(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 719 174 B1

(51) Int. Cl.: C09J 161/06 (2006.01)
C09J 197/00 (2006.01)
C08G 8/06 (2006.01)
B27N 3/00 (2006.01)

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

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 070598/2021

(22) Anmeldedatum: 24.11.2021

(43) Anmeldung veröffentlicht: 31.05.2023

(24) Patent erteilt: 15.08.2024

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.08.2024

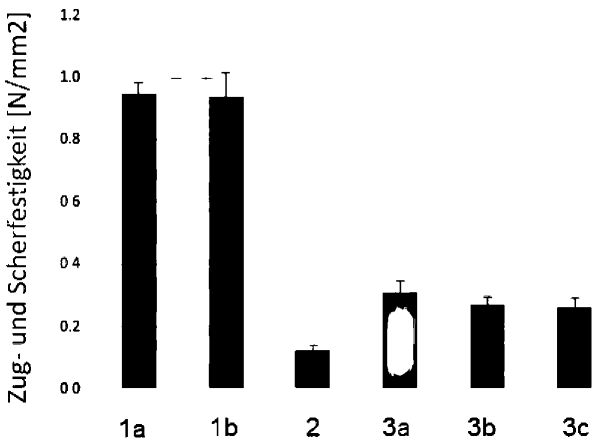
(73) Inhaber:
Berner Fachhochschule Biel Architektur, Holz und Bau, Solothurnstrasse 102 Postfach
2500 Biel 6 (CH)

(72) Erfinder:
Christopher Holmes, 4512 Bellach (CH)
Ingo Mayer, 2542 Pieterlen (CH)
Masoumeh Ghorbani, 3027 Bern (CH)
Reto Frei, 2533 Evilard (CH)

(74) Vertreter:
RENTSCH PARTNER AG, Kirchenweg 8 Postfach
8034 Zürich (CH)

(54) Klebstoffformulierung für Holzwerkstoff-Produkte

(57) Es wird eine Klebstoffformulierung zur Herstellung von Holzwerkstoff-Produkten bereitgestellt, die Folgendes umfasst: 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% Furan-2-Aldehyd, das optional in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist, wie 5-Hydroxymethylfurfural oder 2,5-Furandicarboxaldehyd. Die Klebstoffformulierung enthält ferner 24 bis 47 Gew.- %, vorzugsweise 30 bis 41 Gew.-%, eines teilvernetzten Polymers aus Lignin und einem Vernetzungsmittel. Die Klebstoffformulierung enthält ferner 41 Gew.-% bis 61 Gew.-%, vorzugsweise 46 Gew.-% bis 56 Gew.-%, eines Lösungsmittels, vorzugsweise Wasser. Die Klebemittelformulierung ist ferner im Wesentlichen frei von Formaldehyd. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Klebstoffformulierung und ein Verfahren zur Herstellung von Holzwerkstoff-Produkten unter Verwendung einer solchen Klebstoffformulierung bereitgestellt. Ferner werden Holzwerkstoff-Produkte bereitgestellt, die unter Verwendung des offengelegten Verfahrens zur Herstellung von Holzwerkstoff-Produkten erhalten werden.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft eine Klebstoffformulierung zur Herstellung von Holzwerkstoff-Produkten, ein Verfahren zur Herstellung einer Klebstoffformulierung, ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Produkts und ein Holzwerkstoff-Produkt.

HINTERGRUND, STAND DER TECHNIK

[0002] Bei der Herstellung von Holzverbundwerkstoffen, wie z. B. Holzplatten, werden verschiedene Arten von Klebstoffen verwendet. Bei der Herstellung werden in der Regel Holzfragmente oder -teile mit einem Klebstoff miteinander verbunden. Zu den Holzfragmenten oder -teilen, die auch als Substrat oder Substrate bezeichnet werden können, gehören beispielsweise Holzspäne, Flocken, Stänge (engl. strands) und/oder Fasern.

[0003] Zu den bekannten Klebstoffen, die bei der Herstellung von Holzverbundprodukten, wie z. B. Holzplatten, verwendet werden können, gehören Aminoharze oder Phenolharze, bei denen es sich typischerweise um wärmehärtende Klebstoffe handelt. Aminoharze sind Polymere, die durch die Reaktion eines Aldehyds mit einem Amino- oder Amidogruppen enthaltenden Klebstoff, insbesondere Harnstoff und Melamin, entstehen. Bei fast allen Aminoharzen ist die Aldehydkomponente Formaldehyd. Die häufigste Art von Aminoharz ist das Harnstoff-Formaldehyd-Harz. Ein großer Nachteil von Aminoharzen ist, dass sie nicht ausreichend wasserbeständig sind und sich daher während der Verwendung ablösen können. Ein weiterer Nachteil der Aminoharze besteht darin, dass sie bei der langsamen Hydrolyse mit Wasser, bei der sich die Aminoharze durch Reaktion mit Wasser zersetzen, Formaldehyd freisetzen können. Phenolharze sind polymere Produkte der Reaktion zwischen einem Aldehyd und einer phenolischen hydroxylgruppenhaltigen Verbindung. Die phenolische Komponente ist häufig Phenol, kann aber auch Kresol, Resorcin oder Catechol sein. Formaldehyd ist die häufigste Aldehydkomponente, obwohl gelegentlich auch andere wie Glyoxal verwendet werden. Der häufigste Phenolharzklebstoff ist Phenol-Formaldehyd-Klebstoff (PF). Phenol und die anderen phenolischen Substanzen sind erheblich teurer als Harnstoff, behalten aber in der Regel ihre Linien in Gegenwart von Feuchtigkeit bei, so dass Phenolharzklebstoffe in der Regel wetterbeständiger sind als Aminoharzklebstoffe. Phenol-Formaldehyd (PF)-basierte Harze (PF-Harz) sind ein Beispiel für ein Phenolharz, das breite Verwendung in Klebstoffen für eine Vielzahl von Verbundwerkstoffprodukten gefunden hat. Einige dieser Klebstoffe enthalten nur PF-Harz. Andere dieser Klebstoffe enthalten eine Mischung aus PF-Harz und MDI-Harz. Ein Nachteil bei der Verwendung von PF-Harzen in einem Klebstoff ist, dass PF-Harze aus Erdöl gewonnen werden und daher Preisschwankungen und Beschränkungen bei den Produktionsmengen unterliegen. Außerdem besteht ein Interesse daran, den Formaldehydgehalt sowohl bei der Herstellung von PF-Harzen, als auch in den fertigen Verbundprodukten zu verringern, da Formaldehyd für Umwelt und Gesundheit bedenklich ist.

[0004] Andere Klebstoffe, die bei der Herstellung von Holzverbundwerkstoffen verwendet werden können, sind Methylendiphenyl-Diisocyanat-Harze (MDI). Im Vergleich zu Holzstrukturklebstoffen, die andere Harzarten verwenden, haben Klebstoffe mit MDI-Harz in der Regel eine geringere Polarität und eine niedrigere Viskosität und härten auch bei Anwesenheit eines hohen Wasseranteils bei einer relativ niedrigen Temperatur ausreichend aus. Dank dieser Eigenschaften können Klebstoffe mit MDI-Harz schnell in poröse Holzstrukturen eindringen und eine starke Nahtlinie bilden. Ein großes Problem bei der Verwendung von MDI-Harz ist seine hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Temperatur. In vielen Herstellungsverfahren kommt es bei MDI-Harz zu einer erheblichen vorzeitigen Polymerisation (Vorhärtung), die zu einem erheblichen Verlust an Harzwirkung und damit zu einem höheren Harzverbrauch führt. Schätzungen zufolge können bis zu 10 % des MDI durch Vorhärtung verloren gehen, was zu höheren Kosten und geringerer Prozesseffizienz führt.

[0005] Eine weitere Komponente, die in einigen Harzen verwendet wird, ist Resorcin, ein mehrwertiges Phenol. Von den Phenolharzen sind in der Regel nur diejenigen, die Resorcin enthalten, von kommerzieller Bedeutung für Klebstoffanwendungen, die bei Raumtemperatur aushärten oder härten müssen. Die Resorcin-haltigen Klebstoffe haben außerdem den Vorteil, dass sie wasserbeständig und haltbar sind. Die hohen Kosten des Resorcins haben jedoch seine Verwendung in vielen Anwendungen eingeschränkt.

ZUSAMMENFASSUNG DER OFFENBARUNG

[0006] Die aus dem Stand der Technik bekannten Klebstoffe weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Die meisten Klebstoffe sind umweltschädlich. So enthalten beispielsweise viele Klebstoffe aus dem Stand der Technik Formaldehyd, das aufgrund seiner Toxizität und seiner Umweltauswirkungen unerwünscht ist. Diese Probleme werden durch die hohe Flüchtigkeit des Formaldehyds noch verschärft. Formaldehyd ist außerdem entflammbar und kann Allergien auslösen.

[0007] Die meisten bekannten Klebstoffe sind auch nicht nachhaltig, da sie oft Komponenten enthalten, für die es nur begrenzte Ressourcen gibt. Darüber hinaus stellt die Herstellung der Bestandteile vieler bekannter Klebstoffe eine erhebliche Belastung für die Umwelt dar und ist fossilen Ursprungs. Die begrenzte Verfügbarkeit einiger Bestandteile bekannter Klebstoffe verteuert diese ebenfalls. Darüber hinaus sind viele Klebstoffe nicht ausreichend wasserbeständig, was bei der Verwendung häufig zu Delaminationen führt.

[0008] Es besteht daher ein Bedarf an neuen Klebstoffformulierungen, die mit geringeren Mengen an umweltschädlichen Reaktanten hergestellt und/oder verwendet werden können, z. B. bei der Herstellung von Holzplatten.

[0009] Es ist daher das allgemeine Ziel der vorliegenden Erfindung, den Stand der Technik in Bezug auf Klebstoffformulierungen für die Herstellung von Holzwerkstoff-Produkten weiterzuentwickeln. In vorteilhaften Ausführungsformen werden die Nachteile des Standes der Technik ganz oder teilweise überwunden. In vorteilhaften Ausführungsformen wird eine Klebstoffformulierung zur Herstellung von Holzplatten bereitgestellt, die umweltverträglich ist. Insbesondere wird eine vorteilhafte Klebstoffformulierung bereitgestellt, die zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, auf umweltfreundlichen Reagenzien basiert. In weiteren vorteilhaften Ausführungsformen wird die Klebstoffformulierung umweltverträglich hergestellt. In weiteren vorteilhaften Ausführungsformen wird eine Klebstoffformulierung bereitgestellt, die aus Reagenzien hergestellt ist, die aus natürlich vorkommenden Biomaterialien verfügbar sind. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird eine Klebstoffformulierung bereitgestellt, die aus biobasierten Reagenzien, wie Furfural oder Derivaten davon, insbesondere 5-Hydroxymethylfurfural und/oder 2,5-Furandicarboxaldehyd, und Lignin, wie Kraft-Lignin, hergestellt ist. In weiteren vorteilhaften Ausführungsformen wird eine Klebstoffformulierung bereitgestellt, die in skalierbarer Weise hergestellt werden kann, auch in großem Maßstab. In weiteren vorteilhaften Ausführungsformen wird eine Klebstoffformulierung bereitgestellt, die eine geeignete Viskosität aufweist, um ihre Handhabung vor dem Aushärten zu erleichtern, und die im ausgehärteten Zustand eine geeignete Festigkeit aufweist, die die Herstellung dauerhafter und stabiler Holzplatten ermöglicht. In weiteren vorteilhaften Ausführungsformen werden annehmbare, sichere und biobasierte Rohmaterialien verwendet. In weiteren vorteilhaften Ausführungsformen wird eine Klebstoffformulierung verwendet, die aus reichlich vorhandenen Biomolekülen ableitbar ist.

