

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 284 888 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 09 J 3/04
C 09 J 3/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 J / 329 555 2	(22)	14.06.89	(44)	28.11.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Wagenführ, André, Dr. Dipl.-Ing., DD
(73)	VEB Wissenschaftlich-Technisches Zentrum der Holzverarbeitenden Industrie, Zellescher Weg 24, Dresden, 8020, DD

(54)	Verfahren zur Reduzierung der Pektin- und Hemicelluloseanteile in für eine Teilsubstitution von Phenolformaldehydharzklebstoffen vorgesehenen Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten
------	--

(55) Verfahren; Pektin; Hemicellulose; phenolhaltig; Modifikation; Tannin; pektinolytisch; Industrieenzym; Fermentation; Kohlenhydratanteile

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Pektin- bzw. Hemicelluloseanteiles in Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten, welche als Klebstoffzugabe zu Phenolformaldehydharzen in der Holzwerkstoffindustrie, insbesondere in der Sperrholz-, Faserplatten- und (Bau-)Spanplattenindustrie zur Anwendung kommen. Erfindungsgemäß wird der zu modifizierende tanninhaltige Heißwasserextrakt mittels unsteriler pektinolytischer Industrieenzym-Fermentation unter festgelegten Prozessparametern von unerwünschten Kohlenhydratanteilen, insbesondere von Pektin, befreit und nach erfolgter Extrakteinengung der Verwendungszweck als Teilsubstitut für Phenolformaldehydharz in Substitutionsmengen bis zu 20 Vol % zugeführt.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Pektin- und Hemicelluloseanteile in für eine Teilsubstitution von Phenolformaldehydharzklebstoffen vorgesehenen Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein auf an sich bekannte Weise aus Lärchen-, Fichten- oder auch anderen Nadelholzrindenstücken erzeugter Heißwasserextrakt bei Normaldruck und einer Temperatur von 20°C...50°C sowie einer pH-Wert-Einstellung von pH 4,5...pH 5,5 einer pektinolytischen Industrieenzymfermentation unterworfen wird, wonach der modifizierte Extrakt auf 30%...50% eingengt und einer Weiterverwendung als anteilige Klebstoffkomponente in Phenolformaldehydharzklebstoffen in Volumenanteilen bis zu 20%...30% zugeführt wird.
2. Verfahren zur Reduzierung der Pektin- und Hemicelluloseanteile in für eine Teilsubstitution von Phenolformaldehydharzklebstoffen vorgesehenen Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Enzympräparat Biozym P eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Reduzierung der Pektin- und Hemicelluloseanteile in für eine Teilsubstitution von Phenolformaldehydharzklebstoffen vorgesehenen Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das pektinolytische Industrieenzym in einer 0,01%igen...10,00%igen Lösung eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Pektin- bzw. Hemicelluloseanteiles in Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten, welche als Klebstoffzugabe zu Phenolformaldehydharzen in der Holzwerkstoffindustrie, insbesondere in der Sperrholz-, Faserplatten- und (Bau-) Spanplattenindustrie zur Anwendung kommen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

International wird seit einigen Jahren versucht, Phenolformaldehydharze teilweise oder vollständig durch Klebstoffe aus der Natur zu substituieren. Eine der hierzu vorgeschlagenen Lösungen ist der teilweise Ersatz der Phenolformaldehydharze durch Anteile von polyphenolhaltigen Baumrinden-Extraktstoffen, insbesondere von Extraktstoffen aus Kiefern-, Fichten- und Lärchenrinden, wobei die erreichten Festigkeitswerte der Klebverbindungen durchaus zufriedenstellend sind, solange der Anteil der dem Phenolformaldehydharz zugesetzten Extraktstoffe nicht größer als 20% ist (Liiri, O., u. a.: „Fichtenrinden-Extrakte als Bestandteile von Sperrholz-Bindemitteln“ in Holz als Roh- und Werkstoff, Berlin [West] 40[1982]2, S. 51–60).

Die Extraktstoffe von Fichte und Lärche enthalten Polyphenole in Form von kondensierten Gerbstoffen (Tannine). Die aus der Baumrinde auf dem Wege der sog. Heißwasserextraktion relativ einfach herauslösbaren Extraktstoffe haben eine hohe Reaktivität gegenüber Formaldehyd, so daß nach Herbeiführung einer entsprechenden chemischen Reaktion hochmolekulare, unschmelzbare Kondensationsprodukte entstehen. Hieraus ergibt sich die oben erwähnte anteilige Substitutionsmöglichkeit für wärmehärtende Leimharze (vgl. dazu auch Dix, B.; Marutzky, R.: „Tanninformaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte [Picea abies] und Kiefer [Pinus sylvestris]“ in Holz als Roh- und Werkstoff, Berlin [West] 44[1988]1, S. 19–25). Ein Nachteil jeglicher Extraktion ist jedoch das zusätzliche Herauslösen unvermeidbarer Anteile von löslichen Sacchariden (Pectine, Hemicellulosen), welche sich hinsichtlich der Festigkeitswerte einer späteren Verklebung außerordentlich ungünstig auswirken (vor allem im Zusammenhang mit Viskositätsproblemen).

Es wurde versucht, den im Klebstoff unerwünschten Kohlehydratanteil des Heißwasserextraktes mittels Einsatz von Mikroorganismen zu verringern. Die hierzu in Betracht kommenden Fermentationstechnologien sind aber durch die notwendige Anzucht, Stammhaltung und Optimierung der Mikroorganismen (Nährstoffe, Apparatechnik), der größtenteils geforderten Sterilität und der in jedem Fall sehr langen Fermentationszeiten von drei bis elf Tagen (mit Pilz-Reinkulturen *Paecilomyces variotii*) außerordentlich aufwendig und somit nur im Labormaßstab praktikabel (Schmidt, O.; Ayla, C.; Weissmann, G.: „Mikrobiologische Behandlung von Lärchenrinden-Extrakten zur Herstellung von Leimharzen“ in Holz als Roh- und Werkstoff, Berlin [West] 44[1986]9, S. 351–355). Eine für die industrielle (!) Anwendung geeignete Fermentationstechnologie ist bislang nicht bekannt.

Bekannt ist ansonsten nur noch die chemische Herauslösung des Kohlehydratanteiles aus Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten. Zur Anwendung kommen z. B. Äthanol oder Natronlauge. Bei diesen chemischen Modifikationsverfahren werden aber gleichzeitig auch wertvolle Polyphenolanteile abgebaut, wodurch das insgesamt Verfahrensergebnis natürlich sehr in Frage gestellt wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einem für die industrielle Anwendung geeigneten Modifikationsverfahren für die Behandlung von für eine Teilsubstitution von Phenolformaldehydharzen vorgesehenen Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten, welches die wirksame Reduzierung der Pektin- und Hemicelluloseanteile des Extraktes garantiert und welches eine spürbare Erhöhung der Reaktivität der aus der Rinde bestimmungsgemäß herausgelösten Extraktstoffe, insbesondere gegenüber Formaldehyd, bewirkt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Vergleichs zu konventionellen Fermentationsverfahren (auf der Basis des Mikroorganismeneinsatzes) weniger aufwendigen Verfahrens zur möglichst wirksamen Reduzierung des Pektin- und Hemicelluloseanteiles aus für eine Teilsubstitution von Phenolformaldehydharzklebstoffen vorgesehenen Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten, wobei im Ergebnis der Verfahrensdurchführung die zurückbleibenden Rinden-Extraktstoffe eine optimale Klebkraft besitzen sollen und dadurch einen (in bezug auf das miteingesetzte Phenolformaldehydharz) vergleichsweise höheren Substitutionsanteil ermöglichen sollen, als dies bisher der Fall war.

Erfindungsgemäß wird ein auf an sich bekannte Weise aus Lärchen-, Fichten- oder auch anderen Nadelholzrindenstücken erzeugter Heißwasserextrakt bei Normaldruck und einer Temperatur von 20°C ... 50°C sowie einer pH-Wert-Einstellung von pH 4,5 ... pH 5,5 einer pektinolytischen Industrieenzymfermentation unterworfen, wonach der modifizierte Extrakt auf 30% ... 50% eingeeengt und einer Weiterverwendung als anteilige Klebstoffkomponente in Phenolformaldehydharzklebstoffen mit Volumenanteilen bis zu 20% ... 30% zugeführt wird. Vorteilhafterweise wird das Enzympräparat Biozym P eingesetzt. Als günstig erwies sich der Enzymeinsatz in einer 0,01%igen ... 10,00%igen Lösung.

Es wurde gefunden, daß o. g. pektinolytisches Industrieenzym-Komplexpräparat (**! in allen bekannten Fällen bisher ausschließlich in der Obst- und Gemüseverarbeitung eingesetzt**) überraschenderweise ausgezeichnet dazu geeignet ist, die in Nadelholzrinden-Heißwasserextrakten enthaltenen Pektin- und Hemicelluloseanteile abzubauen, wobei dieser Abbau im Gegensatz zu rein chemischen Behandlungsverfahren sehr spezifisch und somit sehr schonend erfolgt (**kein gleichzeitiger Abbau von Polyphenolen**). Die wesentlichen Vorteile gegenüber der Fermentation mittels Mikroorganismeneinsatz bestehen in der weitaus höheren Geschwindigkeit des Verfahrensablaufes (Das Herausfallen der auf die erfindungsgemäße Weise gebundenen Pektine und Hemicellulosen erfolgt außerordentlich rasch. Die Abtrennung wird durch einfache Schwerkraftsedimentation vorgenommen sowie weiterhin darin, daß auf sterile Prozeßbedingungen verzichtet werden kann, was die Verfahrensdurchführung insgesamt wesentlich vereinfacht (und eine industrielle Anwendung des Verfahrens an sich erst ermöglicht). Außerdem konnte nachgewiesen werden, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren ein höheres Klebvermögen des modifizierten Extraktstoffes erreicht werden kann, als nach allen bisher bekannten Modifikationsverfahren (Erhöhung des Feststoffgehaltes und der Stiasny-Zahl sind nachweisbar). Somit kann auch ein größerer Phenolformaldehydharzanteil substituiert werden. Ein prozentualer Einsatz von Phenolformaldehydharz durch Fichtenrindenextrakte, die zuvor auf 40% eingeeengt wurden, ist bis zu 20% möglich. Durch den im Vergleich zu Fichtenrindenextrakten noch höheren Anteil freier phenolischer Hydroxylgruppen bei Lärchenrindenextrakten ist eine noch größere Festigkeit der Verklebung gewährleistet. Somit können im Vergleich zu den Fichtenrindenextrakten bei Lärchenrindenextrakteinsatz ggf. sogar noch größere Substitutionsanteile zugesetzt werden. Die Erfindung soll im folgenden an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Es wurden etwa drei Wochen alte Entrindungsreste von Lärche und Fichte im lufttrockenen Zustand mit einer Condux-Schlagkreuzmühle zerkleinert und etwa 6 h mit heißem Wasser extrahiert. Die Heißwasserlöslichkeit lag bei beiden Rindensorten ungefähr im Bereich von 12%. Diese Extrakte wurden 8 h mit dem Industrieenzym Biozym P in einer Lösung aus 94,00% Heißwasserextrakt und 6,00% Enzymkonzentrat bei 45°C/pH 5,0 unter unsterilen Bedingungen fermentiert. Im Anschluß wurden die abgebauten und ausgefällten Kohlehydrate abgetrennt und die so modifizierten Extrakte in einem Vakuum-Rotationsverdampfer bis zu einem Feststoffgehalt von 40% eingeeengt. Die so gewonnenen hochreaktiven Tanninlösungen wiesen eine Stiasny-Zahl (Phenolgehalt) von 47,1 bei Fichte und 52,6 bei Lärche auf. Anschließend wurden 20% eines industriell hergestellten Phenolformaldehydharzes durch die modifizierten und eingeeengten Extrakte substituiert. Durch den fast gleichen bzw. höheren Anteil konduktometrisch bestimmter freier phenolischer Hydroxylgruppen der Leimmischungen wurde eine gegenüber 100% Phenolformaldehydharzeinsatz gleiche bzw. höhere Festigkeit (Klebfestigkeit bei Sperrholzverleimung) erreicht. Besonders günstige Werte wurden bei Einsatz von Lärchenrindenextrakten im Rahmen von Heiß- und Kochwasser-Festigkeitsuntersuchungen erreicht.