(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 28 342 T2** 2005.12.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 897 400 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 28 342.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/01830**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 904 784.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/038229**
(86) PCT-Anmeldetag: **30.01.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.09.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.02.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **29.12.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 8/12**
C08G 8/28, C08L 61/14, C09J 5/02, C09J 161/14, C08G 8/24

(30) Unionspriorität:

38335	**27.02.1997**	**US**
40009 P	**03.03.1997**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Borden Chemical Inc., Columbus, Ohio, US

(72) Erfinder:
NIECKARZ, F., Gregory, Eugene, US; CARLSON, E., Fred, Eugene, US; DETLEFSEN, D., William, Springfield, US

(74) Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(54) Bezeichnung: **HOLZVERBUNDWERKSTOFFE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft phenolische Resolharze, welche geringe Mengen an aliphatischem Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe enthalten, deren Herstellung und Verwendung für die Herstellung von laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen und aus den Harzen hergestellte derartige Verbundstoffe. Die Harze enthalten allgemein Harnstoff in einer ausreichenden Menge, um die Viskosität des Harzes zu verringern und um Formaldehyd auszuspülen, bzw. abzufangen. Mit dem Ausdruck "Hydrocarbyl" ist eine einwertige Gruppe gemeint, die lediglich die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff enthält.

[0002] Es wurde festgestellt, dass etwa 0,2 bis etwa 5 % eines aliphatischen Hydrocarbylphenols mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe bei einer Polymerisierung mit Formaldehyd und Phenol in einem wässrigen alkalischen Medium unter Bildung eines phenolischen Resolharzes oder bei einer Zusetzung im Nachhinein zu einer wässrigen alkalischen Phenolformaldehydharzlösung Klebstoffe für die Herstellung von laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen vorsehen, wobei die resultierenden Verbundstoffe verbesserte innere Bindungs- bzw. Klebefestigkeiten, Haltbarkeit, verminderte Wasserabsorptions- und Dickenanschwelleigenschaften im Vergleich mit phenolischen Resolharzen aufweisen, welche nicht die spezifizierten Hydrocarbylphenole in den angegebenen Mengen dieser Erfindung enthalten.

[0003] Phenol-Formaldehyd-Resolharze repräsentieren einen großen Teil der haftenden bzw. klebenden Bindemittel, die bei der Herstellung von laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen eingesetzt werden. Phenol-Formaldehyd-Resolharze werden häufig als Laminat-Bindemittel bei der Herstellung von laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen, wie Furnierprodukten, z. B. Sperrholz bzw. Furnierholz und LVL (laminertes Furnierbauholz) sowie Holzteilchen-Verbundstoffen, z. B. Spanplatten, Waferplatten und OSB (orientierte Strangplatten), verwendet. In den meisten Fällen haben die laminierten Verbundstoffe die Form von Paneelen.

[0004] Flüssige phenolische Resolharze binden als Duroplaste, die typischerweise mittels Heißpressen gehärtet werden. Das Heißpressen erfolgt unter Druck mit über Platten, die durch heißes Öl, Elektrizität oder Dampf erwärmt werden, zugeführter Wärme. Phenolische Duroplast-Härtungsverfahren schließen die RF-Härtung (Radiofrequenz) und das Dampfstrahlpressen ein.

[0005] Herkömmlicherweise stellten flüssige Phenol-Formaldehyd-Resolharze den vorherrschenden Klebstofftyp dar, der als Holzprodukt-Bindemittel für Produkte wie OSB und Furnierholz verwendet wurde. Neuerdings finden Isocyanate wie PMDI (Poly(methylendiphenyl-4,4'-diisocyanat) als Holzproduktlaminat-Verbundklebstoffe für Fertigprodukte Verwendung. Isocyanate liefern schnellere Härtungsgeschwindigkeiten, eine verminderte Tendenz zur Wasserabsorption und niedrigere Gesamtherstellungskosten im Vergleich mit phenolischen Resolharzen. Außerdem wird weniger Isocyanat benötigt.

[0006] Ein Nachteil von mit Isocyanaten gebundenen laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen ist, dass sie zu einer Qualitätsverschlechterung aufgrund einer geringeren Steifigkeit und von Feuchtigkeit hervorgerufenen inneren Paneelenspannungen, sowie Gesundheitsrisiken in der Mühle neigen. Dies ist insbesondere der Fall mit laminierten Nicht-Furnier-Verbundstoffen. Isocyanate neigen besonders zu dieser Form der Qualitätsverschlechterung, da es ihnen an einer Beständigkeit der dreidimensionalen Netzwerk-Vernetzungsdichte fehlt, die Phenolformaldehydharzen eigen ist. Um flüssige phenolische Harze weiter zu verbessern und sie gegenüber Isocyanaten konkurrenzfähiger zu machen, begannen wir mit der Erforschung von Wegen zur Verbesserung solcher Harze. Wir stellten fest, dass die Einbringung bestimmter geringer Mengen an Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe bei einer Polymerisation mit Aldehyd und Phenol bei der Herstellung des Harzpolymers oder bei Zugabe zu einem vorgebildeten Phenolaldehydharz, welches am Ende auf Holzprodukte beschichtet wird und unter Erwärmung und Druck unter Bildung von Verbundstoff-Paneelen gebunden wird, den laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen verbesserte Eigenschaften verleiht.

[0007] Der Stand der Technik zeigt die Verwendung von Aldehyden, die mit verschiedenen Phenolen, wie Phenol, Naphthol, und verschiedenen Hydrocarbylphenolen und Mischungen davon für die Verwendung bei der Herstellung von Resolharzen umgesetzt werden, sowie die Verwendung bestimmter der Resolharze für die Herstellung von Verbundstoff-Paneelen und anderen Materialien. Der Stand der Technik zeigt auch die Verwendung von in bestimmten Resolharzen für die Herstellung von Verbundstoff-Paneelen gelöstem Harnstoff. Allerdings zeigt oder schlägt der Stand der Technik nicht vor, dass die geringen Mengen der in dieser Erfindung eingesetzten aliphatischen Hydrocarbylphenole bei einer Polymerisierung mit Phenol und einem Aldehyd als Teil der Herstellung eines Phenol-Formaldehyd-Hydrocarbyl-Phenolresolharzes, oder wenn solche Hydrocar-

bylphenole einfach in einem vorgebildeten Phenolaldehydresolharz gelöst werden, überlegene und unerwartete Eigenschaften bei der Herstellung von Verbundstoff-Paneelen, mit oder ohne Harnstoff, bereitstellen.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Gemäß einem Aspekt betrifft diese Erfindung härtbare phenolische Resolharze, die durch Polymerisieren von Phenol, Aldehyd und aliphatischem Hydrocarbylphenol in einem alkalischen wässrigen Medium hergestellt werden. Das Harz, welches das polymerisierte Phenol, Aldehyd und aliphatisches Hydrocarbylphenol enthält, enthält weiter etwa 0,2 bis 18 Gew.-% darin gelösten Harnstoff. Die Menge an polymerisiertem Hydrocarbylphenol ist 0,2 bis 5 Gew.-% des wässrigen Harzes, wobei das Hydrocarbylphenol 9 bis 17 Kohlenstoffe in der Hydrocarbylgruppe aufweist.

[0009] Gemäß noch einem weiteren Aspekt dieser Erfindung wird ein aliphatisches Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe einem härtbaren, wässrigen alkalischen phenolischen Resolharz zugegeben. Die Menge an Hydrocarbylphenol, bezogen auf das Gewicht des Harzes, welches Hydrocarbylphenol einschließt, beträgt etwa 0,2 % bis 5 %. Weiterhin schließt das Harz etwa 0,2 bis 18 Gew.-% darin gelösten Harnstoff entweder vor oder nach der Zugabe des Hydrocarbylphenols ein.

[0010] Gemäß noch einem weiteren Aspekt dieser Erfindung werden die oben stehenden neuen phenolischen Harze als bindende Klebstoffe, mit oder ohne Lösen von Harnstoff in dem Harz, für die Herstellung von laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen, wie Strangplatten und Furnierholz, verwendet.

[0011] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung werden laminierte Holzprodukt-Verbundstoffe durch Beschichten von Holzkomponenten mit den oben stehenden härtbaren phenolischen Resolharzen, mit oder ohne darin gelösten Harnstoff, und anschließendes Verbinden bzw. Verkleben der Komponenten unter Erwärmung und Druck hergestellt.

[0012] Andere Aspekte dieser Erfindung sind mit Verfahren zur Herstellung der phenolischen Resolharze dieser Erfindung sowie Verfahren für die Herstellung von Holzprodukt-Verbundstoffen, wie Strangplatten und Furnierholz, die mit dem neuen phenolischen Resolharz verbunden werden, befasst.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

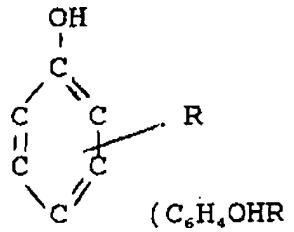
Die phenolischen Komponenten

[0013] Die bei der Synthese der phenolischen Resolharze dieser Erfindung verwendete erste phenolische Komponente ist Phenol. Die zweite phenolische Komponente ist ein aliphatisches Hydrocarbylphenol, bei welchem die Hydrocarbylgruppe 9 bis 17 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 17 Kohlenstoffatome, und insbesondere 12 bis 15 Kohlenstoffatome aufweist. Die Hydrocarbylgruppe kann verzweigtkettig, geradkettig oder cycloaliphatisch sein. Die Hydrocarbylphenole mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen führen zu wesentlich besseren Resultaten für die Verwendung als Bindungsmittel für Holzprodukt-Laminatverbundstoffe im Vergleich zu Nonylphenolen. Hydrocarbylphenol-Reaktanten mit einer geradkettigen Hydrocarbylgruppe, wie Alkyl- oder geradkettige mono-, di- oder triethylenisch ungesättigte Hydrocarbylgruppen und Mischungen davon sind bevorzugt.

[0014] Die Hydrocarbylgruppe kann an der para-, ortho- und vorzugsweise an der meta-Position auf dem Phenolkern vorliegen. Die Hydrocarbylgruppe kann eine gesättigte Hydrocarbylgruppe, d. h. Alkyl sein, oder die Hydrocarbylgruppe kann eine olefinische mono- oder poly-ungesättigte Hydrocarbylgruppe sein. Beispielhaft für die gesättigten aliphatischen Hydrocarbylphenole können im weitgefassten Sinne genannt werden: Nonylphenol, Decylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Tridecylphenol, Tetradecylphenol, Pentadecylphenol, Hexadecylphenol und Heptadecylphenol. Beispielhaft für spezifische Hydrocarbylphenole können p-Nonylphenol, o-Decylphenol, m-Undecylphenol, o-Dodecylphenol, m-Tridecylphenol, p-Tetradecylphenol, m-Pentadecylphenol, o-Pentadecylphenol, p-Pentadecylphenol, o-Hexadecylphenol und p-Heptadecylphenol, Mischungen der Vorgenannten und Cashew-Nussschalen-Flüssigkeit. Verschiedene ethylenische ungesättigte Hydrocarbylgruppen können an dem Phenolkern angelagert sein, doch vorzugsweise sind die ungesättigten Hydrocarbylphenole solche von Cashew-Nussschalen-Flüssigkeit (CNSL). CNSL wird durch eine spezielle Wärmebehandlung und Decarboxylierung von Cashew-Nussschalen erhalten. CNSL ist eine Mischung von phenolischen Verbindungen, von denen eine größere Menge aus geradkettigen monofunktionellen (monohydroxylischen) meta-substituierten Hydrocarbylphenolen wobei die Hydrocarbylgruppe 15 Kohlenstoffatome mit einer ethylenischen Ungesättigtheit, wie derjenigen von Cardinoltrien, Cardinoldien und Cardinolmonoen, besitzt,

besteht. CNSL enthält auch etwa 12 % difunktionelles (dihydroxylisches) Phenol, wie Cardoldien, Cardoltrien und Cardolmonoen. Kleinere Mengen an zusätzlichen mono- oder difunktionellen mononuklearen Phenolen, meistens mit einem Hydrocarbyl an der meta-Position, liegen ebenfalls vor.

[0015] Die Hydrocarbylphenole dieser Erfindung können durch die nachstehende Formel angegeben werden:



worin R Hydrocarbyl mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen ist, z. B. Dodecyl, Pentadecyl und dergleichen.

[0016] Die Menge des aliphatischen Hydrocarbylphenols, die bei der Herstellung des Phenolaldehydhydrocarbylphenolresolharzes sowie für die Zugabe von Hydrocarbylphenol zu einem vorgebildeten Phenolaldehydresolharz verwendet wird, beträgt etwa 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,4 bis 2 Gew.-% des wässrigen Harzmediums, welches das Hydrocarbylphenol einschließt. Mengen des Hydrocarbylphenols von weniger als etwa 0,2 Gew.-% des wässrigen Mediums besitzen eine minimale bis keine Wirksamkeit, wohingegen Mengen von wesentlich höher als etwa 3 % keine signifikanten zusätzlichen wünschenswerten Eigenschaften zu verleihen scheinen. Weiterhin sind Mengen des Hydrocarbylphenols von höher als etwa 5 Gew.-% des wässrigen Harzmediums schwer zu lösen und können Suspensionen bilden, darin eingeschlossen gummiartige bzw. zähflüssige Dispersionen, die für die Verwendung bei der Herstellung von laminierten Holzprodukt-Verbundstoffen nachteilig sind. Wenn weiterhin Mengen von höher als etwa 5 % für die Herstellung des Aldehydphenolhydrocarbylphenolpolymers oder durch einfache Zugabe solcher Mengen zu einem vorgebildeten Phenolaldehydresolharz verwendet werden und das Harz anschließend bei einer niedrigen Temperatur gelagert wird, was bei phenolischen Resolharzen gebräuchlich ist, besteht eine Tendenz zur Bildung instabiler Suspensionen und gummiartiger Ablagerungen in dem Harz. Allgemein sind kleinere Mengen an Hydrocarbylphenol erforderlich, um ein Produkt mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten, da die Anzahl der Kohlenstoffe in der Hydrocarbylgruppe von 9 auf 17 Kohlenstoffatome zunimmt.

[0017] Obwohl die nachträgliche Zugabe von Hydrocarbylphenol zu einem vorgebildeten Phenol-Aldehyd-Resolharz Paneele mit erwünschten Eigenschaften vorsieht, ist ein Vorteil des anfänglichen Polymerisierens des Hydrocarbylphenols mit Phenol und Aldehyd, dass die nachträgliche Zugabe des freien Hydrocarbylphenols das Harz mit für die Umwelt unerwünschten flüchtigen organischen Komponenten versieht, insbesondere beim Härten, und außerdem besitzen die Hydrocarbylphenole topische Toxizität und wurden vor kurzem der Liste potenzieller verdächtiger endokriner Störerfaktoren hinzugefügt.

[0018] Der Bereich von 0,2 bis 5 % an polymerisiertem oder als Teil des Resolharzes gelöstem Hydrocarbylphenol wandelt sich zu etwa 0,5 bis 20 Gew.-% Hydrocarbylphenol, bezogen auf das Gesamtgewicht an polymerisiertem Phenol und Hydrocarbylphenol oder bezogen auf das Gesamtgewicht an polymerisiertem Phenol und gelöstem Hydrocarbylphenol in dem Harz, allgemein nicht mehr als 15 % und vorzugsweise etwa 1,2 bis 8 Gew.-% Hydrocarbylphenol, bezogen sowohl auf das Phenol als auch das Hydrocarbylphenol, um. Die Menge an freiem Phenol in der Harzlösung, wenn es z. B. als Bindemittel verwendet wird, beträgt allgemein weniger als 1 % und vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% des Harzes. Der freie Aldehyd, z. B. Formaldehyd, in dem Harz ist üblicherweise weniger als etwa 0,3 Gew.-% und vorzugsweise weniger als etwa 0,1 Gew.-% des Harzes.

Der Aldehyd

[0019] Der mit den phenolischen Komponenten umgesetzte Aldehyd kann jegliche der bislang bei der Bildung von phenolischen Harzen eingesetzte Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Furaldehyd und Benzaldehyd, einschließen. Im Allgemeinen besitzen die in Aussicht genommenen Aldehyde die Formel R^1CHO, worin R^1 Wasserstoff oder eine Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist. Der bevorzugte Aldehyd ist Formaldehyd oder Formaldehyd, worin nur ein Teil, wie weniger als 25 % des Formdehyds mit einem anderen Aldehyd substituiert ist. Aldehyd-Donoren, wie Formalin, para-Formaldehyd, alpha-Polyoxymethylen, Hexamethylentetramin etc., können ebenfalls als Aldehyd verwendet werden.

Das Resolharz

[0020] Mit dem Ausdruck "Resol" ist ein Polymer gemeint, das durch alkalische Reaktion von Phenol und Aldehyd erhalten wird, wobei das Molverhältnis von Phenol-Komponente zu Aldehyd von etwa 1:1 bis 1:3 variiert. Die Phenol-Komponente in diesem Molverhältnis schließt Hydrocarbylphenol zusätzlich zu Phenol ein.

[0021] Die Reaktion bei der Herstellung der Phenolresolharze dieser Erfindung mit Aldehyd und den zwei Phenol-Komponenten erfolgt in einem wässrigen alkalischen Medium bei erhöhten Temperaturen, z. B. 60°C bis 105°C oder noch höher, wenn der Reaktionsbehälter unter Druck gesetzt wird. Die Alkalinität kann durch das Vorhandensein von alkalischen Materialien, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Natriumsulfit und dergleichen, vorgesehen werden. Wenn das Hydrocarbylphenol zusammen mit Phenol und Formaldehyd bei der Herstellung des Harzes polymerisiert wird, wird ein derartiges Verfahren hierin als ein solches bezeichnet, bei dem das Hydrocarbylphenol in dem Harz aufgeschlossen wird.

[0022] Die Resolharze dieser Erfindung werden als wässrige Lösungen bezeichnet, da die Feststoffe in Wasser oder Wasser zusammen mit geringeren Mengen, z. B. weniger als etwa 3 oder 9 Gew.-% eines nichtreaktiven Lösungsmittels gelöst sind. Einige der Harze dieser Erfindung bilden klare Lösungen, wohingegen andere anscheinend eine gewisse Eintrübung aufweisen.

[0023] Ein typisches Harz, welches das Phenol-Aldehyd-Hydrocarbylphenolpolymer enthält, wird durch Befüllen eines Reaktors mit Phenol, einem aliphatischen Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe, Wasser und Natriumhydroxid (50 %iges NaOH) zur Bildung einer wässrigen alkalischen Lösung des Phenols und Hydrocarbylphenols hergestellt, gefolgt von der langsamen Zugabe von Formaldehyd. Zusätzliches Natriumhydroxid wird allgemein zugegeben, nachdem das Formaldehyd reagiert hat. Die resultierende Reaktionsmischung wird danach unter Vakuum erwärmt und bis zum gewünschten Endpunkt kondensiert. Der Grad der Umsetzung (und das anschließende Molekulargewicht) wird typischerweise durch den Brechungsindex (RI) oder durch die Gardner-Röhren-Viskosität kontrolliert. Wenn der gewünschte Grad der Umsetzung erreicht ist, wird die Reaktionsmischung gekühlt und allgemein wird Harnstoff hinzugefügt und in dem Harz als Verdünnungsmittel und Abfangmittel für freien Formaldehyd gelöst.

[0024] Ein typisches Harz dieser Erfindung, bei welchem das Hydrocarbylphenol im Nachhinein einem vorgebildeten Phenolaldehydharz hinzugegeben wird, wird einfach durch Lösen des Hydrocarbylphenols in einem alkalischen Phenol-Aldehyd-Harz hergestellt. Das Phenol-Aldehyd-Harz wird in ähnlicher Weise wie das terpolymerisierte Harz, das Hydrocarbylphenol enthält, unter Weglassen des Hydrocarbylphenols hergestellt.

[0025] Die Harze dieser Erfindung besitzen einen Alkalinitätsgehalt, d. h. sie enthalten eine Base im Bereich von 0,5 % bis etwa 15 %, und vorzugsweise 1 % bis 12 %, bezogen auf das Gewicht der Harzlösung, wenn die Base Natriumhydroxid ist. Mithin basiert der Ausdruck "Alkalinitätsgehalt" oder einfach "Alkalinität" auf Natriumhydroxid-Feststoffen.

[0026] Wenn eine andere Base verwendet wird, ist der Alkalinitätsgehalt proportional äquivalent auf Molgewichtsbasis. Um zum Beispiel einen Alkalinitätsgehalt mit einem Äquivalenzgewicht von 4 %igem Natriumhydroxid zu erhalten, sind 4 Gramm Natriumhydroxid in 100 Gramm Harzlösung erforderlich, jedoch sind 5,61 Gramm Kaliumhydroxid in 100 Gramm des Harzes erforderlich, um den gleichen Alkalinitätsgehalt erreichen. Zusätzliche Base kann einem Resolharz nach der Herstellung hinzugegeben werden, um es auf den gewünschten Alkalinitätsgehalt, die Zielviskosität, oder beides, zu bringen. Der pH-Wert des Resolharzes liegt bei über 8, vorzugsweise über 9, und insbesondere über 10.

[0027] Die Harze dieser Erfindung besitzen einen Harzpfannen-Feststoffgehalt von etwa 20 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise etwa 45 bis 60 Gew.-%. Der Wassergehalt des Harzes zum Zeitpunkt der Herstellung des Harzes schwankt allgemein von etwa 80 % bis 25 % und vorzugsweise von etwa 40 bis 55 Gew.-% des gesamten wässrigen alkalischen Harzes. Allgemein sollte die Viskosität eine solche sein, um ein Sprühen der Lösung auf die Cellulosekomponenten, wie Flocken oder Stränge, zu erlauben oder um auf andere Weise auf die Komponenten, wie Furnier, aufgebracht zu werden. Somit schwankt die Viskosität des Harzes allgemein von etwa 50 bis etwa 1000 Centipoise bei 25°C, wie durch ein Brookfield-RVF-Viskosimeter mit einer Nr.-2-Spindel bei 20 Umdrehungen pro Minute bei 25°C bestimmt, und vorzugsweise von etwa 100 bis 300 Centipoise bei 25°C bei einer Verwendung mit teilchenförmigen Komponenten, wie Holzsträngen.

[0028] Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Harze dieser Erfindung ist vorzugsweise größer als etwa 700, stärker bevorzugt größer als etwa 1000, und liegt am meisten bevorzugt innerhalb eines Bereichs von

etwa 1000 bis 2200 für die Verwendung mit Holzteilchen-Paneelen, wie Spanplatten und OSB, mit einer speziellen Präferenz für Gewichte zwischen etwa 1000 und 1888. Die mit Furnierholz verwendeten Harze sollten auch ein zahlenmittleres Molekulargewicht von über etwa 700, vorzugsweise Gewichte zwischen etwa 1350 und 3000, am meisten bevorzugt zwischen etwa 1500 und 2500 aufweisen.

[0029] Obwohl flüssige Harze für die Verwendung bei der Herstellung der laminierten Verbundstoffprodukte dieser Erfindung bevorzugt sind, können die Harze sprühgetrocknet werden und als Pulver durch herkömmliche Techniken verwendet werden; siehe z. B. das US-Patent 5 047 275 vom 10. Sept. 1991 von S. Chiu, das hierin durch den Bezug in seiner Gesamtheit eingeschlossen ist.

[0030] Die Harze dieser Erfindung können in ihrem Zustand, wie sie sind, verwendet werden oder können durch Mischen des Harzes mit Streckmitteln, wie Mehl oder anderen geeigneten Füllmaterialien, gestreckt werden. Die Harze "wie-sie-sind" werden typischerweise für Verbundstoff-Paneele verwendet, während die gestreckten Harze für Furnierholz verwendet werden.

Additive

[0031] Geeignete Additive können in dem Harz zum Beschichten der Holzrohkomponenten verwendet werden. Mithin können 0,25 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des ofentrockenen Holzes des Plattenprodukts, an geschmolzenem Rohparaffin sowie von emulgiertem Wachs verwendet werden. Noch weiter können 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des ofentrockenen Holzes in dem Plattenprodukt, eines geeigneten Weichmachers eingeschlossen werden. Geeignete Weichmacher schließen Glykolester, Glycerinester, Phosphatester und dergleichen ein.

[0032] Verdickungsmittel, wie die verschiedenen Gumme, Stärken, Proteinmaterialien und Tone können zusammen mit den Harzen verwendet werden. Die Harze können darin gelöste Additive aufweisen. Der Veranschaulichung halber, Harnstoff wird häufig in dem Harz gelöst, um die Harviskosität zu verringern. Wenn Harnstoff verwendet wird, kann dessen Menge über einen weiten Bereich wie von etwa 0,2 % bis 18 %, bezogen auf das Gewicht der den Harnstoff enthaltenden Harzlösung, vorzugsweise von etwa 2 % bis 14 % davon, und insbesondere von etwa 8 bis 12 % davon variieren. Zusätzlich zu der Verringerung der Viskosität dient der Harnstoff auch als ein Formaldehyd-Fänger für das Harz.

[0033] Antischaummittel können ebenfalls für die Verwendung bei der Herstellung der Harze dieser Erfindung hilfreich sein. Beispielhaft für solche Antischaummittel können genannt werden: Silikon-Antischaummittel, bezeichnet als Q2-3183A von Dow Corning of Midland Michigan; und Kolloid 581B und Kolloid 999, welches Produkte von Rhone-Poulenc mit einer Niederlassung in Prospect Plains Road, Cranberry, N.J. 08512-7500 sind.

[0034] Wenn Antischaummittel verwendet werden, variiert deren Menge von etwa 0,001 % bis 0,3 %, je nach Typ des verwendeten Antischaummittels, vorzugsweise von etwa 0,001 bis 0,1 %, und insbesondere von etwa 0,002 bis 0,05 %, bezogen auf das Gewicht von wässrigem Harz einschließlich des Antischaummittels. Kleinere Mengen von Antischaummittel werden mit den wirksameren Antischaummitteln, wie den Silikonen, verwendet.

[0035] Neben den kleinen Mengen von Antischaummitteln werden andere Emulgatoren vorzugsweise vermieden, da sie die Harzfeuchtigkeitsansprecheigenschaften und die Bindungseigenschaften negativ beeinflussen. Mithin sind die Zusammensetzungen dieser Erfindung vorzugsweise im Wesentlichen frei von Emulgatoren. Mit im Wesentlichen frei ist die Verwendung von nicht mehr als etwa 1 %, vorzugsweise nicht mehr als etwa 0,5 und insbesondere nicht mehr als etwa 0,2 %, bezogen auf das Gewicht des Harzes, einschließlich des Emulgators, gemeint. Andere Komponenten, wie Füllmaterialien und/oder Streckmittel, können ebenfalls den Resolharzen dieser Erfindung zugesetzt werden.

[0036] Die Härtungsgeschwindigkeit des Harzes kann durch Kontaktieren des Harzes oder der Holzkomponenten mit einem Härtungsmittel beschleunigt werden. Das Härtungsmittel kann ein herkömmlicher Härtungsbeschleuniger, wie ein Carbonsäureester, ein Lacton, ein organisches Carbonat oder ein Resorcinol-Glutaraldehydharz, wie in der US 5 498 647 vom 12. März 1996 von D. Shiau et al. offenbart, sein. Die Menge an Härtungsmittel kann über einen weiten Bereich schwanken, wie von etwa 1 % bis 20 % der Harzfeststoffe.

Auftragung des Harzklebstoffs

[0037] Wie im Fachbereich üblich, wird der Klebstoff, d. h. Harz zusammen mit irgendwelchen Additiven, auf

Holzproduktfasern, Flocken, Chips, Stränge und dergleichen durch verschiedene Sprühtechniken aufgebracht, wohingegen er allgemein auf Furniere durch Beschichter aufgebracht wird. Auf die Holzkomponenten aufgebrachtes Harz wird hierin als eine Beschichtung bezeichnet, obwohl es in der Form kleiner Harzteilchen, wie zerstäubter Teilchen, welche keine kontinuierliche Beschichtung bilden, vorliegen kann.

[0038] Der Bereich der Harzfeststoffe in dem Resolharz vor dem Härten, die auf die Holzkomponenten aufgebracht werden, kann von etwa 1 % bis 15 % und vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Holzkomponenten des Paneels mit einem Trockenfinish variieren, abhängig von der Qualität des gewünschten Paneelprodukts.

[0039] Die Heißpressbedingungen für die Paneele unter Nutzung des Harzklebers dieser Erfindung hängen von der Dicke der Platte, dem Typ der Platte, sowie von den Harzcharakteristika ab. Allgemein können die Pressplattentemperaturen von etwa 240°F (115°C) bis 450°F (232°C) variieren, bei angewandten Drücken, die bis zu etwa 1200 psi während etwa 2 bis 10 Minuten betragen können.

Die Holzkomponenten

[0040] Die Holzkomponenten, welche die Rohbasismaterialien für die Holzproduktlaminat-Verbundstoffe sind, die mit den Klebstoffen dieser Erfindung hergestellt werden können, können von verschiedenen Spezies von Holz in der Form von Holzfasern, Chips, Spänen, Strängen, Flocken, Teilchen und Furnieren abgeleitet werden. Diese Materialien, die zur Herstellung der laminierten Verbundstoffe verwendet werden, werden allgemein hierin als Holzkomponenten bezeichnet. Die Fertigerzeugnisse schließen Hartfaserplatte, Spanplatte, Faserplatte, Waferplatte, Strangplatte und dergleichen sowie Sperrholz und LVL ein. Die innere Bindungsfestigkeit dieser Produkte beträgt mindestens etwa 30 Pounds pro Quadrat-Inch (psi).

[0041] Verfahren zur Herstellung von Sperrholz, Celluloseplatten, orientierten Strangplatten (OSB) und dergleichen sind im Stand der Technik, wie zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 4 758 478 von Daisy et al. und 4 961 795 von Detlefson et al. beschrieben, wobei die Patente hierin durch den Bezug in ihrer Gesamtheit eingeschlossen sind. Wenn zum Beispiel eine Verbundplatte, wie eine Spanplatte oder orientierte Strangplatte, durch ein Mattenverfahren hergestellt wird, können Holzflocken, -Stränge oder -Teilchen mit einer Lösung des Harzes dieser Erfindung besprüht werden. Die besprühten Stücke von Holzkomponenten können durch einen Formungskopf zur Bildung einer Matte geführt werden. Die Heißpressbedingungen für die Matte hängen von der Zieldicke für das Plattenprodukt sowie von der Charakteristik des Bindemittels ab.

[0042] Diese Erfindung ist besonders nützlich bei der Herstellung von Sperrholz und orientierter Strangplatte. Sperrholz ist aus einer Mehrfachschicht aus Holzfurnieren zusammengesetzt. Die Furniere sind in der Regel so angeordnet, dass die Holzmaserungsrichtung senkrecht zu angrenzenden Furnieren verläuft.

[0043] Das Sperrholzverfahren erfordert gerade, auf Länge geschnittene und in Wasser enthaltenden erwärmten Bottichen konditionierte Stämme, und Tenside zur Erhöhung der Heizeffizienz der Bottiche. Die erwärmten Stämme werden danach "geschält", wobei ein Furnier von vorbestimmter Dicke kontinuierlich entfernt wird, bis der Stammdurchmesser bis zu einem bestimmten Punkt, in der Regel 5-8 Inch (12,7-20,3 cm) reduziert ist. Das Furnier wird dann in Streifen geschnitten, sortiert und auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 15 % oder weniger getrocknet.

[0044] Nach dem Trocknen werden die Furniere klassiert und zu Sperrholzpaneelen zusammengefügt. Der Klebstoff wird auf die Furniere in dieser Herstellungsstufe aufgebracht. Der Klebstoff ist in der Regel aus dem flüssigen Harz und Füllmaterialien zusammengesetzt, welche anorganische oder organische Mehle, wie Weizenmehle, Holzmehle und Tone, einschließen. Die Klebstoffe werden speziell für einzelne Benutzermühlen in Abhängigkeit von der Herstellungsgerätschaft, dem zu verklebenden Holztyp, dem herzustellenden Produkttyp und den umgebenden Umgebungsbedingungen zum Zeitpunkt der Paneelenherstellung formuliert. Der Klebstoff wird in der Regel auf die Furniere durch einen Walzenbeschichter, Florstreichbeschichter, eine Sprühanlage oder Schaumextruder aufgebracht. Der Klebstoff enthält in der Regel das Harz in einem Anteil von 20 % bis 40 % des Harzfeststoffgewichts. Der Klebstoff wird normalerweise mit Ausbreitungs- bzw. Auftragungsstärken von 50 Pounds bis 55 Pounds (27,2-25 kg) beim Verteilen auf einer Seite verwendet.

[0045] Nachdem der Klebstoff auf die Holzfurniere aufgetragen wurde und die Paneele zusammengefügt wurden, werden sie unter Erwärmung und Druck sich verfestigen gelassen. Dies geschieht in der Regel in einer Dampfheizpresse unter Anwendung von Plattenpresstemperaturen von etwa 240-350°F. (115-176,5°C) und Drücken von 74-250 pound pro Quadrat-Inch (5,2-17,6 kg/cm^2).

[0046] Orientierte Strangplatte oder OSB wird durch Orientieren von Holzsträngen zur Erhöhung der Festigkeit und Stabilität hergestellt, wohingegen Waferplatte aus Flocken besteht, die statistisch orientiert und zu Paneelen gepresst sind. Orientierte Strangplatte verwendet Holzstränge, die länger als breit sind, wodurch es möglich wird, sie in einer bestimmten Richtung auszurichten. Das Anordnen und Ausrichten erfolgten mechanisch, allgemein mit Hilfe einer Formungsmaschine. Typischerweise besitzen OSB-Paneele 3 oder 5 Schichten. Um die Paneelen-Steifigkeit zu optimieren, weisen die obersten und untersten Schichten der Paneele in Längsrichtung ausgerichtete Stränge auf. Die Stränge in der Kernschicht sind statistisch orientiert oder verlaufen in einigen Fällen senkrecht zur Arbeitsflächen- bzw. Außenfurnierorientierung. Diese Orientierungsstrategie erhöht die Steifigkeit, Festigkeit und Dimensionsstabilität der Paneele. Typische OSB-Verfahrensstufen sind die Folgenden: (a) Stämme werden zugeführt; (b) Stämme werden im Holzhof aufbewahrt; (c) Stämme werden in beheizten Bottichen durchtränkt; (c) Stämme werden entrindet; (d) Stämme werden zu Strängen abgespalten und auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1 bis 15 % getrocknet; (e) Siebe werden zur Entfernung von Feinanteilen verwendet; (f) Stränge werden mit Harz und Wachs vermischt, wobei die Menge an Harz typischerweise etwa 2 bis 5,5 % beträgt und die Menge an Wachs etwa 0,5 bis 2 % beträgt, beides bezogen auf das Gewicht der getrockneten Stränge; (g) gemischte Stränge werden in eine Formungsanlage fallen gelassen, um die Stränge zu orientieren und Matten zu bilden; (h) Matten werden typischerweise für etwa 4 bis 7 Minuten bei einer Temperatur von etwa 240 bis 450°F (115-232°C) zu 23/32 Inch (1,1-1,8 cm) dicken Paneelen gepresst; (i) Paneele werden auf die gewünschten Abmessungen zurechtgeschnitten, zu Einheiten aufeinandergestapelt und danach auf Lastwägen geladen und abtransportiert.

[0047] Die gebräuchlichsten Dicken für die OSB-Paneele variieren von etwa 7/16 Inch bis 23/32 Inch (1,1-1,8 cm). Die Abmessungen der bei der Herstellung orientierter Strangplatten verwendeten Stränge variieren typischerweise zwischen einer Länge von etwa 2,5 bis 6 Inches (0,4 bis 15 cm), einer Dicke von etwa 0,025 bis 0,15 Inches (0,063-0,38 cm) und Breiten von etwa 1 bis 4 Inches (2,54 – 10,2 cm). Allerdings können die Strangabmessungen in Abhängigkeit von dem beabsichtigten Verwendungszweck des Produkts variieren. Damit sind für einige Anwendungen Stränge sogar 12 Inches (30,5 cm) lang.

[0048] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele veranschaulicht. In diesen Beispielen und an anderer Stelle in der Patentschrift sind Teile und Prozentangaben gewichtsbezogen, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Wenn nichts anderes angegeben ist, wird die Menge des aliphatischen Hydrocarbylphenols als ein Prozentsatz, bezogen auf das Gewicht des wässrigen alkalischen phenolischen Resolharzes, ausgedrückt. Das wässrige alkalische phenolische Resolharz, auch einfach als das Harz oder die Harzlösung bezeichnet, schließt alle Bestandteile in dem Harz, wie Wasser, jegliches freie Phenol oder Formaldehyd, polymerisiertes Phenol-Formaldehyd, Alkalisierungsmittel und das Hydrocarbylphenol, das Phenol-Formaldehyd-Hydrocarbylphenol und Harnstoff ein, wenn Harnstoff ein Teil des Harzes ist. Ferner bezieht sich der Ausdruck "Harzfeststoffe" auf Pfannenfeststoffe gemäß einem von der Industrie akzeptierten Test, in dem 1 Gramm Harz in eine Aluminiumpfanne gegeben wird und in einem Gebläseluftofen bei 125°C während 1 Stunde und 45 Minuten erwärmt wird.

[0049] Eine große Anzahl von Variablen ist an den Tests von Laminatverbundstoffen für die Bindefestigkeit und die Wirkungen von Feuchtigkeit beteiligt, sodass direkte Vergleiche schwer von Beispiel zu Beispiel vorzunehmen sind. Trotzdem können Vergleiche innerhalb eines einzelnen Beispiel angestellt werden, und es kann auch das Verhältnis von Testresultaten der Kontrollprobe, d. h. Harz ohne polymerisiertes oder gelöstes Hydrocarbylphenol, im Vergleich mit Testresultaten für andere Proben in verschiedenen Beispielen aussagekräftig verglichen werden. Beispielhaft für Variablen sind: die Ausrüstung kann von unterschiedlichen Quellen stammen, aber selbst wenn sie von der gleichen Quelle stammt, kann die Ausrüstung infolge der Mischung unterschiedlicher Holzspezies und Holzdichte variieren; die Bestandteile im Holz können variieren, z. B. besitzt ein Baum, der auf der schattigen Seite eines Hügels gewachsen ist, unterschiedliche Prozentanteile verschiedener Bestandteile im Vergleich mit einem Baum, der auf der sonnigen Seite des Hügels gewachsen ist; die relative Feuchtigkeit kann von Zeit zu Zeit schwanken; und der Einsatz unterschiedlicher Bedienungspersonen in unterschiedlichen Herstellungsstufen von Proben zum Testen, insbesondere im Filzbildungsbetrieb, kann etwas andere Resultate aufgrund einer variierenden Plattendichte neben anderen Faktoren, liefern.

[0050] Während die Erfindung in Verbindung mit spezifischen Ausführungsformen dafür beschrieben wurde, versteht es sich, dass weitere Modifizierungen möglich sind. Diese Anwendung soll jegliche Varianten, Anwendungen oder Anpassungen, die im Allgemeinen den Prinzipien der Erfindung folgen, einschließlich solcher Abweichungen von der vorliegenden Offenbarung, wie sie der üblichen Praxis im Fachbereich entsprechen, welchen die Erfindung betrifft, umfassen.

Beispiel 1

Typische Herstellung des phenolischen Resolharzes von mit Formaldehyd polymerisiertem Phenol und Hydrocarbylphenol

[0051] Ein Fünf-Liter-3-Halsrundkolben (Kessel) wird mit 1185,2 Teilen Phenol, 21,8 Teilen 4-Dodecylphenol, 50,8 Teilen Natriumhydroxid und 462,5 Teilen Wasser befüllt. Danach wird mit dem Beheizen des Kessels begonnen. Wenn die Temperatur etwa 60°C erreicht, wird mit dem langsamen Einfüllen von 492 Teilen Formaldehyd in einer wässrigen Lösung in die Reaktionsmischung begonnen. Die Formaldehydlösung wird auf etwa 50°C vorerhitzt, bevor sie in die Reaktionsmischung gefüllt wird. Der Formaldehyd wird langsam im Verlauf von 30 Minuten unter Halten der Temperatur bei 98°C eingefüllt. Nachdem das gesamte Formaldehyd hinzugegeben wurde, wird die Temperatur auf etwa 98°C gehalten, wie durch Refluxieren, wobei ein Gleichgewicht zwischen Wärme und Vakuum für 90 Minuten aufrechterhalten wird. Die Reaktionsmischung wird danach auf etwa 94°C gekühlt, und es wird mit dem langsamen Beladen von 985,8 Teilen zusätzlichem Formaldehyd über einen Zeitraum von 30 Minuten begonnen unter Halten der Temperatur auf 94°C. Die Reaktionsmischung wird auf 92°C gekühlt, wie durch Anwendung von Vakuum, kaltem Wasser oder Entfernung der Wärmequelle, und der Reaktionsverlauf wird überwacht. Die Mischung wird bis zur Gardner-Holt D-E-Viskosität kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C gekühlt und auf Gardner-Holt T-U-Viskosität kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C gekühlt und auf Gardner-Holt W-X-Viskosität kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf 72°C gekühlt, und es werden weitere 238,5 Teile Natriumhydroxid eingefüllt. Bei 72°C wird die Reaktionsmischung bis zur Gardner-Holt X-Y-Viskosität kondensiert. Es wird mit dem "vollständigen Kühlen" der Reaktionsmischung, wie durch die Verwendung von Wasserduschen über dem Reaktionskolben, begonnen. Wenn die Reaktionsmischung auf 40°C oder darunter abkühlt, werden 198,9 Teile Natriumhydroxid hinzugegeben. Bei oder unterhalb 30°C werden 363,7 Teile Harnstoff hinzugegeben. Alle Teilangaben hierin beziehen sich auf das Gewicht. Der errechnete theoretische Wert dieses Harzes ist derjenige von: insgesamt 4000 Teilen; F/P-Verhältnis von 2,47 bis 1; Feststoffen von 49,67 %; Alkalinität von 6,10; wobei 0,6 % 4-Dodecylphenol zusammen mit Phenol und Formaldehyd in dem Harz polymerisiert werden.

[0052] Ein typisches terpolymerisiertes Harz dieser Erfindung, das 0,6 % 4-Dodecylphenol enthält, besitzt eine Alkalinität von 6,31 %; freien Formaldehyd von 0,08 %; eine Frischviskosität von 280 cps bei 25°C; eine Oberflächenspannung von 32,1 dyn/cm bei 25°C; ein Kochwassergel von 19 Minuten und 18 Sekunden; einen Brechungsindex von 1,4816 bei 25°C und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1333.

Beispiel 2

[0053] Die Testresultate für die Harzleistung bei der Herstellung der laminierten Verbundstoffpaneele dieser Erfindung werden durch die Herstellung von 15 Inch (38 cm) × 15 Inch (38 cm) großen OSB-Testpaneelen, vorzugsweise von drei Viertel Inch (1,9 cm) Dicke erhalten. Diese Paneele werden mit Hilfe einer Washington Ironworks-Heißölpresse angefertigt. Die Ausrüstung (Holzstränge für die Strangplatte) wird zuerst auf einen vorgewählten Feuchtigkeitsgehalt von 3 bis 4 % konditioniert. Als Nächstes werden die Harze auf die Ausrüstung gesprüht im Anschluss an eine anfängliche Behandlung mit Wachs. Die harzbeschichteten Stränge werden danach zu einer Matte orientiert, zwischen 2 hölzernen Pressblechplatten platziert und mit bei etwa 400°F (204°C) beheizten Pressplatten warmgepresst. Nach der Herstellung der Platten werden sie eine Zeitlang abkühlen gelassen und danach zerschnitten und mit Hilfe eines ASTM-Standardtestverfahrens D1037 untersucht, mit der Ausnahme, dass das Verfahren dahingehend abgeändert wurde, dass Proben mit Abmessungen von 5 Inches (12,7 cm) × 5 Inches (12,7 cm) an Stelle von 6 Inches (15,2 cm) × 6 Inches (15,2 cm) verwendet wurden. Einige Streuergebnisse können in diesen Tests aufgrund der relativ kleinen Paneele, d. h. der Paneele von 15 Inch (38 cm) × 15 Inch (38 cm) Größe, welche danach zu den kleineren Proben zurechtgeschnitten werden, erhalten werden und überdies beinhaltet die Anfertigung dieser Paneele zahlreiche physische und einige chemische Schritte.

[0054] In den nachstehenden Tabellen 2A, 2B, 2C, 2D und 2E haben die folgenden Abkürzungen die folgenden Bedeutungen:
"IB" ist die innere Bindefestigkeit, ausgedrückt als Pounds pro Quadrat-Inch und auch umgewandelt in Kilogramm pro Quadratzentimeter.
"WA" ist die Wasserabsorption als prozentmäßige Veränderung des ursprünglichen Probengewichts.
"TS" ist die Dickenanschwellung als prozentmäßige Veränderung der ursprünglichen Probendicke.
"CON" ist ein Phenol-Formaldehyd-Resolharz, das zum Verleimen von laminierten Verbundstoffen mit einem Formaldehyd/Phenol-Molverhältnis von 2,4 und mit 9,1 % darin gelöstem Harnstoff geeignet ist. Verschiedene Harze wurden mit CON-Harz durch Reagierenlassen einer Mischung von Hydrocarbylphenol und Phenol mit

Formaldehyd in derselben Weise wie bei der Herstellung des CON-(Kontroll-)Harzes, welches kein Hydrocarbylphenol enthielt, verglichen. Das Hydrocarbylphenol in den in der Tabelle angegebenen Mengen ersetzte einen Teil des Gewichts des bei der Herstellung des CON-Phenol-Formaldehyd-Harzes verwendeten Phenols. Phenol ähnlich dem für den Erhalt der Resultate in diesen Tabellen verwendeten wurde im Hinblick auf jegliche langkettige oder kurzkettige Hydrocarbylphenol-Verunreinigung analysiert. Es wurde eine maximale Verunreinigung in dem Phenol von 0,15 % festgestellt, und eine solche Verunreinigung war vorwiegend o-Cresol. Aus diesem Grund liegen keine anderen Hydrocarbylphenole als o-Cresol in irgendeiner signifikanten Menge vor.
"A-DDP" ist ein Harz mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Herstellungsverfahren wie das Harz CON, mit der Ausnahme, dass ein Teil des bei dessen Herstellung verwendeten Phenols, wie in den Tabelleneinträgen angegeben, durch 4-Dodecylphenol von der Aldrich Chemical Company ersetzt wurde.
"A-PDP" ist ein Harz mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Herstellungsverfahren wie das Harz CON, mit der Ausnahme, dass ein Teil des bei dessen Herstellung verwendeten Phenols durch 3-Pentadecylphenol von der Aldrich Chemical Company in der in der Tabelle angegebenen Menge ersetzt wurde.
"S-OCT" ist ein Harz mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Herstellungsverfahren wie das Harz CON, mit der Ausnahme, dass ein Teil des bei dessen Herstellung verwendeten Phenols durch 4-Octadecylphenol von Schenectady International in der in der Tabelle angegebenen Menge ersetzt wurde.
"V-DDP" ist ein Harz mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Herstellungsverfahren wie das Harz CON, mit der Ausnahme, dass ein Teil des bei dessen Herstellung verwendeten Phenols durch 4-Dodecylphenol in der in den Tabellen angegebenen Konzentration ersetzt wurde und wobei das Dodecylphenol ein Produkt von der Vilax Chemical Company ist.
"CARD" ist ein Harz mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Herstellungsverfahren wie das Harz CON, mit der Ausnahme, dass ein Teil des bei dessen Herstellung verwendeten Phenols durch Cashew-Nussschalen-Flüssigkeit von der Cardolite Company, genauer gesagt Cardolite NC-700, ersetzt wurde.

[0055] Die in diesem Beispiel untersuchten laminierten Verbundstoffe sind jene von OSB (orientierte Strangplatte).

[0056] In den nachstehenden Tabellen stehen unter der Bezeichnung "%*" die Gewichtsprozente des aliphatischen Hydrocarbylphenols, das für Phenol bei der Terpolymerisation des Harzes substituiert wurde, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Harzzusammensetzung während der Herstellung des Harzes. "WA % IMP" und "TS % IMP" sind die prozentmäßige Verbesserungen bei der Wasserabsorption bzw. der Dickenanschwellung der angegebenen Probe im Verhältnis zu dem CON-Harz, welches kein darin polymerisiertes Hydrocarbylphenol enthielt.

Tabelle 2A

Harz	%*	IB, lb/in^2	IB, kg/cm^2	WA %	WA % IMP	TS %	TS % IMP
CON	0	41,0	2,88	76,0		31,5	
A-DDP	0,5	46,4	3,26	76,4	-0,5	27,9	11,4
A-DDP	1,0	33,5	2,36	80,9	-6,1	32,8	-4,0
A-DDP	2,0	36,4	2,56	64,3	15,4	26,2	16,8
A-PDP	0,5	45,1	3,17	60,1	20,9	20,0	36,5

[0057] Anhand der oben stehenden Tabelle 2A lässt sich ersehen, dass bei den Testkonzentrationen die Hydrocarbylphenole für eine Verbesserung bei den Eigenschaften im Vergleich mit dem Kontroll-(CON-)Harz sorgen, wenn sie als Bindemittel bei der Herstellung von orientierter Strangplatte verwendet werden.

Tabelle 2B

Harz	%*	IB, lb/in^2	IB, kg/cm^2	WA %	WA % IMP	TS % IMP	TS %
CON	0	35,3	2,48	77,8			30,7
S-OCT	1,0	26,0	1,83	81,2	-4,2	1,0	30,4
A-DDP	0,5	38,5	2,71	61,5	21,0	27,0	22,4
A-DDP	1,0	38,0	2,67	66,3	14,8	28,7	21,9
A-PDP	1,0	44,3	3,11	50,5	35,1	46,6	16,4

[0058] Anhand der oben stehenden Tabelle 2B lässt sich ersehen, dass das S-OCT-Harz mit seiner 18-Kohlenstoff-Hydrocarbylgruppe nicht so wirksam war die Hydrocarbylphenole mit 12 oder 15 Kohlenstoffatomen.

Tabelle 2C

Harz	%*	IB, lb/in^2	IB, kg/cm^2	WA %	WA % IMP	TS % IMP	TS %
CON	0	29,1	2,04	74,3			29,4
A-DDP	0,5	26,0	1,83	54,4	26,8	35,0	19,1
A-DDP	1,0	41,5	2,92	56,3	24,2	20,4	23,4
V-DDP	0,5	32,6	2,29	50,8	31,6	43,2	16,7
V-DDP	1,0	31,2	2,19	40,9	45,0	59,9	11,8

[0059] Anhand der oben stehenden Tabelle 2C und den nachfolgenden Tabellen 2D und 2E lässt sich ersehen, dass die Hydrocarbylphenole in den verwendeten Konzentrationen verbesserte Eigenschaften liefern, wenn sie als Bindemittel bei der Herstellung von OSB-Paneelen verwendet werden, verglichen mit dem Kontroll-(CON-)Harz, welches kein Hydrocarbylphenol enthielt.

Tabelle 2D

Harz	%*	IB, lb/in^2	IB, kg/cm^2	WA %	WA % IMP	TS % IMP	TS %
CON	0	49,3	3,46	59,1			20,6
V-DDP	0,5	34,1	2,40	53,2	10,0	0	20,6
V-DDP	1,0	35,3	2,48	54,8	7,3	14,1	17,7
CARD	0,5	38,4	2,70	58,7	0,7	9,7	18,6
CARD	1,0	37,7	2,65	42,8	27,6	37,4	12,9

Tabelle 2E

Harz	%*	IB, lb/in^2	IB, kg/cm^2	WA %	WA % IMP	TS % IMP	TS %
CON	0	46,5	3,27	71,3			26,7
A-DDP	0,5	46,5	3,27	59,2	17,0	31,1	18,4
A-DDP	1,0	45,5	3,20	60,5	15,1	30,7	18,5
A-DDP	3,0	40,7	2,86	73,3	-2,7	-0,7	26,9
A-DDP	5,0	44,3	3,11	45,6	36,0	4,5	25,5

Beispiel 3

[0060] Phenol-Formaldehyd-Resolharz IN703A, ein Produkt von Borden Chemical, Inc., 180 East Broad Street, Columbus, Ohio 43215, wurde mit einem Harz verglichen, das auf die gleiche Weise wie IN703A hergestellt wurde und die gleiche Zusammensetzung hatte, außer dass 1 % Phenol-Ausgangsmaterial durch 1 % Cardolite NC-700 bei der Polymerisation mit Formaldehyd ersetzt wurde. Das Harz IN703A besitzt ein Formaldehyd/Phenol-Molverhältnis von 2,2. Das Cardolite enthaltende Harz wurde mit IN703B bezeichnet. Sowohl das Standardharz (IN703A), auch als Kontrollharz bezeichnet, als auch das Harz IN703B, auch als das Testharz bezeichnet, schlossen 14,7 % in dem Harz gelösten Harnstoff ein. Das Harz IN703A ist ein herkömmliches orientiertes Strangplattenharz mit einem Feststoffgehalt von 53 %. Es war ein gewisses Schäumen während der Herstellung des Testharzes zu verzeichnen, und es wurden etwa 0,2 % Kolloid 999 zur Eindämmung des Schäumens verwendet. Kolloid 999 ist ein Produkt von Rhone-Poulenc mit einer Niederlassung in Prospect Plains Road, Cranberry, N.J. 08512-7500.

[0061] Jedes der IN703A- und IN703B-Harze wurde zur Herstellung orientierter Strangplatten von 3/8 (0,95 cm), 7/16 (1,1 cm) und 23/32 (1,8 cm) Dicke durch dieselben herkömmlichen Techniken verwendet. Die Tests wurden im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Resultate als Durchschnittswerte für die Veränderung der Anschwellung an den Rändern und die Veränderung der zentralen Dicke, ausgedrückt in Prozent, infolge von Feuchtigkeit sind in der unten stehenden Tabelle 3 gezeigt. Die Tabelle 3 unten zeigt weiter auch die Dichte der Proben, und diese ist als Pounds pro Kubikfuß (lb/ft^3) ausgedrückt und wird weiter in Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m^3) umgewandelt.

[0062] Anhand der unten stehenden Tabelle 3 lässt sich ersehen, dass eine 34 %ige Verbesserung bei der Anschwellung am Rand und eine 25 %ige Verbesserung der zentralen Dicke im Vergleich mit den Standardtestharz mit Hilfe von IN703B erzielt wurde, welches das terpolymerisierte Cardolite NC-700 enthielt.

Tabelle 3

Produkt	Dichte (lbs/ft^3)	Dichte (kg/m^2)	Anschwellung am Rand	Zentrale Dicke
Testharz	43,1	690	12,4 %	11,3 %
Kontrollharz	43,6	698	18,9 %	15,1 %

Beispiel 4

[0063] Dieses Beispiel zeigt Tests mit OSB-Proben, in welchen das Kontroll-(CON-)Harz Borden 303K, ein Phenol-Formaldehyd-Resolharz mit einem Formaldehyd/Phenol-Molverhältnis von 2,4 und das 9,5 % des Harzes Harnstoff einschließt, als Kernharz verwendet und Borden IN703A-Phenol-Formaldehyd-Harz als Arbeitsflächenharz für orientierte Strangplattenproben verwendet wurden, die mit "B" in Tabelle 4 im Vergleich mit auf dieselbe Weise behandelten Proben bezeichnet sind, wobei das Arbeitsflächenharz und das gleiche Kernharz verwendet wurden, jedoch: das Probe 303K-Harz modifiziert war, indem 0,5 % 4-Dodecylphenol eine identi-

sche Menge Phenol ersetzten und in dem Harz aufgeschlossen wurden, d. h. mit dem Phenol und Formaldehyd terpolymerisiert wurden, das als "A" in Tabelle 4 bezeichnet wird; 0,5 % Leinsamenöl dem 303K-Harz wieder zurückgegeben wurden, und dies ist als C in Tabelle 4 bezeichnet ist; und 0,5 % 4-Dodecylphenol in das 303K-Harz wieder zurückgegeben wurden und dieses als D in Tabelle 4 bezeichnet wurde. Das als Arbeitsflächenharz verwendete IN703A-Harz wurde nicht durch Aufschließen in oder wieder Zurückgeben irgendeines der Modifizierungsmittel des 303K-Harzes modifiziert. Das 303K-Harz enthielt 9,5 % Harnstoff in allen Fällen, wohingegen das Harz IN703A 14,7 % Harnstoff, bezogen auf das Gewicht des Harzes, enthielt. Die in Beispiel 2 dargelegte Verfahrensweise wurde zum Testen der Harze in diesem Beispiel angewandt.

[0064] Die Kontrollparameter für dieses Beispiel schlossen ein: 3,5 % Harzbehandlung auf den Holzteilchen; ein 3,5-minütiger Presszyklus für 2 und 7/16 Inch (6,2 cm) große Platten; 1-%-Wachs-Behandlung; einen Feuchtigkeitsgehalt von 3 % für das Holzflocken-Ausgangsmaterial; und Pressen bei 400°F (204°C).

[0065] Die Tests wurden zweifach durchgeführt. Die Ergebnisse als Durchschnittswerte der zweifachen Durchläufe sind in Tabelle 4 aufgeführt.

[0066] Anhand der unten stehenden Tabelle 4 lässt sich erkennen, dass die 0,5 % Zugabe von 4-Dodecylphenol, zugegeben im Nachhinein zu dem Standardharz (Kontrolle) sowie die Verwendung von 0,5 % Dodecylphenol, das eine identische Menge an Phenol ersetzte und mit dem Phenol und Formaldehyd einpolymerisiert wurde, eine gute Verbesserung der inneren Bindungs-(IB-)Festigkeit gegenüber der Kontrolle zeigte. Die Wasserabsorption in Prozent (WA) und die Werte für die Dickenanschwellung (TS) zeigten einen geringen Unterschied zwischen der Kontrolle und den Harzen, welche das Hydrocarbylphenol einschlossen, und dies, so nimmt man an, ist dem Fehlen von Hydrocarbylphenol in dem Arbeitsflächenharz zuzuschreiben. Die Tabelle zeigt auch die prozentmäßige Verbesserung bei der Wasserabsorption (WA % IMP) und die prozentmäßige Verbesserung bei der Dickenanschwellung (TS % IMP) im Verhältnis zu der Kontrolle. Die Verwendung von Leinsamenöl, das in das 303K-Harz wieder zurückgeben wurde, führte zu inneren Bindungsfestigkeiten, die mit den Harzen unter Verwendung von Hydrocarbylphenol vergleichbar sind, hingegen wurden die Wassereinweichungen in Mitleidenschaft gezogen.

Tabelle 4

Probe	IB lb/in^2	IB kg/cm^2	Dichte lb/ft^3	Dichte kg/m^3	% WA	WA % IMP.	TS % IMP.	% TS
A	83,5	5,87	43,1	690	38,4	4,5	11,1	25,7
CON	67,4	4,74	42,8	680	40,2			28,9
C	78,9	5,55	44,7	716	64,5	-62,9	-52,6	44,1
D	79,8	5,61	43,3	694	36,4	9,5	0,0	28,9

Beispiel 5

[0067] Proben von OSB-Paneelen, die aus Phenol-Formaldehyd-Resolharz FC-23B (Kontrolle), einem Produkt von Borden Chemical Inc., hergestellt wurden, wurden mit Paneelen verglichen, bei welchen 1 %, 3 %, 5 % und 7 % Nonylphenol eine identische Menge an Phenol bei der Polymerisation von Phenol und Nonylphenol mit Formaldehyd während der Herstellung der Harze ersetzten. Das Harz FC-23B besitzt ein Formaldehyd/Phenol-Molverhältnis von 2,4, mit 9,1 % darin gelöstem Harnstoff und 51 % Gesamtfeststoffanteil. Die Harze wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das FC-23B, die Kontrolle, kein Nonylphenol enthielt und die anderen Harze die unten stehend bezeichneten Mengen des Nonylphenols enthielten. Die Proben wurden gemäß dem Verfahren von Beispiel 2 untersucht. Die Resultate der Tests sind als Durchschnittswerte von 4 Tests für die Kontrolle und jede Konzentrationsstärke von Nonylphenol, wie in Tabelle 5 gezeigt, aufgeführt. Die Tabelle 5 zeigt die Wasserabsorption in Prozent und die Dickenanschwellung in Prozent für jede Probe, sowie die prozentmäßige Verbesserung (IMP) der Wasserabsorption (WA) und der Dickenanschwellung (TS) von das Nonylphenol enthaltenden Proben im Vergleich mit der Kontrolle, die kein Nonylphenol enthielt. Anhand von Tabelle 5 lässt sich erkennen, dass die einzigen Proben, welche die Kontrolle in ihrer Leistung übertrafen, jene waren, bei welchen das Harz 3 % darin aufgeschlossenes Nonylphenol aufwies. Es lässt sich ebenfalls erkennen, dass die mehr als 3 % Nonylphenol enthaltenden Proben und die 1 % Hydrocar-

bylphenol enthaltende Probe weniger wirksam waren als die Kontrolle.

Tabelle 5

Harz	% Wasser Absorption	% IMP in WA	% Dickenanschwellung	% IMP in TS
Kontrolle	43,2		13,9	
1 % Nonylphenol	42	2,8	19,3	-28,0
3 % Nonylphenol	34,6	19,9	10,9	21,6
5 % Nonylphenol	48,9	-11,7	18,2	-23,6
7 % Nonylphenol	45,4	-4,8	16,9	-17,8

Beispiel 6

[0068] Unter Verwendung der Harze in Beispiel 5 wurden OSB-Paneele hergestellt, und es wurden Tests zur Bestimmung des Bruchmoduls (MOR) durchgeführt. Die Testvorgehensweise für die Messungen des (MOR) ist in dem US-Patent 5 498 647 von D. Shiau et al. vom 12. März 1996 dargelegt, welches hierin durch den Bezug in seiner Gesamtheit eingeschlossen ist. Die Resultate der Tests, in welchen vier Proben von OSB für jedes der Harze untersucht wurden – es sein denn, etwas anderes ist angegeben – sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Tabelle 6 zeigt auch die prozentmäßige Verbesserung (IMP) bezüglich des MOR im Verhältnis zu der Kontrolle. Anhand von Tabelle 6 lässt sich erkennen, dass das einzige modifizierte Harz, welches bessere Resultate als die Kontrolle lieferte, das Harz war, welches 3 % Nonylphenol enthielt. Das MOR wird in Pounds pro Quadrat-Inch ausgedrückt, welches in Kilogramm pro Quadratzentimeter umgewandelt wurde.

Tabelle 6

Harz	MOR kg/cm^2	MOR lb/in^2	% IMP in MOR
Kontrolle	212,4	3022	
1 % Nonylphenol	187,8	2672	-11,6
3 % Nonylphenol	229,5	3265*	7,4
5 % Nonylphenol	172,0	2447	-19,0
7 % Nonylphenol	210,5	2994*	-0,9

* Nur drei Tests wurden in Erwägung gezogen, da einer der Tests für jedes Harz Resultate zeigte, welche nicht mit den anderen drei vereinbar waren.

Beispiel 7

[0069] In diesem Beispiel wurde das FC-23B-Basisharz erneut als das Kontrollharz verwendet und wurde durch Ersetzen von Phenol für die bezeichnete Menge an Hydrocarbylphenol oder Mischungen von Hydrocarbylphenolen bei der Polymerisation des Harzes im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in dem obigen Beispiel 1 modifiziert. In der unten stehenden Tabelle 7 und der Tabelle 7A bezeichnen die Abkürzungen für die verschiedenen Proben die folgenden Harze: "Kontrolle" ist das Harz FC-23B; wohingegen die restlichen Harzbezeichnungen die gleichen sind wie in dem oben stehenden Beispiel 2.

[0070] In diesem Beispiel wurden die OSB-Proben des Kontrollharzes mit OSB-Proben verschiedener modi-

fizierter Harze bei der Bestimmung des MOR in Tabelle 7, ausgedrückt als Pounds pro Quadrat-Inch, welche ebenfalls in Kilogramm pro Quadratzentimeter umgewandelt wurden, und die prozentmäßige Verbesserung des MOR im Verhältnis zu der Kontrolle; und in Tabelle 7A die Wasserabsorption (%) und die Dickenanschwellung (%) sowie die prozentmäßige Verbesserung bei der Dickenanschwellung (TS) und die prozentmäßige Verbesserung der Wasserabsorption (WA) im Verhältnis zu der Kontrolle verglichen. Die Tests wurden im Wesentlichen in derselben Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt.

[0071] Es ist zu erkennen, dass in allen Fällen die Proben von OSB unter Verwendung der modifizierten Harze die Kontrolle in der Leistungsfähigkeit übertrafen und einige der modifizierten Harzmischungen bessere Resultate ergaben als jedes der modifizierten Harze allein. Die unten stehend aufgeführten Daten sind Durchschnittswerte von 4 eigenständigen Versuchen.

Tabelle 7

Harz	MOR lb/in^2	MOR kg/cm^2	% IMP in MOR
Kontrolle	3456,8	243	
1 % CARD	4137,5	291	16,5
1 % VDDP	3511	247	1,5
0,5 % VDDP + 0,5 % CARD	4243,2	298	18,5
0,99 % VDDP + 0,99 % CARD	4393,5	308,9	21,3
1:1-Mischung von 1 % ADDP + 1 % CARD	3925,5	276	11,9

Tabelle 7A

Harz	% Wasser-absorption	% IMP in WA	Dicken-anschwellung %	% IMP in TS
Kontrolle	44,7		14,8	
1 % CARD	29,4	34,2	7	52,7
1 % VDDP	31,3	30,0	6,4	56,8
0,5 % VDDP + 0,5 % CARD	28,5	36,2	6,2	58,1
0,99 % VDDP + 0,99 % CARD	26,4	40,9	5,8	60,8
1:1-Mischung von 1 % ADDP + 1 % CARD	25,4	43,2	5,3	64,2

Beispiel 8

[0072] In diesem Beispiel wurde das FC-23B-Basisharz erneut als Kontrollharz verwendet. Das Kontrollharz wurde ebenfalls durch Ersetzen von 1 Gew.-% Phenol durch das in Tabelle 8 dargelegte benannte Hydrocarbylphenol bei der Terpolymerisation der angegebenen Harze modifiziert, wobei die Vorgehensweise für die Herstellung der Harze im Wesentlichen dieselbe war wie bei der Herstellung des Kontrollharzes.

[0073] In der unten stehenden Tabelle 8 werden die verschiedenen Harze wie folgt abgekürzt: das Harz FC-23B wird als "Kontrolle" bezeichnet; Cardolite NC-700 wird als „Cardolite" bezeichnet; 4-Nonylphenol wird als "Nonyl" bezeichnet; 4-tert-Octylphenol wird als "Octyl" bezeichnet; und 4-sec-Butylphenol wird als "Butyl" bezeichnet. Zusätzlich zu den angegebenen Harzproben wurden Proben auch durch Ersetzen von 1 % Phenol durch 4-Dodecylphenol bei der Herstellung des Terpolymers in derselben Weise wie die anderen Terpolymerharze hergestellt. Allerdings traten Fehler bei der Herstellung der Dodecylphenol-Proben auf, und die Resultate waren mit den 4-Dodecylphenol-Proben, die in der Vergangenheit untersucht wurden, unvereinbar und sind daher nicht in Tabelle 8 eingeschlossen.

[0074] Die Proben wurden hinsichtlich des Bruchmoduls (MOR) untersucht und die Resultate sind in Tabelle 8 als Pounds pro Quadrat-Inch ausgewiesen und ebenfalls in Kilogramm pro Quadratzentimeter umgewandelt. Ferner wurden die Proben hinsichtlich der prozentmäßigen Wasserabsorption und der prozentmäßigen Dickenanschwellung infolge des Ausgesetztseins an Wasser im Vergleich mit dem Gewicht bzw. der Dicke der Proben untersucht, bevor sie den Tests unterzogen wurden.

Tabelle 8

Harz	MOR lb/in^2	MOR kg/cm^2	Wasser-absorption	Dicken-anschwellung
Kontrolle	3443	242	36,9 %	12,4 %
1 % Cardolite	3952	278	30 %	7,9 %
1 % Nonyl	3301	232	34,1 %	9,3 %
1 % Octyl	3330	234	34,1	9,8 %
1 % Butyl	3158	222	38,2	12,1

[0075] Anhand der oben stehenden Tabelle 8 lässt sich erkennen, dass:
(a) die MOR-Ergebnisse für das terpolymerisiertes Cardolite enthaltende Harz waren um 16 % besser als diejenigen des terpolymerisiertes Octylphenol oder Nonylphenol enthaltenden Harzes und um 20 % besser als diejenigen, die terpolymerisiertes Butylphenol enthielten;
(b) die Wasserabsorptionsresultate für das terpolymerisiertes Cardolite enthaltende Harz waren um 12 % besser als die des terpolymerisiertes Nonylphenol oder Octylphenol enthaltenden Harzes und um 21 % besser als die des terpolymerisiertes Butylphenol enthaltenden Harzes; und
(c) die Resultate für die Dickenanschwellung für das terpolymerisiertes Cardolite enthaltende Harz waren um 19 % besser als die des terpolymerisiertes Octylphenol enthaltenden Harzes, um 15 % besser als die des terpolymerisiertes Nonylphenol enthaltenden Harzes und um 34 % besser als die des terpolymerisierte Butylphenol enthaltenden Harzes.

Patentansprüche

1. Härtbare phenolische Resolharzzusammensetzung, wobei die Zusammensetzung Harnstoff und ein phenolisches Resolharz umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus:
(A) einem Resolharz aus einem terpolymerisierten Aldehyd, Phenol und Hydrocarbylphenol; und
(B) einem Phenol-Aldehyd-Resolharz mit darin gelöstem Hydrocarbylphenol; wobei
(a) das Hydrocarbylphenol 9 bis 17 Kohlenstoffatome in der Hydrocarbylgruppe aufweist und die Menge des Hydrocarbylphenols etwa 0,2 % bis 5 %, bezogen auf das Gewicht der phenolischen Resolharzzusammensetzung, beträgt;
(b) von etwa 0,2 bis 18 Gew.-% Harnstoff, gelöst in der Zusammensetzung.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Resolharz in der Form einer Flüssigkeit vorliegt, das Aldehyd Formaldehyd ist und das Molverhältnis von Formaldehyd zu der phenolischen Einheit für jedes der Harze (A) und (B) nach Anspruch 1 etwa 1:1 bis 3:1 beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Hydrocarbylphenol mit dem Phenol und Formaldehyd polymerisiert wird.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Hydrocarbylphenol in der Zusammensetzung nicht-polymerisiert ist.

5. Harz nach Anspruch 1, wobei die Hydrocarbylgruppe Alkyl oder ein ethylenisch ungesättigtes Hydrocarbyl mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

6. Härtbare phenolische Resolharzzusammensetzung, umfassend ein phenolisches Resolharz und Harnstoff, hergestellt durch:
(A) Polymerisieren von Formaldehyd zusammen mit Phenol und einem aliphatischen Hydrocarbylphenol bei einer erhöhten Temperatur in einem wässrigen alkalischen Medium, wobei die Hydrocarbylgruppe 9 bis 17 Kohlenstoffatome enthält;
(B) Lösen von Harnstoff in dem Harz, wobei das Harz etwa 6 bis 14 Gew.-% Harnstoff enthält; wobei
(a) die in dem Harz polymerisierte Menge an Hydrocarbylphenol etwa 0,2 % bis 5 %, bezogen auf das Gewicht des Harnstoff enthaltenden Harzes beträgt; und
(b) das Molverhältnis von Formaldehyd zu der Gesamtheit von Phenol und Hydrocarbylphenol etwa 1:1 bis 3:1

beträgt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die Hydrocarbylgruppe 12 bis 15 Kohlenstoffatome enthält und die Menge an Hydrocarbylphenol etwa 0,2 bis 3 % beträgt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Hydrocarbylphenol ein Vetreter gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dodecylphenol, Pentadecylphenol und Cashew-Nussschalen-Flüssigkeit, ist.

9. Härtbare wässrige Harzlösung, umfassend:
(a) ein phenolisches Resolharz, umfassend das alkalische Polymerisationsprodukt von Phenol und aliphatischem Hydrocarbylphenol von 9 bis 17 Kohlenstoffatomen mit Formaldehyd, wobei das Molverhältnis von Formaldehyd zu sowohl Phenol als auch Hydrocarbylphenol etwa 1:1 und 3:1 ist und wobei die Menge von Hydrocarbylphenol etwa 0,5 % bis 20 %, bezogen auf das Gewicht von Phenol und Hydrocarbylphenol, ist; und
(b) etwa 0,2 % bis 18 % Harnstoff, bezogen auf das Gewicht der Harzlösung.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Hydrocarbylphenol eine Mischung von Hydrocarbylphenolen ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines laminierten Holzprodukt-Verbundstoffes durch Verkleben bzw. Verleimen unter Erwärmung und Druck, umfassend: Beschichten von Holzkomponenten mit einer härtbaren phenolischen Resolharzzusammensetzung, wobei die Zusammensetzung ein phenolisches Resolharz umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus:
(A) einem Resolharz aus einem terpolymerisierten Aldehyd, Phenol und Hydrocarbylphenol; und
(B) einem Phenol-Aldehyd-Resolharz mit darin gelöstem Hydrocarbylphenol; und wobei das Hydrocarbylphenol 9 bis 17 Kohlenstoffatome in der Hydrocarbylgruppe aufweist und die Menge des Hydrocarbylphenols etwa 0,2 % bis 5 %, bezogen auf das Gewicht der phenolischen Resolharzzusammensetzung, ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Resolharz in der Form einer Flüssigkeit vorliegt, das Aldehyd Formaldehyd ist und das Molverhältnis von Formaldehyd zu Phenol und Hydrocarbylphenol bei jedem der Harze (A) und (B) etwa 1:1 bis 3:1 beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Hydrocarbylphenol zusammen mit dem Phenol und Formaldehyd polymerisiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Hydrocarbylphenol in dem Phenol-Formaldehyd-Resolharz gelöst wird.

15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Hydrocarbylphenol 12 bis 15 Kohlenstoffatome in der Hydrocarbylgruppe enthält und die Hydrocarbylgruppe Alkyl oder geradkettiges, ethylenisch ungesättigtes Hydrocarbyl ist.

16. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Hydrocarbylphenol dasjenige von Cashew-Nussöl-Flüssigkeit ist.

17. Verfahren zur Herstellung eines laminierten Holzprodukt-Verbundstoffes durch Verleimen unter Erwärmung und Druck, umfassend das Beschichten von Holzkomponenten mit einer härtbaren wässrigen Zusammensetzung, umfassend: eine phenolische Resolharzlösung des alkalischen Polymerisationsprodukts von Phenol und aliphatischem Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen mit Formaldehyd, wobei das Molverhältnis von Formaldehyd zu sowohl Phenol als auch Hydrocarbylphenol zwischen etwa 1:1 und 3:1 ist und wobei die Menge von Hydrocarbylphenol etwa 0,5 % bis 20 %, bezogen auf das Gewicht von Phenol und Hydrocarbylphenol, ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Hydrocarbylphenol 12 bis 15 Kohlenstoffatome in der Hydrocarbylgruppe aufweist.

19. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Hydrocarbylgruppe eine ethylenische Ungesättigtkeit aufweist.

20. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Hydrocarbylphenol Cashew-Nussschalen-Flüssigkeit ist.

21. Verfahren zur Herstellung von Sperrholz bzw. Furnierholz durch Verleimen zusammen mit einem kle-

benden Bindemittel, das härtbar ist unter Erwärmung und Druck, wobei mindestens zwei Lagen eine dazwischen liegende Schicht des Klebstoffs aufweisen, umfassend:
(A) Auftragen auf mindestens eine Oberfläche mindestens einer Lage ein klebendes Bindemittel, das nach der Anwendung von Wärme härtbar ist und das eine alkalische phenolische Resolharzlösung umfasst;
(B) nebeneinander Anordnen der Lage, auf welche der Klebstoff aufgebracht wurde, mit einer weiteren Lage in Kontakt mit dem Klebstoff; und
(C) anschließendes Unterwerfen der nebeneinander angeordneten Lagen einer Erwärmung und Druck, um das Bindemittel zu härten und die Lagen unter Bildung von Sperrholz zu verbinden; wobei
(a) das phenolische Resolharz eine phenolische Resolharzlösung ist, hergestellt durch Umsetzen von Formaldehyd mit einer Mischung von Phenol und aliphatischem Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe; und
(b) die Menge des Hydrocarbylphenols 0,2 % bis 3 %, bezogen auf das Gewicht der Lösung, beträgt.

22. Verfahren zur Herstellung von orientierter Faserbündelpappe durch Verleimen orientierter Holzfaserstränge unter Erwärmung und Druck unter Verwendung eines klebenden Bindemittels, umfassend:
(A) Besprühen von Holzfasersträngen mit einer härtbaren phenolischen Resolharzlösung;
(B) Ausbilden der besprühten Strangs zu einer orientierten Matte;
(C) Unterwerfen der Matte einer Erwärmung und Druck zur Härtung des Harzes und zur Vereinigung der orientierten Stränge unter Bildung eines Brettes, wobei der Klebstoff eine phenolische Resolharzlösung umfasst, hergestellt durch Umsetzen von Formaldehyd mit einer Mischung von Phenol und einem aliphatischen Hydrocarbylphenol mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen in der Hydrocarbylgruppe; wobei
(a) die Menge des Hydrocarbylphenols 0,2 bis 3 Gew.-% der Lösung beträgt; und
(b) die Harzlösung etwa 2 % bis 14 % Harnstoff enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen