

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 284 887 A5

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

5(51) C 09 J 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 09 J / 329 554 4 (22) 14.06.89 (44) 28.11.90

(71) siehe (73)

(72) Wagenführ, André, Dr. Dipl.-Ing.; Scheithauer, Margot, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(73) VEB Wissenschaftlich-Technisches Zentrum der Holzverarbeitenden Industrie, Zellescher Weg 24, Dresden, 8020, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung einer in Kombination mit Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen einzusetzenden formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente**

(55) Verfahren; Herstellung; Formaldehydemission; Klebstoffkomponente; Harnstoff-Formaldehydharz; Holzwerkstoffindustrie; pektinolytisch; Industrieenzym; Fermentation; Nadelholzrinde; Heißwasserextrakt

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer in Kombination mit Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen einzusetzenden formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente. Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer für die Anwendung in der Holzwerkstoffindustrie, insbesondere in der Sperrholz-, Faserplatten- und Spanplattenindustrie vorgesehenen formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente als Klebstoffbeigabe zu Harnstoff-Formaldehydharz-Leimflotten. Erfindungsgemäß wird ein industriell hergestelltes Harnstoff-Formaldehydharz in einem Volumenanteil bis zu 20% mit einer Beigabe eines modifizierten Extraktes aus Nadelholz-Rindenmaterial beaufschlagt, wobei der modifizierte Rindenextrakt unter festgelegten Prozeßparametern mittels pektinolytischer Industrieenzym-Fermentation gewonnen wurde.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer in Kombination mit Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen einzusetzenden formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf an sich bekannte Weise aus frischen Lärchen-, Fichten- oder anderen Nadelholz-Rindenstücken ein Heißwasserextrakt gewonnen wird, daß dieser 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% eingeeengt und einer Weiterverwendung als anteilige Klebstoffkomponente in Harnstoff-Formaldehydharz-Leimflotten mit Volumenanteilen bis zu 20%... 30% zugeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung einer in Kombination mit Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen einzusetzenden formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Enzympräparat Biozym P eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung einer in Kombination mit Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen einzusetzenden formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente 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 Herstellung einer für die Anwendung in der Holzwerkstoffindustrie, insbesondere in der Sperrholz-, Faserplatten- und Spanplattenindustrie vorgesehenen formaldehydemissionsvermindernden Klebstoffkomponente als Klebstoffbeigabe zu Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Extrakte von Nadelholzrinden wurden bisher versuchsweise u. a. zur Herstellung kalthärtender Klebstoffe eingesetzt, meist in Kombination mit synthetischen Recorcin-Formaldehydharzen. Es konnten dort bis zu 50% des Recorcinharzes durch Rindenextrakte ersetzt werden. Ebenso können sich die Polyphenole der Nadelholzrinden (kondensierte Tannine) auf Grund ihrer Reaktivität gegenüber Formaldehyd auf das Formaldehydabgabepotential z. B. von Holzspanplatten positiv auswirken. Entsprechende Vorschläge wurden bereits unterbreitet (z. B. DE-OS 23 17 884). Allerdings ist die Frage der Bereitstellung der Tannine verhältnismäßig problematisch. Die Gewinnung ist sehr aufwendig und teuer, weshalb die **industrielle Anwendung** zum Zwecke der Verringerung der Formaldehydemission bei Harnstoff-Formaldehydharz-Bindemitteln in bisher keinem bekannten Fall tatsächlich stattfand.

Die prinzipiell möglichen Verfahrensweisen der Bereitstellung von Tanninen sind entweder die sehr kostenintensive chemische Synthese (Gewinnung von Labormengen) oder die (i. d. R. chemische) Herauslösung entsprechender Extraktstoffe aus Nadelholz-Rindenmaterial. Bei der chemischen Rindenaufbereitung kommen u. a. Äthanol oder Natronlauge zur Anwendung. Letztere Vorgehensweise bedingt aber einen verhältnismäßig langen Abbauprozess und geht vor allen Dingen einher mit einem teilweisen Abbau auch derjenigen Inhaltsstoffe, die an sich im Ergebnis der Verfahrensdurchführung gewonnen werden sollen, kurz, die Effektivität der Tanningewinnung durch chemischen Nadelholz-Rindenaufschluß ist nicht zufriedenstellend.

Ein anderer Weg der Gewinnung von Tanninen ist die sog. Heißwasserextraktion von stark zerkleinerten Rindenstücken. Die aus der Baumrinde auf dem Wege der Heißwasserextraktion relativ einfach herauslösbaren Extraktstoffe haben eine hohe Reaktivität gegenüber Formaldehyd, so daß nach Herbeiführung einer entsprechenden chemischen Reaktion höchmolekulare, unschmelzbare Kondensationsprodukte entstehen. Hieraus ergibt sich die oben erwähnte anteilige Beigabemöglichkeit 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 der Heißwasserextraktion ist jedoch das zusätzliche Herauslösen eines unvermeidbaren Begleitanteiles von Kohlehydraten (Pektin, Hemicellulosen), welcher sich hinsichtlich der Festigkeitswerte einer späteren Verklebung außerordentlich ungünstig auswirkt (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.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einem auf der Rohstoffgrundlage von Nadelholz-Rindenabfällen basierenden Verfahren zur rationellen Herstellung einer in Kombination mit Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen bzw. -Bindemitteln anzuwendenden Klebstoffkomponente.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur im Vergleich zu chemischen Rindenaufschlußverfahren schonenderen und im Vergleich zu Mikroorganismen-Aufschlußverfahren effektiveren Gewinnung einer formaldehydemissionsvermindernden Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoff-Zuschlagskomponente, welche die Klebeigenschaften eines entsprechend modifizierten Harnstoff-Formaldehydharzes nicht oder nicht wesentlich beeinträchtigen soll.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß auf an sich bekannte Weise aus frischen Lärchen-, Fichten- oder anderen Nadelholz-Rindenstücken in Heißwasserextrakt gewonnen wird, daß dieser 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 Harnstoff-Formaldehydharz-Leimflotten 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 chemischen Behandlungsverfahren sehr gezielt 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 verbundenen Pektine und Hemizellulosen 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). Eine prozentuale Beigabe von Fichtenrindenextrakten, die zuvor auf 40% eingengt wurden, zu einer Harnstoff-Formaldehydharz-Leimflotte ist bis zu 20% möglich. Durch den im Vergleich zu Fichtenrindenextrakten noch höheren Anteil freier phenolischer Hydroxylgruppen bei Lärchenrindenextrakten werden noch günstigere Verhältnisse bei der Verklebung erreicht. Somit können im Vergleich zu den Fichtenrindenextrakten bei Lärchenrindenextrakteinsatz ggf. sogar noch größere Beigaben des modifizierten Extraktes zugesetzt werden.

Es ließ sich nachweisen, daß durch die (auf die erfindungsgemäße Weise) pektinolytisch modifizierten und nachfolgend verengten Heißwasserextrakte aus Nadelholzrinde, insbesondere aus Lärchenrinde, eine bis zu 18%ige Absenkung des Formaldehydabgabepotentials entsprechend tanninbeaufschlagter Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen stattfand, ohne daß sich die Festigkeitswerte der Klebverbindungen gegenüber nichtmodifizierten Klebproben nachweisbar veränderten. 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% eingengt. 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 Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffes durch die modifizierten und eingengten Extrakte ausgetauscht. Es ließ sich durch Formaldehydmessungen nach der Perforator-Methode nachweisen, daß durch die (auf die erfindungsgemäße Weise) pektinolytisch modifizierten und nachfolgend verengten Heißwasserextrakte aus Nadelholzrinde, insbesondere aus Lärchenrinde, eine bis zu 18%ige Absenkung des Formaldehydabgabepotentials entsprechend tanninbeaufschlagter Harnstoff-Formaldehydharz-Klebstoffen stattfand, ohne daß sich die Festigkeitswerte der Klebverbindungen gegenüber nichtmodifizierten Klebproben nachweisbar veränderten.