

# Formaldehydfreie Melaminharze auf Basis von Glyoxylsäure/Glyoxal als Bindemittel für emissionsarme Holzwerkstoffe und Imprägnierharze für die Dekorbeschichtung

IGF-Vorhaben 16854 BG

Forschungsstelle:

Fraunhofer-Institut für Holzforschung- Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)

Bienroder Weg 54 E, 38108 Braunschweig

Projektleiterin: Frau Dr. Brigitte Dix

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)

Geiselbergstraße 69, 14476 Potsdam

Projektleiter: Herr Dr. Frank Börner

## 1 Einleitung

Formaldehydhaltige Melamin-Harze werden in der Holzwerkstoffindustrie für Flächenverleimungen (z.B. Massivholzplatten, Brettschichtholz, Sperrholz, Furnierung), Partikelverleimungen (Spanplatten, Oriented Strand Boards, mitteldichte Faserplatten) sowie als Imprägnierharz für Dekorbeschichtungen eingesetzt. Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von formaldehydfreien Aminoplastharzen – zunächst auf der Basis von Melamin – und alternativen Aldehyden für Holzwerkstoffe und deren Dekorbeschichtungen.

## 2 Stand der Technik

Alternativ zum Formaldehyd stehen prinzipiell weitere Aldehyde wie Acetaldehyd, Glyoxal, Propionaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Glutaraldehyd, Furfurylaldehyd, Dimethoxyethanal etc. (*Adam* 1988) zur Herstellung von formaldehydfreien Aminoplastharzen zur Verfügung. *Sulzberg* und *Ma* (1982) beschreiben ein formaldehydfreies Bindemittel zur Herstellung von Spanplatten aus einem cyclischen Harnstoff, z.B. Ethylenharnstoff, und Glyoxal. In anderen Patentschriften (*Fischer et al.* 1987, *Petersen et al.* 1978) werden Harnstoff-Aldehyd-Kondensate für Oberflächenbeschichtungen aufgeführt. Weitere Harze für Oberflächenbeschichtungen enthalten das Reaktionsprodukt aus Polyaldehyden (Glyoxal oder Glutaraldehyd oder deren Derivate) als wasserdispergierbare Komponente und einer Amin-Komponente (*Cummings* 1989). Die Herstellung von Ethylenharnstoff/ Glutaraldehyd-Harz oder Harnstoff/ Ethylenharnstoff/ Glutaraldehyd-Harz und deren Anwendung bei Holzwerkstoffen beinhaltet das Patent von *Detlefsen et al.* (1991).

*Wang* und *Pizzi* (1997) ersetzen Formaldehyd durch Succinaldehyd. Ferner wurden Propionaldehyd (*Mansouri* und *Pizzi* 2006) sowie Glutaraldehyd (*Mamiński et al.* 2008) in Kombination mit UF-Harz für die Herstellung von Spanplatten verwendet. Mehrere

Literaturangaben beinhalten den Ersatz von Formaldehyd durch Furfural oder Furfurylalkohol (*Dunky und Niemz 2002*). *Ballerini et al. (2005)* ersetzen bei Tanninformaldehydharzen den Formaldehyd durch Glyoxal.

Für die Herstellung von formaldehydfreien Melaminharzen wird der Einsatz von alternativen Mono- und Dialdehyden als Ersatz für Formaldehyd beschrieben. So sind Reaktionen von Melamin mit z.B. Glyoxal, Glyoxylsäure und Glutardialdehyd bekannt (*Cabestany und Lefebvre 1969, Fürst et al. 2003, Brinkmann et al. 2006, Ansari et al. 2010*). Umsetzungen von Glyoxal mit Melamin führen schon bei der Anlagerung zu einem vernetzten Produkt, die Harze sind daher nicht lagerstabil. Optional wird in der Patentliteratur die Möglichkeit diskutiert, Glyoxal einseitig mit Schutzgruppen auszustatten (*Fürst et al. 2003, Properzi et al. 2009*). Harnstoffharze auf der Basis von Glyoxal werden z.B. zur Knitterfest-Ausrüstung von Textilien (*North 1980, Wilhelm und Gelabert 1993*) eingesetzt. Aber auch hier gibt es Probleme mit der Stabilität der Harze; so dass häufig mit Schutzgruppen zur Verbesserung der Lagerstabilität gearbeitet wird (*Despres et al. 2010*). Aus Glyoxylsäure und deren Salzen hergestellte Melaminharze finden u.a. als Fließhilfsmittel in der Betonverarbeitung bzw. als Zusatzstoff für hydraulische Bindemittel (*Albrecht et al. 1996*) und in der Gerberei (*Reuther et al. 1991*) Anwendung. Ferner sind wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf der Basis von Amino-triazinen, Glyoxylsäure und einer Aminoverbindung als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen auf der Basis von anorganischen Bindemitteln bekannt (*Albrecht et al. 1996*).

Formaldehydfreie Harnstoff- und Melamin-Klebstoffe auf Basis von Dimethoxyethanal (DME) wurden für Labor-Spanplatten eingesetzt (*Properzi et al. 2009, Despres et al. 2010*). Durch die Zugabe von DME zu Harnstoff oder Melamin wurden Vorstufen von Aminoharz hergestellt. Die Vernetzungsreaktion von Harnstoff mit DME war zwar vorhanden, jedoch zu langsam, um die Anforderungen an Klebstoffe für Holzwerkstoffe zu erfüllen. Die Vernetzung wurde durch Zugabe von 14 %...20 % polymerem Diisocyanat (PMDI) verbessert. In weiteren Untersuchungen wurden Melamin-DME-Vorstufen in Abmischung mit 5%...16,5 % PMDI und 26,5 % Latex bzw. 16,5 % PMDI und 5 % Glyoxylsäure (bezogen auf Melamin-DME und Latex) als Klebstoff für Spanplatten verwendet. Ausreichende Querkzugfestigkeiten wurden nur bei sehr langen Presszeiten von 34 s/mm erreicht.

