

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **695 855 A5**

(51) Int. Cl.: **B27N** **1/02** (2006.01)
B27N **3/00** (2006.01)
B32B **21/02** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 00947/02

(22) Anmeldedatum: 05.06.2002

(24) Patent erteilt: 29.09.2006

(45) Patentschrift veröffentlicht: 29.09.2006

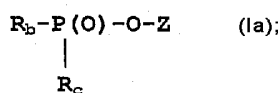
(73) Inhaber:
van Baerle & Cie AG, Schützenmattstrasse 21
4142 Münchenstein (CH)

(72) Erfinder:
Jan Fritsch, 4123 Allschwil (CH)
Noël Frey, 68640 Waldighoffen (FR)
Romeo Triches, 4246 Wahlen (CH)

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG Patentanwälte,
Holbeinstrasse 36-38
4051 Basel (CH)

(54) **Werkstoff umfassend cellulosisches Material und Silikat.**

(57) Ein wasserfester Werkstoff mit guten mechanischen Eigenschaften wird durch Vermischen von einem partikulärem cellulosischem Material, beispielsweise Holzfasern oder Holzspänen, einem Wasserglas, einer Härteverbindung ausgewählt aus Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) bis (Ib):



$\text{R}_d - \text{S}(\text{O}) - \text{O} - \text{Z}$ (Ib),
wahlweise einem diisocyanathaltigen Leim oder Harz, und wahlweise von Füllstoffen in beliebiger Reihenfolge, und Aushärten der so erhaltenen Mischung, hergestellt. Aus dem Werkstoff werden Formkörper, in Form von beispielsweise wasserfesten Holzspanplatten, hergestellt

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Werkstoffe, umfassend cellulosische Materialien wie etwa Holzspäne oder Holzfasern, sowie Formkörper, die aus solchen Holzwerkstoffen hergestellt werden. Insbesondere betrifft sie Holzspan- oder Holzfaserplatten.

[0002] Es sind bereits wasserfeste und/oder brandfeste Span- oder Faserplatten, bestehend aus Holz- oder Holzwerkstoffen, bekannt. Die Anforderungen an solche Platten sind in den Normen DIN EN 312-1 bis 312-7 (für Spanplatten) und DIN EN 622-1 bis 622-3 (für Faserplatten) festgelegt worden.

[0003] Die vorbekannten Span- oder Faserplatten vermögen in verschiedener Hinsicht nicht zu überzeugen. Der Nachteil bei den heute üblichen (formaldehydfreien) Platten ist der Einsatz von Poly(Methylen-diphenyldiisocyanat)-Leimen (PM-DI-Leimen) zum Erreichen der Wasserfestigkeit; diese Leime sind betreffend der Isocyanatmonomere bei der Herstellung, der entstehenden Gase im Brandfall sowie bei der Bearbeitung und der möglichen Emissionen in die Umwelt nicht unbedenklich. Die Einsatzmenge dieses Leimes bezogen auf das Gesamtgewicht liegt bei den vorbekannten Platten bei 6 bis 8 Gewichtsprozenten.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Werkstoff bereitzustellen, der in solchen Platten verwendet werden kann und die obigen Nachteile vermeidet.

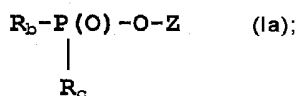
[0005] Die Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Werkstoffe der Ansprüche 1 bis 7 gelöst. Es wurde von den Erfindern überraschenderweise gefunden, dass sich in Werkstoffen, die für wasserfeste Platten verwendet werden, der bedenkliche Diisocyanat-Leim grösstenteils, typisch zu 75% oder mehr, durch ein unbedenkliches Bindemittel auf Wasserglas-Basis ersetzt werden kann, wenn gleichzeitig eine Härterverbindung nach einer der untenstehenden Formeln (Ia) bis (Ib) eingesetzt wird, und dass die wasserabweisenden und mechanische Eigenschaften von Formkörpern wie etwa Platten, die aus diesem erfindungsgemässen Werkstoff hergestellt werden, vergleichbar sind zu denjenigen von analogen vorbekannten Formkörpern.

[0006] Der Begriff «cellulosches Material» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein festes Material, das zu einem wesentlichen Anteil (typisch zu etwa 50 bis 80 Gewichtsprozenten, bevorzugt etwa 50 bis etwa 65 Gewichtsprozenten) aus Cellulose besteht. Der Begriff «partikulär» bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das cellulosische Material in einer Vielzahl von Teilchen vorliegt. Beispiele für cellulosische Materialien sind Holz, Stroh, Gras, Flachs, Baumwolle usw.; darunter bevorzugt ist Holz. Um in partikulärem Zustand erhalten zu werden, werden diese Materialien, sofern sie nicht bereits in der Form vorliegen, mechanisch zerkleinert. Erfindungsgemäss bevorzugt verwendbares partikuläres Holz kann z.B. durch zerspanende oder mahlende Bearbeitung aus massivem Holz in Form von beispielsweise Hobel- oder Sägespänen, Holzfasern, Holzschnitzeln oder Holzpulver erhalten werden.

[0007] Das partikuläre cellulosische Material kann in den erfindungsgemässen Werkstoffen in einer Menge von typisch 20 bis 40 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Mischung vor dem Aushärten, eingesetzt werden, wobei der Art des cellulosischen Materials, seinem Gehalt an Cellulose und/oder Wasser, den allfälligen Füllstoffen sowie den gewünschten mechanischen und feuchtigkeitsabweisenden Eigenschaften des fertigen Werkstoffes Rechnung getragen werden kann.

[0008] Als Bindemittel des erfindungsgemässen Werkstoffes können erfindungsgemäss alle Wassergläser verwendet werden, wie sie in der Technik der zementhaltigen Spanplatten verwendet werden, und die durch Auflösen eines Alkalimetall-oxides wie etwa eines Natrium-, Kalium-, Lithiumoxides oder einer beliebigen Mischung davon, zusammen mit Siliziumdioxid in Wasser herstellbar sind. Die Molverhältnisse von Alkalimetall-oxid zu Siliziumdioxid sind dabei vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 1:5, bevorzugt von 1:1,5 bis 1:4, und besonders bevorzugt von etwa 1:2 bis etwa 1:3. Die gewichtsmässigen Anteile an Alkalimetallsilikat in den erfindungsgemäss verwendbaren Wassergläsern können 20% bis 50%, bevorzugt etwa 30% bis 40% betragen. Der Begriff «Wasserglas» umfasst im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl eine fertige wässrige Lösung des Alkalimetallsilikates als auch eine Kombination von trockenem (z.B. auf einen Restwassergehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gewichtsprozenten sprühgetrocknetem) Alkalimetallsilikat mit einer Menge Wasser dergestalt, dass eine fertige Wasserglaslösung mit den oben angegebenen Gewichtsanteilen Alkalimetallsilikat resultieren würde, wenn sie vorgängig, vor dem Zugeben zu der Mischung, gelöst würden. Erfindungsgemäss kann das Zugeben des Wasserglases zur Mischung also in Form der fertigen Wasserglaslösung oder in Form der getrennten Bestandteile der erwähnten Kombination erfolgen. Als die in den erfindungsgemässen Werkstoffen einsetzbaren Härterverbindungen kommen chemische Verbindungen der folgenden Typen in Betracht:

[0009]



$\text{R}_d\text{-S(O)-O-Z}$ (Ib)

in welcher Formel (Ib) der Rest R_d einen organischen Rest bedeutet; in Formel (Ia) die Reste R_b und R_c unabhängig voneinander einen organischen Rest oder eine aus Phosphat, Polyphosphat, HO- und -O- ausgewählte funktionelle Gruppe

bedeuten; Z einen organischen Rest oder ein metallisches Kation mit Oxidationszahl +II bis +IV bedeutet; und (O) ein zum links davon stehenden P- oder S-Atom doppelt gebundenes Sauerstoffatom bedeutet.

[0010] Der Begriff «organischer Rest» hat im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die in der organischen Chemie übliche Bedeutung, d.h. er bezeichnet einen Rest, in dem mindestens eine C-H-Bindung vorkommt. Vorzugsweise hat er die Bedeutung eines linearen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkyl-, -Alkenyl-, -Aryl- oder -Aralkylrestes.

[0011] Der Begriff «Metallkation mit Oxidationszahl von +II bis +IV» ist aus der allgemeinen Chemie bekannt. Die Bereichsdefinition über die Oxidationszahl ist bei den erfindungsgemäss einzusetzenden Metallkationen klarer als die Definition über die eigentliche Ladung, da diese Kationen Lewisazid sind und daher gar nicht in völlig freier, geladener Form vorliegen, sondern in einer mindestens teilweise mit Gegenionen koordinierten Form.

