

(19)



(11)

EP 1 808 278 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.07.2007 Patentblatt 2007/29

(51) Int Cl.:
B27K 3/15 ^(2006.01) **B27K 3/34** ^(2006.01)
B27K 3/50 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06100479.2**

(22) Anmeldetag: **17.01.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Rüba, Eva, Dr.
68161 Mannheim (DE)**
• **Weinkötz, Stephan, Dr.
67434 Neustadt (DE)**
• **Schmidt, Michael
67346 Speyer (DE)**
• **Finkenauer, Michael
67593 Westhofen (DE)**
• **Beil, Christian
67551 Worms (DE)**

(54) Verfahren zur Reduktion der Formaldehydemission bei Holzwerkstoffen

(57) Verfahren zur Reduktion der Formaldehydemission von Holzwerkstoffen mittels Aufbringen stickstoffhaltiger Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Holzwerkstoff eine Mischung, die mindestens ein Polyamin und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% Harnstoff enthält, bezogen auf die Mischung, aufgebracht werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin als wässrige Polymerlösung aufgebracht wird, die erhältlich ist durch Mischen von -bezogen auf die Polymerlösung-
(a) 1 bis 99 Gew.-% Polyamin

(b) 0 bis 5 Gew.-% Additiven zur Verbesserung der Benetzbarkeit

(c) 0 bis 30 Gew.-% Additiven zur Einstellung des pH-Wertes

(d) 0 bis 30 Gew.-% anderen Additiven wie Fungiziden, Hydrophobierungsmitteln, Farbstoffen, organischen Lösungsmitteln

(e) 0 bis 20 Gew.-% Harnstoff und ergänzend auf 100 Gew.-% Wasser, wobei sich die Mengenangaben auf den Beginn des Mischens beziehen.

EP 1 808 278 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Formaldehydemissionsreduktion bei Holzwerkstoffen durch Behandlung mit Polyaminen.

[0002] Holzwerkstoffe sind eine kostengünstige und Ressourcen schonende Alternative zu Massivholz, und haben große Bedeutung insbesondere im Möbelbau und als Baumaterialien erlangt. Als Ausgangsstoffe dienen Holzlagen unterschiedlicher Stärke, Holzstreifen, Holzspäne oder Holzfasern aus verschiedenen Hölzern. Solche Holzteile oder Holzpartikel werden üblicherweise mit natürlichen und/oder synthetischen Bindemitteln und gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Additive zu platten- oder strangförmigen Holzwerkstoffen verpresst.

[0003] Als Bindemittel werden häufig formaldehydhaltige Harze oder Kleber eingesetzt, beispielsweise UF-Harze (Harnstoff-Formaldehydharze) oder Melamin-haltige Harnstoff-Formaldehydharze. Die Harze werden durch Polykondensation von Formaldehyd mit Harnstoff bzw. Melamin hergestellt. Um gute Klebeigenschaften zu erhalten, wird hierbei in der Regel ein Überschuss an Formaldehyd zugegeben. Dies bedeutet, dass im fertigen Holzwerkstoff freier Formaldehyd vorliegt, der an die Umgebung abgegeben wird. Da die Polykondensation geringfügig rückwärts verläuft, ist die Rückreaktion ebenfalls eine Quelle zur Formaldehydfreisetzung.

[0004] Auch Holz selbst kann Formaldehyd an die Umgebung abgeben, insbesondere nach einer Wärmebehandlung.

[0005] Formaldehyd kann oberhalb bestimmter Grenzwerte beim Menschen Allergien, Haut-, Atemwegs- oder Augenreizungen verursachen. Die Reduzierung der Formaldehydemission in Bauteilen im Innenbereich ist daher ein wichtiges Anliegen.

[0006] Eine Erniedrigung der Formaldehydemission durch verringerte Zugabe von Formaldehyd bei der Herstellung führt nur bedingt zum Erfolg, da sich die Klebeigenschaften des Bindemittels mit abnehmender Formaldehydkonzentration verschlechtern, sowie das Abbinden des Klebers deutlich verlangsamt wird. Dies führt zu verlängerten Produktionszyklen (beschrieben in "Holzwerkstoffe und Leime", M. Dunky, P. Niemz, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2002, 251-302).

[0007] Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Formaldehydemission besteht in der Zugabe von Formaldehydfängern wie Ammoniumsalzen oder Harnstoff zu den Holzpartikeln oder dem Formaldehydharz. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch die verlangsamte Abbindegeschwindigkeit des Harzes, zudem werden die mechanischen Eigenschaften der Produkte nachteilig beeinflusst.

[0008] Die Formaldehydemission lässt sich auch durch Nachbehandlung der Holzwerkstoffe reduzieren.

[0009] G. Myers (Forest Products Journal 1986, Vol 36 (6), 41-51) gibt einen Überblick über mögliche Verfahren. Diese reichen von der Anwendung niedermolekularer Formaldehydfänger wie Harnstoff oder Ammoniak in fester Form (beispielsweise als Ammoniumbicarbonat), in wässriger Lösung (beispielsweise Harnstofflösung) oder in Gasform (NH₃) bis zum Auftragen einer Beschichtung, die als physikalische Barriere wirkt. Die derart behandelten Holzwerkstoffe leiden häufig darunter, dass durch die Behandlung sich die mechanischen Eigenschaften verschlechtern, die Beschichtbarkeit der Holzwerkstoffe nachlässt oder die Quellwerte negativ beeinflusst werden.

[0010] Technische Bedeutung haben die Begasung von Holzwerkstoffen, insbesondere Spanplatten mit Ammoniak (RY AB-Verfahren, Verko-Verfahren) sowie das Besprühen der Spanplatten mit Formaldehydfängern (Swedspan-Verfahren) erhalten (E. Roffael und H. Miertzsch, Adhäsion 1990, 4, 13-19). Nach dem Swedspan-Verfahren (EP-B 0006486) werden die Spanplatten in heißem Zustand mit wässrigem Harnstoff oder anderen Ammoniak abspaltende Stoffe enthaltenden Lösungen besprüht. Nachteilig ist die schlechtere Beschichtbarkeit der so behandelten Spanplatten. Bei der Begasung der Holzwerkstoffe mit Ammoniak (RY AB-Verfahren, Verko-Verfahren) hat sich als nachteilig erwiesen, dass mit zunehmender Lagerungsdauer die Formaldehydabgabe wieder zunimmt (Seite 16, E. Roffael und H. Miertzsch, Adhäsion 1999, 4, 13-19).

[0011] In der WO 2004/085125 A2 wird ein Verfahren zur Emissionsreduktion von verklebten Holzwerkstoffen beschrieben, bei dem auf die senkrecht zur Verkleberichtung liegenden, begradierten Kanten Mischungen aus aldehyd- und isocyanatreaktiven Substanzen aufgetragen werden. Dabei sollen sowohl aus dem Holz wie auch aus dem Kleber entweichende Schadstoffe zurückgehalten werden. Dazu können Substanzen, die eine Amino- oder Amidgruppe aufweisen, oder hydroxylhaltige Stoffe verwendet werden. Beispielsweise werden genannt: Harnstoff, Guanamin, Ethylamin, Ethanolamin, Proteine, Alkohole, Kohlenhydrate.

