



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **237 518 A5**

4(51) C 08 L 97/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 L / 281 750 5	(22)	06.02.84	(44)	16.07.86
(31)	8303350	(32)	07.02.83	(33)	GB
	8320128		26.07.83		

(71)	siehe (73)
(72)	Markessini, Efthalia V., GR
(73)	Enigma N. V., Curacao, NL

(54) **Verfahren zur Herstellung von Platten aus Holzcellulosematerialien**

(57) Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Platten, das den Formaldehydgeruch der Platten wirksam verringert, ohne die Qualität der Platten zu beeinträchtigen. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein entsprechendes Verfahren aufzufinden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Platten unter Verwendung von Klebstoffen auf Formaldehydbasis aus Holzcellulosematerialien hergestellt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Platten aus Holzcellulosematerialien unter Verwendung eines Klebstoffes auf Basis von Formaldehyd, **gekennzeichnet dadurch**, daß man dem Klebstoff ein formaldehydbindendes Mittel, das aus einer Lösung von
 - a) mindestens einer organischen Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
 - b) mindestens einem Amid in Wasser besteht, zusetzt.
2. Platten, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie hergestellt sind nach dem Verfahren nach Punkt 1.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Platten aus Holzcellulosematerialien, die für die Weiterverarbeitung, z. B. Tischlereien, verwendet werden können.

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 Überziehen 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 Sprühekristallisation 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 Verfahrens zur Herstellung von Platten, das den Formaldehydgeruch der Platten 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, ein Verfahren zur Herstellung von Platten aufzufinden, das die gewünschten Bedingungen erfüllt.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Platten zur Verfügung gestellt, die unter Verwendung von Klebstoffen auf Formaldehydbasis aus Holzcellulosematerialien hergestellt werden. Das formaldehydbindende Mittel setzt sich zusammen aus einer Lösung von:

- a) mindestens einer organischen Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 6 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 Halogenwasserstoffsalt. 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

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)], die in dem formaldehydbindenden Mittel verwendet werden, gleichfalls in Wasser oder in niederen einwertigen aliphatischen Alkoholen löslich. Besonders bevorzugt werden bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltende aliphatische Amide und nur einen Benzolring enthaltende aromatische Amide.

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

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

Ein billigeres und wirksames formaldehydbindendes Mittel wird erhalten, wenn anorganische Verbindungen [Komponente (d)] zugesetzt werden, die vorzugsweise Halogenwasserstoffsalze, insbesondere Halogenide von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Calciumchlorid, sind.

Das Gewichtsverhältnis von organischer Hydroxylverbindung [Komponente (a) sowie Komponente (c), falls vorhanden] und anorganischer Verbindung [Komponente (d), falls vorhanden] zu Amid [Komponente (b)] beträgt vorzugsweise 10:100 bis 400:100, insbesondere 10:100 bis 200:100. Das 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 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.

Das 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 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.

Wenn man das 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 Européenne 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 bis zu 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.

Ausführungsbeispiele

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 Leimformulierungen werden hergestellt, und jede wird anschließend zur Herstellung von Spanplatten verwendet.

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

Es ist aus den weiter unten folgenden Tabellen ersichtlich, daß Glycerin, wenn es für sich allein verwendet wird (Probe 2), ein sehr wirksames formaldehydbindendes Mittel ist, während Harnstoff (Probe 3) eine schlechtere Verringerung des Formaldehyds und schlechtere mechanische Eigenschaften und Wasserbeständigkeit ergibt; wenn jedoch Harnstoff in Kombination mit Glycerin verwendet wird (Probe 1), ergeben sich Werte, die denjenigen, die mit Glycerin für sich allein erzielt werden, äquivalent sind.

Man kann daher ein billigeres und weniger wirksames Produkt (Harnstoff) verwenden und es ebenso wirksam reagieren lassen als ein teureres und wirksames Produkt (Glycerin). Die Wirksamkeit bezieht sich auf das Formaldehydabsorptionsvermögen sowie auf die Aufrechterhaltung guter mechanischer Eigenschaften und einer guten Wasserbeständigkeit ohne Veränderung der Reaktionsfähigkeit der Leimformulierung und ohne die Notwendigkeit, für seine Verwendung irgendwelche speziellen Apparaturen zu verwenden.

In diesem Falle beträgt die Formaldehydreduktion in der Tat 46%.

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermaßen:

	Probe 1 Gew.-Teile	Probe 2 Gew.-Teile	Probe 3 Gew.-Teile
Glycerin (100%ig)	270	590	—
Harnstoff (100%ig)	320	—	590
Wasser	410	410	410
	1 000	1 000	1 000
% Feststoffe	59	59	59

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich g	1 g	2 g	3 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harn 65%ig (Molverhältnis F:H 1,27:1)	3 077	3 077	3 077	3 077
Härter (Ammoniumchlorid 15%ig)	400	400	400	400
Paraffinemulsion 50%ig	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5	5
Probe 1	—	308	—	—
Probe 2	—	—	308	—
Probe 3	—	—	—	308
Wasser	268	—	—	—
Summe	4 000	4 040	4 040	4 040
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/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1	2	3
Dichte (kg/m ³)	683	669	663	657
Biegefestigkeit (N/mm ²)	19,9	18,1	17,3	16,3
Zugfestigkeit (N/mm ²)	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 (mg/100 g trockene Platte)	15,8	8,5	8,7	11,7

