

材質改良に関する研究 第9報

フェノール樹脂接着剤の合成と その接着性能について

堀 岡 邦 典⁽¹⁾

大 黒 昭 夫⁽²⁾

I 緒 言

フェノール樹脂については L. H. BAKELAND が最初の論文を発表して以来、多くの報告があるが、その理論的研究はおくれている。その原因は、硬化するとあらゆる溶剤に溶けないからである。フェノールとホルムアルデヒドを触媒とともに加熱すると、しだいに粘度を増加する。これを接着剤として使用する。さらに加熱して、粘度を増し、反応系が乳化すると反応を中止し、上層に分離してくる水分をのぞき、乾燥して粉末化し、セルロシンなどの充填剤を加えて加熱成型して、Bakelite を製造する。

触媒が酸のとき、可溶・可融性の熱可塑性のノボラック型 (Novolak) 樹脂を生じ、アルカリのとき、一般に不溶・不融性の熱硬化性のレゾール型 (Resol) 樹脂を生ずる。

フェノール樹脂は合板、集成材ならびにパーティクルボードなどの接着剤として、また硬化積層材や単板積層材用の接着剤、あるいは注入用樹脂として使用されてきたが、生成の機構についての研究は多数あるも、接着剤の合成とその接着性能について発表された文献はきわめて少ない。しかし、接着剤メーカーの市販している樹脂の、接着性能を検討した結果は多い。

われわれは、R.I. を用いて、フェノール樹脂接着剤を合成し、その縮合過程において、組成成分の変化を追跡し、いかなる組成成分がもつとも接着性能の向上に役だっているかを明らかにするとともに、アルコール溶性ならびに水溶性フェノール樹脂接着剤の合成条件と接着性能との関係を明らかにし、材質改良、特に耐水性合板、外装用集成材、耐水性パーティクルボードならびに硬化積層材などの今後の材質向上に役だたしめんとする。

なお、本研究を行なうに当たり、種々配慮いただいた小倉木材部長、研究に協力された野口・松本・森屋・安馬各技官ならびに望月・鈴木・西岡・谷沢各研究生の方々に対し、衷心から謝意を表するものである。

II アイソトープによるフェノール樹脂接着剤の初期縮合物の定量に関する実験

一般に熱硬化性樹脂 (フェノール、尿素、メラミンなどとホルムアルデヒドの単独または共縮合樹脂) は、加熱により3次元的網状構造の不溶不融の物質を形成するため、ペーパークロマトグラフィーなど適当な分析手段によらなければ反応機構の研究が進まない。瀬戸¹⁾らによつて開発されつつあるフェノール樹脂のペーパークロマトグラフィーについても、現在のところ初期縮合物の段階である1~2核体の単量

(1) 元木材部材質改良科長・東京農工大学農学部教授・農学博士

(2) 木材部材質改良科材質改良研究室員

体の分離が確立されているにすぎず、高次縮合物については研究されつつある段階である。

II-1. フェノール樹脂接着剤の初期縮合物の合成

現在一般的に木材工業用の接着剤として使用されているフェノール樹脂は、水溶性の初期縮合物が主体である。したがって、このような樹脂でペーパークロマトグラフィーを利用して、分析が可能な合成条件

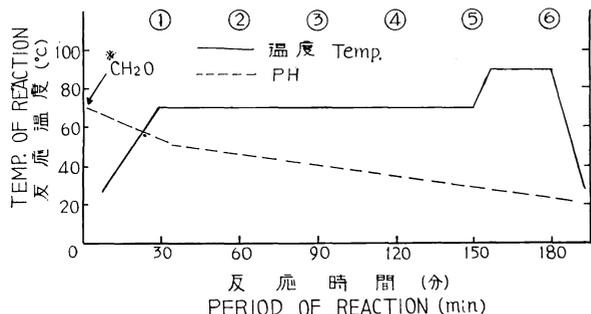


Fig. 1 フェノール樹脂接着剤初期縮合物の合成反応図

The diagram of synthesis reaction of earlystage phenol resin adhesive.

として、次のような方法で合成をおこなった。苛性ソーダを触媒として、フェノールとホルムアルデヒドからフェノール樹脂接着剤を合成するとき、尿素樹脂接着剤でおこなったと同様な方法²⁾でホルムアルデヒドの一部を ¹⁴C でラベルしたパラホルムアルデヒドで置換して合成をおこなった。すなわち、フェノールとホルムアルデヒドのモル比は 1 : 2.5 とし、苛性ソーダを反応液の pH が 9.0 になるように加えた (その場合 0.07 モルの苛性ソーダを要した)。全体の反応液は 25 g とし、ラベルしたパラホルム (¹⁴CH₂O)_n 1.3 mc はあらかじめ 37%ホルマリンに溶解しておいた。

合成装置はセミマイクロの 3 ツロフラスコを使い、クーラーと温度計をつけ、マグネチックスターラーで攪拌した。反応温度、pH、試料採取時などは Fig. 1 のとおりである。

クロマト用試料は 2 g ずつ採取し、直ちに 0°C で保存し反応の進行を止めた。

また、接着性能測定用の試料として R. I. を含まない樹脂も同一条件で合成をおこなった。使用した pH メーターは、東亜電波製 HM 5 型である。なお、反応の最後に温度を 90°C まで上昇したのは、樹脂化を促進した場合の変化をみるためである。

II-2. ペーパークロマトグラフィーによる定量

フェノール樹脂の合成反応過程の各種機構が、ペーパークロマトを利用することによつて解明され、とくに FREEMAN³⁾、瀬戸¹⁾、井本⁴⁾ らによつて、これらの研究は新しい段階にはいつた観がある。この実験でも瀬戸らによつて確立されたフェノール樹脂の初期縮合物の 2 次元ペーパークロマト法に準じておこない、R. I. を併用して定量を試みたものである。

1) 発色剤

発色剤としては塩化第二鉄や種々のアニリン誘導体、ジアゾ化合物などが知られているが、瀬戸も推せんしている次の配合例によつて発色をおこなった。A : P-nitroaniline 0.5 g, 5 N 塩酸 25 cc, 水 55 cc, B : 1.25 % 亜硝酸ソーダ水溶液。A 2 容と B 1 容を使用直前に混合したものを噴霧し、さらに 0.2 N 苛性カリのメタノール溶液を噴霧して発色させた。

2) 展開剤および展開法

1 次展開剤として水を使用し (これは単量体をメチレン橋の数で大わけする)、展開後風乾する。2 次展開剤はベンゼン : 酢酸 : 水の容積比 5 : 5 : 1 の混合物の上層 (これはメチレン橋の数で分けられたものを、さらにメチロール基の数やメチロール基の付加した位置で分ける) を用い、展開後風乾して発色さ

として、次のような方法で合成をおこなった。苛性ソーダを触媒として、フェノールとホルムアルデヒドからフェノール樹脂接着剤を合成するとき、尿素樹脂接着剤でおこなったと同様な方法²⁾でホルムアルデヒドの一部を ¹⁴C でラベルしたパラホルムアルデヒドで置換して合成をおこなった。すなわち、フェノールとホルムアルデヒドのモル比は 1 : 2.5 とし、苛性ソーダを反応液の pH が 9.0 になるように加