Insgesamt zeigen die bisherigen Untersuchungen, dass alternative Aldehyde zum Formaldehyd Verfärbungen verursachen, bis zu einem gewissen Grad toxisch, flüchtig und/oder nicht reaktiv genug sind, ihre Löslichkeit Probleme verursacht, die Herstellungsbedingungen für die Holzwerkstoffe in der Industrie nicht akzeptabel sind oder das Endprodukt nicht die erforderlichen Eigenschaften hinsichtlich der Normanforderungen für die Festigkeit aufweist.

Im Vorhaben wurden in einem neuen Verfahren formaldehydfreie Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harze entwickelt und für Holzwerkstoffe und deren Dekorbe-

schichtungen eingesetzt. Bisher wurden die Harze im Labormaßstab hergestellt, dementsprechend konnten nur orientierende Untersuchungen zum Einsatz der Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harze durchgeführt werden.

### 3 Material und Methode

#### 3.1 Herstellung von Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harzen

Die Herstellung der Harze erfolgte zweistufig (Abb. 1): Im ersten Schritt wurde nicht der Aldehyd mit einer Schutzgruppe versehen, sondern anteilig die Amin- bzw. Amidstruktur. Im zweiten Schritt wurde Glyoxal (Dialdehyd) angelagert. Bei der Anlagerung des Dialdehyds bleiben Aldehydgruppen erhalten, so dass bei der Härtung der Harze neben einer Kondensationsreaktion auch eine sehr viel schnellere Additionsreaktion ablaufen kann. Der als Schutzgruppe eingesetzte Monoaldehyd (Glyoxylsäure) fungiert ebenfalls als Reaktivkomponente bei der Aushärtung. Das Prinzip der Harzsynthese sowie die Verwendung als Klebstoff für Holzwerkstoffe wurden zu Patenten angemeldet.

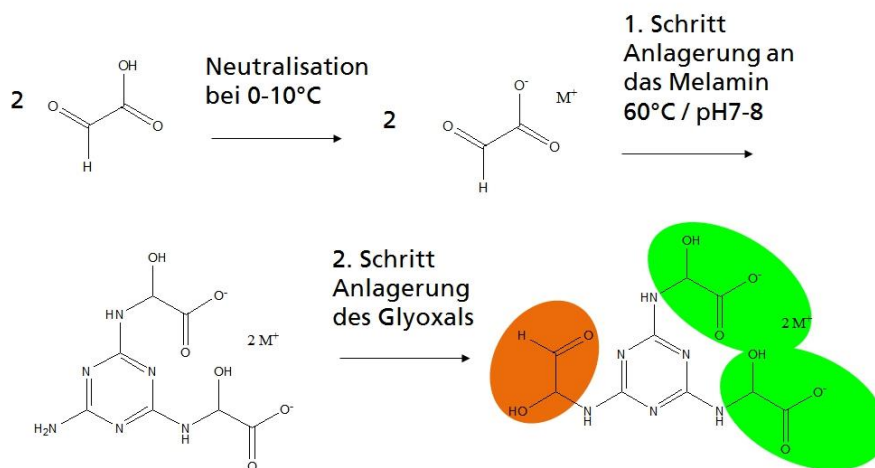


Abb. 1 Syntheseweg der Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harze

Im Vorhaben wurden Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harze unter verschiedenen Kondensationsbedingungen (z.B. Variation der zur Neutralisation eingesetzten Base, Reaktionszeit und -temperatur) hergestellt und als Klebstoff für Holzwerkstoffe eingesetzt. Der Feststoffgehalt der Harze betrug vor der Härtung ca. 56%, die Viskosität nach Ubbelohde 600-1200 cSt bei 20°C. Die Gebrauchsdauer der Harze lag je nach Stabilisierung zwischen zwei Wochen und sechs Monaten. Der Härtungsbeginn fand gegenüber Standard-Melaminformaldehydharzen ca. 20°C früher statt. Der Härtungsverlauf gegenüber UF-Harzen war ähnlich, da zur Endhärtung auch die Kondensationsreaktion stattfinden muss.

#### 3.2 Spanplattenherstellung

Einschichtige Laborspanplatten wurden aus Fichtenspänen (Siebfraktion  $0,6 \text{ mm} \geq x < 5 \text{ mm}$ ) unter folgenden Bedingungen hergestellt:

Plattendicke:	13 mm
Plattenformat:	500 mm x 500 mm
Klebstoff:	Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harze, UF-Harz Kaurit ®K 337/BASF (ermitteltes Molverhältnis U:F = 1:0,94)
Klebstoffgehalt:	12 % (Festharz / atro Späne)
Härtungsbeschleuniger:	2,5 % Ammoniumsulfat (Feststoff/Festharz)
Paraffingehalt:	1,5 % (Feststoff/atro Späne)
Soll-Dichte:	700 kg/m <sup>3</sup>
Presstemperatur:	200 °C
Presszeit:	15 s/mm und 22 s/mm Plattendicke

