

Teil 2: Emissionen so niedrig wie Holz

Der erste Teil der Serie „Emissionsarme Harze für technische Anwendungen“ (siehe IBO Magazin 3/09) [7] beleuchtete die Entwicklung von Grenz- und Richtwerten für die Emission von Formaldehyd aus Holzwerkstoffen.

Der zweite Teil widmet sich jenen Harzen und Leimen, mit denen niedrigste Emissionsstandards tatsächlich realisiert werden können. Er zeigt, wie und weshalb Bindemittel es ermöglichen, seit langem geforderte Standards zu erfüllen.

Die Technologie der Herstellung von Holzwerkstoffen wurde in den vergangenen sechzig Jahren vielfach optimiert. Viele der Innovationen sind mittlerweile ausgereift, was zu einer konservativen Einstellung der Hersteller führte.

Eine Betriebsweise an der (kontinuierlichen) Presse, welche einmal erprobt und für gut befunden worden ist, wird vom Betriebsführer nur ungern wieder verändert. Dies hat naturgemäß viel mit dem verwendeten Bindemittel zu tun, welches den Betrieb der Presse beeinflusst; Aushärtungsgeschwindigkeit des Bindemittels und Vorschubgeschwindigkeit der Platten durch die Presse sind nicht nur technische, sondern vor allem auch wirtschaftliche Parameter.

Technologisches Dilemma

Die Technologie der vergangenen Jahrzehnte baute darauf auf, dass der Gehalt an freiem Formaldehyd im Leim groß genug war, um in der Presse eine schnelle Aushärtung durch Vernetzung der langen Polymerketten des Bindemittels zu garantieren. Damit waren ein hoher Plattendurchsatz und eine wirtschaftliche Betriebsweise der Presse gewährleistet. Die Auswirkung auf die Emissionen von Platten war bekannt; die Emissionsklasse E1 war bzw. ist seit drei Jahrzehnten Stand der Technik für Holzwerkstoffe.

Bei der Realisierung emissionsarmer Harze sollte jedoch der Gehalt an freiem Formaldehyd geringer werden. Damit würde auch die Geschwindigkeit der Aushärtung sinken und der Plattendurchsatz müsste kleiner werden als bisher. Diesem wirtschaftlichen Faktor musste genauso Rechnung getragen werden, wie der Verfügbarkeit der Rohstoffe, die in diesen neuen emissionsarmen Harzen verwendet werden, da es sich zum Teil um

Rohstoffe aus nachwachsenden Ressourcen handelt, welche sich chemisch anders verhalten, als die bisher verwendeten.

Niedrigemittierende Harze: F**** und ULEF

Ein Meilenstein auf dem Weg zu den niedrigstemittierenden Harzen waren und sind die so genannten F**** (sprich: F - Four Star) Harze, die ursprünglich nur für Holzwerkstoffe für den japanischen Markt produziert wurden. Die Bezeichnung F**** ergibt sich aus der Klassifikation der Japanischen JIS A 5905 bzw. der JAS SE 9 Norm, (durchschnittliche Emission 0,3 mg/l nach dem Desiccator Test JIS A 1460). Diese Normen kennen auch F** und F***, dabei liegt die Emission jedoch auf höherem Niveau, für alle Anwendungen im Innenraum wird bevorzugt F**** verwendet (siehe Tab. 1). Unter dem Kürzel ULEF (Ultra Low Emitting Formaldehyde) werden solche Harze zusammengefasst, welche die in Lit. [7] angegebenen Emissionsgrenzen erreichen (siehe Tab. 1).

F**** und ULEF-Harze sind typischerweise so genannte mUF-Harze, d.h. klassische Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF) mit geringem Melamingehalt. Der geringe Melamingehalt stabilisiert in diesem Fall das Netzwerk und sorgt für Ausgleich der wegen des geringeren molaren Verhältnisses zwischen Formaldehyd und Harnstoff auftretenden

>>



Foto ©: www.pixelio.de, Frank Radel

Fortsetzung von Seite 23

den Defizite. Durch die während der Lagerung langsam weiter ablaufende Kondensationsreaktion zwischen Formaldehyd und Harnstoff und/oder Melamin kommt es zu zunehmender Kettenlänge der Polymermoleküle und zu Veränderungen in der Gleichgewichts-Zusammensetzung des flüssigen Leims [1].