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 Gew.-Teile	Probe 2 Gew.-Teile
Glycerin (100%ig)	128	128
Harnstoff	424	—
Wasser	448	872
	1 000	1 000
% Feststoffe	55,2	12,8

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich g	1 g	2 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%ig	3 077	3 077	3 077
(Molverhältnis F:H = 1,27:1)			
Härter	400	400	400
(Ammoniumchlorid, 15%ig)			
Paraffinemulsion 50%ig	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5
	Vergleich	1	2
Probe 1	—	268	—
Probe 2	—	—	268
Wasser	168	—	—
Summe	4 000	4 000	4 000
Gelzeit in sec	66	67	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/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

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

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. 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 E2 klassifizierte Platten liefert (Vergleich), Platten erhalten werden, die als E1 klassifiziert werden (Probe 1). Die Verringerung des Formaldehydes beträgt in diesem Falle 37%. Die Formulierung der verwendeten Probe 1 ist folgendermaßen:

	Probe 1 Gew.-Teile
Monoethylenglycol 100%ig	360
Harnstoff 100%ig	365
Wasser	275
% Feststoffe	72,5

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich g	1 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%ig (Molverhältnis F:H 1,27:1)	3 077	3 077
Härter (Ammoniumchlorid 15%ig)	400	400
Paraffinemulsion 50%ig	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5
Probe 1	—	268
Wasser	268	—
Summe	4 000	4 000
Gelzeit in sec	66	60

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/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1
Dichte (kg/m ³)	685	684
Biegefestigkeit (N/mm ²)	20,7	20,2
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,74	0,74
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

Beispiel 4

In diesem Beispiel wird das synergistische Verhalten von Monoethylenglycol und Harnstoff erläutert.

Platten werden aus drei verschiedenen Formulierungen hergestellt: dem Vergleich, bei dem keine Bestandteile des erfindungsgemäßen formaldehydbindenden Mittels verwendet werden, der Probe 1, worin beide Bestandteile des erfindungsgemäßen formaldehydbindenden Mittels verwendet werden, und der Probe 2, worin nur einer dieser Bestandteile verwendet wird.

Es ist aus den erhaltenen Resultaten, die weiter unten wiedergegeben werden, ersichtlich, daß Probe 1, die beide Bestandteile des erfindungsgemäßen formaldehydbindenden Mittels verwendet werden, und der Probe 2, worin nur einer dieser Bestandteile verwendet wird.

Es ist aus den erhaltenen Resultaten, die weiter unten wiedergegeben werden, ersichtlich, daß Probe 1, die beide Bestandteile enthält, viel wirksamer ist als Probe 2, die nur einen Bestandteil (den wirksamsten der beiden Bestandteile) enthält.

Die in diesem Falle erhaltene Verringerung des Formaldehyds beträgt 32%.

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermaßen:

	Probe 1 Gew.-Teile	Probe 2 Gew.-Teile
Monoethylenglycol 100%ig	230	580
Harnstoff 100%ig	350	—
Wasser	420	420
% Feststoffe	1 000	1 000
	58	58

Die Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich g	1 g	2 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%ig (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3 077	3 077	3 077
Härter (Ammoniumchlorid 15%ig)	400	400	400
Paraffinemulsion 50%ig	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5
Probe 1	—	268	—
Probe 2	—	—	268
Wasser	268	—	—
Summe	4 000	4 000	4 000
Gelzeit in sec	70	71	76

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/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1	2
Dichte (kg/m ³)	688	688	687
Biegefestigkeit (N/mm ²)	17,6	17,6	17,5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	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 (mg/100 g trockene Platte)	15,0	10,3	12,3

Beispiel 5

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

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat die folgende Formulierung:

Gewichtsteile	
Glycerin 100%ig	270
Harnstoff 100%ig	318
Wasser	412

1000
% Feststoffe 58,8

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich	1	2	3
	g	g	g	g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%ig (Molverhältnis F:H = 1,4:1)	3077	3077	3077	3077
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
Wasser	375	134	73	—
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 Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2	3
Dichte (kg/m ³)	680	687	685	688
Biegefestigkeit (N/mm ²)	22,0	22,5	22,3	21,6
Zugfestigkeit (N/mm ²)	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

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

Beispiel 6

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

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

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Dextrose	250	—	—	—	—	—
Diethylenglycol	—	330	—	—	—	—
Monoethylenglycol	—	—	260	—	—	110
Glycerin	—	—	—	500	—	—
Saccharose	—	—	—	—	—	110
Sorbit	—	—	—	—	140	—
Methanol	—	—	200	—	140	80
Harnstoff	400	300	—	130	350	350
Thioharnstoff	—	—	170	—	—	—
Wasser	370	370	370	370	370	370
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:

	Vergleich g	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g	6 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%ig (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3 077	3 077	3 077	3 077	3 077	3 077	3 077
Härter (Ammoniumchlorid, 15%ige Lösung)	400	500	500	500	500	500	500
Paraffinemulsion 50%ig	250	250	250	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	—	—	—	—	—	—
Formaldehydbindendes Mittel	—	—	—	—	—	—	—
Probe 1	—	307	—	—	—	—	—
Probe 2	—	—	307	—	—	—	—
Probe 3	—	—	—	307	—	—	—
Probe 4	—	—	—	—	307	—	—
Probe 5	—	—	—	—	—	307	—
Probe 6	—	—	—	—	—	—	307
Wasser	268	—	—	—	—	—	—
Summe	4 000	4 134	4 134	4 134	4 134	4 134	4 134
Gelzeit in sec	65	66	65	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/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2	3	4	5	6
Dichte (kg/m ³)	688	689	687	685	690	685	692
Biegefestigkeit (N/mm ²)	19,8	19,5	18,3	19,5	20,1	19,3	19,4
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,71	0,69	0,67	0,73	0,74	0,72	0,70
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,0	6,5	5,0	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.

Beispiel 7

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

Ein einwertiger Alkohol, der als Additiv wirkt und von Methanol verschieden ist, wird ebenfalls erläutert, nämlich Ethylalkohol. Die verschiedenen Typen von formaldehydbindenden Mitteln, die verwendet werden, sind folgendermaßen:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Monoethylenglykol	230	—	—	—
Dextrin	—	140	—	—
Phenol	—	—	130	—
Resorcin	—	—	—	130
Methanol	—	140	130	130
Ethanol	80	—	—	—
Harnstoff	350	350	370	370
Wasser	340	370	370	370
% Feststoffe	1 000 66	1 000 63	1 000 63	1 000 63

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
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3 077	2 770	2 770	2 770	2 770
Härter (Ammoniumchlorid, 15%ige Lösung)	400	500	400	450	400
Paraffinemulsion 50%ig	250	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	—	—	—	—
Formaldehydbindendes Mittel					
Probe 1	—	307	—	—	—
Probe 2	—	—	307	—	—
Probe 3	—	—	—	307	—
Probe 4	—	—	—	—	307
Wasser	268				
Summe	4 000	3 827	3 727	3 777	3 727
Gelzeit in sec	65	64	62	63	63

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/cm². Die Abmessungen der gepreßten Platten sind 40 × 56 cm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1	2	3	4
Dichte (kg/m ³)	702	698	695	705	710
Biegefestigkeit (N/mm ²)	20,1	19,5	19,7	20,0	20,8
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,75	0,70	0,75	0,73	0,72
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,1	6,8	6,5	6,3	6,6
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,3	21,5	21,3	21,8	21,3
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	13,1	9,6	9,2	8,2	10
Formaldehydverringierung (%)	—	27	30	37	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 Formulierungen eine äquivalente Menge Harnstoff-Formaldehyd-Harz ersetzt. Die Verringerung des Formaldehydes variiert in diesem Beispiel von 24 bis 37%.

Beispiel 8

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 die folgende Formulierung:

	Gewichtsteile
Monoethylenglycol	300
Harnstoff	330
Wasser	370
	1 000

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich	1
	g	g
Phenol-Melamin-Harnstoff- Formaldehyd-Harz 63%ig	5 600	5 600
Härter (15,5%ige wäßrige Ammoniumchloridlösung)	840	840
Paraffinemulsion 50%ig	150	150
Formaldehydbindendes Mittel	—	560
Summe	6 590	7 150
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/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten betragen 40 × 56 cm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1
Dichte (kg/m ³)	705	695
Biegefestigkeit (N/mm ²)	26,2	25,9
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,27	0,26
Zugfestigkeit V 100 (N/mm ²)	2,7	2,6
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,1	6,2
24-Stunden-Dickenquellung (%)	12,0	11,3
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	12,8	7
Formaldehydverringierung (%)	—	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.

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:

	Gewichtsteile
Monoethylenglycol 100%ig	270
Harnstoff 100%ig	318
Natriumchlorid 100%ig	50
Wasser	362
Summe	1 000
% Feststoffe	63,8

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermaßen:

	Vergleich g	1 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3 077	2 770
Härter (Ammoniumchlorid, 15%ige Lösung)	400	450
Paraffinemulsion 50%ig	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	—
Formaldehydbindendes Mittel	—	307
Wasser	268	—
Summe	4 000	3 777
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 beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200°C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der gepreßten Platten sind 40 × 56 cm. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es handelt sich um Durchschnittswerte.

	Vergleich	1
Dichte (kg/m ³)	695	699
Biegefestigkeit (N/mm ²)	19,9	19,5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,71	0,73
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

Die Resultate beweisen, daß die das formaldehydbindende Mittel enthaltende Probe Werte ergibt, die denjenigen der Vergleichsprobe äquivalent sind, und zwar trotz der Tatsache, daß das formaldehydbindende Mittel einen Teil des Harnstoff-formaldehyd-Harzes in der Formulierung ersetzt. Die Verringerung des Formaldehyds beträgt 44%.