### 3.3 MDF-Herstellung

Aus Fichtenholz-Hackschnitzeln wurden Faserstoffe in einer Labor-Refiner-Anlage nach dem thermo-mechanischen Verfahren bei einer Temperatur von 150 °C und einer Aufschlussdauer von 5 Minuten hergestellt. Die Faserstoffe wurden im Blender-Verfahren beleimt, zu Matten gestreut und anschließend zu mitteldichten Faserplatten (MDF) heiß gepresst. Die Bedingungen für die Herstellung der MDF waren:

Plattendicke:	13 mm
Plattenformat:	500 mm x 500 mm
Klebstoff:	Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harze, UF-Harz Kaurit ®K 337/BASF (ermitteltes Molverhältnis U:F = 1:0,94)
Klebstoffgehalt:	12 % (Festharz/atro Späne)
Härtungsbeschleuniger:	2,5 % Ammoniumsulfat (Feststoff/Festharz)
Paraffingehalt:	1,5 % (Feststoff/atro Späne)
Soll-Dichte:	720 kg/m <sup>3</sup>
Presstemperatur:	200 °C
Presszeit:	15 s/mm und 22 s/mm Plattendicke

### 3.4 Sperrholzherstellung

Für die Herstellung von 3-lagigem Furniersperrholz wurden zwei industriell hergestellte UF-Harze eingesetzt: UF-Harz I (KAURIT® K329/BASF, ein Flächenleim für Sperrholz, ermitteltes Molverhältnis U:F = 1:1,05) und das formaldehydarme UF-Harz II (KAURIT® K337 für Spanplatten und MDF, ermitteltes Molverhältnis U:F = 1:0,94). Die Herstellungsbedingungen waren:

Furniere:	Buche (Industriefurniere)
Furnierdicke:	1,5 mm
Furniergröße:	510 mm x 510 mm
Leimflotte:	
Leimharz:	100 g Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz bzw. UF-Harz
Härter:	10 g Ammoniumsulfatlösung (15 % Feststoffgehalt)
Füllmittel:	10 g Roggenmehl
Leimauftrag:	200 g/m <sup>2</sup> , einseitiger Auftrag
Wartezeit (geschlossen):	10 Minuten
Pressdruck:	1,5 N/mm <sup>2</sup>
Presstemperatur:	140 °C
Presszeit:	80 s/mm Furnierdicke

### 3.5 Herstellung zementgebundener Spanplatten

Einschichtige zementgebundene Laborspanplatten wurden unter folgenden Bedingungen hergestellt:

Rezeptur:	Portlandzement CEM I 42,5 R
	Fichtenspäne (Siebfraktion 0,6 mm $\geq$ x < 5 mm):
	Verhältnis Späne : Zement = 0,22
	Verhältnis Wasser : Zement = 0,40
	Verhältnis Hydratwasser : Zement = 0,22
	Zusatzmittel: A: ohne Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz
	B: 5 % Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz
	(Festharz bezogen auf Zement)
Plattenformat:	500 mm x 500 mm
Plattendicke:	16 mm
Soll-Rohdichte trocken:	1150 kg/m <sup>3</sup>
Pressparameter:	20 °C, 24 h
Nachreifung:	28 Tage in Folie bei 20/65, anschließend Lagerung für 24 h bei 80 °C im Trocknungsschrank

### 3.6 Eigenschaftsbestimmungen

An den Prüfkörpern der Spanplatten und MDF wurden nach Erreichen der Ausgleichsfeuchte im Normklima 20 °C/65 % relative Luftfeuchte die mechanischen und hygri-schen Eigenschaften ermittelt: Rohdichte nach *DIN EN 323 (1993)*, Biegefestigkeit und Biege-E-Modul nach *DIN EN 310 (1993)*, Querkzugfestigkeit nach *DIN EN 319 (1993)* und Dickenquellung nach *DIN EN 317 (1993)*. Ferner wurden an den Spanplatten und MDF

der pH-Wert wie folgt bestimmt: 2 g Platte wurden in 60 ml destilliertem Wasser für 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Vom Filtrat wurde der pH-Wert gemessen.

Die Formaldehydabgabe der Spanplatten und MDF wurde nach *DIN EN 717-1:2005* sowie nach *DIN EN 717-3:1996* nach 3 h und 24 h Prüfdauer ermittelt. Die Emissionen an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wurden an 2 Platten pro Variante (Format 500 mm x 500 mm) nach 24 h Lagerung in einer 1m<sup>3</sup>-Prüfkammer unter folgenden Bedingungen bestimmt: Temperatur: 23 °C, relative Luftfeuchte: 50 %; Beladungsgrad der Kammer: 1 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>; Luftwechselrate 1 h<sup>-1</sup>. Die Platten waren bis zur Prüfung in Folien eingeschweißt.

An dem Furnierholzsperrholz wurde die Scherfestigkeit nach *DIN EN 314-1:2004* bestimmt. Es wurden jeweils 10 Proben pro Sperrholzvariante geprüft. Die Prüfung der Formaldehydemission erfolgte nach *DIN EN 717-1:2005* (1m<sup>3</sup>-Prüfkammer) sowie nach *DIN EN 717-2:2011* (Gasanalyse-Methode).

## 4 Ergebnisse

Im Folgenden sind ausgewählte Untersuchungsergebnisse dargestellt.

### 4.1 Spanplatten

An den mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz sowie UF-Harz hergestellten Spanplatten wurden der pH-Wert und die mechanischen Eigenschaften, die Dickenquellung nach Wasserlagerung sowie die Emissionen an Formaldehyd und weiteren flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) ermittelt. Die mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz gebundenen Spanplatten wiesen einen pH-Wert im leicht sauren pH-Bereich von 6,1 auf, der pH-Wert der UF-Harz gebundenen Spanplatte lag mit pH 6,5 etwas höher. Da der pH-Wert der mit formaldehydfreiem Melaminharz gebundenen Spanplatten noch moderat ist, sollte in weiteren Untersuchungen eine Erhöhung der Härterdosierung in Betracht gezogen werden. In Tabelle 1 sind die mechanischen und hygrischen Eigenschaftswerte der Spanplatten angegeben.

