

# Überblick neue Klebstofftechnologien

Hendrikus (Erik) van Herwijnen  
Wood K plus – Kompetenzzentrum Holz GmbH  
Linz, Österreich





# Überblick neue Klebstofftechnologien

## 1. Einleitung

Klebstoffe spielen eine entscheidende Rolle in der effizienten Nutzung von Holz. Sie maximieren das Potenzial in der kaskadischen Holzverwendung und tragen damit maßgeblich zu Erfolg und Wachstum der Holzwerkstoffindustrie bei. Klebstoffe sind *der* Schlüsselfaktor für die Herstellung von funktionellen Holzwerkstoffen, das gilt für die Verklebung von Massivholz genauso wie für jene von Holzpartikeln oder -fasern. Die Verklebung leistet damit einen entscheidenden Beitrag in der Entwicklung moderner Holzprodukte für den Einsatz vom Baubereich bis hin zur Möbelindustrie.

Seit der Prähistorie verwendet die Menschheit Holzleime basierend auf natürlichen Rohstoffen. Mit Beginn des Erdölzeitalters wurden diese durch Klebstoffe auf Basis von fossilem Öl und Gas ersetzt. Erst die Verwendung synthetischer Klebstoffe und deren jahrzehntelange Optimierungen, ermöglichte die Herstellung moderner Holzverbundprodukte, wie man sie heute kennt. Das Bestreben wieder zu Klebstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen zurückzukehren, gewann mit der Erkenntnis der limitierten Verfügbarkeit fossiler Ressourcen und der Notwendigkeit klimaneutraler Prozesse zu etablieren wieder an Bedeutung. Das Wissen über die chemische Zusammensetzung der historischen Bindemittel ist im Laufe der Jahre entweder verloren gegangen oder aufgrund ihrer herausragenden Performance unter Verschluss gehalten worden, zum Beispiel die Klebeverbindungen in Stradivari-Geigen. Die wichtigste Hürde in der Entwicklung nachhaltiger Holzklebstoffe ist aber die Anpassung der Klebstoffformulierungen an die Anforderungen moderner Produktionsprozesse.

Seit einigen Jahren beschäftigen sich mehrere Forschungsgruppen intensiv mit der Entwicklung und Erforschung von Klebstoffen auf Basis nachwachsender Rohstoffe und zeigen mit ihrer Arbeit auch die Herausforderungen hinsichtlich einer industriellen Umsetzung auf. Neben der offensichtlichen wirtschaftlichen Anforderung, dass nachwachsende Rohstoffe in großen Mengen und zu einem akzeptablen Preis verfügbar sein sollen, müssen auch technische Kriterien für eine zeitnahe Umsetzung erfüllt werden. Unter anderem müssen Klebstoffe mit bestehender oder nur leicht modifizierter industrieller Infrastruktur hergestellt und verarbeitet werden können. Dies erfordert die Umwandlung nachwachsender Rohstoffe in lösliche oder dispergierte Stoffe, um einen «flüssigen», Klebstoff zu erzeugen. Außerdem muss der Klebstoff eine vergleichbare Reaktivität aufweisen, um bei der Holzwerkstoffherstellung schnell genug auszuhärten und somit das Verfahren wirtschaftlich zu machen. Aufgrund der hohen Investitionen, die für eine typischerweise kontinuierliche Plattenproduktion erforderlich sind, ist die Produktivität einer industriellen Anlage von entscheidender Bedeutung. Ein Haupttreiber für die Produktionskosten ist somit die Produktionsgeschwindigkeit, die sich aus der Zeit ergibt, die eine Platte vom Aufheizen während der Heißpressung bis zum ausreichenden Aushärten des Klebstoffes vor der Weiterverarbeitung benötigt [1].