[0012] Die in den erfindungsgemässen Werkstoffen einsetzbare Härterverbindung sollte dergestalt sein und in einer Menge dergestalt verwendet werden, dass sie durch in-situ-Bildung von -P(O)-O⁻ oder -S(O)-O⁻ (über alkalische Hydrolyse von -P(O)-O-Z bzw. -S(O)-O-Z) eine langsame Neutralisation des Wasserglases, typisch während eines Zeitraums von etwa 0,25 bis etwa 1 Stunde, bevorzugt etwa 0,5 Stunden, bewirkt. Diese langsame Neutralisation kann zum einen so bewirkt werden, dass die Härterverbindung im Wasserglas gut löslich ist, aber dann nur langsam alkalisch hydrolysiert wird. Die langsame Neutralisation des Wasserglases kann auch mit einer Härterverbindung bewirkt werden, die im Wasserglas aus kinetischen oder thermodynamischen Gründen schlecht oder fast nicht löslich ist, deren Gruppen -P(O)-O-Z bzw. -S(O)-O-Z aber, wenn die Härterverbindung einmal in Lösung ist, relativ schnell hydrolysiert werden. Die Härterverbindung kann in diesem Fall beispielsweise eine Löslichkeit in reinem Wasser von etwa 0,01 bis etwa 1 g Härterverbindung pro 100 ml Wasser aufweisen; bevorzugt ist sie zu etwa 0,05 bis etwa 0,5 g/100 ml Wasser löslich. Im Falle einer im Wasserglas zunächst schwerlöslichen Härterverbindung kann zu deren Dispergierung und/oder zur Beeinflussung der Neutralisationskinetik ein oberflächenaktives Mittel wie etwa Alkalisalze der Fettsäuren oder Fettalkylsulfonate beigegeben werden.

[0013] Exemplarische Unterklassen der in den erfindungsgemässen Werkstoffen einsetzbaren Härterverbindung werden im Folgenden aufgeführt.

[0014] Als Salze von Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren kommen die Salze mit Metallkationen der Oxidationszahl +II bis +IV, beispielsweise solche Kationen, die von den Metallen Ca, Mg, Zn, Cu, Al, Fe, Fe, Co oder Ti abgeleitet sind, in Betracht.

[0015] a) Phosphate (Formel (Ia)).

R_b und R_c können hier Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy oder Aralkyloxy sein, wobei das Alkyl, Alkenyl, Aryl bzw. Aralkyl in Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy bzw. Aralkyloxy innerhalb der eingangs erwähnten Definition des organischen Restes ist. R_b und R_c können gleich oder verschieden sein; Z kann hier ebenfalls ein organischer Rest oder ein Metallkation mit Oxidationszahl +II bis +IV sein. Exemplarische Verbindungen sind hier Triethylphosphat, Tributylphosphat oder Triphenylphosphat.

[0016] b) Salze von kondensierten Phosphaten mit Metallkationen mit Oxidationszahl von +II bis +IV (Formel (Ia), Z = Metallkation).

Der Begriff des «kondensierten» Phosphates soll hier ein Phosphat bedeuten, in dem mindestens 2 Orthophosphatgruppen über eine P-O-P-Bindung miteinander verknüpft sind, wobei die an dieser Bindung beteiligten P-Atome die P-Atome der beiden Orthophosphatgruppen sind. Wie allgemein bekannt können auf diese Weise auch mehrere Orthophosphate miteinander verknüpft sein, so dass ein «kondensiertes» Phosphat auch ein Orthophosphat-Oligomer oder -Polymer («Polyphosphat») oder eine ringförmige Struktur sein kann. Die Länge und Gliederzahl sind dabei bekanntermassen nicht genau definierbar. Mindestens eines von R_b und R_c ist hier also Phosphat oder Polyphosphat mit beliebiger Kettenlänge, oder R_b und R_c können zusammen ein cyclisches Polyphosphat bilden. Soweit R_b oder R_c nicht Phosphat oder Polyphosphat sind, können sie dann -OH oder -O-Z sein, mit Z wiederum Metallkation mit Oxidationszahl +II bis +IV. Ein beispielhaftes, in den erfindungsgemässen Werkstoffen als Härterverbindung einsetzbares kondensiertes Phosphat ist das Aluminiumsalz eines kondensierten Phosphates.

[0017] c) Phosphonate (Formel (Ia), eines von R_b oder R_c sowie Z = Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl, das andere von R_b oder R_c Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy oder Aralkyloxy). Das Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl als R_b oder R_c und in Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy und Aralkyloxy ist innerhalb der eingangs erwähnten Definition für den organischen Rest. Eine beispielhafte Verbindung ist Diethoxymethylphosphonat.

[0018] d) Sulfinsäureester (Formel (Ib), R_d, Z = Alkyl, Alkenyl Aryl oder Aralkyl).

Das Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl als R_d oder Z ist innerhalb der eingangs erwähnten Definition für den organischen Rest.