Tab. 1 Eigenschaftswerte der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz (MG-Harz) sowie UF-Harz hergestellten Spanplatten

Ø: Mittelwert von 8 Proben aus 2 Platten, s: Standardabweichung

Harz	Presszeit s/mm	Platteneigenschaft						
		Dichte		Biegefestigkeit	Biege-E-Modul	Querzugfestigkeit	Dickenquellung 2h      24h %	
		Ø	kg/m <sup>3</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>		
MG-Harz 1	15	Ø	696	12,7	2833	0,40	63	n.b.
		s	16	1,2	224	0,03	9	

MG-Harz 1	22	Ø s	695 18	15,1 2,3	3016 233	0,48 0,05	29 8	84 8
MG-Harz 2	22	Ø s	709 14	11,7 1,5	3233 166	0,38 0,05	81 14	n.b.
MG-Harz 3	22	Ø s	713 12	12,5 1,5	3090 99	0,42 0,03	61 28	n.b.
UF-Harz (U:F=1:0,94)	15	Ø s	687 20	17,3 1,7	2978 249	0,73 0,06	5,6 0,5	20,1 1,6
UF-Harz (U:F=1:0,94)	22	Ø s	708 16	17,7 1,8	3267 89	0,64 0,02	6,7 0,8	20,4 1,4
DIN EN 312:2010 (Typ 2) Plattendicke: >13 mm bis 20 mm				≥ 11	≥ 1600	≥ 0,35	keine Anforderung	

n.b.: nicht bestimmt, da die Quellung nach 24 h bereits sehr hoch war

Die mechanischen Eigenschaftswerte der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz hergestellten Spanplatten entsprachen denen der mit dem formaldehydarmen UF-Harz gefertigten Spanplatte. Die Reduzierung der Presszeit von 22 s/mm auf 15 s/mm Plattendicke bei Spanplatten mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz 1 verminderte die mechanischen Platteneigenschaften geringfügig. Die Anforderungen an die Festigkeiten von Spanplatten für die Innenanwendung (*EN 312:2010*, Typ 2) wurden jedoch erfüllt. Die Dickenquellung der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz hergestellten Spanplatten war von der Harzsynthese (Vergleich MG-Harz 1 und 2 bei gleichen Presszeiten) und der Presszeit (15 s/mm und 22 s/mm bei MG-Harz 1) abhängig. Trotz Einsatz relativ hoher Mengen an Paraffin als Hydrophobierungsmittel war die Dickenquellung der Spanplatten bereits nach 2 h Wasserlagerung sehr hoch. Die hohe Dickenquellung ist auf den Salzgehalt der Harze – entstanden durch die Neutralisation der Glyoxylsäure (s. Abb. 1) - zurückzuführen. In weiteren Untersuchungen ist der Anteil an Glyoxylsäure und die damit verbundene Neutralisation mit Alkali im Melaminharz zu vermindern. Im Hinblick auf die mechanischen und hygrischen Eigenschaftswerte der Spanplatten ist zu berücksichtigen, dass die Dichte der Spanplatten um ca. 70 kg/m<sup>3</sup> höher war als die üblicher Spanplatten, was zu höheren Festigkeits- und Quellungswerten führt. Die Verminderung der Dichte ist Ziel weiterer Untersuchungen.

Die Formaldehydabgabe, ermittelt nach der Flaschen-Methode *DIN EN 717-3:1996*, der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz gebundenen Spanplatten war deutlich niedriger als die der mit dem formaldehydarmen UF-Harz hergestellten Platte (Abb. 2). Bei den mit Melaminharz gebundenen Spanplatten wurden Formaldehydabgabewerte nach 3 h Prüfdauer von 0,4...0,8 mg HCHO / 1000 g Platte und nach 24 h Prüfdauer von 2,9...5,7 mg HCHO / 1000 g Platte bestimmt. Bei den UF-Harz-gebundenen Spanplatten betragen die Formaldehydabgabewerte nach 3 h Prüfdauer etwa 2,8 mg HCHO / 1000 g Platte und nach 24 h Prüfdauer 29,2 ...34,6 mg HCHO / 1000 g Platte. Der Emissionswert, ermittelt nach *DIN EN 717-1:2005*, von 0,01...0,02 ppm der Melaminharz-gebundenen Spanplatten lag ebenfalls unter dem Emissionswert der UF-Harz-gebundenen Spanplatte mit 0,03 ppm...0,04 ppm.

