



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 658 T2** 2005.10.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 045 890 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 658.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA99/00051**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 901 540.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/038935**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.01.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **05.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C10C 5/00**

C08H 5/04, C08G 16/02, C08L 97/02

(30) Unionspriorität:

2228418 30.01.1998 CA

(73) Patentinhaber:

Ensyn Renewables, Inc., Boston, Mass., US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FREEL, Barry, Greely, CA; GRAHAM, Robert,
Greely, CA; GIROUX, Regi, Embrun, Ontario K0A
1W0, CA**

(54) Bezeichnung: **NATURHARZ-FORMULIERUNGEN**

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

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung eines natürlichen Harzes, das von Holz, Rinde, forstwirtschaftlichen Rückständen, Holzindustrie-Rückständen und anderen Biomasse-Materialien unter Verwendung einer schnellen Pyrolyse erhalten wird, sowie die Verwendung desselben als Klebemittel bei der Herstellung von gefertigten Holz-Erzeugnissen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] "Harz" ist ein generischer Begriff, der verwendet wird, um sowohl natürliche als auch synthetische Klebstoffe zu beschreiben, die ihre adhäsiven Eigenschaften von ihrer inhärenten Fähigkeit erhalten, in gleichmäßiger und vorhersehbarer Weise zu polymerisieren. Die überwiegende Mehrzahl der modernen industriellen Harze ist synthetisch und wird normalerweise ausgehend von Erdöl als Ausgangsmaterial erhalten. Zwei der im Hinblick auf Produktionsvolumen und Gesamtverkaufszahlen wichtigsten Klassen von synthetischen Harzen sind Phenol-Formaldehyd (P/F)-Harze und Harnstoff-Formaldehyd (U/F)-Harze. In beiden Fällen besteht die hauptsächliche Marktanwendung in der Benutzung als Klebstoff-Bindemittel in gefertigten Holz-Erzeugnissen.

[0003] Phenolformaldehyd (P/F)-Harz erweist sich aufgrund seiner Resistenz gegenüber Feuchtigkeit als besonders wertvoll in Außen-Umgebungen (im Freien) oder in feuchten Umgebungen. Es ist daher das führende Klebemittel, welches bei der Herstellung von Sperrholz, Platten mit ausgerichteten Spänen ("oriented strand board", OSB) und Wafer-Platten (Sellers, 1996) verwendet wird. P/F-Harze werden ferner im großen Umfang bei Laminaten, Isolierungen, Gussprodukten, Formstoffen, Schleifmitteln und Reibungsmitteln für die Transportindustrie (d.h. Kupplungsbeläge, Scheibenbeläge und Getriebeteilen) verwendet. Wie der Name verrät sind die Hauptinhaltsstoffe in P/F-Klebstoffen Phenol und Formaldehyd. Das fertiggestellte Produkt ist hingegen eine Mischung aus P/F, Lauge und Wasser. Verschiedene Füllstoffe, Streckmittel und Dispersionsmittel können anschließend für spezifische Anwendungen des Klebstoffs zugesetzt werden.

[0004] Der Formaldehyd-Inhaltsstoff im P/F-Harz wird aus Methanol erhalten, das normalerweise aus natürlichem Gas hergestellt wird. Der Phenol-Inhaltsstoff wird üblicherweise aus Benzen und Propylen über ein Cumol-Intermediat hergestellt. Neben der Herstellung von P/F-Klebstoffen wird Phenol auch bei der Herstellung anderer wichtiger Produkte verwendet, beispielsweise bei der Herstellung von Bisphenol A und Caprolactam. Bisphenol A ist einer der hauptsächlichen Bestandteile in Polycarbonaten, welche in Automobilteilen, CDs und Computerdisketten verwendet werden, und Caprolactam ist ein Ausgangsmaterial für Nylon 6, welches in Flecken-resistenten Teppichen verwendet wird.

[0005] Wenn Phenol und Formaldehyd in Wasser miteinander vermischt und mit einer Lauge als Katalysator versetzt werden, durchlaufen sie eine Kondensationsreaktion, bei der entweder ortho- oder para-Methylophenol entsteht. Das resultierende PF-Harz (wie es auf den Markt kommt) ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, die zu einem mittleren Grad polymerisiert und quervernetzt ist. Es wird anschließend in der endgültigen Platte, in dem Laminat oder in einem anderen Produkt ohne Katalysator durch einfaches Erwärmen ausgehärtet, wobei die endgültige Polymerisierung und Quervernetzung über Kondensationsreaktion erfolgt. Das Freisetzen von freiem Formaldehyd bei der Harz-Herstellung und bei Schritten der Verwendung des Harzes ist im Hinblick auf Gesundheits- und Sicherheitsgesichtspunkte bedenklich. Des Weiteren sind die mit der Formaldehyd-Herstellung verbundenen Kosten gestiegen, und es besteht ein Bedürfnis im Stand der Technik nach alternativen Materialien zur Verwendung als Holz-Klebstoffe und -Bindemittel.

[0006] Eine Alternative, die zu Phenol in Betracht gezogen wurde, ist Lignin. Lignin und P/F-Formaldehyd-Harze sind in struktureller Hinsicht sehr ähnlich. Lignin ist ein Zufalls-Netzwerk-Polymer mit einer Vielzahl von Verknüpfungen, die auf Phenyl-Propan-Einheiten basieren. Auf Lignin basierende Klebstoff-Formulierungen sind für die Verwendung bei der Herstellung von Sperrholz, Spanplatten und Faserplatten untersucht worden. Es wurde herausgefunden, dass bei Zusatz von polymerem Lignin zu P/F-Formulierungen das P/F-Harz frühzeitig geliert, wodurch die Lagerbeständigkeit verringert wird, das Eindringen des Lignin-P/F-Harzes in das Holz eingeschränkt wird, und eine minderwertige mechanische Haftung erzeugt wird (Kelley 1997).

[0007] Die Pyrolyse von Lignin wurde als möglicher Ansatz in Betracht gezogen, um Lignin zu besser verwendbaren Harzen vom Phenol-Typs aufzuarbeiten. Während eine verhältnismäßige milde thermische oder thermokatalytische Verarbeitung bei geringen Drücken erfolgen kann, um die Lignin-Makromoleküle in kleinere Makromoleküle, Lignin-Segmente und monomere Chemikalien zu zerlegen, kann eine solche Vorgehensweise Kondensations-Reaktionen auslösen, welche stark kondensierte Strukturen, wie beispielsweise Holzkohle und

Teer, anstelle von depolymerisierten Lignin-Fragmenten und monomeren Chemikalien erzeugt.

[0008] Eine weitere Alternative zur Herstellung von phenolischen Verbindungen umfasst die Verwendung von pyrolytischen Ölen, die bei der schnellen Pyrolyse von Holz oder anderer Biomasse erzeugt werden. Diese pyrolytischen Öle bestehen aus einer komplexen Mischung von Verbindungen, einschließlich Phenol, Guajacol, Syringol und para-substituierte Derivate, Kohlenwasserstoff-Fragmente, Polyole, organische Säuren, Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfuraldehyd sowie andere oligomere Produkte (Pakdel et al. 1996). Aus Holz erhaltenem Lignin sowie Ligninreichen pyrolytischen Bio-Ölen mangelte es jedoch an Konsistenz, und sie wiesen minderwertige Eigenschaften im Vergleich mit Phenol-Formaldehyd-Harzen auf (Chum et al. 1989; Scott 1988; Himmelblau 1997; Kelley et al. 1997).

[0009] Aufgrund der Komplexität von pyrolytisch erhaltenen Bio-Ölen ist eine weitere Verarbeitung notwendig, um geeignete Fraktionen zu erhalten, die als Ersatz für Phenol verwendbar sind oder als Streckmittel für Phenol, welches aus Erdöl erhalten wurde, in P/F-Harz-Formulierungen in Betracht gezogen werden können. Üblicherweise erfordern die von Pyrolyse-Ölen erhaltenen phenolischen Substanzen vor ihrer Verwendung eine Trennung, um Unreinheiten zu beseitigen. Ein solches Verfahren umfasst die Wasser-Extraktion des Gesamt-Öls, gefolgt von Präzipitation und Zentrifugation oder Filtration und Trocknen der nicht-wässrigen Fraktion, um eine Fraktion eines "pyrolytischen Lignins" herzustellen (Scott 1988). Es wurde jedoch herausgefunden, dass Klebemittel-Formulierungen, die unter Verwendung von pyrolytischem Lignin hergestellt wurden, gegenüber P/F-Harz-Formulierungen sowohl im Hinblick auf Farbe als auch Geruch minderwertig waren und lange Presszeiten erforderten, um eine Delaminierung von Wafer-Platten zu verhindern. Untersuchungen zeigten, dass keine der Proben des pyrolytischen Lignins die Test-Erfordernisse an die Querkzugfestigkeit (internal bond, IB) erfüllten (Scott 1988, vgl. Seiten 91-92).

[0010] In der US-4,209,674 (24. Juni 1980) wird ein Fraktionierungsverfahren zur Herstellung eines Phenol-angereicherten pyrolytischen Öls offenbart, das ein mehrstufiges Verfahren umfasst, welches selektiv neutrale Phenole und organische Säuren des Gesamt-Öls mit NaOH solubilisiert, gefolgt von einer Extraktion mit Methylenchlorid. Dieses mehrstufige Verfahren ist jedoch teuer, mühsam, zeitaufwendig und umfasst die Verwendung von flüchtigen Lösungsmitteln, welche bekanntermaßen gesundheitsgefährdend sind.

[0011] Ein weiteres Fraktionierungsverfahren umfasst den Zusatz von Ethylacetat zu Gesamtöl, wobei Ethylacetat-lösliche und Ethylacetat-unlösliche Fraktionen gebildet werden, gefolgt von Waschen mit Wasser und NaHCO₃-Extraktion der Ethylacetatlöslichen Fraktion sowie Verdampfen des Ethylacetats, wobei eine Fraktion erzeugt wird, die phenolische und neutrale (P/N) Substanzen enthält, welche von dem pyrolytischen Öl stammen (Chum et al. 1989; US-Patente 4,942,269 (17. Juli 1990) und 5,235,021 (10. August 1993)). Vorläufige Ergebnisse mit den P/N-Fractionen zeigten, dass fraktionierte pyrolytische Öle in P/F-Harz-Zusammensetzungen verwendet werden können, da P/N-enhaltende Harze äquivalente Gelierzeiten aufwiesen, wie sie für P/F-Harze ermittelt wurden. Das Fraktionierungsprotokoll ist jedoch nicht für eine Produktion im industriellen Maßstab geeignet, und das Verfahren ist ferner für die Herstellung von alternativen Verbindungen zur Verwendung in P/F-Harzen im kommerziellen Maßstab nicht rentabel (Kelly et al., 1997).

[0012] Alle im Stand der Technik offenbarten Verfahren, die oben angesprochen wurden, umfassen die Extraktion einer Phenol-verstärkten (phenol-enhanced) Fraktion aus dem Gesamt-Produkt des pyrolytischen Öls unter Verwendung von Lösungsmittel und Alkali.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung eines bearbeiteten natürlichen Harzes, das von Holz, Rinde oder anderen Biomasse-Rückständen unter Verwendung einer schnellen Pyrolyse erhalten wird. Die natürlichen Harze (NR) der vorliegenden Erfindung werden aus der schnellen Pyrolyse von Holz-Erzeugnissen erhalten.

[0014] Ein erster Aspekt der Erfindung stellt ein bearbeitetes natürliches Harz bereit, umfassend

- i) einen Gehalt an freiem Phenol von 0,001 % bis 0,1 % (Gew./Gew.);
- ii) einen Gesamtgehalt an phenolischen Substanzen von 64 % bis 73 % (Gew./Gew.);
- iii) einen rauchigen Geruch;
- iv) einen Gehalt an Säuren von bis zu 5 (Gew./Gew.); und
- v) einen Gehalt an Carbonylverbindung von zwischen 22 bis 27 % (Gew./Gew.).

[0015] Ein zweiter Aspekt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen, bear-

beiteten natürlichen Harzes bereit, bei dem man:

- i) einen Produkt-Dampfstrom von einem Biomasse-Reaktor für schnelle Pyrolyse erhält;
- ii) den Produkt-Dampfstrom einem ersten schnellen Abschreckschritt aussetzt, sodass eine erste Gruppe von Bestandteilen aus dem Produkt-Dampfstrom entfernt wird, wodurch ein ausgewählter Produkt-Dampfstrom erzeugt wird; und
- iii) den ausgewählten Produkt-Dampfstrom einem zweiten schnellen Abschreckschritt aussetzt, um ein Produkt herzustellen;
- iv) das Produkt bearbeitet, um den Gehalt an organischer Säure zu reduzieren, wodurch das bearbeitete natürliche Harz hergestellt wird.

[0016] Durch ein Bearbeiten zum Entfernen organischer Säuren kann ein natürliches Harz hergestellt werden, das entweder als Austauschmittel für einen Teil des Phenol-Bestandteils eines Phenol-haltigen Formaldehyd-Harzes oder als Austauschmittel für sowohl den Phenol- als auch den Formaldehyd-Bestandteil des Harzes verwendet werden kann, oder als Austauschmittel in Harzen vom Harnstoff-Formaldehyd-Typ verwendet werden kann.

[0017] Die erfindungsgemäßen natürlichen Harze weisen aufgrund des Vorhandenseins einer hohen Anzahl von aktiven Stellen für die Bindung und Quervernetzung während der Polymerisation eine hohe Reaktivität auf.

[0018] Gemäß dem obigen Verfahren wird eine erste Gruppe von Bestandteilen aus den Produkt-Dämpfen in einem ersten Kondensator entfernt. Das natürliche Harz-Produkt von Schritt (iii) wird aus dem ausgewählten Produkt-Dampf unter Verwendung von Flüssig-Mischkondensatoren (direct-liquid contact condensers) in einem zweiten Kondensator und anderen nachgeschalteten Teilen, einschließlich eines Abscheiders (demister) und eines Filterbetts, erhalten.

[0019] Die Erfindung betrifft ferner eine adhäsive Zusammensetzung, die das wie oben definierte natürliche Harz (NR) umfasst. Ferner betrifft die Erfindung eine adhäsive Zusammensetzung, die bis zu 40 % (Gew./Gew.) des natürlichen Harzes (NR) in Bezug auf die adhäsive Zusammensetzung umfasst.

[0020] Die Erfindung betrifft ferner eine wie oben definierte adhäsive Zusammensetzung, die ein zweites adhäsives Harz umfasst, welches ausgewählt ist aus einem Phenol-enthaltenden oder einem Harnstoff-enthaltenden Formaldehyd-Harz. Ferner betrifft die Erfindung eine wie oben definierte adhäsive Zusammensetzung, bei der das Phenol-enthaltende oder das Harnstoffenthaltende Formaldehyd-Harz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenol-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd und Phenol-Harnstoff-Formaldehyd.