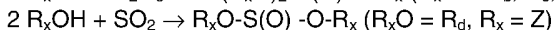
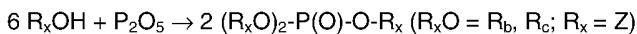
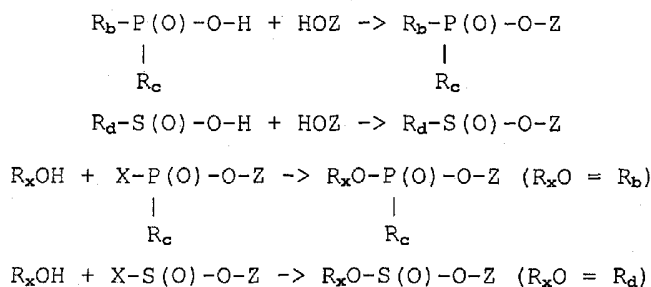
[0019] Die Härterverbindungen innerhalb jeder der oben exemplifizierten Unterklassen können einzeln oder auch als Mischungen von zwei oder mehreren solcher Verbindungen eingesetzt werden.

[0020] Eine in den erfindungsgemässen Werkstoffen bevorzugt einzusetzende Härterverbindung sind die Salze von Metallkationen der Oxidationszahl +II bis +IV, insbesondere des von solchen Kationen des Aluminiums, mit kondensierten Phosphaten aus b). Kondensierte Phosphate als Härterverbindung können typisch in Mengen von etwa 5 bis etwa 30 Gewichtsprozenten, bevorzugt etwa 10 bis etwa 20 Gewichtsprozenten, bezogen auf den erfindungsgemässen Werkstoff, eingesetzt werden. Falls es sich um die Aluminiumsalze handelt, kann der Gehalt an Phosphor typisch etwa 70 bis etwa 80 Gewichtsprozent (als P₂O₅) und der Gehalt an Aluminium typisch etwa 20 bis etwa 25 Gewichtsprozent (als Al₂O₃) betragen. Beispiele für im Handel erhältliche Aluminiumsalze von kondensierten Phosphaten sind «Fabutit» der Chemischen Fabrik Budenheim oder «Targon HS»/«Targon HSF» der Firma BK Giulini.

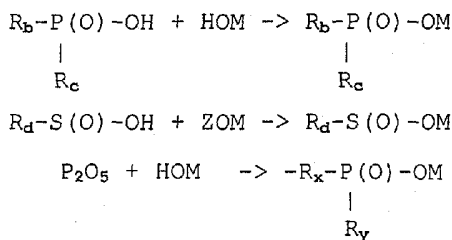
[0021] Die in den erfindungsgemässen Werkstoffen einzusetzenden Härterverbindungen sind teils bekannt und/oder über einfache Standardreaktionen der organischen Chemie zugänglich, unter Verwendung von handelsüblichen Ausgangsmaterialien wie Mono-, Di-, Tri- oder Polycarbonsäuren, Chlorameisensäureester, Kohlendioxid, Triethylphosphat, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Schwefeldioxid, geeignete Alkohole zur Veresterung, wasserentziehende Mittel (z.B. Dicyclohexylcarbodiimid, P_2O_5 , $CaCl_2$, $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$, azeotrope Wasserabschleppung), Basen und, für carbanionische Substitutionen, die entsprechenden Alkyl-, Aryl, Aralkylhalogenide (die zur Bildung des entsprechenden organometallischen Reagens benötigt werden).

Beispiele für diese Standardreaktionen sind:

[0022] 1. Veresterung (X = Halogen wie Cl, Br oder I; Z = organischer Rest):

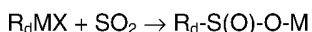
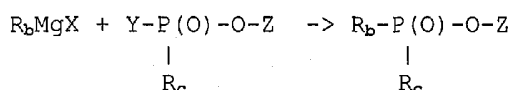


[0023] 2. Salzbildung (M = Metallkation mit Oxidationszahl +II bis +IV, weitere Liganden und Gegenionen nicht gezeichnet):

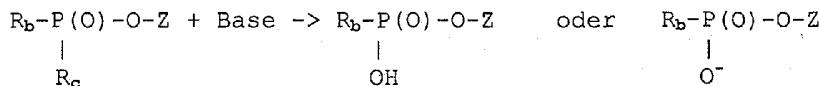


(mindestens eines von R_x , R_y Phosphat oder Polyphosphat, das andere Phosphat, Polyphosphat, -OH oder -OM)