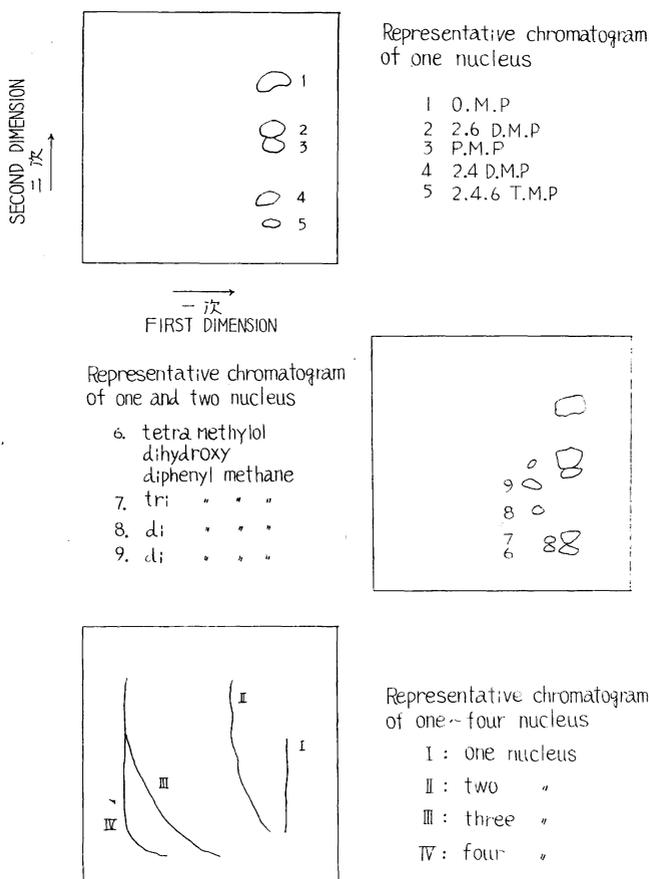


Fig. 2 フェノール樹脂接着剤初期縮合物のペーパークロマトグラム
The chromatography of early stage phenol resin adhesive.

thane およびメチロール基の位置の異なる2つの dimethylol dihydroxy diphenyl methane である。

また、代表的クロマトグラムは Fig. 2 に示したように、縮合の進行状態によつて多少変動するが、スポットのはつきりしたものが得られる。この実験の合成条件では2核体の生成量が少なかつたので、1核体について追跡した。

4) 定 量

このようにして得られたクロマトグラムを放射線的に定量するには、つぎのような3つの方法がある。

- (イ) オートラジオグラフィ
- (ロ) ペーパー上をクロマトスキャンナーなどで直接 GM 管によつて測定する直接法
- (ハ) 溶媒によりスポットの抽出をおこなう抽出法

この実験では (ハ) の抽出法で主としておこない、(ロ) の直接法も比較の意味で補助的におこなつた。使用した GM カウンターは科研 Model-1000 Radiation counter (1.4 mg/cm²) である。

a) 直 接 法

この方法による測定器機としてクロマトスキャンナーが発売されているが、この実験では次のような方

Table 2. 直接法によるフェノール樹脂接着剤の初期縮合物の定量
Quantitative analysis of early stage condensed component
of phenol formaldehyde resin adhesive by the direct method.

Period of reaction	Method of treatment	Zero point		2.4.6 TMP	2.4 DMP	PMP	2.6 DMP	OMP	Two nucleus	合計
		Before develop	After develop							
30 min	A	3827	191	46	74	80	40	97	0	528
	B		5.0	1.2	1.9	2.1	1.0	2.5	0	13.7
60 min	A	3638	77	205	122	53	144	229	0	830
	B		2.1	5.6	3.3	1.5	4.0	6.3	0	22.8
90 min	A	4095	84	294	259	110	172	230	0	1149
	B		2.1	7.1	6.3	2.7	4.2	5.6	0	28.0
120 min	A	4478	23	523	163	169	106	255	0	1239
	B		0.5	11.7	3.6	3.6	2.4	5.7	0	27.5
150 min	A	3980	52	460	344	101	169	215	21	1362
	B		1.3	11.6	8.6	2.5	4.2	5.4	0.5	34.1
180 min	A	4427	255	717	177	37	198	115	33	1532
	B		5.8	16.2	4.0	0.8	4.5	2.6	0.7	34.6

Remarks: (1) A is the count per minut on the spot of filter paper.

(2) B is A/the count per minut on the spot of filter before develop $\times 100$ (%).

法で測定をおこなった。

沓紙をステンレス板上に固定し、GM管(径2in)を測定しようとするスポット(大きいもので1inなので全部入る)上においてカウント数をCPMとして求めた。接近したスポットは、切り離して測定した。測定値はTable 2に示したが、展開前原点とは合成試料を毛細管で沓紙にスポットした後、赤外線ランプで乾燥したのものについてカウント数を求めたものである。展開前原点のカウント数を測定した後展開し発色して、それぞれのスポットについてカウント数を測定した。

b) 抽出法

1次元のペーパークロマトグラフィーではR.f.によつて簡単にスポットの位置の確認ができるが、2次元の場合は困難であることと、発色剤によつては抽出溶媒でも簡単に抽出されない場合もあるので抽出法にかぎつて次のようにしてスポットを確認した。

抽出溶媒のメタノールで完全に抽出され、しかもスポットの位置が正確にわかるように0.5%の塩化第二鉄で発色させた。

スポットはFig. 3のように切りとつてセットして抽出液を試料皿にとり、赤外線乾燥し、CPM(1分間あたりのカウント数)を求めた。抽出溶媒はメタノールである。測定結果はTable 3にかかげたが、基準CPMとは反応液をペーパーにスポットする際使用した毛細管にマークしておき、同一量だけ試料皿にとり乾燥後CPMを求めたもので、これと抽出液のCPMとを比較することによつて量的関係を知ることができる。また、Table 1の分子構造式から明らかのように、メチロール基はすべてホルムアルデヒドに由来するから、フェノール核に付加したメチロール基の数でおおのこのCMPを除いた値が実際の分子数となるので換算しさらに1核体のみの相互的な割合をまとめたのがFig. 4である。これによるとTMPは増加し、OMP、PMPは減少し、DMPは平行的な傾向を有することがわかつた。また、Fig. 5は原

Table 3. 抽出法によるフェノール樹脂接着剤の初期縮合物の定量
Quantitative analysis of early stage condensed component of phenol formaldehyde resin adhesive by the extract method.

Period of reaction	CPM of stand-ard ⁽¹⁾	Method of treatment	Zero point	2.4.6 TMP	2.4 DMP	PMP	2.6 DMP	OMP	Two nucleus	合 計
30 min	2678	A	0	53	89	90	46	101	0	379
		B	0	2.3	3.3	3.4	1.7	3.8	0	14.5
		C		18	45	90	23	101	0	
		D		6.5	16.2	32.5	8.3	36.5	0	
60 min	2687	A	0	124	106	65	141	93	0	529
		B	0	4.6	3.9	2.4	5.2	3.5	0	19.6
		C		41	53	65	70	93	0	
		D		12.7	16.5	20.2	21.7	28.9	0	
90 min	2503	A	0	400	220	132	225	197	0	1174
		B	0	16.0	8.8	5.3	9.0	7.9	0	47.0
		C		134	110	132	113	197	0	
		D		19.5	16.0	19.2	16.5	28.7	0	
120 min	3246	A	0	644	200	210	120	180	0	1354
		B	0	19.8	6.2	6.5	3.7	5.5	0	41.7
		C		215	100	210	60	180	0	
		D		28.1	13.1	27.5	7.8	23.5	0	
150 min	3565	A	0	555	335	112	181	114	17	1314
		B	0	15.6	9.4	3.1	5.1	3.2	0.5	36.9
		C		185	168	112	90	114	—	
		D		27.7	25.1	16.7	13.5	17.0	—	
180 min	3340	A	20	977	338	78	232	90	55	1770
		B	0.6	29.3	10.1	2.3	6.9	2.7	1.6	52.9
		C		326	169	78	116	90	—	
		D		41.8	21.7	10.0	14.9	11.6	—	

Remarks: (1) The count per minut of dried phenol resin adhesive of amount zero point.

