

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 228**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/24** (2006.01)  
**C09D 167/00** (2006.01)  
**C09D 167/02** (2006.01)  
**C09J 167/00** (2006.01)  
**C09J 167/02** (2006.01)  
**C08J 7/04** (2006.01)  
**C09J 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2012 PCT/EP2012/056842**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12140237**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12713190 (2)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2697293**

54 Título: **Material compuesto que comprende un bio relleno y un polímero específico**

30 Prioridad:

**14.04.2011 EP 11162428**  
**14.04.2011 US 201161475431 P**  
**14.04.2011 EP 11162445**  
**14.04.2011 US 201161475411 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.02.2017**

73 Titular/es:

**UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM (100.0%)**  
**Spui 21**  
**1012 WX Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**ALBERTS, ALBERT HENDERIKUS y**  
**ROTHENBERG, GAD**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

ES 2 603 228 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Material compuesto que comprende un bio relleno y un polímero específico

5 Campo

[0001] La presente invención pertenece a un material compuesto que comprende un relleno y un polímero específico.

10 Más en particular, la presente invención pertenece a un material compuesto que comprende un relleno granuloso con base bio o fibroso y un polímero específico.

Antecedentes

15 [0002] Los materiales compuestos que comprenden productos de relleno granuloso con base bio o fibrosos son conocidos en la técnica. Éstos incluyen, por ejemplo, materiales compuestos que comprenden productos de relleno de base vegetal, tales como MDF (panel de fibra de densidad media), HDF (panel de fibra de alta densidad), contrachapado, tablero de virutas orientadas (OSB) denominado también como tablero de virutas, panel de partículas y compuestos resina-papel como Formica™.

20 Estos materiales comprenden un relleno granuloso de base vegetal o fibroso en combinación con un polímero para mantener el material unido.

[0003] Los polímeros convencionales usados en la producción de estos tipos de materiales compuestos tienen varias desventajas.

25 Dependiendo de su naturaleza, pueden causar la liberación lenta de formaldehído, los materiales compuestos que los contienen no pueden ser desechados como residuos orgánicos, y cuando son quemados pueden provocar la emisión de componentes no deseados.

La presente invención proporciona un material compuesto que resuelve estos problemas.

Resumen

30 [0004] La invención proporciona un material compuesto que comprende 10-95 % en peso de un relleno granuloso con base bio o fibrosa y al menos 5 % en peso de un poliéster derivado de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y un poliácido, donde el poliácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico como ácido tricarbóxico.

35 En una forma de realización preferida, el relleno es en forma de partículas, fibras, y/o capas aleatorias o no aleatorias.

[0005] En una forma de realización preferida, en el material compuesto según la invención, un material de tipo chapa poroso se usa como relleno.

40 [0006] Preferiblemente, un material en partículas, por ejemplo, en forma de pulverizado, polvo, copos, o virutas, se usa como relleno.

45 [0007] Preferiblemente se usa un relleno de base vegetal, en particular un material celulósico o lignocelulósico, más en particular uno o más materiales seleccionados de astillas de madera, copos de madera, serrín, pulpa, por ejemplo, pulpa de papel (reciclado) o pulpa de otra fibra, y fibras derivadas de plantas tales como algodón, lino, linaza y cáñamo.

50 [0008] En otra forma de realización, un relleno derivado animal, en particular una fibra derivada animal tal como lana, pelo, seda o plumas se usa como relleno.

[0009] Preferiblemente, el polialcohol es seleccionado de uno o más de glicerol, sorbitol, xilitol, manitol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, y 1,2-etano diol, en particular glicerol.

55 [0010] En una forma de realización preferida de un material compuesto según la invención, el poliéster es un poliéster de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono con un ácido seleccionado de los diácidos alifáticos y triácidos con 3-15 átomos de carbono, donde el ácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico como ácido tricarbóxico.

60 [0011] Preferiblemente, el ácido contiene al menos 30 % en peso de ácido tricarbóxico, calculado sobre la cantidad total de ácido, preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 70 % en peso, más en particular al menos 90 % en peso, o incluso al menos 95 % en peso, donde el ácido puede, en particular, ser ácido cítrico.

65 [0012] En otra forma de realización, el ácido contiene al menos 10 % en peso de ácido dicarbóxico, calculado sobre la cantidad total de ácido, preferiblemente al menos 30 % en peso, más preferiblemente al menos 50 % en peso,

todavía más preferiblemente al menos 70 % en peso, el ácido dicarboxílico en particular siendo seleccionado de uno o más de ácido succínico y ácido itacónico.

5 [0013] En una forma de realización preferida, el relleno está presente en una cantidad de al menos 20 % en peso, en particular al menos 40 % en peso, más en particular al menos 50%, y/o como máximo 95%, más en particular como máximo 90%.

10 [0014] La invención proporciona además un método para la fabricación de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende combinar el relleno con el polímero o precursor del mismo, y someter la combinación a un paso de curado.  
En una forma de realización preferida, el relleno se combina con alcohol y monómeros ácidos en la fase líquida, y la combinación se somete a un paso de curado hasta que el polímero se ha solidificado.

15 [0015] En otra forma de realización del método para la fabricación de un material compuesto según la invención, el alcohol y ácido se combinan y son sometidos a condiciones de polimerización para formar un polímero en forma líquida, el polímero líquido es luego combinado con el relleno y la combinación se somete a un paso de curado hasta que el polímero se ha solidificado.

20 [0016] En una forma de realización preferida de un método según la invención, el paso de curado abarca someter la combinación de relleno y polímero a una temperatura en el rango de 20-120°C, en particular 40-150°C, más en particular 80-130°C y a una presión de 1-100 bar, en particular 2-50 bar, más en particular 2-20 bar, durante un periodo de al menos 5 minutos, hasta que el polímero se ha solidificado.

25 [0017] También se proporciona un kit de partes que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una parte que comprende un material compuesto según la invención.  
Preferiblemente, dicho kit de partes es un ensamblaje que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una cubierta que rodea dicha parte completamente o parcialmente, donde la cubierta comprende un poliéster derivado de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y un poliácido, donde el poliácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico como ácido tricarboxílico.

30 [0018] En otro aspecto, la invención proporciona una parte para usar en un kit de partes según la invención, que comprende un material compuesto según la invención.  
Preferiblemente, dicha parte es una cubierta para usar en un ensamblaje tal como se ha definido anteriormente.

35 [0019] La invención proporciona además el uso de un material compuesto según la invención como material ignífugo.

40 [0020] La invención proporciona además un método para disminuir las propiedades de propagación del fuego de un sistema que comprende incorporar a éste una parte que comprende un material compuesto según la invención.

[0021] La invención proporciona además una cubierta protectora contra el fuego que comprende un material compuesto según la invención.

45 [0022] Preferiblemente, la cubierta protectora contra el fuego está destinada a proteger el cuerpo humano o animal.