[0024] 3. Organometallische (Carbanion-)Reaktionen (X,Y = Halogenatome wie Cl, Br oder I, M = Metallkation mit Oxidationszahl +II bis +IV, wahlweise mit Liganden und/oder weiteren Gegenionen komplexiert, die die Nukleophilie des organometallischen Restes beeinflussen, Z = organischer Rest, R_a , R_b , R_d Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl):



[0025] 4. Teilhydrolyse (Z, R_b = organischer Rest, R_c = Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy oder Aralkyloxy):



[0026] Die erfindungsgemässen Werkstoffe enthalten neben dem Silikat (d.h. dem primären Bindemittel des erfindungsgemässen Werkstoffes, das aus dem Wasserglas stammt) einen Anteil eines diisocyanathaltigen Leims oder Harzes von 0 bis etwa 4 Gewichtsprozenten, bezogen auf den Werkstoff. Alle vorbekannten diisocyanathaltigen Leime oder Harze auf, wie sie üblicherweise in der Technik der Span- oder Faserplattenherstellung verwendet werden, können auch erfindungsgemäss verwendet werden. Beispiele für solche Leime oder Harze sind solche, in denen das darin enthaltene Diisocyanat Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Methylen-4,4'-bis(phenylisocyanat) (auch Methylen-diphenyldiisocyanat = MDI genannt), p-Phenylendiisocyanat (PDI), Isophorondiisocyanat oder Toluol-2,4- oder -2,6-diisocyanat (TDI) ist. Darunter sind MDI-haltige Leime oder Harze bevorzugt. Solche Leime und Harze sind teilweise im Handel erhältlich; Beispiele sind Desmodur von Bayer (mit HDI) und Hylene von Du Pont (mit PDI). Der Anteil an diesem Leim oder Harz beträgt in den erfindungsgemässen Werkstoffen 0 bis höchstens etwa 4, bevorzugt 0 bis etwa 2 Gewichtsprozent, bezogen auf den Werkstoff. Ein beispielhafter erfindungsgemässer Werkstoff kann mit etwa 2 Gewichtsprozenten Leim auf MDI-Basis hergestellt werden.

[0027] Der erfindungsgemässe Werkstoff kann gewünschtenfalls Füllstoffe zur Veränderung der Dichte und/oder der waserabweisenden Eigenschaften und/oder der Flammresistenz enthalten. Beispiele hierfür sind anorganische Füllstoffe wie etwa CaCO_3 , Gips, Glimmer und Sand, und organische Flammhemmer wie etwa halogenierte Aromaten. Der in der Technik der Holzfaserverplatten oft verwendete Zusatzstoff Zement ist jedoch kein erfindungsgemäss verwendbarer Füllstoff, soweit es sich um einen Zement handelt, der selber mit dem Wasserglas reagiert.

[0028] Die Herstellung des erfindungsgemässen Werkstoffes geschieht durch Zusammenmischen der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge und Aushärten. Bevorzugt werden erst das cellulosische partikuläre Material und die Härterverbindung vermischt, dann wird das Wasserglas (dem vorgängig das wahlweise diisocyanathaltige Harz zugegeben wurde) und die allfälligen Füllstoffe hinzugegeben und die Mischung homogenisiert. Das Mischen und Homogenisieren kann unter Verwendung der in der Technik der Holzspan- oder Holzfaserverplatten üblichen Geräte durchgeführt werden. Das Mischen und Homogenisieren geschieht typisch bei einer Temperatur von 0°C bis 40°C , bevorzugt bei etwa Raumtemperatur.

[0029] Die fertige Mischung vor dem Aushärten hat eine noch rieselfähige Konsistenz. Je nach der Konsistenz dieser Mischung werden zum Fördern und Verarbeiten entsprechende in der Technik übliche Vorrichtungen eingesetzt.