## 2. Ausgewählte nachwachsende Rohstoffe

Allein die Europäische Spanplattenindustrie verwendete in 2004 über 4 Millionen Tonnen synthetischen Harnstoff-Formaldehyd Leim [2]. Um diese enorme Menge an synthetischen Klebstoffen durch jene aus nachwachsenden Rohstoffen zu ersetzen, müssen einige Faktoren berücksichtigt werden, angefangen bei der Verfügbarkeit der Rohstoffe bis hin zur Konkurrenz mit anderen Industrien, wie z.B. der Nahrungsmittel- oder Düngemittelindustrie. Es gibt nur wenige nachwachsende Rohstoffe, die in einer vergleichbaren Größenordnung vorhanden sind, um diesen Bedarf (teilweise) abdecken zu können. Die Vielversprechendsten sind Lignin, pflanzliche Proteine und Kohlenhydrate.

### 2.1. Lignin

Lignin ist die Gerüstsubstanz von Holz bzw. verholzenden Pflanzen. Lignin macht etwa 30 % des gesamten, nicht-fossilen, organischen Kohlenstoffs auf der Erde aus [3]. Es gilt als der in den größten Mengen verfügbare aromatische nachwachsende Rohstoff. In der Papierindustrie fällt Lignin in großen Mengen, abhängig vom Prozess, entweder als Kraftlignin oder Lignosulfonat an.

Als Biopolymer aus phenolischen Grundbestandteilen hat Lignin eine strukturelle Ähnlichkeit zu den synthetische Phenol-Formaldehydharzen. Die partielle Substitution der Komponenten durch Lignin ist deshalb ein naheliegender Forschungsansatz. Dabei ist die konstante Qualität von technischen Ligninen ein wichtiges Kriterium, auf das die Hersteller mittlerweile auch großen Wert legen. Die zahlreichen Forschungsbestrebungen auf dem Gebiet der Lignin-modifizierten Phenolharze haben maßgeblich zu Entwicklungsfortschritten beigetragen. Mittlerweile sind erste Hybridprodukte auf dem Markt erhältlich [4]. Die substituierbare Menge an synthetischem Kleber mit nachhaltigem Lignin wird in erster Linie durch die Anforderungen an die Produktqualität, v.a. die erzielte Festigkeit, und durch kommerzielle Produktionsbedingungen bestimmt, die eine ausreichender Reaktivität des Bindemittels voraussetzen.

Die Verwendung von pulverförmigem Lignin in der Harzherstellung ist jedoch auch eine Herausforderung für die technische Umsetzung in der Produktion. Typische Probleme, die auftreten können, sind z. B. schlechter Pulverfluss oder Pulverablagerungen aufgrund statischer Elektrizität, Verstopfungen in Rohren und zu lange Auflösungszeiten. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde in jahrelanger Forschungsarbeit ein Lignin-Phenol-Blend entwickelt [5]. Dieser ermöglicht es den Harzherstellern, Lignin als pumpfähige Flüssigkeit zu verwenden (Siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: Arbeit mit pulverförmigem Lignin (links) und flüssigem Lignin-Phenol-Blend (rechts)

## 2.2. Proteine

Proteine sind große Biomoleküle, die aus einem oder mehreren Polypeptiden bestehen, Ketten von Aminosäuremonomeren, die durch Peptid-(Amid-)Bindungen verknüpft sind. Die weltweite Jahresproduktion von Lebensmittelproteine wurde im Zeitraum 1988–1990 auf  $322 \times 10^6$  t/a geschätzt. Davon sind 78 % pflanzlichen und 22 % tierischen Ursprungs [6]. «Proteine», die in der Klebstoffherstellung verwendet werden, sind meist Nebenprodukte der Pflanzenölproduktion (z.B. Soja, Sonnenblumen, Raps) oder der Stärkeproduktion (z.B. Weizen, Kartoffeln, Erbsen). Das Wort «Protein» wird hier in Anführungszeichen gesetzt, da es sich in Wirklichkeit nicht um ein reines Protein handelt, sondern um ein proteinhaltiges Gemisch, das auch verschiedene andere, pflanzliche Bestandteile enthält.