#### Descripción detallada

50 [0023] La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende 10-95 % en peso de un relleno granuloso con base bio o fibroso y al menos 5 % en peso de un poliéster derivado de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y poliácido, donde el poliácido

[0024] El poliéster usado en la presente invención no contiene estructuras aromáticas o heteroátomos N o S. Más en particular, consiste esencialmente en carbono, hidrógeno, y átomos de oxígeno.  
Por lo tanto, muestra un perfil limpio al arder, un buen perfil de HSE (salud, seguridad y medio ambiente) y es también es adecuado para ser desechado como residuos orgánicos.

[0025] A diferencia de los materiales compuestos basados en polímeros convencionales, el material compuesto según la invención puede por lo tanto ser desechado como residuos orgánicos.

60 [0026] El polímero se hidroliza lentamente en agua.  
Así, cuando el material compuesto se usa como relleno de terreno, el polímero se degradará lentamente, haciendo el relleno granuloso con base bio o fibroso disponible para la degradación biológica.

65 [0027] Sorprendentemente, también se ha descubierto que los materiales compuestos según la invención muestran una alta resistencia al fuego.  
Esto hace que el material compuesto según la invención sea sumamente adecuado como material de construcción y

en otras aplicaciones en las que la resistencia al fuego es importante.

El compuesto según la invención, por lo tanto, combina buenas propiedades técnicas con buenas propiedades para ser desechado.

5 [0028] Otra ventaja es que el polímero usado en el compuesto según la invención se puede derivar en su totalidad de recursos vegetales renovables.

No tiene que depender de combustibles fósiles.

10 [0029] Otra ventaja es que el compuesto según la invención se puede derivar en su totalidad de recursos bioderivados renovables, en particular recursos vegetales.

No tiene que depender combustibles fósiles.

[0030] El material granuloso con base bio o fibroso está presente en el material compuesto según la invención como relleno.

15 Si la cantidad de relleno es inferior a 10 % en peso, un material compuesto con las propiedades deseadas puede ser difícil de obtener. Si la cantidad de relleno está por encima de 95 % en peso, la cantidad de matriz poliéster será demasiado baja para proporcionar al producto propiedades adecuadas.

20 [0031] En una forma de realización, el relleno está presente en una cantidad de al menos 20 % en peso, en particular al menos 40 % en peso, más en particular al menos 50%.

En algunas formas de realización, la cantidad de relleno puede ser como mucho 90%.

[0032] El poliéster está presente en una cantidad de al menos 5 % en peso.

Se puede preferir que el poliéster esté presente en una cantidad de al menos 10 % en peso.

25 [0033] La cantidad de poliéster estará por debajo de 80 % en peso, porque de otro modo la cantidad de relleno será demasiado baja.

[0034] El relleno es un relleno granuloso con base bio o fibroso.

30 En el contexto de la presente descripción, la palabra con base bio se refiere a productos de relleno que son derivados de plantas o materiales con base animal.

También pueden usarse combinaciones de diferentes tipos y materiales de productos de relleno.

[0035] En una forma de realización, es un relleno granuloso con base vegetal o fibroso.

35 En este caso, el relleno puede ser un material celulósico o lignocelulósico.

[0036] El relleno puede estar en forma de partículas o fibras individuales, pero también en forma de un material agregado, por ejemplo, en forma de capas tejidas o no tejidas.

40 [0037] En el contexto de la presente descripción, la palabra fibra abarca monofilamentos, hilos de multifilamentos, hilos, cintas, bandas, y otros objetos alargados con una sección transversal regular o irregular y una longitud sustancialmente más larga que la anchura y el grosor.

45 [0038] En una forma de realización, el relleno de tipo fibra está en forma de un material de tipo lámina poroso, por ejemplo, en forma de una hoja en la que las fibras están orientadas de una manera aleatoria o no aleatoria.

[0039] En una forma de realización, las fibras están orientadas en la capa de una manera aleatoria, por ejemplo, en una lámina no tejida.

50 [0040] En otra forma de realización, las fibras están orientadas de una manera no aleatoria.

En el contexto de la presente descripción, la expresión orientada de una manera no aleatoria se refiere a todas las estructuras en las que las fibras están conectadas entre sí de una manera más o menos regular.

Los ejemplos incluyen capas tejidas, capas de punto, capas donde las fibras están orientadas en paralelo, y cualquier otra capa donde fibras están conectadas entre sí en un patrón repetitivo.

55 Algunos ejemplos de materiales adecuados son capas tejidas o no tejidas de, por ejemplo, algodón o lino.

[0041] En una forma de realización, las capas tienen una luz de malla en el rango de 0,01 a 5 mm.

60 [0042] En otra forma de realización, el relleno se basa en un material en partículas, por ejemplo, en forma de pulverizado, polvo, pulpa, fibras rotas, copos, o virutas.

Los ejemplos incluyen astillas de madera, copos de madera, y serrín, y pulpa, por ejemplo, pulpa de papel (reciclado) o pulpa de otra fibra.

[0043] En otra forma de realización, el relleno se basa en fibras derivadas vegetales.

65 Los ejemplos incluyen algodón, lino, linaza, cáñamo, etc.

[0044] El relleno también se puede basar en productos de relleno derivados animales, en particular en fibras derivadas animales tales como lana, pelo y seda, y fibras derivadas de plumas, como por ejemplo plumas de pollo. Cuando convenga, otras partes de los despojos también pueden usarse.

5 [0045] Puede ser preferible que el relleno tenga un carácter fibroso o carácter laminar, por ejemplo como demuestra la proporción de aspecto entre la dimensión más grande, la longitud, y la dimensión más pequeña, el grosor, siendo al menos 3, en particular al menos 5.

En algunas formas de realización, la proporción de aspecto puede ser al menos 10, o incluso más alta.

10 Se cree que el uso de material con un carácter fibroso o laminar llevará a un material con propiedades direccionales mejoradas, por ejemplo una fuerza aumentada.

[0046] El compuesto según la invención puede ser obtenido mediante combinación del relleno con el polímero o el precursor del mismo, y sometiendo la combinación a un paso de curado.

15 [0047] La combinación del relleno con el polímero o precursor del mismo se puede realizar de varias maneras, dependiendo del tipo y cantidad de relleno y polímero.

[0048] En una forma de realización, el polímero o precursor del mismo está en forma líquida.

20 [0049] En una forma de realización, el relleno se mezcla a través del líquido utilizando un aparato de mezcla convencional.

En otra forma de realización, el relleno se introduce en un molde y el líquido se aplica sobre el relleno dentro del molde.

25 En otra forma de realización, el material compuesto es un laminado que puede ser obtenido, por ejemplo, mediante revestimiento o impregnación de las capas individuales con un polímero o precursor del mismo en forma líquida.

En cualquier caso, la combinación resultante de relleno y polímero líquido está sujeta a un paso de curado hasta que se obtiene un compuesto sólido.

30 [0050] También se prevén combinaciones de diferentes métodos, por ejemplo, combinaciones de laminados y materiales mezclados.

[0051] En una forma de realización, el relleno se combina con monómeros en fase líquida, y la combinación se somete a un paso de curado hasta que se obtiene un compuesto sólido.

35 [0052] Como se ha indicado anteriormente, en otra forma de realización, el polialcohol y poliácido se combinan y son sometidos a condiciones de polimerización para formar un polímero en forma líquida.