[0030] Das Aushärten der Mischung zum fertigen erfindungsgemässen Werkstoff geschieht so, dass das Silikat in dem Wasserglas aufgrund der fortschreitenden Neutralisation des Wasserglases durch die Härterverbindung (siehe oben) als festes polymeres Kieselgel ausgefällt wird und so abbindet. Das Aushärten geschieht bevorzugt bei erhöhter Temperatur und unter Druck, d.h. typisch bei etwa 40°C bis etwa 150°C , bevorzugt bei etwa 50°C bis etwa 120°C , und bei einem Druck von typisch etwa 30 bis 100 bar, bevorzugt etwa 50 bar, während einer Zeit, die zum völligen Aushärten der Mischung unter den gewählten Bedingungen ausreicht. Es können zum Aushärten auch verschiedene Temperatur- und Druckbedingungen hintereinander angewendet werden, um eine optimale Aushärtung zu erzielen. Bevorzugt wird das Aushärten durchgeführt, indem die Mischung zunächst bei etwa 40°C bis etwa 80°C , bevorzugt etwa 50°C und einem Druck von etwa 20 bar bis etwa 70 bar, bevorzugt etwa 50 bar, während etwa 10 bis 20 Minuten und dann kurzzeitig, d.h. etwa 5 Minuten, bei demselben Druck, aber bei etwa 110°C ausgehärtet wird. Der erfindungsgemässe Werkstoff eignet sich zur Herstellung verschiedener Formkörper wie Platten, Träger, Kacheln, Bretter, Dachziegel oder ähnlicher Erzeugnisse. Zur Herstellung solcher Formkörper wird bevorzugt die Mischung aus partikulärem cellulosischem Material, Wasserglas, Härterverbindung, wahlweisem Diisocyanatleim- oder -harz und wahlweisen Füllstoffen vor dem Schritt des Aushärtens in eine räumliche Form gebracht, die den räumlichen Abmessungen des herzustellenden Formkörpers entspricht, und wird anschliessend in dieser Form unter den oben angegebenen Bedingungen ausgehärtet. Die Mischung kann beispielsweise zur Herstellung plattenförmiger Formkörper in rieselfähiger Form auf eine geeignete flache Unterlage ausgerieselt werden und die so gebildete Lage ausgehärtet werden.

[0031] Bei der Herstellung von erfindungsgemässen Formkörpern können auch stützende Träger, Armierungen oder Gewebe (z.B. aus Eisen oder Kunststoff) mitverwendet werden, die in die Mischung aus partikulärem cellulosischem Material, Wasserglas und Härterverbindung vor deren Aushärten gelegt werden, und die im fertigen Formkörper von dem erfindungsgemässen Werkstoff nach dem Aushärten fest umschlossen werden.

[0032] Im Falle von erfindungsgemässen Platten, bei denen das partikuläre cellulosische Material Holzspäne, Holzschnitzel oder Holzfasern ist, z.B. also für Holzfaserverplatten oder Holzspanplatten, können auch die Verfahren der Einzelspanbeschichtung oder das «Blowline»-Verfahren adaptiert werden. Bei der Einzelspanbeileimung werden die Späne, Fasern oder Schnitzel mit der Härterverbindung gemischt und anschliessend in den gängigen Apparaturen in der Beileimungskammer mit einem Gemisch aus Wasserglas und, sofern gewünscht, mit einem diisocyanathaltigen Leim beileimt. Bei dem «Blowline»-Verfahren werden die Holzspäne, -fasern oder -schnittel nach der Zerspanung resp. Zerkleinerung mit der Härterverbindung vermischt, das Wasserglas und gewünschtenfalls der diisocyanathaltige Leim werden nach dem üblichen Verfahren in der Blowline zudosiert. Im Falle des «Blow-line»-Verfahrens geschieht das Beileimen mit Wasserglas und wahlweisem diisocyanathaltigem Leim, d.h. das Herstellen der Mischung, bevorzugt bei erhöhter Temperatur, z.B. typisch bei etwa 70°C bis etwa 90°C , damit die spätere Schockrocknung (siehe unten) leichter an der noch heissen Mischung durchgeführt werden kann. Anschliessend wird die Mischung in der Schockrocknung auf ca. 10% Restfeuchte eingetrocknet, auf eine Matte ausgerieselt und zur Platte verpresst und ausgehärtet.

[0033] Das Einzelspanbeschichtungsverfahren und das «Blowline»-Verfahren können für erfindungsgemässe Formkörper in Form von Platten, z.B. also Holzfaserverplatten, auch mehrstufig, unter Ausbildung von zwei oder mehreren Schichten des erfindungsgemässen Werkstoffes, durchgeführt werden. Es ergeben sich dann erfindungsgemässe Platten in Form von Verbundkörpern aus zwei oder mehreren Schichten. Hierzu kann erfindungsgemäss entweder schichtweise nicht ausgehärtete Mischung aufgetragen werden und jede Schicht vor dem Auftragen der nächsten Schicht ausgehärtet werden, es können aber auch erst alle Schichten der nicht ausgehärteten Mischung aufgetragen werden und der gesamte Schichtverbund ausgehärtet werden. Die Zusammensetzung der Mischungen für die einzelnen Schichten kann dabei gleich oder verschieden sein, so dass mindestens die Werkstoffe zweier aneinander grenzender Schichten voneinander verschieden sind. Insbesondere können die Teilchengrössen des partikulären cellulosischen Materials, also z.B. der Holzspäne oder Holzfasern oder Holzschnitzel, für jede Schicht anders gewählt werden. Es können so beispielsweise Verbunde mit drei Schichten hergestellt werden, wobei die Partikelgrösse des cellulosischen Materials in den beiden äusseren Schichten kleiner sind als in der mittleren Schicht.