[0010] Die allgemeine Aufgabe wird durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen und der Gesamtoffenbarung.

[0011] In einem ersten Aspekt wird das allgemeine Ziel durch eine Klebstoffformulierung zur Herstellung von Holzplatten erreicht. Die Klebstoffformulierung umfasst 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 Gew.-% bis 15 Gew.-%, Furan-2-Aldehyd, das optional in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist, wie 5-Hydroxymethylfurfural oder 2,5-Furandicarboxaldehyd. Die Klebstoffformulierung enthält ferner 24 bis 47 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 41 Gew.-%, eines teilvernetzten Polymers aus Lignin und einem Vernetzungsmittel. Die Klebstoffformulierung enthalt ferner 41 Gew.-% bis 61 Gew.-%, vorzugsweise 46 Gew.-% bis 56 Gew.-%, eines Lösungsmittels, vorzugsweise Wasser. Die Klebstoffformulierung ist im Wesentlichen frei von Formaldehyd.

[0012] Wie der Fachmann versteht, werden die Gewichtsprozente des Furfurals oder dessen Derivats, des teilvernetzten Polymers und des Lösungsmittels so gewahlt, dass die Gesamtsumme ihrer Gewichtsprozente 100 Gew.-% nicht überschreitet.

[0013] In einigen Ausführungsformen enthält die Klebstoffformulierung 10 Gew.-% bis 13 Gew.-% Furan-2-Aldehyd, das optional in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist. In einigen Ausführungsformen enthält die Klebstoffformulierung 34 bis 37 Gew.-% des teilvernetzten Polymers.

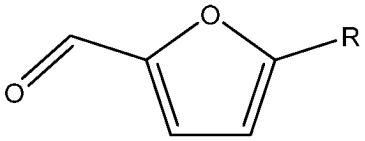
[0014] Eine Klebstoffformulierung ist eine Formulierung eines Klebstoffs. Ein Klebstoff ist ein Stoff, insbesondere ein nichtmetallischer Stoff, der zwei getrennte Gegenstände miteinander verbinden kann. Im Falle einer Klebstoffformulierung für die Herstellung von Holzplatten ist der Klebstoff eine Substanz, die zwei getrennte Holzteile miteinander verbinden kann, z. B. Holzrohmaterial, wie Holzpartikel, Holzfasern, Holzspäne, Holzstücke, Holzstämme und/oder Holzlagen.

[0015] Eine Klebstoffformulierung kann aushärten und somit in einem ungehärteten und einem gehärteten Zustand vorliegen. Die Aushärtung kann beispielsweise durch Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Maßnahmen erfolgen: Erhitzen, Anlegen eines Drucks, Zugabe eines Initiators, wie z. B. eines Radikalinitiators, und Bestrahlung, wie z. B. UV-Bestrahlung. Die Härtung kann beispielsweise eine Polymerisationsreaktion und/oder Vernetzung eines bereits vorhandenen oder in situ gebildeten Oligomers oder Polymers umfassen. In einigen Ausführungsformen erfolgt die Härtung durch eine Kondensationsreaktion.

[0016] Die Klebstoffformulierung ist im ungehärteten Zustand in der Regel flüssig und im ungehärteten Zustand typischerweise viskos. Viskos bedeutet, dass die Viskosität der Klebstoffformulierung im ungehärteten Zustand und bei 25 °C und Umgebungsdruck höher als 80 mPa·s, insbesondere höher als 120 mPa·s ist. Im ausgehärteten Zustand ist die Klebstoffformulierung in der Regel fest.

[0017] Eine Holzplatte ist eine aus Holz hergestellte Platte. Eine Platte hat eine Oberseite und eine Unterseite, die einander gegenüberliegen und durch die Dicke der Platte beabstandet sind. Die Dicke der Holzplatte ist in der Regel vernachlässigbar im Vergleich zur Quadratwurzel aus der Ober- und Unterseite. Mit anderen Worten, eine Holzplatte ist typischerweise dünn im Vergleich zu ihrer Länge und Breite. Vernachlässigbar bedeutet in diesem Zusammenhang vorzugsweise, dass die Dicke kleiner als 30 %, insbesondere kleiner als 20 %, vor allem kleiner als 10 % der Quadratwurzel der Fläche der Oberseite ist und kleiner als 30 %, insbesondere kleiner als 20 %, vor allem kleiner als 10 % der Quadratwurzel der Fläche der Unterseite ist.

[0018] Ein Derivat von Furfural bezeichnet ein Molekül, das chemisch eng mit Furfural verwandt ist. In einigen Ausführungsformen bezeichnet ein Derivat von Furfural Furan-2-Aldehyd, das gegebenenfalls in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist. In einigen Ausführungsformen ist ein Derivat des Furfurals eine Verbindung der Formel I



Formel I

worin R C_1-C_6-Alkyl ist, das unsubstituiert oder substituiert ist mit einem oder mehreren, ausgewählt aus OH, O, NH, NMe, CN, F, Cl, Br, COOH und CONMe. In einigen Ausführungsformen ist ein Derivat von Furfural eine Verbindung der Formel I, worin R ausgewählt ist aus Me, Et, CH_2OH, CHO, COOH, COOMe. In einigen Ausführungsformen ist ein Derivat von Furfural 5-Hydroxymethylfurfural oder 2,5-Furandicarboxaldehyd (mit anderen Worten: R der Formel I ist CHO). In einigen Ausführungsformen ist ein Derivat von Furfural 5-Hydroxymethylfurfural. In weiteren Ausführungsformen enthält die Klebstoffformulierung 5-Hydroxymethylfurfural und/oder 2,5-Furandicarboxaldehyd als Furfural oder Derivat davon.

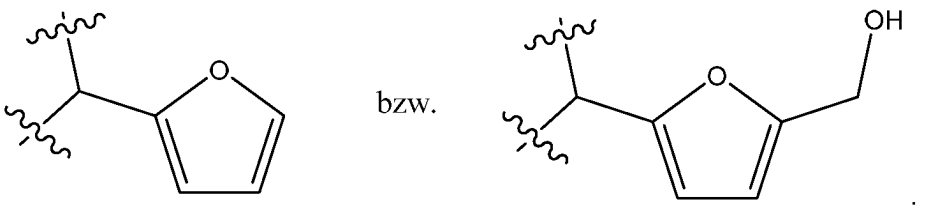
[0019] Ein Vorteil von 5-Hydroxymethylfurfural und 2,5-Furandicarboxaldehyd besteht darin, dass sie aus natürlichen Quellen, insbesondere aus Zuckern wie Glukose, abgeleitet werden können und somit reichlich und nachhaltig verfügbar sind. Außerdem ist ihre Herstellung unabhängig von fossilen Brennstoffen und belastet somit nicht die Umwelt.

[0020] Lignin ist ein aus Holz gewonnenes Polyphenolpolymer, das in den meisten Fällen als Nebenprodukt des bekannten Kraft-Holzaufschlussverfahrens anfällt, das in der Fachwelt auch als „Kraftverfahren" oder „Kraftaufschluss" bezeichnet werden kann. In der Regel wird die beim Kraftverfahren gewonnene „Schwarzlauge" vom verbleibenden Zellstoff abgetrennt, und das Lignin wird aus der Schwarzlauge durch eine Reihe von in der Technik bekannten Verfahren isoliert. Aus diesem isolierten oder „rohen" Lignin können Klebstoffe hergestellt werden. Lignin enthält in der Regel p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol als Monolignole.

[0021] Kraft-Lignin hat typischerweise ein Molekulargewicht von 500 g/mol - 5000 g/mol, insbesondere 2000 g/mol - 3000 g/mol. Kraft-Lignin hat typischerweise einen Schwefelgehalt von weniger als 5 %, insbesondere 0,5 % - 3 %, vor allem 1 % - 1,5 %. Der Schwefelgehalt ist ein Prozentsatz der Masse des Lignins, in diesem Fall des Kraft-Lignins. Lignosulfonate hingegen haben typischerweise eine molare Masse von mehr als 5000 g/mol, insbesondere 10000 g/mol - 70000 g/mol, insbesondere 20000 g/mol - 50000 g/mol. Lignosulfonate haben typischerweise einen Schwefelgehalt von 2 - 10 %, insbesondere 4 - 8 %.

[0022] Das teilvernetzte Polymer wird aus Lignin und einem Vernetzungsmittel hergestellt. Das bedeutet, dass das vernetzte Polymer als Struktureinheiten Lignin und einen Vernetzer enthält. Mit anderen Worten: Die chemische Struktur des Polymers umfasst mindestens eine Struktureinheit, die dem Lignin entspricht, und mindestens eine Struktureinheit, die dem Vernetzer entspricht. Eine Struktureinheit ist ein Teil eines Polymers, der mindestens einmal im Polymer vorkommt. Der Vernetzer kommt in der Regel mehrfach in dem Polymer vor. Die Struktureinheit kann aus einem Monomer, Oligomer, Polymer oder allgemein aus einem Vorläufer bestehen, der (weiter) polymerisiert und/oder vernetzt wurde.

[0023] Das Lignin wird durch ein Vernetzungsmittel teilvernetzt, was zur Bildung des teilvernetzten Polymers führt. Der Vernetzer ist die Struktureinheit, die beim Vernetzen aus dem Vernetzungsmittel gebildet wird. Mit anderen Worten: Der Begriff Vernetzungsmittel bezieht sich auf den Reaktanten und der Begriff Vernetzer auf die Struktureinheit(en) im Produkt, die aus dem Vernetzungsmittel gebildet wird/werden. Die Vernetzung kann z. B. durch eine Kondensationsreaktion erfolgen. In diesem Fall wird der Vernetzer aus dem Vernetzungsmittel in einer Vernetzungsreaktion unter Wasserverlust gebildet. Handelt es sich bei dem Vernetzungsmittel beispielsweise um Furfural bzw. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF), so hat der Vernetzer vermutlich die folgende Struktur:



[0024] Es wird betont, dass die oben gezeigten Strukturen lediglich eine theoretische Darstellung zum besseren Verständnis sind und nicht als einschränkend anzusehen sind: Die genaue chemische Struktur des Vernetzers, der aus Furfural bzw. 5-HMF als Vernetzungsmittel gebildet wird, kann sich von diesen Strukturen unterscheiden. Ein möglicher Grund für die abweichenden exakten chemischen Strukturen ist, dass der Furankern und die Hydroxymethyl-Seitenkette auch an

weiteren Reaktionen beteiligt sein können und somit z.B. substituiert sein können. So sind z.B. die Hydroxymethylgruppe sowie die 3- und 4-Positionen des Furankerns der oben gezeigten Vernetzerstrukturen nucleophil und können somit auch Positionen für weitere Vernetzungen sein. Die genaue chemische Struktur des Vernetzers kann daher nicht mit absoluter Sicherheit bestimmt werden und die oben gezeigten Strukturen sind nicht als einschränkend zu verstehen.

