

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 554**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04	(2006.01)
C08L 23/10	(2006.01)
B27N 3/00	(2006.01)
C08L 27/00	(2006.01)
C08L 97/02	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2008 PCT/EP2008/052028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2008 WO08101937**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2008 E 08709115 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2125947**

54 Título: **Materiales compuestos y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

23.02.2007 EP 07003747
07.11.2007 EP 07120172

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

PFISTNER, HEIKE;
FECHTENKÖTTER, ANDREAS;
PFEIFFER, THOMAS;
KASEL, WOLFGANG;
EHLE, MICHAEL;
DÜTTRA, BERND y
NEUSS, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 714 554 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

Materiales compuestos y procedimiento para su producción

La presente invención hace referencia a materiales compuestos que comprenden

(A) de 30 a 90 % en peso de fibras naturales,

5 (B) de 9 a 69 % en peso de al menos un polímero termoplástico,

(C) de 1 a 10 % en peso de al menos un copolímero estadístico con un peso molecular M_n de hasta como máximo 20.000 g/mol, el cual puede obtenerse a través de la copolimerización de

(a) de 60 a 98 % en peso de etileno,

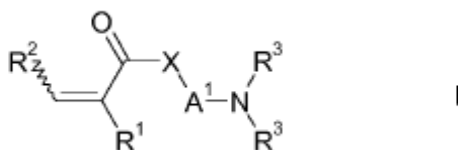
(b) de 2 a 40 % en peso de al menos un comonómero reactivo, seleccionado de

10 (b1) ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados,

(b2) ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados o sus anhídridos,

(b3) epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados,

(b4) comonómeros de la fórmula general I



15 en los cuales las variables están definidas del siguiente modo:

R^1 está seleccionado de hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado,

R^2 está seleccionado de hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado,

20 R^3 son idénticos o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno y alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado, y cicloalquilo C_3 - C_{12} , donde dos radicales R^3 pueden estar unidos uno con otro formando un anillo de 3 a 10 miembros,

X está seleccionado de oxígeno, azufre y N- R^4 ,

R^4 está seleccionado de alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado,

A^1 es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C_1 - C_{10} , cicloalquileno C_4 - C_{10} y fenileno, y

(c) eventualmente al menos otro comonómero.

25 Además, la presente invención hace referencia a un procedimiento para producir materiales compuestos según la invención. La presente invención hace referencia además a la utilización de materiales compuestos según la invención como, o para la producción de, partes externas de edificios y la presente invención hace referencia a partes externas de edificios que comprenden o que están producidas en base a por lo menos un material compuesto según la invención.

30 La madera como material es conocida por la humanidad desde ya hace varios milenios. Ésta se caracteriza por una buena disponibilidad en la mayoría de los lugares del mundo. Además, la madera puede utilizarse de diversas formas a través de numerosas técnicas de procesamiento. En gran cantidad de países la madera se emplea aún hoy en el área externa de edificios, por ejemplo en la producción de techos, fachadas, marcos de ventanas, barandas,

además para la producción de bancos, como por ejemplo bancos de parques, y para producir cuerpos huecos como por ejemplo perfiles de cámaras huecas para tablonos o alféizares.

5 Una seria desventaja en la utilización de madera en exteriores de edificios, sin embargo, es su escasa resistencia a la intemperie. En particular un clima húmedo y caluroso pueden conducir a un pudrimiento. Los intentos por proteger la madera a través de revestimientos, por ejemplo capas de laca, contra las influencias climáticas, si bien pueden retardar un pudrimiento, no pueden sin embargo impedirlo por completo. Además, los lacados presentan la desventaja de que deben renovarse a intervalos regulares. Numerosos lacados, asimismo, son sensibles contra cargas mecánicas y daños que por ejemplo pueden conducir a un desprendimiento del lacado. Además, la conformación de madera sólo es posible a través de procedimientos costosos que producen muchos desechos.

10 No han faltado intentos de reemplazar la madera por piezas plásticas. Sin embargo, los plásticos como por ejemplo policloruro de vinilo o poliolefinas, como polietileno o polipropileno, tienen coeficientes de expansión térmicos que resultan demasiado elevados en muchas aplicaciones en el exterior. También en muchos casos la rigidez es demasiado reducida.

15 Como solución a numerosos problemas, recientemente se han ofrecido materiales compuestos de madera y plástico (en inglés: wood-plastic composites, abreviado: WPC). Éstos se producen mezclando plástico y fibras de madera. Los materiales compuestos de esa clase muestran una resistencia a la intemperie marcadamente más elevada que la madera pura. Además, con los mismos pueden realizarse procesos de conformación como con plásticos termoplásticos, por ejemplo moldeo por inyección y extrusión.

20 No obstante, un problema de los materiales compuestos de madera reside en muchos casos en una fijación insuficiente de los componentes madera y plástico uno con otro. Al producirse una fijación insuficiente, la resistencia mecánica en muchos casos deja aún mucho que desear.

25 Por consiguiente, se plantea el objeto de proporcionar materiales que presenten las ventajas de los materiales compuestos de plástico y madera y que posean una resistencia mecánica mejorada. Además, se plantea el objeto de proporcionar un procedimiento para producir los materiales según la invención. Por último se plantea el objeto de proporcionar utilidades para los materiales según la invención.

De manera correspondiente se hallaron los materiales compuestos definidos en la introducción.

Los materiales compuestos según la invención comprenden

(A) de 30 a 90 % en peso de fibras naturales,

30 (B) de 9 a 69 % en peso de al menos un polímero termoplástico, en el marco de la presente invención denominado también polímero (B),

(C) de 1 a 10 % en peso de al menos un copolímero estadístico con un peso molecular M_n de hasta como máximo 20.000 g/mol, el cual puede obtenerse a través de la copolimerización de

(a) de 60 a 98 % en peso de etileno,

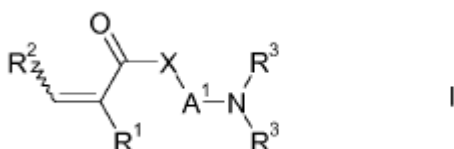
(b) de 2 a 40 % en peso de al menos un comonomero reactivo, seleccionado de

35 (b1) ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados,

(b2) ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados o sus anhídridos,

(b3) epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados,

(b4) comonomeros de la fórmula general I



en los cuales las variables están definidas del siguiente modo:

R¹ está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

R² está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

5 R³ son idénticos o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, y cicloalquilo C₃-C₁₂, donde dos radicales R³ pueden estar unidos uno con otro formando un anillo de 3 a 10 miembros,

X está seleccionado de oxígeno, azufre y N- R⁴,

R⁴ está seleccionado de alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

A¹ es un grupo divalente, seleccionado de alquileo C₁-C₁₀, cicloalquileo C₄-C₁₀ y fenileno, y

10 (c) eventualmente al menos otro comonomero.

En este caso, el copolímero antes definido con un peso molecular M_n de hasta como máximo 20.000 g/mol, el cual puede obtenerse a partir de los comonomeros antes definidos, se denomina a continuación también de forma abreviada como copolímero (C). El copolímero (C), en el caso de que contenga comonomero (b4) incorporado en el polímero, puede encontrarse presente en forma al menos parcialmente protonada, o como amina libre.

15 Como fibras naturales (A) se seleccionan preferentemente fibras de celulosa o fibras que contienen lignocelulosa. Las fibras de celulosa, en el marco de la presente invención, se denominan también como fibras de celulosa (A). Ejemplos de fibras son lino, sisal, cáñamo, coco, yute, kenaf, algodón, de abacá (cáñamo de Manila), pero también cascarillas de arroz, bambú, paja y cáscaras de cacahuetes. Como ejemplos preferentes para fibras de celulosa (A) se consideran las fibras de madera. Las fibras de madera pueden tratarse de madera obtenida nueva o de maderas viejas. Además, las fibras de madera pueden tratarse de diferentes tipos de fibras como maderas blandas, por ejemplo de abetos rojos, abetos o alerces, y de maderas duras de por ejemplo hayas y robles. También son adecuados residuos de madera como por ejemplo virutas, limaduras de aserrado o serrín. La composición de la

20 madera puede variar en sus componentes, como celulosa, hemicelulosa y lignina.

En una forma de ejecución las fibras de celulosa se tratan de fibras de celulosa modificadas catiónicamente o aniónicamente. Como fibras de celulosa modificadas catiónicamente se entienden productos de reacción de fibras de celulosa con reactivos catiónicos, como por ejemplo cloruro de glicidil trimetilamonio, productos de sustitución de por ejemplo tosilo - celulosa con aminas terciarias o heteroaromáticos como piridina o productos de sustitución de tosilo- celulosa con azidas, y reducción consecutiva. Como fibras de celulosa modificadas aniónicamente se entienden derivados de celulosa como xantogenato de celulosa, carboximetilcelulosa, fosfatos de celulosa o sulfonatos de celulosa.

25

30

En una forma de ejecución de la presente invención las fibras naturales (A) tienen un diámetro de las partículas medio en el rango de 0,05 a 3,0 mm, preferentemente de 0,1 a 1,5 mm.

En una forma de ejecución de la presente invención la relación de longitud/grosor de las fibras naturales (A) se ubica en el rango de 10 a 1, hasta 1 a 1.

35 Los materiales compuestos según la invención contienen además al menos un polímero (B). El polímero (B) se selecciona de cualquier polímero termoplásticamente deformable que puede ser nuevo o reciclado a partir de polímeros termoplásticos viejos.

En una forma de ejecución de la presente invención, el polímero (B) presenta un peso molecular medio M_w en el rango de 50.000 a 1.000.000 g/mol.

40 En una forma de ejecución preferente de la presente invención el polímero (B) se selecciona de poliolefinas, preferentemente polietileno, en particular HDPE, polipropileno, en particular polipropileno isotáctico, y policloruro de vinilo (PVC), en particular PVC duro, además acetato de polivinilo o mezclas de polietilenos y polipropilenos.

De este modo, los polietilenos y polipropilenos incluyen respectivamente también copolímeros del etileno o propileno con una o varias α-olefinas o estireno. De este modo, en el marco de la presente invención se consideran como polietilenos también copolímeros que, junto con etileno como monómero principal (al menos 50 % en peso) contienen uno o varios comonomeros incorporados en el polímero, seleccionados de estireno o α - olefinas, como por ejemplo propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, n-α-C₂₂H₄₄, n- α -

45

$C_{24}H_{48}$ y $n-\alpha-C_{20}H_{40}$. En el marco de la presente invención se consideran como polipropilenos también copolímeros que, junto con propileno como monómero principal (al menos 50 % en peso) contienen uno o varios comonómeros incorporados en el polímero, seleccionados de estireno, etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, $n-\alpha-C_{22}H_{44}$, $n-\alpha-C_{24}H_{48}$ y $n-\alpha-C_{20}H_{40}$.

5 En otra forma de ejecución preferente de la presente invención, el polímero termoplástico (B) se selecciona de termoplásticos biodegradables. En el sentido de la presente invención la característica "biodegradable" para un termoplástico se cumple cuando el respectivo termoplástico se degrada en correspondencia con las exigencias de DIN EN 13432 (diciembre de 2000). Bajo condiciones aerobias se presupone de este modo una degradación en al menos 90% como máximo en 6 meses. Como ejemplo de termoplásticos degradables pueden mencionarse los poliésteres.

10 Ejemplos preferentes de termoplásticos biodegradables son polilactida (denominada también como PLA), polihidroxibutirato (denominado también como PHB), el cual puede producirse de ácido 3-hidroxibutírico o ácido 4-hidroxibutírico o mezclas de los mismos, polihidrovalerato (PHV), mezclas de polihidroalcanoatos, como polihidroxibutirato/valerato (PHB/V) o mezclas de poliésteres semiaromáticos como Ecoflex® (BASF SA). De este modo, los respectivos monómeros pueden estar presentes como racemato o en su forma ópticamente activa.

15 Otros ejemplos preferentes de termoplásticos biodegradables son poliésteres que pueden obtenerse a través de la policondensación de uno o de varios dioles con uno o varios ácidos dicarboxílicos. Dioles adecuados son en particular dioles C_2-C_{10} alifáticos, por ejemplo etilenglicol, dioles C_4-C_{10} preferentemente alifáticos como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,10-decanodiol. Ácidos dicarboxílicos adecuados son en particular ácidos dicarboxílicos C_2-C_{10} alifáticos, por ejemplo ácido oxálico, ácidos dicarboxílicos C_4-C_{10} preferentemente alifáticos, como por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, así como mezclas de los ácidos dicarboxílicos antes mencionados. Además, son ácidos dicarboxílicos adecuados los ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico.

20 En una forma de ejecución especialmente preferente de la presente invención los termoplásticos biodegradables se tratan de poliésteres que están modificados en al menos un grupo terminal, por ejemplo a través de la conversión con anhídridos (aa), en particular anhídridos poliméricos como por ejemplo copolímeros de etileno con anhídrido de ácido maleico, epóxidos (bb), en particular copolímeros de etileno con epóxidos etilénicamente insaturados, como por ejemplo (met)acrilato de glicidilo.

25 De este modo es posible que todos los grupos terminales de termoplástico biodegradable reaccionen a través de la conversión con anhídrido o epóxido, completamente o sólo de forma parcial. En el último caso, los grupos terminales de termoplástico biodegradable que no han reaccionado se encuentran a disposición para otras reacciones químicas. En el caso de que se aplique un exceso de epóxido o anhídrido, los grupos de epóxido o anhídrido que no han reaccionado pueden usarse para reacciones de reticulación.

Los materiales compuestos según la invención contienen además un copolímero (C).

35 El copolímero (C) se trata de copolímeros estadísticos.

El copolímero (C) tiene un peso molecular M_n de hasta como máximo 20.000 g/mol, preferentemente de 500 a 20.000 g/mol, de modo especialmente preferente de 1.000 a 15.000 g/mol.