[0034] Der nach dem Aushärten erhaltene Werkstoff selber wie auch jeder daraus bestehende Formkörper können gewünschtenfalls einer mechanischen Weiterverarbeitung, z.B. durch Sägen, Bohren, Drehen, Fräsen usw. unterzogen werden.

[0035] Sämtliche Verfahren zur Oberflächenbehandlung, wie sie in der Technik der Holzfaserplatten oder Holzspanplatten üblich sind, können bei den erfindungsgemässen Formkörpern in Analogie verwendet werden.

[0036] Der erfindungsgemässe Werkstoff zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften wie Druck- und Zug- und Querkzugfestigkeit aus, obwohl der Gehalt an diisocyanathaltigem Leim stark verringert ist. Wenn Holzspäne als partikuläres cellulosisches Material verwendet werden, übertrifft er die Mindestforderung an die Festigkeit nach Kochbehandlung gemäss Norm DIN EN 312-5 und die Mindestanforderungen und die Festigkeit nach Klimlagerung gemäss Norm DIN EN 312-4, und er übertrifft dann die Mindestforderungen an die Querkzugfestigkeit nach DIN 52 365 im Normalzustand, nach Kochbehandlung und nach Klimlagerung. Er erfüllt dann hinsichtlich Dickenquellung und Wasseraufnahme auch die Norm DIN 52 351.

[0037] Der erfindungsgemässe Werkstoff ist wasserfest, und Formkörper aus ihm können daher zur Isolation oder Abdeckung von Objekten verwendet werden, die vor Feuchtigkeit geschützt werden müssen.

[0038] Der erfindungsgemässe Werkstoff ist weniger bedenklich hinsichtlich der Toxikologie insbesondere auch im Brandfall, da er aufgrund des stark verringerten oder sogar auf Null reduzierten Gehalts an diisocyanathaltigem Leim wesentlich weniger giftigen Gase wie etwa Blausäure freisetzt.

[0039] Die Erfindung wird nun durch die folgenden nicht einschränkenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1: Herstellung einer Holzspanplatte

[0040] Jeweils 135 g Holzspäne (Buchenholz) wurden mit 31,5 g kondensiertem Aluminiumphosphat als Härterverbindung («Targon HS» der BK-Giulini GmbH & Co OHG.; Ladenburg, Deutschland) vermischt. Anschliessend wurden 315 g Wasserglas MV 2.0 (van Baerle & Cie AG; Münchenstein, Schweiz; Molverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 2,0:1; enthält 40 Gew.-% Natriumsilikat) vermischt mit 7,9 g eines handelsüblichen MDI-haltigen Leims von Hand zugemischt, die entstandene feuchte Masse wurde auf einem Hobart-Kneiter während 2 min homogenisiert. Sofort nach dem Homogenisieren wurde die Masse in eine quadratische Form von 17×17 cm gefüllt und mit einer Laborpresse bei 80°C und 50 bar Druck während 15 min sowie bei 110°C und 50 bar während weiterer 5 min gepresst.

Beispiel 2: Messung der Querkzugfestigkeit nach Klimlagerung

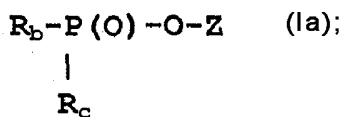
[0041] Es wurden 20 Prüfkörper von je 5×5 cm Abmessung, aus Platten, die wie in Beispiel 1 hergestellt waren, herausgesägt. Die Prüfkörper wurden angeschliffen und mit Jochen aus Sperrholz verklebt. Die Prüfkörper wurden in Anlehnung an DIN EN 312-4 im Normklima ($20 \pm 2^\circ\text{C}$; $65 \pm 5\%$ relative Feuchtigkeit während 15 Tagen gelagert und anschliessend direkt geprüft. Die Anforderung nach DIN EN 312-5 für Platten im Dickenbereich <6–13 mm ist $0,45 \text{ N/mm}^2$; erreicht wurden mit den 20 Prüfkörpern durchschnittlich $0,78 \text{ N/mm}^2$ bei einer Streuung (Absolutwerte) von $0,63\text{--}0,91 \text{ N/mm}^2$.

Beispiel 3: Messung der Querkzugfestigkeit nach Kochbehandlung

[0042] Es wurden 20 Prüfkörper von je 5×5 cm Abmessung, aus Platten, die wie in Beispiel 1 hergestellt waren, herausgesägt. Die Prüfkörper wurden angeschliffen und mit Jochen aus Sperrholz verklebt. Die Prüfkörper wurden in Wasser während 90 ± 10 min bis zum Kochpunkt aufgeheizt, anschliessend während 120 min im kochenden Wasser gelagert und während 1–2 Stunden in Wasser von $20 \pm 5^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann direkt gemessen. Die Anforderung nach DIN EN 312-5 für Platten im Dickenbereich von <6–13 mm ist $0,15 \text{ N/mm}^2$, erreicht wurden mit den 20 Prüfkörpern durchschnittlich $0,33 \text{ N/mm}^2$ bei einer Streuung (Absolutwerte) von $0,223\text{--}0,418 \text{ N/mm}^2$.

Patentansprüche

1. Werkstoff, erhältlich durch:
 - a) Vermischen von
 - einem partikulären cellulosischen Material,
 - einem Wasserglas,
 - einer Härterverbindung nach einer der folgenden Formeln (Ia) bis (Ib):



$\text{R}_d\text{--S(O)--O--Z}$ (Ib)

in welcher Formel (Ib) der Rest R_d einen organischen Rest bedeutet; in Formel (Ia)) die Reste R_b und R_c unabhängig voneinander einen organischen Rest oder eine aus Phosphat, Polyphosphat, HO- und -O- ausgewählte funktionelle

Gruppe bedeuten; Z einen organischen Rest oder ein metallisches Kation mit Oxidationszahl von +II bis +IV bedeutet; und (O) ein zum links davon stehenden P- oder S-Atom doppelt gebundenes Sauerstoffatom bedeutet,
 – einem diisocyanathaltigem Leim oder Harz in einer Menge von 0 bis 4 Gewichtsprozenten, bezogen auf den Werkstoff, und
 – wahlweise von Füllstoffen, in beliebiger Reihenfolge und gewünschtenfalls Schocktrocknen der Mischung, wodurch eine rieselfähige Mischung erhalten wird; und
 b) Aushärten der erhaltenen rieselfähigen Mischung.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das cellulosische Material Holz ist.
3. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Härterverbindung ein Aluminiumsalz eines kondensierten Phosphates gemäss der in Anspruch 1 definierten Formel (Ia) ist, worin Z Al^{3+} bedeutet, R_b Phosphat oder Polyphosphat bedeutet, und R_c aus Phosphat, Polyphosphat, OH- oder O^- ausgewählt ist.
4. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wasserglas eingesetzt wird, das aus einem Alkalimetalloxid ausgewählt aus Natriumoxid, Kaliumoxid, Lithiumoxid oder den Mischungen daraus hergestellt ist.
5. Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wasserglas eingesetzt wird, das aus Alkalimetalloxid und Siliziumdioxid im Molverhältnis 1:1 bis 1:5 hergestellt ist.
6. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt a) etwa 135 Gewichtsteile partikuläres cellulosisches Material in Form von Holzspänen, etwa 31,5 Gewichtsteile einer Härterverbindung nach Formel (Ia) in Form eines kondensierten Aluminiumphosphates, etwa 315 Gewichtsteile Wasserglas und etwa 7,9 Gewichtsteile eines MDI-haltigen Leimes vermischt werden, und dass das Wasserglas etwa 40 Gewichtsprocente Natriumsilikat mit einem Molverhältnis $SiO_2: Na_2O$ von etwa 2,0:1 aufweist.
7. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diisocyanathaltiger Leim oder diisocyanathaltiges Harz in einer Menge von etwa 2 Gewichtsprozenten, bezogen auf den Werkstoff, eingesetzt wird.
8. Formkörper bestehend aus dem Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als cellulosisches partikuläres Material Holzpulver, Holzspäne oder Holzschnitzel verwendet wird, und dass er in Form einer Platte vorliegt.
10. Formkörper in Form einer Platte, umfassend zwei oder mehr aufeinanderliegende Schichten aus einem Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Werkstoffe zweier aneinandergrenzender besagter Schichten voneinander verschieden sind.
11. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe zweier aneinandergrenzender besagter Schichten aufgrund unterschiedlicher Teilchengrössen des darin enthaltenen partikulären cellulosischen Materials voneinander verschieden sind.
12. Verwendung eines Formkörpers nach Anspruch 9 für wasserfeste Isolierungen, Abdeckungen oder Beschichtungen.