Mittels eine gezielte Co-Kondensation können diese Gemische ebenfalls als zusätzlicher Bestandteil in der Herstellung von Phenolharzen verwendet werden. Holzwerkstoffe, wie Spanplatten und MDF, die mit derartigen proteinmodifizierten Phenolharzen hergestellt worden sind, entsprechen den mechanischen Normanforderungen und weisen gleichzeitig niedrige Formaldehydemissionen im Bereich natürlichen Holzes auf [7].

Da diese proteinmodifizierten Harze jedoch immer noch einen beträchtlichen Anteil an synthetischen Materialien enthalten, die auf fossilen Ressourcen basieren, besteht nach wie vor Bedarf an neuartigen Systemen, die vollständig aus erneuerbaren Ressourcen hergestellt werden können. In Nordamerika wurde ein kommerzieller Klebstoff auf Soja-«Protein»-Basis entwickelt. Dieser besteht hauptsächlich aus Sojamehl und Polyamidharz als Härter und wurde bereits von Columbia Forest Products als Ersatz für UF-Harze bei der Herstellung von US-amerikanischem Sperrholz (zur Verwendung im Innenbereich) in der Produktion eingeführt [8]. Das daraus hergestellte Sperrholz mit dem Namen PureBond® ist das Produkt mit dem höchsten Anteil an erneuerbaren Bindemitteln in der gesamten Holzverarbeitenden Industrie, obwohl auch in diesem Fall der entscheidende Bestandteil des Klebstoffs noch immer aus fossilen Rohstoffen gewonnen wird. Aufgrund der hohen Viskosität ist dieser Klebstoff für viele Holzwerkstoffanwendungen jedoch ungeeignet. Um industriell verwertbare Klebstoffe zu produzieren, ist es wichtig, die Viskosität zu senken und gleichzeitig einen genügend hohen Feststoffgehalt zu erzielen [9]. Um die in Standards festgeschriebenen Qualitätskriterien für Holzwerkstoffe zu erfüllen, ist auch eine gewisse Wasserbeständigkeit erforderlich. Die geringe Nassfestigkeit ist ein großer Nachteil von Klebstoffen auf Proteinbasis. Durch Zugabe von Quervernetzern, die die funktionelle Proteingruppen stärker miteinander vernetzen, kann diese Materialeigenschaft verbessert werden [10].

### 2.3. Kohlenhydrate

Kohlenhydrate stellen mit  $\sim 135 \times 10^9$  t/a etwa 75% der jährlich nachwachsenden Biomasse dar [11]. Das Polysaccharid Stärke wird von vielen Pflanzen produziert, um Energie zu speichern. Es umfasst zwei Arten von Glukosepolymere, helikale Amylose und das verzweigte Amylopektin. Stärke hat als Nahrungsquelle eine enorme Bedeutung. Sie wird aber auch in der technisch-chemischen Industrie eingesetzt, z.B. in der Herstellung von Papier und Pappe. Darüber hinaus wird sie als Klebstoff in einer Vielzahl von Produkten verwendet. In Holzwerkstoffen wird sie jedoch meist nur als Additiv zur Reduzierung des Harzverbrauchs und zur Vermeidung einer Überpenetration des Bindemittels in den Werkstoff eingesetzt [12]. Um als wirksamer Holzklebstoff eingesetzt werden zu können, muss das Polymer teilweise hydrolysiert werden, um wasserlöslich zu werden. Aktivere Vernetzungsgruppen können durch Oxidation von Alkoholgruppen zu Aldehyden eingeführt werden [13].

Einfachzucker, wie Glukose und Fruktose, können in Wasser in hohen Konzentrationen gelöst werden, wobei die erhaltenen Lösungen niedrigviskos bleiben. Für den Einsatz in wasserbeständigen Klebstoffen sind sie hingegen nicht geeignet. Ein alternativer Forschungsansatz ist zum Beispiel die Umsetzung dieser Zucker zu Hydroxymethylfurfural (HMF). HMF ist ein reaktives Molekül und könnte als wirksames Vernetzungsmittel für Klebstoffe eine Rolle spielen [14]. Leider ist HMF instabil und zerfällt mit der Zeit in Lävulinsäure und Ameisensäure oder kann zu Huminen weiter reagieren. Aus diesem Grund ist es aufwendig und teuer, HMF zu isolieren.

In einem innovativen Forschungsansatz wurde Fruktosesirup in eine HMF-haltige, reaktive Vorläuferlösung umgewandelt, die ohne Reinigung in-situ zur Herstellung eines Holzklebstoffes mit einem geringen Anteil an synthetischem Vernetzer verwendet wurde [15, 16]. Die Eignung dieses Klebstoffs für die Holzverleimung wurde durch die Herstellung von Spanplatten und MDF unter wirtschaftlich und technologisch vertretbaren Pressbedingungen demonstriert [17]. Darüber hinaus wurden diese Platten zur Herstellung von Möbelprototypen verwendet (Siehe Abbildung 2).

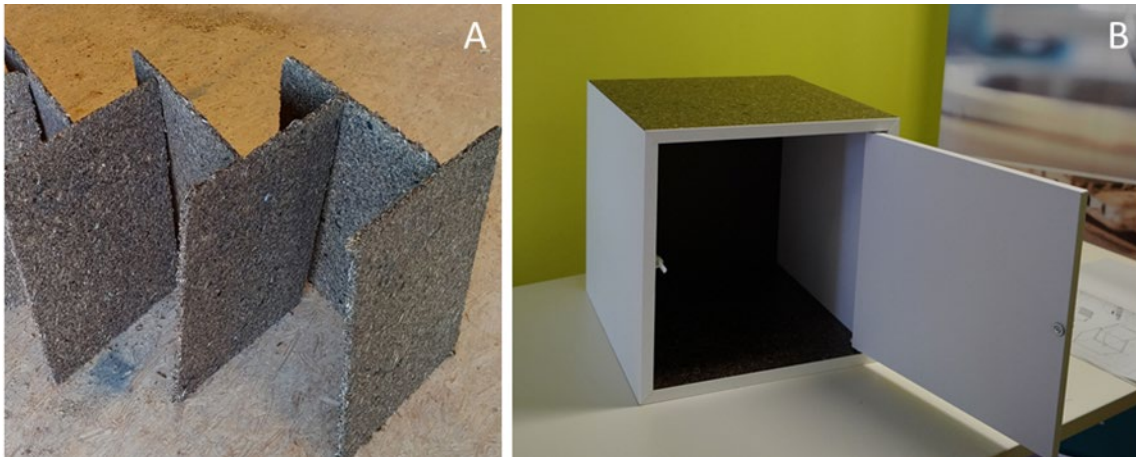


Abbildung 2: Spanplatten hergestellt mit Fruktose basiertem Klebstoff (A) und der daraus hergestellte Möbelprototyp (B)

### 3. Schlussfolgerung

Das wachsende Bewusstsein für die limitierte Verfügbarkeit fossiler Ressourcen führt zu einem Umdenken bei Konsumenten und Produzenten. Das rückt die Forschung an nachhaltigen Alternativen zu fossilen Klebstoffen wieder in das Interesse der Holzwerkstoffindustrie. Um die enormen Mengen an eingesetzten synthetischen Klebstoffen zu ersetzen, müssen geeignete nachwachsende Rohstoffe in großem Umfang zu einem wirtschaftlichen Preis verfügbar sein. Kombinationen von nachwachsenden Rohstoffen mit synthetischen Klebstoffen sind bereits im Einsatz. Als Beispiele können hier Lignin- oder Protein-modifizierte Phenolharze und Polyamidharz-vernetztes Sojamehl genannt werden. Technische Probleme in der Klebstoffproduktion mit Lignin können durch die Anwendung von Lignin-Phenol-Blends überwunden werden. Weltweit finden intensive Forschungsbestrebungen statt, um den Schritt zur Marktreife für nachhaltige Klebstoffalternativen näher zu bringen. Die chemische Umwandlung von nachwachsenden Rohstoffen zu reaktiven Bindemitteln ist ein entscheidendes Forschungsgebiet um flüssige Klebstoffe zu entwickeln, die industrielle Anforderungen hinsichtlich wichtiger Kriterien wie Feststoffgehalt, Viskosität oder Reaktivität erfüllen.