En una forma de ejecución de la presente invención el copolímero (C) presenta una viscosidad de fusión cinemática v en el rango de 60 a 150.000 mm^2/s , preferentemente de 300 a 90.000 mm^2/s , medido a 120°C según DIN 51562.

40 Si el comonómero reactivo está seleccionados a partir de ácidos monocarboxílicos C_3-C_{10} etilénicamente insaturados (b1) y ácidos dicarboxílicos C_4-C_{10} etilénicamente insaturados o sus anhídridos (b2), entonces el índice de acidez del copolímero (C) puede ubicarse en el rango de 1 a 200, preferentemente de 5 a 180 mg KOH/g, en particular de 120 a 180 mg KOH/g de copolímero (C), determinado según DIN 53402.

45 En una forma de ejecución de la presente invención los puntos de fusión del copolímero (C) se ubican en el rango de 60 a 110°C, preferentemente en el rango de 75 °C a 109°C, determinado a través de DSC según DIN 51007.

En una forma de ejecución de la presente invención la densidad del copolímero (C) se ubica en el rango de 0,89 a 0,99 g/cm^3 , preferentemente de 0,92 a 0,97 g/cm^3 , determinado según DIN 53479.

El copolímero (C) puede obtenerse a través de la copolimerización de:

(a) etileno,

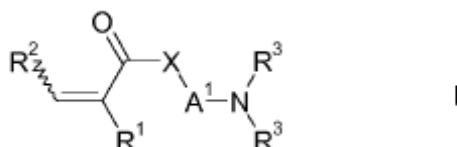
(b) al menos un comonomero reactivo, seleccionado de

(b1) ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados,

(b2) ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados o sus anhídridos,

(b3) epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados,

5 (b4) comonomeros de la fórmula general I,



en los cuales las variables están definidas del siguiente modo:

R¹ está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

R² está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

10 R³ son idénticos o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, y cicloalquilo C₃-C₁₂, donde dos radicales R³ pueden estar unidos uno con otro formando un anillo de 3 a 10 miembros,

X está seleccionado de oxígeno, azufre y N- R⁴,

R⁴ está seleccionado de alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

15 A¹ es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C₁-C₁₀, cicloalquileno C₄-C₁₀ y fenileno, y

(c) eventualmente al menos otro comonomero.

Los comonomeros (b) reactivos, cuando están incorporado en el polímero, en el copolímero (C), pueden iniciar reacciones, por ejemplo reacciones de reticulación.

20 Como ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados (b1) pueden mencionarse en particular ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ α, β-insaturados, por ejemplo ácido crotonico y preferentemente ácido (met)acrílico.

Como ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados (b2) pueden mencionarse por ejemplo ácido itacónico, ácido meta-cónico, ácido citracónico, ácido fumárico y en particular ácido maleico. Como ejemplos de sus anhídridos pueden mencionarse el anhídrido del ácido itacónico y en particular el anhídrido del ácido maleico.

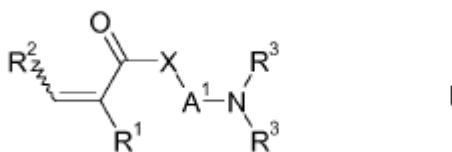
25 Como epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados (b3) pueden mencionarse compuestos que formalmente están estructurados a partir de un ácido monocarboxílico C₃-C₁₀ y a un alcohol epoxidado insaturado, por ejemplo de un compuesto de la fórmula II



donde A² se selecciona de grupos alquileno C₁-C₄, preferentemente CH₂CH₂ y de forma especialmente preferente CH₂.

30 Como ejemplos de epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados (b3) pueden mencionarse en particular ésteres de glicidilo de ácido crotonico y ácido (met)acrílico donde A² = CH₂, preferentemente acrilato de glicidilo y en particular metacrilato de glicidilo.

En comonómeros de la fórmula general I (b4), denominado de forma abreviada también como comonómero (b4),



las variables están definidas del siguiente modo:

5 R¹ y R² son iguales o diferentes;

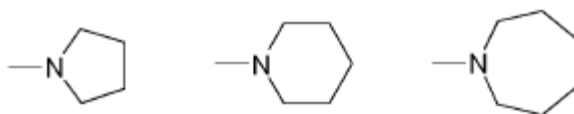
R¹ se selecciona de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de forma especialmente preferente alquilo C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo;

R² se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de forma especialmente preferente alquilo C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo; de forma completamente preferente hidrógeno.

R³ son diferentes o preferentemente iguales y se seleccionan de hidrógeno y de alquilo C₁-C₁₀ ramificado y preferentemente no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; preferentemente metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo; de forma especialmente preferente metilo C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, de forma completamente preferente metilo;

cicloalquilo C₃-C₁₂, como por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se consideran preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo

donde dos radicales R³ pueden estar unidos uno con otro formando un anillo eventualmente sustituido con radicales alquilo C₁-C₄, de 3 a 10 miembros, preferentemente de 5 a 7 miembros, de forma especialmente un grupo N(R³)₂ puede estar seleccionado de



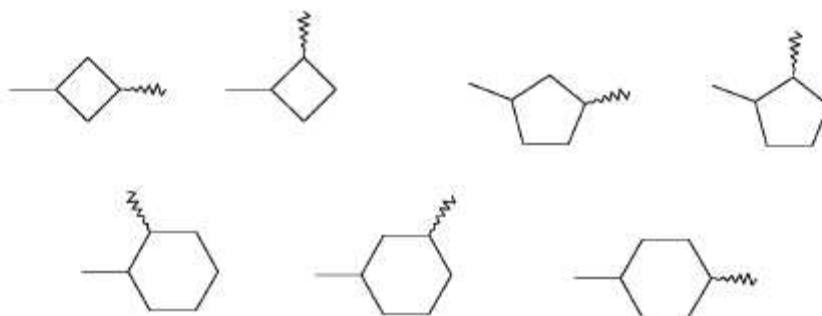
Cuando los radicales R³ son diferentes, entonces uno de los radicales R³ puede ser hidrógeno.

X se selecciona de azufre, N- R⁴ y en particular oxígeno.

30 R⁴ se selecciona de alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo; de forma especialmente preferente alquilo C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, en particular metilo;

35 A¹ se selecciona de grupos divalentes, como alquileno C₁-C₁₀, como por ejemplo -CH₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, cis- y trans-CH(CH₃)-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(C₂H₅)-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-; preferentemente alquileno C₂-C₄; como -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- y -CH₂-CH(C₂H₅)-, de forma especialmente preferente -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- y de forma completamente preferente -(CH₂)₂-.

cicloalquilenos C₄-C₁₀, como por ejemplo



preferentemente,



5 de isómeros puros o mezcla de isómeros, y

fenileno, por ejemplo orto-fenileno, meta-fenileno y de forma especialmente preferente para-fenileno.