Der Gehalt an freiem Harnstoff geht so in den ersten 2 Wochen der Lagerung zurück. In ähnlichem Maße kann eine Zunahme des Anteils an Monomethylol-Harnstoff beobachtet werden. Dies ist eine sehr reaktive Spezies, deren relativ kleine Moleküle schnell die längeren Polymerketten vernetzen und damit die Reaktivität des Harzes vorteilhaft erhöhen [1].

stehen, ausgleichen. Diese Harzsysteme können an die Erfordernisse der Deckschicht sowie der Mittelschicht angepasst werden. Dadurch lassen sich sowohl die physikalischen Eigenschaften (Querkzugfestigkeit, Quellungsverhalten) der fertigen Plattenwerkstoffe als auch die mögliche Produktionsgeschwindigkeit (niedrigster spezifischer Pressfaktor) verbessern.

Zu diesem Leimsystem konnten nun in verschiedenen Stadien der Plattenherstellung Formaldehydfänger in fester oder flüssiger Form appliziert oder sogar als fertige Leimmischung eingesetzt werden. Diese Vorgangsweise bringt verfahrenstechnische Vorteile in der Plattenherstellung und vermeidet zusätzlich die Einbringung von Feuchtigkeit. Diese ist insofern unerwünscht, als beim anschließenden Plattenpressen durch Verdampfung des eingebrachten Wassers die Plattenstruktur durch den entstehenden Dampfdruck zerstört würde.

Tab. 1: Emissionen

Klasse	Desiccator test (mg/l) [4] JIS A 1460	Perforator test (mg/100g atmo Platte) EN 120 [5]	Prüfraumausgleichskonzentration (ppb) EN 717-1 [6]
E1	k.A.	8 (Spanplatte), 10 (MDF)	< 100
F**	1,5 (max 2,1)	< 6,5	k.A.
F***	0,5 (max 0,7)	< 2,5	50–70
F****	0,3 (max 0,4)	< 1,5	30–50
ULEF			50 (Spanplatte), 60 (MDF) 80 (Faserplatte)
AsWood	0,1	0,3–0,8	10
Unbehandeltes Holz	~0,1	0,3–0,8	3–10

System mit unterschiedlichen Deck- und Mittelschichtharzen

Zur Erreichung von besonders niedrigen Emissionen gibt es bei den klassischen Harnstoffharzen (UF) mehrere Verfahren: zum einen kann das Molverhältnis zwischen Formaldehyd und Aminokomponente (in der Regel Harnstoff oder Melamin) stark verringert werden (mit den oben beschriebenen Problemen der verlangsamten Aushärtung) oder es ist möglich, Formaldehydfänger einzusetzen. Diese fangen freies Formaldehyd ab, reagieren mit dem Formaldehyd und reduzieren dadurch die Menge des freien Formaldehyds nach dem Aushärten. Einer der am häufigsten verwendeten Formaldehydfänger ist Harnstoff selbst, wobei der Zeitpunkt der Zugabe entscheidend ist, da er bei zu früher Zugabe das Molverhältnis verändert.

In einer Entwicklung [3] wurden in Deck- und Mittelschicht verschiedene Aminoharzsysteme eingesetzt¹. Die Zugabe von geringen Mengen (teuren) Melamins zu Aminoharzen (UF) kann die Defizite, die durch eine Senkung des Molverhältnisses ent-

Als Effekt dieser Verfahrensweise wurde eine äußerst geringe Formaldehyd-Emission festgestellt, so gering, dass das ULEF Niveau erreicht werden konnte (siehe Tab. 1). Es wurde auch gefunden, dass bei quasi einschichtigen Platten, wie MDF Platten, durch Anwendung derselben Technologie der gleiche emissionsmindernde Effekt erzielt wurde. Ein großer Fortschritt, wenn man in Betracht zieht, dass MDF-Platten in der Regel im oberen Bereich der Formaldehydemissionen angesiedelt sind.

Niedrigstemittierende Harze: AsWood™

Beginnend in den frühen 2000er Jahren wurde ein weiterer Typ von Harz entwickelt, der auf Basis verschiedener Polymere funktioniert. Die Entwicklung war sehr erfolgreich. Die daraus hergestellten Holzwerkstoffe besaßen Emissionswerte, die man bis dato höchstens von unbehandeltem Holz kannte (siehe Tab 1). Die mit diesem Harz hergestellten Holzwerkstoffe hatten also Emissionswerte so niedrig wie Holz, im Englischen emissions as low as wood, daraus entstand der Markenname dieser Entwicklung: AsWood™.