(2) A is CPM of extracted solution on each spot.

(3) B is CPM of extracted solution/CPM of standard × 100.

(4) C is calculated CPM (CPM of extracted solution × number of CH₂OH).

(5) D is the percentage of each spot in the total count.

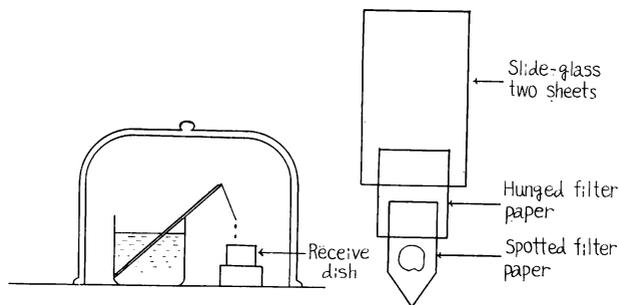


Fig. 3 スポットの抽出法
Method of extraction of spot.

点を含めて各スポットの CPM を合計して樹脂化分の増加をみたもので、反応が進むにつれて樹脂化が進行している。

つぎに直接法と抽出法を比較してみると、両法を通じて傾向はほとんど同一であるが、直接法は ^{14}C の β 線エネルギーが低く、沓紙に吸収されたり、測定位置が変わると CPM に変化があるので誤差はいりやすいので、大まかな傾向をつかむとか、目的によつて選ばばよいと考える。また短時間で済む利点もある。

II-3. フェノール樹脂接着剤の初期縮合物による接着性能の測定

ペーパークロマトグラフィーによる定量結果から樹脂中の組成分の移行状態がわかつたので、R.I. を含まない樹脂を合成して一定反応時間ごとに試料をとり合板を作製し、接着性能と組成分の移行状態の関連を求めた。

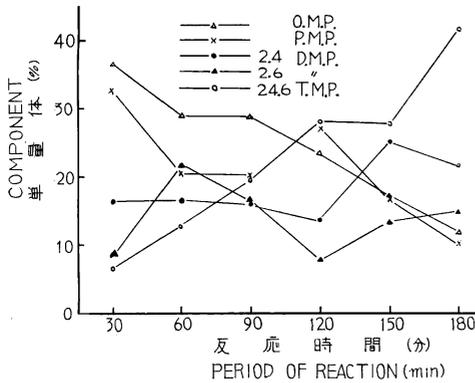


Fig. 4 フェノール樹脂単量体の成分量の時間的变化

Periodical change of each component volume of phenol resin component.

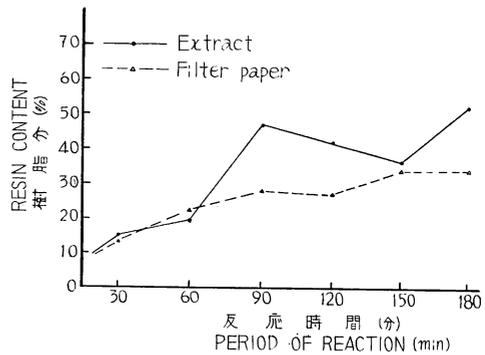


Fig. 5 フェノール樹脂反応液の樹脂化分の時間的变化

Periodical change of resin content in the phenol resin solution.

樹脂の合成条件は II-2 と同一で、カバは 30 分ごと、ラワンは 20 分ごとに合板を作り、次の条件で接着性能を測定した。

カバ合板：含水率 12%，単板厚 1.2 mm，3 プライ，接着剤は樹脂液 10 部に小麦粉 1 部を混じて作った。塗付量 10 g/400 cm²，圧縮圧力 15 kg/cm²，加熱時間 5 分，加熱温度 130 °C，耐水接着力は 63 °C ± 3 °C で 1 時間処理した。

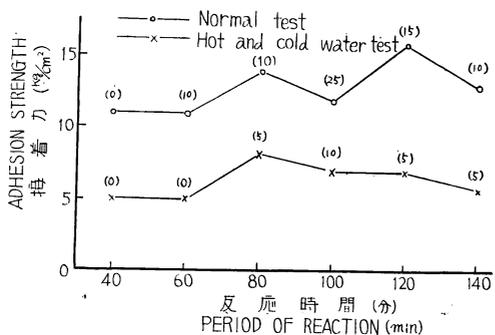
ラワン合板：圧縮圧力 10 kg/cm² で、他の条件はカバ合板の場合と同一である。

耐水接着力は 50 °C ± 3 °C で、1 時間処理した。

測定結果は Fig. 6 および 7 に示した。

常態接着力は反応時間が進むにつれて木部破断率とともに上昇し、耐水性はカバの場合反応時間が 100 分以上にならないと現われない。日本農林規格 (JAS) の温冷水試験の温度 63 °C ± 3 °C 以下の 50 °C では (ラワンの場合)、耐水性がある。また、合成の最後に反応温度を 90 °C に 30 分上げ、縮合をとくに進めたときの接着力をみると、上昇せず、むしろ頭うちとなつた。

これを組成分の単量体の移行状態と関連して解析すると、2.4.6 TMP が接着性能に大きく関与していることがうかがえるが、同時にレゾール (単量体全体) の量も増加していることから、ただちに TMP とは結びつかないので、これを確認するため単量体の合成をおこなつた。



Remarks: () : is the percentage of wood failure

Fig. 6 反応時間ごとに採取した初期縮合物のラワン合板による接着性能

Adhesion property of lauan plywood glued with early condensated phenol resin picked up at each period of reaction.

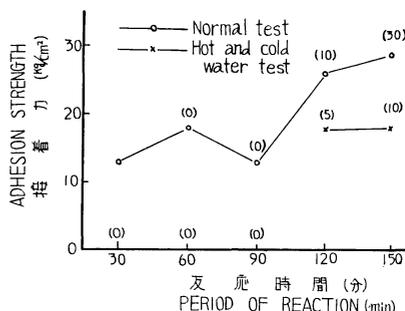


Fig. 7 反応時間ごとに採取した初期縮合物のカパ合板による接着性能

Adhesion property of birch plywood glued with early condensated phenol resin picked up at each period of reaction.