[0025] In einigen Ausführungsformen weisen das teilvernetzte Polymer und das Lignin eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung auf. Ähnlich bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Molekulargewichtsverteilung des teilvernetzten Polymers nicht mehr als 10 %, insbesondere nicht mehr als 5 %, höher und nicht mehr als 5 % niedriger ist als das Molekulargewicht der entsprechenden Gelpermeationschromatographie/Größenausschlusschromatographie (GPC/SEC)-Fraktionen des Lignins. Mit anderen Worten: Das Verhältnis der Anzahl der Moleküle einer bestimmten Molekularmasse, bzw. eines bestimmten Massenbereichs, relativ zur Anzahl der Moleküle aller Molekularmassen, bzw. Massenbereiche, liegt für das teilvernetzte Polymer in diesen Ausführungsformen nicht mehr als 10 %, insbesondere nicht mehr als 5 %, höher und nicht mehr als 5 % niedriger im Vergleich zum Lignin.

[0026] Die Molekulargewichtsverteilung bezieht sich auf die molare Verteilung der Molekularmassen, d. h. die Verteilung der Anzahl der Moleküle mit unterschiedlichen Molekularmassen. Die Molekulargewichtsverteilung kann mit Hilfe von experimentellen Standardverfahren bestimmt werden, z. B. Gelpermeationschromatographie/Größenausschlusschromatographie (GPC/SEC) unter Verwendung einer Massenkalibrierung. Als Beispiel kann der folgende Aufbau verwendet werden: Agilent Technologies LC 1100 Series + 1260 Infinity II module 67162A RID unter Verwendung von Agilent Technologies, Agilent Technologies, 2 × PL aquagel-OH 30, 300 × 7.5 mm, 8 micrometers, als Säule und als „guard column", Agilent Technologies, PL aquagel-OH, 50 × 7.5 mm, 8 micrometers, und unter Verwendung einer mobilen Phase, z. B. eines Ammoniakpuffers in Wasser, z. B. mit einem pH-Wert von 9,50. Die mobile Phase kann z. B. ein Ammoniakpuffer sein, der Ammoniumbicarbonat, Natriumazid, Wasser, Methanol und 25 % Ammoniak in Wasser enthält. Die mobile Phase kann z. B. vor der Verwendung durch eine Zellulosemembran gefiltert werden. Die Probenkonzentration kann z. B. auf 5,0 g/L eingestellt werden. Der Probennachweis kann z. B. einen Brechungsindexdetektor (35 °C) umfassen. Die Kalibrierung kann z. B. auf der Basis von PEG erfolgen.

[0027] Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, kann die ähnliche Molekulargewichtsverteilung des teilvernetzten Polymers und des Lignins in den Ausführungsformen, in denen das teilvernetzte Polymer und das Lignin eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung aufweisen, möglicherweise darauf hindeuten, dass das Vernetzungsmittel, z. B. 5-HMF, in erster Linie eine Vernetzung innerhalb eines bestimmten Ligninmoleküls bewirkt, anstatt verschiedene Polymerketten oder - netzwerke miteinander zu verbinden, wodurch größere Strukturen entstehen würden.

[0028] Ein Vernetzungsmittel ist eine Verbindung, die in der Lage ist, chemische Verbindungen zu bilden, vorzugsweise durch Bildung kovalenter Bindungen, um ein dreidimensionales Netzwerk zu bilden. Ein Vernetzungsmittel kann zum Beispiel chemische Verbindungen zwischen oligomeren oder polymeren Ketten bilden, um ein dreidimensionales Netzwerk zu bilden. Darüber hinaus kann ein Vernetzungsmittel chemische Verbindungen zwischen einer oligomeren oder polymeren Matrix, bei der es sich beispielsweise um ein bereits bestehendes dreidimensionales Netzwerk handeln kann, herstellen, um ein dreidimensionales Netzwerk zu bilden, das noch dichter miteinander verbunden sein kann als vor der Vernetzung. Ein Vernetzungsmittel ist in der Regel in der Lage, mindestens zwei kovalente Bindungen zu bilden. Dementsprechend kann ein Vernetzungsmittel mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die unterschiedlich oder ähnlich sein können und von denen jede in der Lage sein kann, mindestens eine kovalente Bindung zu bilden. So kann ein Vernetzungsmittel beispielsweise zwei Diisocyanatgruppen aufweisen. In einem anderen Beispiel kann ein Vernetzungsmittel mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die in der Lage ist, mindestens zwei kovalente Bindungen zu bilden. Ein Vernetzungsmittel kann zum Beispiel eine oder mehrere Aldehydfunktionen aufweisen.

[0029] Ein Oligomer sowie das Adjektiv oligomer, wie hierin verwendet, sind auf ein Molekulargewicht von weniger als 10 kDa, insbesondere weniger als 5 kDa, beschränkt.

[0030] Die Klebstoffformulierung ist im Wesentlichen frei von Formaldehyd. Im Wesentlichen frei bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Klebstoffformulierung weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,01 Gew.-%, insbesondere weniger als 0 Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf die Masse der Klebstoffformulierung, enthält. Dies hat den Vorteil, dass Formaldehyd vermieden wird, das in einigen Klebstoffformulierungen des Standes der Technik eingesetzt wird und umweltbelastend, giftig und flüchtig ist. Die Tatsache, dass die hierin offenbarte Klebstoffformulierung im Wesentlichen frei von Formaldehyd ist, trägt zu ihrer sicheren Anwendung und ihrem umweltfreundlichen Charakter bei.

[0031] In einem zweiten Aspekt wird das allgemeine Ziel durch ein Verfahren zur Herstellung einer Klebstoffformulierung, wie sie hier offenbart ist, erreicht. Das Verfahren umfasst die Bereitstellung einer basischen Lösung, vorzugsweise einer basischen wässrigen Lösung, mit einem pH-Wert von 9-14, insbesondere 11-14. Das Verfahren umfasst ferner die Behandlung der basischen Lösung mit Lignin, insbesondere Kraft-Lignin, bei 70 °C - 120 °C, insbesondere 80 °C - 100 °C, insbesondere 90 °C, zur Bildung einer intermediären Reaktionsmischung. Das Verfahren umfasst ferner die Behandlung der intermediären Reaktionsmischung mit einem Vernetzungsmittel bei 70 °C - 110 °C, insbesondere 80 °C - 100 °C, vor allem 90 °C, um die Klebstoffformulierung zu erhalten.

[0032] In einigen Ausführungsformen wird der pH-Wert der basischen Lösung so gewählt, dass der pH-Wert der intermediären Reaktionsmischung, d. h. nach der Behandlung der basischen Lösung mit Lignin, 10-14, vorzugsweise 11-13, z. B. 12 beträgt.

[0033] Ein Vorteil der Behandlung der basischen Lösung mit Lignin besteht darin, dass sie die Suspension des Lignins begünstigt. Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass die Suspension während des nachfolgenden Schritts der Behandlung der intermediären Reaktionsmischung mit dem Vernetzungsmittel weiter zu einer effizienten Vernetzung beiträgt, möglicherweise durch Aufbrechen von Ligninaggregaten und/oder durch Förderung einer gleichmäßigeren Verteilung des Lignins in der intermediären Reaktionsmischung.

[0034] Die Behandlung des Lignins mit dem Vernetzungsmittel führt zu einer teilweisen Vernetzung des Lignins und damit zur Bildung eines teilvernetzten Polymers. Typischerweise reagieren jedoch nicht alle Moleküle des Vernetzungsmittels unter Bildung des teilvernetzten Polymers, sondern es verbleibt typischerweise ein Rest an Vernetzungsmittel in der Klebstoffformulierung. Dieses restliche Vernetzungsmittel kann z.B. bei der Aushärtung der Klebstoffformulierung, z.B. mit Holzrohmaterial, vernetzt werden.

[0035] Ein Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens ist, dass es eine zuverlässige und reproduzierbare Herstellung der Klebstoffformulierung ermöglicht. Insbesondere kann mit dem Verfahren ein gewünschter Vernetzungsgrad erreicht werden, der zur Bildung eines teilvernetzten Polymers führt. Die so erhaltene Klebstoffformulierung ist einerseits schnell und unter betrieblich einfachen Bedingungen für ein breites Spektrum an Holzrohmaterial aushärtbar, andererseits aber auch stabil genug, um ohne nennenswerte unerwünschte Aushärtung über einen längeren Zeitraum gelagert zu werden und weist zudem noch eine so niedrige Viskosität auf, dass eine einfache und effiziente Weiterverarbeitung der Klebstoffformulierung möglich ist. Ein weiterer Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens besteht darin, dass der Grad der Selbstkondensation von Furfural oder einem Derivat davon, insbesondere von 5-HMF oder 2,5-Furandicarboxaldehyd, im Vergleich zu seiner Reaktion mit Lignin zur Bildung von Vernetzern typischerweise gering ist. Ebenso ist die Zersetzung von Lignin unter den Reaktionsbedingungen vernachlässigbar im Vergleich zur Kondensationsreaktion mit 5-HMF, die zu einer Vernetzung führt.

[0036] In einem dritten Aspekt wird das allgemeine Ziel durch ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Produkts, insbesondere einer Holzplatte, wie einer Faserplatte, Spanplatte, Sperrholzplatte und Grobspanplatte, erreicht. Das Verfahren umfasst die Bereitstellung von Holzrohmaterial, wie Holzpartikel, Holzfasern, Holzspäne, Holzstücke, Holzstämme und/oder Holzlagen. Das Verfahren umfasst ferner die Bereitstellung einer Klebstoffformulierung, wie sie hierin offenbart ist. Das Verfahren umfasst ferner die Behandlung des Holzrohmaterials mit der hierin offenbarten Klebstoffformulierung, um eine Rohmasse zu erhalten. Das Verfahren umfasst ferner das Verpressen der Rohmasse in einer Heißpresse, um das Holzwerkstoff-Produkt zu erhalten.

[0037] Der Schritt der Behandlung des Holzrohmaterials mit der Klebstoffformulierung kann optional auch eine Behandlung mit Kalziumkarbonat und/oder Weizenmehl umfassen. Kalziumkarbonat kann als Füllstoff und/oder Weizenmehl als Streckmittel dienen. In einigen Ausführungsformen beträgt die Masse der Klebstoffformulierung, mit der das Holzrohmaterial behandelt wird, 10 Gew.-% - 40 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% - 30 Gew.-%, der Trockenmasse des Holzrohmaterials. Die Trockenmasse des Holzrohmaterials bezieht sich auf die Masse des Holzrohmaterials nach 24-stündiger Lagerung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit. In einem vierten Aspekt wird das allgemeine Ziel durch ein Holzwerkstoff-Produkt erreicht, das mit dem hierin offengelegten Verfahren hergestellt werden kann. Das Holzwerkstoff-Produkt hat vorzugsweise eine Zugfestigkeit senkrecht zur Ebene der Faserplatte von 0,2 N/mm^2 - 0,37 N/mm^2, insbesondere 0,26 N/mm^2 - 0,31 N/mm^2, bestimmt nach DIN EN 319 (1993).

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0038]

Abb. 1 zeigt die Zugscherfestigkeit (EN 309), bestimmt mit einem automatischen Klebe- und Bewertungssystem (ABES), für verschiedene Klebstoffformulierungen, einschließlich der hierin beschriebenen, in Abhängigkeit von verschiedenen Heißpresszeiten;

Abb. 2 zeigt die Zugfestigkeit (EN309) für verschiedene Spanplatten, von denen einige mit der hier beschriebenen Klebstoffformulierung hergestellt wurden; und

Abb. 3 zeigt den Wärmefluss, der für verschiedene hierin offenbarte Klebstoffformulierungen im Temperaturbereich von 60 °C bis 240 °C bei einer Erwärmung von 10 °C pro Minute gemessen wurde.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0039] In einigen Ausführungsformen ist das Lignin ausgewählt aus Kraft-Lignin, Lignosulfonaten, Organosolv-Lignin, Natron-Lignin, hydrolytischem Lignin oder einer Mischung davon. In weiteren Ausführungsformen umfasst das Lignin Kraft-Lignin. In noch weiteren Ausführungsformen ist das Lignin Kraft-Lignin.

[0040] In einigen Ausführungsformen umfasst das Vernetzungsmittel Furfural oder ein Derivat davon. In bevorzugten Ausführungsformen ist das Vernetzungsmittel Furfural oder ein Derivat davon. In weiteren Ausführungsformen umfasst das Vernetzungsmittel Furfural oder ein 5-substituiertes Furfural, wobei der Substituent in der 5-Position C_1-C_6-Alkyl ist, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren aus OH, O, NH, NMe, CN, F, Cl, Br, COOH und CONMe ausgewählten Resten substituiert ist. In bevorzugten Ausführungsformen ist das Vernetzungsmittel Furfural oder ein 5-substituiertes Furfural, wobei der Substituent in der 5-Position C_1-C_6-Alkyl ist, das unsubstituiert oder mit einem oder mehreren aus OH, O, NH, NMe, CN, F, Cl, Br, COOH und CONMe ausgewählten Resten substituiert ist. In noch weiteren Ausführungsformen umfasst das Vernetzungsmittel Furfural oder ein 5-substituiertes Furfural, wobei der Substituent in der 5-Position ausgewählt ist aus Me, Et, CH_2OH, CHO, COOH, COOMe. In bevorzugten Ausführungsformen ist das Vernetzungsmittel Furfural oder ein 5-substituiertes Furfural, wobei der Substituent in der 5-Position aus Me, Et, CH_2OH, CHO, COOH, COOMe ausgewählt ist. In noch weiteren Ausführungsformen umfasst das Vernetzungsmittel 5-Hydroxymethylfurfural und/oder 2,5-Furandicarboxaldehyd. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Vernetzungsmittel um 5-Hydroxymethylfurfural oder 2,5-Furandicarboxaldehyd oder eine Mischung davon. In all diesen Ausführungsformen wird davon ausgegangen, dass die Vernetzungsreaktion Kondensationsreaktionen beinhaltet, insbesondere die Reaktion des Aldehyds des Vernetzungsmittels, und dass daher der Vernetzer typischerweise nicht mehr die Aldehydfunktionalität des Vernetzungsmittels enthält.

[0041] Die Menge an Furfural oder einem Derivat davon, die in der Klebstoff-Formulierung vorhanden ist, kann beispielsweise durch Ultrahochleistungs-Flüssigchromatographie (UHPLC) bestimmt werden, z. B. mit Agilent Technologies LC 1260 Infinity II (G711B QuatPump G71 29A Vialsampler, G71 16A MCT, G7117C DAD HS, G1364F FC-AS), wobei als erster Eluent 0. 1%ige Ameisensäure in Wasser (alle HPLC-Qualität) und als zweiter Eluent Acetonitril (HPLC-Qualität), unter Verwendung der Säule Agilent Technologies, InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 4.6 × 150 mm, 2.7 µm (part-no. 693975-902T), ausgestattet mit einer „guard column" desselben Herstellers: Agilent Technologies, InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 4.6 × 5 mm, 2.7 µm (part-no. 820750-911).

[0042] In einigen Ausführungsformen ist das Furfural oder ein Derivat davon 5-Hydroxymethylfurfural. Diese Ausführungsformen beziehen sich unabhängig voneinander sowohl auf das Furfural oder ein Derivat davon, das als solches in der Klebstoffformulierung enthalten ist, als auch auf das Vernetzungsmittel, aus dem das teilvernetzte Polymer hergestellt ist. Mit anderen Worten: 5-Hydroxymethylfurfural kann in der Klebstoffformulierung enthalten sein und das teilvernetzte Polymer kann aus Lignin und 5-Hydroxymethylfurfural hergestellt sein. In weiteren Ausführungsformen ist 5-Hydroxymethylfurfural in der Klebstoffformulierung enthalten und das teilvernetzte Polymer ist aus Lignin und einem Vernetzungsmittel hergestellt, wobei das Vernetzungsmittel Furfural oder ein Derivat davon sein kann.

[0043] Das teilvernetzte Polymer kann neben Lignin und dem Vernetzer auch eine oder mehrere weitere Struktureinheiten enthalten. Mit anderen Worten, die Formulierung in Anspruch 1, dass das teilvernetzte Polymer aus Lignin und einem Vernetzungsmittel hergestellt ist, ist nicht so zu verstehen, dass die Zusammensetzung des teilvernetzten Polymers dahingehend eingeschränkt wird, dass es nur aus Lignin und dem Vernetzer besteht und keine weiteren Struktureinheiten enthält. In einigen Ausführungsformen wird das teilvernetzte Polymer jedoch nur aus Lignin und dem Vernetzungsmittel hergestellt. In diesen Ausführungsformen besteht das teilvernetzte Polymer mit anderen Worten nur aus Lignin und dem Vernetzer als Struktureinheiten.

[0044] Die Klebstoffformulierung enthält außerdem ein Lösungsmittel. Bei dem Lösungsmittel kann es sich beispielsweise um Wasser, ein alkoholisches Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder 1-Propanol, ein etherisches Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder eine Mischung davon handeln. In einigen Ausführungsformen ist das Lösungsmittel Wasser.

[0045] In einigen Ausführungsformen enthält die Klebstoffformulierung zusätzlich Aggregate, die aus der Selbstkondensation von Furfural oder einem Derivat davon, insbesondere 5-HMF, stammen. In einigen Ausführungsformen ist die Menge dieser Aggregate typischerweise kleiner als 15 Gew.-%, insbesondere kleiner als 10 Gew.- %, vor allem kleiner als 5 Gew.-% der Masse der Klebstoffformulierung.

[0046] In einigen Ausführungsformen ist die Klebstoffformulierung im Wesentlichen frei von Phenol. Im Wesentlichen frei bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Klebstoffformulierung weniger als 100 mg/L, insbesondere weniger als 20 mg/L, ganz besonders weniger als 10 mg/L, ganz besonders weniger als 5 mg/L Phenol enthält. Der Gehalt an Phenol in der Klebstoffformulierung kann z. B. durch HPLC, z. B. unter Verwendung der Detektion bei 270 nm Wellenlänge, bestimmt werden. Phenol bezieht sich in diesem Zusammenhang ausschließlich auf die chemische Verbindung C_6H_5OH, d. h. „Hydroxybenzol". Er bezieht sich nicht auf Phenoleinheiten, die natürlich in Lignin, einem Polyphenolpolymer, vorhanden sind. Der Fachmann weiß, dass ein Polyphenolpolymer geringe Mengen an Phenolderivaten mit niedrigem Molekulargewicht enthalten kann, zu denen auch Phenol selbst gehören kann. Molekulare Mengen von C_6H_5OH, die aus einem Polyphenolpolymer gebildet werden können, bedeuten jedoch nicht, dass die Klebstoffformulierung nicht im Wesentlichen frei von Phenol sein kann. Vielmehr bedeutet die Angabe, dass die Klebstoffformulierung in einigen Ausführungsformen frei von Phenol ist, dass bei der Herstellung der Klebstoffformulierung kein zusätzliches Phenol, d. h. C_6H_5OH, zugesetzt wurde.

[0047] Dies hat den Vorteil, dass die Nachteile der Verwendung von Phenol, das in mehreren Klebstoffformulierungen aus dem Stand der Technik verwendet wird, nämlich die Toxizität und die hohen Kosten von Phenol, vermieden werden. Außerdem wird Phenol durch spezielle Verfahren, wie z. B. das Cumol-Verfahren, synthetisiert, da es in der Natur nicht im Überfluss vorkommt und auch nicht als Nebenprodukt anderer bestehender Verfahren zugänglich ist. Die Tatsache, dass

die hier offengelegte Klebstoffformulierung im Wesentlichen frei von Formaldehyd und vorzugsweise auch im Wesentlichen frei von Phenol ist, trägt zu ihrer sicheren Verwendung und ihrem umweltfreundlichen Charakter bei.

[0048] In einigen Ausführungsformen hat das teilvernetzte Polymer ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 10 g/mol - 150 g/mol, insbesondere 40 g/mol - 98 g/mol, insbesondere 60 g/mol - 76 g/mol, insbesondere 69 g/mol. In weiteren Ausführungsformen hat das teilvernetzte Polymer eine massegemittelte molare Masse (Mw) von 100 g/mol - 1500 g/mol, insbesondere 500 g/mol - 1100 g/mol, insbesondere 700 g/mol - 820 g/mol, insbesondere 760 g/mol. In weiteren Ausführungsformen hat das teilvernetzte Polymer eine Z-gemittelte molare Masse (Mz) von 100'000 g/mol - 380'000 g/mol, insbesondere 180'000 g/mol - 300'000 g/mol, insbesondere 235'000 g/mol - 245'000 g/mol, insbesondere 239'860 g/mol.

[0049] Das Zahlenmittel der Molmasse (Mn), das Massenmittel der Molmasse (Mw) und das Z-Mittel der Molmasse (Mz) können mit Hilfe von Standardexperimentierverfahren, wie Gelpermeationschromatographie/Größenausschlusschromatographie (GPC/SEC) unter Verwendung einer Massenkalibrierung, bestimmt werden. Als Beispiel kann der folgende Aufbau verwendet werden: Agilent Technologies LC 1100 Series + 1260 Infinity II module 67162A RID unter Verwendung von Agilent Technologies, 2 × PL aquagel-OH 30, 300 × 7.5 mm, 8 micrometers, als Säule und Agilent Technologies, PL aquagel-OH, 50 × 7.5 mm, 8 micrometers, als „guard column“, und unter Verwendung einer mobilen Phase, wie z. B. eines Ammoniakpuffers in Wasser, z. B. mit einem pH-Wert von 9,50. Die mobile Phase kann z. B. ein Ammoniakpuffer sein, der Ammoniumbicarbonat, Natriumazid, Wasser, Methanol und 25 % Ammoniak in Wasser enthält. Die mobile Phase kann z. B. vor der Verwendung durch eine Zellulosemembran gefiltert werden. Die Probenkonzentration kann zum Beispiel auf 5,0 g/L eingestellt werden. Der Nachweis der Probe kann z. B. mit einem Brechungsindexdetektor (35 °C) erfolgen.

[0050] Die Absorption des teilvernetzten Polymers kann bei 280 nm gemessen werden, z. B. mit GPC/SEC-DAD. GPC/SEC bezieht sich auf Gelpermeationschromatographie/Größenausschlusschromatographie. DAD bezieht sich auf einen Diodenarray-Detektor.

[0051] In einigen Ausführungsformen beträgt die Viskosität der Klebstoffformulierung 130 mPa·s - 250 mPa·s, insbesondere 150 mPa·s - 210 mPa·s. Die Viskosität wurde bei 20 °C und 1 bar mit einem Brookfield DV2T in einer konditionierten Umgebung bei 20 °C ± 2 °C und 1 atm in Biel, Schweiz, bestimmt.

[0052] In einigen Ausführungsformen beträgt der pH-Wert der Klebstoffformulierung 9 - 12, insbesondere 10 - 11. Der pH-Wert wurde bei 25 °C und 1 bar bestimmt. In weiteren Ausführungsformen liegt der pH-Wert der Klebstoffformulierung bei 12 - 14, insbesondere bei 13 - 13,6. Ein Vorteil dieser Ausführungsformen ist, dass die Aktivierungsenergie überraschenderweise deutlich gesenkt wird.

[0053] In einigen Ausführungsformen hat die Klebstoffformulierung einen Feststoffgehalt von 30% - 60%, insbesondere 35% - 50%. Der Feststoffgehalt der Klebstoffformulierung bezieht sich auf die Gesamtmasse, die nach der Trocknung der Klebstoffformulierung bei 105 °C für 24 Stunden verbleibt, bezogen auf die Gesamtmasse der Klebstoffformulierung vor der Trocknung.

[0054] In einigen Ausführungsformen besteht die hierin offenbarte Klebstoffformulierung aus a) 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% Furfural oder einem Derivat davon, b) 55 Gew.-% bis 19 Gew.-%, vorzugsweise 46 Gew.- % bis 29 Gew.-% Gewichtsprozent eines teilvernetzten Polymers und c) 41 Gew.- % bis 61 Gew.-%, vorzugsweise 46 Gew.-% bis 56 Gew.-%, eines Lösungsmittels, vorzugsweise Wasser.

[0055] Der zweite Aspekt der vorliegenden Offenbarung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Klebstoffformulierung, wie im entsprechenden unabhängigen Anspruch definiert. In einigen Ausführungsformen dieses Verfahrens liegt das Gewichtsverhältnis von Vernetzungsmittel zu Lignin zwischen 1:1 und 2:1, vorzugsweise zwischen 1,2:1 und 1,7:1, besonders bevorzugt zwischen 1,4:1 und 1,5:1, beispielsweise 1,45:1. Dieses Verhältnis bezieht sich nur auf das Gewicht des Vernetzungsmittels und das Gewicht des Lignins und schließt nicht die Masse des Lösungsmittels ein, in dem das Lignin oder das Vernetzungsmittel gelöst, verteilt oder suspendiert sein kann. Der Begriff bezieht sich auch auf das Gewicht des Vernetzungsmittels und des Lignins vor deren Reaktion.

[0056] In einigen Ausführungsformen des hierin offengelegten Verfahrens liegt das Gewichtsverhältnis der basischen Lösung und des Lignins zwischen 1:4 und 1:2, insbesondere 1:3. Dieses Verhältnis bezieht sich auf das Gewicht der basischen Lösung und das Gewicht des Lignins. Das Gewicht des Lignins bezieht sich nur auf das Gewicht des Lignins und umfasst nicht die Masse des Lösungsmittels, in dem das Lignin gelöst, verteilt oder suspendiert sein kann. Das Gewicht der basischen Lösung hingegen bezieht sich auf das Gewicht einer Lösung und umfasst daher sowohl das basische Reagenz, z. B. NaOH, als auch das Gewicht des Lösungsmittels, z. B. Wasser.

[0057] Das Gewicht von Lignin bezieht sich auf Lignin, wie es von kommerziellen Anbietern erhältlich ist und wie es unter Umgebungsbedingungen, insbesondere bei Umgebungstemperatur und -druck und ohne strikten Ausschluss von Feuchtigkeit gelagert wird. Wie der Fachmann weiß, enthält Lignin, wenn es nicht weitgehend getrocknet und unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit gelagert wird, typischerweise Restwasser. Dieses Restwasser, das im Lignin enthalten ist, wenn es nicht unter Umgebungsbedingungen gelagert wird, ist im Gewicht des Lignins enthalten.

[0058] In einigen Ausführungsformen wird das Lignin der basischen Lösung als solche zugesetzt, d. h. z. B. ohne zusätzliches Lösungsmittel. Vorzugsweise beträgt in diesen Ausführungsformen das Verhältnis von Lignin zu Wasser 0,5:1 - 3:1, insbesondere 1:1 - 2:1, insbesondere 1,5:1 nach der Behandlung der basischen Lösung mit Lignin. Das Wasser kann z. B. aus der basischen wässrigen Lösung stammen.

[0059] In anderen Ausführungsformen ist das Lignin, mit dem die basische Lösung behandelt wird, ein Gemisch aus Lignin und Wasser. Vorzugsweise wird die Gesamtmenge an Wasser so gewählt, dass nach der Behandlung der basischen Lösung mit Lignin das Verhältnis von Lignin zu Wasser 0,5:1 - 3:1, insbesondere 1:1 - 2:1, vor allem 1,5:1 beträgt.

[0060] In einigen Ausführungsformen handelt es sich bei dem Vernetzungsmittel, mit dem die Zwischenreaktionsmischung behandelt wird, um eine Lösung des Vernetzungsmittels in Wasser, vorzugsweise eine 31- bis 61-, insbesondere 41- bis 51-, insbesondere 46-prozentige Lösung des Vernetzungsmittels in Wasser. Das Vernetzungsmittel kann z.B. Furfural oder ein Derivat davon sein, wie z.B. 5-Hydroxymethylfurfural.

[0061] In einigen Ausführungsformen umfasst das Verfahren zur Herstellung einer Klebstoffformulierung ferner einen Schritt des Abkühlens der Klebstoffformulierung, zum Beispiel auf unter 10 °C, insbesondere auf 0 °C - 5 °C. In weiteren Ausführungsformen wird die Klebstoffformulierung für mindestens 1 Minute, insbesondere für mindestens 2 Minuten, insbesondere für mindestens 5 Minuten, insbesondere für mindestens 10 Minuten gekühlt. Durch die Abkühlung wird sichergestellt, dass etwaige Reaktionen innerhalb kurzer Zeit wirksam gestoppt werden. Insbesondere werden etwaige Kondensationsreaktionen, wie Vernetzungsreaktionen von Furfural oder Derivaten davon, z. B. 5-HMF, so gestoppt, dass das Lignin nur noch teilvernetzt ist und nicht weiter vernetzt wird.

[0062] Nach ihrer Herstellung wird die Klebstoffformulierung vorzugsweise bei einer Temperatur unter 0 °C, z. B. bei -20 °C, gelagert.

[0063] In einigen Ausführungsformen ist die basische Lösung eine Lösung von KOH oder NaOH, insbesondere NaOH, in einem Lösungsmittel. Bei dem Lösungsmittel kann es sich um Wasser handeln.

[0064] In einigen Ausführungsformen umfasst das Vernetzungsmittel Furfural oder ein Derivat davon, wie z. B. 5-Hydroxymethylfurfural. Ein Vorteil dieser Ausführungsformen ist, dass Furfural und seine Derivate, insbesondere 5-HMF, im Allgemeinen als umweltverträglich und gesundheitlich unbedenklich gelten. Tatsächlich ist 5-HMF in vielen Lebensmitteln enthalten, wobei die geschätzte tägliche Aufnahme von 4 mg bis zu 350 mg pro Tag und Person reicht. Furfural und mehrere seiner Derivate, insbesondere 5-HMF, sind ebenfalls in großen Mengen und auf nachhaltige Weise erhältlich. Furfural und seine Derivate, wie z. B. 5-HMF, sind auch ausreichend reaktiv, um eine effiziente Bildung der Klebstoffformulierung nach dem hier beschriebenen Verfahren zu ermöglichen. Insbesondere verläuft die Kondensation zu dem teilvernetzten Polymer unter milden Bedingungen und in kurzer Zeit. Außerdem weist die resultierende Klebstoffformulierung vorteilhafte physikalische Eigenschaften auf, insbesondere eine vorteilhafte Viskosität, die eine einfache Weiterverarbeitung und Handhabung sowie eine sichere Lagerung ermöglicht. Darüber hinaus ist die Reaktivität von Furfural und seinen Derivaten nicht zu hoch, was zu unkontrollierten Kondensationsreaktionen und damit zu Reproduzierbarkeitsproblemen bei der Herstellung der Klebstoffformulierung führen könnte, insbesondere zur Vermeidung einer umfangreichen Vernetzung während der Herstellung der Klebstoffformulierung, die zu einer vorzeitigen und unkontrollierten Aushärtung führen würde.

[0065] In einigen Ausführungsformen umfasst der Schritt der Behandlung der basischen wässrigen Lösung mit Kraft-Lignin die portionsweise Zugabe von Kraft-Lignin über 3-8 Minuten zu der basischen wässrigen Lösung. Anschließend kann das Reaktionsgemisch mindestens 10 Minuten lang, vorzugsweise 20 Minuten lang, gerührt werden.

[0066] Die Behandlung der intermediären Reaktionsmischung mit einem Vernetzungsmittel wie Furfural oder einem Derivat davon, insbesondere 5-HMF, führt typischerweise zu einem Umsatz des Vernetzungsmittels von 40 % bis 70 %, z. B. 45 % bis 65 %. Das verbleibende Vernetzungsmittel, wie Furfural oder ein Derivat davon, insbesondere 5-HMF, verbleibt typischerweise in der Klebstoffformulierung. Das restliche Vernetzungsmittel kann dann während der Aushärtung des Klebstoffs mit dem Lignin reagieren, z. B. wenn es hohen Temperaturen und/oder Druck ausgesetzt wird.

[0067] In einigen Ausführungsformen umfasst der Schritt der Behandlung der intermediären Reaktionsmischung mit dem Vernetzungsmittel die portionsweise Zugabe des Vernetzungsmittels, z. B. mit weniger als 5 mL/min, insbesondere weniger als 2 mL/min, insbesondere mit 0,2 mL/min - 0,8 mL/min, insbesondere mit 0,5 mL/min. Anschließend kann die Reaktionsmischung 30 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere 1 Stunde, gerührt werden. In einigen Ausführungsformen erfolgt die portionsweise Zugabe des Vernetzungsmittels vorzugsweise durch tropfenweise Zugabe einer Lösung des Vernetzungsmittels in Wasser mit einer Zugabegeschwindigkeit von 0,3 mL/min - 0,7 mL/min, insbesondere 0,5 mL/min.

[0068] In einigen Ausführungsformen besteht ein Vorteil der portionsweisen Zugabe darin, dass sie eine Feinabstimmung der Viskosität der resultierenden Klebstoffformulierung ermöglicht. Insbesondere führt in einigen Ausführungsformen eine langsame Zugabe zu einer höheren Viskosität als eine schnelle Zugabe. Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird davon ausgegangen, dass die portionsweise Zugabe des Vernetzungsmittels unerwünschte Nebenreaktionswege reduziert, die beispielsweise Selbstreaktionen des Vernetzungsmittels sein können, z. B. Selbstkondensation, Polymerisation oder Cannizzaro-Reaktionen von Aldehydfunktionen, die im Vernetzungsmittel vorhanden sein können.

[0069] Der dritte Aspekt der vorliegenden Offenbarung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Produkts, insbesondere einer Holzplatte, wie z. B. einer Faserplatte, Spanplatte, Sperrholzplatte und Grobspanplatte. In einigen Ausführungsformen dieses Verfahrens beträgt die Masse des Kalziumkarbonats 4 Gew.- % - 8 Gew.-% der Masse des Feststoffgehalts der Klebstoffformulierung. In weiteren Ausführungsformen beträgt die Masse des Weizenmehls 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% des Feststoffgehalts der Klebstoffzubereitung. Die Feststoffgehaltsmasse der Klebstoffformulierung bezieht sich auf die Masse des Feststoffgehalts der Klebstoffformulierung.

[0070] Das Verfahren umfasst ferner das Verpressen der Rohmasse in einer Heißpresse, um das Holzwerkstoff-Produkt zu erhalten. In diesem Schritt wird die Klebstoffformulierung gehärtet. Es wird angenommen, dass dies eine weitere Vernetzung des teilvernetzten Polymers umfasst, die Kondensationsreaktionen des Lignins und des Furfurals oder eines Derivats davon beinhalten kann.

[0071] In einigen Ausführungsformen umfasst der Schritt der Bereitstellung der hierin beschriebenen Klebstoffformulierung die Einstellung des pH-Werts der Klebstoffformulierung auf 12-14, insbesondere 13-13,5. Es wurde herausgefunden, dass überraschenderweise ein Vorteil darin besteht, dass die Holzwerkstoff-Produkte, insbesondere Holzplatten, die unter Verwendung der Klebstoffformulierung hergestellt werden, verbesserte physikalische Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit. Ferner wurde festgestellt, dass die angegebenen pH-Bereiche überraschenderweise zu einer niedrigeren Aktivierungstemperatur führen. Die Aktivierungstemperatur bezieht sich auf die Temperatur, die zum Aushärten der Klebstoffformulierung erforderlich ist. Der pH-Wert der Klebstoffformulierung kann z.B. durch Zugabe von NaOH, z.B. einer wässrigen NaOH-Lösung, auf 12-14, insbesondere 13-13,6, eingestellt werden.

[0072] In einigen Ausführungsformen umfasst der Schritt des Verpressens der Rohmasse die Vorformung der Rohmasse und das Heißpressen der vorgeformten Rohmasse bei 160 °C - 200 °C, vorzugsweise bei 180 °C. Das Heißpressen kann wahlweise für 5 Minuten - 15 Minuten, insbesondere für 10 Minuten, mit einem maximalen Druck von bis zu 5,5 N/mm^2, insbesondere bis zu 4,5 N/mm^2, durchgeführt werden. Mit diesen Bedingungen wird ein effizientes Gleichgewicht zwischen kurzen Verarbeitungszeiten, verarbeitbaren Reaktionsbedingungen und vorteilhaften physikalischen Eigenschaften der entstehenden Holzwerkstoff-Produkte erreicht.

[0073] In einigen Ausführungsformen wird das Heißpressen der vorgeformten Rohmasse in einer Heißpresse so durchgeführt, dass die Temperatur im Zentrum der Rohmasse mindestens 120 °C, vorzugsweise mindestens 130 °C beträgt. Ein Vorteil dieser Ausführungsform ist, dass sie eine effiziente Aushärtung der Klebstoffformulierung über die gesamte Dicke des zu formenden Holzwerkstoff-Produkts, wie z. B. der Holzplatte, ermöglicht. Dies wiederum führt zu vorteilhaften physikalischen Eigenschaften, insbesondere Härte und Stabilität.

[0074] In einigen Ausführungsformen umfasst das Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Produkts üblicherweise die Konditionierung des Holzwerkstoff-Produkts bei 20 °C ± 2 °C und 65 % ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit für mindestens 1 Tag, vorzugsweise für 2 Wochen.

[0075] Das Holzrohmaterial kann beispielsweise aus den Rückständen von Fräsarbeiten, wie Hobelspänen, Sägemehl, Sperrholzabfällen und dergleichen, gewonnen werden. Solche Fräsreste können vor der Verarbeitung zu solchen Verbundprodukten auf eine geeignete oder gewünschte Größe zerkleinert werden. Die Klebstoffformulierung kann mit dem Holzrohmaterial gemischt, vermengt, besprüht oder auf andere Weise in Kontakt gebracht werden, um ein Verbundsubstratmaterial herzustellen. Solche Verbundprodukte werden im Allgemeinen dadurch hergestellt, dass eine Mischung aus dem Holzrohmaterial und der Klebstoffformulierung Bedingungen ausgesetzt wird, die die Bindung zwischen dem Holzrohmaterial und der Klebstoffformulierung fördern, um das Verbundprodukt in einer gewünschten Form, wie z. B. einer Platte, herzustellen. Die Klebstoffformulierung kann zum Beispiel durch Erhitzen des Verbundsubstrats zumindest teilweise gehärtet werden, um das Verbundprodukt oder die Struktur zu erzeugen. Unter Aushärtung versteht man die strukturelle oder morphologische Veränderung des Klebstoffs, die eintritt, wenn das Verbundsubstrat Bedingungen ausgesetzt wird, die ausreichen, um die Eigenschaften eines Klebstoffs im Verbundsubstrat zu verändern, z. B. durch Erhitzen oder Pressen. Beispiele für Verbundwerkstoffe sind unter anderem Grobspanplatten, Spanplatten, Bauholz, Hartfaserplatten, mitteldichte Platten, Holzwerkstoffe, Brettschichtholz, Sperrholz, Faserplatten, Waffelplatten, Pressholz, Holzwerkstoffe, Furniere und dergleichen.

[0076] Der vierte Aspekt der vorliegenden Offenbarung bezieht sich auf ein Holzwerkstoff-Produkt, das mit dem hierin offengelegten Verfahren hergestellt werden kann. In einigen Ausführungsformen hat das Holzwerkstoff-Produkt eine Dichte von 550 kg/m^3 - 750 kg/m^3, insbesondere 600 kg/m^3 - 700 kg/m^3, insbesondere 630 kg/m^3 - 670 kg/m^3.

EXPERIMENTELLE DATEN

Verwendete Rohmaterialien:

[0077] 5-Hydroxymethylfurfural wurde von AVA Biochem AG (Zug, Schweiz) in zwei verschiedenen Konzentrationen (wässrig 22 Gew.-% und fest 95 Gew.-%) bezogen. Durch Mischen entsprechender Mengen der beiden Konzentrationen wurden die gewünschten anderen Konzentrationen erreicht. Es wurde Kraft-Lignin verwendet, das aus drei verschiedenen Quellen stammte: UPM BioPiva™ 395 (UPM Biochemicals, Helsinki, Finnland), LineoTMClassic (Stora Enso, Kotka, Finnland) und Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Buchs, Schweiz. Magnesium-Lignosulfonat wurde von BI-OTECH technology & control equipment GmbH (Valentin, Österreich) geliefert. Natriumhydroxid (aq. 50 Gew.-%) und Ammoniumsulfat wurden von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Buchs, Schweiz) geliefert.

[0078] Einige Merkmale des in dem oben beschriebenen Verfahren verwendeten Lignins sind:

Äußeres Erscheinungsbild: Braunes feines Pulver;

Zersetzungstemperatur: 200 °C;

Feststoffgehalt: 93.6%;

Aliphatische OH (mmol/g): 2.72;

Phenolische OH (mmol/g): 4.49.

[0079] Die Partikel wurden von der Rauch Spanplattenwerk GmbH, Markt Bibart, Deutschland, geliefert. Bei den Partikeln handelte es sich hauptsächlich um Fichtenholz mit einer Größe von < 25 mm, einer Feuchtigkeit von etwa 3% und einer Verpackungsdichte von 250 kg/m^3.

[0080] Industrielles Phenol-Formaldehyd (PF)-Harz wurde von der Prefere Resins Germany GmbH (Erkner, Deutschland) als Referenz zur Verfügung gestellt (im Folgenden „PF-Referenz-Klebstoffformulierung"). Harnstoff-Formaldehyd (UF) (Kaurit Leime flüssig - KL 345) wurde von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) zur Verfügung gestellt (in der folgenden „UF-Referenzrezeptur").

Beispiel 1: Synthese und Analyse von Klebstoffformulierungen:

[0081] Synthese der Klebstoffformulierung: 12 g destilliertes Wasser und 3,2 g Natriumhydroxid (wässrig, 50 Gew.-%) wurden in einen 250-mL-Dreihalskolben mit rundem Boden gegeben, der mit einem Kühler, einem Thermometer und einem Heidolph™ "RZR Overhead Stirrer Impellers - Blade and Half-Moon Styles"(Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) ausgestattet war. Der Kolben wurde auf 90 °C erhitzt, dann wurden 9 g trockenes Lignin (0,05 mol C_9-Einheiten) innerhalb von 5 Minuten portionsweise zugegeben und 20 Minuten lang gerührt. Das Verhältnis von Wasser zu Lignin in der resultierenden intermediären Reaktionsmischung betrug 1,5:1, einschließlich des Wassers aus der basischen wässrigen NaOH-Lösung. Anschließend wurde der intermediären Reaktionsmischung 5-HMF Lösung unter Rückfluss bei 90 °C mit einer SPL-Spritzenpumpe (World Precision Instruments Inc, Florida, USA) mit einer Rate von 0,5 l/min zugesetzt. Nachdem die Zugabe von 5-HMF abgeschlossen war, wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang gekocht. Die Klebstoffformulierung wurde sofort in einem Eisbad abgekühlt, um weitere Kondensationsreaktionen zu verhindern.

[0082] Analyse der Klebstoffformulierung: Die Viskosität wurde mit einem Viskosimeter (Brookfield Engineering Labs Inc., Massachusetts, USA) gemessen. Die Klebstoffformulierungen wurden anschließend in einem Gefrierschrank gelagert. Anschließend wurden verschiedene Tests durchgeführt, z. B. Feststoffgehalt, Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), Gelpermeationschromatographie (GPC), Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und „automated bonding evaluation system" (ABES), um das chemische und mechanische Verhalten der Klebstoffe gemäß ihren Normen zu bewerten.

Beispiel 2: „automated bonding evaluation system" (ABES) für verschiedene Klebstoffrezepturen

[0083] Die Klebefestigkeit des Klebstoffs wurde mithilfe eines „Automated Bonding Evaluation Systems" (Adhesive Evaluation Systems, Inc., Corvallis, Oregon, US) bestimmt, das die Entwicklung der Klebefestigkeit beim Heißpressen der Klebeverbindungen bewertet. Für diesen Test wurden zwei Buchenfurnierstreifen (Eichenberger & Lüscher AG, Zofingen, Schweiz) mit den Abmessungen 0,50 mm Dicke, 20 mm Breite und 117 mm Länge, die bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert wurden, mit einer Überlappungslänge von 5 mm bei einer Auftragsmenge von 200g.m^{-2} und einem relativen Druck von 1,36 N.mm^{-2} bei 130 °C verklebt. Die Zugscherfestigkeit wurde nach der Norm EN309 (2005) im heißen Zustand unmittelbar nach Ablauf der Presszeit und anschließend nach 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 420 und 480 s gemessen.

[0084] Abbildung 1 zeigt die Zugscherfestigkeit (EN 309) bei 130 °C, gemessen nach den angegebenen Heißpresszeiten für die verschiedenen Klebstoffformulierungen in Tabelle 1.

Tabelle 1:

[0085]

Abkürzung (in Fig. 1 verwendet)	Klebstoffformulierung
A	Phenol-formaldehyd (PF) Mischung (als Referenz verwendet)
B	Kaurit-Leim flüssig - KL 345, wie von BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) bezogen (Harnstoff-Formaldehyd, UF, mit 1% Ammoniumsulfat);
C	Klebstoffformulierung von Beispiel 1
D	Klebstoffformulierung aus Beispiel 1 und zusätzliches Füllstoffmaterial (6 Gew.-% Kalziumkarbonat bezogen auf die Trockenmasse des Holzes und 4 Gew.-% Weizenmehl bezogen auf die Trockenmasse des Holzes)

Abkürzung (in Fig. 1 verwendet)	Klebstoffformulierung
E	Klebstoffformulierung aus Beispiel 1, wobei der pH-Wert der Klebstoffformulierung vor der Verwendung auf 13,3 eingestellt wurde

[0086] Jeder in Abbildung 1 dargestellte Datenpunkt ist ein Durchschnittswert aus 8 verschiedenen Testläufen.

[0087] Ausgewählte Eigenschaften der verschiedenen Klebstoffsysteme sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

[0088]

Klebstoffformulierung	Viskosität (mPa s)	Finaler pH	Feststoffgehalt
PF	843	13	45.2
UF	851	8.3	67
Klebstoffformulierung gemäß Beispiel 1 (eine erste Charge)	190	10.0	45.9
Klebstoffformulierung gemäß Beispiel 1 (eine zweite Charge)	163	10.3	44.5

Beispiel 3: Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC)

[0089] Eine genaue Menge des Klebstoffs, zwischen 15 und 20 mg, wurde in einen vergoldeten Hochdruck-Stahltiegel mit Golddichtung eingewogen. Nach dem Verschließen des Deckels wurde der Tiegel in ein DSC 6000 Differential Scanning Calorimeter (PerkinElmer, Waltham (MA), USA) überführt. Die thermische Analyse wurde in einem Temperaturbereich von 60 bis 247 °C bei einer Heizrate von 10 °C·min^{-1} durchgeführt.

[0090] Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Differential-Scanning-Kalorimetrie-Messung. Die y-Achse gibt den Wärmefluss in mW an, wobei die Konvention „endothermic down" verwendet wurde. Linie A (durchgezogene, nicht gestrichelte Linie in Abbildung 3) entspricht der Klebstoffformulierung gemäß Beispiel 1, für die ein pH-Wert von 10,5 ermittelt wurde. Linie B (gestrichelte Linie in Abbildung 3) entspricht der Klebstoffformulierung nach Beispiel 1, bei der der pH-Wert der Klebstoffzusammensetzung vor der Verwendung zusätzlich auf 13 eingestellt wurde.

[0091] Die in Abbildung 3 dargestellten Messungen zeigen, dass die Einstellung des pH-Wertes der Klebstoffformulierung auf 13 vor der Anwendung überraschenderweise zu einer deutlichen Absenkung der Aushärtungstemperatur führt, in diesem Fall von 160 °C auf 129 °C.

Beispiel 4: Vorbereitung und Prüfung von Spanplatten

[0092] Eine Referenzspanplatte (im Folgenden „UF-Referenzplatte" und „UF-Klebstoff") wurde unter Verwendung von Kernschichtspänen in Industriequalität, die hauptsächlich aus Fichte (Picea abies) bestehen, 10 Gew.-% Harnstoff-Formaldehyd (67 Gew.-%), bezogen auf das Trockengewicht der Holzmasse, und 1 Gew.-% Ammoniumsulfatlösung (40 Gew.-%), bezogen auf den Feststoffgehalt von Harnstoff-Formaldehyd (UF), hergestellt. Es wurden zwei solcher Referenzspanplatten hergestellt, die in Tabelle 3 mit 1a und 1b abgekürzt werden.

[0093] Eine Probespanplatte wurde aus den gleichen Partikeln wie oben beschrieben hergestellt, wobei die Klebstoffformulierung wie oben beschrieben zubereitet wurde und Kalziumkarbonat als Füllstoff und Weizenmehl als Streckmittel verwendet wurde. Die Menge der Klebstoffformulierung wird so gewählt, dass der Feststoffgehalt der Klebstoffformulierung 10 Gew.-% der Trockenmasse des Holzes beträgt. Beträgt der Feststoffgehalt der Klebstoffformulierung beispielsweise 40 Gew.-% (wobei der Rest des Gewichts hauptsächlich aus Wasser besteht), dann würde die Gesamtmenge der zuzugebenden Klebstoffformulierung (einschließlich Wasser) 25 Gew.-% der Trockenmasse des Holzes betragen. Bei dem Holz handelt es sich in diesem Fall um die Kernschichtteile in Industriequalität. Die Zugabemengen von Kalziumkarbonat (Füllstoff) und Weizenmehl (Streckmittel) betragen 6 bzw. 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Trockenmasse des Holzes. Diese Spanplatte ist in Tabelle 3 mit 2 bezeichnet.

[0094] Eine weitere Testspanplatte wurde mit der gleichen Klebstoffformulierung hergestellt, wobei der pH-Wert mit NaOH (50 Gew.-%) auf 13,3 eingestellt wurde. Es wurden drei solcher Spanplatten hergestellt, die in Tabelle 3 mit 3a, 3b und 3c abgekürzt werden.

[0095] Um einen gleichen Wassergehalt in beiden Platten zu erreichen, wurde dem UF-Klebstoff zusätzliches Wasser zugesetzt.

[0096] Die Späne wurden auf das gewünschte Gewicht abgewogen und mit dem jeweiligen Harz in einem „Lödige FM 300D rotary drum mixer“ (Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Paderborn, Deutschland), der mit einer pneumatischen Sprühdüse ausgestattet war, vermischt. Die Drehgeschwindigkeit der Trommel betrug 120 U/min, um eine gleichmäßige Durchmischung und damit eine homogene Verteilung der Partikel zu erreichen. Nach dem Mischvorgang wurde das Gemisch in einen hölzernen Formrahmen mit den Maßen 500 mm × 500 mm gelegt und manuell zu einer Matte geformt. In der Mitte der Matte wurde ein Thermoelement vom Typ K angebracht, um die Innentemperatur zu messen. Mit der Heißpresse (Höfer HLOP 210, Höfer Presstechnik GmbH, Taiskirchen, Österreich) wurde die Matte dann auf eine Dicke von 16 mm bei einer Solldichte von 650 kg/m^{3}gepresst. Die Matte wurde bei 180 °C für 4 min (Referenzplatte) und 10 min (Prüfmusterplatte) mit einem maximalen Druck von 4,5 N/mm^2 heißgepresst. Zur Kontrolle der Enddicke der Platten wurden Abstandshalter verwendet. Die endgültigen Abmessungen der Platte waren 500 mm × 500 mm × 16 mm. Die Platten wurden zwei Wochen lang bei 20 ± 2 °C und 65 ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert, so dass sie massenstabil waren und die Massenabweichung unter 0,1 % lag, und dann entsprechend den Normanforderungen in Prüfkörper geschnitten.

[0097] Aus einer gegebenen größeren Musterplatte wurden sechs Proben herausgeschnitten und auf jede mechanische und physikalische Eigenschaft geprüft, wobei die durchschnittlichen Ergebnisse angegeben wurden. Bei den durchgeführten Tests handelte es sich um die Prüfung der Zugscherfestigkeit (EN309), der Dickenquellung (EN309 (2005) und EN317 (1993)) und der Messung des Dichteprofils (EN31 2 (2010)). Die folgende Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen Klebstoffrezepturen und Abbildung 2 zeigt die Zugscherfestigkeit (EN309) für die verschiedenen Platten.

Tabelle 3:

[0098]

Platte Abklürzung (z.B. in Fig. 2 verwendet)	Klebstoffformulierung	Zug- und Scherfestigkeit (N/mm^2)	Messung des Dichteprofils (kg/m^3)
1a	Harnstoff-Formaldehyd (zwei unter identischen Bedingungen hergestellte Referenzplatten)	0.95(± 0.036)	636
1b		0.94(± 0.076)	664
2	Klebstoffformulierung aus Beispiel 1 mit zusätzlichem Füllstoff (6 Gew.-% Calciumcarbonat bezogen auf die Trockenmasse des Holzes und 4 Gew.-% Weizenmehl bezogen auf die Trockenmasse des Holzes); keine zusätzliche pH-Einstellung	0.12(± 0.016)	737
3a	Klebstoffformulierung	0.27(± 0.024)	667
3b	aus Beispiel 1, mit zu-	0.26(± 0.029)	664
3c	sätzlichem Füllstoff (6 Gew.-% Kalziumkarbonat, bezogen auf die Trockenmasse des Holzes, und 4 Gew.-% Weizenmehl, bezogen auf die Trockenmasse des Holzes) und mit zusätzlicher Einstellung des pH-Wertes der Klebstoffzusammensetzung auf 13,3 vor der Verwendung (drei verschiedene, unter identischen Bedingungen hergestellte Platten)	0.31 (± 0.037)	711

[0099] Die in Abbildung 3 dargestellten Messungen zeigen, dass die Zugscherfestigkeit bei einer Einstellung des pH-Werts auf 13,3 überraschenderweise deutlich zunimmt, während die Dichte abnimmt.

Patentansprüche

1. Klebstoffformulierung zur Herstellung von Holzwerkstoff-Produkten, insbesondere Holzplatten, umfassend
   a. 4 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 Gew.-% bis 15 Gew.-%, Furan-2-Aldehyd, das optional in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist, beispielsweise 5-Hydroxymethylfurfural oder 2,5-Furandicarboxaldehyd,
   b. 24 Gew.-% bis 47 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% bis 41 Gew.- %, eines teilvernetzten Polymers aus Lignin und einem Vernetzungsmittel;

c. 41 Gew.-% bis 61 Gew.-%, vorzugsweise 46 Gew.-% bis 56 Gew.- %, eines Lösemittels, vorzugsweise Wasser, wobei die Klebstoffformulierung im Wesentlichen frei von Formaldehyd ist.

2. Klebstoffformulierung nach Anspruch 1, wobei das Lignin Kraft-Lignin umfasst.
3. Klebstoffformulierung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Klebstoffformulierung im Wesentlichen frei von Phenol ist.
4. Klebstoffformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Vernetzungsmittel Furan-2-Aldehyd, das optional in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist, umfasst.
5. Klebstoffformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem optional substituierten Furan-2-Aldehyd um 5-Hydroxymethylfurfural handelt.
6. Klebstoffformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das teilvernetzte Polymer ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 10 g/mol - 150 g/mol, insbesondere 40 g/mol - 98 g/mol, insbesondere 60 g/mol - 76 g/mol aufweist.
7. Klebstoffformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Viskosität der Klebstoffformulierung 130 mPa·s - 250 mPa·s, insbesondere 150 mPa·s - 210 mPa·s, beträgt.
8. Klebstoffformulierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der pH-Wert der Klebstoffformulierung 9 - 12, insbesondere 10 - 11, beträgt.
9. Klebstoffformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Klebstoffformulierung einen Feststoffgehalt von 30 % - 60 %, insbesondere 35 % - 50 %, aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung einer Klebstoffformulierung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verfahren umfasst:
    a. Bereitstellen einer basischen Lösung, vorzugsweise einer basischen wässrigen Lösung, mit einem pH-Wert von 9-14, insbesondere 11-14;
    b. Behandeln der basischen Lösung mit Lignin, insbesondere Kraft-Lignin, bei 70 °C - 120 °C, insbesondere 80 °C - 100 °C, insbesondere 90 °C, um eine intermediäre Reaktionsmischung zu bilden;
    c. Behandlung der intermediären Reaktionsmischung mit einem Vernetzungsmittel bei 70 °C - 110 °C, insbesondere 80 °C - 100 °C, insbesondere 90 °C, um die Klebstoffformulierung bereitzustellen, wobei das Vernetzungsmittel Furan-2-Aldehyd, das optional in seiner 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist, wie z.B. 5-Hydroxymethylfurfural, umfasst.
11. Verfahren nach Anspruch 10, ferner umfassend Schritt d.) Abkühlen der Klebstoffformulierung, beispielsweise auf unter 10 °C, insbesondere auf 0 °C - 5 °C.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 11, wobei der Schritt der Behandlung der intermediären Reaktionsmischung mit dem Vernetzungsmittel die portionsweise Zugabe des Vernetzungsmittels und anschließend das Rühren für 30 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere für 1 Stunde, umfasst.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei das Vernetzungsmittel portionsweise, vorzugsweise tropfenweise als Lösung des Vernetzungsmittels in Wasser mit einer Zugabegeschwindigkeit von 0,3 mL/min - 0,7 mL/min, insbesondere 0,5 mL/min zugegeben wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines Holzwerkstoff-Produkts, insbesondere einer Holzplatte, wie einer Faserplatte, Spanplatte, Sperrholzplatte und Oxidationsschichtplatte, wobei das Verfahren umfasst
    a. Bereitstellen von Holzrohmaterial, wie Holzpartikel, Holzfasern, Holzspäne, Holzstücke, Holzstämme und/oder Holzlagen;
    b. Bereitstellen einer Klebstoffformulierung nach einem der Ansprüche 1-10;
    c. Behandeln des Holzrohmaterials mit der Klebstoffformulierung und gegebenenfalls mit Kalziumkarbonat und/oder Weizenmehl, um eine Rohmasse bereitzustellen, wobei die Masse der Klebstoffformulierung vorzugsweise 10 Gew.-% - 40 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% - 30 Gew.-%, der Trockenmasse des Holzrohmaterials beträgt; und
    d. Verpressen der Rohmasse in einer Heißpresse, um das Holzwerkstoff-Produkt zu erhalten.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Schritt des Verpressens der Rohmasse die folgenden Schritte umfasst:
    d.i) Vorformung der Rohmasse und
    d.ii) Heißpressen der vorgeformten Rohmasse bei 160 °C - 200 °C, vorzugsweise bei 180 °C, für 5 Minuten - 15 Minuten, insbesondere für 10 Minuten, mit einem maximalen Druck von bis zu 5,5 N/mm^2, insbesondere bis zu 4,5 N/mm^2.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der Schritt des Heißpressens der vorgeformten Rohmasse in einer Heißpresse so durchgeführt wird, dass die Temperatur im Zentrum der Rohmasse mindestens 120 °C, vorzugsweise mindestens 130 °C beträgt.
17. Holzwerkstoff-Produkt, erhalten unter Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 14-16, wobei das Holzwerkstoff-Produkt vorzugsweise eine Zugfestigkeit senkrecht zur Ebene der Faserplatte von 0,2 N/mm^2 - 0,37 N/mm^2, insbesondere 0,26 N/mm^2 - 0,31 N/mm^2, bestimmt nach DIN EN 319 (1993), aufweist.

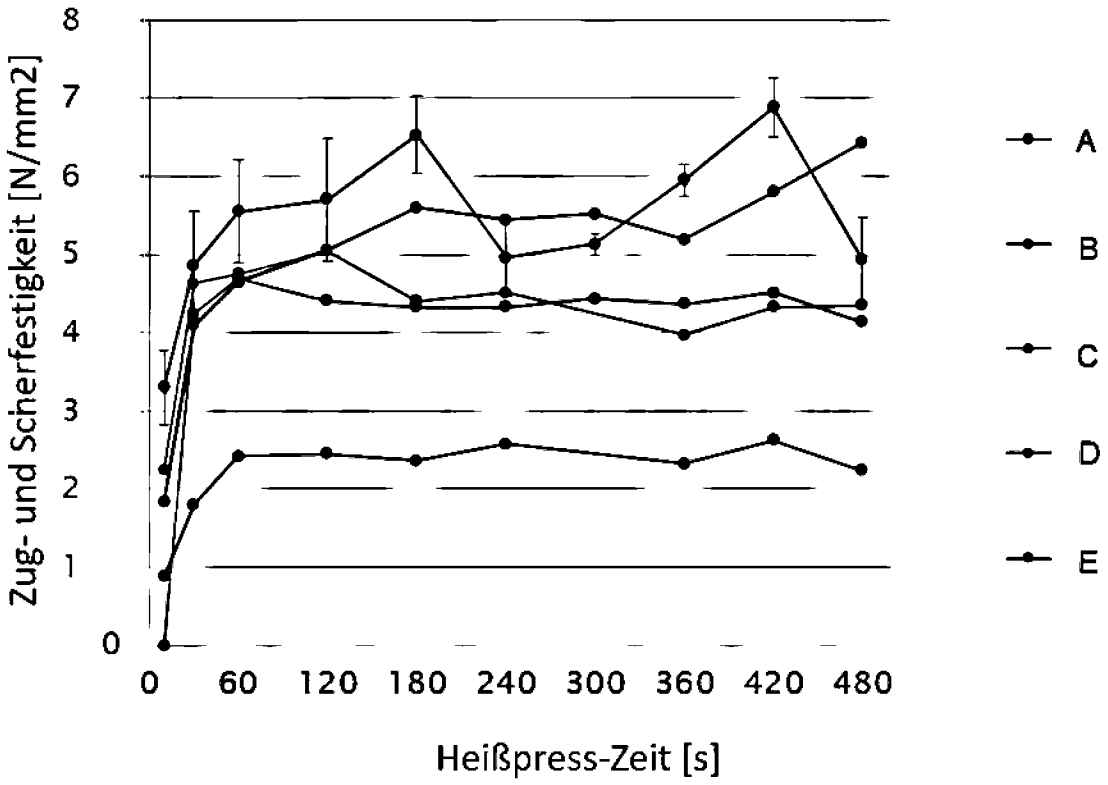

Zug- und Scherfestigkeit [N/mm2]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
60
120
180
240
300
360
420
480
Heißpress-Zeit [s]
A
B
C
D
E

Abbildung 1

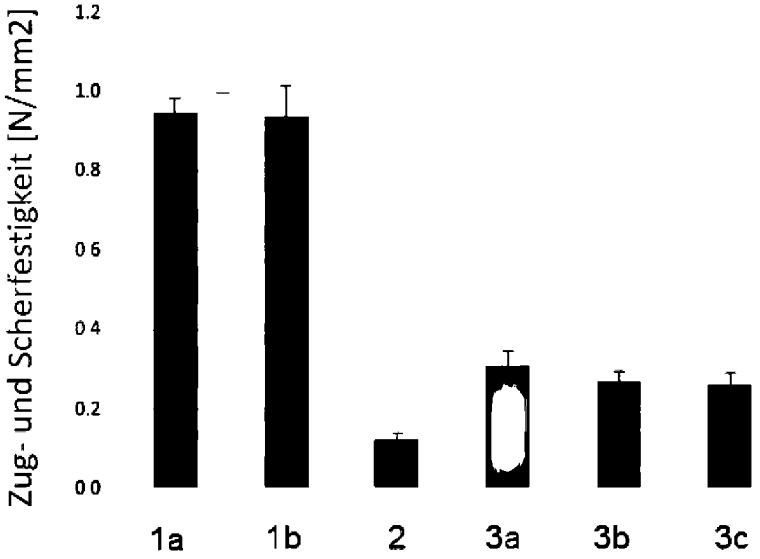


Abbildung 2

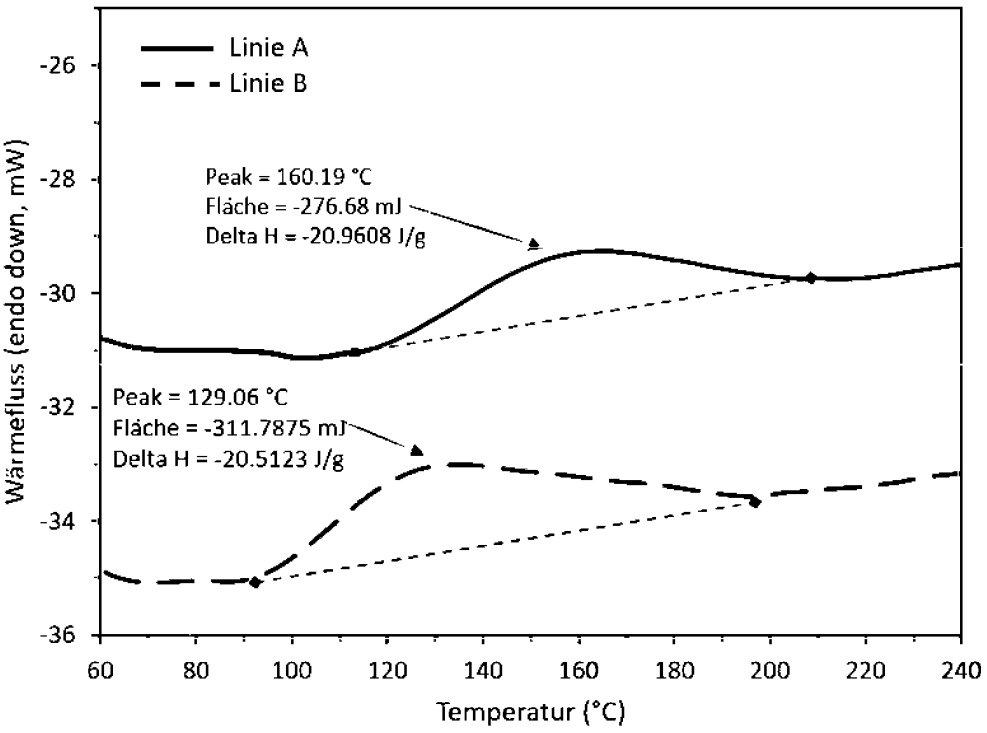


Abbildung 3