### 4. Dankwort

Im Laufe der Jahre wurden im Team «Advanced Bonding» der Kompetenzzentrum Holz GmbH zahlreiche, auf nachwachsenden Rohstoffen basierende, Bindemittel entwickelt. Die intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeit fand dabei im Bereich «Massivholz und Holzverbundwerkstoffe» am Standort Tulln in enger Zusammenarbeit mit der Universität für Bodenkultur Wien (BOKU) statt. Hervorzuheben ist dabei insbesondere die gute Zusammenarbeit mit **Prof. Johannes Konnerth** (Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe, BOKU), **Prof. Georg Gübitz** (Institut für Umweltbiotechnologie, BOKU), **Prof.<sup>in</sup> Antje Potthast** (Institut für Chemie nachwachsender Rohstoffe, BOKU) und **Prof. Thomas Rosenau** (Institut für Chemie nachwachsender Rohstoffe, BOKU).

Die in der Holzwerkstoffentwicklung eingesetzten Lignin Blends wurden von **Pia Solt-Rindler** und **Peter Bliem** im Projekt «*Wood: next generation materials and processes – from fundamentals to implementations*», gefördert von der FFG, Comet K1, No. 865905, in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner Borealis entwickelt. Im gleichen Projekt untersuchte **Elfriede Hogger** mit dem industriellen Bindemittelhersteller Metadynea Austria die Verwendung nachwachsender Rohstoffe als Additiv für Klebstoffen und evaluierte Pia Solt-Rindler, in Zusammenarbeit mit dem Spanplattenproduzenten Egger und Metadynea Austria experimentelle Bindemittel.

Außerdem entwickelte Pia Solt-Rindler, gemeinsam mit den Projektpartnern VTT, Fraunhofer CBP und Prefere Resins, Lignophenolharzen im Projekt «*SmartLi: Smart technologies for the conversion of industrial lignins into sustainable materials*». Dieses Projekt wurde vom Bio-Based Industries Joint Undertaking (BBI-JU) im Rahmen des Europäischen Research & Innovation Programms Horizon 2020, No. 668467, gefördert.

Proteinklebstoffe wurde von **Elena Averina** im Rahmen des Projektes «*HPM: High-performance Materials made of renewables*», entwickelt. Dieses Projekt wurde vom Land Niederösterreich gefördert.

Stärkeklebstoffe wurden von **Sidhant Padhi** im Projekt «*BioSet – Mechanistische Untersuchungen zur enzymatischen Oxidation von Stärke und Lignin als Basis für biobasierte Klebstoffe*», entwickelt. Das Projekt wird vom Land Niederösterreich gefördert, Projektpartner sind das Agrana Research and Innovation Center sowie Metadynea Austria, Sappi, TU Wien, ecoplus und die BOKU.

Klebstoffe auf Basis von kohlenhydratbasiertem 5-HMF wurden von **Catherine Rosenfeld** und **Wilfried Sailer-Kronlachner** im Projekt «*SUSBIND: Development and pilot production of sustainable bio binder systems for wood based panels.*» entwickelt. Dieses Projekt wurde vom Bio-Based Industries Joint Undertaking (BBI-JU) im Rahmen des Europäischen Research & Innovation Programms Horizon 2020, No. 792063, gefördert. Die Projektpartner in den Kohlenhydrat-fokussierten Arbeitspaketen sind RTDS Assoziation, Cargill, Egger, Valbopan, IKEA und CE Delft.

