtentannin verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel nur in den Deckschichten von mehrschichtigen Holzspanplatten eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel nur in den Mittelschichten von mehrschichtigen Holzspanplatten eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen