

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 21/04, B27K 3/52 C08K 13/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/06614 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Mai 1991 (16.05.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01848 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1990 (05.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 36 886.6 6. November 1989 (06.11.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BHF-CHEMIE BRANDHEMMENDE FÜLLSTOFFE GMBH [DE/DE]; Heussstr. 8, D-7515 Linkenheim-Hochstetten (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WIEHN, Helmut [DE/DE]; Waldstr. 13, D-6742 Herxheim-Weyher (DE). (74) Anwalt: TRAPPENBERG, Hans; Wendtstr. 1, D-7500 Karlsruhe 21 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: ADDITIVE FOR SYNTHETIC FOAM AND A PRESSED TIMBER MATERIAL OF LIGNOCELLULOSE-CONTAINING SUBSTANCES (54) Bezeichnung: ZUSATZMATERIAL ZU KUNSTSTOFFSCHAUM UND ZU EINEM AUS LIGNOZELLULOSEHALTIGEN STOFFEN GEPRESSTEN HOLZWERKSTOFF (57) Abstract In the manufacture of synthetic foams and also especially in that of timber materials using urea-formaldehyde condensate binders, the mol ratio between urea and formaldehyde is decisive for the resultant final rigidity and the presence of free gaseous formaldehyde. In order, with a favourable mol ratio, to reduce the quantity of gaseous formaldehyde remaining in the timber material and at the same time to obtain effective fire resistance in both synthetic foams and timber materials adhesively secured with isocyanate, the invention proposes a combination of effective substances to be added to the initial raw materials as a granulate with a grain size of 80 to 1,500 my. (57) Zusammenfassung Bei der Herstellung sowohl von Kunststoffschäumen wie auch insbesondere bei der Herstellung von Holzwerkstoffen unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat-Bindemitteln ist das Molverhältnis zwischen Harnstoff und Formaldehyd, sowohl für die sich ergebende Endfestigkeit, wie auch das Vorhandensein von freiem Formaldehydgas entscheidend. Um bei einem günstigen Molverhältnis die Menge des in dem Holzwerkstoff verbleibenden Formaldehydgases zu reduzieren und gleichzeitig, auch bei Kunststoffschäumen wie auch bei Isocyanat verleimten Holzwerkstoffen, einen effektiven Brandschutz zu bewirken, wird nach der Erfindung eine Wirkstoffkombination vorgeschlagen, die als Granulat mit einer Korngröße von 80 my bis 1.500 my den Ausgangsrohstoffen beizumengen ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark				

Zusatzmaterial zu Kunststoffschäum und
zu einem aus lignozellulosehaltigen Stoffen
gepreßten Holzwerkstoff

Die Erfindung betrifft ein sowohl bei der Herstellung von Kunststoffschäumen wie auch insbesondere bei der Herstellung von Holzwerkstoffplatten oder -Formteilen einsetzbares, zur Verminderung der Formaldehydabgabe wie auch zum Brandschutz dienendes Zusatzmaterial, das den Ausgangsrohstoffen - Holzfasern oder Holzspänen oder anderen in dieser Form vorliegenden lignozellulosehaltigen Stoffen, die mit Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat- oder Isocyanat-Bindemitteln beleimt, geschüttet und sodann in einer Heißpresse verpreßt werden - beizumengen sind.

Bei der Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF-Platten) wie auch von Spanholz-Platten, sowohl bei Flachpreß-Platten wie auch bei Strangpreß-Platten oder Formkörpern, werden härtbare Kunstharz-Leime als Bindemittel eingesetzt, insbesondere Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate wie auch Melamin-Formaldehyd-Kondensate. Diese Kunstharz-Leime werden als kolloidale Lösungen geliefert, wobei die Größe der dispergierten Teilchen bei $1/100.000$ mm bis $1/10.000.000$ mm liegt. Diese Lösung, als "Sole" bezeichnet, enthält neben dem Lösungsmittel Wasser auch Harnstoff- beziehungsweise Melamin-Formaldehyd-Kondensate, bei denen jedoch die Polykondensationsreaktion unterbrochen ist. Diese unterbrochene Polykondensationsreaktion wird als chemische Reaktion beim Heißpressen der Spanplatten fortgesetzt, zusammen mit der physikalischen Entfernung des Wassers aus der Leimfuge. Hierbei ist der Ablauf und die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion der Leimkörper, insbesondere beim Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat in starkem Maße abhängig von dem pH-Wert; die Einstellung dieses pH-Wertes erfolgt durch Zugabe eines das notwendige saure Milieu herstellenden Härters.

Neben dieser Härterzugabe, die bei Melamin-Harnstoff-Kondensaten im allgemeinen nicht notwendig ist, ist die chemische Reaktion der Kondensat-Partner abhängig von dem Mol-Verhältnis, das bei Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten, um eine schnelle und volle Auskondensation der Partner zu erreichen, bei 1:2 (Harnstoff: Formaldehyd) liegen sollte. Unter solchen Voraussetzungen, bei sorgfältiger Einhaltung des gewünschten Molverhältnisses, der Temperatur-, Zeit- und pH-Wert-Bedingung entsteht zunächst Monomethylol- und Dimethylol-Harnstoff, und entstehen sodann, durch Kondensation miteinander oder mit Harnstoff, Gemische von

Kondensationsprodukten, die Ätherbrücken oder Methylenbrücken enthalten. Aus diesen noch wasserlöslichen Verbindungen entwickeln sich bei durch die Wärmeeinwirkung fortschreitender Reaktion verzweigte und schließlich vernetzte Kondensate. In den wasserunlöslichen ausgehärteten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten sind die Harnstoffmoleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wodurch sich die hohen Bindekräfte ergeben.

Das oben angeführte Molverhältnis von 1:2 hat den Nachteil, daß nach der Fertigstellung der Platten noch freies Formaldehyd vorhanden ist, das nach und nach an die Umgebung abgegeben wird. Dieses stechend riechende Gas mindert jedoch nicht nur die Verwertbarkeit der so aus Holzwerkstoff hergestellten Platten, sondern kann auch durch Einatmen zu Vergiftungserscheinungen führen. Um zumindest die Menge des noch in der Platte verbleibenden Formaldehyds zu begrenzen, beschritt man bisher den Weg, das Molverhältnis zu verringern, bis hinab zu einem Verhältnis von 1:1,08. Bei einem solchen Molverhältnis ist zwar in der Praxis der verbleibende freie Rest von Formaldehyd nahezu bedeutungslos, jedoch verzögert dieser geringe Formaldehydanteil in dem Harnstoff-Formaldehyd-Kunstharzleim nicht nur die Polykondensation, sondern auch den Aufbau des oben angeführten dreidimensionalen Netzwerkes und damit die Festigkeit des Bindemittels. In der Praxis wird daher ein Molverhältnis angestrebt, das bei oder unter 1:1,3 liegt, bei dem die Menge des freien noch in der Spanplatte verbleibenden und nach und nach abgegebenen Formaldehyds gerade noch hingenommen werden kann, wobei sich jedoch noch befriedigende Festigkeitsverhältnisse ergeben. Weitere Möglichkeiten zur Verminderung der Formaldehydabgabe, die jedoch von der Industrie nicht oder nur

in geringem Maße aufgenommen wurden, sind beispielsweise den DE-OSen 34 43 002 und 37 33 630, den DE-PSen 10 55 806 und 27 40 207 sowie auch der EP-B 150 420 zu entnehmen.

Eine erste Aufgabe der Erfindung ist es damit, eine Möglichkeit anzugeben, wie die Menge des noch in dem Holzwerkstoff verbleibenden Formaldehyds trotz eines guten Fertigungsmöglichkeiten ergebenden Molverhältnisses von 1:1,3 oder höher und entsprechenden hohen Festigkeiten des Endprodukts soweit minimiert werden kann, daß eine Beeinträchtigung der Umgebung durch entweichendes Formaldehydgas nicht mehr gegeben ist. Bei mit Isocyanat verleimten Werkstoffen wie auch bei Kunststoffschäumen stellt sich selbstverständlich dieses Problem nicht, da dort eine Formaldehydabgabe nicht erfolgt.

Für einen Großteil der Spanplattenanwendung wie auch derjenigen von Kunststoffschäumen wäre eine flammwidrige bis brandgeschützte Ausstattung äußerst zweckmäßig. Schwerentflammbare Spanplatten gemäß der verschiedenen geltenden Normen, wie zum Beispiel der CSE RF 3/77 Klasse I für Italien, der NF P 92/501 M 1 für Frankreich, der BS 476, Part 7 class 1 und BS 476, Part 6 class 0 für Großbritannien und DIN 4102 B 1 für Deutschland, bei denen der Brandschutz durch Beimengung von Brandschutzmitteln erreicht wird, sind zwar an sich bekannt. Hier wären beispielsweise zu nennen die europäische Patentanmeldung 03 51 670, die EP-B 01 64 555 oder auch die DE-PSen 28 31 633 und 33 46 908. Diese Brandschutzmittel liegen fast ausschließlich in Form von Salzen vor, so Brom und die Bromate, Bor und die Borate, Phosphate, Sulfate und ähnliche. Diese Salze werden

in pulveriger Form mit einer Pulverkorngröße bis maximal 50 my auf den Markt gebracht. Alle diese Verfahren und Anwendungen, soweit sie überhaupt einen bemerkbaren Brandschutz bewirken, sind jedoch äußerst unwirtschaftlich und vermindern teilweise auch die Festigkeit des fertigen Werkstoffes.

Damit stellt sich der Erfindung eine zweite Aufgabe, nämlich ein geeignetes Brandschutzmittel anzugeben, das infolge seiner Wirkstoffkombination eine effektive Brandschutzwirkung zeigt, jedoch keinesfalls die Eigenschaften der Kunststoffschäume beziehungsweise diejenige der Holzwerkstoffe beeinträchtigt, insbesondere nicht die Verleimung der einzelnen Stoffe behindert beziehungsweise die Festigkeit des Werkstoffs mindert.

Beide Aufgaben werden gelöst durch ein Zusatzmaterial, das gekennzeichnet ist durch eine als Granulat mit einer Korngröße von 80 my bis 1.500 my vorliegende Wirkstoffkombination aus

5 bis 90 GW% einer Teilkombination A

2 bis 65 GW% einer Teilkombination B

1 bis 65 GW% einer Teilkombination C

und

0 bis 80 GW% einer Teilkombination D

wobei die Teilkombination A aus

5 bis 100 GW% Monoammoniumdihydrogenphosphat,

0 bis 85 GW% Borsäure,

0 bis 25 GW% Ammoniumborat,

die Teilkombination B aus

1 bis 100 GW% Diammoniumhydrogenphosphat,

0 bis 90 GW% Natriumtetraborat (deca- und/oder pentahydrat),

die Teilkombination C aus

- 0 bis 35 GW% Ammoniumcarbonat,
- 1 bis 100 GW% Ammoniumsulfat,
- 0 bis 17,5 GW% Ammoniumamidosulfonat und

die Teilkombination D aus

- 0 bis 60 GW% Melamin,
- 0 bis 25 GW% Dimelaminphosphat,
- 1 bis 100 GW% Harnstoff
- 0 bis 100 GW% Aluminium(III)hydroxid und
- 0 bis 15 GW% Guanidinphosphat

besteht.

Wie Versuche gezeigt haben, werden die durch die Erfindung zu lösenden beiden Aufgaben tatsächlich in hervorragender und zudem wirtschaftlicher Weise gelöst. So wird nicht mehr zur Verminderung der Formaldehydgasabgabe das Molverhältnis von Harnstoff:Formaldehyd in die Festigkeit und die chemische Reaktion beeinträchtigender Weise vermindert, sondern es wird ein günstiges Molverhältnis zwischen diesen beiden Reaktionspartnern beibehalten, jedoch dafür gesorgt, daß nach der chemischen Reaktion beziehungsweise dem Abbinden des Leimes das nun noch freie Formaldehyd abgefangen beziehungsweise durch das Zusatzmaterial gebunden wird. Wichtig ist hierbei, daß das Zusatzmaterial in erfindungsgemäßer Weise als Granulat in grober Körnung beigemischt wird, wodurch sich dieses Zusatzmaterial durch die relative Verminderung seiner Oberfläche zu seinem Volumen deutlich später erwärmt beziehungsweise deutlich später erst eine Reaktion mit Formaldehyd eingeht. Damit sind zwei ineinander übergehende Preßphasen des Holzwerkstoffs zu erkennen, eine erste Phase zu Beginn der Heißpressung, bei der die feindispersierten Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate sofort unter Wärmeeinwirkung zu einem Netzwerk kondensieren und eine zweite Phase, bei der,

nachdem die Wärme auch die in grober Körnung vorliegenden Zusatzmaterialien erreicht hat, die Kondensation dieser Zusatzmaterialien mit dem jetzt noch freien Formaldehyd ohne jede Beeinträchtigung der zuvor stattgefundenen Beleimung erfolgt. Versuche haben gezeigt, daß derart hergestellte Spanplatten tatsächlich praktisch formaldehydgasfrei sind und trotzdem eine außerordentliche Festigkeit aufweisen.

Jedoch auch die Kombination der angeführten Wirkstoffe trägt dazu bei, die Formaldehydgasabgabe zu verhindern. Diese Wirkung ist insbesondere den stickstoffhaltigen Einzelmaterialien des Zusatzmaterials zuzuschreiben, die harnstoffartig mit dem Formaldehyd reagieren.

Darüber hinaus ergibt sich jedoch durch diese Wirkstoffkombination ein hervorragender Brandschutz, wobei die Kombination so gewählt werden kann, daß entweder mehr der Brandschutz oder mehr das Abfangen des freien Formaldehydgases im Vordergrund steht. Generell könnte von drei Wirkungsbereichen gesprochen werden, einer

Minderung der Formaldehydabgabe mit verhältnismäßig geringer, schwerentflammbarer Ausstattung,
Minderung der Formaldehydabgabe mit hoher, schwerentflammbarer Ausstattung und
reine Brandschutzausstattung, beispielsweise bei Kunststoffschäumen und bei Isocyanat verleimten Holzwerkstoffen. Im ersten Falle, wo also die Verminderung der Formaldehydabgabe im Vordergrund steht, sollen 2 % bis 25 % des erfindungsgemäßen Zusatzmaterials, bezogen auf die Festharzmenge, beigegeben werden, in den beiden weiteren Fällen 8 GW% bis 18 GW%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Kunststoffbeziehungsweise Holzwerkstoffs. Für Spezialwerkstoffe können auch höhere Zugaben erfolgen.

Die Stoffe der Wirkstoffkombination liegen üblicherweise in Pulverform mit einer Pulverkorngröße, die deutlich unter 80 μ m liegt, vor. Um die gewünschte Korngröße zu erreichen und eine innige Mischung der einzelnen Anteile zu erzielen, wird nach der Erfindung vorgeschlagen, daß diese pulverförmigen Grundstoffe der Wirkstoffkombination trocken vermengt und danach trocken unter Druck kompaktiert und sodann zerkleinert werden. Statt dieses, allerdings sehr preiswerten Kompaktierens, können diese Stoffe auch mit einem wasserunlöslichen, jedoch die Festigkeit in der Leimfuge nicht hindernden Bindemittel auf die gewünschte Korngröße pelletiert werden. Möglich sind hierbei jedoch auch in richtiger Konsistenz, Viskosität und Menge beizufügende wasserlösliche Bindemittel, beispielsweise wasserlösliche Polymere. Unabhängig von der Art der Herstellung des Granulats empfiehlt es sich jedoch stets, dieses Granulat zu klassieren, einerseits um es den vorhandenen Geräten beziehungsweise Maschinen anzupassen, und andererseits, um die durch dieses erfindungsgemäße Zusatzmaterial beanspruchten Wirkungen - Abfangen des freien Formaldehydgases, Bewirken eines guten Brandschutzes - zu erreichen.

Eine weitere Möglichkeit, Zusatzmaterial verzögert zur Reaktion mit dem freien Formaldehyd abzugeben, besteht auch darin, das granulat- oder kristallförmig vorliegende Zusatzmaterial zu coaten. Hierbei wird das Zusatzmaterial-Granulat mit einem wasserlöslichen oder auf erhöhte Temperatur reagierenden Mantel umgeben, der vorerst die Reaktion mit Formaldehyd unterbindet. Erst beim Heißpressen des geschütteten Materials löst sich dieser Mantel entweder durch Einfluß von Wasserdampf oder von Wärme auf, so daß die Zusatzmaterialkörnchen frei werden und mit dem Formaldehyd

reagieren können. Als Mantelmaterial können wiederum wasserlösliche Polymere (Kleister) Anwendung finden, oder auch bei erhöhter Temperatur wegschmelzende Paraffine.

Die Beimengung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination zu den Ausgangsmaterialien für die Holzwerkstoffe kann nach der Erfindung vor, während oder nach dem Beleimen oder unmittelbar vor dem Schütten der beleimten Späne erfolgen. Nach der Erfindung ist es auch möglich, daß die Zugabe dieser Wirkstoffkombination über den Leim erfolgt. Da, wie die Praxis gezeigt hat, die Beimengung unproblematisch ist, kann sie auch in der Beleimmaschine vorgenommen werden, oder durch Einblasen entweder in das Stoffgemisch oder in ein trockenes Fasernetzwerk bei MHD-Holzwerkstoffen.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination als Zusatzmaterial zu Holzwerkstoffen soll an den folgenden Beispielen erläutert werden:

1. Zusatzmaterial, mit einer Wirkstoffkombination, die insbesondere die Formaldehydabgabe hemmt (Formaldehydhemmender Füllstoff = FHF), bestehend aus:

- A 7,5 GW% Monammoniumdihydrogenphosphat
- B 5,0 GW% Diammoniumhydrogenphosphat
- C 2,5 GW% Ammoniumamidosulfonat
- 33,5 GW% Ammoniumsulfat
- D 45,0 GW% Harnstoff
- 1,5 GW% Dimelaminphosphat
- 5,0 GW% Melamin.

Die feinpulvrigen Einzelkomponenten wurden innig vermischt, kompaktiert, zerkleinert und in einem Granulatbereich zwischen 100 my und 1.100 my klassiert. Das Granulat wurde am Eingang des Beleimmischers dem Holz zudosiert. In der untenstehenden Tabelle sind die Versuchsparameter und Ergebnisse einer so hergestellten Spanplatte angegeben und einer Platte, die ohne dieses Zusatzmaterial hergestellt wurde, gegenübergestellt.

	Platte mit Zusatzmaterial	Platte ohne Zusatzmaterial
Dicke [mm]	19	19
Rohdichte [kg/m ³]	675	665
Leimtyp	UF	UF
Festharzdosierung		
[% auf atro Holz]	10,0	10,0
Wirkstoffmenge (FHF)		
[% auf atro Holz]	0,52	--
Querzug [N/mm ²]	0,43	0,42
Quellung 2 h [%]	5,7	5,7
Quellung 24 h [%]	18	16
Feuchte [%]	5,7	5,6
Perforator (photom.)		
[mg HCHO/100 g atro Platte]	6,7	12,8

2. Zusatzmaterial zur Herstellung von Spanplatten mit brandhemmenden und Formaldehyd-Emission vermin-
dernden Eigenschaften (Brandhemmender Füllstoff =
BHF), bestehend aus einer Wirkstoffkombination aus

A 79,0 GW% Monammoniumdihydrogenphosphat

B 9,0 GW% Diammoniumhydrogenphosphat

C 6,5 GW% Ammoniumsulfat

D 4,0 GW% Harnstoff

1,0 GW% Guanidinphosphat

0,5 GW% Dimelaminphosphat

werden wie bei dem ersten Beispiel behandelt und in
einem Bereich zwischen 100 my und 800 my klassiert.
Das so erhaltene BHF-Granulat wurde am Eingang des Be-
leimmischers dem Holz zudosiert. Auch hier sind wie-
der in der untenstehenden Tabelle die Versuchsparame-
ter und Ergebnisse dargestellt und einer Platte gegen-
übergestellt, die ohne dieses Zusatzmaterial herge-
stellt wurde.

	Platte mit Zusatzmaterial	Platte ohne Zusatzmaterial
Dicke [mm]	22	22
Rohdichte [kg/m ³]	692	654
Leimtyp	MUF	MUF
Festharzdosierung		
[% auf atro Holz]	10,9	10,8
Wirkstoffmenge (BHF)		
[% auf atro Holz]	19,5	--
Querzug [N/mm ²]	0,49	0,55
Quellung 2 h [%]	4,9	2,6
Quellung 24 h [%]	14,7	8,9
Feuchte [%]	7,1	6,6
Perforator (photom.)		
[mg HCHO/100 g atro		
Platte]	2,4	19,7
Brandschachttest gem.		
B1 DIN 4104 max. Rauch-		
gastemperatur [°C]	124	> 200
Restlänge [cm]	23	0

Vergleichbare Werte ergaben sich auch bei Isocyanat
verleimten Spanplatten.

3. Zusatzmaterial zur Herstellung von Spanplatten mit brandhemmenden und Formaldehyd-Emission vermin-
dernden Eigenschaften (brandhemmender Füllstoff =
BHF), bestehend aus einer Wirkstoffkombination aus

A	15,5	GW%	Monammoniumdihydrogenphosphat
	25,0	GW%	Borsäure
B	42,5	GW%	Natriumtetraaborat (pentahydrat)
	2,0	GW%	Diammoniumhydrogenphosphat
C	2,5	GW%	Ammoniumsulfat
	1,5	GW%	Ammoniumcarbonat
D	9,0	GW%	Harnstoff
	2,0	GW%	Melamin

werden in feinpulvriger Mischung innig vermengt, auf einem Pelletierteller mit Methylcellulose pelletiert und anschließend zu einem Granulat mit Korngrößen zwischen 200 my und 600 my klassiert. Beim Flotten-
ansatz wurden 73 kg dieses Granulats auf 100 kg Roh-
leim (MUF, 65 % Festharz) eingerührt, wobei ein Abset-
zen durch kräftiges Rühren verhindert wurde. Mit die-
ser Flotte wurden die Späne über eine etwas erwei-
terte Leimdüse beleimt und anschließend wie üblich
verarbeitet. Die erhaltenen Platten erreichten im
Brandtest gemäß der italienischen Norm CSE RF 3/77
die Klasse I bei deutlich verminderter Formaldehyd-
abgabe.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Bei der Herstellung von sowohl Kunststoffschäumen wie auch insbesondere bei der Herstellung von Holzwerkstoffplatten oder -Formteilen einsetzbares, zur Verminderung der Formaldehydabgabe wie auch zum Brandschutz dienendes Zusatzmaterial, das den Ausgangsstoffen - Holzfaser und Holzspänen oder anderen, in dieser Form vorliegenden, lignozellulosehaltigen Stoffen, die mit Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat-

oder Isocyanat-Bindemitteln beleimt, geschüttet und sodann in einer Heißpresse verpreßt werden - beizumengen sind, gekennzeichnet durch eine als Granulat mit einer Korngröße von 80 my bis 1.500 my vorliegende Wirkstoffkombination aus

- 5 bis 90 GW% einer Teilkombination A,
- 2 bis 65 GW% einer Teilkombination B,
- 1 bis 65 GW% einer Teilkombination C und
- 0 bis 80 GW% einer Teilkombination D,

wobei die Teilkombination A aus

- 5 bis 100 GW% Monammoniumdihydrogenphosphat,
- 0 bis 85 GW% Borsäure,
- 0 bis 25 GW% Ammoniumborat,

die Teilkombination B aus

- 1 bis 100 GW% Diammoniumhydrogenphosphat,
- 0 bis 90 GW% Natriumtetraborat (deca- und/oder pentahydrat),

die Teilkombination C aus

- 0 bis 35 GW% Ammoniumcarbonat,
- 1 bis 100 GW% Ammoniumsulfat,
- 0 bis 17,5 GW% Ammoniumamidosulfonat und

die Teilkombination D aus

- 0 bis 60 GW% Melamin,
- 0 bis 25 GW% Dimelaminphosphat,
- 1 bis 100 GW% Harnstoff,
- 0 bis 100 GW% Aluminium (III) hydroxid und
- 0 bis 15 GW% Guanidinphosphat

besteht.

2. Zusatzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die als Pulver < 80 my vorliegenden Grundstoffe der Wirkstoffkombination trocken vermengt, danach trocken unter Druck kompaktiert und sodann zur gewünschten Korngröße zerkleinert sind.

3. Zusatzmaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es unter Einsatz von wasserlöslichem Kleister als
Bindemittel zu der gewünschten Korngröße pelletiert
ist.
4. Zusatzmaterial nach Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß es hinsichtlich seiner Korngröße klassiert ist.
5. Zusatzmaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die granulierten oder pelletierten Partikel mit
einem wasserlöslichen oder unter Temperatureinfluß
schmelzenden Mantel umgeben (coated particles) sind.
6. Zusatzmaterial nach Anspruch 5,
gekennzeichnet
durch ein aus wasserlöslichem Kleister oder Paraffin
bestehenden Mantelmaterial (coating material).
7. Verfahren zum Beimengen des Zusatzmaterials
nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beimengung vor, während oder nach dem Beleim-
en oder unmittelbar vor dem Schütten der beleimten
Späne erfolgt.
8. Verfahren zum Beimengen des Zusatzmaterials
nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beimengung durch Zugabe zum Leim erfolgt.
9. Verfahren zum Beimengen des Zusatzmaterials
nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beimengung in der Beleimmaschine vorgenommen
wird.

16

10. Verfahren zum Beimengen des Zusatzmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beimengung durch Einblasen in das Stoffgemisch erfolgt.

11. Verfahren zum Beimengen des Zusatzmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beimengung durch Einblasen in das trockene Fasernetzwerk erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 90/01848

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ⁵ C 09K 21/04, B 27 K 3/52, C 08K 13/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 09 K; B 27 K; C 08 K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	WO, A1, 8908137 (PYROTEK INTERNATIONAL LTD.) 8 September 1989, see claims 1,2,9 ---	1
X	US, A, 2935471 (R.A. WILMINGTON ET AL.) 3 May 1960, see claims 1-4 ---	1
X	DE, A1, 2942788 (CIBA-GEIGY AG) 8 May 1980, see claims 1-4 ---	1
X	EP, A1, 0277932 (MONSANTO COMPANY) 10 August 1988, see claim 1 ---	1
X	Chemical Abstracts, volume 101, No. 16, 15 October 1984, (Columbus, Ohio, US), Fojutowski, A et al.: "Thermogravimetric study of wood treated with fire- retardants", see page 116, abstract 132741f, & Pr. Inst. Technol. Drewna 1982, 1983, 29 (3-4), 95-120 --- ./.	1
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
16 January 1991 (16.01.91)		12 February 1991 (12.02.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	Chemical Abstracts, volume 92, No. 26, 30 June 1980, (Columbus, Ohio, US), Bae Y.S.: "Physical properties and fire- retardancy of plywoods treated by ammonium salts and orthophosphoric acid", see page 86, abstract 216970, & Nonghak Yongu (Soul Taehakkyo) 1978, 3 (2,Pt.1), 1-16 -----	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/01848

SA 41406

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/11/90
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A1- 8908137	08/09/89	AU-D- 4074189	22/09/89
US-A- 2935471	03/05/60	FR-A- 1234158	00/00/00
DE-A1- 2942788	08/05/80	GB-A- 2033446	21/05/80
		SE-A- 7908846	27/04/80
		US-A- 4301217	17/11/81
EP-A1- 0277932	10/08/88	AU-B- 598902	05/07/90
		AU-D- 1095588	04/08/88
		US-A- 4839065	13/06/89

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01848

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 09 K 21/04, B 27 K 3/52, C 08 K 13/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 K; B 27 K; C 08 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	WO, A1, 8908137 (PYROTEK INTERNATIONAL LTD.) 8 September 1989, siehe Ansprüche 1,2,9 --	1
X	US, A, 2935471 (R.A. WILMINGTON ET AL.) 3 Mai 1960, siehe Ansprüche 1-4 --	1
X	DE, A1, 2942788 (CIBA-GEIGY AG) 8 Mai 1980, siehe Ansprüche 1-4 --	1
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Januar 1991		12 FEB 1991
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		Mme N. KUIPER

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
X	EP, A1, 0277932 (MONSANTO COMPANY) 10 August 1988, siehe Anspruch 1 --	1
X	Chemical Abstracts, Band 101, Nr. 16, 15 Oktober 1984, (Columbus, Ohio, US), Fojutowski, A et al.: "Thermogravimetric study of wood treated with fire-retardants", siehe Seite 116, Zusammenfassung 132741f, & Pr. Inst. Technol. Drewna 1982, 1983, 29 (3-4), 95-120 --	1
X	Chemical Abstracts, Band 92, Nr. 26, 30 Juni 1980, (Columbus, Ohio, US), Bae Y.S.: "Physical properties and fire-retardancy of plywoods treated by ammonium salts and orthophosphoric acid", siehe Seite 86, Zusammenfassung 216970, & Nonghak Yongu (Soul Taehakkyo) 1978, 3(2, Pt.1), 1- 16 -- -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/01848

SA 41406

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/11/90
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A1- 8908137	08/09/89	AU-D- 4074189	22/09/89
US-A- 2935471	03/05/60	FR-A- 1234158	00/00/00
DE-A1- 2942788	08/05/80	GB-A- 2033446	21/05/80
		SE-A- 7908846	27/04/80
		US-A- 4301217	17/11/81
EP-A1- 0277932	10/08/88	AU-B- 598902	05/07/90
		AU-D- 1095588	04/08/88
		US-A- 4839065	13/06/89

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