

**AiF-Forschungsvorhaben Nr. 18558 BG**

## **Neueinstufung von Formaldehyd - Alternative formaldehydfreie Harnstoffharze für Holzwerkstoffe und Dekorpapiere**

### **Durchgeführt von:**

Fraunhofer-Institut für Holzforschung  
Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)  
Bienroder Weg 54E  
38108 Braunschweig  
Projektleiterin: Dr. Frauke Bunzel

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)  
Geiselbergstraße 69  
14476 Potsdam-Golm  
Projektleiterin: Kathrin Jesse

### **Aufgabenstellung:**

In der Holzwerkstoffindustrie werden über 90 % formaldehydhaltige Bindemittel (Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd- oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze) eingesetzt. Mit der Neueinstufung von Formaldehyd als karzinogen (Kategorie 1B) und mutagen (Kategorie 2) seit Januar 2016 wurden die Richtwerte für Formaldehydemissionen stark reduziert und es werden weitere auch länderübergreifende Restriktionen erwartet. Daher ist es für die Holzwerkstoffindustrie unabdingbar, Alternativen für bisher eingesetzte formaldehydhaltige Bindemittel zu entwickeln. Die zurzeit eingesetzten isocyanathaltigen Bindemittel stellen aufgrund von unvermeidlichen Anlagenanpassungen und ihrer Verfügbarkeit keinen Kompromiss dar. Eine ökonomische und technisch umsetzbare formaldehydfreie Klebstoff-Alternative steht derzeit nicht zur Verfügung. Aufgrund der vorherrschenden Situation war die Idee des Vorhabens, formaldehydfreie Aminoharze durch Substitution von Formaldehyd durch alternative Aldehyde zu entwickeln. Ziel war es, ein Harz herzustellen, das sowohl auf bestehenden industriellen Anlagen synthetisiert als auch verarbeitet werden kann sowie gesundheitlich unbedenklich und wirtschaftlich ist. Als Ansatz wurde hierbei die Entwicklung eines formaldehydfreien Harnstoffharzes auf Basis bisheriger Aminoharze gewählt, bei dem Formaldehyd durch andere Aldehyde, wie Glyoxal und Glyoxylsäure, substituiert wurde.

### **Methoden:**

Die in diesem Vorhaben zu entwickelten Aminoharze sollten in Anlehnung an die kommerziellen Harze synthetisiert werden, um später vorhandene industrielle Anlagen nutzen zu können. Daher wurde die Synthese der kommerziellen Aminoharze als Grundlage genutzt. Die Synthese der in diesem Vorhaben entwickelten Mischharze (Melamin-Harnstoff-Glyoxylsäure-Glyoxal) erfolgte grundsätzlich nach demselben Ablauf (siehe Abb. 1). Bei der Harzsynthese wurden verschiedene Parameter variiert, wie zum Beispiel die Verhältnisse der eingesetzten alternativen Aldehyde, das Verhältnis von Amino- zu Carbonylgruppen oder der pH-Wert während der verschiedenen Anlagerungsschritte. Auf diese Weise konnte die optimalen Synthesebedingungen ermittelt werden,

um ein Harz zu erhalten, das sowohl eine gute Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit als auch eine ausreichende Reaktivität aufweist.