En una forma de ejecución de la presente invención R¹ representa hidrógeno o metilo. De forma completamente preferente R¹ representa metilo.

En una forma de ejecución de la presente invención R¹ representa hidrógeno o metilo y R² representa hidrógeno.

10 En una forma de ejecución de la presente invención R¹ representa hidrógeno o metilo y R² representa hidrógeno, ambos grupos R³ son iguales y representan respectivamente metilo o etilo.

En una forma de ejecución de la presente invención X- A¹-N(R³)₂ representa O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂.

En una forma de ejecución de la presente invención X- A¹-N(R³)₂ representa O-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂.

15 En una forma de ejecución de la presente invención el copolímero (C) no contiene otros comonómeros (c) incorporados en el polímero.

20 En otra forma de ejecución de la presente invención el copolímero (C) contiene al menos otro comonómero incorporado en el polímero, seleccionado de ésteres de alquilo C₁-C₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados, denominados también como ésteres de ácido carboxílico C₃-C₂₀ etilénicamente insaturado, por ejemplo metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, n-hexil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, n-octil(met)acrilato, n-decil(met)acrilato, 2-propilheptil(met)acrilato,

ésteres mono- y di-alquílicos C₁-C₁₀ de ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados, por ejemplo ésteres mono- y di-metílicos del ácido maleico, ésteres mono- y di-etílicos del ácido maleico, ésteres mono- y di-metílicos del ácido fumárico, ésteres mono- y di-etílicos del ácido fumárico, ésteres mono- y di-metílicos del ácido itacónico, ésteres mono- y di-n-butílicos del ácido maleico y ésteres mono- y di-2-etilhexílicos del ácido maleico,

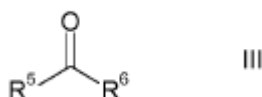
25 viniléster o aliléster de ácidos carboxílicos C₁-C₁₀, preferentemente viniléster o aliléster de ácido acético o ácido propiónico; se considera especialmente preferente el propionato de vinilo y de forma completamente preferente el acetato de vinilo.

30 La producción de copolímero (C) puede tener lugar según procedimientos conocidos para la copolimerización de etileno (a), comonómero reactivo (b) y eventualmente otros comonómeros (c), en autoclaves de alta presión agitados o en reactores tubulares de alta presión. La producción en autoclaves de alta presión agitados se considera preferente. Los autoclaves de alta presión agitados son conocidos; una descripción se encuentra por ejemplo en la enciclopedia Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición, palabras clave: Waxes, tomo A 28, pág. 146 y siguientes., Editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. En los mismos,

mayormente la relación longitud/diámetro se comporta en intervalos de 5:1 a 30:1, preferentemente de 10:1 a 20:1. Los reactores tubulares de alta presión que igualmente pueden utilizarse se encuentran también en la enciclopedia Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición, palabras clave: Waxes, tomo A 28, pág. 146 y siguientes, editorial Chemie Weinheim, Basilea, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996.

- 5 Condiciones de presión adecuadas para la copolimerización son de 1000 a 3500 bar, preferentemente de 1500 a 2500 bar. Las temperaturas de reacción adecuadas se ubican en el rango de 160 a 320°C, preferentemente en el rango de 200 a 280°C.

Como reguladores pueden utilizarse por ejemplo aldehídos alifáticos o cetonas alifáticas de la fórmula general III



- 10 o mezclas de los mismos.

De este modo, los radicales R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno;

- 15 alquilo C₆-C₁₀, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, de forma especialmente preferente alquilo C₁-C₄ como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo;

cicloalquilo C₃-C₁₂, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se consideran preferentes ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

De este modo, preferentemente un radical R⁵ o R⁶ es distinto de hidrógeno.

- 20 En una forma de ejecución especial, los radicales R⁵ y R⁶ están unidos uno con otro de forma covalente formando un anillo de 4 a 13 miembros. De este modo, R⁵ y R⁶ por ejemplo pueden tener en común: -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- o -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-.

La utilización de aldehído propiónico (R⁵ = H, R⁶ = C₂H₅) o etilmetilcetona (R⁵ = CH₃, R⁶ = C₂H₅) como regulador se considera completamente preferente.

- 25 Otros reguladores muy adecuados son hidrocarburos alifáticos no ramificados, como por ejemplo propano. Reguladores especialmente buenos son los hidrocarburos alifáticos ramificados con átomos de H terciarios, por ejemplo isobutano, isopentano, isooctano o isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano). El isododecano se considera especialmente adecuado. Como otros reguladores adicionales pueden utilizarse olefinas más elevadas como por ejemplo propileno.

- 30 La cantidad de regulador utilizado corresponde a las cantidades usuales para el procedimiento de polimerización de alta presión.

Como iniciadores para la polimerización de radicales pueden utilizarse los iniciadores de radicales usuales, como por ejemplo peróxidos orgánicos, oxígeno o azo-compuestos. También son adecuadas mezclas de varios iniciadores de radicales.

Peróxidos adecuados, seleccionados de sustancias que pueden adquirirse en el comercio, son

- 35 - peróxido de didecanoilo 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, terc.-amilperoxipivalato, terc.-butilperoxipivalato, terc.-amilperoxi-2-etilhexanoato, peróxido de dibenzoilo, terc.-butilperoxi-2-etilhexanoato, terc.-butilperoxidietilacetato, terc.-butilperoxidietilisobutirato, 1,4-di(terc.-butilperoxicarbonil)-ciclohexano como mezcla isomérica, terc.-butilperisononanoato 1,1-di(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(terc.-butilperoxi)-ciclohexano, peróxido de metil-isobutilcetona, terc.-butilperoxiisopropilcarbonato, 2,2-di-terc.-butilperoxi)butano o 40 terc.-butilperoxacetato;

- terc.-butilperoxibenzoato, peróxido de di-terc.-amilo, peróxido de dicumilo, los di(terc.-butilperoxiisopropil)benzenos isoméricos, 2,5-dimetil-2,5-di-terc.-butilperoxihexano, peróxido de terc.-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-

butilperoxi)-hex-3-ina, peróxido de di-terc.-butilo, monohidroperóxido de 1,3-diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de terc.-butilo; o

- peróxidos de cetona diméricos o triméricos, como se conocen por la solicitud EP-A 0 813 550.

5 Como peróxidos son especialmente adecuados el peróxido de di-terc.-butilo, peroxipivalato de terc.-butilo, peroxipivalato de terc.-amilo, peroxiisononanoato de terc.-butilo o peróxido de dibenzoílo, o mezclas de los mismos.

Como azo-compuestos puede mencionarse a modo de ejemplo el azobisisobutironitrilo ("AIBN").

El o los iniciadores de radicales se dosifican en cantidades usuales para el procedimiento de polimerización de alta presión.

10 Numerosos peróxidos orgánicos que pueden obtenerse en el comercio se mezclan con así llamados flegmatizadores, antes de ser vendidos, para que puedan manipularse mejor. Como flegmatizadores son adecuados por ejemplo aceite mineral blanco o hidrocarburos, como en particular isododecano. Bajo las condiciones de la polimerización de alta presión, los flegmatizadores de esa clase pueden tener un efecto regulador del peso molecular.

15 La proporción de los comonómeros (a), (b) y eventualmente (c) en la dosificación usualmente no corresponde de forma exacta a la relación de las unidades en el copolímero (C) utilizado según la invención, porque comonómero (b) reactivo en general se incorpora más fácilmente en el copolímero (C) que el etileno (a).

Los comonómeros etileno (a), comonómero reactivo (b) y eventualmente otros comonómeros (c) se dosifican usualmente de forma conjunta, o separados.

20 Los comonómeros etileno (a), comonómero reactivo (b) y eventualmente otros comonómeros (c) pueden comprimirse en un compresor a la presión de polimerización. En otra forma de ejecución, en primer lugar, los comonómeros se llevan primero a una presión aumentada de por ejemplo 150 a 400 bar, preferentemente de 200 a 300 bar, y en particular de 260 bar, con la ayuda de una bomba, y después, con un compresor, se llevan a la presión de polimerización propiamente dicha. En otra forma de ejecución de la presente invención etileno (a), comonómero reactivo (b) y eventualmente otros comonómeros (c) se dosifican directamente en el autoclave de alta presión con una bomba de alta presión.

25 La copolimerización, de manera opcional, puede realizarse en ausencia y en presencia de disolventes, donde en el sentido de la presente invención no se consideran como disolventes aceites minerales, aceite mineral blanca y otros disolventes que están presentes durante la polimerización en el reactor y que fueron utilizados para flegmatizar el o los iniciadores de radicales. Se consideran disolventes adecuados por ejemplo el tolueno, isododecano, isómeros del xileno.

30 El copolímero (C) contenido en el material compuesto según la invención puede estar presente como ácido libre o preferentemente en forma parcialmente o completamente neutralizada. Por ejemplo, el copolímero (C) puede estar parcialmente o completamente neutralizado con hidróxido y/o carbonato y/o bicarbonatos de metal alcalino - térreo o preferentemente metal alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, o preferentemente con una o varias aminas, como por ejemplo amoníaco y aminas orgánicas, como por ejemplo alquil-aminas, N-alquiletanolaminas, alcanolaminas y poliaminas. Como ejemplos de alquilalminas pueden mencionarse: trietilamina, dietilamina, etilamina, trimetilamina, dimetilamina, metilamina, piperidina, morfolina. Aminas consideradas como preferentes son monoalcanolaminas, N-N-dialquilalcanolaminas, N-alquilalcanolaminas, dialcanolaminas, N-alquilalcanolaminas y trialcanolaminas con respectivamente 2 a 18 átomos de C en el radical hidroxialquilo y eventualmente respectivamente de 1 a 6 átomos de C en el radical alquilo, preferentemente de 2 a átomos de C en el radical alcohol y eventualmente 1 ó 2 átomos de C en el radical alquilo. Como completamente preferentes se consideran la etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, n-butildietanolamina, N, N-dimetiletanolamina y 2-amino-2-metilpropanol-1. Se consideran completamente preferentes el amoníaco y la N-N-dimetiletanolamina. Como poliaminas, a modo de ejemplo, pueden mencionarse: etilendiamina, tetrametiletildiamina (TMEDA), dietilentriamina y trietilentetramina.

En el contexto de la presente invención los componentes compuestos según la invención comprenden

en el rango de 30 a 90 % en peso, preferentemente de 40 a 85 % en peso de fibras naturales (A),

en el rango de 9 a 69 % en peso, preferentemente de 12 a 57, de polímero termoplástico (B),

en el rango de 1 a 10 % en peso, preferentemente de 3 a 5 % en peso de copolímero (C).

De este modo, los datos en % en peso se refieren respectivamente a todo el material compuesto según la invención.

En el contexto de la presente invención, el copolímero (C) contiene incorporado en el polímero:

(a) de 60 a 98 % en peso, preferentemente de 70 a 97 % en peso de etileno,

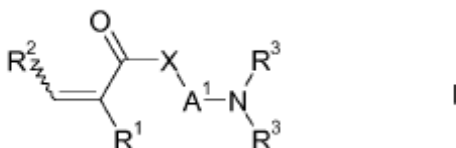
(b) de 2 a 40 % en peso, preferentemente de 3 a 30 % en peso de comonomero reactivo, seleccionado de

5 (b1) ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados,

(b2) ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados o sus anhídridos,

(b3) epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados,

(b4) comonomeros de la fórmula general I



10 en los cuales las variables están definidas del siguiente modo:

R¹ está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

R² está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

15 R³ son idénticos o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, y cicloalquilo C₃-C₁₂, donde dos radicales R³ pueden estar unidos uno con otro formando un anillo de 3 a 10 miembros,

X está seleccionado de oxígeno, azufre y N- R⁴,

R⁴ está seleccionado de alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

A¹ es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C₁-C₁₀, cicloalquileno C₄-C₁₀ y fenileno,

y

20 (c) de cero a 30 % en peso, preferentemente de 0,1 a 30 % en peso de uno o varios otros comonomeros.

Los datos en % en peso se refieren respectivamente a todo el copolímero (C).

25 En una forma de ejecución preferente de la presente invención, en donde comonomero reactivo se selecciona de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados (b1) y ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados o de sus anhídridos (b2), el copolímero (C) contiene como máximo 10 % en peso de otro comonomero (c) incorporado en el polímero.

Los materiales compuestos según la invención presentan una resistencia a la intemperie excelente, además un agarre excepcional y muy buenas propiedades mecánicas. Además, las propiedades térmicas son muy buenas.

30 En una forma de ejecución de la presente invención los componentes compuestos según la invención comprenden al menos un aditivo (D). Ejemplos de aditivos (D) son por ejemplo estabilizadores, en particular estabilizadores de luz y estabilizadores UV, por ejemplo aminas esteáricamente impedidas (HALS), 2,2,6,6-tetrametilmorfolin-N-oxilo o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina- N-oxilo (TEMPO) y otros N-oxilderivados como NOR. Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son absorbedores UV, como por ejemplo benzofenona o benzotriazoles. Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son pigmentos que eventualmente pueden provocar una estabilización contra la luz UV, como por ejemplo dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de hierro, otros óxidos metálicos y pigmentos orgánicos, por ejemplo azo -pigmentos y pigmentos de ftalocianina. Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son biozidas, en particular fungicidas. Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son captadores de ácido, por ejemplo hidróxidos

alcalino-térreos u óxidos alcalino-térreos, o sales de ácidos grasos de metales, en particular estearatos de metal, de modo especialmente preferente estearato de cinc y estearato de calcio, y además creta e hidrotalcitas. De este modo, algunas sales de ácidos grasos de metales, en particular estearato de cinc y estearato de calcio, pueden actuar también como lubricantes en el procesamiento.

5 Otros ejemplos de aditivos (D) son antioxidantes como a base de fenoles, como fenoles alquilados, bisfenoles, fenoles bicíclicos o antioxidantes a base de benzofuranonas, sulfuros orgánicos y/o difenilaminas. Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son plastificantes como ftalatos, fosfatos orgánicos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, poliéster y derivados de poliglicol. Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son modificadores de la resistencia a impactos y agentes retardantes de llama.

10 Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para producir materiales compuestos según la invención, en el marco de la presente invención denominado también como procedimiento de producción según la invención. El procedimiento de producción según la invención se caracteriza porque fibras naturales (A), polímero termoplástico fundido (B) y copolímero fundido o dispersado, por ejemplo emulsionado, (C), se mezclan unos con otros. Para el mezclado pueden emplearse todos los aparatos de mezclado corrientes que sean adecuados para procesar masas fundidas de polímeros, por ejemplo amasadores o extrusionadoras.

15 En una forma de ejecución de la presente invención se procede de manera que para producir materiales compuestos según la invención se parte de fibras naturales (A) secadas o previamente secadas, en particular de madera secada o previamente secada en forma de fibras, por ejemplo de fibras de celulosa con un contenido de agua de como máximo hasta 1 % en peso, referido a las fibras naturales (A) utilizadas en total.

20 En una forma de ejecución de la presente invención el mezclado se realiza en una extrusionadora, por ejemplo en una extrusionadora de doble husillo sincrónica o de rotación inversa.

En una forma de ejecución de la presente invención fibras naturales (A), polímero termoplástico (B), copolímero (C) y eventualmente uno o varios aditivos (D), en una extrusión directa, se suministran a la extrusionadora, se funden, se mezclan y se procesan formando un producto semiacabado en base al material compuesto según la invención.

25 Ejemplos de productos semiacabados son partes internas de edificios, partes externas de edificios, muebles y cuerpos huecos.

En otra forma de ejecución de la presente invención fibras naturales (A), polímero termoplástico (B), copolímero (C) y eventualmente uno o varios aditivos (D) se procesan primero a través de mezclado, formando un material compuesto según la invención, el cual se presenta por ejemplo en forma de granulado, y a continuación se procesa formando uno o varios productos semiacabados.

30 Otro objeto de la presente invención consiste en la utilización de materiales compuestos según la invención como, o para producir, partes internas o externas de edificios, o partes de perfil. Ejemplos de partes internas de edificios son por ejemplo pasamanos para escaleras en interiores y paneles. Ejemplos de partes externas de edificios son techos, fachadas, marcos de ventajitas, barandas, pasamanos para escaleras externas, tabloncillos y revestimientos, por ejemplo para edificios o partes de edificios. Ejemplos de partes de perfiles son perfiles técnicos, piezas moldeadas para aplicaciones internas como por ejemplo piezas moldeadas con geometrías complejas, perfiles multifuncionales o partes de envases y piezas de decoración, perfiles de muebles y perfiles para pisos.

35 Otro objeto de la presente invención consiste en la utilización de materiales compuestos según la invención como o para producir muebles, por ejemplo mesas, sillas, en particular muebles de jardín y bancos, como por ejemplo bancos de parques, para producir partes de perfil y para producir cuerpos huecos, como por ejemplo perfiles de cámaras huecas para tabloncillos o alféizares. Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para producir partes externas de edificios, muebles, partes de perfil o cuerpos huecos utilizando al menos un material compuesto según la invención.

40 Otro objeto de la presente invención consiste en partes internas de edificios y partes externas de edificios, partes de perfil, muebles y cuerpos huecos, producidos utilizando al menos un material compuesto según la invención.

45 Las partes externas de edificios y bancos según la invención muestran una resistencia a la intemperie excelente, además un agarre excepcional y propiedades mecánicas muy buenas, como por ejemplo resistencia a impactos, buen módulo de elasticidad y una absorción de agua reducida, lo cual conduce a una buena dependencia del clima. Además, las propiedades térmicas son muy buenas. Asimismo, presentan un aspecto estético similar a la madera.

50 La invención se explica a través de ejemplos.

I. Producción de copolímeros (C)

5 En un autoclave de alta presión, como está descrito en las publicaciones (M. Buback et al., Chem. Ing. Tech. 1994, 66, 510), etileno comonomero, seleccionado de metacrilato de glicidilo (b3.1), ácido metacrílico (b1.1) o anhídrido de ácido maleico (b2.1), se copolimerizaron según la Tabla 1. Para ello, etileno en la cantidad indicada en la Tabla 1 se suministró al autoclave de alta presión, bajo la presión de reacción de 1700 bar. Separado de este, en los ejemplos (C.1) a (C.9), así como (C.11), la cantidad de comonomero indicada en la Tabla 1 se comprimió primero a una presión intermedia de 260 bar y a continuación se suministró bajo la presión de reacción de 1700 bar. Separado de esto, al autoclave de alta presión se suministró solución de iniciador, compuesta por peroxipivalato de terc.-amilo en los ejemplos (C.1) a (C.10) en isododecano, así como en peroxipivalato de terc.-butilo en el caso del ejemplo (C.11) (cantidad y concentración, véase la Tabla 1), bajo la presión de reacción de 1700 bar. Separado de esto, la cantidad de regulador indicada en la Tabla 1, compuesto por aldehído propiónico en isododecano, concentración véase la Tabla 1, se comprimió primero a una presión intermedia de 260 bar y con la ayuda de otro compresor se suministró al autoclave de alta presión. La temperatura de reacción ascendió a 220°C. Se obtuvieron copolímeros (C.1) a (C.11) según la Tabla 1 con los datos analíticos que pueden observarse en la Tabla 2. Los pesos moleculares M_n de los copolímeros (C.1) a (C.11) se ubicaron respectivamente por debajo de 20.000 g/mol.

Tabla 1: Producción de copolímeros (C.1) a C.11) utilizados según la invención

Nº	Etileno [kg/h]	GMA [l/h]	PA en ID [ml/h]	c(PA)	PO en ID [l/h]	c(PO)	Conversión [%]	Descarga (C) [kg/h]
(C.1)	12	0,18	300	1	0,99	0,008	15	1,9
(C.2)	12	0,18	960	0,2	1,25	0,008	16	2,2
(C.3)	12	0,18	540	0,2	1,96	0,006	15	2,0
(C.4)	12	0,30	310	1	1,38	0,008	15	2,1
(C.5)	12	0,30	950	0,2	1,55	0,006	15	2,1
(C.6)	12	0,30	540	0,2	1,41	0,006	15	2,1
(C.7)	12	0,44	320	1	1,51	0,011	15	2,1
(C.8)	12	0,47	990	0,2	1,93	0,008	17	2,5
(C.9)	12	0,46	510	0,2	1,60	0,006	17	2,4
Nº	Etileno [kg/h]	Solución de MSA [l/h]	PA en ID [ml/h]	c(PA)	PO en ID [l/h]	c(PO)	Conversión [%]	Descarga (C.10) [kg/h]
(C.10)	10,6	1,2	0	-	2,02	0,06	17	2,0
Nº	Etileno [kg/h]	MAS [l/h]	PA en ID [ml/h]	c(PA)	PO en ID [l/h]	c(PO)	Conversión [%]	Descarga (C) [kg/h]
C.11)	12	0,72	0	-	1,18	0,0	18	2,9

Observación: En el caso de la producción de (C.10) la cantidad de solución de MSA (anhídrido de ácido maleico) indicada en la Tabla, como solución al 40 % en peso, en etilmetilcetona, se comprimió a 1700 bar con una bomba de alta presión y se suministró de forma separada al autoclave de alta presión.

Observaciones sobre la Tabla 1: La temperatura del reactor ascendía a 220°C, GMA = metacrilato de glicidilo; para

producir (C.1) a (C.3) se agregó GMA como solución en tolueno (v/v 1:1) (Los datos de las cantidades de dosificación de GMA se refieren a GMA sin disolvente), para producir (C.4) a (C.9) se agregó GMA en sustancia.
 PO: peroxipivalato de terc.-amilo,
 c(PA): concentración de PA en ID en partes de volumen, 1: PA puro,
 c(PO): concentración de PO en ID en mol/l
 La conversión se refiere al etileno.

Tabla 2: Datos analíticos de los copolímeros (C) utilizados según la invención

Nº	Contenido de etileno [% en peso]	Contenido de GMA [% en peso]	v [mm ² /s]	T _{fusión} [°C]	ρ [g/cm ³]
(C.1)	91,8	8,2	1030	104,0	0,9422
(C.2)	91,1	8,9	4700	104,5	0,9389
(C.3)	92,1	7,9	25100	105,1	0,9359
(C.4)	88,0	12,0	1060	101,1	0,9452
(C.5)	88,2	11,8	5030	102,1	0,9434
(C.6)	87,2	12,8	27000	101,6	0,9421
(C.7)	83,2	16,8	950	96,9	0,9491
(C.8)	82,0	18,0	5100	96,9	0,9482
(C.9)	83,5	16,5	26700	96,6	0,9489
Nº	Contenido de etileno [% en peso]	Contenido de MSA [% en peso]	v [mm ² /s]	T _{fusión} [°C]	ρ [g/cm ³]
(C.10)	89,9	10,1	1020.	n.b.	n.b
Nº	Contenido de etileno [% en peso]	Contenido de MAS [% en peso]	v [mm ² /s]	T _{fusión} [°C]	ρ [g/cm ³]
C.11)	72,8	27,2	n.b.	79,3	0,961

v: viscosidad de fusión dinámica, medida a 120°C según DIN 51562,
 El contenido de etileno y metacrilato de glicidilo en los copolímeros (C.1) a (C.9) utilizados según la invención se determinó por espectroscopia IR. Para ello se elaboró una curva de calibración IR a partir de los datos obtenidos por espectroscopia IR.
 La densidad se determinó según DIN 53479. El rango de fusión se determinó a través de DSC (calorimetría diferencial de barrido, termoanálisis diferencial) según DIN 51007.
 El contenido de etileno y anhídrido de ácido maleico, así como de metacrilato de glicidilo, en los copolímeros (C.10) y (C.11) utilizados según la invención se determinó por espectroscopia NMR.
 El índice de acidez del copolímero utilizado según la invención (C.11) se determinó según DIN 53402 y ascendió a 170 mg KOH/g (C.11). La MFR (tasa de flujo de masa fundida) del copolímero (C.11) ascendió a 10,3 g/10 min, determinado en el caso de una carga de 325 g a una temperatura de 160°C.

Ensayos de extrusión y pruebas:

5 Materiales utilizados:

ES 2 714 554 T3

5 Como polímero termoplástico (B.1) se utilizó HDPE del tipo Sabic® HDPE M30053S (índice de fusión, medido a 190°C y 2,16 kg (MFR) = 3,5 dg/min, densidad = 953 kg/m³ y punto de fusión (prueba DSC según DIN 53765) = 132°C y como fibras naturales (A.1) fibras de madera, fibras de madera blanda de coníferas con medidas de las partículas de 0,7 - 1,2 mm, una densidad aparente de 100 - 170 g/litros y un residuo de aproximadamente 0,5 % después de un tratamiento de cuatro horas a 850°C, adquiribles a través del comercio como Lignocel® Grade F9 de JRS (Rettenmaier & Söhne GmbH + Co). La parte de fibras de madera ascendió en todas las mezclas a 75 % en peso.

10 Como comparación (V-C.12) se utilizó un PE-g-MSA (Licocene® PE MA 4351 de Clariant) disponible a través del comercio. Como aditivo (D.1) se utilizó un agente auxiliar de procesamiento (lubricante), eventualmente estearato de calcio.

Producción de materiales compuestos según la invención, así como materiales de comparación en forma de perfiles:

15 Los perfiles de materiales compuestos según la invención, así como materiales de comparación, se produjeron en una extrusionadora de doble husillo de rotación inversa (tipo DS 7.22D de la empresa Weber Maschinenfabrik). (A.1), (B.1), el respectivo copolímero (C) según la Tabla 3, así como eventualmente el agente auxiliar de procesamiento (D.1) se agregaron en la entrada principal de la extrusionadora y se procesaron en un paso del procedimiento de extrusión directa, formando un perfil terminado. La extrusionadora fue operada con 20 revoluciones por minuto y un rendimiento de 40 kg/h. El perfil de temperatura durante la extrusión, en la dirección del flujo de masa de T1 a T12, ascendió en las zonas T1 y T2 a 190°C, en las zonas T3 a T5 a 180°C, en las zonas T6 a T11 a 170°C y en la zona T12 a 40°C. Debajo de las zonas T1 a T12, de T1 a T5 se entienden las temperaturas en el cilindro, de T6 y T7 las temperaturas en la brida del adaptador, de T8 a T11 las temperaturas en la herramienta y de T12 la temperatura de las placas de refrigeración en el extremo de la herramienta.

20 Los perfiles fabricados se tratan de perfiles para el revestimiento de fachadas, con una geometría del perfil de cámara hueca, machihembrado (véase la ilustración).

Tabla 3: Composición de materiales compuestos según la invención y materiales de comparación

Ensayo	(A.1) [% en peso] (B.1) [% en peso]	Parte (C)	(D.1) [% en peso]
V-VW.1	75	25	0	0
V-VW.2	75	24	0	1
V-VW.3	75	21	3 % en peso (V-C.12)	1
VW.4	75	21	3 % en peso (C.3)	1
VW.5	75	23	1 % en peso (C.5)	1
VW.6	75	21	3 % en peso % (C.5)	1
VW.7	75	21	3 % en peso (C.6)	1
VW.8	75	21	3 % en peso (C.10)	1
VW.9	75	21	3 % en peso (C.11)	1

25
Tabla 3: (V-C.3) cera de polietileno, injertada con anhídrido de ácido maleico, adquirible a través del comercio como Licocene® PE MA 4351

Cuerpos de ensayo y pruebas:

30 Los cuerpos de ensayo analizados fueron aserrados desde los perfiles producidos del modo antes explicado. Las dimensiones de los cuerpos de ensayo ascendían a 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Tabla 4: Pruebas realizadas con los cuerpos de ensayo en base a la composición de materiales compuestos según la invención y materiales de prueba

Cuerpo de ensayo	Resistencia a la flexión [MPa]	Módulo de elasticidad [MPa]	Resistencia al impacto [N/m ²]	Absorción de agua después de 24 horas [%]	Δ-anchura [%]	Δ-grosor [%]
V-VW.1	17,53 ± 0,73	2346 ± 124	2,03 ± 0,27	16,09	3,36	4,14
V-VW.2	16,02 ± 0,33	2202 ± 51	2,48 ± 0,21	14,92	3,28	4,17
V-VW.3	23,64 ± 0,21	3488 ± 133	2,82 ± 0,26	9,14	1,29	3,19
VW.4	28,09 ± 1,71	3898 ± 140	3,46 ± 0,32	6,83	1,07	3,20
VW.5	25,01 ± 0,25	4135 ± 19	2,55 ± 0,18	11,58	3,00	5,35
VW.6	25,83 ± 0,73	3894 ± 99	2,96 ± 0,35	8,68	2,23	3,15
VW.7	29,88 ± 1,42	3686 ± 74	4,08 ± 0,57	6,18	1,02	3,60
VW.8	29,41 ± 0,98	3937 ± 136	3,56 ± 0,38	5,26	1,02	1,85
VW.9	35,05 ± 1,50	3375 ± 276	3,70 ± 0,22	7,06	1,12	3,95

5 Tabla 4: Los resultados de medición son valores medios en base a 5 cuerpos de ensayo medidos en cada caso. Las pruebas de flexión se realizaron según DIN EN ISO 178, la prueba de impacto (de tipo Charpy, sin muescas) según DIN EN ISO 179eU y la absorción de agua según DIN EN ISO 62; las variaciones de dimensión (Δ-anchura y Δ-grosor) se determinaron a través de absorción de agua después de 24 horas de almacenamiento en agua a 23° ± 2°C.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto, el cual comprende

(A) de 30 a 90 % en peso de fibras naturales,

(B) de 9 a 69 % en peso de al menos un polímero termoplástico,

5 (C) de 1 a 10 % en peso de al menos un copolímero estadístico con un peso molecular M_n de hasta como máximo 20.000 g/mol, el cual puede obtenerse a través de la copolimerización de

(a) de 60 a 98 % en peso de etileno,

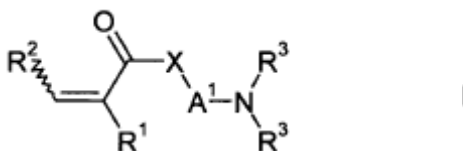
(b) de 2 a 40 % en peso de al menos un comonómero reactivo, seleccionado de

(b1) ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados,

10 (b2) ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{10} etilénicamente insaturados o sus anhídridos,

(b3) epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C_3 - C_{10} etilénicamente insaturados,

(b4) comonómeros de la fórmula general I



en los cuales las variables están definidas del siguiente modo:

15 R^1 está seleccionado de hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado,

R^2 está seleccionado de hidrógeno, alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado,

R^3 son idénticos o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno y alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado, y cicloalquilo C_3 - C_{12} , donde dos radicales R^3 pueden estar unidos uno con otro formando un anillo de 3 a 10 miembros,

20 X está seleccionado de oxígeno, azufre y N- R^4 ,

R^4 está seleccionado de alquilo C_1 - C_{10} no ramificado y ramificado,

A^1 es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C_1 - C_{10} , cicloalquileno C_4 - C_{10} y fenileno,

y

25 (c) eventualmente al menos otro comonómero.

2. Material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque fibras naturales se seleccionan de fibras de celulosa y/o de fibras que contienen lignocelulosa.

3. Material compuesto según la reivindicación 1 ó 2 caracterizado porque fibras naturales se seleccionan de fibras de madera.

30 4. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque polímeros termoplásticos (B) se seleccionan de polietileno, polipropileno y policloruro de vinilo.

5. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque polímero termoplástico (B) se selecciona de termoplásticos biodegradables, donde la biodegradabilidad se determina según DIN EN 13432 (diciembre de 2000) y la degradación asciende por lo menos al 90% dentro de 6 meses.

5 6. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el copolímero (C) se selecciona de copolímeros que como otro comonomero (c) contienen incorporado en el polímero acetato de vinilo o un éster de ácido carboxílico C₃-C₂₀ etilénicamente insaturado.

7. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el mismo comprende:

en el rango de 40 a 85 % en peso de fibras naturales (A),

en el rango de 12 a 57 % en peso de polímero termoplástico (B),

10 en el rango de 3 a 5 % en peso de copolímero (C).

8. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el copolímero (C), incorporado en el polímero, contiene:

(a) de 70 a 97 % en peso de etileno,

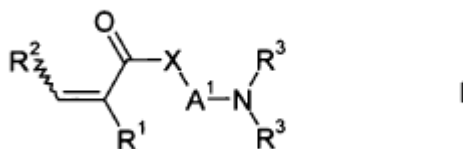
(b) de 3 a 30 % en peso de al menos un comonomero reactivo, seleccionado de

15 (b1) ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados,

(b2) ácidos dicarboxílicos C₄-C₁₀ etilénicamente insaturados o sus anhídridos,

(b3) epoxiésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₁₀ etilénicamente insaturados,

(b4) comonomeros de la fórmula general I



20 en los cuales las variables están definidas del siguiente modo:

R¹ está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

R² está seleccionado de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

25 R³ son idénticos o diferentes, y están seleccionados de hidrógeno y alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado, y cicloalquilo C₃-C₁₂, donde dos radicales R³ pueden estar unidos uno con otro formando un anillo de 3 a 10 miembros,

X está seleccionado de oxígeno, azufre y N- R⁴,

R⁴ está seleccionado de alquilo C₁-C₁₀ no ramificado y ramificado,

A¹ es un grupo divalente, seleccionado de alquileno C₁-C₁₀, cicloalquileno C₄-C₁₀ y fenileno,

y

30 (c) de cero a 30 % en peso de uno o varios otros comonomeros.

9. Procedimiento para producir materiales compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se mezclan unos con otros fibras naturales (A), polímero termoplástico (B) fundido y copolímero (C) fundido o dispersado.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el mezclado se realiza en una extrusionadora.

11. Utilización de materiales compuestos según una de las reivindicaciones 1 a 8 como, o para la producción de, partes externas de edificios, partes internas de edificios, partes de perfiles, muebles o cuerpos huecos.

5 12. Procedimiento para producir partes externas de edificios, partes internas de edificios, partes de perfiles, muebles o cuerpos huecos utilizando al menos un material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8.

13. Partes externas de edificios, partes internas de edificios, partes de perfiles, muebles o cuerpos huecos que comprenden, o que están producidos mediante la utilización de al menos un material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8.

Dibujo 1: Ilustración de un cuerpo de ensayo