## 5. Literatur

Diese Arbeit ist hauptsächlich mit Literatur aus unserer Forschungsgruppe unterlegt, mit dem Ziel unsere Aktivitäten auf diesem Gebiet zu demonstrieren. Es wird keineswegs behauptet, dass dieses Referat ein vollständiges Review ist, da andere Gruppen ebenfalls relevante Publikationen veröffentlicht haben.

- 
- [1] Solt P, Konnerth J, Gindl-Altmatter W, Kantner W, Moser J, Mitter R, van Herwijnen HWG: Technology performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particle board industry, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2019**, 94, 99.
  - [2] Whitfield RM, Brown FC, Low R: Socio-economic benefits of formaldehyde to the European Union (EU 25) and Norway, Lexington, MA: Global Insight; **2007**
  - [3] Laurichesse S, Avérous L: Chemical modification of lignins: towards biobased Polymers, *Progress in Polymer Science* **2014**, 39, 1266.
  - [4] Zum Beispiel: <https://prefere.com/de/unternehmen/die-lignin-story>
  - [5] Carmona RR, Dicke R, van Herwijnen HWG, Zeppetbauer F, Kamm B, Solt-Rindler P: Stable lignin-phenol blend for use in lignin modified phenol-formaldehyde resins, *EP 3 922 664*, **2021**
  - [6] Klostermeyer H, Schmandke H, Soeder CJ, Schreiber W, Oehlenschläger J, Scholtyssek S, Kobald M, Sander A, Eilers E, von Kries E: Proteins, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; **2000**.
  - [7] Fliedner E, Heep W, van Herwijnen HWG: Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Bindemitteln für Holzwerkstoffe, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 1161.
  - [8] Malin N: Columbia forest products launches a revolution in plywood adhesives, *Environmental Building News* **2005**, 14, 9.
  - [9] Averina E, Konnerth J, D'Amico S, van Herwijnen HWG: Protein adhesives: Alkaline hydrolysis of different crop proteins as modification for improved wood bonding performance, *Industrial Crops & Products* **2021**, 161, 113187.
  - [10] Averina E, Konnerth J, van Herwijnen HWG: Protein adhesives: Investigation of factors affecting wet strength of alkaline treated proteins crosslinked with glyoxal, *Polymers* **2022**, 14, 4351.
  - [11] Lichtenthaler FW: Carbohydrates as organic raw materials, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; **2000**.
  - [12] Hogger EM, van Herwijnen HWG, Moser J, Kantner W, Konnerth J: Systematic assessment of wheat extenders in formaldehyde-condensation plywood resins: Part I – physico-chemical adhesives properties, *The Journal of Adhesion* **2021**, 97, 1405; Part II – mechanical properties of plywood panels, *The Journal of Adhesion* **2021**, 97, 1310.
  - [13] Padhi SSP, et al, Veröffentlichung in Arbeit.

- 
- [14] Rosenfeld C, Konnerth J, Sailer-Kronlachner W, Rosenau T, Potthast A, Solt P, van Herwijnen HWG: Hydroxymethylfurfural and its derivatives: Potential as key reactant in adhesives, *ChemSusChem* **2020**, 13, 5408
- [15] Sailer-Kronlachner W, Thoma C, Böhmdorfer S, Bacher M, Konnerth J, Rosenau T, Potthast A, Solt P, van Herwijnen HWG: Sulfuric acid-catalyzed dehydratization of carbohydrates for the production of adhesive precursors, *ACS Omega* **2021**, 6 (25)
- [16] Sailer-Kronlachner W, Rosenfeld C, Konnerth J, van Herwijnen HWG: Influence of critical synthesis parameters and precursor stabilization on the development of adhesive strength in fructose-HMF-amine adhesives, *Forest Product Journal* **2022**, 72 (S2)
- [17] Rosenfeld C, Solt-Rindler P, Sailer-Kronlachner W, Kuncinger T, Konnerth J, Geyer A, van Herwijnen HWG: Effect of mat moisture content, adhesive amount and press time on the performance of particleboards bonded with fructose-based adhesives, *Materials* **2022**, 15, 8701.