[0012] Die JP 2002-273145 A beschreibt ein Verfahren zur Verminderung der Formaldehydabgabe von Holzverbunden, bei dem mehrere, jeweils einzeln zur Reduktion der Formaldehydemission geeignete Maßnahmen kombiniert werden. Der beschriebene wässrige Formaldehydfänger ist zusammengesetzt aus 20 bis 50 Gew.-% Harnstoff, und einem Rest an einem nichtflüchtigen Amin, einem Mittel zur Erhöhung der Durchlässigkeit des Holzes, so dass der Harnstoff und das nichtflüchtige Amin in den Verbund eindringen können, und einem filmbildenden Feststoff, der nach dem Trocknen zu einer physikalischen Barriere für den Formaldehyd auf dem Holzverbund wird. Dieser Film kann die Beschichtbarkeit der Holzverbunde beeinträchtigen. Als nichtflüchtige Amine werden auch Polyalkylenpolyamine beschrieben. Unter dieser Stoffklasse versteht man im Allgemeinen kurzkettige, lineare Polyethylenimine der Formel H₂N(-CH₂-CH₂-NH)_n-H mit n = 2, 3 und 4.

[0013] Trotz vieler Maßnahmen, wie der Anpassung der Stöchiometrie der formaldehydhaltigen Bindemittel beziehungsweise des Zusatzes von Formaldehydfängern, sowie unterschiedlicher Verfahren zur Nachbehandlung von Holzwerkstoffen sind weitere Maßnahmen nötig, um die Emission von Formaldehyd aus Holzwerkstoffen zu senken.

[0014] Es ist Aufgabe der Erfindung, die Formaldehydemission von Holzwerkstoffen zu verringern, wobei weder die mechanischen Eigenschaften noch die Beschichtbarkeit der Holzwerkstoffe oder die Quellwerte negativ beeinflusst werden sollen, wie sie beispielsweise durch zu hohe Konzentrationen an Harnstoff in Formaldehydfängern oder durch Auftragung von Ammoniumsalzen verursacht werden kann.

[0015] Die Lösung der Aufgabe geht aus von den bekannten Verfahren zur Reduktion der Formaldehydemission bei Holzwerkstoffen durch Aufbringen stickstoffhaltiger Verbindungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, dass auf den Holzwerkstoff eine Mischung aufgebracht wird, die mindestens ein Polyamin und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, Harnstoff enthält.

[0016] Die Mischung kann in wässriger Form oder ohne Zusatz von Lösemitteln vorliegen.

[0017] Die Polyamine können auf den Holzwerkstoff insbesondere als wässrige Polymerlösung aufgebracht werden. Die wässrige Polymerlösung ist insbesondere erhältlich durch Mischen von -jeweils bezogen auf die Polymerlösung-

(a) 1 bis 99 Gew.-% Polyamin

(b) 0 bis 5 Gew.-% Additiven zur Verbesserung der Benetzbarkeit

(c) 0 bis 30 Gew.-% Additiven zur Einstellung des pH-Wertes

(d) 0 bis 30 Gew.-% anderen Additiven wie Fungiziden, Hydrophobierungsmitteln, Farbstoffen, organischen Lösungsmitteln

(e) 0 bis 20 Gew.-% Harnstoff

und ergänzend zu 100 Gew.-% Wasser, wobei sich diese Angaben auf den Beginn des Mischens beziehen.

[0018] Die wässrige Polyaminlösung enthält bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Polyamin, insbesondere 15 bis 45 Gew.-% Polyamin, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% Polyamin, jeweils bezogen auf die Polymerlösung.

[0019] Unter Polyamin (a) werden Verbindungen verstanden, die ein Molekulargewicht von mindestens 500 g/mol und mindestens 6 primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Bevorzugt werden Polyamine eingesetzt, die ein Molekulargewicht von mindestens 800 g/mol und mindestens 10 primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Als Polyamine werden bevorzugt Polyethylenimin und Polyvinylamin gewählt.

[0020] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polyvinylamins beträgt bevorzugt 5.000 bis 350.000 g/mol, besonders bevorzugt 5.000 bis 100.000 g/mol, das des Polyethylenimins beträgt bevorzugt 800 bis 100.000 g/mol, besonders bevorzugt 800 bis 70.000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 2.000 bis 50.000 g/mol.