II-4. 単量体の合成とその接着性能

この実験では初期縮合物中の 2 核体の生成量が少なかったため、1 核体の単量体から OMP と TMP を選んで合成した。この 2 つを選んだのは、主として合成上の実験的制約と、OMP は反応時間とともに減少し、TMP は増加していることから、接着性能の解明を容易ならしめるためである。

1) O-methylol phenol の合成

合成方法は種々発表されているが、瀬戸⁵⁾の方法にしたがって次のようにして合成した。

フェノール 94 g (1 mol), 37 % ホルマリン 80 g (1 mol) を混合し、氷冷しながら、50 % 苛性ソーダ 80 g (1 mol) を加え、室温で 1 夜放置し、さらに 50 % 苛性ソーダ 480 g (6 mol) を注加すると白色の沈殿が析出してくる。さらに 1 夜放置し沈殿を吸引濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄して Sodium 2 methyl phenate をうる。

この沈殿を五酸化リン上で乾燥し、一部をとって酢酸で中和当量を求めておき、乾燥沈殿を水にとかし、計算量の酢酸で中和する。この中から OMP をエーテルで抽出し脱水茫硝で乾燥し、エーテルを揮散して OMP の白色粉末をうる。OMP の確認はペーパークロマトグラフィーでおこなった。

2) 2・4・6 trimethylol phenol の合成

2・4・6 TMP の合成方法も種々あるが、この実験では FREEMAN⁶⁾の方法にしたがって、次のようにして合成した。

苛性ソーダ 80 g (2 mol) を水 200 cc にとかしたものに、188 g (2 mol) のフェノールを加え、室温に冷却後 488 g (6 mol) の 37 % ホルマリンを加え、常温で 1 週間放置する。この溶液に 6 l のイソプロピルアルコールを加え白色沈殿を生じさせ、15 分後に濾過する。そこでイソプロピルアルコールで十分洗浄し、さらにアセトンで十分洗浄する。その一部をとって酢酸による中和当量を求めておき、濾過した沈殿をアセトンに懸濁して中和当量の酢酸を加える (塩 1 mol に対し酢酸 1 mol)。沈殿は溶解し、酢酸ソーダの沈殿が生成してくるのでこれを濾過して除き、濾液を 1.5 l 程度に濃縮 (50°C 以内) し、2 l のエーテルを加えて一夜放置する。橙赤色樹脂状の 2・4・6 TMP が沈殿してくるので、これを分離して試

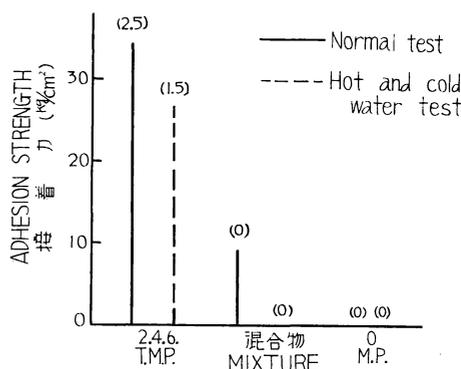
料とする。試料の一部をとつて、ペーパークロマトグラフィーで確認をおこなつた。

3) 単量体の接着性能の測定

合成した OMP と 2・4・6 TMP について次のような条件で試験片を作り接着性能を測定した。含水率 12%，厚 1.2 mm のカバ単板の平行貼りとした。塗付量 2 g/100 cm²，加熱圧縮条件は 140°C，5 分，15 kg/cm² である。2・4・6 TMP は樹脂状であるのでそのまま塗付し，OMP は水で適当な粘度にし固形分は 22% であつた。この状態で両者を 1:1 の割合

(重量)で混合したものの3種で接着をおこない，常態接着力と煮沸試験（1時間）で接着性能を求めたのが Fig. 8 である。

その結果，2・4・6 TMP は常態，煮沸接着力ともすぐれているのに対し，OMP は全く接着性能を示さず，2・4・6 TMP と混合した場合，むしろ 2・4・6 TMP の接着性能を阻害する傾向があることがわかつた。また，2・4 DMP，P-MP，2・6 TMP など未確認の単量体もあり，相互の関連も検討していないので断定できないが，2・4・6 TMP の石炭酸樹脂中における接着性能がすぐれていることはあきらかであると思われる。



REMARKS: () IS THE PERCENTAGE OF WOOD FAILURE

Fig. 8 単量体の接着性能
Adhesion property of monomer.

III アルコール溶性フェノール樹脂接着剤の製造

一般にフェノール樹脂は加熱によつて，ベークライト A をベークライト C の不溶不融の 3 次元構造に変化せしめ，優秀な接着性能を発揮せしめることができるのであるが，加熱には普通 140°C 以上の高温を要するため，一般に合板や木工用として普及するうえに問題がある。すなわち，高温処理の結果，木材の収縮がはなはだしく，狂いや反りを生じたり，表面に割れを生じやすい欠点がある。したがつて低温にて比較的速やかに硬化し，ベークライト C と同様の耐熱耐水性の優秀なる状態に変化するフェノール樹脂接着剤が要求される。

アルコール溶性でしかも低温硬化性のフェノール樹脂接着剤の製造法として，次の 3 種が考えられる。

1. アルカリを触媒として加熱反応せしめた後，脱水縮合せしめる方法
2. 最初にアルカリを触媒として，加熱反応せしめ，これに塩酸を加えて中和し，樹脂分を沈殿分離せしめる方法

3. 酸を触媒として反応せしめ，樹脂分を分離し，さらに脱水縮合せしめる方法

以上の方法によつて，フェノールとホルムアルデヒドのモル比および反応時間の影響について検討を行なつた。

III-1. アルカリを触媒として加熱反応せしめた後，脱水縮合せしめる方法

フェノール 1 mol とホルムアルデヒド 1~2 mol に 10% 苛性ソーダ溶液をフェノールに対し 5% 加え，逆流冷却器を付して，攪拌しながら 1.5~4 時間 95°C にて加熱反応せしめた後，60~70°C にて減圧脱水せしめ，樹脂率約 65% の黄褐色の粘稠な樹脂液をうる。これにメチルアルコールを加えて，樹脂

率約 55 % に希釈して接着剤とする。

この条件で製造した接着剤の性質および接着性能は、Table 4 に示すとおりである。

モル比および反応時間の関係からは、つぎの条件が接着性能、特に耐水性の点から適していると思われる。

(1) モル比では、1 : 1.5 ~ 1 : 2 がすぐれている。1 : 3 モルであつても、反応時間を長くすれば、接着性能において低モル比のものに比して遜色がない。

(2) 反応時間を短くした場合には、低モル比のものがすぐれ、高モル比のものは、反応時間を長くする必要がある。

III-2. 最初にアルカリを触媒として、加熱反応せしめ、これに塩酸を加えて中和し、樹脂分を沈殿分離せしめる方法

フェノール 1 mol とホルムアルデヒド 1.5 ~ 3 mol に 10 % 苛性ソーダ溶液をフェノールに対して 20 % 加え、逆流冷却器を付して、攪拌しながら 90 ~ 95 °C に反応せしめること約 1.5 時間にて加熱を中止し、10 % 塩酸を加えて中和し、樹脂分を沈殿せしめる。これをさらに 60 ~ 70 °C にて減圧脱水し縮合せしめ、メタノールにて希釈してレジン率を 55 % にする。

この条件で製造した接着剤の性質および接着性能は Table 5 に示すとおりである。

接着性能、とくに耐水性能から見れば、樹脂番号 13 のものが明らかにすぐれている。しかし収率の点からは、同 15 のものがよく、モル比は 1 : 2、反応時間は 1.5 時間が適している。

III-3. 酸を触媒とし、加熱反応せしめた樹脂分を分離し、これをさらに脱水縮合せしめる方法

フェノール 1 mol、ホルムアルデヒド 2 mol に N/2 塩酸をフェノールに対し 10 % 加え、攪拌しながら 90 ~ 95 °C に加熱反応せしめ、反応液が白濁するにいたるや否や速やかに冷却して樹脂分を沈殿せしめて分離し、これをさらに 60 ~ 70 °C にて減圧、脱水せしめて、メチルアルコールにて希釈して、レジン率を 55 % とする。

この条件で製造した接着剤の性質および接着性能は Table 6 に示すとおりである。

Table 6 の結果から判断すると、煮沸試験や煮沸繰返し試験において、接着性能が比較的低いにもかかわらず、木部破断率が高いのは、接着剤の pH が極度に低いためと考えられる。

1 ~ 3 の異なる低温硬化のフェノール樹脂の製造法のうち、3 は接着剤の pH が低すぎて、接着後の耐老化性において、材を変質させたり、汚染が多く、実用的には 1 ~ 2 が推せんされる。

そこで、1 の製造法による接着剤の増量について検討を加えることとする。

III-4. 増量試験

一般に増量されていないが、欧米においては、ココナットやクルミの shell flour などを用いて増量されているので、小麦粉および珪藻土による増量について検討を行なう。使用したフェノール樹脂接着剤の番号は 9 で、すなわち、フェノール : ホルムアルデヒドのモル比は 1 : 2、反応温度および反応時間は 95 °C にて 3 時間、粘度は 2.5 poise であつた。その結果は Table 7 ~ 8 に示すとおりである。

小麦粉による増量効果は、20 ~ 40 部の増量範囲において見られるが、珪藻土による増量の場合には 20 ~ 40 部、特に 20 部において顕著に見られる。

III-5. Solidite との比較試験

市販品である三井化学製の Solidite と比較試験した結果は、Table 9 に示すように試作品は決して遜

Table 4. アルカリを触媒として加熱反応せしめた後、脱水縮合せしめたフェノール樹脂接着剤の性質と接着性能

Properties and adhesion strength of low temperature setting phenol resin adhesives (phenol 1 mol : formaldehyde 1.2~3 mol, catalyst NaOH 10 % soln. 5 parts for phenol 100 parts, period of heat reaction 1.5 to 3 hrs at 95°C, then dehydrate in low pressure at 60~70°C till resin content about 65 %, moreover add methylalcohol till resin content 55 %).

No. of phenol resin adhesives			1~3	4~6	7~9	10~12	
Phenol : formaldehyde mol ratio			1 : 1.2	1 : 1.5	1 : 2	1 : 3	
pH at start of heat reaction			7.5	7.5	7.4	7.3	
pH at end of heat reaction			7.3	7.3	7.2	7.1~7.2	
Viscosity at 20°C (poise)			2.3~2.5	2.4~2.5	2.5~2.7	2.7~2.9	
Period of heat reaction at 95°C	1.5 hrs	Normal test kg/cm ²	Max.	29.6 (10)	29.7 (100)	25.6 (100)	27.6 (80)
			Min.	24.3 (0)	25.6 (10)	21.2 (100)	13.0 (0)
			Ave.	25.5 (4)	28.6 (78)	21.7 (100)	21.2 (24)
		Boil test 〃	Max.	29.5 (5)	35.8 (100)	24.8 (100)	30.0 (90)
			Min.	19.3 (0)	28.8 (40)	21.2 (0)	21.2 (0)
			Ave.	24.8 (1)	32.3 (85)	22.8 (80)	25.6 (58)
	Boil repeat test 〃	Max.	33.9 (5)	28.7 (100)	25.7 (100)	28.5 (100)	
		Min.	24.6 (0)	20.4 (10)	21.7 (30)	18.2 (20)	
		Ave.	27.8 (2)	24.2 (81)	23.7 (66)	23.5 (68)	
	2.0 hrs	Normal test 〃	Max.	33.2 (80)	25.3 (100)	32.0 (100)	27.6 (100)
			Min.	27.4 (5)	21.6 (100)	27.5 (0)	17.7 (80)
			Ave.	29.3 (39)	22.7 (100)	28.3 (67)	24.8 (95)
Boil test 〃		Max.	26.6 (0)	28.5 (100)	27.3 (100)	27.6 (100)	
		Min.	18.2 (0)	19.9 (100)	23.3 (5)	21.3 (0)	
		Ave.	23.2 (0)	25.2 (100)	25.2 (64)	23.3 (73)	
Boil repeat test 〃	Max.	23.8 (0)	23.3 (100)	28.0 (100)	20.5 (100)		
	Min.	18.5 (0)	19.8 (100)	22.3 (5)	12.2 (0)		
	Ave.	23.3 (0)	21.7 (100)	26.2 (73)	18.3 (39)		
3.0 hrs	Normal test 〃	Max.	32.5 (100)	31.3 (100)	33.5 (100)	35.2 (100)	
		Min.	21.6 (90)	25.3 (80)	25.3 (10)	23.2 (10)	
		Ave.	25.6 (99)	27.3 (85)	31.0 (80)	26.7 (80)	
	Boil test 〃	Max.	27.8 (100)	22.8 (100)	33.2 (100)	25.3 (80)	
		Min.	20.4 (60)	18.8 (40)	25.3 (40)	20.7 (30)	
		Ave.	23.8 (93)	20.8 (88)	23.6 (79)	22.2 (75)	
Boil repeat test 〃	Max.	26.6 (100)	23.3 (100)	33.1 (100)	24.3 (100)		
	Min.	19.2 (90)	17.7 (70)	25.0 (80)	15.3 (10)		
	Ave.	20.2 (98)	20.6 (86)	28.6 (91)	21.0 (69)		

- Remarks : (1) Species of veneer : beech, thickness 1.5 mm, rotary veneer.
 (2) Moisture content : 10.5~12.3 %
 (3) Construction of plywood : 1.5 mm thickness veneer, 3 ply.
 (4) Preparation of adhesives : hardner (Naphthalin sulfonic acid 50 % soln.) 10 parts add to phenol resin solution parts.
 (5) Rate of spread : 385 g/m².
 (6) Cold press : pressure 15 kg/cm², 1 hr, room temperature.
 (7) Hot press : pressure 15 kg/cm², 3 min, 110°C.
 (8) Number of test pieces : 18~20 at each test.

Table 5. 最初にアルカリを触媒として、加熱反応せしめ、これに塩酸を加えて中和し、樹脂分を沈殿分離せしめたフェノール樹脂接着剤の性質と接着性能

Properties and adhesion strength of low temperature setting phenol resin adhesives (phenol, 1 mol : formaldehyde 1.5~3 mol, catalyst NaOH 10 % soln. 20 parts for phenol 100 parts, period of heat reaction 1.3~1.5 hrs. at 95°C, then HCl 10 % soln. add to this phenol resin till pH is 7, the resin separate from this soln., the resin is added some methanol till resin content about 55 %).

No. of phenol resin adhesives			38	14	15	16
Phenol : formaldehyde mol ratio			1 : 1.5	1 : 2	1 : 2	1 : 3
Period and temp. of heat reaction			95°C, 1.3 hrs	9.5°C, 1 hr	95°C, 1.5 hrs	95°C, 1 hr
pH at start of heat reaction			8.5	8.5	8.5	8.5
pH at end of heat reaction			8.1	8.0	8.0	7.9
Viscosity at 20°C (poise)			2.1	2.2	2.2	2.1
Adhesion strength (Wood failure %)	Normal test <i>kg/cm²</i>	Max.	28.6 (100)	31.8 (100)	31.2 (100)	32.8 (100)
		Min.	27.0 (10)	25.8 (80)	22.2 (100)	22.7 (90)
		Ave.	28.2 (85)	27.6 (93)	26.5 (100)	27.0 (99)
	Boil test ∕	Max.	36.7 (100)	30.9 (100)	29.3 (100)	25.8 (100)
		Min.	31.5 (40)	22.6 (0)	23.6 (40)	19.6 (50)
		Ave.	34.2 (40)	25.6 (43)	26.8 (85)	33.2 (91)
	Boil repeat test ∕	Max.	38.5 (100)	29.4 (100)	30.3 (100)	24.8 (100)
		Min.	31.2 (90)	16.6 (0)	23.3 (60)	19.7 (0)
		Ave.	34.3 (98)	21.2 (79)	27.0 (80)	23.4 (48)

Remarks : Same in Table 4.

Table 6. 酸を触媒として反応せしめ、樹脂分を分離し、さらに脱水縮合せしめたフェノール樹脂接着剤の性質と接着性能

Properties and adhesion strength of low temperature setting phenol resin adhesives (phenol 1 mol : formaldehyde 2 mol, catalyst N/2 HCl soln. 10 parts for phenol 100 parts, period of heat reaction 15 min, when the solution become white cloudy, rappidly cool and separate, then dehydrate in low pressure at 60~70°C till resin content about 65 %, moreover add methylalcohol till resin content about 55%).

No. of phenol resin adhesives			17
Phenol : formaldehyde mol ratio			1 : 2
Period and temp. of heat reaction			95°C, 15 min
pH at start of heat reaction			1.2
pH at end of heat reaction			1.2
Viscosity at 20°C (poise)			1.85
Adhesion strength (Wood failure)	Normal test <i>kg/cm²</i>	Max.	33.8 (90)
		Min.	30.6 (0)
		Ave.	32.3 (22)
	Boil test ∕	Max.	27.2 (100)
		Min.	19.7 (40)
		Ave.	23.2 (85)
	Boil repeat test ∕	Max.	25.0 (100)
		Min.	21.2 (90)
		Ave.	23.1 (99)

Remarks : Same in Table 4.

Table 7. No. 9 のフェノール樹脂接着剤による小麦粉の増量試験

The adhesion strength of lauan plywood glued with wheat flour extended phenol resin adhesive (No. of adhesive 9, that is mol ratio 1 : 2, period of heat reaction at 95°C, 3 hrs, see Table 4).

Preparation of adhesives	Phenol resin adhesives No. 9		100	100	100	100
	Wheat flour		0	12	24	36
	Methyl alcohol		0	8	16	24
	Hardner		10	10	10	10
Adhesion strength (Wood failure)	Normal test kg/cm^2	Max.	17.6 (100)	18.2 (100)	19.1 (100)	18.8 (100)
		Min.	13.7 (50)	14.7 (70)	16.3 (90)	11.9 (100)
		Ave.	15.3 (68)	15.5 (85)	17.2 (95)	14.6 (100)
	Boil test 〃	Max.	16.3 (100)	13.8 (100)	11.4 (80)	13.7 (15)
		Min.	10.8 (70)	11.4 (20)	9.2 (0)	10.3 (0)
		Ave.	12.2 (89)	12.1 (50)	10.1 (26)	11.6 (5)
	Boil repeat test 〃	Max.	11.9 (90)	11.8 (80)	11.7 (50)	11.5 (80)
		Min.	9.9 (60)	9.8 (25)	9.0 (5)	9.5 (5)
		Ave.	10.8 (75)	10.9 (52)	10.0 (22)	9.8 (20)

- Remarks : (1) Species of veneer : lauan, rotary veneer.
 (2) Moisture content : 10.5~12.6 %.
 (3) Construction of plywood : 1.2×1.9×1.2 mm.
 (4) Hardner : Naphthalin sulfonic acid 50 % soln.
 (5) Rate of spread : 385 g/m².
 (6) Cold press : pressure 10 kg/cm², 1 hr, room temp.
 (7) Hot press : pressure 10 kg/cm², 4 min, 110°C.
 (8) Number of test pieces : 18~20 at each test.

Table 8. No. 9 のフェノール樹脂接着剤による珪藻土の増量試験

The adhesion strength of lauan plywood glued with diatomaceous earth extended phenol resin adhesive (No. of adhesive 9, that is mol ratio 1 : 2, period of heat reaction at 95°C, 3 hrs, see Table 4).

Preparation of adhesives	Phenol resin adhesives No. 9		100	100	100
	Diatomaceous earth		0	7	14
	Methyl alcohol		0	13	26
	Hardner		10	10	10
Adhesion strength (Wood failure)	Normal test kg/cm^2	Max.	17.7 (100)	17.8 (100)	15.0 (60)
		Min.	13.7 (50)	15.0 (100)	13.9 (5)
		Ave.	15.2 (68)	16.7 (100)	14.3 (21)
	Boil test 〃	Max.	15.8 (100)	19.3 (100)	13.2 (100)
		Min.	10.8 (70)	14.8 (100)	10.1 (5)
		Ave.	12.3 (89)	16.7 (100)	12.3 (46)
	Boil repeat test 〃	Max.	12.3 (89)	18.7 (100)	13.0 (90)
		Min.	9.9 (60)	13.8 (90)	9.1 (5)
		Ave.	11.0 (75)	16.0 (99)	11.1 (44)

Remarks ; Same in Table 4.

色なく、むしろ若干すぐれているが、いずれもメタノール溶性であつて、水溶性をもつていない欠点がある。さらに、naphthalin sulfonic acid のような酸性硬化剤を使用しなければならない欠点もある。

IV 水溶性フェノール樹脂接着剤の製造

フェノールの 1 核体または 2 核体に、メチロール基が付加するにしたがつて、水に不溶性になるが、フェノールとホルムアルデヒドを過剰のアルカリの存在のもとで反応させると、フェノール末端基の OH 基とアルカリの、たとえば Na と置換し、極性の -ONa になつて完全水溶性の樹脂となる。このように生

Table 9. Solidite と試作フェノール樹脂接着剤との比較試験

The adhesion strength of beech plywood glued with Solidite (room temperature setting phenol resin made by Mitsui Chemical Co.—trade name) and No. 9 phenol resin adhesives, that is mol ratio 1 : 2, period of heat reaction at 95°C, 3 hrs, see Table 4.

Preparation of adhesive	Sort of phenol resin		Solidite 100	No. 9 resin 100
	Naphthalin sulfonic acid 50% sol.		10	10
Adhesion strength (wood failure)	Normal test <i>kg/cm²</i>	Max.	32.2 (100)	38.7 (100)
		Min.	28.2 (30)	33.8 (90)
		Ave.	29.6 (89)	35.2 (99)
	Boil test 〃	Max.	32.2 (90)	31.9 (100)
		Min.	26.3 (40)	27.6 (90)
		Ave.	29.6 (63)	29.8 (99)
Boil repeat test 〃	Max.	29.3 (100)	32.5 (100)	
	Min.	20.3 (10)	26.0 (100)	
	Ave.	25.8	28.6 (100)	

Remarks : Same in Table 4.

成された接着剤は一般に安定性が悪く、貯蔵期間が短い欠点があるばかりでなく、強アルカリ性であるために、被接着材の変色および変質を生じやすい欠点がある。

これらの欠点を改良した水溶性フェノール樹脂接着剤の製造法として、次の 2 種が考えられる。

1. アルカリを触媒として加熱反応せしめる方法
2. アルカリを触媒として加熱反応せしめ、水和度が低下した際に、レゾルシノールを添加して、中性でしかも水溶性の接着剤を製造する方法

以上の方法によつてフェノールとホルムアルデヒドのモル比および反応時間の影響について検討を行なつた。

IV-1. アルカリを触媒として加熱反応せしめる方法

フェノール 1 mol とホルムアルデヒド 1.5~2 mol に 10% 苛性ソーダ溶液をフェノールに対し 20% 加え、逆流冷却器を付して攪拌しながら 4~14 時間、60~80°C にて加熱反応せしめ、同温度にて減圧脱水し、樹脂率約 50% の赤褐色の粘調な樹脂液をうる。この条件で製造した接着剤および市販品の性質および接着性能は、Table 10 に示すとおりである。

この結果から考察するに、試作接着剤番号 22 は加熱温度が低温であるために、製造に長時間を要し、

しかも木部被断率の偏差が大きい傾向にある。試作番号 28 のものは、Fv (接着剤と木材の界面に作用する分子間引力) より Fc (接着層のフェノール樹脂自体の凝集力) が大きく、しかも Fv や Fc のいずれもが Fw (木材の凝集力) より低いことがわかる。著者らが接着機構の研究の際に明らかにしたフェノール樹脂の特長を示しているものといえる。

なお、いずれの場合においても汚染の傾向があるため、中性でしかも汚染性のない、しかも Fc や Fv が Fw より大きいフェノール樹脂接着剤を製造する必要がある。

Table 10. アルカリを触媒として低温にて加熱反応せしめた後、脱水せしめたフェノール樹脂と市販の水溶性樹脂接着剤の性質と接着性能

Properties and adhesion strength of phenol resin adhesives (phenol 1 mol : formaldehyde 1.5~2 mol, catalyst NaOH 20 % soln. 20 parts for phenol 100 parts, period of heat reaction 4 to 14 hrs at 60~80°C, then dehydrate in low pressure at same temperature till resin content about 50 %) and commercial water soluble adhesive.

No. of phenol resin adhesives		22	28	Commercial adhesives	
Phenol : formaldehyde mol ratio		1 : 1.5	1 : 2		
Period and temp. of heat reaction		60°C, 14 hrs	80°C, 4 hrs		
pH at start of heat reaction		8.6	8.6		
pH at end of heat reaction		8.2	8.1	10.2	
Viscosity at 20°C (poise)		1.35	2.42	1.28	
Adhesion strength (Wood failure %)	Normal test kg/cm ²	Max.	31.4 (100)	31.5 (20)	24.8 (10)
		Min.	24.2 (30)	23.5 (0)	17.2 (0)
		Ave.	25.2 (66)	28.3 (7)	22.5 (2)
	Boil test 〃	Max.	32.2 (60)	34.6 (15)	25.7 (10)
		Min.	17.7 (0)	22.0 (0)	15.7 (0)
		Ave.	25.7 (20)	24.3 (3)	22.0 (2)
	Boil repeat test 〃	Max.	30.5 (90)	36.5 (30)	22.6 (0)
		Min.	17.7 (5)	22.4 (0)	16.8 (0)
		Ave.	25.0 (34)	27.5 (8)	20.2 (0)

Remarks : Same in Table 1.

IV-2. アルカリを触媒として加熱反応せしめ、水饱和度が低下した際に、レゾルシノールを添加して、中性でしかも水溶性の接着剤の製造法

フェノール 0.9~0.95 とホルムアルデヒド 2 mol に 20 % 苛性ソーダ溶液を 0.085 mol 加え、逆流冷却器を付して攪拌しながら、45 分、90~95°C にて加熱反応せしめた後冷却し、内温 50°C 以下でレゾルシノール 0.05~0.1 mol および methanol を等量混じた液を添加し、さらに 2 hrs, 65~70°C にて加熱する。水饱和度は冷却時に 350 くらいまでに低下したものが、レゾルシノールの添加により無限大となる。

この条件により製造した接着剤の性質および接着性能は、Table 11 に示すとおりである。

なお、このフェノール樹脂のうち、フェノールとレゾルシノールのモル比 0.9 : 0.1 のものは、『レジンシートによるオーバーレイに関する研究(第3報)⁷⁾および(第5報)⁸⁾』の台板合板用接着剤および同(第3報)のレジンシート用樹脂として、また、0.95 : 0.05 のものは、同上(第4報)⁹⁾、(第5報)のレジンシート用樹脂としても、それぞれ使用し、実用試験に供している。

この条件で製造した接着剤が水と無限大で、しかも中性であるのは、やや過剰の NaOH soln. を添加して、メチロール基 (-CH₂OH) およびフェノールの OH 基の水素が Na と置換し、極性の -ONa となり、水に溶解するが、加熱の進むにしたがつて 2 核体、3 核体と縮合が部分的にすすみ、水と度が低下するが、そこでフェノール性物質のうち、フェノール性の OH の数が増すと水に対する溶解度が大きくなる傾向があり、ことにレゾルシノールは溶解度 (g/100 g H₂O) が 103.0 で、もつともよく水に溶ける性質を有しているの、その添加により、ふたたび水と度が増大するものと思われる。すなわち、反応中には入ったレゾルシノールが迅速にメチロール化をし、その水素と Na が置換して、水溶性の大なるレゾール樹脂を生ずることが、中性でしかも溶解性の大なる接着剤を生ずるものと思われる。

Table 11. アルカリを触媒として加熱反応せしめ、水と度が低下した際にレゾルシノールを添加し、さらに加熱反応せしめた水溶性で、しかも中性のフェノール樹脂接着剤の性質および接着性能

Properties and adhesion strength of neutral and water soluble phenol resin (phenol 0.9~0.95 mol : formaldehyde 2 mol, catalyst 20 % NaOH 0.85 mol are mixed and agitated for about 45 min at 90~95°C till hydrate degree decrease 300~350, then cool till inner temperature slow down 50 °C, resorcinol 50 % methanol solution add in this solution, moreover agitate for 2 hrs at 65~70°C).

No. of phenol resin adhesives			31	46
Phenol : resorcinol : formadehyde mol ratio			0.9 : 0.1 : 2	0.95 : 0.05 : 2
Period and temp. of heat reaction			90°C 45 min, 65°C 2 hrs	90°C 45 min, 65°C 2 hrs
pH at start of heat reaction			8.6	8.6
pH at end of heat reaction			7.0	7.2
Viscosity at 30°C and resin content			1.20 poise, 46.5 %	1.18 poise, 46.4 %
Adhesion strength (Wood failure %)	Normal test kg/cm ²	Max.	29.2 (100)	25.6 (100)
		Min.	14.0 (20)	13.8 (20)
		Ave.	21.7 (80)	21.4 (65)
	Boil test 〃	Max.	30.7 (100)	24.8 (100)
		Min.	19.3 (0)	15.2 (0)
		Ave.	23.4 (61)	20.7 (54)

- Remarks : (1) Species of veneer : lauan, thickness 1.2 mm, rotary.
 (2) Moisture content : 10.2~11.8%.
 (3) Construction of plywood : 1.2×1.2×1.2 mm, 3 ply.
 (4) Preparation of adhesives : soybean flour (benzen extracted) 10 parts add to phenol resin solution 100 parts.
 (5) Rate of spread : 385 g/m².
 (6) Cold press : pressure 10 kg/cm², 2 hrs at room temperature.
 (7) Hot press : pressure 10 kg/cm², 8 min, 120°C.

フェノール : レゾルシノール : ホルムアルデヒドは 0.9~0.95 : 0.05~0.1 : 2 mol で製造する際に、レゾルシノールの添加量とその添加時期に問題がある。添加量の多いほど、接着剤の性質はすぐれているが、原価が高くなるので、低価にするためにレゾルシノールの添加量が 0.025~0.03 mol でも、水溶性をもたらすことができることが明らかにされた。また添加の時期は、反应当初からレゾルシノールを添加しても、フェノール樹脂接着剤を合成することができるが、縮合が遅く、粘度が小であるため、長時間反応させなければならない欠点がある。

V 結 言

フェノール樹脂は高い耐水性を有するため、合板、集成材、パーティクルボードなどの業界において使用したいのであるが、硬化温度が高すぎるとか、接着剤自体が着色しているため汚染を生じやすいとか、水素イオン濃度が中性のものは製造できないなどといわれている。

フェノールとホルムアルデヒドを苛性ソーダの触媒によりフェノール樹脂の初期縮合物を合成し、その際にホルムアルデヒドの一部を ^{14}C でラベルされたパラホルムアルデヒドで置換して、一定時間ごとに反応液の試料をとり、2次元ペーパークロマトグラフィーで単量体を分離し、スポットを直接法および抽出法で GM カウンターにより測定して、組成成分の移行を調べた。

その結果、O-methylol phenol および P-methylol phenol は減少し、2,4,6-trimethylol phenol は増加し、2,4 および 2,6-dimethylol phenol は増減が見受けられなかった。

単量体の移行状態と接着性能との関連をもとめるために R. I. を含まない樹脂を同一条件で合成し、その接着性能を調べたところ、樹脂分の増加と 2,4,6-trimethylol phenol の増加がもつとも接着性能の向上に役だっていることが判明した。

アルコール溶性で、しかも低温硬化性のフェノール樹脂接着剤として、(1) アルカリを触媒として加熱反応せしめて脱水縮合せしめる方法、(2) 最初にアルカリを触媒として加熱反応せしめ、これに塩酸を加えて中和し、樹脂分を洗脱分離せしめる方法、(3) 酸を触媒として反応せしめ、樹脂分を分離し、さらに脱水縮合せしめる方法などの3方法につき、モル比および反応時間の影響を検討して、2,4,6-trimethylol phenol の多いと思われる製造法による接着剤が良好なる接着性能を有することが判明した。

さらに、水溶性フェノール樹脂接着剤として、(1) アルカリを触媒として加熱反応せしめる方法、(2) アルカリを触媒として加熱反応せしめる水と度が低下した際に、レゾルシノールを添加して、中性で、しかも水溶性接着剤の製造法などの2方法につき、モル比および反応時間との関係を調べて、新しい中性で水溶性の接着剤を開発した。

文 献

- 1) 井本・垣内・山崎・瀬戸：高分子展望，高分子化学刊行会，(1954) p. 1~25.
- 2) 堀岡・野口・森屋・大黒：材質改良に関する研究，第7報，R. I. による尿素樹脂接着剤の合成とその接着性能について，林試研報，113，(1959) p. 1~20.
- 3) FREEMAN, J. H. : Anal. chem., **24**, 955, (1952).
- 4) 井本・垣内・近藤：工化，**55**, 369, (1952) : **56**, 196, (1953).
- 5) 瀬戸・堀内：工化，**57**, 689, (1954).
- 6) FREEMAN, J. H. : Synthesis of the polymethylols of phenol. JACS, **74**, 6257, (1952).
- 7) 松本：レジンシートオーバーレイに関する研究 第3報，石炭酸樹脂によるレジンシートの製造とオーバーレイ処理およびオーバーレイ合板の耐候性試験，林試研報，143，(1962) p. 137~155.
- 8) 松本：レジンシートによるオーバーレイに関する研究，第5報，原紙の厚さを異にする石炭酸樹脂レジンシートオーバーレイ合板の製造とその耐候性試験，林試研報，150，(1963) p. 67~87.
- 9) 中村・川村：レジンシートオーバーレイに関する研究，第4報，石炭酸レジンシートオーバーレイ合板の塗装性，林試研報，148，(1963) p. 125~140.

Research for the Improvement of Wood (Rep. No. 9).
The synthesis and adhesion property of phenol-formaldehyde resin adhesives.

Kunisuke HORIOKA and Akio ÔKURO

(Résumé)

The high temperature at curing, red-brown staining by colored resin adhesive, and low or high hydrogen ion concentration of phenol resin adhesive have retained much of their popularity for use in water-proof plywood, exterior type laminated wood, and high moisture resistant particle board.

Therefore, experiments have been carried out with a view to improving the properties of phenol-formaldehyde resin adhesive, in which paraformaldehyde labeled with radioisotope ^{14}C are used as the materials of adhesive, phenol and formaldehyde are allowed to react for the condensation with catalyst (NaOH soln.), then the phenol-formaldehyde resin is made.

The sample (small amount of phenol resin adhesive) of condensation at this process is taken from this reaction, then separated by paper-chromatography. According to the counting of the run of flow of spots, the components of the phenol-formaldehyde resin adhesive are measured (quantitative analysis). This reveals that O-methylol phenol and p-methylol phenol decrease slowly, but, 2·4·6 trimethylol phenol increase; 2·4 and 2·6 dimethylol do not change at all practically.

An examination of adhesion property was conducted in these plywoods glued with samples of phenol resin adhesive picked up at each stage of same condensation (without radioisotope), and the experiments made clear the role of 2·4·6 trimethylol phenol and resin content.

Alcohol soluble and lower temperature setting phenol resin adhesives are made by the following three methods.

- (1) Phenol and formaldehyde are allowed to react with the catalyst of NaOH solution (1.5 ~ 3 hrs at 95°C), then dehydrated and condensed.
- (2) Phenol and formaldehyde are allowed to react with the catalyst of NaOH solution (1.3 ~ 1.5 hrs at 95°C), then HCl 10 % soln. is added to this phenol resin till pH is neutralized. The resin is separated from this soln., and to the resin is added some volume of methanol.
- (3) Phenol and formaldehyde are allowed to react with the catalyst HCl N/2 solution (only 15 min). When the solution becomes cloudy white, rapidly cool and separate; then dehydrate in low pressure at 60~70°C, and add methanol.

According to the examination of adhesion property, the method of (1) and (2) both give good results, because these phenol resin adhesives have much 2·4·6 trimethylol phenol.

Water soluble phenol resin adhesives are made by the following two methods.

- (1) Phenol and formaldehyde are allowed to react with the catalyst of NaOH solution for 4 to 14 hrs at 60~80°C, then dehydrated.
- (2) Phenol and formaldehyde are allowed to react with the catalyst of NaOH solution for 45 min at 90~95°C till hydrate degree decreases 300~350, then cool till inner temperature slows down to 50°C, a small volume of resorcinol 50 % methanol solution is added to this solution, then agitated for 2 hrs at 65~70°C.

According to the examination of adhesion property, the methods of (1) and (2) both give good results, because these water soluble phenol resins (especially, the phenol resin adhesives made by the method of (2), have perfect water solubility and pH is almost entirely neutralized, having much trimethylol phenol and dimethylol resorcinol.