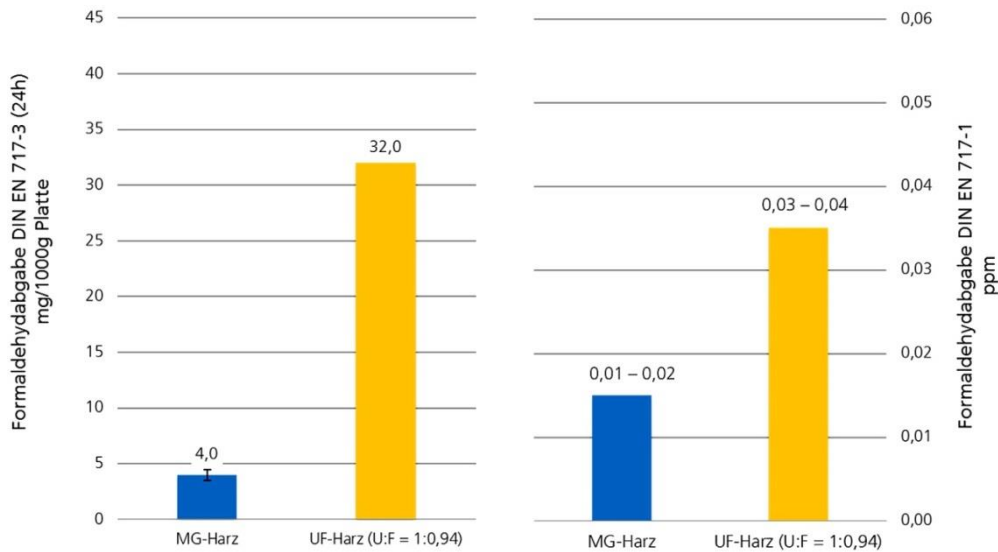


Abb. 2 Formaldehydabgabe von Spanplatten mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harzen (MG-Harz) und UF-Harz

Die Emissionen der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz gebundenen Spanplatten an VOC waren ebenfalls sehr gering (Abb. 3). Die Spanplatten emittierten hauptsächlich Säuren, insbesondere Essigsäure, die beim thermischen Abbau von Hemicellulosen entsteht.

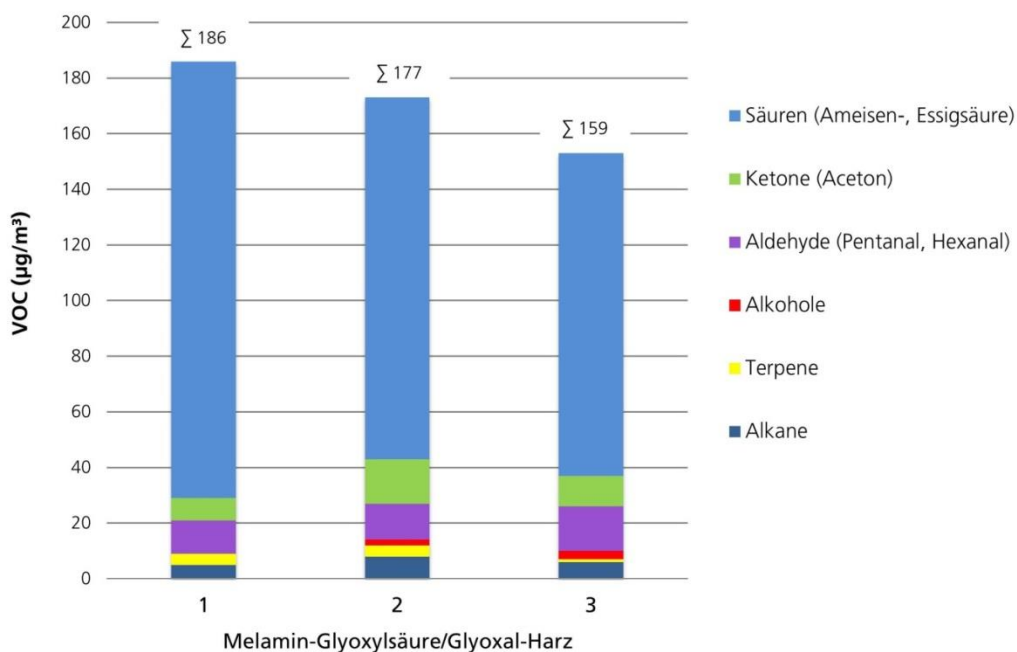


Abb. 3 Konzentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harzen gebundenen Spanplatten nach 24 h Lagerung in der  $1\text{m}^3$ -Prüfkammer, Angabe der VOCs in Substanzklassen



## 4.2 Mitteldichte Faserplatten (MDF)

Die mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz bzw. UF-Harz gebundenen MDF wiesen wie die Spanplatten einen pH-Wert im leicht sauren pH-Bereich von 6,2 bzw. 6,5 auf.

Die mechanischen und hygrischen Eigenschaften der mit Melamin-Glyoxylsäure/ Glyoxal-Harz gebundenen MDF wurden ebenfalls von der Harzherstellung beeinflusst (Tab. 2).

Tab. 2 Eigenschaftswerte der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz (MG-Harz) sowie UF-Harz hergestellten MDF

Ø: Mittelwert von 8 Proben aus 2 Platten, s: Standardabweichung

Harz	Presszeit s/mm	Platteneigenschaft						
			Dichte kg/m <sup>3</sup>	Biege- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	Biege- E-Modul N/mm <sup>2</sup>	Querzug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	Dicken- quellung 24 h %	Formaldehyd- abgabe DIN EN 717-3, 24 h mg/kg Platte
MG-Harz 4	22	Ø	715	12,6	2134	0,19	67,6	6,8
		s	43	2,1	318	0,04	9,8	
MG-Harz 5	15	Ø	712	18,8	2854	0,36	25,1	7,4
		s	22	2,9	253	0,1	3,9	
UF-Harz (U:F=1:0,94)	22	Ø	708	21,3	2272	0,46	10,7	41,7
		s	39	3,4	273	0,06	1,0	
UF-Harz (U:F=1:0,94)	15	Ø	708	22,1	2362	0,42	9,5	38,6
		s	24	4,4	362	0,08	0,6	
DIN EN 622-5:2009 (Typ MDF) Plattendicke: >12 mm bis 19 mm				≥ 20	≥ 2200	≥ 0,55	< 12	

Die Anforderungen an die Festigkeiten und Dickenquellung von MDF für die Innenanwendung (Typ MDF) wurden auch bei den langen Presszeiten noch nicht erfüllt. Mit der Melaminharzvariante 5 wurden bei einer Presszeit von 15 s/mm MDF hergestellt, deren Dickenquellungswerte deutlich niedriger lagen als die der mit Melaminharzvariante 4 gefertigten MDF sowie der bisher hergestellten Spanplatten. Diese Leimharzvariante soll in weiteren Untersuchungen optimiert und für die Herstellung von Spanplatten und MDF eingesetzt werden.

Die nach der Flaschen-Methode *DIN EN 717-3:1996* ermittelte Formaldehydabgabe der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz gebundenen MDF war erwartungsgemäß deutlich niedriger als die der mit dem formaldehydarmen UF-Harz hergestellten MDF (Tab. 2). Für die mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz gebundenen MDF wurde in der Prüfkammer (*DIN EN 717-1:2005*) ein Emissionswert von 0,01 ppm ermittelt.

## 4.3 Furniersperrholz

Die Werte für die Scherfestigkeiten sowie die Formaldehydabgaben der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal- Harz bzw. UF-Harz hergestellten Furniersperrhölzer sind in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3 Scherfestigkeit (*DIN EN 314:2004*) und Formaldehydabgabe (*DIN EN 717-2:2011*, ohne Klimatisierung der Proben) von Furniersperrhölzern, hergestellt mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz sowie UF-Harz

Harz	Platteneigenschaft	
	Scherfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	Formaldehydabgabe mg HCHO/h.m <sup>2</sup>
MG-Harz 6	1,8	< 0,1
UF-Harz (U:F=1:1,05)	2,9	2,1

Bei Einsatz des speziell für Sperrholz entwickelten UF-Harzes KAURIT® K337 der BASF (ermitteltes Molverhältnis U:F = 1:1,05) war die Formaldehydabgabe deutlich höher als bei Einsatz des formaldehydfreien Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harzes. Mit dem formaldehydfreien Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz wurden Emissionswerte erzielt, die im Bereich von unbehandeltem natürlichem Holz liegen.

Die Scherfestigkeit des mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz hergestellten Furniersperrholzes war deutlich niedriger als die der Vergleichsvariante mit UF-Harz. Die Verbesserung der Festigkeit von Sperrholz mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz ist ein Ziel weiterer Untersuchungen.

#### 4.4 Zementgebundene Spanplatten

Zementpartikel bilden aufgrund ihrer Oberflächenladungen unter Einschluss von Wasser Agglomerate. Durch den Zusatz von Fließmitteln werden die agglomerierten Zementpartikel aufgetrennt (dispergiert) und die Verarbeitbarkeit wird verbessert. Durch das Freiwerden des zuvor eingeschlossenen Wassers kann der Wasser/Zement-Wert gesenkt werden. Fließmittel auf Basis von Melamin sind von großer technischer Bedeutung. Es wurde daher der Einsatz von formaldehydfreiem Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz als Fließmittel für zementgebundene Spanplatten auf die Härtungsreaktion und die mechanischen Eigenschaften der Platten orientierend untersucht.

Aus der exothermen Reaktion zwischen Zement und Anmachwasser entstehen wasserhaltige Verbindungen, die so genannten Hydratphasen, die das Erstarren und Erhärten des Zementleims bewirken. Nach Herstellung der Zement-Span-Mischung ohne und mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz wurde in einem Thermogefäß die Temperaturänderung infolge Hydratation des Zements für 24 Stunden über ein Ni/CrNi-Thermoelement verfolgt. Ebenfalls wurde nach Herstellung der zementgebundenen Spanplatten die

Temperaturänderung im Platteninneren bestimmt. Den Temperaturverläufen– insbesondere bei den Zement/Span-Proben - ist zu entnehmen, dass das Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz die Hydratation des Portlandzements in der ersten Stunde erheblich beschleunigt (Abb. 4).

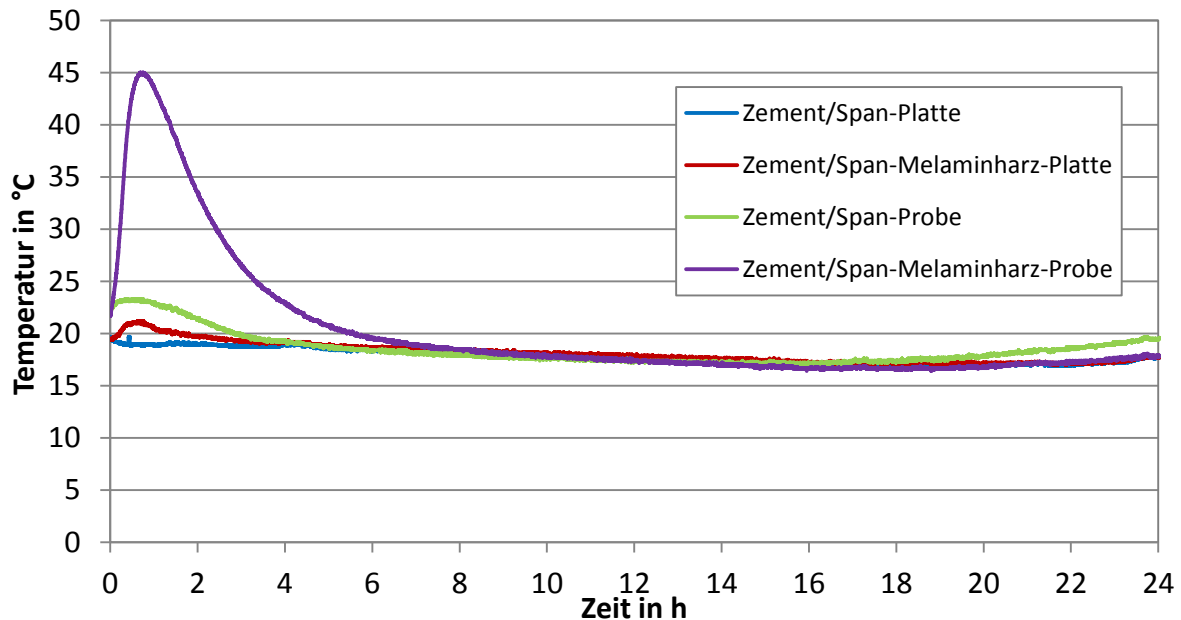


Abb. 4 Temperaturverlauf von Zement-Spanproben und zementgebundenen Spanplatten ohne und mit Zusatz von Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz

Die Festigkeitseigenschaften und Dickenquellung nach Wasserlagerung der hergestellten zementgebundenen Spanplatte ohne und mit Zusatz von Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4 Biege- und Querzugfestigkeit, Biege-Elastizitätsmodul sowie Dickenquellung nach 2h und 24h Wasserlagerung der zementgebundenen Spanplatten ohne und mit Zusatz von Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz  
 Ø: Mittelwert von 4-8 Proben einer Spanplatte, s: Standardabweichung

Platte	Platteneigenschaften						
		Dichte kg/m <sup>3</sup>	Biege- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	Biege- E-Modul N/mm <sup>2</sup>	Querzug- festigkeit N/mm <sup>2</sup>	Dickenquellung	
						2h %	24h %
ohne Melamin- harz	Ø	1142	4,8	2303	0,48	0,8	0,7
	s	56	1,2	395	0,13	0,2	0,2
mit Melamin- harz	Ø	1193	6,1	3251	0,69	0,5	0,7
	s	26	0,6	343	0,14	0,2	0,2

Der Zusatz von 5 % Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz (Festharz bezogen auf Zement) verbesserte die Biegefestigkeit und insbesondere die Querkzugfestigkeit der zementgebundenen Spanplatten. Die Dickenquellung nach 2 h Wasserlagerung der mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz hergestellten Platten war geringfügig niedriger als die der Platten ohne das Harz. Nach 24 h Wasserlagerung war die Dickenquellung der ohne und mit Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz gefertigten Spanplatten gleich.

Die Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen lassen aussichtsreiche Lösungsansätze für den Einsatz von formaldehydfreien Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harzen als Klebstoff für Spanplatten, MDF und Sperrholz mit sehr niedriger Formaldehydemission erkennen. Ferner kann der Einsatz von Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz in zementgebundenen Spanplatten zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Zementleims und der mechanischen Platteneigenschaften genutzt werden. Für einen möglichen industriellen, wirtschaftlichen Einsatz der formaldehydfreien Melaminharze sind weitere Untersuchungen erforderlich hinsichtlich Harzsynthese (Erniedrigung der Salzfracht), Härter sowie Härterdosierung und Herstellungsparameter (z.B. Verminderung der Dichte bei Spanplatten, Reduzierung der Presszeiten bei Spanplatten und MDF, Leimrezeptur bei Sperrholz).

## **5 Literatur**

Adam W. (1988) Melaminharze. In: Kunststoff-Handbuch 10: Duroplaste. Hrsg.: W. Woebcken, W. Adam

Albrecht G., Schuhbeck M., Huber C., Weichmann J., Kern A. (1996) Wasserlösliche formaldehydfreie Polykondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen. Patentschrift DE 196 27 531 B4, Erteilung 02.11.2006

Ansari M. B., Prasetyanto E.A., Lee J., Park S.-E. (2010) Catalytic behavior of melamine glyoxal resin towards consecutive oxidation and oxy-Michael addition. Res. Chem. Intermed 36: 677-684

Ballerini A., Despres A., Pizzi A. (2005) Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. Holz Roh- Werkstoff 63: 477-478

Brinkmann N., Kleban M., Lammich K.-H. (2006) Säuregruppenhaltige Dialdehyd Kondensationsprodukte. Offenlegungsschrift DE 10 2006 029 408 A1, Offenlegung 27.12.2007

Cabestany J.-A., Lefebvre Y. (1969) Water-soluble quaternized melamine-aldehyde resins and their application in the paper industry. US Patent 3 645 841, Erteilung 29.02.1972

Cummings L. (1989) Water-based coating compositions containing hydroxides and oxides of calcium, strontium and barium. US Patent 4 906 726, Erteilung 06.03.1990

Detlefsen W.D.E., Shiau D.W., Daisy N.K. (1991) Glutaraldehydharz-Verbindungssystem für Herstellung von Holzprodukten. Patentschrift DE 691 03 847 T2 (Übersetzung der EP 0 472 257 B1), Erteilung 07.09.1994

Despres A., Pizzi A., Vu C., Delmotte L. (2010) Colourless formaldehyde-free urea resin adhesives for wood panels. Eur. J. Wood Prod. 68: 13-20

DIN EN 310 (1993) Holzwerkstoffe – Bestimmung des Biege-Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit

DIN EN 312 (2010) Spanplatten - Anforderungen

DIN EN 314 - 1 (2004) Sperrholz – Qualität der Verklebung – Teil 1: Prüfverfahren

