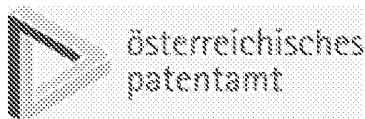


(19)



(10)

AT 513075 B1 2015-03-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 9415/2009
(86) PCT-Anmeldenummer: PCT/SI09000023
(22) Anmeldetag: 29.05.2009
(45) Veröffentlicht am: 15.03.2015

(51) Int. Cl.: **C09J 161/24** (2006.01)
C09J 161/28 (2006.01)

(30) Priorität:
17.11.2008 SI P-200800283 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:
US 2002132972 A1
US 2487766 A

(73) Patentinhaber:
KEMIJSKI INSTITUT
1000 LJUBLJANA (SI)

(74) Vertreter:
PATENTANWALTSKANZLEI MATSCHNIG &
FORSTHUBER OG
WIEN

(54) **KLEBMITTEL MIT ZUGABE VON FLÜSSIGHOLZ UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebemittel unter Zugabe von Flüssigholz, d. h. flüssigem Lignocellulose-Materialien und/oder Holz, als eine Komponente des Klebemittels zur Massenproduktion von Produkten aus gebundenem Holz mit einem geringeren Gehalt an Formaldehyd und einem Verfahren zu seiner Herstellung. Gemäß der Erfindung ist auch das Aushärten des Klebemittels bei niedrigeren Temperaturen möglich, wodurch Energie eingespart werden kann. Das Klebemittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es ein Melamin-, Melamin-Formaldehyd-, Melamin- Harnstoff-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Klebemittel oder eine Kombination dieser Klebemittel und Flüssigholz in einer Menge bis zu 50 Gew.-% enthält, wobei das Flüssigholz aus cellulosehaltigen Materialien hergestellt wird.

AT 513075 B1 2015-03-15

Beschreibung

KLEBEMITTEL MIT ZUGABE VON FLÜSSIGHOLZ UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

I. ANWENDUNGSGEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebemittel unter Zusatz von Flüssigholz, d. h. verflüssigte Lignocellulosematerialien und/oder Holz, als ein Bestandteil des Klebemittels, das bei der Massenproduktion von aus Verbundholz hergestellten Erzeugnissen verwendet wird, mit einem geringeren Gehalt an Formaldehyd, und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Mit der vorliegenden Erfindung wird die Härtung des Klebemittels bei geringeren Temperaturen ermöglicht, wodurch Energie eingespart werden kann.

II. STAND DER TECHNIK

[0002] Erzeugnisse aus Verbundholz werden im täglichen Leben verwendet. Eines der typischen und meist verwendeten Erzeugnisse ist eine Spanplatte, welche in der Möbelindustrie zur Herstellung einer Vielzahl von Möbelementen verwendet wird. Spanplatten werden durch ein kontinuierliches Verfahren unter Verwendung von Holzpartikeln und verschiedenen Klebemitteln hergestellt. Die Holzpartikel werden zuerst mit Klebemittel imprägniert, und anschließend die erhaltene Masse unter Druck bei 180°C oder höher gepresst, so dass das Aushärten des Klebemittels eintritt.

[0003] Bekannte Klebemittel, die bei der Massenproduktion von Spanplatten und Hartfaserplatten eingesetzt werden, bestehen hauptsächlich aus Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffen. Andere Klebstoffe wie z. B. Melamin- Formaldehyd-Klebstoffe, Epoxid-Klebstoffe und Polyurethan-Klebstoffe haben eine Anzahl von Nachteilen, die ihre Verwendung begrenzen oder nicht die Möglichkeit der Herstellung benutzerfreundlicher Erzeugnisse ermöglichen, insbesondere zu für die Massenproduktion angemessenen Kosten.

[0004] Synthetische Klebstoffe auf der Basis von Harnstoff und Formaldehyd emittieren beim Binden Formaldehyd. Dies ist für Möbel, Spanplatten und andere Erzeugnisse aus Holz und vergleichbaren Materialien zutreffend, für welche die vorstehend genannten Klebstoffe verwendet werden. Das Formaldehyd verdampft aus solchen Materialien über viele Tage oder sogar Wochen. Aus diesem Grund kann ein spezifischer Geruch des Formaldehyds bei Betreten eines mit neuen Möbeln ausgestatteten Raumes wahrgenommen werden. Der hohe Gehalt an Formaldehyd ist der Grund, warum solche mit Klebstoff ausgehärteten bzw. gebundenen Erzeugnisse umweltproblematisch und gesundheitsschädlich sind, obwohl trotz dieser Probleme ihre Verwendung wegen ihres sehr geringen Preises weit verbreitet ist.