[0021] Polyethylenimin kann durch sauer katalysierte Polymerisation von Ethylenimin hergestellt werden und fällt als wässrige Lösung mit Gehalten von 20 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 70 Gew.-% Polyethylenimin an. Polyvinylamin wird durch Polymerisation von Vinylformamid und anschließender Hydrolyse hergestellt und fällt als wässrige Lösung von 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-% an. Der Hydrolysegrad kann durch die Reaktionsbedingungen eingestellt werden und bestimmt das Verhältnis von Amingruppen zu Formamidgruppen. Vorteilhaft können diese Lösungen direkt als Basis für die erfindungsgemäßen Polyaminlösungen verwendet werden.

[0022] Es können nur ein bestimmtes Polyamin oder Mischungen aus mehreren Polyaminen verwendet werden.

[0023] Als fakultative Komponente (b) der wässrigen Polymerlösung können zur Verbesserung der Benetzbarkeit ionische und nichtionische Tenside, wie sie beispielsweise in H. Stache, "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1981, beschrieben sind, in Konzentration von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

[0024] Der pH-Wert lässt sich durch die folgenden Additive als fakultative Komponente (c) einstellen: Mineralische oder organische Säuren wie Schwefelsäure oder Ameisensäure. Komponente (c) kann der wässrigen Polymerlösung von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-% zugegeben werden.

[0025] Als fakultative Komponente (d) können weitere Additive der wässrigen Polymerlösung hinzugefügt werden, beispielsweise Additive aus der Gruppe Hydrophobierungsmittel, z.B. Paraffinemulsionen und Wachse, Fungizide, organische Lösungsmittel oder Farbstoffe.

[0026] Als fakultative Komponente (e) kann die wässrige Polyaminlösung bis zu 20 Gew.-% Harnstoff, bezogen auf die Polymerlösung, enthalten. Vorteilhaft enthält die wässrige Polymerlösung weniger als 15 Gew.-% Harnstoff, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% Harnstoff und insbesondere weniger als 5 Gew.-% Harnstoff, jeweils bezogen auf die Polymerlösung. Besonders bevorzugt ist die Polymerlösung frei von Harnstoff.

[0027] Es wird eine ausreichende Menge an Polyaminlösung aufgebracht, so dass die Menge an Polyamin pro m² Oberfläche des Holzwerkstoffs zwischen 1 g und 200 g, bevorzugt zwischen 2 g und 50 g, besonders bevorzugt zwischen 3 g und 30 g beträgt.

[0028] Die wässrige Polymerlösung kann durch verschiedene, dem Fachmann bekannte Maßnahmen auf den Holzwerkstoff aufgebracht werden. Dazu zählen beispielsweise Aufsprühen, Walzen, Tauchen, Rakeln, Streichen, Curtain

Coating, bevorzugt wird die Aminlösung durch Aufsprühen aufgebracht.

[0029] Als Holzwerkstoffe kommen alle Werkstoffe in Betracht, die aus Holzstreifen gefertigt sind wie beispielsweise Funierplatten oder Sperrholzplatten, aus Holzspänen hergestellte Holzwerkstoffe, beispielsweise Spanplatten oder OSB-Platten, sowie Holzfaserwerkstoffe wie LDF-, MDF- und HDF-Platten. Diese Holzwerkstoffe werden aus den entsprechenden Holzpartikeln unter Zugabe von natürlichen und/oder synthetischen Bindemitteln durch Heißverpressung hergestellt. Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren formaldehydhaltige Bindemittel enthaltende Holzwerkstoffe behandelt. Bevorzugt sind OSB-, Holzfaser- und Spanplatten. Die Holzwerkstoffe können nach dem Pressen durch Schleifen oberflächenbehandelt werden. Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Polyamine kann vor oder nach dem Schleifen erfolgen, bevorzugt nach dem Schleifen. Der Holzwerkstoff kann beim Aufbringen eine erhöhte Temperatur aufweisen oder sich bei Raumtemperatur befinden. Der Holzwerkstoff kann nach dem Auftragen auch wärmebehandelt werden, beispielsweise durch Infrarotstrahlung, beheizte Walzen oder in einem Wärmekanal. Die Polyamine können einseitig oder beidseitig aufgebracht werden, bevorzugt beidseitig.

[0030] Die Polyaminlösung wird bevorzugt mit einem pH-Wert von 3 bis 12, bevorzugt von 7 bis 11, besonders bevorzugt mit einem pH-Wert von 9 bis 11 aufgebracht, wobei im weniger bevorzugten sauren Bereich auch Protonierung der Polyamine auftreten kann.

[0031] Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Holzwerkstoffe, insbesondere formaldehydhaltige Bindemittel enthaltende Holzwerkstoffe. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß behandelte Spanplatten und Holzfaserplatten.

[0032] Die nach dem Verfahren erhaltenen Holzwerkstoffe können anschließend oberflächenveredelt werden. Die Oberflächenveredelung kann durch Beschichtung mit verschiedenen Materialien erfolgen. Beispielsweise kann eine Lackierung, Funierung, Kaschierung oder Laminierung durchgeführt werden. Auch solche oberflächenveredelten Holzwerkstoffe sind Gegenstand der Erfindung.

[0033] Die erfindungsgemäßen Holzwerkstoffe können zur Herstellung von Möbeln, von Verpackungsmaterialien, im Hausbau, im Trockenausbau oder im Innenausbau beispielsweise als Laminat, Dämmstoff oder Träger eingesetzt werden.

Beispiele

[0034] Die Untersuchungen wurden mit geschliffenen Harnstoff-Formaldehyd-Leimgebundenen Spanplatten mit einer Dicke von 16 mm und einer Dichte von 650 kg/m³ durchgeführt.

Behandlung

[0035]

A keine (nicht erfindungsgemäß)

B reine Harnstofflösung (nicht erfindungsgemäß)

[0036] Eine 30%ige Harnstofflösung wurde in einer Menge, die zu einer Harnstoffmenge von 40 g/m² führt, auf die Spanplatte aufgebracht, 150 sec auf 60 °C erwärmt und anschließend 1 Tag bei 20 °C/65 % Luftfeuchte gelagert.

C Polyethyleniminlösung (erfindungsgemäß)

[0037] Eine 30%ige wässrige Lösung eines Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht von 5.000 g/mol wurde auf die Spanplatte gesprüht, so dass auf die Spanplatte 40 g/m² Polyethylenimin aufgebracht wurden. Im Anschluss wurde die Oberfläche innerhalb von 150 sec auf 60°C erwärmt und anschließend 1 Tag bei 20 °C/65 % Luftfeuchte gelagert.

Formaldehydabgabe:

[0038] Die Formaldehydemission mit oder ohne Nachbehandlung wurde nach der DIN-Norm DIN EN717-2 (Bestimmung der Formaldehydabgabe Teil 2: Formaldehydabgabe nach der Gasanalyse-Methode) aus dem Jahr 1994 und der DIN-Norm DIN-EN717-1 (Bestimmung der Formaldehydabgabe Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode) aus dem Jahr 2004 in einer 1 m³-Kammer bestimmt.

[0039] Bei der EN717-2 wird ein Prüfkörper mit den Abmessungen 0,4m x 0,05m x (Dicke des Prüfkörpers in m), mit verschlossenen Schmalflächen in einer Kammer mit einem Volumen von 0,004 m³ bei 60 °C und 2 +/- 1 % relativer Luftfeuchte 4 Stunden lang untersucht. Der Luftstrom wird auf 60 l/h eingestellt. Jeweils 1 h lang wird die austretende

EP 1 808 278 A1

Luft in einer Gaswaschflasche gesammelt, die eine wässrige Lösung von Acetylaceton und Ammoniumacetat enthält. Formaldehyd reagiert in wässriger Lösung mit Ammoniumionen und Acetylaceton zu Diacetyldihydrolutidin (DDL). Diese Reaktion ist hoch spezifisch für Formaldehyd. Das DDL hat ein Absorptionsmaximum bei 412 nm und lässt sich quantitativ spektroskopisch nachweisen. Zur Ermittlung der Formaldehydkonzentration werden die Werte für die letzten 3 Stunden gemittelt.