1 Eine klassische Spanplatte besteht aus drei Schichten, zwei Deckschichten und einer Mittelschicht



AsWood™: System mit nachwachsenden Rohstoffen pPF

2002 [2] wurde eine Entwicklung zum Patent angemeldet, bei der ein Bindemittel auf Phenol-Formaldehyd-Harz-Basis (PF) für Holzwerkstoffplatten verwendet wird. Die Verwendung reiner PF-Harze wäre relativ teuer, daher werden Phenol-Formaldehydharze als Bindemittel für Holzwerkstoffe für den Innenraumbereich (mit geringen Anforderungen an die Feuchtebeständigkeit) kaum angewandt. Zudem wären die dunkle Oberflächenfarbe (ästhetisch) und die geringere Reaktivität (wirtschaftlich) unattraktiv. Eine Zugabe von nachwachsenden Rohstoffen auf Stärke- und/oder Proteinbasis hellte nicht nur die dunkle Farbe auf, sondern verminderte auch die Formaldehydemission.

Bei der neuen Entwicklung von AsWood-Systemen wurden Proteinhydrolysate auf Basis von Weizen- und/oder Maisprotein eingesetzt und mit PF-Harz zusammen kondensiert; daraus entstand die Bezeichnung pPF². Wichtig hierbei war die Einkondensation der Proteine in das Phenol-Formaldehyd-Harz, d.h. die tatsächliche Einbindung in das Polymer und nicht nur eine Zugabe (Streckung) ohne chemische Bindung. Die daraus hergestellten Platten hatten eine äußerst geringe Formaldehydemission auf AsWood-Niveau (siehe Tab. 1). Interessanterweise wirkte sich die Zugabe des Proteins nicht nur auf die Formaldehydemission des Bindemittels aus, sondern auch auf diejenige des Holzes, da festgestellt wurde, dass Holzwerkstoffplatten mit diesem Harz niedrigere Emissionen aufwiesen als das reine Holz aus dem sie hergestellt waren (wenn auch auf niedrigstem Niveau). Grund für diese Beobachtung war der Scavenger (Abfang)-Effekt des Proteins auch gegenüber der Formaldehydemission des reinen Holzes.

pPF Harze sind hoch innovativ, und es gelingt immer mehr die Ressentiments der Hersteller von Holzwerkstoffen zu überwinden. In der weiteren Forschung wird jedoch auch Wert auf die Verwendung modifizierter Aminoharzen gelegt.

Das beschriebene Leimsystem ist eine von mehreren Entwicklungen für niedrigstemittierende Harze. Bei anderen noch in Erprobung befindlichen Systemen werden Additive zugesetzt um die niedrige Reaktivität und Härtungsgeschwindigkeit der Harze weiter zu erhöhen.

Aber.....wie sehen die aus AsWood Harzen hergestellten Produkte aus und wie unterscheiden sie sich von konventionellen Produkten? Lesen Sie darüber im dritten Teil dieser Reihe.....

Literatur

- 1 Moser J., Gann M., Kantner W., Melamin-Harnstoff-Formaldehydharze als Bindemittel für Spanplatten mit niedriger Formaldehyd-Emission, Holztechnologie 49 (2008), 36-42
- 2 Patent EP 1318000 B1 (2002)
- 3 Patentanmeldung WO 2008/026058 A2 (2006)
- 4 Japanese Industrial Standard JIS A 5905, Desiccator test JIS A1460
- 5 EN 120, Extraktionsverfahren, genannt Perforatormethode
- 6 ISO 12460-1 , EN 717-1, 1 m3 Prüfkammer Methode
- 7 Gann M., Emissionsarme Harze für technische Anwendungen, Teil 1 Aktuelle Entwicklungen bei Formaldehydemissionsstandards, IBO Magazin 3/09, 26-29 (2009)

Michael Gann
Dynea Austria GmbH

DI Dr. Michael Gann studierte an der TU Wien Technische Chemie (Fachbereich Organische Chemie) sowie Toxikologie an der Medizinischen Universität Wien und arbeitet nach einigen Jahren am IBO – Österreichischen Institut für Baubiologie und Bauökologie, an der Holzforschung Austria sowie in der Forschungsabteilung der Dynea OY als globaler Patentmanager in der Dynea Niederlassung in Krems.

2 pPF (klein p-PF) das kleine p steht für den geringen Anteil an Protein, das PF für Phenol-Formaldehyd Harz