[0005] Dagegen sind Melamin-Formaldehyd-Klebstoffe umwelt- und benutzerfreundlicher, da sie weniger Formaldehyd in den Endprodukten enthalten. Wegen ihres höheren Preises werden diese weniger verwendet.

[0006] Wegen der Schädlichkeit von Formaldehyd, das sehr problematisch und weit verbreitet in Erzeugnissen wie Spanplatten ist, bestehen relativ strenge Beschränkungen bezüglich des Gehalts von Formaldehyd in Klebstoffen und Produkten. Standards für besondere Holzplatten-Zusammensetzungen, in denen die Verwendung von solchen Klebstoffen am häufigsten auftritt, definieren daher die Qualität dieser Produkte in Bezug auf deren freie Formaldehyd-Emission. In Holzplatten-Zusammensetzungen, die als umwelt- und benutzerfreundlich angesehen werden, sollten die Formaldehydkonzentrationen nicht Werte überschreiten, die für die Emissionsklasse E1 definiert sind. Spanplatten und Faserplatten die am häufigsten bei der Herstellung von Möbeln verwendet werden, sollten nicht mehr als 8 mg Formaldehyd pro 100g Platte emittieren. Die Standards, die die Emissionsklasse E1 definieren, sind SIST EN 312 oder SIST EN 6221, SIST EN 622-2, SIST EN 622-3, SIST EN 622-4 und SIST EN 622-5. In den Mitgliedsstaaten der Europäischen Gemeinschaft sollten nur Platten eingesetzt werden, die

als der Emissionsklasse E1 zugeordnet angesehen werden können.

[0007] Epoxid-Klebstoffe und Polyurethan-Klebstoffe haben nicht die gleichen Nachteile, aber ihre Verwendung ist problematisch, da es sich hierbei um Zwei-Komponenten-Klebstoffe handelt und somit deren Verwendung Beschränkungen unterworfen ist. Wenn der Anwender beide Komponenten mischt, muss das Klebstoff innerhalb weniger Stunden verwendet werden, da sonst das Klebstoff aushärtet und im schlimmsten Fall die Ausrüstung zerstört. Der Preis solcher Klebstoffe ist zumindest zweimal so hoch als der auf Formaldehyd basierender Klebstoffe.

[0008] Das Aushärteverfahren eines Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffs erfordert erhöhte Temperaturen, herkömmlicherweise über 180° C, so dass der Energieverbrauch für das Erwärmen der Pressplatten hoch ist. Jegliche Erniedrigung der Temperatur hat einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Produkte.

[0009] Es besteht daher ein andauerndes Problem bei der Entwicklung von niederpreisigen und umweltfreundlichen Klebstoffen mit einem geringen Gehalt an toxischen Komponenten wie Formaldehyd. Dieses Problem ist insbesondere offensichtlich bei Klebstoffen, die beim Binden bzw. Verarbeiten von Holz und Zellulosematerial und bei der Herstellung von Produkten wie Spanplatten, Faserplatten, Furnierholz und anderen Produkten aus gebundenem Holz, Papier etc. verwendet werden, Produkte, mit denen die Verbraucher in ständigem Kontakt sind.

[0010] Wegen der Abnahme an Rohöllaagerstätten und den daraus sich ergebenden höheren Kosten für die Rohmaterialien zur Herstellung von Klebstoffen, wurden verschiedene Versuche unternommen, erneuerbare Quellen für Klebstoffe zu verwenden. Eine dieser erneuerbaren Quellen ist auch Flüssigholz. Verschiedene Anwender haben versucht, Klebstoffe mittels der Verwendung von Flüssigholz zu modifizieren, z. B. durch Zusatz von Flüssigholz zu Polyurethan-Klebstoffen oder durch Herstellung von Epoxiden aus Flüssigholz und Einbringung derselben in Phenol- Formaldehyd-Klebstoffe. Diese Versuche haben nicht dazu geführt, die signifikanten Nachteile dieser Klebstoffe zu beseitigen. Phenol- Formaldehyd-Klebstoffe unter Zusatz von Flüssigholz enthalten immer noch toxisches Phenol und Formaldehyd, während bei Epoxid-Klebstoffen auf der Basis von Flüssigholz, die Epoxidierung einen zusätzlichen Schritt in der Synthese zur Herstellung des Klebstoffs diese deutlich teurer macht. Wie Epoxid-Klebstoffe sind Polyurethan-Klebstoffe Zwei-Komponenten- Klebstoffe und enthalten toxische Diisocyanate. Diese Klebstoffe sind überdies teuer und haben nur eine begrenzte Benutzungszeit. Hierdurch wird ihre Nützlichkeit verringert und aus diesem Grund werden diese Klebstoffe nicht bei der Massenproduktion eingesetzt. Polyurethan-Klebstoffe haben vergleichbare Nachteile.

[0011] In diesem Zusammenhang wird auf

Liquefaction of ground bamboo using phenol, the preparation of a phenol- formaldehyde adhesive and its use in preparing plywood boards (Fu, Shenyuan, Ma Lingfei, Li Wenzhu, Cheng Shuna, Front. For. China (2006) 2: 219-224).

Preparation and characterization of adhesives on the basis of liquefied wood and isocyanates (Shin-ichiro Tohmura, Gai-yun Li, Te-fu Qin, J. Appl. Polym. Sci. (2005) 98: 791-795).

Use of liquefied wood for the preparation of an adhesive (Hajime Kishi, Akira Fujita, Hikaru Miyazaki, Satoshi Matsuda, Atsushi Murakami, J. Appl. Polym. Sci. (2006) 102: 2285-2292), sowie

Preparation of liquefied bark with phenol, preparation of a resol adhesive, preparation of particleboard (Wen-Jau Lee, Cheng-Tzu Liu, J. Appl. Polym. Sci. (2003) 87: 1837-1841)

verwiesen.

[0012] Das bis heute in noch nicht geeigneter Weise gelöste Problem ist die Herstellung eines niedrigpreisigen Klebstoffs, möglicherweise auf der Basis erneuerbarer Quellen, mit einem geringen Gehalt an Formaldehyd oder anderer toxischer Verbindungen, das für die Massenproduktion von Erzeugnissen wie Spanplatten, Faserplatten, Furnierplatten und anderen Erzeug-

nissen aus Verbundholz verwendet werden kann. Zusätzlich sollte das Klebemittel bei niedrigeren Temperaturen als denen für die bekannten Klebemitteln aushärten, da eine höhere Härte-temperatur einen großen Teil der Produktionskosten darstellt.

III. DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

a) Technische Aufgabe

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Herstellung eines niedrigpreisigen Klebemittels, möglicherweise auf der Basis von erneuerbaren Quellen, mit einem geringen Gehalt an Formaldehyd oder anderen toxischen Verbindungen, das für die Massenproduktion von Erzeugnissen wie Spanplatten, Faserplatten, Furnierplatten und anderen aus Verbundholz bestehenden Erzeugnissen verwendet werden kann. Zusätzlich sollte das Klebemittel bei einer niedrigeren Temperatur als bei den im Augenblick bekannten Klebemitteln aushärten.

b) Lösung der Aufgabe

[0014] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die unabhängigen Ansprüche 1 und 4 gelöst. Bevorzugte Ausführungen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt ein Klebemittel und ein Verfahren bereit, bei dem erneuerbare Quellen wie Holz-/Lignocellulose-Materialien zur Herstellung eines Klebemittels verwendet werden können, das einen geringeren Gehalt an Formaldehyd in den Endprodukten aufweist und das bei niedrigeren Temperaturen als die bekannten Klebemittel aushärtet.

[0016] Definitionen:

[0017] Flüssigholz: Ein flüssiges Produkt aus einer Reaktion von polyfunktionellen Alkoholen mit Lignocellulosematerialien, d. h. Materialien, die Cellulose in mehr als 40% Trockensubstanz, Hemicellulose und/oder Lignin enthalten und als erneuerbare Quellen klassifiziert werden.

[0018] Holzverflüssigung: Die Herstellung von Flüssigholz tritt in einem erwärmten Inertreaktorbehälter unter Verwendung einer Rührereinrichtung ein. Im Verfahren zur Herstellung von Flüssigholz ist eines der eingebrachten Materialien fein gemahlenes Holz, wobei ähnliche Materialien ebenfalls verwendet werden können, wie Zellulose, Baumwolle, Papier, Stärke oder Holz, das nach der Herstellung von Holzkomponenten wie Lignin, Tannin und Furfural verbleibt. Die bei der Herstellung von Flüssigholz verwendeten hauptsächlich eingebrachten Materialien zusätzlich zu den vorstehend genannten Holz- und vergleichbaren Materialien sind Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol oder andere polyfunktionelle Alkohole, sowie konzentrierte Schwefel(VI)säure (98%) oder Paratoluolsulfonsäure.

[0019] Nachfolgend wird beispielhaft eine Laborsynthese von Flüssigholz dargestellt:

[0020] Ein 1000 ml Dreihalsglasbehälter mit Schliffverbindung wird mit 100 g Holz und 300 g Glycerin beladen. 9 g konzentrierte Schwefel(VI)säure wird zugesetzt. Die Mischung wird während 1,5 Stunden bei 160 °C unter konstanten Rühren erwärmt.

[0021] Das Syntheseprodukt ist Flüssigholz, welches eine hochviskose Flüssigkeit mit dunkelbrauner Farbe ist.

[0022] Klebemittel zum Binden von Holz, Kunststoff oder anderen metallischen Materialien: Eine Flüssigpolymermischung, die bei erhöhten Temperaturen reagiert und fest wird, um so permanent das Material zu binden, auf das oder in das es vorher aufgebracht wurde.

[0023] Der Begriff „Melamin-, Melamin-Formaldehyd-, Melamin-Harnstoff- Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe“ bezieht sich auf verschiedene Arten von Klebstoffen, die zum Binden verschiedener Materialien, primär Holz, Papier, Textilien und andere Materialien verwendet werden.

[0024] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele näher erläutert, die auf keine Weise beschränkend für die Erfindung anzusehen sind, sondern lediglich verschiedene Ver-

wendungen der Erfindung zeigen.

[0025] Beispiel 1

[0026] Die Viskosität des Flüssigholzes wird zuerst durch die Zugabe von destilliertem Wasser erniedrigt. Eine Erniedrigung der Viskosität ist notwendig für Anwendungen unter Verwendung von Düsen sowie für die verbesserte Mischung mit einem synthetischen Klebemittel und anderen Komponenten der Klebemittel-Mischung, z. B. einem Inhibitor, hydrophoben Mittel, etc. Das Verfahren zur Herstellung des Klebemittels wird unter Mischen von 50 Gew.-% Harnstoff-Formaldehyd-Klebmittel oder Melamin- Formaldehyd-Klebmittel mit 50 Gew.-% Flüssigholz durchgeführt. Jeglicher geeignete Rührer zum Mischen von Flüssigkeiten mit Viskositäten unter $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ kann verwendet werden. Der Behälter, in welchem das Vermischen eintritt, muss aus einem gegenüber Säuren resistenten Material bestehen. Bei Raumtemperatur ist die erhaltene Mischung während 72 Stunden stabil. Die geeignete Klebemittel-Mischung, d. h. synthetisches Klebemittel + Flüssigholz + Additive wird durch Düsen auf Holzteilchen in einer Maschine zur Holzteilchen-Imprägnierung aufgebracht. Die Zugabe der Klebemittel- Mischung ist zwischen 7 und 13% der Masse der Holzteilchen und hängt im Wesentlichen von der Größe der Holzteilchen und der Schicht der Platten ab. Die Imprägnierungs- und Mischzeit beträgt zwischen 2 und 5 min. Nach der Endimprägnierung werden die imprägnierten Holzteilchen in einen Holzteilchenkuchen bzw. -leib geformt. Der Holzteilchenkuchen wird auf eine Metallfolie aufgebracht. Der zubereitete Holzteilchenkuchen und die Metallfolie werden in eine Presse eingebracht. Die Binde- oder Presszeit hängt von der Art des Klebemittels und der Dicke und Dichte der Platte ab. Für eine 16 mm dicke Platte ist die Bindezeit 4 min. Die Temperatur der Pressplatten beträgt 180°C , der Druck ist 3 N/mm^2 .

[0027] Beispiel 2

[0028] Herstellung der Platten

[0029] Geeignet getrocknete Holzteilchen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 4% werden imprägniert. Die Mittelschicht mit 7,5% der Klebemittel-Mischung und die Außenschicht mit 11,5% der Klebemittel-Mischung. Die Klebemittel- Mischung ist aus

Klebmittel: 20 bis 75%

Flüssigholz: 0 bis 50%

Aushärtemittel: 0 bis 10%

Hydrophobes Mittel: 7 bis 15%

Wasser: 15 bis 20%

zusammengesetzt.

[0030] Die Zusammensetzung des Klebemittels hängt im Wesentlichen von der Schicht, in welcher die Holzpartikel verwendet werden ab, da die Klebemittelschicht für die Holzpartikel in den Außenschichten kein Aushärtemittel enthält. Die Imprägnier- und Misch-Zeit ist 5 min. Nach der Endimprägnierung der Holzteilchen werden diese in einen Holzteilchenkuchen geformt. Der Holzteilchenkuchen wird auf eine $500 \times 500 \text{ mm}$ Metallfolie aufgebracht. Der gebildete Holzteilchenkuchen und die Metallfolie werden zusammen in eine Presse eingebracht. Die Binde- oder Press-Zeit ist 4 min. Die nominale Dicke ist 16 mm und die nominale Dichte $0,7 \text{ g/cm}^3$. Die Temperatur der Heizplatten ist auf 180°C gesetzt und der Druck ist 3 N/mm^2 .

[0031] Nach Abschluss der Pressung und Konditionierung, welche 5 Tage dauert, wurden einige Tests bezüglich der mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Platten durchgeführt:

[0032] Tabelle 1. Mechanische und physikalische Eigenschaften von Platten mit einem Klebmittelgehalts von 50 Gew.-% Flüssigholz enthält.

	Sollwerte	Erreichte bzw. Ist-Werte Harnstoff-Formaldehyd	Erreichte bzw. Ist-Werte Melamin-Formaldehyd
Schälfestigkeit SIST EN 319	über 0,35	0,40	0,49
Oberflächenfestigkeit SIST EN 310	über 0,8	1,02	0,95
Dicke/Quellung SIST EN 317	keine Anforderungen	44,28	22,5
Gehalt an freiem Formaldehyd Perforator-Verfahren SIST EN 120	unter 8	5,68	3,63

Patentansprüche

1. Ein unter Zugabe von Flüssigholz zur Verwendung bei der Herstellung von Holzprodukten verwendetes Klebemittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an Melamin-, Melamin-Formaldehyd-, Melamin-Harnstoff- Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff oder einer Kombination dieser Klebstoffe und bis zu 50 Gew.-% zugesetztem Flüssigholz, wobei das Flüssigholz aus cellulosehaltigen Materialien besteht.
2. Klebstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Flüssigholz aus Lignocellulose-Materialien wie Pflanzenstängel, insbesondere Holz, Stroh, Heu, Rinde und Nadeln, Blätter, Früchten, Samenschalen, Zapfen, Papier, Stärke, Baumwolle, Cellulose, Holzmehl, Produkten und Abfällen aus diesen Materialien oder Holzrückständen bei der Herstellung von Holzkomponenten wie Lignin, Tannin und Furfural hergestellt ist.
3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Bindetemperatur des Klebstoffs unter 180 °C ist.
4. Verfahren zur Herstellung eines auf Flüssigholz basierenden Klebstoffs, **dadurch gekennzeichnet**, dass Harnstoff-Formaldehyd- Klebstoff oder Melamin-Formaldehyd-Klebstoff oder Melamin- Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff mit Flüssigholz vermischt wird, worin die Viskosität des Flüssigholz vorher durch Zusatz von destilliertem Wasser verringert wurde, sowie eine Rührereinrichtung eingesetzt wird, die zum Rühren von Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 20 Pa*s geeignet ist und worin zum Mischen der Mischung ein aus einem säureresistenten Material bestehender Behälter eingesetzt wird.

Hierzu keine Zeichnungen