El polímero líquido luego es combinado con el relleno, y la combinación se somete a un paso de curado hasta que se obtiene un compuesto sólido.

40 [0053] En esta forma de realización, la materia prima es un polímero con un grado de polimerización tal que el polímero sigue siendo líquido.

En esta especificación, el polímero líquido que más tarde será combinado con el relleno también se puede denominar prepolímero.

45 [0054] En la fabricación del prepolímero, la polimerización se realiza hasta tal punto que se forma un polímero líquido cuya viscosidad es tal que el material de relleno se puede incorporar a él sin problemas de mezclabilidad.

Opcionalmente, el polímero se puede calentar para reducir su viscosidad.

Está dentro del alcance de la persona experta el determinar una viscosidad adecuada, teniendo en cuenta el tipo concreto de la mezcla, la naturaleza y la cantidad de relleno, y la naturaleza y cantidad de polímero.

50 Si se desea, un solvente puede estar presente en la mezcla reactiva durante la producción del prepolímero para obtener un producto menos viscoso.

El solvente puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad de 5-50 % en peso, calculada sobre el total del polímero y solvente, en particular en una cantidad de 5-20 % en peso.

55 Aunque también pueden usarse otros solventes polares, se prefiere el uso de agua por cuestiones medioambientales y de costes.

[0055] En general, la prepolimerización se puede llevar a cabo a una temperatura en el rango de 20 a 200°C, preferiblemente en el rango de 40 a 150°C, más preferiblemente en el rango de 40 a 130°C.

La reacción se puede realizar a presión atmosférica, pero si se desea también a presiones más altas o más bajas.

60 [0056] El grado de polimerización para el prepolímero puede estar en el rango de 20 a 98 % en peso (calculado sobre la base de la pérdida de peso de la mezcla), en particular en el rango de 40 a 98 % en peso, o en el rango de 20-50 % en peso.

El grado de prepolimerización dependerá de la viscosidad deseada y de los otros pasos de polimerización.

65 [0057] En otra forma de realización, el compuesto según la invención puede ser obtenido combinando el relleno con

un prepolímero en fase sólida, y sometiendo la combinación a temperatura y presión para, en primer lugar, fundir el polímero para permitir la unión al relleno y, luego, para permitir la subsiguiente polimerización del polímero para solidificar el material.

En esta forma de realización, el polímero puede ser proporcionado, por ejemplo, como partículas o como películas.

5 [0058] A continuación, se hablará de la reacción de polimerización.  
 Excepto cuando se indique lo contrario, lo siguiente es aplicable tanto a la polimerización realizada en presencia del relleno como a la polimerización en ausencia de relleno, es decir, en la producción del prepolímero.

10 [0059] Las materias primas para la presente invención son un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y un poliácido, donde el poliácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico.

[0060] El polialcohol usado en la presente invención no contiene estructuras aromáticas o heteroátomos N o S.

Más en particular, el polialcohol es un polialcanol alifático que contiene sólo átomos C, H, y O.

15 El polialcohol usado en la presente invención comprende al menos dos grupos hidroxilo, en particular al menos tres grupos hidroxilo.

En general, el número de grupos hidroxilo será de 10 o menos, más en particular 8 o menos, o incluso 6 o menos.

[0061] El polialcohol tiene 2-15 átomos de carbono.

20 Más en particular, el polialcohol tiene 3-10 átomos de carbono.

[0062] Se prefiere que el polialcohol no contenga otros grupos no carbonos más que los grupos hidroxilo.

Se prefiere que el alcohol no contenga heteroátomos, incluyendo oxígeno, en su estructura.

25 [0063] En una forma de realización preferida de la presente invención, el polialcohol contiene un número relativamente grande de grupos hidroxilo en comparación con su número de átomos de carbono.

Por ejemplo, la proporción entre el número de grupos hidroxilo y el número de átomos de carbono varía de 1:4 (es decir, un grupo hidroxilo por cuatro átomos de carbono, o 8 átomos de carbono por un dialcohol) a 1:0,5 (es decir 2 grupos hidroxilo por átomo de carbono).

30 En particular, la proporción entre el número de grupos hidroxilo y el número de átomos de carbono varía de 1:3 a 1:0,75, más específicamente, de 1:2 a 1:0,75.

Un grupo de polialcoholes específicamente preferidos es el grupo en el que la proporción varía de 1:1,5 a 1:0,75.

Los compuestos donde la proporción de grupos hidroxilo a átomos de carbono es 1:1 se consideran especialmente preferidos.

35 [0064] Los ejemplos de polialcoholes adecuados incluyen glicerol, sorbitol, xilitol, y manitol, y, del grupo de dialcoholes 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, y 1,2-etano diol.

El uso de compuestos seleccionados del grupo de glicerol, sorbitol, xilitol, y manitol, es preferido, con el uso de glicerol siendo particularmente preferido.

40 [0065] La preferencia por el glicerol se basa en lo siguiente: en primer lugar, el glicerol tiene un punto de fusión de 20°C, lo que permite un procesamiento fácil, en particular en comparación con el xilitol, sorbitol, y manitol, todos los cuales tienen puntos de fusión muy por encima de 90°C.

45 Además, se ha descubierto que el glicerol produce un polímero de alta calidad, y así combina el uso de un material de fuente fácilmente accesible con buenas condiciones de procesamiento y un producto de alta calidad.

[0066] También pueden usarse mezclas de diferentes tipos de alcohol.

50 [0067] Se prefiere, sin embargo, que el alcohol consista en al menos 50 % de moles de glicerol, xilitol, sorbitol, o manitol, en particular de glicerol, preferiblemente al menos 70 % de moles, más en particular al menos 90 % de moles, o incluso al menos 95 % de moles.

En una forma de realización, el alcohol consiste esencialmente en glicerol.

55 [0068] El uso de glicerol, que es un producto secundario de la producción de biodiesel por la reacción de transesterificación de glicéridos con monoalcoholes, es una forma de realización específica de la presente invención.

Los monoalcoholes adecuados incluyen monoalcoholes C1-C10, en particular monoalcoholes C1-C5, más en particular monoalcoholes C1-C3, específicamente metanol.

Los glicéridos son mono-di- y ésteres de glicerol y ácidos grasos, los ácidos grasos generalmente teniendo 10-18 átomos de carbono.

60 Los procesos adecuados para la fabricación del biodiesel con glicerol asociado se conocen en la técnica.

[0069] El poliácido no contiene estructuras aromáticas o heteroátomos N o S.

Más en particular, el poliácido es un ácido policarboxílico alifático que contiene solo átomos C, H, y O.

Se prefiere que el poliácido no contenga otros grupos funcionales más que los grupos de ácido carboxílico.

65 Se prefiere que el ácido no contenga heteroátomos, incluyendo oxígeno, en su estructura.

[0070] El poliácido comprende al menos 10 % en peso de ácido tricarbóxico, ya sea en combinación o no con ácidos dicarbóxicos, otros ácidos tricarbóxicos, y sus mezclas derivadas.

[0071] En una forma de realización, el ácido comprende al menos 30 % en peso de ácido tricarbóxico, calculado sobre la cantidad total de ácido, preferiblemente al menos 50 % en peso.

En una forma de realización, la cantidad de ácido tricarbóxico es al menos 70 % en peso, más en particular al menos 90 % en peso, o incluso al menos 95 % en peso.

En una forma de realización, el ácido consiste esencialmente en ácido tricarbóxico, donde la palabra esencialmente significa que otros ácidos pueden estar presentes en cantidades que no afectan a las propiedades del material.

[0072] En una forma de realización, el ácido comprende al menos 10 % en peso de ácido dicarbóxico, calculado sobre la cantidad total de ácido, preferiblemente al menos 30 % en peso, más preferiblemente al menos 50 % en peso.

En una forma de realización, la cantidad de ácido dicarbóxico es al menos 70 % en peso.

[0073] En una forma de realización, el ácido comprende una combinación de al menos 10 % en peso de ácido tricarbóxico y al menos 2 % en peso de ácido dicarbóxico, más en particular al menos 10 % en peso de ácido tricarbóxico y al menos 5 % en peso de ácido dicarbóxico, o al menos 10 % en peso de ácido tricarbóxico y al menos 10 % en peso de ácido dicarbóxico.

En esta forma de realización, la proporción en peso entre los dos tipos de ácido puede variar dentro de rangos amplios, dependiendo de las propiedades del material deseado.

En una forma de realización, el ácido dicarbóxico supone entre el 2 y 90 % en peso del total del ácido dicarbóxico y tricarbóxico, en particular entre 5 y 90 % en peso, más en particular entre 10 y 90 % en peso, dependiendo de las propiedades del material deseado.

Se ha de destacar que los rangos preferidos para el ácido tricarbóxico especificado anteriormente son aplicables también a esta forma de realización.

[0074] Se ha descubierto que el uso de un ácido tricarbóxico, en particular ácido cítrico, resulta en la formación de un material compuesto de alta calidad, en particular en combinación con el uso de un trialcohol tal como glicerol.

Sin desear limitarse a la teoría, creemos que hay varias razones por las que el uso de un triácido, en particular en combinación con un triol, resulta en la formación de un material compuesto de alta calidad.

En primer lugar, el uso de un triácido, en particular en combinación con un triol, proporciona un polímero altamente reticulado, dando como resultado una fuerza aumentada.

Además, cuando se usa un triácido, y preferiblemente también un triol, hay una gran posibilidad de que los grupos ácido o hidroxilo interactúen físicamente o químicamente con grupos activos en el relleno.

Esto lleva a una unión mejorada entre el relleno y el polímero, lo cual es un deseo clave en la creación de materiales compuestos.

El grado de interacción se puede controlar por la selección de la cantidad de triácido y trialcohol, y seleccionando el grado de polimerización.

Cabe señalar que ésta es una diferencia clave con los compuestos basados en diácidos polimerizados con dioles.

[0075] El ácido dicarbóxico, en caso de ser usado, puede ser cualquier ácido dicarbóxico que tiene dos grupos de ácido carboxílico y, en general, como máximo 15 átomos de carbono.

Los ejemplos de ácidos dicarbóxicos adecuados incluyen ácido itacónico, ácido málico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido sebáico.

El ácido itacónico y el ácido succínico pueden ser preferidos.

[0076] El ácido tricarbóxico puede ser cualquier ácido tricarbóxico que tenga tres grupos de ácido carboxílico y, en general, como máximo 15 átomos de carbono.

Los ejemplos incluyen ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico (ambos cis y trans), y ácido 3-carboxi-cis,cis-mucónico.

El uso de ácido cítrico es considerado preferible, tanto por motivos de costes como de disponibilidad.

El ácido cítrico se puede proporcionar en forma anhídrica.

Sin embargo, como la presencia de agua no es perjudicial para el proceso, es posible, y preferido, usar ácido cítrico monohidrato como materia prima.

[0077] La proporción molar entre el polialcohol y el poliácido será determinada por la proporción entre el número de grupos reactivos en el/los alcohol(es) y ácido(s) usados.

[0078] En general, la proporción entre el número de grupos OH y el número de grupos de ácido es de entre 5:1 y 1:5.

Más en particular, la proporción puede estar entre 2:1 y 1:2, más específicamente entre 1,5:1 y 1:1,5, más preferiblemente entre 1,1:1 y 1:1,1.

La proporción molar teórica es 1:1.

[0079] El alcohol y el ácido se combinan para formar una fase líquida.

Dependiendo de la naturaleza de los compuestos, esto se puede hacer, por ejemplo, calentando la mezcla a una temperatura a la que el ácido se disolverá en el alcohol, en particular en glicerol.

Dependiendo de la naturaleza de los compuestos, esto puede ser, por ejemplo, a una temperatura en el rango de 0-200°C, por ejemplo, 40-200°C, por ejemplo 60-200°C, o 90-200°C.

5 En una forma de realización, la mezcla se puede calentar y mezclar durante un periodo de 5 minutos a 2 horas, más específicamente 10 minutos a 45 minutos, a una temperatura de 100-200°C, en particular 100-150°, más en particular a una temperatura en el rango de 100-130°C.

10 [0080] Si se añade un solvente, por ejemplo agua, la temperatura puede ser inferior, por ejemplo, en el rango de 40°C o más alta, por ejemplo, a una temperatura de 40-100°C, en particular 50-100°C, debido a que el agua ayudará a disolver el ácido en el alcohol, en particular glicerol.

En esta forma de realización, la mezcla se puede calentar y mezclar durante un periodo de 5 minutos a 2 horas, más específicamente 10 minutos a 45 minutos, a una temperatura en el rango definido.

15 [0081] Si se desea, un catalizador de polimerización se puede añadir a la mezcla reactiva. Los catalizadores adecuados para la producción de poliéster se conocen en la técnica. Éstos incluyen, por ejemplo, éster p-toluensulfónico y oxalato de estaño, y ácido sulfúrico.

Está dentro del alcance de la persona experta el seleccionar un catalizador adecuado.

20 [0082] Se ha descubierto, sin embargo, que el uso de un catalizador generalmente no es requerido.

[0083] El polímero deseado es el producto de reacción de polialcohol y poliácido.

Otros componentes puede estar presentes en el medio de reacción, pero preferiblemente no hasta el punto en que interfieran sustancialmente con la naturaleza del producto de reacción.

25 Los componentes adecuados que pueden estar presentes incluyen catalizadores y colorantes.

En una forma de realización, menos del 20 % en peso de la mezcla reactiva debería estar compuesta por otros componentes, preferiblemente menos del 15 % en peso, más preferiblemente menos del 10 % en peso.

En algunas formas de realización, se puede preferir que la mezcla contenga menos del 5 % en peso de componentes adicionales, o incluso menos del 2 % en peso.

30 Lo anterior se refiere a componentes que acaban en el producto final.

Por ejemplo, agua u otros solventes que son evaporados desde el producto final y otros componentes gaseosos que pueden ser añadidos, si los hay, no se incluyen aquí.

El relleno y otros constituyentes sólidos tampoco se tienen en cuenta en los cálculos de este párrafo.

35 [0084] La mezcla líquida que comprende alcohol y ácido se lleva a condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción incluyen una temperatura de entre 20°C y 200°C, en particular la temperatura de reacción dependerá del tiempo de reacción deseada y de la presencia o ausencia de un catalizador.

En una forma de realización, la temperatura de reacción es de entre 50 y 150°C, en particular entre 80 y 130°C.

Una temperatura aumentada dará lugar a un tiempo de reacción disminuido.

40 La selección de una temperatura más alta en el rango estipulado aumentará velocidad de reacción, pero también aumentará el riesgo de reacciones secundarias indeseables tales como la descarboxilación.

Tener lo anterior en cuenta está dentro del alcance de la persona experta el seleccionar una temperatura de reacción apropiada.

45 [0085] En una forma de realización, el polímero es un poliéster de glicerol-ácido tricarbóxico, en particular un poliéster de ácido cítrico de glicerol, con un contenido de carbono de como máximo 43,00 % en peso y un contenido de hidrógeno de como máximo 5,40 % en peso.

50 [0086] En el proceso según la invención, la combinación del relleno con el polímero o un precursor del mismo está sujeta a un tratamiento a temperatura elevada y presión hasta que el polímero se ha solidificado.

[0087] La solidificación del polímero generalmente significa que la mezcla ha alcanzado un grado de polimerización de al menos 70%, en particular al menos 80%, más en particular al menos 90%, en algunas formas de realización al menos 95%.

55 [0088] Se prefiere que la combinación de polímero y relleno sea sujeta a una temperatura en el rango de 20-200°, en particular 40-150°C, más en particular 80-130°C y una presión de 1-100 bar, en particular 2-50 bar, más en particular 2-20 bar, para un periodo de al menos 5 minutos, hasta que el polímero se ha solidificado.

60 Para otra preferencia en los tiempos de reacción y temperaturas, se hace referencia a lo que se declara en el resto de este documento.

[0089] En una forma de realización, la temperatura de la mezcla reactiva no se eleva por encima de 130°C antes de que una conversión de al menos 90% haya sido obtenida.

65 Esto puede ser atractivo para evitar la descomposición del ácido que puede causar la decoloración del producto y puede afectar a las propiedades del polímero.

Se prefiere que la temperatura de la mezcla reactiva no se eleve por encima de 130°C antes de que una conversión

de al menos 95% haya sido obtenida, más en particular una conversión de al menos 98%.

Se cree que cuando la reacción es completa o sustancialmente completa, el polímero tolerará temperaturas más altas, porque en este punto de tiempo el ácido ya ha sido polimerizado, reduciendo el riesgo de descarboxilación.

5 Por ejemplo, se ha descubierto que cuando el grado deseado de conversión es alcanzado, el polímero se puede calentar más a una temperatura de, por ejemplo, 150°C sin más problema.

Esto significa que se puede usar en muchas aplicaciones industriales y tecnológicas.

En una forma de realización se prefiere que la temperatura de la mezcla reactiva no se eleve por encima de 125°C antes de que una conversión de al menos 90% haya sido obtenida.

Una temperatura máxima de 120°C puede ser más preferida.

10 También se prefiere que no se alcancen temperaturas por encima de estos valores antes de que una conversión de al menos 95% haya sido obtenida, más en particular una conversión de al menos 98%.

[0090] En una forma de realización, se prefiere que la reacción se lleve a cabo, durante al menos parte del tiempo, por encima el punto de ebullición del agua, es decir, por encima del punto donde la presión del vapor del líquido

15 iguala a la presión medioambiental que rodea al líquido.

Cuando la reacción se realiza a presión atmosférica, por lo tanto, se prefiere que la reacción se efectúe a una temperatura por encima de 100°C, más en particular a 105°C o más alta.

Cuando la reacción se lleva a cabo a presión reducida dentro de esta forma de realización, la reacción se puede realizar a bajas temperaturas, por ejemplo, una temperatura de entre 80°C y 100°C a una presión de 0,10 mbar.

20 [0091] El tiempo de polimerización dependerá de la temperatura de polimerización y del grado de polimerización deseado, y puede variar entre rangos amplios.

En una forma de realización, el tiempo de polimerización es de entre 5 minutos y 5 días.

25 En presencia de un catalizador a temperaturas elevadas, el tiempo de polimerización podría, por ejemplo, estar en el rango de 5 minutos a 12 horas, más en particular de 0,5 horas a 6 horas.

El tiempo de polimerización también puede ser al menos 1 hora, o al menos 2 horas, o al menos 4 horas.

En una forma de realización, el tiempo de polimerización está en el rango de 2 horas a 5 días, en particular 2 horas a 24 horas, más en particular en el rango de 4 a 18 horas, todavía más en particular en el rango de 8-20 horas.

30 [0092] Se pueden prever combinaciones de varios regímenes de temperatura y de presión.

[0093] En una forma de realización, la mezcla reactiva se mantiene a una temperatura de entre 100°C y 130°C durante al menos parte del periodo desde el inicio de la reacción hasta que se obtiene una conversión de al menos 90%.

35 Más específicamente, puede ser deseable mantener la mezcla reactiva a una temperatura de entre 100°C y 130°C durante el periodo entero desde el inicio de la reacción hasta que se obtiene el grado deseado de conversión.

[0094] En una forma de realización, el alcohol y el ácido se mezclan a una temperatura de 50-200°C durante un periodo de 5 minutos a una hora.

40 El relleno se añade, y la mezcla es luego vertida en un molde y mantenida en él a una temperatura de 50-200°C, en particular 80-150°C, más en particular 90-150°C durante un periodo de 0,5 horas a 5 horas diarias, en particular 2-36 horas.

45 [0095] En otra forma de realización, el alcohol y el ácido se mezclan con agua en una cantidad de, por ejemplo, 2-10 % en peso, calculada sobre el total de ácido a una temperatura en el rango de 40-100°C, en particular 40-80°C durante un periodo de 5 minutos a una hora.

El relleno se añade, y la mezcla puede luego ser vertida en el molde y procesada como se ha descrito anteriormente.

50 [0096] En una forma de realización, el prepolímero está a temperatura elevada cuando se combina con el relleno, por ejemplo, a una temperatura de por encima de 60°C, en particular por encima de 80°C.

En una forma de realización, la temperatura está entre 100 y 150°C.

La ventaja de que el prepolímero tenga una temperatura relativamente alta cuando se combina con el relleno es que permite el procesamiento de un polímero con un grado de polimerización relativamente alto a viscosidad aceptable.

55 Esto asegura que el paso de curado del compuesto final pueda ser relativamente corto.

[0097] El índice de la polimerización se puede aumentar sembrando la mezcla con polímero pulverizado, por ejemplo, en una cantidad de 1-20 % en peso.

Se cree que esto resulta en un material con una densidad inferior.

60 [0098] Se ha descubierto que los polímeros muestran una adherencia fuerte al vidrio y al metal.

Las últimas etapas de la reacción de polimerización, incluyendo el tratamiento de calor y de presión del polímero y el relleno, son por lo tanto preferiblemente realizadas en un vaso provisto de un recubrimiento no-adhesivo.

Este puede ser, por ejemplo, un recubrimiento de teflón, o un recubrimiento de caucho de silicona.

65 Los materiales de recubrimiento adecuados se conocen en la técnica.

[0099] Se puede preferir que la mezcla y la fase de reacción ocurran en una atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón, para evitar la reacción del polímero o los monómeros con el oxígeno del aire, que puede resultar en el amarilleo del polímero.

5 [0100] El polímero usado en la presente invención se hidrolizará lentamente al ser puesto en contacto con agua. La velocidad de hidrolización dependerá del grado de polimerización.  
 Por consiguiente, si se desea un cierto grado de degradabilidad, por ejemplo, en aplicaciones de embalaje, se puede seleccionar un grado de polimerización inferior, por ejemplo, entre 70 y 90%.  
 Sin embargo, en casos donde un material más estable es deseado, con un tiempo de degradación más largo, un  
 10 grado de polimerización más alto puede ser más atractivo.  
 En este caso, un grado de polimerización superior a 90%, por ejemplo, de al menos 93%, al menos 96%, o al menos 98% puede ser el deseado.

15 [0101] En general, los materiales con un grado inferior de conversión serán más flexibles que los materiales con un grado más alto de conversión.

[0102] Si se desea, el material compuesto según la invención puede abarcar polímeros adicionales.  
 En una forma de realización se puede preferir que estos polímeros sean degradables y/o basados en biomateriales.  
 Los ejemplos de polímeros adecuados incluyen polímeros derivados de ácido láctico, ácido glicólico, celulosa, y  
 20 bioetanol.

[0103] Se prefiere que el material según la invención esté libre de resinas epoxi y otras resinas que contienen N- y S-heteroátomos.  
 En una forma de realización, el material compuesto según la invención contiene menos de 5 % en peso de resina epoxídica, en particular menos de 2 % en peso de resina epoxídica.  
 En una forma de realización, el polímero usado en la presente invención contiene menos de 10 % en peso de compuestos que contienen otros átomos aparte de O, C, o H.  
 25

[0104] La composición puede contener componentes adicionales.  
 Los ejemplos incluyen productos de relleno inertes como ceniza, carbono, (arena) de sílice, titanios, y otros materiales inertes.  
 30

[0105] El material compuesto puede ser en forma de un cuerpo conformado.  
 Los ejemplos de cuerpos formados incluyen placas, extruidos, y cualquiera de las otras formas tridimensionales que se pueden derivar a partir de un molde.  
 35

[0106] En una forma de realización la presente invención pertenece a un panel hecho del material compuesto de la presente invención.  
 El panel puede tener, por ejemplo, un grosor en el rango de 1 mm a 4 cm, en particular de 2 mm a 2,5 cm.  
 40 La placa puede tener una anchura de 10 cm a 3 m, en particular 20 cm a 2 m.  
 La longitud del panel puede, por ejemplo, estar en el rango de 30 cm a 5 metros, en particular 1 metro a 4 metros.  
 Las placas también pueden tener formas circulares o irregulares.

[0107] En otra forma de realización, la presente invención pertenece a un objeto conformado complejo, es decir, un objeto que no es plano.  
 Tales objetos conformados complejos se pueden usar para numerosas aplicaciones.  
 45

[0108] Los materiales compuestos según la invención tienen muchos usos.

50 [0109] Se ha descubierto que el material compuesto de la presente invención es particularmente atractivo en aplicaciones donde pueden existir riesgos de incendio.

[0110] El incendio es un riesgo que puede ocurrir en muchas ubicaciones, desde el hogar hasta vehículos tales como trenes, aviones, barcos, camiones y coches de pasajeros, oficinas, fábricas, túneles, y lugares abiertos.  
 Para prevenir los riesgos asociados a fuego, los materiales ignífugos se usan en muchas ubicaciones.  
 Para mejorar la resistencia a las llamas de un material, frecuentemente se incorporan aditivos ignífugos a éstos.  
 Tales aditivos incluyen materiales ignífugos halogenados que contienen, por ejemplo, bromo, cloro, o yodo, hidratos metálicos, y nitrógeno y materiales ignífugos a base de fósforo.  
 Se ha descubierto, sin embargo, que estos aditivos ignífugos pueden constituir en sí mismos un riesgo de HSE.  
 60 Esto se aplica en particular a los compuestos que contienen halógenos tal como los compuestos que contienen bromo.

[0111] Por lo tanto, hay una necesidad en la técnica de materiales que arden sólo lentamente, que pueden mostrar propiedades de autoextinción, o que pueden no arder en absoluto.  
 Tal material puede ser útil en muchas aplicaciones donde la proliferación del fuego debe ser evitada.  
 Se ha descubierto que el poliéster específico usado en el material compuesto de la presente invención, y con él el  
 65

propio material compuesto, tienen buenas propiedades ignífugas.

Más en particular, el material compuesto arde fácilmente, puede mostrar propiedades de autoextinción y puede no arder en absoluto.

5 El uso del material compuesto específico que comprende el poliéster específico permite reducir el contenido de aditivos ignífugos tales como hidratos ignífugos halogenados metálicos y nitrógeno y materiales ignífugos a base de fósforo.

Dependiendo de la aplicación, el uso del poliéster específico puede incluso permitir prescindir completamente del uso de aditivos ignífugos tales como hidratos ignífugos halogenados metálicos y nitrógeno y materiales ignífugos a base de fósforo.

10 [0112] La presente invención, por lo tanto, también pertenece a un kit de partes que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una parte que comprende una parte ignífuga.

El kit de partes de la presente invención tiene numerosas otras ventajas, que se harán aparente a partir de la continuación de la especificación.

15 [0113] La presente invención se refiere a un kit de partes que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una parte que comprende el material compuesto de la presente invención, que comprende 10-98 % en peso de un relleno granuloso sintético o fibroso y al menos 2 % en peso de un poliéster derivado de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y poliácido, donde el alcohol comprende al menos 50 % de mol de glicerol, y el ácido comprende al menos 50 % en peso de ácido tricarbóxico.

[0114] Se ha descubierto que el poliéster específico usado en la presente invención muestra buenas propiedades ignífugas.

25 Adicionalmente, puede usarse en muchas aplicaciones sin que se requieran otros aditivos ignífugos, en particular compuestos que contienen halógeno, más en particular compuestos que contienen bromo.

[0115] La expresión "parte susceptible a cargas térmicas" abarca todo lo que, cuando es sometido a fuego o calor, sufre una degradación.

30 Puede, por ejemplo, arder, estallar, fundirse, o sufrir una reducción de sus propiedades funcionales, por ejemplo, propiedades mecánicas.

[0116] La expresión "kit de partes" como se usa en la presente descripción debería ser interpretada ampliamente.

35 Abarca una combinación de una parte susceptible a las cargas térmicas y una parte que comprende el material compuesto según la invención donde el kit se proporciona junto, por ejemplo, en la situación en la que las dos partes del kit de partes se conectan para formar un único objeto, por ejemplo, una televisión que comprende una pantalla (la parte susceptible a las cargas térmicas) y una carcasa que comprende el material compuesto.

40 También abarca la situación en la que la parte susceptible a las cargas térmicas y la parte con el material compuesto se proporcionan separadamente, por ejemplo, en la situación en la que la parte con el material compuesto se combina con la parte susceptible a las cargas térmicas en la ubicación de uso, por ejemplo, el uso de paneles que comprenden el poliéster en un túnel o en un edificio.

En este último caso, no es necesario que las partes se combinen de manera permanente.

La invención también sirve para la situación en la que el kit de partes existe sólo temporalmente.

45 [0117] En una forma de realización, la presente invención se refiere a un ensamblaje que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una cubierta que rodea dicha parte completamente o parcialmente, donde la cubierta comprende el material compuesto que comprende el poliéster específico.

[0118] La palabra cubierta en la presente descripción debería ser interpretada ampliamente.

50 Abarca alojamientos que rodean una parte susceptible a las cargas térmicas, pero también abarca la protección que se puede colocar entre la posible ubicación del fuego y la parte susceptible a las cargas térmicas.

[0119] Un ejemplo de un ensamblaje según la invención es un aparato electrónico provisto de una carcasa, por ejemplo, ordenadores, televisores y otros aparatos de pantalla, audio y vídeo, etc. En esta forma de realización, esa invención se refiere a un aparato electrónico que comprende partes electrónicas susceptibles a las cargas térmicas y una carcasa que comprende el material compuesto específico.

[0120] Otro ejemplo de un kit de partes o ensamblaje según la invención es una estructura de construcción provista de un panel que comprende el material compuesto específico.

Los ejemplos de estructuras de construcción incluyen casas, oficinas, fábricas, túneles y puentes.

60 [0121] Los ejemplos de paneles incluyen paneles para paredes, suelos, techos, puertas, y persianas.

[0122] La presente invención, por lo tanto, también se refiere a paneles que comprenden el material compuesto específico que están provistos de medios de fijación para su aplicación en estructuras de construcción.

65 [0123] Otro ejemplo de un ensamblaje según la invención es un vehículo provisto de un panel que comprende el

material compuesto específico.

Los paneles pueden abarcar, por ejemplo, paneles usados en interiores de trenes, planos, barcos, camiones, y coches de pasajeros.

5 Los ejemplos incluyen paneles de tableros de instrumentos, paneles laterales, estantes, asientos y fundas para asientos, depósitos de combustible y protecciones de depósito de combustible, etc.

[0124] En una forma de realización, las propiedades de la parte ignífuga son tales que el tiempo para la degradación de la parte susceptible a las cargas térmicas aumenta al menos 10% en comparación con la situación en la que la parte se somete a una carga térmica en ausencia de una cubierta o carcasa.

10 En particular, el tiempo para la degradación aumenta en al menos 30%, más en particular al menos 50%, aún más en particular al menos 100%.

El aumento en el tiempo para la degradación puede, en una forma de realización, estar de al menos 200%, o al menos 300%, o al menos 400%.

15 [0125] En una forma de realización, la parte ignífuga está sustancialmente libre de aditivos ignífugos que contienen bromo.

En una forma de realización, la parte ignífuga está sustancialmente libre de aditivos ignífugos que contienen halógeno.

20 En otra forma de realización, la parte ignífuga está sustancialmente libre de aditivos ignífugos que contienen halógeno, nitrógeno o fósforo.

En este contexto, la palabra sustancialmente libre significa que el compuesto no se añade ex profeso, y sólo está presente en cantidades que no pueden ser evitadas.

[0126] La presente invención también se refiere a una parte y cubierta como se ha descrito anteriormente.

25 [0127] La presente invención también se refiere al uso del material compuesto específico como material ignífugo. En una forma de realización, un producto intermedio que comprende dicho poliéster se aplica como material ignífugo.

La invención también se refiere a dicho producto intermedio.

30 [0128] La invención también se refiere a un método para disminuir las propiedades propagantes del fuego de un sistema que comprende incorporar a él una parte que comprende un material compuesto que comprende el poliéster específico.

35 La invención también se refiere a una cubierta de protección de fuego que comprende el material compuesto específico que comprende dicho poliéster.

En una forma de realización, la cubierta está destinada a la protección del cuerpo humano o animal.

[0129] La presente invención se ilustra por los ejemplos no limitativos siguientes.

40 **Ejemplo 1** - compuesto con base de pasta de papel

[0130] Glicerol (8 gramos) y ácido cítrico monohidrato (16 gramos) fueron calentados con 20 ml de agua desmineralizada en un vaso de precipitado abierto a 60°C durante 20 minutos. Se obtuvo una solución homogénea.

45 [0131] Se preparó pasta de papel a partir de 8 gramos de toallitas de celulosa Kimberley Clark en una mezcladora mecánica con 200 ml agua durante 30 minutos.

[0132] La solución polimérica se añadió al engrudo y se mezcló durante 20 minutos.

50 El engrudo impregnado fue vertido en un molde de caucho de silicona (10\*20\*5 cm<sup>3</sup>) y polimerizado a 120°C durante 12 horas bajo un flujo de nitrógeno.

Se obtuvo un material compuesto coherente (dimensiones 10\*12\*0,5 cm).

55 **Ejemplo 2** - compuesto con base de serrín

[0133] Se calentaron ácido cítrico monohidrato (18 gramos) y glicerol (9 gramos) a 100°C durante 15 minutos la agitación en un vaso de precipitado abierto hasta que se obtuvo una solución homogénea.

60 [0134] Se añadió serrín libre de epoxi (8 gramos) en partes con agitación/mezcla manual con una espátula de acero hasta que se obtuvo una pasta gruesa.

La pasta de serrín fue polimerizada en una cápsula de caucho de silicona (5 cm de diámetro) a 120°C durante 12 horas.

Resultó un tablero poroso de fibra marrón (0,7 cm de altura) con densidad inferior a 1 g/ml.

65 **Ejemplo 3** - compuesto con base de serrín

[0135] Se preparó una pasta de serrín como se describe en el Ejemplo 2.

La pasta de serrín fue extendida en una hoja de caucho de silicona.

Una segunda hoja de caucho de silicona fue colocada encima y la pasta fue polimerizada bajo presión de una piedra de 2 kg a 120°C durante 12 horas.

5 Se obtuvo un tablero poroso de fibra marrón coherente (7\*8 cm y 0,5 cm de grosor) con una densidad por encima de 1 g/ml.

**Ejemplo 4** - compuesto con base de serrín

10 [0136] Se preparó una pasta de serrín como se describe en el Ejemplo 2.

La pasta fue colocada entre dos hojas de caucho de silicona y calentadas a 120°C bajo presión de 10 bares.

Se obtuvo una hoja fina de tablero de fibra de densidad media marrón (7\*10 cm y 1 mm de grosor) con una densidad muy por encima de 1 g/ml.

15 **Ejemplo 5** - compuesto con base de capas de papel no tejido

[0137] Una pila de 10 hojas a base de celulosa (Kleenex o Kimberley Clark 7\*10 cm ) fue impregnada con 5 gramos de glicerol: resina de ácido cítrico (1:1 molar) que fue preparada como se describe en el Ejemplo 2.

20 La pila fue polimerizada entre dos hojas de caucho de silicona colocadas entre dos azulejos de cerámica colocados debajo de una piedra de 2 kg de peso durante 12 horas a 110°C.

Se obtuvo un material compuesto rígido .

**Ejemplo 6** - compuesto con base de material de algodón tejido

25 [0138] Una pila de 10\*10 cm de hojas de algodón tejido (5 capas de papel de cocina normal) fue impregnada con 12 gramos de glicerol:ácido cítrico monohidrato (1:1 resina preparada como en el Ejemplo 2) a una temperatura de 75°C.

30 La pila fue polimerizada a 125°C durante 12 horas entre hojas de caucho de silicona, el conjunto siendo colocado entre dos azulejos de cerámica bajo un peso de 2 kg.

[0139] Se obtuvo un material poroso rígido (0.5 cm de grosor) con una densidad por debajo de 1 g/ml.

**Ejemplo 7** - compuesto con base de material de algodón tejido

35 [0140] Una pila de 10\*10 cm de hojas de algodón tejido (10 capas de papel de cocina normal) fue impregnada con glicerol/resina de ácido cítrico (1:1 proporción molar, 12 gramos, preparada como en el Ejemplo 2), a una temperatura de 75°C.

40 [0141] La pila fue polimerizada a 120°C bajo una presión de 10 bares en una prensa de calor entre láminas de teflón durante 12 horas.

[0142] Se obtuvo un material rígido con un grosor de 0,1 cm y una densidad por encima de 1 g/ml.

45 **Ejemplo 8** - compuesto con base de serrín

[0143] Glicerol (50 gramos) y ácido cítrico monohidrato (100 gramos) fueron calentados con agitación a 100°C hasta que se obtuvo una solución clara después de 30 minutos.

50 Se añadió serrín seco libre de epoxi (37 gramos) en partes con agitación y la pasta blanda fue mezclada a mano con una espátula.

La pasta fue colocada sobre una hoja de caucho de silicona (12\*12 cm).

Una segunda hoja de caucho de silicona fue colocada encima y el conjunto fue polimerizado a 100°C entre 2 azulejos de cerámica con una piedra de 2 kg peso encima.

Se produjo un tablero de fibra de densidad porosa rígida marrón, con un grosor de 0,8 cm.

55 **Ejemplo 9** - material compuesto con base de cáñamo

[0144] Se impregnó una alfombra de cáñamo de 4\*4 de 0,8 cm grosor con resina de ácido cítrico monohidrato de glicerol (7 gramos, preparada como se describe en el Ejemplo 2) y la muestra fue polimerizada entre hojas de caucho de silicona colocadas entre dos azulejos de cerámica bajo un peso de 2 kg.

60 La muestra fue polimerizada a 135°C durante 12 horas.

Se obtuvo un compuesto marrón rígido poroso con una densidad por debajo de 1 g/ml.

**Ejemplo 10** - compuesto con base de celulosa regenerada

65 [0145] Se impregnó celulosa regenerada mojada (12 gramos) con resina de ácido cítrico monohidrato de glicerol

## ES 2 603 228 T3

(preparada como en el Ejemplo 2) a 75°C.

La muestra fue polimerizada entre dos hojas de caucho de silicona colocadas entre dos azulejos de cerámica bajo una presión de 2 kg peso.

- 5 [0146] Se obtuvo una hoja lisa de compuesto curtido (aproximadamente 10\*10 cm y 0,5 mm grosor) .

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material compuesto que comprende 10-95 % en peso de un relleno granuloso o fibroso derivado de materiales vegetales o animales y al menos 5 % en peso de un poliéster derivado de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y un poliácido, donde el poliácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico como ácido tricarboxílico.
- 10 2. Material compuesto según la reivindicación 1 donde el relleno es en forma de partículas, fibras, y/o capas aleatorias o no aleatorias.
3. Material compuesto según la reivindicación 1 o 2 donde un material laminar poroso se usa como relleno o un material en partículas, por ejemplo, en forma de pulverizado, polvo, copos, o virutas, se usa como relleno.
- 15 4. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde se usa un relleno de base vegetal, en particular un material celulósico o lignocelulósico, más en particular uno o más materiales seleccionados de virutas de madera, copos de madera, serrín, pulpa, por ejemplo, pulpa de papel (reciclado) o pulpa de otra fibra, y fibras derivadas de plantas tales como algodón, lino, linaza, y cáñamo, o un relleno derivado animal, en particular una fibra derivada de animales tal como lana, pelo, seda o plumas, se usan como relleno.
- 20 5. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el polialcohol es seleccionado de uno o más de glicerol, sorbitol, xilitol, manitol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, y 1,2-etano diol, en particular glicerol.
- 25 6. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el poliéster es un poliéster de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono con un ácido seleccionado de diácidos alifáticos y triácidos con 3-15 átomos de carbono, donde el ácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico como ácido tricarboxílico.
- 30 7. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el relleno está presente en una cantidad de al menos 20 % en peso, en particular al menos 40 % en peso, más en particular al menos 50 % en peso, y/o como mucho 90 % en peso.
- 35 8. Método para la fabricación de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende combinar el relleno con el polímero o precursor del mismo, y someter la combinación a un paso de curado.
9. Método para la fabricación de un material compuesto según la reivindicación 8 donde el relleno se combina con alcohol y monómeros ácidos en la fase líquida, y la combinación se somete a un paso de curado hasta que el polímero se ha solidificado.
- 40 10. Método para la fabricación de un material compuesto según la reivindicación 8 donde el alcohol y ácido se combinan y se someten a condiciones de polimerización para formar un polímero en forma líquida, el polímero líquido es luego combinado con el relleno, y la combinación se somete a un paso de curado hasta que el polímero se ha solidificado.
- 45 11. Kit de partes que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una parte que comprende un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, preferiblemente donde dicho kit de partes es un ensamblaje que comprende una parte susceptible a la degradación por cargas térmicas y una cubierta que rodea dicha parte completamente o parcialmente, donde la cubierta comprende un poliéster derivado de un polialcohol alifático con 2-15 átomos de carbono y un poliácido, donde el poliácido comprende al menos 10 % en peso de ácido cítrico como ácido tricarboxílico.
- 50 12. Parte para usar en un kit de partes según la reivindicación 11, que comprende un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, preferiblemente donde dicha parte es una cubierta para usar en un ensamblaje según la reivindicación 11.
- 55 13. Uso de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 como material ignífugo.
- 60 14. Método para disminuir las propiedades propagantes del fuego de un sistema que comprende incorporar a éste una parte que comprende un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
15. Cubierta protectora contra el fuego que comprende un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, dicha cubierta protectora contra el fuego estando preferiblemente destinada a la protección del cuerpo humano o animal.