DIN EN 317 (1993) Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Dickenquellung nach Wasserlagerung

DIN EN 319 (1993) Spanplatten und Faserplatten – Bestimmung der Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene

DIN EN 323 (1993) Holzwerkstoffe – Bestimmung der Rohdichte

DIN EN 622-5 (2009) Faserplatten – Anforderungen – Teil 5: Anforderungen an Platten nach dem Trockenverfahren (MDF)

DIN EN 717-1 (2005) Holzwerkstoffe – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Teil 1: Formaldehydabgabe nach der Prüfkammer-Methode

DIN EN 717-2 (2011) Holzwerkstoffe – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Teil 2: Formaldehydabgabe nach der Gasanalyse-Methode

DIN EN 717-3 (1996) Holzwerkstoffe – Bestimmung der Formaldehydabgabe – Teil 3: Formaldehydabgabe nach der Flaschen-Methode

Dunky M., Niemz P. (2002) Holzwerkstoffe und Leime – Technologie und Einflussfaktoren. Springer Verlag

Fischer K., Petersen H., Kasch H., Schmidt H. (1987) Urea-aldehyde polycondensates, preparation thereof and use thereof as surface coating binders. US Patent 4 906 727, Erteilung 06.03.1990

Fürst C., Schadenböck M., Jocham D. (2003) Aminotriazin-Kondensationsprodukt, Verwendung eines Aminotriazin-Kondensationsproduktes und Verfahren zur Herstellung des Aminotriazin-Kondensationsproduktes. Patentschrift DE 103 22 107 B4, Erteilung 08.09.2005

Mamiński M.L., Borysiuk P., Parzuchowski P.G. (2008) Improved water resistance of particleboards bonded with glutaraldehyde-blended UF resin. Holz Roh- Werkstoff 66: 381-383

Mansouri H.R., Pizzi A. (2006) Urea-formaldehyde-propionaldehyde physical gelation resins for improved swelling in water. J. Appl. Polym. Sci. 102 (6): 5131-5136

North B.F. (1980) Wasserlösliches, oligomeres Kondensationsprodukt aus Glyoxal und cyclischem Harnstoff und seine Verwendung zur Herstellung von knitterfesten Textilien. Patentschrift DE 30 41 580 C2, Erteilung 28.10.1993

Petersen H., Fischer K., Klug H., Trimborn W. (1978) Preparation of soft and hard resins, and their use. US Patent 4 220 751, Erteilung 02.09.1980

Properzi M., Wieland S., Pichelin F., Pizzi A., Vu C. (2009) Dimethoxyethanal-derived resins for wood based panels. In: Proceedings of the International Panel Products Symposium 2009, 16-18 September 2009, La Cité Internationale des Congrès Nantes, France.

Reuther W., Weiser J., Schaffer O. (1991) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Kondensationsprodukten. Offenlegungsschrift DE 41 40 899 A1, Offenlegung 17.06.1993

Sulzberg T., Ma C. (1982) Adhesive system for particleboard manufacture. US Patent 4 395 504, Erteilung 26.07.1983

Wang S., Pizzi A. (1997) Succinaldehyde-induced water resistance improvements of UF wood adhesives. Holz Roh- Werkstoff 55: 9-12

Wilhelm D., Gelabert A.(1993) Diester von Polyalkylenglykolen sowie ihre Anwendung zum Binden von Formaldehyd und Verfahren zur Veredlung in der Textilindustrie. Patentschrift DE 693 00 387 T2 (Übersetzung der EP 0 569 266 B1), Erteilung 23.08.1995

## Zusammenfassung

Formaldehydfreie Aminoplastharze auf der Basis von Melamin, Glyoxylsäure und Glyoxal wurden synthetisiert und als Klebstoff für verschiedene Holzwerkstoffe eingesetzt. Die Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen lassen aussichtsreiche Lösungsansätze zur Herstellung von Spanplatten, mitteldichte Faserplatten (MDF) und Furniersperrholz erkennen. Die Formaldehydemission der Holzwerkstoffe liegt im Bereich von 0,01 ppm, ermittelt nach der Prüfkammer-Methode *DIN EN 717-1:2004*. Bei Einsatz von Melamin-Glyoxylsäure/Glyoxal-Harz als Fließmittel in zement-gebundenen Spanplatten wurden die Hydratation des Zements in der ersten Stunde erheblich beschleunigt und die mechanischen Platteneigenschaften verbessert.

## Abstract

### **Wood-based panels bonded with formaldehyde-free melamine glyoxylic acid/glyoxal resins**

Formaldehyde-free aminoplast resins on the basis of melamine, glyoxylic acid and glyoxal were synthesized and used as an adhesive for various wood-based panels. The results of the exploratory studies reveal promising solutions for the manufacture of particleboards, medium density fibreboards (MDF) and plywood. The formaldehyde emission of the panels is in the range of 0.01 ppm, measured according to *DIN EN 717-1:2005*. When using melamine glyoxylic acid/glyoxal resin as a superplasticizer in cement-bonded particleboards the hydration of the cement in the first hour was considerably accelerated and the mechanical properties of the boards were improved.

## Danksagung

Das Forschungsvorhaben 16854 BG der Forschungsvereinigung Internationaler Verein für Technische Holzfragen e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. Die Autoren danken dem Fördergeber sowie den Kolleginnen und Kollegen an den Fraunhofer-Instituten.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Der vollständige Bericht kann bestellt werden bei:  
Internationaler Verein für Technische Holzfragen e.V. (iVTH e.V.)  
Bienroder Weg 54E  
38108 Braunschweig