



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 61/20
C 08 K 3/16
C 08 K 5/16
B 29 J 5/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

633 305

⑳① Gesuchsnummer: 3838/78	⑳③ Inhaber: Enigma N.V., Curaçao (NL)
⑳② Anmeldungsdatum: 10.04.1978	
⑳③ Priorität(en): 27.04.1977 GR 53301	⑳⑦ Erfinder: Andrew C. Markessini, Thessaloniki (GR)
⑳④ Patent erteilt: 30.11.1982	
⑳⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.11.1982	⑳④ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑳④ **Reaktionsfähiger Katalysator für die Polykondensation von Aminoharzen.**

⑳⑦ Der reaktionsfähige Katalysator eignet sich für die Polykondensation von Aminoharzen, die zum Verbinden von wasserdurchlässigen Celluloseteilchen verwendet werden. Wenn dieser Katalysator in Kombination mit einem anderen Katalysator verwendet wird, erhöht er die Geschwindigkeit der Polykondensation des Harzes und ermöglicht gleichzeitig die Verwendung geringerer Mengen an Harzfeststoffen, ohne dass ein Verlust an Bindungsfestigkeit eintritt. Der Katalysator enthält eine konzentrierte wässrige Lösung einer Mischung von organischen und anorganischen Komponenten. Die organischen Komponenten sind a) Harnstoff und Formaldehyd oder b) Harnstoff und ein nicht harzartiges Kondensationsprodukt aus Harnstoff und Formaldehyd. Die anorganische Komponente ist ein wasserlösliches Alkali-metallhalogenid.

PATENTANSPRÜCHE

1. Reaktionsfähiger Katalysator für die Polykondensation von Aminoharzen, die zum Verbinden von wasserdurchlässigen Cellulosepartikeln verwendet werden, der bei seiner Verwendung in Kombination mit einem anderen Katalysator die Geschwindigkeit der Polykondensation des Harzes erhöht und gleichzeitig die Verwendung von geringeren Mengen Harzfeststoffen erlaubt, ohne dass dabei ein Verlust an Bindungsfestigkeit auftritt, dadurch gekennzeichnet, dass er eine konzentrierte wässrige Lösung einer Mischung von organischen und anorganischen Komponenten enthält, wobei es sich bei den organischen Komponenten um a) Harnstoff und Formaldehyd oder b) Harnstoff und ein nicht-harzartiges Kondensationsprodukt von Harnstoff und Formaldehyd und bei der anorganischen Komponente um ein wasserlösliches Alkalimetallhalogenid handelt.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er die organischen und anorganischen Komponenten in einem Verhältnis von 0,1 bis 1,5 Gew.-Teilen der organischen Komponenten auf 1,0 Gew.-Teil der anorganischen Komponente erhält, wobei die Wassermenge von der Löslichkeit der organischen und anorganischen Komponenten und dem erforderlichen Feststoffgehalt abhängt.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den organischen Komponenten um Formaldehyd und Harnstoff und bei der anorganischen Komponente um Natriumchlorid handelt.

4. Verwendung eines Katalysators nach Anspruch 1 zur Herstellung von Spanplatten mit Aminoharzen.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Spanplatten hergestellt werden, die frei von Formaldehydgeruch sind.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein reaktionsfähiger Katalysator nach Anspruch 2 oder 3 verwendet wird.

Die Erfindung betrifft einen reaktionsfähigen Katalysator, der eine konzentrierte wässrige Lösung einer Mischung von organischen und anorganischen Komponenten enthält und dessen Zugabe zu Aminoharzen, die zum Verbinden von wasserdurchlässigen Cellulosepartikeln verwendet werden, die Verwendung von geringeren Mengen Harzfeststoffen erlaubt, während gleichzeitig die Produktionsgeschwindigkeiten erhöht werden können, ohne dass irgendein Verlust an Bindungsfestigkeit auftritt.

Der erfindungsgemäße Katalysator ist im Anspruch 1 definiert.

Durch Zugabe des erfindungsgemässen Katalysators kann die Aushärtungsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur auf solche Werte erhöht werden, wie sie durch die einfache Zugabe von Säurehärtungskatalysatoren niemals erreicht werden könnten. Durch die Zugabe von Säurehärtungskatalysatoren wird die Aushärtungsgeschwindigkeit zwar erhöht, aber dann wird ein solcher Wert erreicht, bei dem eine weitere Erhöhung zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des gebundenen Materials führt.

Ausserdem ermöglicht die Zugabe der bekannten Katalysatoren in höheren Mengen den Eintritt der Polykondensation selbst bei Raumtemperatur (trotz der Zugabe von Verzögerern, wie Ammoniak oder Hexamethylentetramin). Dadurch wird die Haltbarkeit des Leims bei Raumtemperatur herabgesetzt, was zu einer Vorhärtung vor Einführung der Matte in die Presse und zu den bekannten Nachteilen eines solchen Phänomens führt.

Durch Zugabe des erfindungsgemässen Katalysators können jedoch die Aushärtungsgeschwindigkeiten noch weiter erhöht und dadurch die Presszeiten vermindert werden, ohne dass irgendeine Verschlechterung der Eigenschaften des gebundenen

Materials auftritt. Der zugegebene Katalysator reagiert nur bei hohen Temperaturen. Er erhöht deshalb die Polykondensationsgeschwindigkeit des Aminoharzes bei der Temperatur der Presse wesentlich, ohne sie bei Raumtemperatur überhaupt zu erhöhen, wodurch irgendwelche Vorhärtungsprobleme vermieden werden. Der erfindungsgemäße Katalysator verbindet sich mit dem Aminoharz selbst und wird zu einem Bestandteil des Harzes.

Die Kombination aus einer organischen und einer anorganischen Komponente in dem erfindungsgemässen Katalysator zeigt ein synergistisches Verhalten. Wenn die einzelnen Komponenten allein dem Aminoharz zugesetzt werden, führen sie zu einer bestimmten Erhöhung der Aushärtungsgeschwindigkeit, wenn sie jedoch in Form einer Kombination zugesetzt werden, führen sie zu einer Erhöhung, die höher ist als die Summe der Ergebnisse, die erhalten werden, wenn jede Komponente getrennt zugesetzt wird.

Bei der anorganischen Komponente kann es sich um ein beliebiges wasserlösliches Halogenid eines Alkalimetalls handeln. Vorzugsweise wird dem Katalysator auch ein oberflächenaktives Mittel in geringen Mengen von beispielsweise 0,1 bis 2% zugesetzt, um seine Dispergierung in dem Harz zu verbessern.

Der erfindungsgemäße Katalysator (berechnet als Feststoffgehalt von 100%) kann in verschiedenen Mengenanteilen, insbesondere in einer Menge von 1 bis 30% der verwendeten Aminoharzfeststoffe, zugesetzt werden. Der wichtigste Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Tatsache, dass der erfindungsgemäße Katalysator einen Teil des Aminoharzes ersetzen kann, ohne dass die Eigenschaften des Endproduktes verschlechtert werden. Dies kann dadurch erzielt werden, dass man den Katalysator nicht in Mengen zusetzt, die der Menge des ersetzten Aminoharzes gleich sind, sondern dass man den Katalysator in Mengen von 50 bis 70% der Menge des ersetzten Aminoharzes zusetzt (die Berechnungen beziehen sich auf Gew.-% und darauf, dass alle Produkte aus 100% Feststoffen bestehen).

Der erfindungsgemäße Katalysator kann aufgrund seines synergistischen Verhaltens das Aminoharz in Mengen bis zu dem 2-fachen seines Eigengewichtes ersetzen. Die oben erwähnte Eigenschaft dieses Katalysators zeigt sich bei einer Zugabe von bis zu 20% des Gewichtes des Aminoharzes, die einem Ersatz von bis zu 40% des Gewichtes des verwendeten Harzes entspricht. Wenn er in geringeren Mengen von beispielsweise 3 bis 10% zugesetzt wird, tritt eine beträchtliche Verbesserung der Eigenschaften des Endproduktes auf. Wenn er in höheren Mengen von beispielsweise bis zu 30% zugesetzt wird, ist kein Unterschied in bezug auf Eigenschaften des Endproduktes zu beobachten, die Aushärtungsgeschwindigkeiten steigen jedoch beträchtlich an, und es wird Aminoharz eingespart.

Die Bindung kann durch Aushärten des Aminoharzes bei erhöhten Temperaturen und Drücken nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Der Katalysator kann bei allen Arten von Produkten verwendet werden, bei denen Aminoharze zum Binden (Verbinden) von Lignocelluloseprodukten verwendet werden, unabhängig davon, ob es sich dabei um Holzpartikel für die Herstellung von Spanplatten unter Verwendung von Flachpressen oder Kalandern oder um Holzfurniere, wie z.B. bei der Sperrholzherstellung, handelt. Die Qualität der hergestellten Bretter bzw. Platten wurde wöchentlich über einen Zeitraum von 6 Monaten kontrolliert, und es wurde keine Verschlechterung der Eigenschaften beobachtet. Dies zeigt, dass kein Polymerabbau auftritt und dass die Alterungseigenschaften der Bretter bzw. Platten vergleichbar mit denjenigen sind, die auf normalem Wege hergestellt worden sind.

Die bisher bekannten Ersatzstoffe zum Ersatz von Aminoharzen erlaubten nicht die Beibehaltung der gleichen bekannten Herstellungsverfahren bei höheren Ersatzmengen, und sie führten auch nicht zu einer gleichzeitigen Erhöhung der Her-

stellungsgeschwindigkeit. Bei den bekannten Ersatzstoffen handelt es sich insbesondere um Halogenide, ohne dass eine Mischung aus einem Halogenid und einer organischen Komponente verwendet wird.

Die Zugabe des Halogenides allein ermöglicht den Ersatz eines Teils des Harzes mit den nachfolgend angegebenen Beschränkungen im Vergleich zu dem erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysator:

1. Die Produktionsgeschwindigkeit wird nicht erhöht; im Falle höherer Ersatzmengen wird sie sogar vermindert, da die Ersatzstoffe als Verzögerungsmittel anstatt als Katalysatoren wirken wegen der hohen Menge an vorhandenem Wasser.

2. Der Ersatz ist möglich in Verhältnissen von 1:1, während im Falle des erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysators Verhältnisse von bis zu 1:2 möglich sind.

3. Höhere Ersatzmengen werden erhalten durch getrenntes besprühen des Holzes mit der Halogenidlösung, anschliessendes Trocknen und nachfolgendes Aufsprühen des Leimes. Im Falle des erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysators sind höhere Ersatzmengen möglich, ohne dass der reaktionsfähige Katalysator getrennt aufgesprüht und anschliessend getrocknet werden muss. Der reaktionsfähige Katalysator kann der Aminoharzlösung zugesetzt werden, und diese Lösung kann zum Besprühen der Holzmasse in einer Stufe nach an sich bekannten Verfahren verwendet werden.

Der erfindungsgemässe reaktionsfähige Katalysator bietet noch einen anderen Vorteil. Wegen der geringeren Menge an verwendetem Aminoharz und wegen des erzielten verbesserten Verhaltens wird die Menge an freiem Formaldehyd bei der Herstellung von Platten und Brettern beträchtlich vermindert, und die erhaltenen Bretter oder Platten sind fast geruchlos.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Eine konstante Menge Harnstoff-Formaldehyd-Harz (BASF 285) wurde unter kontrollierten Temperatur- und

Tabelle I

Komponenten in Gew.-Teilen

Harnstoff-Formaldehyd-Harz (mit einem Feststoffgehalt von 65%)	140	140	140	140	140	140
Wasser	70	10	10	10	10	10
Katalysatorlösung	–	60	60	60	60	60
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	12	12	12	12	12	12
Hexamethylentetramin (20%ige Lösung in Wasser)	8	8	8	8	8	8
Gelzeit in Sekunden bei 100 °C	90	85	80	60	35	28

Komponenten der Katalysatorlösung

Harnstoff (100%)	–	5,35	–	5,35	10,70	16,05
Formaldehyd (100%)	–	2,75	–	2,75	5,50	8,25
Natriumchlorid (100%)	–	–	20,0	20,0	20,0	20,0
oberflächenaktives Mittel (10%ige Lösung in Wasser)	–	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	–	90,9	79,0	70,9	62,8	54,7

Gesamt

Proben

1	2	3	4	5	6
140	140	140	140	140	140
70	10	10	10	10	10
–	60	60	60	60	60
12	12	12	12	12	12
8	8	8	8	8	8
90	85	80	60	35	28

Gew.-Teile

–	5,35	–	5,35	10,70	16,05
–	2,75	–	2,75	5,50	8,25
–	–	20,0	20,0	20,0	20,0
–	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
–	90,9	79,0	70,9	62,8	54,7
–	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

60

Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert die Vorteile, die bei der Spanplattenherstellung erzielt wurden, wenn der erfindungsgemässe Katalysator der Mischung zugesetzt wurde.

Nachfolgend werden drei Fälle erläutert, in denen die gleiche Gesamtmenge Lösung verwendet wurde. Unterschiede traten auf in bezug auf die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten der verwendeten Lösung, wie in

Druckbedingungen mit dem erfindungsgemässen Katalysator umgesetzt, wobei der Katalysator in Abhängigkeit von den Mengenanteilen der die Katalysatorlösung bildenden Bestandteile variierte. Der erfindungsgemässe Katalysator wurde nicht allein, sondern zusätzlich zu dem üblichen, bekannten Katalysator verwendet, der in der Regel aus Ammoniumchlorid besteht, das Hexamethylentetramin enthält oder nicht.

In der folgenden Tabelle I ist der synergistische Effekt der Katalysatorlösung aus den organischen und anorganischen 10 Komponenten eindeutig dargelegt.

Die Probe 1, die als Blindprobe anzusehen ist und die erfindungsgemässe Katalysatorlösung nicht enthielt, sondern als Katalysator nur das bekannte Ammoniumchlorid enthielt, hatte bei 100 °C eine Gelzeit von 90 Sekunden.

Die Probe 2 enthielt, abgesehen von Ammoniumchlorid, auch eine bestimmte Menge an Harnstoff-Formaldehyd, und sie wies eine schwach erhöhte katalytische Wirkung bei einer Gelzeit bei 100 °C von 85 Sekunden auf.

Die Probe 3 enthielt, abgesehen von Ammoniumchlorid, 20 auch eine bestimmte Menge Natriumchlorid, jedoch keinen Harnstoff-Formaldehyd, und sie wies eine schwach erhöhte katalytische Wirkung bei 100 °C mit einer Gelzeit von 80 Sekunden auf.

Die Probe 4 enthielt, abgesehen von dem Ammoniumchlorid, eine Mischung aus Harnstoff-Formaldehyd und Natriumchlorid, wobei die Gesamtmenge der zugegebenen Mischung gleich der Menge der in den Proben 2 und 3 zugegebenen Einzelkomponenten war. Die Proben 4, 5 und 6 zeigten eine erhöhte katalytische Wirkung durch das synergistische Verhalten der 30 verwendeten Komponenten, und die erhaltenen Gelzeiten bei 100 °C betragen 60, 35 bzw. 28 Sekunden.

Der Unterschied zwischen den Proben 4, 5 und 6 war eine Folge der verschiedenen Mengenverhältnisse von organischer Komponente zu anorganischer Komponente in der Katalysatorlösung. Es wurde festgestellt, dass die Probe 6, welche die höchste Menge an organischem Material enthielt, auch die grösste katalytische Wirkung aufwies.

der folgenden Tabelle II angegeben. Es sei bemerkt, dass die Spalte A sich auf die zum Besprühen von feinem Holzmehl, das seinerseits zur Herstellung der äusseren Oberfläche der Spanplatte verwendet wurde, verwendete Lösung bezieht, während die Spalte B sich auf die zum Besprühen von Holzspänen, die ihrerseits zur Herstellung des Kerns der Spanplatte verwendet wurden, verwendete Lösung bezieht.

65

Die Spanplatte wurde in diesem Beispiel nach dem Bison-System, d.h. unter kontinuierlicher Schichtbildung unter kontrollierten Bedingungen, die für alle erläuterten Fälle konstant gehalten wurden, hergestellt:

Feuchtigkeit der Matte vor dem Pressen	10,5 ± 0,5%
Pressentemperatur	210 °C
Druck	35 kg/cm ²

Die Qualitäten der auf diese Weise hergestellten Spanplatte wiesen in allen drei Fällen keine merkliche Umterchiede auf (vgl. die Ergebnisse in der Tabelle II).

Die in den drei Fällen gemäss dem erfindungsgemässen Beispiel hergestellten verschiedenen Lösungen führten zu einer Verminderung der Presszeit, wie nachfolgend angegeben:

Tabelle II

Komponenten in Gew.-Teilen

	Proben					
	1		2		3	
	A	B	A	B	A	B
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (mit 65% Feststoffgehalt)	100,0	200,0	70,0	140,0	70,0	140,0
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	–	8,0	–	8,0	–	8,0
Wasser	68,5	31,0	58,5	20,0	58,5	20,0
Ammoniak mit 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	2,0	1,5	2,0
Katalysatorlösung	–	–	40,0	70,0	40,0	70,0
Gesamtmenge	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0

Komponenten der Katalysatorlösung

Harnstoff (100%)	–	–	5,35	5,35	10,70	10,70
Formaldehyd (100%)	–	–	2,75	2,75	5,50	5,50
Natriumchlorid (100%)	–	–	20,0	20,0	20,0	20,0
Oberflächenaktives Mittel (10%ige Lösung in Wasser)	–	–	1,0	1,0	1,0	1,0
Wasser	–	–	70,9	70,9	62,8	62,8
Gesamtmenge	–	–	100,0	100,0	100,0	100,0

Eigenschaften

	Probe		
	1	2	3
Dichte (kg/m ³)	660	640	625
Dicke in mm	16,2	16,0	16,1
Elastizitätsmodul L	26 000	23 200	24 000
Zugfestigkeit in kp/cm ²	5,0	4,5	4,2
Biegefestigkeit in kp/cm ²	250	230	225
Wasserabsorptionsvermögen in % nach 24-stündigem Eintauchen	40	45	52
Prozentsatz der Zunahme der Quellung nach 24stündigem Eintauchen	13	15	20

55

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Zunahme der Geschwindigkeit der Spanplattenherstellung, die erzielt wird, wenn der erfindungsgemässe Katalysator (d.h. eine Mischung aus Natriumchlorid und Harnstoff-Formaldehyd-Monomeren) der Formulierung zugesetzt wird, im Vergleich zu der Geschwindigkeit, die bei der einfachen Zugabe von Natriumchlorid (ohne die Harnstoff-Formaldehyd-Monomeren) erhalten wird.

Die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben, in der die Probe 1, abgesehen von den üblichen Zusätzen, die der Harzmischung für die Herstellung von Spanplatten zugesetzt werden, nur Natriumchlorid enthielt und die

Probe 1: 9,25 sek. pro mm der nicht-geschliffenen (geschmirgelten) Spanplatte,

Probe 2: 8,00 sek. pro mm der nicht-geschliffenen bzw. geschmirgelten Spanplatte,

5 Probe 3: 7,00 sek. pro mm der nicht-geschmirgelten Spanplatte.

Die dritte Probe, welche die grösste Menge an organischer Komponente im Vergleich zu der anorganischen Komponente enthielt, zeigte die besten Ergebnisse.

10 Das vorstehende Beispiel zeigt, dass es durch Verwendung des erfindungsgemässen Katalysators möglich ist, die Presszeit bei der Herstellung von Spanplatten zu verkürzen, und dass es gleichzeitig möglich ist, den Verbrauch von Harz bei Verwendung dieses Katalysators um bis zu 30% zu vermindern, wenn
15 man den Katalysator in einer Menge von 16,90% (Probe 2) oder 21% (Probe 3) verwendet.

20

	Proben					
	1		2		3	
	A	B	A	B	A	B
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (mit 65% Feststoffgehalt)	100,0	200,0	70,0	140,0	70,0	140,0
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	–	8,0	–	8,0	–	8,0
Wasser	68,5	31,0	58,5	20,0	58,5	20,0
Ammoniak mit 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	2,0	1,5	2,0
Katalysatorlösung	–	–	40,0	70,0	40,0	70,0
Gesamtmenge	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0

Probe

	Probe		
	1	2	3
Dichte (kg/m ³)	660	640	625
Dicke in mm	16,2	16,0	16,1
Elastizitätsmodul L	26 000	23 200	24 000
Zugfestigkeit in kp/cm ²	5,0	4,5	4,2
Biegefestigkeit in kp/cm ²	250	230	225
Wasserabsorptionsvermögen in % nach 24-stündigem Eintauchen	40	45	52
Prozentsatz der Zunahme der Quellung nach 24stündigem Eintauchen	13	15	20

55

deshalb eine Gelzeit von 80 sek. aufwies, während die Probe 2 die gleichen Zusätze wie die Probe 1, jedoch zusätzlich noch
60 Harnstoff- und Formaldehyd-Monomere sowie die gleiche Menge Natriumchlorid enthielt und deshalb eine Gelzeit von 28 sek. hatte.

Die unter den gleichen Bedingungen bei Verwendung einer Bison-Anlage für beide erfindungsgemässen Proben erhaltenen
65 Spanplatten ergaben eine Herstellungsgeschwindigkeit von 9 sek. pro mm im Falle der Probe 1 und von 7 sek. pro mm im Falle der Probe 2. Die erzielten mechanischen Eigenschaften gemäss DIN 52 360 bis 52 365 waren in beiden Fällen gleich.

Tabelle III

	Proben	
	1	2
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Feststoffgehalt 65%)	140	140
Wasser	58	43,42
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	12	12
Hexamethylentetramin	8	8
Natriumchlorid (100%)	12	12
Harnstoff (100%)	–	9,63
Formaldehyd (100%)	–	4,95
Gesamtmenge	230,00	230,00
Gelzeit in sek.	80	28
Presszeit in Sekunden pro mm		
Dicke der nicht-geschmiergelten Spanplatte	9	7

Eigenschaften

	1	2
Dichte (kg/m ³)	660	640
Dicke in mm	16,05	16,20
Elastizitätsmodul L	24 500	23 200
Zugfestigkeit kp/cm ²	6,0	5,2
Biegefestigkeit in kp/cm ²	235	240
Wasserabsorption in % nach 24-stündigem Eintauchen	45	60
Quellung in % Zunahme nach 24-stündigem Eintauchen	13,4	14,9

Beispiel 4

Dieses Beispiel erläutert die erhöhte Substitution des bei Zugabe des erfindungsgemässen Katalysators erhaltenen Harnstoff-Formaldehyd-Harzes im Vergleich zu der geringeren Substitution, die bei Verwendung von nur Natriumchlorid ohne Zu-

gabe von Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren erzielt wurde, wobei Spanplatten erhalten wurden, die in beiden Fällen äquivalente mechanische Eigenschaften aufwiesen.

Dieses Beispiel erläutert insbesondere den Fall, bei dem die Substitution im Falle von Natriumchlorid in bezug auf das Harz 1:1 betrug, während im Falle der Mischung von Natriumchlorid mit Harnstoff und Formaldehyd die Harzsubstitution 1:2 betrug. Ein Vorrat an Holzspänen wurde nach dem Pulverisieren mit den in der folgenden Tabelle IV angegebenen entsprechenden Formulierungen behandelt.

Die Formulierung 1 diente als Bildprobe ohne Harzsubstitution. Die Formulierungen unterschieden sich voneinander dadurch, dass in der Formulierung 2 eine Substitution der Harzfeststoffe nur durch Natriumchlorid erfolgte, während in der Formulierung 3 (der erfindungsgemässen Formulierung eine Harzsubstitution durch Mischung von Natriumchlorid mit Harnstoff-Formaldehyd-Monomeren erfolgte.

In der Formulierung 2 wurden 19,5 Teile festes Harz durch 19,5 Teile festes Natriumchlorid ersetzt.

In der Formulierung 3 wurden 39 Teile festes Harz durch 19,5 Teile des festen reaktionsfähigen Katalysators (d.h. Natriumchlorid, Harnstoff und Formaldehyd) ersetzt.

In der Formulierung 2 lag somit eine Substitution von 1:1 vor, während in der Formulierung 3 eine Substitution von 1:2 vorlag.

Die mit beiden Formulierungen hergestellten Spanplatten hatten die gleichen mechanischen Eigenschaften, obgleich die Formulierung 3 einen niedrigeren Feststoffgehalt aufwies. In beiden Fällen wurden die Spanplatten nach dem Bison-System hergestellt, d.h. mit einer kontinuierlichen Schichtbildung unter kontrollierten Bedingungen, die in beiden Fällen konstant gehalten wurden:

Feuchtigkeit der Matte	
vor dem Pressen	10,5 ± 0,5%
Presstemperatur	210 °C
Druck	35 kg/cm ²

Die Eigenschaften (Qualität) der hergestellten Spanplatten sind in der folgenden Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Komponenten in Gew.-Teilen	Proben					
	A — 1 — B		A — 2 — B		A — 3 — B	
Harnstoff-Formaldehyd-Harz	100	200	90	180	80	160
Feststoffgehalt des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes	65	130	58,5	117,00	52	104,0
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung)	–	8,0	–	8,0	–	8,0
Wasser	68,5	31	72,0	38,0	66,17	26,33
Ammoniak von 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
Natriumchlorid (100%)	–	–	6,5	13,0	–	–
Natriumchlorid A + B	–	–	19,5	–	–	–
(¹) reaktionsfähiger Katalysator 100% Feststoffe	–	–	–	–	6,5	13,0
reaktionsfähiger Katalysator 100% Feststoffe A + B	–	–	–	–	19,5	–
Wasser	–	–	–	–	15,83	31,67
Gesamtmenge der Harzlösung	170,00	240,00	170,00	240,00	170,00	240,00
Gesamtfeststoffgehalt	65	131,6	65,0	131,6	58,50	118,60
Feststoffgehalt in %	38,3	54,8	38,2	54,8	34,4	49,4
Teile der substituierten (ersetzten) Harzfeststoffe	–	–	6,5	13,0	13,0	26,0
Teile der Harzfeststoffe A-Substitution A + B	–	–	19,5	–	39,0	–
% Harz, substituiert durch A + B	–	–	10	–	20	–
Verhältnis von zugesetztem festem Substituenten zu den substituierten Harzfeststoffen	–	–	1:1	–	1:2	–

Eigenschaften	Probe		
	1	2	3
Dichte in kg/m ³	645	630	625
Dicke in mm	16,1	16,5	16,2
Elastizitätsmodul L	24 500	25 000	23 800
Zugfestigkeit in kp/cm ²	4,5	5,0	4,8
Biegefestigkeit in kp/cm ²	235	223	240
Wasserabsorption in % nach 24-stündigem Eintauchen	45	50	53
Quellung in % Zunahme nach 24-stündigem Eintauchen	14	17	16
⁽¹⁾ Komponenten des reaktionsfähigen Katalysators:			
Harnstoff (100%)	19		
Formaldehyd 100%	10		
Natriumchlorid 100%	71		
insgesamt	100		

Beispiel 5

Die Neuheit der vorliegenden Erfindung ergibt sich ferner aus der Tatsache, dass dann, wenn hohe Substitutionsgrade erwünscht sind, es absolut notwendig ist, den erfindungsgemässen Katalysator zu verwenden, um den Vorrat in einer Stufe zu besprühen, wie dies bei allen Typen von Systemen durchgeführt wird, die für die Spanplattenherstellung angewendet werden.

Wenn nur Natriumchlorid dem Harz zugesetzt wird, ohne Zugabe der Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren, ist auch, abgesehen von der Tatsache, dass die Geschwindigkeit gering ist, wie in den bereits beschriebenen vorhergehenden Beispielen gezeigt, eine getrennte Besprühung der Holzspäne mit Natriumchlorid erforderlich mit nachfolgender Trocknung der Holzmischung und weiterer Besprühung mit Leim. Dies bedingt die Verwendung von zusätzlicher Vorrichtungen, die kostspielig sind und die Produktion vermindern.

Die zusätzlichen Stufen sind erforderlich wegen der geringen Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser und auch weil in diesem Falle die Harzsubstitution erzielt wird durch Zugabe einer solchen Menge an Feststoffgehalt, die gleich der Menge der Feststoffe des substituierten Harzes ist. Um höhere Harzmengen zu ersetzen (substituieren), ist in der Formulierung zu viel Wasser erforderlich, das nicht in einer Stufe in der Presse innerhalb der normalen Presszeiten getrocknet werden kann.

Die erfindungsgemässe Formulierung kann sehr gut zum Ersatz höherer Mengen an Harz verwendet werden, ohne dass zu viel Wasser verwendet wird, und wobei die Herstellung (Produktion) in einer Stufe möglich ist, wie dies normalerweise bei der Spanplattenherstellung durchgeführt wird, ohne dass sich die Produktionsstufen überhaupt ändern. Dies ist möglich aufgrund der Tatsache, dass die Löslichkeit in Wasser höher ist und deshalb weniger Wasser verwendet wird, dass aber auch die Substitution erzielt wird durch Zugabe nur der halben Menge des substituierten Materials, berechnet als Feststoff.

Zur Erzielung des gleichen Grades einer hohen Substitution (35% in dem vorliegenden Beispiel) bei Verwendung des erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysators erhält man eine geringere Gelzeit und deshalb eine höhere Produktionsgeschwindigkeit (Formulierung 3). Bei Verwendung von nur Natriumchlorid ohne Zugabe der Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren erhält man eine viel höhere Gelzeit, da die zugegebenen Ersatzstoffe in diesem Falle als Verzögerer wirken anstatt als Katalysatoren (Formulierung 2). Alle die genannten Punkte ergeben sich aus den Formulierungen der folgenden Tabelle V.

In dieser Tabelle sind drei Formulierungen dargestellt:

Die Formulierung 1 wird als Blindprobe angesehen, in der das Harz ohne irgendwelche Ersatzstoffe verwendet wird. Die Formulierung 2 enthält nur Natriumchlorid, welches das Harz ersetzt, und die Formulierung 3 enthält den erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysator, d.h. eine Mischung aus Na-

triumchlorid und Harnstoff-Formaldehyd-Monomeren. Der ²⁰Prozentsatz des substituierten Hartes beträgt in den Formulierungen 2 und 3 jeweils 35%. In der Formulierung 3 wurden 37,5 Teile des reaktionsfähigen Katalysators zugegeben, die 68,5 Teile festes Harz ersetzen, während in der Formulierung 2 68,5 Teile Natriumchlorid zugegeben wurden, welche die gleiche Menge Harz, d.h. 68,5 Teile Harz, ersetzen. Dies zeigt, dass erfindungsgemäss eine Substitution von 1:1,8 erzielt wurde, während bei Verwendung von nur Natriumchlorid eine Substitution von 1:1 erzielt wurde.

Die Gesamtmenge der Harzlösung in der Formulierung 3, ³⁰welche den erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysator enthielt, wurde bei dem gleichen Wert gehalten wie in der Formulierung 1. Dies war im Falle der Formulierung 2 nicht möglich, in der nur Natriumchlorid zugegeben wurde, wegen der grossen Wassermenge, die in der Formulierung erforderlich war ³⁵aufgrund der hohen Harzsubstitution.

Die Gelzeit der Blindprobe betrug 60 Sekunden. In der den reaktionsfähigen Katalysator enthaltenden Formulierung 3 erhielt man eine niedrigere Gelzeit von 40 sek, welche höhere Produktionsgeschwindigkeiten erlaubte; in der Formulierung 2, ⁴⁰in der nur Natriumchlorid verwendet wurde, betrug die Gelzeit 110 sek., da die zugesetzten Komponenten als Verzögerungsmittel anstatt als Katalysatoren wirkten.

Die Spalte A bezieht sich in allen 3 Fällen auf die zum Besprühen von feinem Holzmehl verwendete Lösung, das zur ⁴⁵Herstellung der äusseren Oberfläche der Spanplatten verwendet wurde, während die Spalte B sich in allen 3 Fällen auf die zum Besprühen von Holzspänen verwendete Lösung bezieht, die zur Herstellung des Kerns der Spanplatte verwendet wurden.

Unter Verwendung der Harzformulierungen, wie sie in den ⁵⁰3 Fällen der Tabelle V angegeben sind, wurden Spanplatten hergestellt. Bei dem angewendeten Herstellungsverfahren handelte es sich um das Bison-System, und die Bedingungen wurden in allen 3 Fällen konstant gehalten:

Feuchtigkeit der Matte vor dem Pressen	10,5 ± 0,5%
⁵⁵ Presstemperatur	120 °C
Druck	35kg/cm ²

Die Qualität der hergestellten Spanplatte entsprach den ⁶⁰DIN-Normen 52 360 bis 52 365, und sie wies keine Unterschiede in den Fällen 1 und 3 auf. In dem Fall 2, der nur das Natriumchlorid anstelle des erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysators enthielt, konnten die Eigenschaften der hergestellten Spanplatte nicht gemessen werden, weil die erhaltenen Platten sich bereits bei den normalen Presszeiten ausgedehnt hatten. Dies zeigt, dass das verwendete Natriumchlorid selbst keine ⁶⁵hohen Substitutionsgrade in der Grössenordnung von 35% ergeben kann, wenn es zur Herstellung von Spanplatten mit nur einer einzigen Sprühstufe nach dem an sich bekannten Verfahren verwendet wird.

Tabelle V

	A — 1 — B		A — 2 — B		A — 3 — B	
Harnstoff-Formaldehyd-Harz	100	200	65	130	65	130
Harzfeststoffe	65	130	42	84,5	42	84,5
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung)	—	8	—	8	—	8
Wasser	68,5	31	—	—	68,5	31
Ammoniak von 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
Natriumchlorid (100%)	—	—	23	45,5	—	—
Natriumchlorid A + B	—	—	68,5		—	—
⁽¹⁾ reaktionsfähiger Katalysator (100%)	—	—	—	—	12,5	25
reaktionsfähiger Katalysator A + B	—	—	—	—	37,5	
Wasser	—	—	82	161,5	22,5	45
Gesamtmenge der Harzlösung	170	240	213,5	346,0	170,0	240

Fortsetzung der Tabelle V

	A — 1 — B		A — 2 — B		A — 3 — B	
Gesamtfeststoffgehalt	65	131,6	65	131,6	54,5	111,1
Feststoffgehalt in %	38,2	54,8	30,8	38	54	53
Teile des substituierten festen Harzes	—	—	23	45,5	23	45,5
Teile des durch A + B substituierten festen Harzes	—	—	68,5		68,5	
% Harz, substituiert durch A + B	—	—	35		35	
Verhältnis von zugegebenem festem Substituenten zu substituierten Harzfeststoffen	—	—	1:1		1:1,8	
Gelzeit in sek.	60	60	110		40	
⁽¹⁾ Komponenten des reaktionsfähigen Katalysators in %						
Harnstoff (100%)	30					
Formaldehyd (berechnet als 100% Feststoffe)	15					
Natriumchlorid (100%)	55					

Beispiel 6

Dieses Beispiel erläutert das synergistische Verhalten, das festgestellt wurde, wenn eine Mischung von Natriumchlorid zusammen mit dem nicht-harzartigen Kondensationsprodukt der Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren der Harzformulierung zugesetzt wurde. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI angegeben, in der die Probe 1, abgesehen von den üblichen Zusätzen, die der Harzformulierung für die Herstellung von Spanplatten zugesetzt werden, nur Natrium-

35

chlorid enthielt und die eine Gelzeit von 49 sek. hatte. Die Probe 2 enthielt eine Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat und hatte eine Gelzeit von 51 sek., und die Proben 3 und 4 enthielten beide Natriumchlorid und ein Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat, deren Summe gleich der in der Probe 1 verwendeten Natriumchloridmenge war, alles berechnet als 100% Feststoffe. Die beiden Proben 3 und 4 hatten eine geringere Gelzeit als die Proben 1 und 2, und die beiden Proben 3 und 4 hatten insbesondere eine Gelzeit von 42 sek.

45

Tabelle VI

	1	2	3	4
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Feststoffgehalt 65%)	140	140	140	140
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	8	8	8	8
Ammoniak von 25° Baumé	2	2	2	2
Natriumchlorid (100%)	12	—	8,55	5,5
Harnstoff (100%)	—	1,73	1,73	3,16
Formaldehyd-Harnstoff ⁽¹⁾ (18%ige Lösung in Wasser)	—	2,15	2,15	4,18
Wasser	64	72,12	63,57	63,16
Gesamtmenge	226	226	226	226
Gelzeit in sek. bei 100 °C	49	51	42	42

⁽¹⁾Formaldehyd-Harnstoff als niederes Kondensat mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung:

55 Gew.-Teile Formaldehyd
25 Gew.-Teile Harnstoff
20 Gew.-Teile Wasser

Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert das synergistische Verhalten, das festgestellt wurde, wenn eine Mischung von Kaliumchlorid zusammen mit dem Kondensationsprodukt der Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren der Harzformulierung zugesetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VII angegeben, in der die Probe 1 die Blindprobe darstellt, die Wasser anstelle des erfindungsgemässen Katalysators enthält. Die Probe 2 enthielt Kaliumchlorid und die Probe 3 enthielt eine Mischung aus Kaliumchlorid und einem Kondensat der Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren.

Die Probe 1 hatte eine Gelzeit von 93 Sek., die Probe 2 wies eine schwache katalytische Wirkung auf bei einer Gelzeit von 82 sek., die Probe 3, die den erfindungsgemässen reaktionsfähigen Katalysator enthielt, zeigte jedoch eine überraschend hohe katalytische Wirkung mit einer Gelzeit von 42 sek.

Tabelle VII

	1	2	3
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Feststoffgehalt 65%)	140	140	140
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	8	8	8
Ammoniak von 25° Baumé	3	3	3
Kaliumchlorid (100%)	–	12	12
Harnstoff (100%)	–	–	7,38
Formaldehyd-Harnstoff ⁽¹⁾ (80%ige Lösung in Wasser)	–	–	9
Wasser	75	63	46,62
Gesamtmenge	226	226	226
Gelzeit in sek bei 100 °C	93	82	42

⁽¹⁾Formaldehyd-Harnstoff als niederes Kondensat mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung:
55 Gew.-Teile Formaldehyd
25 Gew.-Teile Harnstoff
20 Gew.-Teile Wasser

Beispiel 8

Dieses Beispiel betrifft die Herstellung einer furnierten Spanplatte. Es erläutert insbesondere die Tatsache, dass der erfindungsgemässe Katalysator auch zum Verleimen von flachen Brettern (Platten), wie z.B. zur Herstellung von Sperrholz, Schichtplatten, furnierten Platten (Brettern) oder anderen Mehrschichtenplatten bzw. -brettern verwendet werden kann. In diesem Falle wurde eine furnierfolie vom Tianna-Typ einer Dicke von 0,6 mm und mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10% auf beide Oberflächen einer geschmirgelten Spanplatte mit einer Dicke von 15 mm, einer Grösse von 185 × 305 cm und einem Feuchtigkeitsgehalt von 9% aufgeleimt. Der Leim wurde mittels einer Leimverteilungsvorrichtung auf der Spanplatte verteilt.

Tabelle IX

	1	2	3	4
Melamin-Formaldehyd-Harz (Feststoffgehalt 65%)	140	140	140	140
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	8	8	8	8
Ammoniak von 25° Baumé	2	2	2	2
Natriumchlorid (100%)	–	12	–	12
Harnstoff (100%)	–	–	3,2	3,2
Formaldehyd (100%)	–	–	1,65	1,65
Wasser	76	64	71,15	59,15

Die Platten wurden unter einem Druck von 7 kp/cm² bei einer Temperatur von 120 °C gepresst. Es sind zwei Proben angegeben. In der Probe 1 wurde die normale Leimformulierung verwendet, während in der Probe 2 eine erfindungsgemässe Formulierung verwendet wurde. Die Formulierungen sind in der folgenden Tabelle VIII angegeben.

Während die mit der Formulierung gemäss Probe 1 hergestellten Platten eine Presszeit von 2 min benötigten, benötigten die mit der Formulierung gemäss Probe 2 hergestellten Platten nur eine Presszeit von 1,7 min. Die unter Verwendung des erfindungsgemässen Katalysators für die Herstellung von furnierten Spanplatten verwendete Leimformulierung hatte die folgenden Eigenschaften:

Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit um 15%
15 Leimeinsparung 26%

Tabelle VIII

	1	2
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Feststoffgehalt 65%)	100	70
Ammoniumchlorid (20%ige Lösung in Wasser)	8	8
25 Natriumchlorid	–	6,00
Harnstoff (100%)	–	1,62
Formaldehyd (100%)	–	0,83
Wasser	–	21,55
Mehl	7	10
30 Gesamtmenge	115	118

Beispiel 9

35 Dieses Beispiel erläutert das synergistische Verhalten, das beobachtet wurde, wenn eine Mischung von Natriumchlorid mit Harnstoff- und Formaldehyd-Monomeren einer Harzformulierung auf Basis eines Melamin-Formaldehyd-Harzes zugesetzt wurde. Bei dem verwendeten Harz handelte es sich um Kauramin 542 der Firma BASF.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IX angegeben. Bei der Probe 1 handelte es sich um eine Blindprobe. Die Probe 2 enthielt, abgesehen von der üblichen Harzformulierung, Ammoniumchlorid und Ammoniak sowie 45 Natriumchlorid. Die Probe 3 enthielt, abgesehen von der üblichen Harzformulierung, Ammoniumchlorid und Ammoniak sowie auch Harnstoff und Formaldehyd. Alle diese Proben hatten die gleiche Gelzeit von 65 sek. Die Probe 4 enthielt, abgesehen von der üblichen Harzformulierung, Ammoniumchlorid und 50 Ammoniak sowie Harnstoff, Formaldehyd und Natriumchlorid, wobei die Gesamtsumme der zugegebenen Mischung gleich der Menge der in den Proben 2 und 3 zugegebenen Einzelkomponenten war. Die Probe 4 stellt deshalb ein Beispiel für die Verwendung des erfindungsgemässen Katalysators dar, und sie hatte 55 tatsächlich eine viel geringere Gelzeit von 48 Sekunden.

Gesamtmenge	226	226	226	226
Gelzeit in sek bei 100 °C	65	65	65	48

Ähnliche Ergebnisse können erhalten werden, wenn in den obigen Beispielen das Natrium- oder Kaliumchlorid durch Lithiumchlorid oder die Fluoride, Bromide oder Jodide von Natrium, Kalium oder Lithium ersetzt wird.