



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 658 218 A5

⑤① Int. Cl.4: B27 N 3/00

// C 08 L 61/00, C 08 K 5/05, 5/20

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 471/84

⑦③ Inhaber:
Enigma N.V., Curaçao (NL)

㉒ Anmeldungsdatum: 01.02.1984

③① Priorität(en): 07.02.1983 GB 8303350
26.07.1983 GB 8320128

⑦② Erfinder:
Vergopoulo Markessini, Efthalia, Thessaloniki (GR)

㉔ Patent erteilt: 31.10.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1986

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ Formaldehydbindendes Mittel.

⑤⑦ Es wird ein formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in flächenförmigen Holzcellulosematerialien, wie Spanplatten, Sperrholz oder Tischlerplatten, in denen ein Klebstoff auf Formaldehydbasis verwendet wird, beschrieben. Das formaldehydbindende Mittel enthält eine organische Hydroxyilverbindung und ein Amid.

PATENTANSPRÜCHE

1. Formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in Platten, die aus Holzcellulosematerialien unter Verwendung von Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Lösung von
 - (a) mindestens einer organischen Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
 - (b) mindestens einem Amid
 in Wasser aufweist.
2. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich (c) eine organische Verbindung enthält, die als Lösungsmittel für (a) und (b) wirkt und auch mit Formaldehyd reagiert.
3. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (c) ein einwertiger aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
4. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem (d) eine in Wasser lösliche anorganische Verbindung enthält.
5. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenwasserstoffsalt ist.
6. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenid eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist.
7. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (d) Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Calciumchlorid ist.
8. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
9. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden zweiwertigen, dreiwertigen und fünfwertigen Alkoholen, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Monosacchariden, bis zu 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Disacchariden und Polysacchariden mit einer Ostwald-Viskosität bis zu 200 mPas bei 25°C und einer Konzentration, die 37% Refraktion entspricht, gewählt ist.
10. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) aus aromatischen Alkoholen und Phenolen gewählt ist.
11. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (a) aus nur einen Benzolring enthaltenden einwertigen und mehrwertigen aromatischen Alkoholen sowie einwertigen und mehrwertigen Phenolen gewählt ist.
12. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
13. Formaldehydbindendes Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Amiden und nur einen Benzolring enthaltenden aromatischen Amiden gewählt ist.
14. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Komponente (a) plus Komponenten (c) und (d), falls vorhanden, zu Komponente (b) 10 : 100 bis 400 : 100 beträgt.
15. Formaldehydbindendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es 20 bis 80 Gew.-% der wirksamen Bestandteile enthält.
16. Verfahren zur Herstellung des formaldehydbindenden Mittels nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (a) mindestens eine organische Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
 - (b) mindestens ein Amid
 und Wasser bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 70°C mischt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man ausserdem (c) mindestens eine organische Verbindung, die als Lösungsmittel für (a) und (b) wirkt und auch mit Formaldehyd reagiert, vorzugsweise einen einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, zumischt.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass man ausserdem (d) eine in Wasser lösliche organische Verbindung, vorzugsweise ein wasserlösliches Halogenwasserstoffsalt, zumischt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (d) ein wasserlösliches Halogenid eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls verwendet.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (d) Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Calciumchlorid verwendet.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden zweiwertigen, dreiwertigen und fünfwertigen Alkoholen, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Monosacchariden, bis zu 12 Kohlenstoffatome enthaltenden Disacchariden und Polysacchariden mit einer Ostwald-Viskosität bis zu 200 mPas bei 25°C und einer Konzentration, die 37% Refraktion entspricht, gewählt ist.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) aus aromatischen Alkoholen und Phenolen gewählt ist.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) aus nur einen Benzolring enthaltenden einwertigen und mehrwertigen aromatischen Alkoholen sowie einwertigen und mehrwertigen Phenolen gewählt ist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) in Wasser oder in einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen löslich ist.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente (b) aus bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Amiden und nur einen Benzolring enthaltenden aromatischen Amiden gewählt ist.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Komponente (a) plus Komponenten (c) und (d), falls vorhanden, zu Komponente (b) 10 : 100 bis 400 : 100 beträgt.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das formaldehydbindende Mittel 20 bis 80 Gew.-% der wirksamen Bestandteile enthält.
29. Verfahren zur Herstellung von Platten aus Holzcellulosematerialien unter Verwendung eines Klebstoffes auf Basis von Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Klebstoff ein formaldehydbindendes Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zusetzt.
30. Platten, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 29.

Platten, wie Spanplatten und dergleichen, werden unter Verwendung von Klebstoffen aus Holzcellulosematerialien hergestellt. Die bevorzugten Klebstoffe (oder Leime) sind solche auf Basis von Formaldehyd, wie Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd- und Resorcin-Formaldehyd-Harze oder Gemische davon. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass unter Verwendung dieser Klebstoffe hergestellte Platten einen Formaldehydgeruch haben, der sowohl schädlich als auch unangenehm ist. Formaldehyd wird sowohl während der Herstellung derartiger Platten als auch während ihrer Lagerung und Endverwendung emittiert.

Viele Verfahren zur Verhinderung der Emission von Formaldehyd wurden vorgeschlagen, aber sie sind alle entweder unwirksam oder verschlechtern die Eigenschaften der Platten oder erfordern komplizierte Anwendungsverfahren. Einige dieser Verfahren umfassen das Besprühen oder Überziehen durch Streichen der aus der Presse austretenden warmen Platten mit verschiedenen Lösungen, wie Lösungen von Harnstoff und/oder Ammoniak oder von Ammoniumsalzen. Im allgemeinen sind Verfahren dieses Typs für die industrielle Anwendung nicht erwünscht, weil sie zusätzliche Verfahrensstufen erfordern und jedenfalls nicht sehr wirksam sind.

Andere Verfahren umfassen die Verwendung sehr komplizierter Gemische einer grossen Anzahl von Komponenten, von denen einige natürliche Leime sind. Diese Produkte sind ebenfalls nicht sehr wirksam. Einer ihrer Nachteile beruht auf der Tatsache, dass die Eigenschaften von natürlichen Produkten nicht konstant sind.

Eine andere Methode zur Verringerung des Gehaltes an freiem Formaldehyd umfasst die Verwendung einer wässrigen Suspension von mit einem Spezialwachs beschichteten, durch Sprühkristallisation erzeugten Harnstoffgranalien. Auch dieses Verfahren erfordert eine separate Speiseleitung, weil das Produkt nicht der Klebstoffformulierung selbst zugesetzt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein formaldehydbindendes Mittel zur Verfügung zu stellen, das den Formaldehydgeruch wirksam verringert, ohne die Eigenschaften der Platte zu verschlechtern, ohne die Reaktionsfähigkeit der Klebstoffformulierungen zu verändern und ohne irgendwelche zusätzlichen Stufen bei der Herstellung von Spanplatten, Sperrholz oder Tischlerplatten zu erfordern.

Die Erfindung bezieht sich auf ein formaldehydbindendes Mittel für die Verwendung in Platten, die unter Verwendung von Klebstoffen auf Formaldehydbasis aus Holzcellulosematerialien hergestellt werden; das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine Lösung von

(a) mindestens einer organischen Hydroxylverbindung mit Ausnahme von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

(b) mindestens einem Amid in Wasser aufweist. Das formaldehydbindende Mittel kann auch (c) eine organische Verbindung, die als Lösungsmittel für (a) und (b) wirkt und auch mit Formaldehyd reagiert, und/oder (d) eine in Wasser lösliche anorganische Verbindung enthalten. Die organische Verbindung (c) ist vorzugsweise ein einwertiger aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die anorganische Verbindung (d) ist vorzugsweise ein Halogenwasserstoffsalt. Selbst wenn die einzelnen Komponenten in Wasser nicht löslich sind, können sie sich in Wasser lösen, wenn ein Gemisch derselben in Wasser auf 70 °C erhitzt wird.

Vorzugsweise sind die organischen Hydroxylverbindungen [Komponente (a)] in Wasser oder in niederen einwertigen aliphatischen Alkoholen löslich. Beispiele von derartigen bevorzugten Hydroxylverbindungen sind bis zu 6 Kohlen-

stoffatomen enthaltende zweiwertige, dreiwertige und fünf-wertige Alkohole, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthaltende Monosaccharide, bis zu 12 Kohlenstoffatome enthaltende Disaccharide und Polysaccharide mit einer Ostwald-Viskosität von bis zu 200 mPas bei 25 °C und einer Konzentration, die 37% Refraktion entspricht. Andere Beispiele von bevorzugten Hydroxylverbindungen sind aromatische Alkohole und Phenole, die vorzugsweise allein oder in Kombination mit einem oder mehreren der oben genannten zweiwertigen, dreiwertigen und/oder fünfwertigen Alkohole und/oder Monosaccharide, Disaccharide und/oder Polysaccharide verwendet werden. Die Phenole und aromatischen Alkohole können einwertige oder mehrwertige Phenole bzw. einwertige oder mehrwertige aromatische Alkohole, die nur einen Benzolring enthalten, sein.

Spezifische Beispiele von geeigneten organischen Hydroxylverbindungen sind Monoethylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Fructose, Mannose, Sorbit, Dextrose, Saccharose, Maltose, Lactose, Dextrin, Phenol, Resorcin, Hydrochinon und dergleichen.

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

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

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

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

Das Gewichtsverhältnis von organischer Hydroxylverbindung [Komponente (a) sowie Komponente (c), falls vorhanden] und anorganischer Verbindung [Komponente (d), falls vorhanden] zu Amid [Komponente (b)] beträgt vorzugsweise 10 : 100 bis 400 : 100, insbesondere 10 : 100 bis 200 : 100. Das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel kann den üblichen Leimformulierungen in Mengen von 1 bis 10%, vorzugsweise 3 bis 7%, an Feststoffen des formaldehydbindenden Mittels, bezogen auf das Gewicht des flüssigen Harzes, das 65 Gew.-% Harzfeststoffe enthält, zugesetzt werden.

Das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel kann 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, der wirksamen Bestandteile [Komponente (a) und (b) sowie Komponenten (c) und/oder (d), falls vorhanden] enthalten. Der Wassergehalt des formaldehydbindenden Mittels hängt von der Löslichkeit der wirksamen Bestandteile und der Menge an Wasser, die in den Leimformulierungen geduldet werden kann, ab.

Das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel kann hergestellt werden, indem man einfach die wirksamen Bestandteile und Wasser in einen Mischer gibt und mischt, bis die wirksamen Bestandteile gelöst sind. Dies kann bei Raumtemperatur oder bei einer erhöhten Temperatur bis zu 70 °C erfolgen.

Das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel kann immer dann verwendet werden, wenn aus Holzcellulo-

sematerialien unter Verwendung von Klebstoffen auf Basis von Formaldehyd, wie Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd- oder Resorcin-Formaldehyd-Harzen oder Mischungen davon, Platten hergestellt werden.

Wenn man das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel verwendet, ist es möglich, Platten herzustellen, die tatsächlich weniger als 10 mg freien Formaldehyd pro 100 g der trockenen Platte, bestimmt mittels der Perforatormethode Nr. EN 120 der F.E.S.Y.P. (Fédération Européenne des Syndicats des Fabricants de Panneaux de Particules), enthalten.

Die Menge der Verringerung des freien Formaldehyds hängt von vielen Faktoren ab und kann daher innerhalb weiter Grenzen schwanken. Wenn die Emission von freiem Formaldehyd hoch ist (höher als 50 mg Formaldehyd pro 100 g der trockenen Platte), kann die Verringerung hoch sein und 60 bis 85% betragen. Wenn die Emission von freiem Formaldehyd verhältnismässig gering ist, das heisst 20 bis 50 mg freier Formaldehyd pro 100 g der trockenen Platte, beträgt die maximale Verringerung gewöhnlich 50 bis 60%. Der erzielte Betrag der Verringerung hängt auch von der Menge des verwendeten formaldehydbindenden Mittels ab: Je mehr formaldehydbindendes Mittel verwendet wird, desto niedriger ist die Menge an freiem Formaldehyd.

Wenn die wirksamen Bestandteile des formaldehydbindenden Mittels in Kombination miteinander verwendet werden, ist die Verringerung des freien Formaldehyds überraschenderweise viel höher als die Summe der Wirkungen der separaten Komponenten, und sie haben keine nachteilige Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit der Leimformulierung oder die Eigenschaften der Platten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Teile und Prozente sind auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

In diesem Beispiel ist die Hydroxylgruppen enthaltende organische Verbindung Glycerin, und das Amid ist Harnstoff. Hier wird das synergistische Verhalten dieser beiden Verbindungen erläutert. Verschiedene Leimformulierungen werden hergestellt, und jede wird anschliessend zur Herstellung von Spanplatten verwendet.

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

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

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

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

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermassen:

	Probe 1 Gew.- Teile	Probe 2 Gew.- Teile	Probe 3 Gew.- Teile
5			
Glycerin (100%-ig)	270	590	—
Harnstoff (100%-ig)	320	—	590
Wasser	410	410	410
10	1000	1000	1000
% Feststoffe	59	59	59

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g	2 g	3 g
20				
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H 1,27:1)	3077	3077	3077	3077
Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	400	400	400	400
25				
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250
Ammoniak 25°	5	5	5	5
30				
Baumé	—	308	—	—
Probe 1	—	—	308	—
Probe 2	—	—	—	308
Probe 3	—	—	—	—
Wasser	268	—	—	—
35				
Summe	4000	4040	4040	4040
Gelzeit in sec	68	68	71	62

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzspan sprüht. Platten werden bei 10 und 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2	3
50				
Dichte (kg/m ³)	683	669	663	657
Biegefestigkeit (N/mm ²)	19,9	18,1	17,3	16,3
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,73	0,72	0,71	0,63
55				
2-Stunden-Dickenquellung (%)	5,2	4,9	4,5	5,4
24-Stunden-Dickenquellung (%)	51,4	49,9	47,4	53,1
60				
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	15,8	8,5	8,7	11,7

Beispiel 2

Dies ist ein weiteres Beispiel, das das synergistische Verhalten von Glycerin und Harnstoff bei der Verringerung des freien Formaldehydes in Spanplatten erläutert, während die mechanischen Eigenschaften der Platten sowie die Wasserbeständigkeit aufrechterhalten werden.

Der Vergleich enthält keine der Komponenten des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels. Probe 1 enthält beide Komponenten des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels, und Probe 2 enthält nur eine der beiden Komponenten (die wirksamste der beiden Komponenten).

Es wird wiederum festgestellt, dass nur Probe 1 einen Gehalt an freiem Formaldehyd ergibt, der unter 10 mg pro 100 g der trockenen Platte liegt (was der gewünschte Wert für die Klasse E 1 ist), und die einzige Probe ist, die absolut gleichwertige mechanische Eigenschaften und Wasserbeständigkeit hat. Die Verringerung des Formaldehydes beträgt tatsächlich 34%.

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermassen:

	Probe 1 Gew.-Teile	Probe 2 Gew.-Teile
Glycerin (100%-ig)	128	128
Harnstoff (100%-ig)	424	—
Wasser	448	872
	1000	1000
% Feststoffe	55,2	12,8

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g	2 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	3077	3077
Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ig)	400	400	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5
	Vergleich	1	2
Probe 1	—	268	—
Probe 2	—	—	268
Wasser	268	—	—
Summe	4000	4000	4000
Gelzeit in sec	66	67	69

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

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

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert die Wirksamkeit von Monoethylenglycol zusammen mit Harnstoff als formaldehydbindendes Mittel.

Es werden zwei Formulierungen hergestellt: der Vergleich ohne irgendeinen der Bestandteile des erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittels und Probe 1, die sowohl Monoethylenglycol als auch Harnstoff enthält.

Aus diesen beiden Leimformulierungen werden Platten hergestellt, und es wird auch hier bewiesen, dass mit dem erfindungsgemässen formaldehydbindenden Mittel unter Verwendung eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes, das normalerweise als E 2 klassifizierte Platten liefert (Vergleich), Platten erhalten werden, die als E 1 klassifiziert werden (Probe 1).

Die Verringerung des Formaldehydes beträgt in diesem Falle 37%.

Die Formulierung der verwendeten Probe 1 ist folgendermassen:

	Probe 1 Gew.-Teile
Monoethylenglycol 100%-ig	360
Harnstoff 100%-ig	365
Wasser	275
	1000
% Feststoffe	72,5

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H 1,27:1)	3077	3077
Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	400	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5
Probe 1	—	268
Wasser	268	—
Summe	4000	4000
Gelzeit in sec	66	60

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1
Dichte (kg/m ³)	685	684
Biegefestigkeit (N/mm ²)	20,7	20,2
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,74	0,74
2-Stunden-Dickenquellung (%)	11,0	8,6
24-Stunden-Absorption (%)	23,5	22,6
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	14,3	9,0

Beispiel 4

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

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

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

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

Die Formulierungen der verschiedenen verwendeten Proben sind folgendermassen:

	Probe 1 Gew.-Teile	Probe 2 Gew.-Teile
Monoethylenglycol 100%-ig	230	580
Harnstoff 100%-ig	350	—
Wasser	420	420
	1000	1000
% Feststoffe	58	58

Die Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g	2 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	3077	3077
Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	400	400	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5
Probe 1	—	268	—
Probe 2	—	—	268
Wasser	268	—	—
Summe	4000	4000	4000
Gelzeit in sec	70	71	76

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2
Dichte (kg/m ³)	688	688	687
Biegefestigkeit (N/mm ²)	17,6	17,6	17,5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,55	0,60	0,56
2-Stunden-Dickenquellung (%)	6,7	4,9	4,7
24-Stunden-Absorption (%)	20,1	20,1	19,5
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	15,0	10,3	12,3

Beispiel 5

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

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat die folgende Formulierung:

	Gewichtsteile
Glycerin 100%-ig	270
Harnstoff 100%-ig	318
Wasser	412
	1000
% Feststoffe	58,8

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g	2 g	3 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H = 1,4:1)	3077	3077	3077	3077
Härter (Ammoniumchlorid 15%-ig)	293	380	380	380
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	5	5	5
Formaldehydbindendes Mittel	—	154	215	375
Wasser	375	134	73	—
Summe	4000	4000	4000	4087
Gelzeit in sec	73	73	72	75

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2	3
Dichte (kg/m ³)	680	687	685	688
Biegefestigkeit (N/mm ²)	22,0	22,5	22,3	21,6
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,61	0,63	0,66	0,64
2-Stunden-Dickenquellung (%)	10,1	9,3	8,8	9,5
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,6	21,8	21,0	21,5
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	22,2	13,0	10,1	9,5

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

Beispiel 6

In diesem Beispiel werden sechs verschiedene Typen von Polyalkoholen, zwei verschiedene Typen von Amiden, ein einziges Additiv und verschiedene Verhältnisse von Alkohol

zu Amid, die einen Bereich von 57,5/100 bis 385/100 umfassen, erläutert.

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

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Dextrose	230	—	—	—	—	—
Diethylenglycol	—	330	—	—	—	—
Monoethylenglycol	—	—	260	—	—	110
Glycerin	—	—	—	500	—	—
Saccharose	—	—	—	—	—	110
Sorbit	—	—	—	—	140	—
Methanol	—	—	200	—	140	80
Harnstoff	400	300	—	130	350	330
Thioharnstoff	—	—	170	—	—	—
Wasser	370	370	370	370	370	370
Summe	1000	1000	1000	1000	1000	1000
% Feststoffe	63	63	63	63	63	63
Gewichtsverhältnis Alkohol/Amid	57,5/100	110/100	270/100	385/100	80/100	91/100

Alle oben erwähnten Zahlen sind Gewichtsteile.

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g	6 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz 65%-ig (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	3077	3077	3077	3077	3077	3077
Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ige Lösung)	400	500	500	500	500	500	500
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	—	—	—	—	—	—
Formaldehydbindendes Mittel	—	—	—	—	—	—	—
Probe 1	—	307	—	—	—	—	—
Probe 2	—	—	307	—	—	—	—
Probe 3	—	—	—	307	—	—	—
Probe 4	—	—	—	—	307	—	—
Probe 5	—	—	—	—	—	307	—
Probe 6	—	—	—	—	—	—	307
Wasser	268	—	—	—	—	—	—
Summe	4000	4134	4134	4134	4134	4134	4134
Gelzeit in sec	65	66	65	67	66	62	69

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierung auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck be-

trägt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2	3	4	5	6
Dichte (kg/m ³)	688	689	687	685	690	685	692
Biegefestigkeit (N/mm ²)	19,6	19,5	18,3	19,5	20,1	19,3	19,4
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,71	0,69	0,67	0,73	0,74	0,72	0,70
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,0	6,5	5,0	5,5	6,1	6,5	6,2
24-Stunden-Dickenquellung (%)	19,7	19,3	20,0	19,8	19,5	20,1	19,9
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	16,1	8,9	8,6	11,0	9,0	9,8	8,5
Formaldehydverringierung (%)	—	45	47	32	44	39	47

Die oben zusammengestellten Resultate beweisen, dass alle verwendeten Proben Werte ergeben, die dem Vergleich äquivalent sind, während die Verringerung des Formaldehyds in der Grössenordnung von 32 bis 47% liegt.

Beispiel 7

In diesem Beispiel werden drei verschiedene Typen von

Hydroxylgruppen enthaltenden organischen Verbindungen, nämlich Dextrin, Phenol und Resorcin, verwendet.

Ein einwertiger Alkohol, der als Additiv wirkt und von Methanol verschieden ist, wird ebenfalls erläutert, nämlich Ethylalkohol.

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

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Monoethylenglycol	230	—	—	—
Dextrin	—	140	—	—
Phenol	—	—	130	—
Resorcin	—	—	—	130
Methanol	—	140	130	130
Ethanol	80	—	—	—
Harnstoff	350	350	370	370
Wasser	340	370	370	370
	1000	1000	1000	1000
% Feststoffe	66	63	63	63

Alle oben aufgeführten Zahlen sind Gewichtsteile. Die Proben von formaldehydbindenden Mitteln werden in diesem Beispiel verwendet, um einen Teil des verwendeten Harzes zu ersetzen.

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g	2 g	3 g	4 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	2770	2770	2770	2770
Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ige Lösung)	400	500	400	450	400
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250	250	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	—	—	—	—
Formaldehydbindendes Mittel					
Probe 1	—	307	—	—	—
Probe 2	—	—	307	—	—
Probe 3	—	—	—	307	—
Probe 4	—	—	—	—	307
Wasser	268	—	—	—	—
Summe	4000	3827	3727	3777	3727
Gelzeit in sec	65	64	62	63	63

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck

⁴⁵ beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der gepressten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1	2	3	4
Dichte (kg/m ³)	702	698	695	705	710
Biegefestigkeit (N/mm ²)	20,1	19,5	19,7	20,0	20,8
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,75	0,70	0,75	0,73	0,72
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,1	6,8	6,5	6,3	6,6
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,3	21,5	21,3	21,8	21,3
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	13,1	9,6	9,2	8,2	10
Formaldehydverringierung (%)	—	27	30	37	24

Die oben angegebenen Resultate beweisen, dass alle Proben Werte haben, die denjenigen der Vergleichsprobe, die kein formaldehydbindendes Mittel enthält, äquivalent sind, obgleich das letztere in den anderen Formulierungen eine

⁵⁰ äquivalente Menge Harnstoff-Formaldehyd-Harz ersetzt. Die Verringerung des Formaldehydes variiert in diesem Beispiel von 24 bis 37%.

Beispiel 8

In diesem Beispiel wird nur ein Typ von formaldehydbindendem Mittel verwendet, und das Harz ist ein Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz.

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat die folgende Formulierung:

	Gewichtsteile
Monoethylenglycol	300
Harnstoff	330
Wasser	370
	1000

Die verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g
Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz 63%-ig	5600	5600
Härter (15,5%-ige wässrige Ammoniumchloridlösung)	840	840
Paraffinemulsion 50%-ig	150	150
Formaldehydbindendes Mittel	—	560
Summe	6590	7150
Gelzeit in sec	73	79

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der erzeugten Platten betragen 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1
Dichte (kg/m ³)	705	695
Biegefestigkeit (N/mm ²)	26,2	25,9
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,27	0,26
Zugfestigkeit V100 (N/mm ²)	2,7	2,6
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,1	6,2
24-Stunden-Dickenquellung (%)	12,0	11,3
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	12,8	7
Formaldehydverringierung (%)	—	45

Die oben aufgeführten Resultate beweisen, dass das erfindungsgemässe formaldehydbindende Mittel auch für Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze verwendet werden kann und die Emission von freiem Formaldehyd beträchtlich verringert, ohne die Eigenschaften der Platten nachteilig zu beeinflussen.

Beispiel 9

In diesem Beispiel enthält das verwendete formaldehydbindende Mittel eine anorganische Verbindung [Komponente (d)], die in diesem Falle Natriumchlorid ist.

Das verwendete formaldehydbindende Mittel hat die folgende Formulierung:

	Gewichtsteile
Monoethylenglycol 100%-ig	270
Harnstoff 100%-ig	318
Natriumchlorid 100%-ig	50
Wasser	362
Summe	1000
% Feststoffe	63,8

Die in den verschiedenen Proben verwendeten Leimformulierungen sind folgendermassen:

	Vergleich g	1 g
Harnstoff-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis F:H = 1,27:1)	3077	2770
Härter (Ammoniumchlorid, 15%-ige Lösung)	400	450
Paraffinemulsion 50%-ig	250	250
Ammoniak 25° Baumé	5	—
Formaldehydbindendes Mittel	—	307
Wasser	268	—
Summe	4000	3777
Gelzeit in sec	65	64

Im Laboratorium werden einschichtige Platten hergestellt, indem man jede dieser Formulierungen auf 25 kg Holzschnitzel sprüht. Platten werden bei 10, 9 und 8 Sekunden/mm gepresst. Die Dicke der Platten beträgt 17,3 mm. Die Temperatur der Presse beträgt 200 °C, und der Druck beträgt 35 kg/cm². Die Abmessungen der gepressten Platten sind 40 × 56 cm.

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

	Vergleich	1
Dichte (kg/m ³)	695	699
Biegefestigkeit (N/mm ²)	19,9	19,5
Zugfestigkeit (N/mm ²)	0,71	0,73
2-Stunden-Dickenquellung (%)	7,0	6,6
24-Stunden-Dickenquellung (%)	20,5	20,8
Freier Formaldehyd (mg/100 g trockene Platte)	17	9,5
Formaldehydverringierung (%)	—	44

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