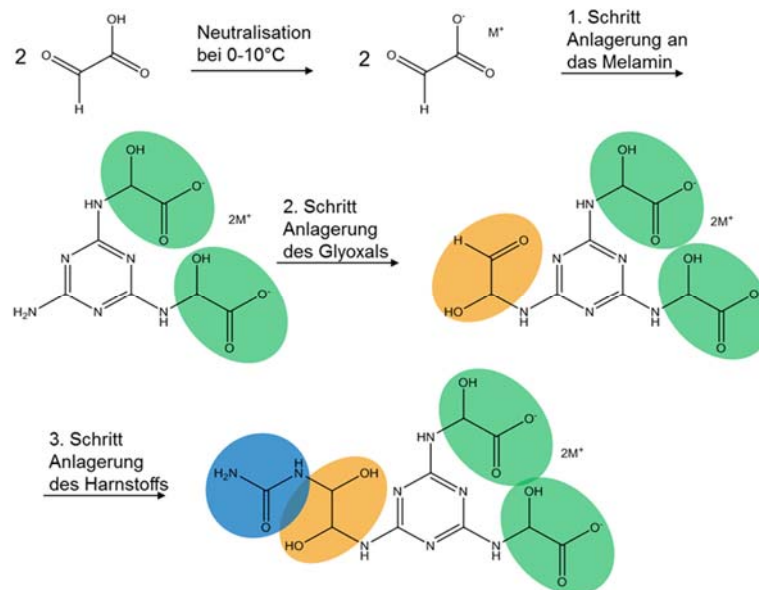


Abb. 1: Grundsätzlicher Ablauf der Synthese der Mischharze

Mit dieser Synthese konnten in einem Scale-Up Versuch größere Mengen eines formaldehydfreien Melamin-Harnstoff-Harzes hergestellt werden, das aufgrund der Viskosität, Feststoffgehalt und Aushärtetemperatur zur Fertigstellung von verschiedenen Holzwerkstoffen im Technikumsmaßstab eingesetzt werden konnte. Die Harzcharakterisierung umfasste die Bestimmung des Feststoffgehaltes, Aushärteverhaltens mittels Rheometer, hydrolytische Stabilität und Lagerstabilität. Es wurden am WKI mit unterschiedlichen am IAP synthetisierten Harzen einschichtige Spanplatten mit einer Rohdichte von  $650 \text{ kg/m}^3$ , einer Plattendicke von 13 mm und MDF mit einer Rohdichte von  $750 \text{ kg/m}^3$  und einer Dicke von 8 mm wie auch mit einer Rohdichte von  $950 \text{ kg/m}^3$  und einer Dicke von 4 mm hergestellt. Die Größe der Platten betrug  $500 \times 500 \text{ mm}$ . Es wurden Fichtenspäne bzw. Fichten-TMP-Fasern eingesetzt. Die Presszeiten wurden variiert zwischen 8-22 s/mm bei einer Presstemperatur von  $200^\circ\text{C}$ . Die Klebstoffmenge betrug 12% Festharz/atro Späne. Die in diesem Vorhaben hergestellten formaldehydfreien Melamin-Harnstoff-Harze benötigten keinen Härtingsbeschleuniger. Die Referenzplatte wurde mit dem formaldehydarmen Harnstoffharz K337 von BASF mit 2,5% Ammoniumsulfat als Härtingsbeschleuniger und einer Presszeit von 12 s/mm bei Spanplatten und 8 s/mm bei MDF hergestellt.

Zur Ermittlung der Eigenschaften der hergestellten Holzwerkstoffe wurden folgende Prüfungen angewendet:

- Querkzugfestigkeiten nach DIN EN 319
- Biegefestigkeiten nach DIN EN 310
- Quellung nach DIN EN 317
- Formaldehydabgabe nach DIN EN 717-3

Die Auswertung erfolgte dann nach:

- Für Spanplatten Anforderungen nach DIN EN 312
- Für MDF Anforderungen nach DIN EN 622-5

### Ergebnisse:

In dem Vorhaben konnte ein formaldehydfreies Melamin-Harnstoff-Harz entwickelt werden, das durch eine einfache Synthese in vorhandenen industriellen Anlagen hergestellt werden kann. Dieses

Harz beinhaltet ca. 25mol% Harnstoff. Versuche zur Synthese eines reinen Harnstoff-Glyoxylsäure-Harzes wurden durchgeführt, führten jedoch nicht zum Ergebnis. Die Synthese erfolgte analog zur Synthese von klassischen Harnstoff-Formaldehyd-Harzen. Jedoch findet zwischen Harnstoff und Glyoxylsäure die Reaktion nicht in dem Maße statt, wie dies bei Harnstoff und Formaldehyd der Fall ist. Der Feststoffgehalt als auch die Viskosität des erhaltenen Harzes sind vergleichbar mit formaldehydhaltigen Harzen und können somit auf Industrieanlagen zur Herstellung von Holzwerkstoffen eingesetzt werden. Die Lagerstabilität des Harze ist bei niedrigen Temperaturen sehr hoch. Damit sind die Anforderungen an das Harz für einen industriellen Einsatz erfüllt worden und wurden zur Herstellung von Span- und Faserplatten eingesetzt.

Aufgrund einer Unverträglichkeit handelsüblicher Hydrophobierungsmittel mit dem neuen Harz wurde in den Versuchen hierauf bisher verzichtet. Mit industrienahen Presszeiten wurden erfolgreich einschichte Span- und Faserplatten hergestellt.