[0040] Nach der EN717-1 werden zwei Prüfkörper mit den Abmessungen $0,5 \times 0,5 \times \text{Dicke} \times \text{m}^3$ mit 0,75 m offener Kante in eine Prüfkammer mit dem Volumen 1 m^3 gestellt. Die Messung wird mindestens 10 bis maximal 28 Tage lang bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von $45 \pm 3\%$ durchgeführt. Die Luftzu- und abfuhr wird so gewählt, dass innerhalb von 1 Stunde die gesamte Luft einmal ausgewechselt wird. Zur Probenentnahme werden 120 l Luft mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min in eine Gaswaschflasche geleitet, die mit wässriger Ammoniumacetat- und Acetylacetonlösung gefüllt ist. Die Formaldehydkonzentration wird ebenfalls spektroskopisch bestimmt. Die Formaldehydemission ergibt sich nach diesem Verfahren aus einer Ausgleichskurve, dabei dürfen 4 aufeinander folgende Werte höchstens um 5 % variieren. Ist nach 28 Tagen diese Bedingung noch nicht erfüllt, werden die letzten 4 Werte zur Mittelwertbildung herangezogen.

Ergebnisse der Formaldehydabgabemessungen

[0041]

Platte	Nachbehandlung	Gasanalyse (EN 717-2)	1m^3 -Kammer-Wert (EN 717-1)
A	keine	2,3 mg/m ² h	0,042 ppm
B	40g/m ² Harnstoff (30%ige wässrige Lösung)	1,7 mg/m ² h	0,021 ppm
C	40g/m ² Polyethylenimin (30%ige wässrige Lösung)	0,1 mg/m ² h	< 0,001 ppm

Beschichtbarkeit

[0042] Die Spanplatten A-C wurden nach 24 h im Normklima ($20^\circ\text{C}/65\%$ Luftfeuchte) wie folgt beschichtet:

[0043] Ein weißes Dekorpapier (80 g/m²) wurde mit 100 g/m² einer Harzflotte aus Kauramin Tränkhharz 792 und Härter 529 (100 : 0,3) getränkt und im Ofen bei 160°C getrocknet. Der so erhaltene Film wird auf die Oberfläche der Spanplatte gelegt und verpresst (190°C , 25 bar, 35 s). Zur Stabilisierung des Prüfkörpers wird gleichzeitig auf der Rückseite ein Gegenzugfilm aufgepresst.

[0044] Zur Bewertung der Beschichtbarkeit wird ein Gittertest durchgeführt. Dazu werden mit einer Rasierklinge zwei mal vier parallele linienförmige Schnitte (Abstand 0,5 cm) durch die Oberfläche gemacht, so dass ein rautenförmiges Muster entsteht. In den Ecken der Rauten kommt es zu einem teilweisen Abplatzen der Beschichtung. Der Prozentsatz an zerstörter Oberfläche wird bestimmt. Je kleiner der Wert, desto besser ist die Beschichtbarkeit der Spanplatte.

Ergebnisse der Versuche zur Beschichtbarkeit:

[0045]

Platte	Nachbehandlung	zerstörte Oberfläche nach Gittertest in %
A	keine	10
B	40g/m ² Harnstoff (30%ige wässrige Lösung)	35
C	40g/m ² Polyethylenimin (30%ige wässrige Lösung)	5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion der Formaldehydemission von Holzwerkstoffen mittels Aufbringen stickstoffhaltiger Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf den Holzwerkstoff eine Mischung aufgebracht wird, die mindestens ein Polyamin und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% Harnstoff, bezogen auf die Mischung, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyamin als wässrige Polymerlösung aufge-

bracht wird, die erhältlich ist durch Mischen von - bezogen auf die Polymerlösung-

- (a) 1 bis 99 Gew.-% Polyamin
- (b) 0 bis 5 Gew.-% Additiven zur Verbesserung der Benetzbarkeit
- (c) 0 bis 30 Gew.-% Additiven zur Einstellung des pH-Wertes
- (d) 0 bis 30 Gew.-% anderen Additiven wie Fungiziden, Hydrophobierungsmitteln, Farbstoffen, organischen Lösungsmitteln
- (e) 0 bis 20 Gew.-% Harnstoff

und ergänzend auf 100 Gew.-% Wasser, wobei sich die Mengenangaben auf den Beginn des Mischens beziehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyamin ein Molekulargewicht von mindestens 800 g/mol und mindestens 10 primäre oder sekundäre Amino-Gruppen aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Polyamin um Polyvinylamin oder Polyethylenimin handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyvinylamin ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 5.000 bis 350.000 g/mol, bevorzugt 5.000 bis 100.000 g/mol und das Polyethylenimin ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 800 bis 100.000 g/mol, bevorzugt 800 bis 70.000 g/mol und besonders bevorzugt 2.000 bis 50.000 g/mol aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an aufgebrachtem Polyamin 1 g bis 200 g pro Quadratmeter Oberfläche, bevorzugt 2 g bis 50 g pro Quadratmeter Oberfläche, besonders bevorzugt 3 g bis 30 g pro Quadratmeter Oberfläche beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Holzwerkstoffe gegebenenfalls formaldehydhaltige Bindemittel enthaltende(s) Funierholz, Sperrholz, OSB, Holzfasern- und Spanplatten verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Polyaminlösung mittels Aufsprühen, Walzen, Tauchen, Rakeln oder Streichen auf den Holzwerkstoff aufgebracht wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Holzwerkstoff nach dem Aufbringen des Polyamins oder der Polyamine wärmebehandelt wird.

10. Holzwerkstoff, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, der zusätzlich oberflächenveredelt wird.

11. Verwendung eines gegebenenfalls oberflächenveredelten Holzwerkstoffes nach Anspruch 10 oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Möbeln, von Verpackungsmaterialien oder im Innenausbau.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 10 0479

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 01, 14. Januar 2003 (2003-01-14) & JP 2002 273145 A (KOIZUMI MARIKO), 24. September 2002 (2002-09-24) * Zusammenfassung *	1-11	INV. B27K3/15 B27K3/34 B27K3/50
X	DE 35 36 417 A1 (DESOWAG-BAYER HOLZSCHUTZ GMBH; DESOWAG MATERIALSCHUTZ GMBH, 4000 DUESS) 16. April 1987 (1987-04-16) * Seite 5, Zeilen 49-62 *	1-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 017, Nr. 705 (M-1534), 22. Dezember 1993 (1993-12-22) & JP 05 245807 A (DAIKEN TRADE & IND CO LTD), 24. September 1993 (1993-09-24) * Zusammenfassung *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B27K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Juni 2006	Prüfer Bjola, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

2
EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 10 0479

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-06-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002273145 A	24-09-2002	KEINE	
DE 3536417 A1	16-04-1987	KEINE	
JP 05245807 A	24-09-1993	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0006486 B [0010]
- WO 2004085125 A2 [0011]
- JP 2002273145 A [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. DUNKY ; P. NIEMZ.** Holzwerkstoffe und Leime. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2002, 251-302 [0006]
- **G. MYERS.** *Forest Products Journal*, 1986, vol. 36 (6), 41-51 [0009]
- **E. ROFFAEL ; H. MIERTZSCH.** *Adhäsion*, 1990, vol. 4, 13-19 [0010]
- **E. ROFFAEL ; H. MIERTZSCH.** *Adhäsion*, 1999, vol. 4, 13-19 [0010]
- **H. STACHE.** Tensid-Taschenbuch. Carl Hanser Verlag, 1981 [0023]