[0021] Die Erfindung betrifft ferner eine wie oben definierte adhäsive Zusammensetzung, bei der das NR bis zu 60 % (Gew./Gew.) der adhäsive Zusammensetzung umfasst. Ferner kann die erfindungsgemäße adhäsive Zusammensetzung dadurch charakterisiert sein, dass ein Teil des Formaldehyds in dem Formaldehyd-Phenol-Harz durch das NR ersetzt ist, und wobei das NR bis zu 50 % des Formaldehyd-Gehalts des Harzes ersetzt. Vorzugsweise umfasst die adhäsive Zusammensetzung ein Formaldehyd:Phenol-Verhältnis von etwa 1,5 : 1 bis etwa 3 : 1. Die Erfindung betrifft ferner eine adhäsive Zusammensetzung, bei der ein Teil des Formaldehyds in einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz durch NR ersetzt ist.

[0022] Die Erfindung betrifft ein natürliches Harz, das gewaschen wird, sowie Mischungen von natürlichem Harz, welche das oben definierte unbearbeitete natürliche Harz und das gewaschene Harz umfassen. Die Erfindung betrifft ferner adhäsive Zusammensetzung, die das gewaschene natürliche Harz und Mischungen des natürlichen Harzes umfassen. Diese Erfindung umfasst ferner Phenol-enthaltende Formaldehyd-Harze, die gewaschenes natürliches Harz umfassen, welches bis zu 100 % des Phenol-Gehalts des Phenol-enthaltenden Harzes ersetzt.

[0023] Die Erfindung umfasst ferner ein Holz-Erzeugnis, das unter Verwendung der oben definierten adhäsive Zusammensetzung hergestellt wurde. Vorzugsweise ist das Holz-Erzeugnis ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schichtholz, Sperrholz, Spanplatte, hochdichte Spanplatte, Platte mit ausgerichteten Spänen ("oriented strand board"), mitteldichte Faserplatte, Hartfaserplatte oder Wafer-Platte. Ferner wird das Holz-Erzeugnis, das unter Verwendung der erfindungsgemäßen adhäsive Zusammensetzung hergestellt wurde, für Anwendungen im Freien benutzt.

[0024] Die Verwendung eines Verfahrens der schnellen Pyrolyse zur Herstellung des Bio-Öls ist vorteilhaft, da das Verfahren der schnellen Pyrolyse die natürlichen Klebstoff-Bestandteile des Holzes (nämlich Lignin) de-

polymerisiert und homogenisiert, wobei gleichzeitig auch andere Bestandteile, einschließlich Cellulose und Hemicellulose, depolymerisiert werden. Die Produktausbeute schwankt in Abhängigkeit von der Ausgangs-Biomasse von 15 bis 20 % des Ausgangsmaterials und weist Eigenschaften auf, die z.B. in Phenol-enthaltenden oder Harnstoffenthaltenden Formaldehyd-Harz-Zusammensetzungen nützlich sind. Das Produkt kann in Phenol-enthaltenden Formaldehyd-Harzen einen Teil des Phenol-Gehalts oder einen Teil des Phenol- und Formaldehyd-Gehalts ersetzen, und solche Formulierungen entsprechen den gegenwärtigen Industriespezifikationen von Phenol-Formaldehyd-Harzen oder übertreffen diese. Ferner kann das Produkt einen Teil des Formaldehyds in Harnstoff-enthaltenden Formaldehyd-Harzen ersetzen. Das Produkt kann den Phenol-Gehalt in Phenol-Harzen vollständig ersetzen, und es kann ferner in Harnstoff-enthaltenden Formaldehyd-Harz-Formulierungen verwendet werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0025] Diese und andere Merkmale der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich, in der auf die beiliegenden Zeichnungen verwiesen wird, wobei:

[0026] [Fig. 1](#) ein Schema des Systems der schnellen Pyrolyse zeigt.

[0027] [Fig. 2](#) die Beziehung zwischen der Viskosität des natürlichen Harzes (NR) und der ansteigenden Temperatur zeigt.

[0028] [Fig. 3](#) das Infrarotspektrum zeigt, das von NR ([Fig. 3A](#)) und Alkali-NR ([Fig. 3B](#)) erhalten wurde. Die Banden der Spektren sind wie folgt zugeordnet:

1. O-H-Streckungen von Carbonsäuren, Alkoholen und Phenolen (diese Bande ist nicht selektiv);
2. C-H-Streckungen von aromatischen und aliphatischen Verbindungen;
3. C=O-Streckungen von Carbonsäuren und Aldehyden/Ketonen;
4. 4'. aromatische Ringe, Skelettgerüst-Banden in der Ebene;
5. O-H-Phenol-Banden;
6. C-O-Streckungen von primären Alkohol-Gruppen.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0029] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung eines natürlichen Harzes, das von Holz, Rinde und anderen Biomasse-Resten unter Verwendung einer schnellen Pyrolyse erhalten wird.

[0030] Mit "Bio-Öl" oder "Gesamt-Öl" (whole oil) ist die gesamte flüssige Fraktion gemeint, die nach der schnellen Pyrolyse von Holz oder anderer Biomasse erhalten wird. Das Gesamt-Öl wird von dem Produkt-Dampf erhalten, der zusammen mit Holzkohle (char) nach der Pyrolyse erzeugt wird. Bei Entfernen der Holzkohle wird der Produkt-Dampf kondensiert und in einem oder mehreren Kondensatoren, die üblicherweise in Reihe geschaltet sind, gesammelt. Gesamt-Öl oder Bio-Öl bezeichnet die Kombination aus kondensierten Produkten, die von allen Kondensatoren erhalten wird.

[0031] Mit "phenolischen Substanzen" (phenolics) sind polymere Phenole gemeint, die von Lignin abgeleitet sind (Lignin ist ein Phenol-Polymer, das Holz- und Rinden-Fasern zusammenhält und Holz seine Stärke verleiht).

[0032] Mit "Verstärkern" sind Carbonyl-Verbindungen gemeint, üblicherweise leichte Aldehyde und Ketone.

[0033] Mit "ausgewählter Produkt-Dampf" ist der Produkt-Dampf gemeint, der nach dem Entfernen der Holzkohle und dem anschließenden Entfernen der übrigen pyrolytischen Produkte, die durch mindestens einen schnellen Abschreckschritt kondensiert wurden, verbleibt. Der ausgewählte Produkt-Dampf ist üblicherweise dadurch charakterisiert, dass er einen geringeren Säure-Gehalt aufweist als ein Produkt, das als Ergebnis des vorhergehenden, mindestens einen Abschreckschritts erhalten wurde. Ferner umfasst der ausgewählte Produkt-Dampf im Vergleich mit dem zuvor erhaltenen Produkt ein höheres Molekulargewicht, eine höhere Viskosität, einen höheren pH, und einen höheren Gehalt an phenolischen Substanzen.

[0034] Mit "Phenol-enthaltendes Formaldehyd-Harz" sind adhäsive Zusammensetzungen gemeint, die Phenol als einen ihrer Inhaltsstoffe umfassen. Solche Harze umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Phenol-Formaldehyd (PF)-Harze, Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (PMUF)-Harze und Phenol-Harnstoff-Formaldehyd (PUF)-Harze. In ähnlicher Weise sind mit "Harnstoff-enthaltende Formaldehyd-Harze" ad-

häsive Zusammensetzungen gemeint, die Harnstoff als einen ihrer Inhaltsstoffe umfassen, beispielsweise (jedoch nicht beschränkt auf) Harnstoff-Formaldehyd (UF)-Harze, Phenol-Harnstoff-Formaldehyd (PUF)-Harze, Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (PMUF)-Harze und Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (MUF)-Harze. Ohne sich festlegen zu wollen, geht man davon aus, dass der Zusatz von NR zu Harnstoff-enthaltenden Harzen aufgrund des hohen Gehalts an phenolischen Substanzen des NR den Phenol-Gehalt dieser Harze erhöht oder ergänzt. Somit kann ein Harnstoff-Formaldehyd (UF)-Harz, das teilweise durch das natürliche Harz (NR) ersetzt wurde, als ein Phenol-Harnstoff-Formaldehyd (PUF)-ähnliches Harz angesehen werden.

[0035] Das erfindungsgemäße natürliche Harz (NR) ist kein Gesamt-Bio-Öl-Produkt, sondern vielmehr eine ausgewählte raffinierte Fraktion des Gesamt-Flüssig-Produkts, vorzugsweise hergestellt durch schnelle Pyrolyse von Holz. Es können jedoch auch andere Verfahren verwendet werden, die in der Lage sind, Holz zu verflüssigen, um ein Produkt herzustellen, von dem ein NR erhalten werden kann. Die raffinierte Fraktion besteht in erster Linie aus depolymerisiertem Lignin und anderen reaktiven Bestandteilen, einschließlich phenolischen Substanzen, die eine Reihe von aktiven Stellen für die Bindung und Quervernetzung in NR-Formulierungen bereitstellen. Nicht-reaktive Bestandteile werden während der Herstellung des NR entfernt. Die isolierte NR-Fraktion wird nicht einer Lösungsmittel-Fraktionierung oder anderen im Stand der Technik verwendeten Fraktionierungsverfahren unterworfen und wird auch nicht kondensiert (d.h. Kondensationsreaktionen unterworfen), wie dies üblicherweise für herkömmliche Produkte oder flüssige Vakuum-Pyrolyse-Produkte erfolgen würde. Ohne darauf festgelegt sein zu wollen ist es möglich, dass das Auslassen solcher Kondensationsreaktionen während der Herstellung des erfindungsgemäßen NR ein primärer Grund für die hohe Reaktivität des NR als Harz-Mittel ist.

[0036] Die schnelle Pyrolyse von Holz oder anderen Biomasse-Rückständen führt zur Erzeugung von Produkt-Dämpfen und Holzkohle. Nach Entfernen der Holzkohle-Bestandteile aus dem Produkt-Strom werden die Produkt-Dämpfe kondensiert, wobei ein Gesamt-Öl- oder Bio-Öl-Produkt aus der Pyrolyse erhalten wird. Ein geeignetes Verfahren der schnellen Pyrolyse zur Herstellung eines solchen Bio-Öls wird in WO 91/11499 (Freel and Graham, veröffentlicht am 8. August 1991) beschrieben und ist schematisch in [Fig. 1](#) dargestellt. Das System umfasst ein Zuführ-System (10), einen Reaktor (20), ein Wiedererwärmungssystem mit partikelförmigem anorganischem Wärme-Träger (30), und (für die Zwecke der vorliegend beschriebenen Erfindung) primäre (40) und sekundäre (50) Kondensatoren, mit denen die während der Pyrolyse produzierten Produkt-Dämpfe gekühlt und unter Verwendung eines geeigneten Kondensator-Mittels (80) gesammelt werden. Ein Produkt wird von dem zweiten Kondensator, dem Abscheider (Demister) (60) und dem Faser-Filterbett (70) oder von einer Kombination derselben erhalten. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass analoge Systeme für die schnelle Pyrolyse verwendet werden können, die eine abweichende Anzahl oder Größe von Kondensatoren umfassen, oder, dass abweichende Kondensationsmittel für die selektive Herstellung des erfindungsgemäßen NR verwendet werden können.

[0037] Ein Teil der während der schnellen Pyrolyse produzierten Produkt-Dämpfe wird in dem oben beschriebenen Kondensations-Sammel-Mittel schnell abgeschreckt. Dieses schnelle Abschrecken ermöglicht die selektive Abtrennung eines ausgewählten Produkt-Dampfes von dem kondensierten Flüssig-Produkt, welches in dem primären Kondensator verbleibt. Ein NR wird aus dem ausgewählten Produkt-Dampf gesammelt, und wird von Bestandteilen erhalten, die dem primären Kondensator nachgeschaltet sind, z.B. (jedoch nicht beschränkt auf) vom zweiten Kondensator, vom Abscheider (demister) und vom Faser-Filterbett. Es ist darauf hinzuweisen, dass andere Systeme der schnellen Pyrolyse mit verschiedenen Anordnungen der Kondensator-Mittel auf wirksame Weise dazu verwendet werden können, den Produkt-Dampf durch Entfernen einer flüssigen Fraktion aus dem Produkt-Dampf teilweise zu reinigen und einen ausgewählten Produkt-Dampf herzustellen, aus dem eine NR-Fraktion erhalten werden kann.

[0038] Das in dem Reaktor-System für die schnelle Pyrolyse (dargestellt in [Fig. 1](#)) verwendete Kondensator-System umfasst die Verwendung von Flüssig-Mischkondensatoren (80), um das pyrolytische Öl-Produkt zu kühlen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird Flüssigkeit, die in diesen Kondensatoren verwendet wird, um das pyrolytische Produkt zu kühlen, aus dem entsprechend gekühlten primären oder sekundären Kondensator-Produkt (90; [Fig. 1](#)) erhalten. Wie für den Fachmann jedoch ersichtlich, kann auch jede andere kompatible Flüssigkeit zur Kühlung des Produktes in dem sekundären Kondensator für diesen Zweck verwendet werden. Es wird ferner als von der Erfindung umfasst angesehen, dass andere Wasch- oder Kühlmittel zur Kühlung der Produkt-Dämpfe (einschließlich des ausgewählten Produkt-Dampfes) verwendet werden können, einschließlich Wärmetauscher, die feste Oberflächen umfassen, und ähnliche.

[0039] Mit thermischer Fraktion ist das Verfahren zum Erhalt einer selektiven Fraktion des Produkt-Dampfes gemeint, der aus der schnellen Pyrolyse nach Entfernen der Produkte aus dem Produkt-Dampfstrom, welcher

schnell abgeschreckt wird (z.B. von etwa 500°C auf etwa 20°C innerhalb von Millisekunden), erhalten wird. Überraschenderweise kann das Produkt, das als ausgewählter Produkt-Dampf nach dem Schritt des schnellen Abkühlens zurückbleibt, unmittelbar als Ersatz für Bestandteile in adhäsiven Harzen, wie beispielsweise in Phenol-Formaldehyd-Harzen, in Harnstoff-Formaldehyd-Harzen oder in verwandten, wie oben definierte Harzen verwendet werden.

[0040] Ohne sich festlegen zu wollen wird angenommen, dass der Schritt des schnellen Abkühlens der Produkt-Dämpfe im ersten Kondensator Verbindungen entfernt, die mit der Verwendung des Bio-Öls in adhäsiven Harz-Formulierungen interferieren. Die Produkte, die im ersten Kondensator aus dem Produkt-Dampf entfernt werden, sind diejenigen, die problemlos löslich sind und schnell abgeschreckt werden. Die weniger löslichen Verbindungen und diejenigen, die Aerosole oder eine andere Form bilden, die das Verbleiben im Produkt-Dampf unterstützt, werden zum zweiten Kondensator transferiert. Dieser transferierte Produkt-Dampf ist dann ein ausgewählter Produkt-Dampf, der vorwiegend aus einer Fraktion an phenolischen Substanzen besteht und darüber hinaus Aldehyde enthält; dieser Produkt-Dampf stellt das NR mit seinen gewünschten Eigenschaften zur Verwendung in adhäsiven Formulierungen bereit.

[0041] Das erfindungsgemäße NR wird bearbeitet, um den Gehalt des Harzes an organischer Säure zu entfernen. Jedes geeignete Verfahren kann für diesen Prozess verwendet werden, beispielsweise (ohne auf dieses Verfahren beschränkt sein zu wollen) kann das erfindungsgemäße NR in Wasser gewaschen werden, indem man das NR in Wasser mischt, eine Phasentrennung ermöglicht und die Öl-Fraktion gewinnt. Ein solches bearbeitetes NR wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als "NRP" bezeichnet. Das auf diese Weise hergestellte NRP umfasst den Gehalt an phenolischen Substanzen und den Aldehyd-Gehalt eines NR, mit einem erheblich reduzierten Gehalt an organischer Säure im Vergleich mit unbearbeitetem NR, und stellt eine konzentriertere Form von NR dar. Im Ergebnis enthält NRP bis zu 80 % (Gew./Gew.) phenolische Substanzen.

[0042] Es wurde ferner beobachtet, dass NRP, welches mit unbearbeitetem NR verdünnt wurde, ein Produkt erzeugt, welches zur Verwendung in adhäsiven Harz-Formulierungen geeignet ist. Beispielsweise bezeichnet NR50 ein 50-50-Gemisch von NRP und unbearbeitetem NR; wie jedoch für den Fachmann ersichtlich, können auch andere Mischungsverhältnisse erhalten und für die vorliegend offenbarten Zwecke verwendet werden.

[0043] Das auf diese Weise hergestellte NRP wurde gegen einen Teil des Phenol-Gehalts in PF-Harzen ausgetauscht, und solche Formulierungen entsprechen oder übertreffen die gegenwärtigen Industriespezifikationen von PF-Harzen. Das NR ersetzte bis zu etwa 60 % des Phenol-Gehalts in PF-Harzen, und vorzugsweise bis zu etwa 100 % des Phenol-Gehalts in einem PF-Harz. Die auf diese Weise hergestellten Harze können bis zu etwa 40 (Gew./Gew.) an NR umfassen. In ähnlicher Weise wurde das NR ferner als Ersatzmittel in PMUF- und PUF-Harzen verwendet. Ferner ersetzte das erfindungsgemäße NR bis zu etwa 60 (Gew./Gew.) des Harnstoff-Formaldehyds in UF-Harzen, und es wurde in wirksamer Weise in PMUF- und MUF-Harzen verwendet.

[0044] Aufgrund der Auswahl einer spezifischen thermischen Fraktion für die Herstellung von NR ist die Gewinnungs-Methode selektiver als Verfahren, die auf Lösungsmittelextraktion basieren. Beispielsweise führt die P/N-Fraktion, die unter Verwendung von Ethylacetat extrahiert wurde (z.B. US 4,942,269; US 5,235,021) zu einer Fraktion, die jede Verbindung umfasst, welche in diesem Lösungsmittel löslich ist und mit den gewünschten Harzverbindungen co-extrahiert wird. Einige dieser co-extrahierten Verbindungen sind geruchs-intensiv (z.B. Lacton, eine beißende Verbindung), während andere das P/N-Harz verdünnen. Die thermische Gewinnungsmethode der vorliegenden Erfindung ist selektiv, da im Wesentlichen alle gewünschten Harz-Bestandteile (natürliche phenolische Substanzen, die sich von Lignin ableiten) gewonnen werden, während andere unerwünschte Verbindungen in anderen Fraktionen entfernt werden. Im Ergebnis weist das erfindungsgemäße NR zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften gegenüber im Stand der Technik bekannten Extraktionen von pyrolytischem Öl auf und benötigt signifikant weniger Aufarbeitung. Zum Beispiel:

1. Das NR weist einen angenehmen "rauchigen" Geruch auf; ihm fehlt der beißende Geruch von Lösungsmittel-extrahierten Fraktionen – wenn es in adhäsiven Anwendungen verwendet wird, gibt es keinen Rest-Geruch. Lösungsmittel-extrahierte Zubereitungen, wie beispielsweise P/N-Extraktion erfordern eine weitere Bearbeitung, um den Säure-Geruch zu entfernen;
2. in Lösungsmittel-Extraktions-Verfahren, einschließlich dem Verfahren, welches verwendet wird, um P/N zu erhalten, reagiert das Lösungsmittel mit Resten in der Fraktion, die nicht für das P/N verwendet wird, wobei Salze gebildet werden. Diese Salze müssen unter zusätzlichen Kosten in einem Gewinnungs-Kessel (recovery boiler) gewonnen werden, und das restliche Bio-Öl ist nicht für andere kommerzielle Anwendungen verfügbar. Andererseits wird das NR durch thermisches Trennen isoliert, das dem verbleibenden Bio-Öl weiterhin erlaubt, wie für andere kommerzielle Anwendungen erforderlich ohne Kontamination bearbeitet zu werden;

3. das für die Herstellung von Bio-Öl (einschließlich NR) verwendete Verfahren der schnellen Pyrolyse wurde erfolgreich vom Laborbank-Versuch zum industriellen/kommerziellen Produktsmaßstab weiterentwickelt (vgl. WO 91/11499). Daher werden NR-Zubereitungen auf einfache Weise im kommerziellem Maßstab hergestellt.

Eigenschaften des NR

[0045] Es wurde herausgefunden, dass das erfindungsgemäß hergestellte NR (wenn es wie für die Verwendung für die OSB-Herstellung untersucht wurde, siehe unten) in NR-Produktionsläufen von Ansatz zu Ansatz konsistent ist, sogar wenn verschiedene Ausgangsmaterialien verwendet werden, einschließlich Hartholz und Weichholz.

[0046] Das Molekulargewicht wird üblicherweise als ein Index für die Reaktivität und Viskosität eines adhäsiven Harzes verwendet, wobei höhere Molekulargewichte auf eine höhere Viskosität verweisen und entsprechend auf ein Fehlen von aktiven Stellen, die für die Quervernetzung und die Bindungsstärke in kommerziellen Harz-Formulierungen erforderlich sind. Sofern jedoch das NR-Produkt nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, ist die Beziehung zwischen Molekulargewicht, Viskosität und Reaktivität nicht gültig.

[0047] Der Gehalt an freiem Phenol einer Harz-Formulierung wird ferner verwendet, um die Eignung von alternativen Materialien in PF-Harz-Formulierungen zu bestimmen. Das bearbeitete NR, das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass es einen sehr geringen Gehalt an freiem Phenol aufweist, etwa von 0,001 bis etwa 0,05 % (Gew./Gew.), wobei der Gesamtgehalt an phenolischen Substanzen verhältnismäßig hoch ist, bis zu etwa 80 %. Es ist der Gehalt an phenolischen Substanzen, der sehr reaktiv ist und eine Reihe von aktiven Stellen für die Bindung und Quervernetzung in NR-Formulierungen bereitstellt.

[0048] Darüber hinaus ist das unbearbeitete NR durch die folgenden Parameter charakterisiert, wobei diese Parameter (obwohl sie üblich sind) von einer Probe stammen und Schwankungen bei diesen Werte zu erwarten sind:

	Wasser-Gehalt (Gew.-%)	pH	Dichte (g/ml)	Feststoff-Ge- halt (Gew.-%)	Asche-Gehalt (Gew.-%)	Viskosität bei 75°C (cSt)
NR	14	2,2	1,268	0,706	0,105	59.8

[0049] Die Viskosität von NR bei verschiedenen Temperaturen ist in [Fig. 2](#) dargestellt.

[0050] Das Infrarotspektrum von NR und Alkali-NR ist in [Fig. 3A](#) bzw. [Fig. 3B](#) dargestellt. Bei beiden NR-Proben werden ähnliche Spektren beobachtet. Die 1700 cm⁻¹-Bande, die der Carbonylgruppe entspricht (als Bande 3 gekennzeichnet) ist in [Fig. 3B](#) verringert, da R-COOH unter alkalischen Bedingungen zu R-COO⁻ wird.

[0051] Das unbearbeitete NR umfasst von 10 bis 20 % Wasser, ist jedoch wegen seiner geringen Polarität und seinem hohen Gehalt an nicht-polaren organischen Verbindungen in Wasser unlöslich. Durch Erhöhung des pH-Wertes des unbearbeiteten NR (auf etwa 10) und Umwandlung desselben in seine Phenoxid-Iononform erhält es eine Gummi-ähnliche Konsistenz, ist wasserlöslich und kann in Formaldehyd-Phenol-Formulierungen verwendet werden. Das unbarbeitete NR ist in organischen Lösungsmitteln löslich, beispielsweise in Aceton, Methanol, Ethanol und Isopropanol. Aufgrund der Hydrophobizität des unbearbeiteten NR ist es hinsichtlich der Formulierung von Harzen chemisch geeignet, die auf phenolischen Substanzen basieren. Das unbearbeitete NR ist in einer Mischung von Wasser/Phenol löslich, und ergibt Methylol-Wasser-lösliche Derivate, wenn es mit Formaldehyd umgesetzt wird.

[0052] Die Infrarot-Analysen von unbearbeitetem NR und Alkali-NR sind in [Fig. 2A](#) und [Fig. 2B](#) dargestellt. Es wurden bei beiden NR-Proben die gleichen Banden nachgewiesen; im Alkali-NR ([Fig. 3B](#)) wird jedoch die 1700 cm⁻¹-Bande (die die Carbonylgruppe #3 betrifft; R-COOH) unter alkalischen Bedingungen zu R-COO⁻.

[0053] Kalorimetrische Analysen verweisen darauf, dass unbearbeitetes NR einen Netto-Kalorienwert von 4355 cal/g (18,22 MJ/kg) und einen Brutto-Kalorienwert von 4690 cal/g (19,62 MJ/kg) hat.

[0054] Unbearbeitetes NR ist stabil und homogen und wurde über mehr als 12 Monate gelagert, ohne dass

es seine Eigenschaften verloren hätte.

[0055] Die NRP-Zubereitungen der vorliegenden Erfindung weisen Eigenschaften auf, die denjenigen des unbearbeiteten NR ähneln, mit der bemerkenswerten Ausnahme, dass der Gehalt an phenolischen Substanzen von NRP bis auf etwa 80 % (Gew./Gew.) zunimmt und der pH neutraler ist. Der exakte pH-Wert von NRP ist schwierig zu bestimmen, da für diesen Test Wasser erforderlich ist; jedoch kann der Säure-Gehalt von NRP unter Verwendung einer Gas-Chromatographie (GC) bestimmt werden. Die GC-Analyse verweist darauf, dass bis zu 90 % oder mehr des Gehalts an organischer Säure des NR infolge des Waschverfahrens entfernt werden. Aufgrund des Entfernens des Gehalts an organischer Säure ist das NRP eine konzentriertere Form von NR. Der Gehalt an phenolischen Substanzen und der pH-Wert von NR-NRP-Mischungen, z.B. NR50, wird in Abhängigkeit von den Anteilen von NR oder NRP in der Mischung schwanken.

[0056] NR-50 besteht aus ungefähr 50 % NRP und 50 % Roh-NR. NR-50 wird durch Mischen zweier NR-Produkte hergestellt, Roh-NR aus dem Verfahren und NRP.

NR60

[0057] NR-60 ist eine Flüssigkeit, die zu ungefähr 60 % aus NRP besteht. Der Begriff "NR60" ist jedoch nicht für ein einzelnes NR-Produkt repräsentativ. NR60 wird nicht wie im Fall von NR-50 durch Mischen von Roh-NR und NRP hergestellt. NR-60 wird aus Roh-NR hergestellt, nachdem Roh-NR von flüchtigen Bestandteilen befreit worden ist, wodurch das Roh-NR zu NR-60 konzentriert wird (d.h. Erhöhen der NRP-Konzentration durch Austreiben der flüchtigen nicht-NRP-Bestandteile). Die flüchtigen nicht-NRP-Bestandteile können unter Verwendung jedes geeigneten Mittels entfernt werden, beispielsweise (jedoch nicht beschränkt auf) Erwärmen oder Verdampfen unter Vakuum. Es ist darauf hinzuweisen, dass der Begriff "NR60" ein NR bezeichnet, das in Abhängigkeit von dem ursprünglich verwendeten NRP-Gehalt eine Vielzahl von NRP-Konzentrationen umfassen kann.

[0058] "NR60" schließt daher ein NR ein, das von etwa 40 % bis etwa 90 % NRP umfasst. NR60 kann von einer Vielzahl von Lignocellulose-Rohstoff-Quellen erhalten werden, einschließlich Weichholz, Hartholz, Rinde, Weißholz und von anderen Lignocellulose-Biomasse-Rohstoffen, wie beispielsweise von Bagasse (Zuckerrohr-Rückstand). Die Verwendung von PF/NR60-Harzen wird in den Beispielen 7-10 diskutiert; eine spezifische von Rinde erhaltene NR60-Harzformulierung (NRB) wird in Beispiel 10 diskutiert.

[0059] Im Gegensatz zu NR oder NR-50 wird der charakteristische rauchige Geruch bei NR-60 während des Verfahrens zum Entfernen der flüssigen Bestandteile/Konzentrierungs-Verfahrens signifikant reduziert.

[0060] NR-60 kann von NR oder von ausgewählten NR-Fractionen, die wie oben beschrieben bei der schnellen Pyrolyse von Holz (d.h. von bestimmten Kondensatoren, Filtern, Abscheidern, etc.) erhalten werden, oder es kann von dem Gesamt-Roh-Bio-Öl, das beim Pyrolyse-Verfahren erzeugt wird, erhalten werden. Die NR-Fractionen und das Gesamt-Bio-Öl können auf verschiedene Arten bearbeitet und konzentriert werden, um NR-60 herzustellen; Verdampfen oder Destillieren (beispielsweise Fallfilm (falling film), Vakuum-Destillation, Feuchtfilm-Verdampfung (wet film evaporation), etc. oder selektive Kondensation des Roh-NR, der NR-Fraktion oder des Gesamt-Bio-Öls), selektive Präzipitation oder jedes andere physikalische oder chemische Verfahren, welches bestimmte Säuren, flüchtige Bestandteile, Wasser und andere leichten Bestandteile, welche im Hinblick auf die Harz-Eigenschaften weniger wirksam sind und geruchsintensive Bestandteile enthalten, entfernt, verdampft, isoliert oder auf andere Weise austreibt.

[0061] Ohne die vorliegende Erfindung auf irgendeine Weise einschränken zu wollen, kann NR-60 durch Erwärmen von NR-Material (d.h. Roh-NR, NR-Fraktion oder Gesamt-Bio-Öl) unter Vakuum auf eine Temperatur, die ausreicht, um flüchtige geruchsintensive Bestandteile und flüchtige Nicht-Harz-Bestandteile zu entfernen, hergestellt werden. Der Wasser-Gehalt wird überwacht, um den Grad zu bestimmen, zu dem die flüchtigen Bestandteile entfernt sind, sodass ein endgültiger Wasser-Gehalt von zwischen etwa 1 und etwa 10 % erhalten wird. Vorzugsweise beträgt der endgültige Wasser-Gehalt zwischen etwa 3 und etwa 5 %.

[0062] Sobald der erwünschte Grad, zu dem die flüchtigen Bestandteile entfernt sind, erreicht ist, wird das Wasser zurückgegeben, um die Viskosität des NR-60-Produkts auf die erwünschte Spezifikation zu reduzieren. Üblicherweise wird ausreichend Wasser zugegeben, um den Wasser-Gehalt auf ein Ausmaß im Bereich von etwa 10 bis etwa 25 % einzustellen. Vorzugsweise beträgt der Wasser-Gehalt etwa 15 bis etwa 18 %.

[0063] Die Bestimmung von Viskosität, Säure-Gehalt und NRP-Gehalt für NR-60, das 60 % NRP umfasst, ist

charakterisiert durch: Säuren (Trockengew.-%) 2 bis 4 %; Wasser-Gehalt zwischen 15 bis 18 %; NRP beträgt etwa 60 %, und die Viskosität bei 70°C liegt im Bereich von 30 bis 150 cSt. Ein NR60, das eine Vielzahl von NRP-Konzentrationen umfasst, lässt sich auf eine Weise herstellen, die der oben beschriebenen ähnlich ist.

[0064] Der Vergleich einiger Eigenschaften des unbearbeiteten NR, NR50 und NRP ist nachfolgend dargestellt:

Bestandteil	NR	NR50	NRP	NR60*
Säuren (Trockengew.-%)	10-12	5-10	0-5	2-4
Phenolische Substanzen (Trockengew.-%)	35-38	38-53	64-73	50-65

Verstärker (Trockengew.-%)	12-15	15-19	22-27	-
pH	2,4-2,6	2,5-2,8	3+	~2,5
Viskosität (70°C) cSt	81-115	100-300	300+	30-150
Wasser (Nassgew.-%)	11-18	<18	<18	15-18%
Durchschnittliches Molekulargewicht (Dalton)	500-1000	700-1200	1000-2000	-

* Diese Werte können in Abhängigkeit von der endgültigen Konzentration des in der NR60-Formulierung verwendeten NRP schwanken.

NR-enthaltende Phenol-Formaldehyd (PF)- oder Harnstoff-Formaldehyd (UF)-Harze

[0065] Um das erfindungsgemäße NR in Phenol-enthaltende Formaldehyd-Harze oder in Harnstoff-enthaltende Formaldehyd-Harze zu formulieren, werden Phenol oder Harnstoff, Wasser, para-Formaldehyd und andere Inhaltsstoffe des Klebemittels miteinander vermischt und erwärmt, sofern dies für das Lösen der Bestandteile erforderlich ist. Wenn die Mischung erwärmt wird, wird sie vor Zusetzen des NR abgekühlt. Es wird der Mischung, die Phenol oder Harnstoff, Formaldehyd und NR enthält, eine Lauge (beispielsweise NaOH) zugesetzt, bis der gewünschte pH-Wert erreicht ist. Der Zusatz der Lauge gewährleistet die Solubilisierung des NR und startet die Reaktion. Die Mischung wird anschließend erwärmt oder abgekühlt, und falls erforderlich wird weitere Lauge während der Herstellung des Harzes zugesetzt. Das Harz wird üblicherweise bis zu seiner Verwendung bei 10°C gehalten und weist eine ähnliche Stabilität auf, wie sie bei kommerziellen PF-Harz-Formulierungen bekannt ist. Phenol-Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (PMUF)-Harze, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd (MUF)-Harze, Phenol-Harnstoff-Formaldehyd (PUF)-Harze werden auf ähnliche Weise hergestellt.

[0066] Das erfindungsgemäße NR kann bis zu einer Menge von etwa 60 (Gew./Gew.) des Phenol-Gehalts der Harzes zugesetzt werden, oder es können vorzugsweise bis zu etwa 100 % (Gew./Gew.) des Phenol-Gehalts ausgetauscht werden. Ferner kann der Formaldehyd-Gehalt der Phenol-enthaltenden Harze oder Harnstoffenthaltenden Harze aufgrund der im NR vorhandenen natürlichen Aldehyde gegen NR ausgetauscht sein; beispielsweise kann NR dazu verwendet werden, bis zu etwa 50 % (Gew./Gew.) des Formaldehyd-Gehalts dieser Harze zu ersetzen. In ähnlicher Weise können bis zu etwa 60 % (Gew./Gew.) des Harnstoff-Formaldehyd-Gehalts eines UF-Harzes durch Verwendung von NR ersetzt werden. Daher können PF-Harze, UF-Harze und verwandte Harze formuliert werden, die bis zu etwa 40 % (Gew./Gew.) NR an der Gesamt-Harz-Zusammensetzung umfassen.

Platten-Herstellung mit NR-enthaltenden Klebemitteln

[0067] Die wie oben hergestellten Phenol-enthaltenden oder Harnstoffenthaltenden Formaldehyd-Harze können für die Herstellung einer Vielzahl von Plattenerzeugnissen, beispielsweise (jedoch nicht beschränkt auf) Schichtholz-Platten, Sperrholz, Spanplatte, hochdichte Spanplatte, Platte mit ausgerichteten Spänen ("oriented strand board"), mitteldichte Faserplatte, Hartfaserplatte oder Wafer-Platte verwendet werden.

[0068] Vorzugsweise werden die NR-enthaltenden PF-Harze in Platten verwendet, die aufgrund der exzellen-

ten Wasserabweisung des Harzes für die Außenanwendung gedacht sind. Üblicherweise sind UF-Harze nicht für die Außenanwendung erwünscht; jedoch können NR-enthaltende UF-Harze für die Verwendung im Freien benutzt werden, da bei Platten, die mit NR-umfassenden Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffen hergestellt wurden im Vergleich zu Platten, die unter Verwendung von herkömmlichem UF-Harz hergestellt wurden, ein reduziertes Quellen beobachtet wird.

[0069] NR-enthaltendes PF- oder UF-Harz kann wie unten beschrieben für die Herstellung von Platten mit ausgerichteten Spänen ("oriented strand board", OSB) verwendet werden. Es ist darauf hinzuweisen, dass diese Verwendung von NR-enthaltendem Harz nicht in irgendeiner Weise als eingeschränkt anzusehen ist, da andere von Holz abgeleitete Erzeugnisse, die unter Verwendung im Stand der Technik bekannter kommerziell verfügbarer PF-Harze, UF-Harze oder verwandter Harze hergestellt wurden, unter Verwendung von NR-umfassenden Harz-Formulierungen hergestellt werden können.

[0070] Platten mit ausgerichteten Spänen (oriented strand boards) können unter Verwendung von Standardverfahren hergestellt werden, die im Stand der Technik bekannt sind. Beispielsweise (jedoch nicht in irgendeiner Weise einschränkend gemeint) kann die Herstellung von OSB die folgenden Parameter umfassen:

Holz-Matrix:	aus Partikeln bestehendes Holz-Erzeugnis, Holzspäne, Wafer, Furnier oder Sperrholz usw.
Plattendicke:	von etwa 1/16" bis 2"
Harz-Gehalt:	von etwa 0,5 bis etwa 20 %
Wachs-Gehalt:	von etwa 0,5 bis etwa 5 %
Material-Feuchte:	von etwa 2 bis etwa 10 %
Presszeit:	von etwa 2 Minuten bis 30 Minuten
Presstemperatur:	von etwa 150°C bis etwa 275°C

[0071] Es ist darauf hinzuweisen, dass diese Parameter sofern erforderlich angepasst werden können, um ein geeignetes Platten-Erzeugnis unter Verwendung des erfindungsgemäßen NR-enthaltenden Harzes herzustellen.

[0072] Platten mit ausgerichteten Spänen (oriented strand boards) oder andere Platten-Arten (wie oben aufgeführt), die unter Verwendung NR-enthaltender PF-Harze hergestellt werden, werden auf einfache Weise auf ihre Eignung in der Industrie untersucht. Die oben hergestellten OSB-Platten sind beispielsweise nach dem Kanadischen Produktstandard für OSB untersucht worden (CSA 0437.1-93, April 1993). Diese Tests umfassen: Bestimmung von Dichte, Querkzugfestigkeit (internal bond, IB), Bruchmodul (modulus of rupture, MOR) und Elastizitätsmodul (modulus of elasticity, MOE). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass Phenol bis zu 60 % (oder bis zu 100 % im Falle von NRP) durch NR ersetzt werden kann, und dass Harnstoff-enthaltende Harze ebenfalls bis zu 60 % durch NR ersetzt werden können, und zu einem OSB-Produkt führen, das den industriellen Standards entspricht und äquivalent zu OSBs ist, die unter Verwendung kommerziell verfügbarer Phenol-enthaltender oder Harnstoff-enthaltender Formaldehyd-Harze hergestellt worden sind. Ferner erfordern OSB-Platten, die mit NR-enthaltenden Harzen hergestellt worden sind, weniger Formaldehyd in den Harz-Formulierungen, um äquivalente quervernetzende und bindende Eigenschaften, wie sie typischerweise in Kontroll-Harz-Formulierungen vorgefunden werden, bereitzustellen. Ohne darauf festgelegt sein zu wollen, wird vermutet, dass die natürlichen Carbonyl-Bestandteile (wie beispielsweise Aldehyde und Ketone) im NR die Verwendung von weniger Formaldehyd ermöglichen. In Anwendungen, die ein Klebstoff von geringerer Stärke erfordern, kann das NR allein ohne jeglichen Zusatz von Formaldehyd verwendet werden; es ist jedoch bevorzugt, Formaldehyd zuzusetzen, um ein besseres Harz zu erhalten. Diese Carbonylverbindungen haben ein Molekulargewicht von etwa 30 bis etwa 800 Dalton und umfassen etwa 23 % des NR.

[0073] Das gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte NR weist eine dunkelbraune Farbe auf, die zu einer dunkelrot-braunen Farbe führt, wenn es in ein Harz formuliert wird. Während der Produktions-Läufe unter Verwendung des NR sind OSB-Platten farblich heller als PF-Kontrollplatten. Ferner weist das NR einen milden, angenehmen Geruch auf, wobei OSB-Platten die unter Verwendung des NR hergestellt worden sind, keinen Geruch aufweisen. Der Geruch kann nach Erwärmen des NR oder durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile mittels Spülen reduziert sein. Das erfindungsgemäße NR wird ferner weiterbearbeitet, um den pH-Wert zu erhöhen, beispielsweise durch Waschen von Roh-NR in Gegenwart von Wasser und Gewinnen einer NRP-Fraktion, die einen höheren Gehalt an phenolischen Substanzen und einen neutraleren pH-Wert aufweist und eine konzentriertere Form des Roh-NR darstellt.

Beispiele

Beispiel 1: Verfahren zum Erhalt von unbearbeitetem NR und Eigenschaften von unbearbeitetem NR

[0074] Natürliches Harz wurde unter Verwendung von Ausgangsmaterial vom roten Ahorn in einem Reaktor für die schnelle Pyrolyse wie in WO 91/11499 beschrieben erhalten. Das Ausgangsmaterial vom roten Ahorn wird dem Reaktor in einem Verhältnis von Ausgangsmaterial/Wärmeträger von etwa 5 : 1 bis etwa 200 : 1 zugegeben. Die Holzkohle wird schnell von dem Produkt-Dampf/Gas-Strom getrennt und der Produkt-Dampf wird schnell im ersten Kondensator unter Verwendung eines Flüssig-Mischkondensators abgekühlt. Die im Produkt-Dampf verbleibenden Verbindungen werden zu einem sekundären Kondensator transferiert, der mit dem primären Kondensator in Reihe geschaltet ist. Der Produkt-Dampf wird anschließend unter Verwendung eines Flüssig-Mischkondensators im sekundären Kondensator abgekühlt, und das kondensierte Produkt wird gesammelt. Jegliches verbleibende Produkt in dem Produkt-Dampf wird im Abscheider und im Filterbett gesammelt (vgl. [Fig. 1](#)). Das sekundäre Kondensator-Produkt sowie die Produkte von Abscheider und Filterbett werden vereinigt, um das NR zu erfassen. Die Ausbeute an unbearbeitetem NR unter Verwendung von rotem Ahorn als Ausgangsmaterial beträgt 18 %.

[0075] Das NR ist dadurch gekennzeichnet, dass es einen geringen Gehalt an freiem Phenol aufweist, der von etwa 0,001 bis 0,1 (Gew./Gew.) reicht; einen Gesamtgehalt an phenolischen Substanzen von etwa 35 bis 80 % (Gew./Gew.); eine dunkelbraune Farbe und einen milden, angenehmen rauchigen Geruch; einen pH-Wert von etwa 2,0 bis etwa 3,9; unlöslich in Wasser ist und löslich in organischen Lösungsmitteln, einschließlich Aceton, Methanol, Ethanol und Isopropanol ist.

[0076] Unbearbeitetes NR wird auf einfache Weise mit Wasser gewaschen, um NRP herzustellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es im Vergleich zu NR einen neutraleren pH-Wert sowie einen bis zu 90 % verringerten Gehalt an organischer Säuren aufweist. Des Weiteren beträgt der Gehalt an phenolischen Substanzen des NRP aufgrund des Entfernens des Bestandteils der organischen Säure bis zu etwa 80 % (Gew./Gew.) oder mehr, und es stellt eine konzentriertere Form des NR dar.

[0077] Ein Vergleich der gesammelten Produkte vom primären Kondensator (1°) und unbearbeitetem NR (NR) (erhalten vom sekundären Kondensator, Abscheider und Faser-Filterbett) ist unten dargestellt. Die Werte für NRP und NR50 sind zu Vergleichszwecken dargestellt:

Bestandteil	1°	NR	NR50	NRP
Säuren (Trockengew.-%)	15-20	10-12	5-10	0-5
Phenolische Substanzen (Trockengew.-%)	18-21	35-38	38-53	64-73
Verstärker (Trockengew.-%)	6-8	12-15	15-19	22-27
pH	2,2-2,3	2,4-2,6	2,5-2,8	~ 3+
Viskosität (70°C) cSt	5-15	81-115	100-300	300+
Wasser (Nassgew.-%)	18-26	11-18	<18	<18
Durchschnittliches Molekulargewicht	100-300	500-1000	700-1200	1000-2000

Beispiel 2: Ersetzen von Phenol in NR-enthaltenden PF-Harzen

[0078] Das unbearbeitete, nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellte NR wurde gemäß dem Industriestandard in ein Harz formuliert, mit der Ausnahme, dass 40 % des Phenol-Gehalts gegen das NR ausgetauscht wurde. Die resultierende Formulierung wurde E-L-1-6 genannt. E-L-1-6 wurde mit einem kommerziell erhältlichen PF-Harz (Tembec CL300) und mit E-K-4-6, einem PF-Harz, welches nach Industriestandards (Tabelle 1) hergestellt worden war und 100 % Phenol enthielt, bei der OSB-Herstellung verglichen.

[0079] Typische NR-Harz-Formulierungen umfassten das Einbringen von Phenol, Wasser und para-Formaldehyd in ein Behältnis und das Erwärmen auf 95°C, um das para-Formaldehyd zu lösen. Die Mischungen wurden auf 45°C abgekühlt, und das NR wurde zugesetzt. Lauge (NaOH) wurde anschließend bis zu dem gewünschten pH-Wert zugesetzt, wobei das NR solubilisiert und die Reaktion gestartet wurde. Bei der Zugabe von Lauge wurde die Mischung für die erste Zugabe der Lauge (ungefähr 2/3 der erforderlichen Menge) bei 45°C gehalten. Die Mischung wurde anschließend langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten auf 90°C er-

wärmt, (wobei das Harz während dieser Zeit hinsichtlich der Viskosität beobachtet wurde) und anschließend abgekühlt, wobei währenddessen die verbleibende Lauge zugegeben wurde. Das Harz wurde bis zu seiner Verwendung bei 10°C gehalten.

Tabelle 1: Vergleich von Eigenschaften von unbearbeitetem NR (NR) und auf Phenol basierenden Harzen

Harz	Viskosität (cP)	pH	Laugen-Gehalt	Harz-Feststoffe
NR: E-L-1-6	78,5	10,05	5,7	42,4
Kontrolle: E-K-4-6	130	10,41	5,7	41,8

[0080] Die OSBs wurden nach Standard-Industrieverfahren hergestellt, wobei entweder E-L-1-6 (NR) mit einem auf 10,4 eingestellten pH-Wert, E-K-4-6 (Kontrolle) oder CL300 verwendet wurde. Die Parameter für die OSB-Herstellung waren die folgenden:

Späne:	3 Inch, Pappel, aus einer OSB-Mühle
Platten-Typ:	homogen
Plattendicke:	7/16"
Plattengröße:	18" x 18"
Harz-Gehalt:	2,0
Wachs-Gehalt:	1,5
Materialfeuchte:	5,5
Presszeit:	3 min oder 4,5 min
Presstemperatur:	215°C
Wiederholung:	4

[0081] Die hergestellten OSBs wurden nach dem Kanadischen Produktstandard für OSB (CSA 0437.1-93, April 1993) auf folgende Eigenschaften untersucht: Dichte, IB (Querzugfestigkeit, internal bond), MOR (Bruchmodul, modulus of rupture) und MOE (Elastizitätsmodul, modulus of elasticity).

[0082] Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich von mechanischen Eigenschaften von Paneelen, die unter Verwendung von Formulierungen hergestellt wurden, bei denen 0 % und 40 % Phenol durch NR-Öl-Nr.1 ersetzt war.

Harz			Press- zyklus min	Dichte kg/m ³	MOR MPa		IB MPa	MOE MP
Code	Phenol- Ersatz	pH			trocken	nass		
E-L-1-6	40 %	10,40	3,0	660	31,0	14,8	0,368	5554
NR			4,5	660	33,6	16,0	0,445	5513
E-K-4-6	0	10,41	3,0	662	32,5	14,8	0,427	5638
Labor- Kontrolle			4,5	660	34,4	16,6	0,468	5723
CL-300	0	10,34	3,0	664	36,5	15,6	0,515	5426
Ind.- Kontrolle			4,5	665	36,8	16,0	0,505	5776

Beachte: Der pH-Wert von E-L-1-6 wurde vor Herstellung der Paneele auf 10,40 eingestellt.

[0083] Paneele, die unter Verwendung einer Harz-Formulierung hergestellt worden sind, welche nicht-optimiertes NR umfasste, welches 40 % des Phenols ersetzte, zeigten Eigenschaften, die bei Presszeiten von 4,5 Minuten äquivalent zu denjenigen der industriellen PF-Harz-Zusammensetzung waren. Die OSB, die unter Verwendung von auf NR basierenden Harzen hergestellt worden war, zeigte im Vergleich mit OSBs, die unter Verwendung von PF-Harzen hergestellt worden waren, keinen Unterschied.

[0084] Ohne auf eine Theorie festgelegt sein zu wollen, ist es möglich, dass der Gehalt an organischer Säure der auf dem unbearbeiteten NR basierenden Harz-Formulierung die Lauge neutralisiert, die normalerweise

verwendet wird, um die Kondensationsreaktion zu katalysieren, die für den Aushärtungsprozess (setting) der OSB benutzt wird, wodurch längere Presszeiten erforderlich sind, um das Aushärten des Harzes zu gewährleisten. Diese Ergebnisse verweisen darauf, dass ein wesentlicher Anteil des Phenols in PF-Harz-Formulierungen durch eine aus Bio-Öl erhaltene NR-Fraktion ersetzt werden kann.

Beispiel 3: NR-enthaltende PF-Harz-Formulierungen – Ersetzen von Formaldehyd

[0085] Aufgrund der im NR vorliegenden natürlichen Aldehyde wurde eine Verringerung der Formaldehyd-Menge in NR umfassenden PF-Harz-Formulierungen untersucht. Die Ergebnisse verweisen darauf, dass bis zu 20 % des Formaldehyds durch NR ersetzt werden können, wobei die OSB weiterhin die Eigenschaften der Kontroll-OSBs beibehält.

[0086] Ein Kontroll-PF-Harz mit einem molaren Verhältnis von F/P von 2,16 : 1,00 wurde formuliert. Verschiedene auf NR basierende Harze wurden durch Ersetzen von 40 % des Phenols (Gew./Gew.) hergestellt und wiesen ein molares Verhältnis von F/P von 2,16 : 1,00; 1,8 : 1,00 oder 1,50 : 1,00 auf. Die Eigenschaften dieser verschiedenen verwendeten Harze sind in Tabelle 3 aufgeführt, wobei die folgenden NRs verwendet wurden:

- NR – unbearbeitetes, von Hartholz stammendes Standard-NR
- NRP – gewaschenes NR
- PO – von Weichholz stammendes NR

Tabelle 3: Physikalische und chemische Eigenschaften von Harzen

Mate- rial- code	Visko- sität (cP)	Fest- stoff- gehalt	Laugen- Gehalt (%)	pH nach Lauge	End- gültiger pH	Gelier- zeit (sec)	Freies Phenol (%)	Frei- es HCHO (%)	Molares Verhältnis (HCHO: Phenol)
PF-Kon- trolle	98,5	41,9	5,7	9,25	10,36	609	0,64	1,68	2,16:1,00
NR	226,5	43,5	8,02	9,1	10,28	507	nicht nachge- wiesen	7,18	2,16:1,00
NRP	73	41,4	5,7	8,85	9,92	485	nicht nachge- wiesen	10,17	2,16:1,00
NR	73	41,2	8,02	9,1	10,27	560	*	2,17	1,80:1,00
PO	79	42,6	8,02	*	10,19	873	*	0,86	1,50:1,00

*= Keine Daten verfügbar

[0087] Es wurden OSB-Paneele hergestellt und wie in Beispiel 2 beschrieben unter Verwendung von CL300 (Industrie-Kontrolle), einer Kontrolle, sowie unter Verwendung der in Tabelle 3 beschriebenen PF-Harz-Formulierungen, die auf NR, NRP oder PO basieren, untersucht. Eine Ausnahme bestand darin, dass eine Presszeit von nur 3 Minuten verwendet wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 4 und 5 dargestellt.

Tabelle 4: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Paneelen, die durch Ersetzen von Phenol und Formaldehyd (HCHO) durch NR hergestellt wurden

Harz		Press- zyklus min	Dichte kg/m ³	MOR		IB MPa	MOE MPa	Dicken- Quel- lung %	Molares Verhältnis (HCHO: Phenol)
Mate- rial- code	Phenol- Ersatz %			tro- cken	nass				
CL300	NA	3	664	36,5	15,6	0,515	5426	NA	NA
Kon- trolle	NA	3	665	31,6	14,9	0,450	4341	18,4	2,16:1,00
NR	40	3	652	27,9	11,5	0,340	4526	20,5	2,16:1,00
NR	40	3	653	29,2	14,8	0,468	4239	19,2	1,80:1,00

Tabelle 5: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Paneelen, die durch Ersetzen von Phenol und Formaldehyd (HCHO) durch NR hergestellt wurden

Harz- Mate- rialcode	Phenol- Ersatz (%)	Press- zyklus (min)	Dichte (kg/m ³)	MOR		IB (MPa)	MOE (MPa)	Dicken- Quellung (%)	Molares Verhältnis (HCHO: Phenol)
				tro- cken	nass				
PF- Kontrol- le	0	3,0	655	31,6	14,9	0,45	4341	18,4	2,16:1,00
Nr	40	3,0	652	27,9	11,5	0,34	4526	20,5	2,16:1,00
NRP	40	3,0	665	34,1	15,4	0,45	4552	*	2,16:1,00
NR	40	3,0	653	29,2	14,8	0,47	4239	19,2	1,80:1,00
PO	40	3,0	642	27,5	13,8	0,42	4289	21,8	1,50:1,00

* Daten nicht verfügbar

[0088] Den Ergebnissen lässt sich entnehmen, dass OSBs, die unter Verwendung eines molaren Verhältnisses von F/P von 1,80 : 1,00 hergestellt worden waren, Ergebnisse zeigten, die äquivalent zu denjenigen waren, die unter Verwendung von PF-Harzen bei 3 Minuten Presszeit hergestellt worden waren. Ferner zeigten NRP-enhaltende Harze Eigenschaften, die denjenigen von kommerziell verfügbaren PF-Harzen ähnlich waren. Diese Ergebnisse verweisen ferner darauf, dass von Weichholz abgeleitetes, nicht-optimiertes, unbearbeitetes NR auch in PF-Harz-Formulierungen verwendet werden kann.

Beispiel 4: NR-umfassende PF-Harz-Formulierungen

[0089] Es wurde eine Reihe von PF-Harzen mit den in Tabelle 6 aufgeführten Zusammensetzungen hergestellt. Die Basis-Zusammensetzung eines Phenol-Formaldehyd-Harzes bildete ein Harz vom Resol-Typ mit einem pH-Wert von 11 und einem P:F-Verhältnis von 2,5 : 1. Das in den Proben-Zubereitungen verwendete NR wurde wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten.

Tabelle 6: FP-Harz-Zusammensetzungen

Probe	Phenol-Harz % (Gew./Gew.)	Quebracho- Tannin* % (Gew./Gew.)	NR % (Gew./Gew.)	Triacetin** % (Gew./Gew.)	P:F- Verhältnis
A	100	0	0	2	2,5
B	81	0	19	2	2,5
C	62	0	38	2	2,5
D	40,5	40,5	19	2	1,6

* Quebracho-Tannin (273 g/mol monomeres molekulares Äquivalent) wurde als natürliches Phenol-Additiv verwendet.

** Triacetin wurde als Beschleuniger des Harzes verwendet.

[0090] Diese Proben wurden verwendet, um unter den nachfolgenden Bedingungen Spanplatten herzustellen:

Presstemperatur: 175°C
 Maximaldruck: 30 bar
 Dicke: 9,0 mm
 Presszeit: 15 s/mm
 Entgasungszeit: 30 sec.

[0091] Die hergestellten Paneele zeigten die in Tabelle 7 offenbarten Eigenschaften:

Tabelle 7: Eigenschaften von Spanplatten-Paneeelen, die mit den Harzen aus Tabelle 6 hergestellt wurden

Probe	Querzugfestigkeit (N/mm ²)	Biegefestigkeit (N/mm ²)	Quellung* (%)	Dichte (kg/m ³)
A	1,30	22,5	15	830
B	1,30	22,1	26	830
C	1,15	21,0	45	825
D	1,25	22,0	32	825

* Gemessen nach 24 Stunden Einweichen bei 20°C

[0092] Diese Ergebnisse verweisen darauf, dass in PF-Harz-Zusammensetzungen Phenol (bis zu 40 %) ohne signifikante Auswirkung auf die Querzugfestigkeit oder die Biegefestigkeit gegen NR ausgetauscht werden kann.

Beispiel 5: Mit unbearbeitetem NR formulierte Harnstoff-Formaldehyd-Harze

[0093] Es wurde ein von Rescol (Italien) hergestelltes, kommerziell verfügbares UF-Harz (L2600) verwendet, das einen Trockengehalt von 63 % und ein Verhältnis von Formaldehyd:Harnstoff von 1,2 : 1 aufwies.

[0094] Das Harz wurde als Basis-Harz für eine Reihe NR-umfassender UF-Formulierungen verwendet, die wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten wurden. Spanplatten wurden wie in Beispiel 6 beschrieben hergestellt, mit insgesamt 12 % trockenem Klebstoff auf trockenem Holz. Die Harz-Zusammensetzungen und Testergebnisse sind in Tabelle 8 offenbart. Die Mengen wurden für trockenes Harz und trockenes Holz berechnet. Die Klebstoff-Mischungen wurden alle mit 1,5 % Ammoniumsulfat ausgehärtet.

Tabelle 8: Verwendete adhäsive UF-Mischungen und mechanische Eigenschaften von Spanplatten, die mit den definierten adhäsive Zusammensetzungen hergestellt wurde

Probe	UF %	NR %	Querzugfestig- keit (n/mm ²)	Haftstärke (n/mm ²)	Quellung** (%)	Dichte (kg/m ³)
A	12	0	1,30	21,2	24	720
B	6	0	0,60	9,3	50	725
C	7,2	4,8	1,15	15,7	35	720
D	6	6	0,70	13,2	48	710

* (Gew./Gew.)

** Gemessen nach 24 Stunden Einweichen bei 20°C

[0095] Die Ergebnisse in Tabelle 8 zeigen, dass sich mit verringerten Mengen OF (beachte: kein zugesetztes NR) einige der Spanplatten-Eigenschaften verschlechtern (siehe A und B). Der Zusatz von NR (siehe D) verstärkt jedoch die Eigenschaften, die in den mittels OF hergestellten Paneelen beobachtet wurden. Des Weiteren führte das Ersetzen von 40 % des OF in der Harz-Formulierung zu einem ähnlichen Spanplatten-Erzeugnis wie das, welches mit dem UF-Harz hergestellt wurde.

Beispiel 6: Untersuchen von verschiedenen unbearbeiteten NRs in PF-Klebstoffen bei verschiedenen molaren Verhältnissen von Formaldehyd

[0096] Mehrere verschiedene NR-Zubereitungen wurden in PF-Harz-Formulierungen untersucht. Die NRs wurden wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten, mit Ausnahme der Tatsache, dass Kiefer als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

[0097] Das untersuchte molare Verhältnis von Formaldehyd:Phenol betrug 1,5 : 1, und 1,8 : 1, wobei 40 % des Phenols durch NR ersetzt waren. Die Eigenschaften der NR-umfassenden PF-Harz-Formulierungen sind in Tabelle 9 beschrieben.

Tabelle 9: Physikalische und chemische Eigenschaften von Harzen

	Visko- sität (cP)	Feststoff- Gehalt (%)	Laugen-Ge- halt (%)	End- gültiger pH	Gelier- zeit (sec)	molares Verhält- nis P:F
Kontrolle E-H-2-7	126	42,1	5,7	10,31	518	2,16
E-1-2-7	120	41,7	8,18	10,11	530	1,8
E-1-3-7	113	42,2	7,9	10,05	568	1,5
E-1-4-7	220	41,7	8,32	10,19	621	1,5
E-1-5-7	3260	41,6	7,49	10,22	335	1,8

[0098] Die Harz-Formulierungen von Tabelle 9 wurden unter den folgenden Bedingungen zur Herstellung von OSBs verwendet:

Wiederholungen:	4 pro Presszyklus
Späne:	3 in Pappel
Träger:	Druckkissen (cauls)
Platten-Typ:	homogen
Dicke:	11,1 mm
Harz-Gehalt:	2,0 %
MC%:	5,0
Presszyklus:	3,0 Minuten (einschließlich 30 Sekunden Schließen und 30 Sekunden Öffnen)
Presstemperatur:	215°C
Wachs:	1,5

[0099] Die Platten wurden auf Querkzugfestigkeit (IB), Bruchmodul (MOR), Elastizitätsmodul (MOE), Torsionsschub (torsion shear, TS) untersucht, und einige Platten wurden hinsichtlich der Dickenquellung (thickness swelling, ThS) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Auswirkung des molaren Verhältnisses von Formaldehyd:Phenol auf mechanische Eigenschaften eines Weichholz-NR (Kiefer) und eines "konditionierten NR".

	Phenol (%)	Dichte (kg/m ³)	MOR (MPa)		IB (MPa)	MOE (MPa)	TS (in. lb)	ThS (%)
			trocken	nass				nicht nachgewiesen
Kontrolle E-H-2-7	100	685	35,4	17,8	0,429	5483	30,5	nicht nachgewiesen
E-1-2-7	60	680	34,3	16,1	0,387	5413	21,9	nicht nachgewiesen
E-1-3-7	60	680	42,8	15,1	0,340	6101	18,7	nicht nachgewiesen
E-1-4-7	60	680	35,4	14,4	0,378	5618	16,2	nicht nachgewiesen
E-1-5-7	60	680	27,7	11,5	0,325	4720	8,8	nicht nachgewiesen

[0100] Die Ergebnisse von Tabelle 10 zeigen, dass PF-Harze, die 40 von Weichholz (Kiefer) stammendes NR umfassen, bei einem Formaldehyd:Phenol-Verhältnis von 1,8 : 1 oder 1,5 : 1 OSBs erzeugen, die Eigenschaften aufweisen, die mit denen von OSBs vergleichbar sind, welche unter Verwendung kommerzieller PF-Harz-Formulierungen mit einem Formaldehyd:Phenol-Verhältnis von 2,16 : 1 hergestellt worden sind.

Beispiel 7 – Untersuchen von NR60 mit PF-Klebstoffen

[0101] Elf Sperrholz-Paneele von 3' x 3' x 0,5" wurden hergestellt, um die Auswirkungen von variierenden Konzentrationen von NR60 als Austauschmittel für Phenol in PF-Harz zu untersuchen.

1.0 Sperrholz-Paneele-Herstellung

1.1 Mischen und Formen

[0102] Drei verschiedene Harz-Zusammensetzungen wurden auf Kiefer-Furniere aufgebracht (Tabelle 9). Dies führte zu drei Gruppen mit einem Minimum von drei Paneelen pro Gruppe. Alle Anwendungen wurden bei einer Beladungsrate (loading rate) von 35 lb/1000 ft² durchgeführt. Alle Harze wurden unter Verwendung eines Sperrholz-Klebstoff-Spachtels (plywood glue spreader) aufgetragen und wurden als einzelne Klebstoff-Linie aufgetragen.

[0103] Die Scheit-Auflage (billet lay-up) für jede Paneele bestand aus vier Schichten. Die oberen Schichten wurden parallel zur Maschinenrichtung aufgelegt, und die Kern-Schichten wurden senkrecht zur Maschinenrichtung aufgelegt. Drei Kontroll-Paneele, vier PF/NR60 mit 10 % und vier PF/NR60 mit 20 % wurden in dem Versuch hergestellt.

1.2 Pressen und Untersuchen:

[0104] Vor dem Pressen wurden die Scheite bei 150 psi für 4 Minuten in einer 4' × 8'-Presse vorgepresst (kalt). Die Paneele wurden anschließend für das Heißpressen in eine 3' × 3'-Presse überführt. Die Paneele wurden unter konstanter Druck-Kontrolle für 300 Sekunden bei 300°F gepresst. Das Pressen wurde mit einem PressMAN®-Press-Überwachungs-System überwacht und kontrolliert.

[0105] Nach dem Pressen wurden die Paneele auf 28" × 28"-Format zurechtgeschnitten und als heiße Stapel getrocknet (hot stacked). Nach dem Abkühlen wurden die Paneele untersucht. Die Paneele wurden hinsichtlich der Sperrholz-Klebstoff-Haftung und Biegefestigkeit untersucht (CSA 0151-M1978).

1.3 Beobachtungen

[0106] Es wurden während der Herstellung der Paneele visuell keine qualitativen Unterschiede bei den Harzen bemerkt. Das Kontrollharz und das NR-ausgetauschte Harz verhielten sich bei gleicher Dehnbarkeit gleich. Die Schubdaten (shear data) verweisen darauf, dass sich das NR-ausgetauschte Harz genauso gut wie die Kontrolle verhielt (Tabelle 10). Das NR60-10 %-Harz und das NR60-20 %-Harz verhielten sich unter beiden Testbedingungen in Bezug auf die Schubfestigkeit vergleichbar zur Kontrolle. Die Harze zeigten beispielhafte Stärke-Eigenschaften, wobei die Schicht unter beiden Testbedingungen lediglich zu maximal 12 % bei der Klebstoff-Haftung versagte (PG2-88% durchschnittliches Holzversagen). Die Stärke der NR-Harz-Daten wird ferner durch die Tatsache gestützt, dass nicht eine Probe unter beiden Testbedingungen weniger als 60 % oder weniger als 30 % Holz-Versagen zeigte.

Tabelle 9

Gruppen-ID	Anzahl der Paneele	Harz-Typ	Harzbeladung	Presszeit (sec.)
Kontrolle	3	GP-PF-Harz (Kontrolle)	35 lbs/1000 ft ² einzelne Klebstofflinie	300
NR60-10%	4	GP-PF/NR 10-Harz	35 lbs/1000 ft ² einzelne Klebstofflinie	300
NR60-20%	4	GP PF/NR 20	35 lbs/1000 ft ² einzelne Klebstofflinie	300

Tabelle 10A ZUSAMMENFASSUNG DER SPERRHOLZ-SCHUBTESTS MIT DEM GEORGIA PACIFIC-KONTROLL-HARZ UND DEM GEORGIA PACIFIC NR-HARZ: NR10-HARZ & NR20-HARZ

(Durchschnittswerte für 10 Proben pro Paneele von 3 Paneelen pro Gruppe).

Testbedingung	Eigenschaft	CSA 0151 Erfordernis	Einheiten	Kontrolle	NR60 10 %	NR60 20 %
Vakuumdruck- Einweichen:	Schubfestigkeit	Nr. Erf.	psi	89	102	88
	Prozent Holz- Versagen Durchschnitt	80	%	95	90	88
	Prozent Holz- Versagen ≥ 60	90	%	100	100	100
	Prozent Holz- Versagen ≥ 30	95	%	100	100	100
Kochen-Trock- nen-Kochen:	Schubfestigkeit	Nr. Erf.	psi	79	80	69
	Prozent Holz- Versagen Durchschnitt	80	%	91	90	91
	Prozent Holz- Versagen ≥ 60	90	%	93	100	100
	Prozent Holz- Versagen ≥ 30	95	%	100	100	100

Einleitung

Beispiel 8: NR-60, verwendet in einer Menge von 25 % für die Herstellung von Sperrholz- und OSB-Paneelen

[0107] Insgesamt siebzehn 3' x 3' x 0,50" OSB-Paneele und fünfzehn 3' x 3' x 0,50"-Sperrholz-Paneele wurden hergestellt, um sowohl für OSB als auch für Sperrholz die Auswirkung eines 25%igen Austauschs von Phenol gegen NR60 in PF-Harz zu ermitteln.

1.0 OSB-Paneelen-Herstellung

1.1 Mischen und Formen:

[0108] Die Harze wurden von Neste in den folgenden Formaten geliefert: Neste PF-Oberflächen-Kontrolle#1, Neste PF Kern-Kontrolle#2 und Neste PF/NR-60-25 % (experimentell). Drei Gruppen Paneele wurden wie in Tabelle 11 beschrieben hergestellt. Die Kontrollgruppe (SNC) bestand aus dem Neste Oberflächen-Kontrolle#1-Harz, das zusammen mit kommerziellem E-Wachs auf die Späne aufgetragen wurde; die Späne wurden anschließend in homogene Matten mit zufälliger Anordnung geformt. Die erste experimentelle Gruppe (SNE) bestand aus dem Austausch des Oberflächen Kontroll-Harzes gegen das Neste PF/NR60-25 %-Harz beim selben Herstellungsverfahren. Die letzte experimentelle OSB-Gruppe (SN) verwendete Neste PF/NR60-25 % auf

den Spänen der Paneelen-Oberfläche und Neste Kern-Kontrolle#2 auf den Spänen des Paneelen-Kerns. Die SN-Matten bestanden aus 50/50 Oberflächen-Kern-Zufallskonstrukten.

TABELLE 11: PF- und PF-NR60-HARZ-OSB-TEST5

Gruppen-ID	Anzahl Paneele	Harz-Gehalt	PANEELN-SPEZIFIKATION			
			Aufbau	Dicke (in.)	Dichte (lb/ft ³)	Kommentare
SNC	8	Neste PF Oberflächen-Harz, 3,5% (Kontrolle#1)	homogen	0,5	39	OSB-Kontrolle
SNE*	6	Neste PF/NR 25, 3,5%	homogen	0,5	39	OSB-Prüfung
SN**	3	Oberfläche: Neste PF/NR 25, 3,5% Kern: Neste PF-Kern-Harz, 3,5% (Kontrolle#2)	50/50 Oberfläche-Kern	0,5	39	Oberflächen-NR Ersatz Kern-Kontrolle auf OSB

* NR/RF-Harz, das auf Oberfläche und Kern der OSB verwendet wird

** NR/PF-Harz, das nur auf der Oberfläche verwendet wird

[0109] Alle Harze wurden auf Basis von 3,5 % Feststoffen verwendet. Das kommerzielle e-Wachs wurde auf Basis von 1 % Feststoffen angewendet. Alle Scheite wurden handgeformt, um eine Dichte von 39 lb/ft³ zu ergeben, wenn sie auf eine Dicke von 0,5" gepresst wurden.

1.2 Pressen und Untersuchen

[0110] Nach dem Formen wurden die Matten unter Verwendung eines Standard-OSB-Presszyklus gepresst. Die Gesamtpresszeit wurde auf einen konservativen 400-Sekunden-Zyklus eingestellt, um das vollständige Aushärten des verwendeten Harzes zu gewährleisten. Das Pressen wurde mittels eines Press-MAN®-Press-Überwachungs-Systems überwacht und kontrolliert.

[0111] Nach dem Pressen wurden die Paneele entfernt, auf 28" × 28"-Formate zurechtgeschnitten und anschließend im Hinblick auf die Dicke und die Dichte nach dem Pressen gemessen.

[0112] Nachdem die Messungen durchgeführt worden waren, wurden die Platten als heiße Stapel getrocknet (hot stacked). Bei Abkühlen wurden die Paneele nach CSA 0437.2-93 in Bezug auf folgendes untersucht: MOR/MOE, IB, Haftungsdauer (2h- und 6h-Zyklen), Dickenquellung (24h Einweichen) und lineare Expansion (ODVPS) sowie Biegefestigkeit.

2.0 Sperrholz-Paneelen-Herstellung

2.1 Klebstoffverteilung und Furnieraufgabe

[0113] Der Sperrholzteil dieser Studie umfasste das Kleben und Auflegen von kommerziellen Kiefer-Furnieren. Zwei Sperrholz-Harze wurden für diese Untersuchung verwendet. Das erste Harz wurde als Neste PF (Sperrholz-Kontrolle) bezeichnet, während das zweite als Neste PF/NR 25 (Sperrholz experimentell) bezeichnet wurde.

[0114] Die Harze wurden unter Verwendung eines Klebstoff-Spachtels auf die Furniere aufgebracht. Eine Rate von 35 lbs. pro 1000 ft² wurde verwendet und als einzelne Klebstoff-Linie aufgetragen. Die Auflage bestand für jede Paneele aus zwei Oberflächen-Furnieren parallel zur Maschinenrichtung und zwei Kern-Furnieren senkrecht zur Maschinenrichtung. Es wurden elf Kontroll-Paneele (Gruppe PNC) und vier experimentelle Paneele (Gruppe PNE) hergestellt (siehe Tabelle 12).

TABELLE 12: PF- UND NR60-HARZ-SPERRHOLZ-SCHUBTESTS

Gruppen-ID	Anzahl Paneele	Harz-Gehalt	PANEELN-SPEZIFIKATION			
			Aufbau	Dicke (in.)	Dichte (lb/ft ³)	Kommentare
PNC Kontrolle	11	3,5lb/m SGL Neste PF (Sperrholz)	Kieferfurniere mit vier Lagen	0,5	-	Sperrholz-Kontrolle
PNE (25% NR)	4	3,5lb/m SGL Neste PF/NR (Sperrholz)	Kieferfurniere mit vier Lagen	0,5	-	Sperrholz-Testharz

[0115] Während des Auflegens wurde die Verklebungszeit, die Zeit für das Öffnen der Anlage, die Vorpresszeit und die Zeit für das Schließen der Anlage für jede Platte gemessen.

2.2 Pressen und Untersuchen

[0116] Nach Vorpressen für 4 Minuten und 150 psi wurden die Scheite für das endgültige Aushärten und Pressen in eine Presse eingebracht. Die ersten 7 Kontroll-Paneele (PNC 1-7) wurden verwendet, um die Presszeit zu etablieren. Dies führte zur Etablierung von 300 Sekunden als erforderliche Presszeit. Das Pressen wurde mittels eines PressMAN®-Press-Überwachungs-Systems überwacht und kontrolliert.

[0117] Nach dem Pressen wurden die Paneele auf 28" × 28"-Formate zugeschnitten und als heiße Stapel getrocknet (hot stacked). Bei Abkühlen wurden die Paneele untersucht. Die Untersuchung bestand aus der Klebstoffhaftung-Schubuntersuchung und der Zeitstand-Biegeversuch-Untersuchung.

3.0 Beobachtungen und Ergebnisse

[0118] Es wurde annähernd kein Unterschied zwischen der Kontrolle und den NR-Austausch-Harzen beobachtet. Farbe, Viskosität und Verteilbarkeit schienen für alle Harze gleich zu sein. Ein geringfügig unterschiedlicher Geruch wurde bei den NR-Harzen gegenüber den Kontrollen verzeichnet. Dieser Geruch erwies sich jedoch nicht als durchdringend oder aufdringlich. Daneben schienen alle Harze sich in einer bestimmten Herstellungssituation gleich zu verhalten.

[0119] Ein Vergleich der NR-ausgetauschten Harze mit den Kontrollen (SN, SNE, vs. SNC) zeigte, dass die Biege- und Haftungseigenschaften zwischen den drei Gruppen gleich war (Tabelle 13). Diese Ergebnisse weisen insbesondere bei der Gruppe SN auf ein Abfallen der Haftungsdauer und der linearen Expansion gegenüber der Kontrolle. Die Gruppe SN zeigte einen Wasserquellungs-Wert, der hinreichend im Bereich des Maximal-Erfordernisses lag.

Tabelle 13 ZUSAMMENFASSUNG DER PF- UND PF/NR60 25 %-OSB-TESTS

Eigenschaften	Erforder- nis	Ein- heiten	Kontroll- gruppe (SNC)	NR-Ober- fläche/ Neste Kern (SN)*	NR-Ober- fläche/NR Kern (SNE)**
Bruchmodul (nach Vor- behandlung)	Min. 2500	psi	3210	3190	3190
Elastizitätsmodul (nach Vorbehandlung)	Min. 450	psi x 1000	479	493	469
Querzugfestigkeit (nach Vorbehandlung)	Min. 50,0	psi	56,3	49,7	54,6
Haftdauer					
- MOR nach 2 h Kochen (getestet nass)	Min. 1250	psi	1760	1310	1420
- MOR nach 6 Zyklen	Min. 1250	psi	2270	1550	1870
Dickenquellung - 24 h Einweichen	Min. 25	%	16,6	21,2	17,6
Lin. Ausdehnung					
-O.D. bis gesättigt	Max. 0,40	%	0,3	0,41	0,43
-50 % bis 90 % R.H.	Max. 0,20	%	0,18	0,25	0,21

* NR/PF-Harz wurde nur auf der Oberfläche verwendet

** NR/RF-Harz wurde auf der Oberfläche und im Kern der OSB verwendet

[0120] Im Hinblick auf den Sperrholz-Schubtest waren die Ergebnisse sowohl gegenüber der Standardgruppe als auch gegenüber der Kontrollgruppe besser (Tabelle 14). Eine starke Haftung wurde durch die Schubfestigkeit-Performance unter beiden Testbedingungen gezeigt. Unter beiden Bedingungen konnten 11 % oder weniger Versagen dem Klebstoff zugeordnet werden, während maximal 20 % erlaubt ist (89 % Holzversagen für Gruppe PNE bei Kochen-Trocknen-Kochen). Ein weiterer Indikator für die Stärke der Daten bestand darin, dass nicht eine PNE-Probe Werte für ein Holz-Versagen von weniger als 60 % oder 30 % unter beiden Testbedingungen zeigte (100 % beider Erfordernisse in beiden Testsansätzen erfüllt).

Tabelle 14 ZUSAMMENFASSUNG DER PF- UND PF/NR60 – 25 % HARZ-SPERRHOLZ-SCHUBTESTS

Testbedingung	Eigenschaft	CSA 0151 Erfordernis	Einheiten	Kontroll- gruppe (PNC)	Neste NR/PF (PNE)
Vakuumdruck- Einweichen:	Schubfestigkeit	Nr. Erford.	psi	82	110
	Prozent Holz- Versagen Durchschnitt	80	%	87	93
	Prozent Holz- Versagen ≥ 60	90	%	93	100
	Prozent Holz- Versagen ≥ 30	95	%	100	100
Kochen-Trock- nen-Kochen:	Schubfestigkeit	Nr. Erford.	psi	74	83
	Prozent Holz- Versagen Durchschnitt	80	%	89	89
	Prozent Holz- Versagen ≥ 60	90	%	100	100
	Prozent Holz- Versagen ≥ 30	95	%	100	100

Beispiel 10: Verwendung von NR60 in einer Menge von 40 % bei der Herstellung von OSB-Paneelen

[0121] Es wurde eine experimentelle Harzformulierung verwendet, um ausgehend von vier verschiedenen Proben (markiertes NR60-D, NRB 166, 1°CT und CALCT) vier 40 %-Phenol-Austausch-Harze unter Verwendung von NR60 (Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol 1,6 : 1) herzustellen. Eine Laborkontrolle wurde ebenfalls hergestellt und als Referenz für die Bewertung aller experimentellen Harze verwendet. NRB ist ein NR60, welches von Rinde erhalten wird.

[0122] Die Performance der formulierten Harze ist durch Untersuchung der mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise Querzugfestigkeit (IB), Elastizitätsmodul (MOE), Bruchmodul (MOR, trocken und nass), Torsionsschub, Dickenquellung und Wasserabsorption von 20 OSB-Platten bewertet worden, die mit den fünf Harzen hergestellt worden waren. Alle diese Harze wurden unter Verwendung von verschiedenen bestgeeig-

neten Standardverfahren charakterisiert, wie beispielsweise Gehalt an Feststoffen, Viskosität, pH, Gelierzeit und freies Formaldehyd.

Allgemeine Platten-Parameter:

Wiederholungen:	4
Späne:	3-in, Pappel
Träger:	Schirm (screen)
Platten-Typ:	homogen
Dicke:	11,1 mm
Zieldichte:	640 kg/m ³
Presstemperatur:	215°C
Presszyklus:	3,0 min
Feuchte-Gehalt:	5
Wachsgehalt:	1,5
Harzgehalt:	2,0

Testergebnisse

[0123] Tabelle 15 zeigt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Harze, die aus den verschiedenen NR60-40 % Proben (NR60-D, NRB 166, 1°CT und CALCT) hergestellt worden sind. Die mit der Phenol/Formaldehyd-Kontrolle erhaltenen Ergebnisse sind zum Zwecke des Vergleichs eingeschlossen. In jedem Fall benötigten das mit NR60 formulierte Harz 1,5 bis 2,2 % mehr Laugen-Katalysatoren, um ein Harz mit äquivalentem pH-Wert in Bezug auf die Kontrolle herzustellen. Die pH- und Viskositäts-Werte von E-F-4-8- und E-F-5-8-Harzen sind der Kontrolle ähnlich, zeigen jedoch weniger vorteilhafte Eigenschaften für E-F-2-8, und E-F-3-8. Derselbe Faktor gilt für die Gelierzeit, die mit den vier experimentellen Harzen erhalten wurde, selbst wenn diese länger benötigten als der Wert der Laborkontrolle.

[0124] Tabelle 16 fasst die OSB-Testergebnisse für E-F-2-8 (NR60-D), E-F-3-8 (1°CT), E-F-4-8 (CALCT) und E-F-5-8 (NRB166) im Vergleich zu E-F-1-8 (Laborkontrolle) zusammen. Die Ergebnisse in Bezug auf die Querkzugfestigkeit und den Torsionsschub sind geringer als die der Kontrolle. MOE- und MOR-Werte (trocken und nass) sind der Kontrolle ähnlich. Für die Dickenquellung und die Wasserabsorption waren die Ergebnisse ebenfalls geringer als für die Kontrolle, außer bei E-F-4-8 (CALCT), welches bessere Werte ergab.

Folgerung

[0125] Von allen Harzen führte E-F-4-8 (CALCT-Öl) zu den besten Ergebnissen. Die anderen drei wiesen geringere Ergebnisse in fast jedem Test auf.

Tabelle 15: Physikalische und chemische Eigenschaften der Harze E-F-1-8, E-F-2-8, E-F-3-8, E-F-4-8 und E-F-5-8

	Viskosität (cP)	Feststoffgehalt (%)	Laugen-Gehalt (%)	pH nach Lauge	Endgültiger pH	Gelierzeit (sec)	Freies HCHO (%)	Molares Verhältniss
E-F-1-8 Kontrolle	42,0		5,70	9,50	10,16	559	1,33	2,16:1,0
E-F-2-8 NR60-D	65	41,0	7,66	9,41	10,04	626	0,45	1,6:1,0
E-F-3-8 1°CT	55	42,0	7,16	9,50	10,06	658	1,16	1,6:1,0
E-F-4-8 CALCT	90	42,3	7,40	9,49	10,15	607	1,66	1,6:1,0
E-F-5-8 NRB166	80	41,4	7,89	9,53	10,14	608	0,58	1,6:1,0

Tabelle 16: Mechanische Eigenschaften der Harze E-F-1-8, E-F-2-8, E-F-3-8, E-F-4-8 und E-F-5-8,

Harz				MOR (MPa)		MOE (MPa)	IB (MPa)	Torsions- schub nass (in lb.)	Dicken- quellung 24h (%)	Wasser- Absorp- tion 24h (%)
Code	Phenol- Ersatz (%)	Press- zyklus (min)	Dichte (kg/m ²)	trocken	nass					
E-F-1-8 Kontrolle	0	3,0	676	22,9	14,7	5818	0,481	35,1	19,2	38,0
E-F-2-8 NR60-D	40	3,0	679	22,8	1,4	4424	0,44	19,1	19,9	37,2
E-F-3-8 1°CT	40	3,0	682	23,2	13,5	4835	0,44	23,4	21,0	37,3
E-F-4-8 CALCT	40	3,0	692	25,5	14,1	5875	0,472	22,5	18,6	34,7
E-F-5-8 NRB166	40	3,0	680	21,4	15,3	5406	0,414	17,2	20,8	39,0

Literaturhinweise:

Chum et al., 1989, ACS Symposium Series Nr. 385, Adhesive from Renewable Resources, Hemingway R.W., Conner A.H., Hrsg., American Chemical Society, S. 135-151

Forss K.G., Fuhrmann, A., 1979, Finnish plywood, particle board, and fibreboard made with a lignin-based adhesive. Forest Prod. J. Vol. 29, S. 39-43.

Himmelblau D.A., Grozdits, G.A., 1997, Production of wood composite adhesives with air-blown, fluidized-bed pyrolysis oil.

Kelley et al., 1997, Use of Biomass pyrolysis oils for preparation of modified phenol formaldehyde resins, Vol. 1, S. 557-172

Pakdel, H., Amen-Chen, C., Zhang, J., Roy, C., 1996, Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of biomass, S. 124-131, CPL press

Scott 1988, Chemicals and fuels from biomass flash pyrolysis Teil des Bioenergie-Entwicklungsprogramms, Zweig für erneuerbare Energie, Energy Mines and Resources Canada, Ottawa, Kanada, DSS Vertragsakten-Nr. 38ST 23216-6-65164

Sellers 1996; Adhesives Age Vol. 39; S. 6-9

White 1995; Forest Prod J. Vol. 45, S. 21-28

Patentansprüche

1. Bearbeitetes natürliches Harz, umfassend:

- i) einen Gehalt an freiem Phenol von 0,001 % bis 0.1 % (Gew./Gew.);
- ii) einen Gesamtgehalt an phenolischen Substanzen von 64 % bis 73 % (Gew./Gew.);
- iii) einen rauchigen Geruch;
- iv) einen Gehalt an Säuren von bis zu 5 (Gew./Gew.),
- v) einen Gehalt an Carbonylverbindung von zwischen 22-27 % (Gew./Gew.).

2. Verfahren zur Herstellung des bearbeiteten natürlichen Harzes gemäß Anspruch 1, bei dem man:

- i) einen Produkt-Dampfstrom von einem Biomasse-Reaktor für schnelle Pyrolyse erhält;
- ii) den Produkt-Dampfstrom einem ersten schnellen Abschreckschritt aussetzt, sodass eine erste Gruppe von Bestandteilen aus dem Produkt-Dampfstrom entfernt wird, wodurch ein ausgewählter Produkt-Dampfstrom erzeugt wird; und
- iii) den ausgewählten Produkt-Dampfstrom einem zweiten schnellen Abschreckschritt aussetzt, um ein Produkt herzustellen;
- iv) das Produkt bearbeitet, um den Gehalt an organischer Säure zu reduzieren, wodurch das bearbeitete natürliche Harz hergestellt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an organischer Säure durch

Mischen des Produktes mit Wasser entfernt wird, es erlaubt wird, dass eine Phasentrennung auftritt, und eine Ölfraction gewonnen wird, wobei die Ölfraction das bearbeitete natürliche Harz (NRP) umfasst.

4. Adhäsive Harz-Zusammensetzung, umfassend:
bis zu 40 % (Gew./Gew.) eines bearbeiteten natürlichen Harzes gemäß Anspruch 1;
Phenol oder Harnstoff, oder Phenol und Harnstoff;
und Formaldehyd.
5. Adhäsive Harz-Zusammensetzung, umfassend:
bis zu 60 % (Gew./Gew.) eines bearbeiteten natürlichen Harzes gemäß Anspruch 1;
Phenol oder Harnstoff, oder Phenol und Harnstoff; und
Formaldehyd.
6. Adhäsive Harz-Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Formaldehyd/Phenol (F/P) zwischen 10 : 1 und 1,5 : 1 beträgt.
7. Adhäsive Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Formaldehyd/Phenol (F/P) zwischen 2,5 : 1 und 1,5 : 1 beträgt.
8. Adhäsive Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Formaldehyd/Phenol (F/P) etwa 1,8 : 1 beträgt.
9. Adhäsive Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, in der bis zu 60 % des Phenolgehaltes durch das bearbeitete natürliche Harz ersetzt sind.
10. Adhäsive Harz-Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, in der 100 % des Phenolgehaltes durch ein bearbeitetes natürliches Harz ersetzt sind.
11. Natürliche Harz-Zusammensetzung, umfassend:
ungefähr 50 % eines bearbeiteten natürlichen Harzes gemäß Anspruch 1; und
ungefähr 50 % eines natürlichen Harzes, wobei das natürliche Harz hergestellt wird, indem man:
i) einen Produkt-Dampfstrom von einem Biomasse-Reaktor für schnelle Pyrolyse erhält;
ii) den Produkt-Dampfstrom einem ersten schnellen Abschreckschritt aussetzt, sodass eine erste Gruppe von Bestandteilen aus dem Produkt-Dampfstrom entfernt wird, wodurch ein ausgewählter Produkt-Dampfstrom erzeugt wird; und
iii) den ausgewählten Produkt-Dampfstrom einem zweiten schnellen Abschreckschritt aussetzt, um das natürliche Harz herzustellen.
12. Plattenerzeugnis, das die das bearbeitete natürliche Harz umfassende adhäsive Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10 enthält.
13. Plattenerzeugnis gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Plattenerzeugnis ausgewählt ist aus:
Schichtholz, Sperrholz, Spanplatte, hochdichte Spanplatte, Platte mit ausgerichteten Spänen („oriented strand board“), mitteldichte Faserplatte, Hartfaserplatte oder Wafer-Platte.
14. Plattenerzeugnis mit ausgerichteten Spänen („oriented strand“) gemäß Anspruch 13, das ein das bearbeitete natürliche Harz enthaltendes Klebemittel mit einem F/P-Verhältnis von 1,8 : 1,0 umfasst.
15. Verwendung einer das bearbeitete natürliche Harz enthaltenden adhäsiven Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10 bei der Herstellung eines Plattenerzeugnisses.
16. Verwendung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Plattenerzeugnis ausgewählt ist aus: Schichtholz, Sperrholz, Spanplatte, hochdichte Spanplatte, Platte mit ausgerichteten Spänen („oriented strand board“), mitteldichte Faserplatte, Hartfaserplatte oder Wafer-Platte.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

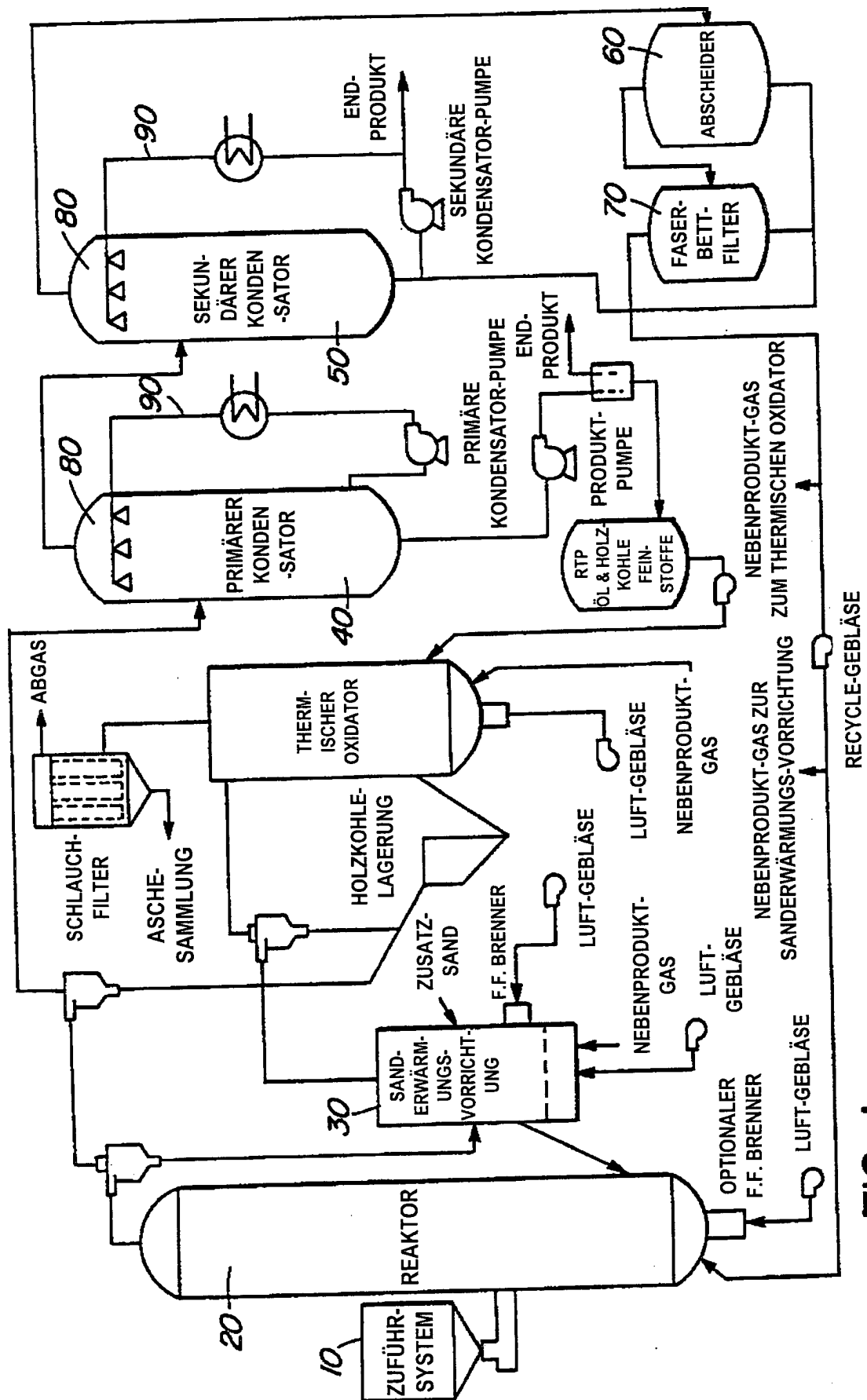


FIG. 1

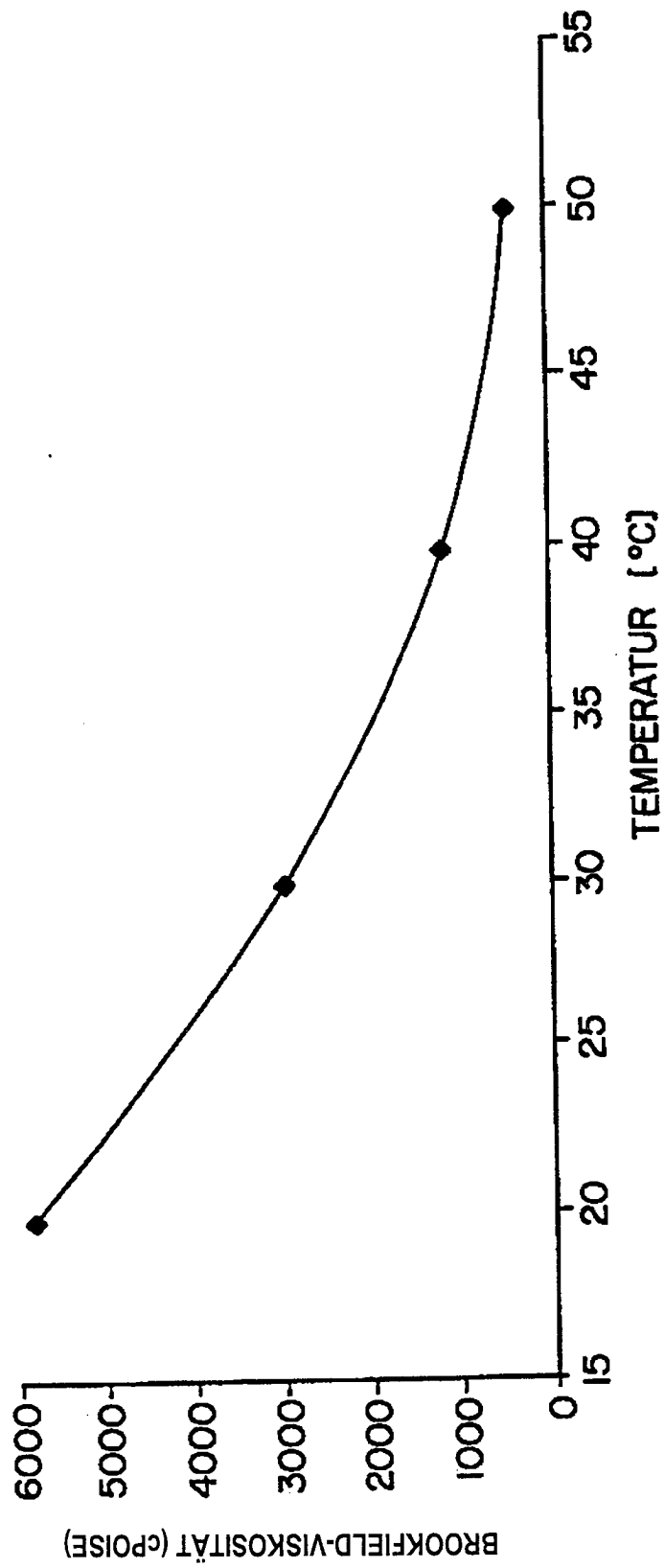


FIG. 2

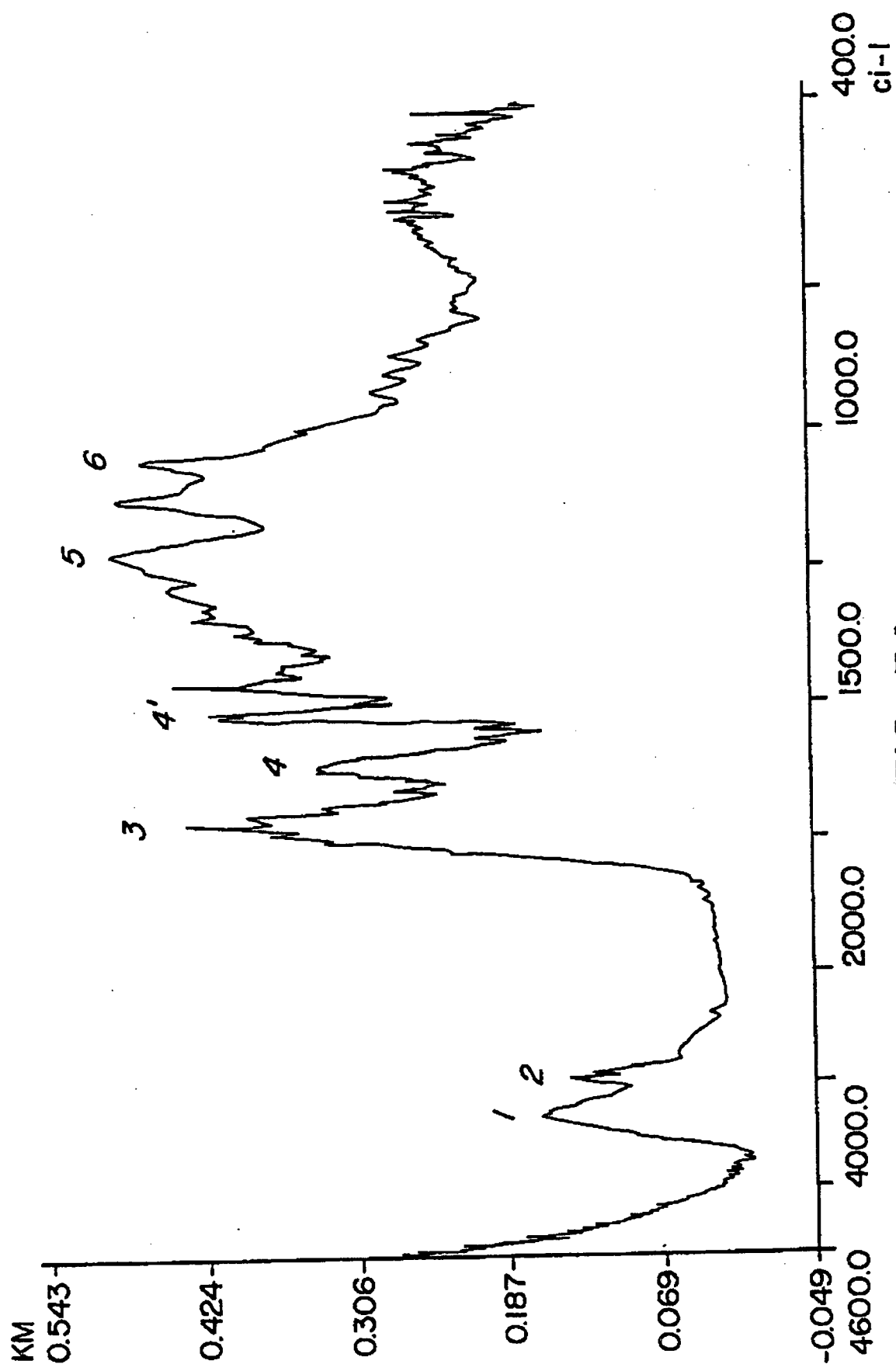


FIG. 3A

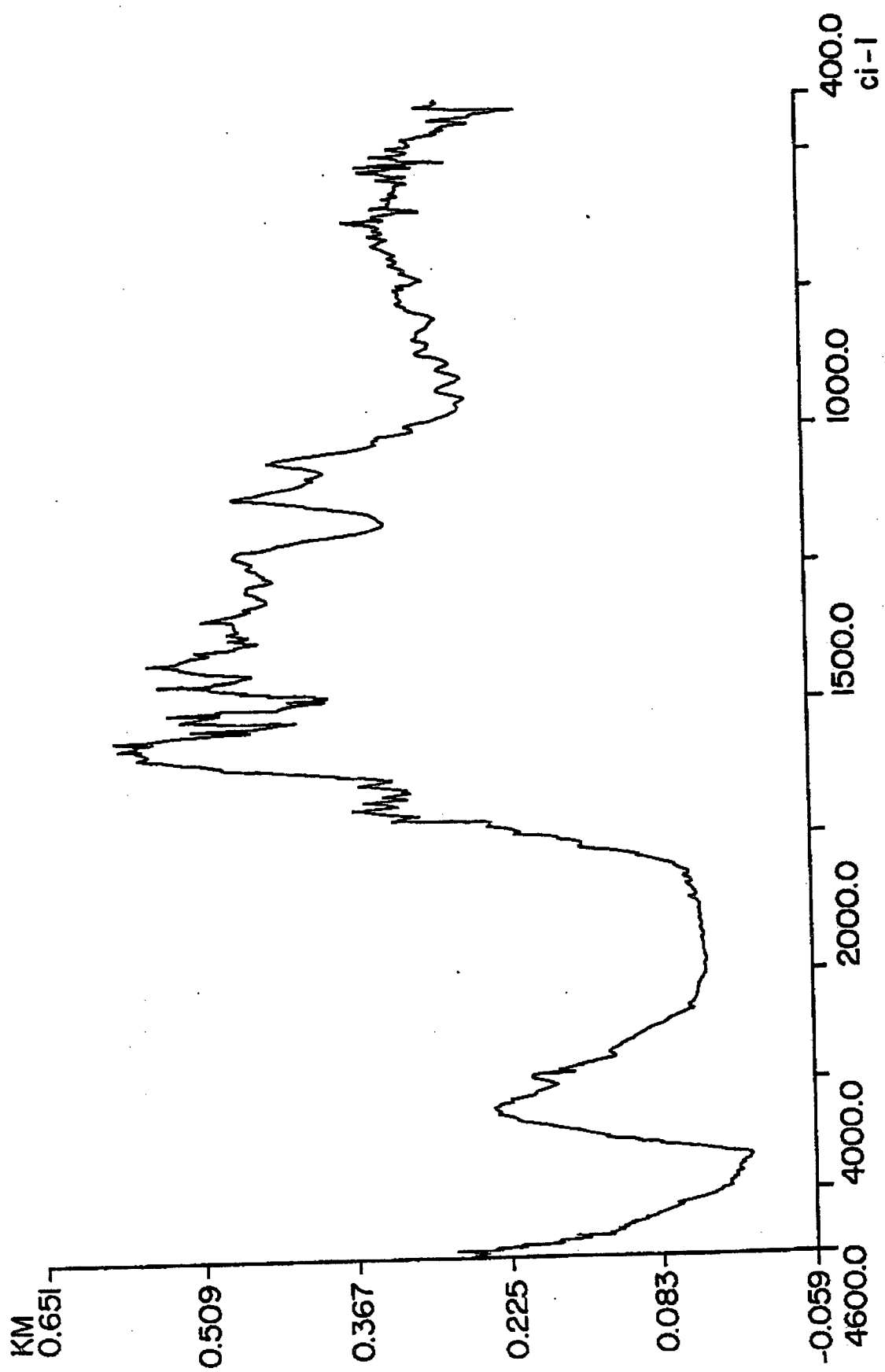


FIG. 3B