Die ermittelten Querzugfestigkeiten (Abb. 2) der Spanplatten mit dem formaldehydfreien Harz zeigen eine Abnahme der Querzugfestigkeiten mit Abnahme der Presszeit. Die Werte sind niedriger im Vergleich zur Referenzplatte, dennoch erreichen alle Spanplatten bei einer Presszeit von 12 s/mm die Anforderungen nach DIN EN 312. Aufgrund des Verzichtes auf ein Hydrophobierungsmittel sind die Werte der Quellung relativ hoch und die Anforderungen nach DIN EN 312 werden auch bei der Referenzplatte nicht erreicht. Die Werte der Spanplatten hergestellt mit dem formaldehydfreien Harz liegen etwas höher als die der Referenzplatte. Die hergestellten Faserplatten zeigen im Vergleich zu den Spanplatten noch bessere Ergebnisse. Die Querzugfestigkeiten der Faserplatten mit einem formaldehydfreien Harz sind höher als die der Referenzplatten mit einem handelsüblichen formaldehydarmen Harz. Die Anforderungen nach DIN EN 622-5 werden bei kurzen Presszeiten von 8 s/mm erreicht. Die Quellung der hergestellten Faserplatten mit einem formaldehydfreien Harz sind vergleichbar zur Referenz, so dass die Anforderungen nach DIN EN 622-5 bei der Faserplatte mit einer Dichte von 950 kg/m<sup>3</sup> erreicht werden.

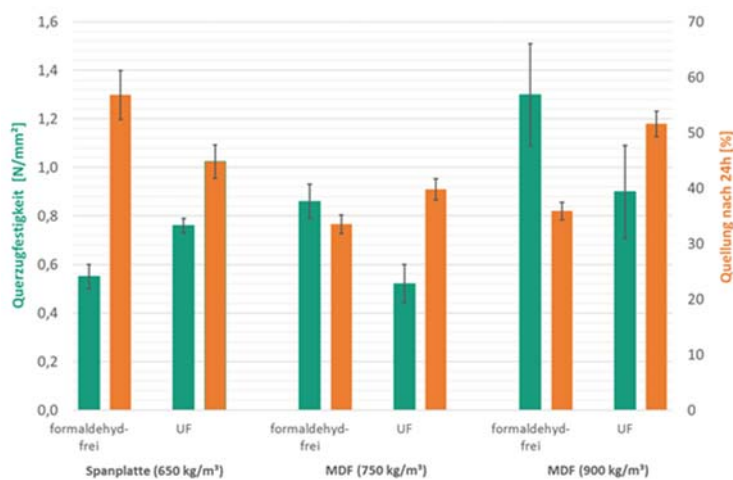


Abb. 2: Querzugfestigkeiten und Quellung hergestellter formaldehydfreier Holzwerkstoffe

Die Messung der Formaldehydabgabe nach der WKI-Flaschen-Methode zeigt erwartungsgemäß sehr niedrige Werte der mit dem formaldehydfreien Harz hergestellten Spanplatten (Abb. 3). Die Werte sind um eine Zehnerpotenz kleiner als die der Referenzplatte und sogar niedriger als bei reinen Fichtenspänen, die als Vergleich mit herangezogen wurden. Die Werte der Formaldehydabgabe zeigen auch bei den Faserplatten erwartungsgemäß sehr niedrige Werte. Die Werte sind auch hier niedriger als gemessene Fichten-TMP-Fasern, die zur Herstellung der MDF eingesetzt wurden.

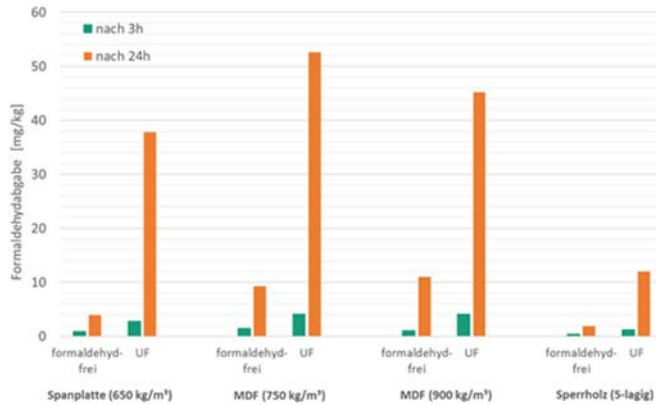


Abb. 3 Formaldehydabgabe unterschiedlicher Holzwerkstoffe

In diesem Vorhaben konnte somit ein formaldehydfreies Melamin-Harnstoffharz hergestellt werden, das vor allem bei der Span- und Faserplattenherstellung als Substitut für UF-Harze mit vergleichbaren Eigenschaften eingesetzt werden kann. Die Synthese des Harzes ist einfach umsetzbar und bedarf keiner neuen Technologie. Sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Haltbarkeit erfüllen industriell erforderliche Ansprüche.

Das Forschungsvorhaben 18558 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.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages