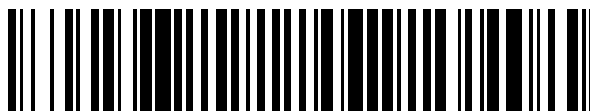


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 198**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04	(2006.01)
C08K 7/02	(2006.01)
C08L 97/02	(2006.01)
C08L 101/00	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)
C08J 5/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2012 PCT/US2012/047262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13012964**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2012 E 12814389 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2734584**

54 Título: **Resinas termoestables mejoradas que contienen cargas celulósicas de origen natural previamente tratadas**

30 Prioridad:

19.07.2011 US 201161509375 P

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

21.02.2019

73 Titular/es:

**CONTINENTAL STRUCTURAL PLASTICS, INC.
(100.0%)
755 W. Big Beaver Road Suite 700
Troy, MI 48084, US**

72 Inventor/es:

**GUHA, PROBIR, KUMAR;
SIWAJEK, MICHAEL, J.;
HILTUNEN, MICHAEL, JOSEPH;
PFLUGHOEFT, SCOTT, ELDOR y
NEOGI, SWATI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 198 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

Resinas termoestables mejoradas que contienen cargas celulósicas de origen natural previamente tratadas

Campo de la invención

5 La invención se refiere, de manera general, a resinas termoestables endurecibles para formar artículos y, en particular, a tales resinas que contienen rellenos o cargas celulósicas de origen natural que han sido previamente tratadas para mejorar la interacción con la matriz de resina que les rodea.

Antecedentes de la invención

10 Un relleno o carga de fibra se añade típicamente a una resina termoestable como las que se usan en compuestos para moldeo en láminas (SMC por sus siglas en inglés) o compuestos para moldeo a granel (BMC por sus siglas en inglés) con el fin de proporcionar diferentes propiedades ajustables para el artículo resultante. Las cargas se añaden de manera habitual para disminuir el coste del artículo, modificar la viscosidad de las resinas cargadas pre-endurecidas, controlar la retracción del artículo, controlar el acabado superficial, la densidad, la inflamabilidad, la conductividad eléctrica, la resistencia química y la resistencia mecánica de la formulación termoestable resultante. Típicamente, las cargas en forma de partículas suponen cantidades que varían de 0 a 80 por ciento del peso total con tamaños de partícula de carga que varían de 0,1 a 50 micrómetros. Además de cargas en forma de partículas, de manera típica están presentes cargas en forma de fibras en la formulación de una resina termoestable para proporcionar una resistencia aumentada (respecto de la carga en forma de partículas) al artículo resultante. Las cargas en forma de fibras han incluido, tradicionalmente, fibras de vidrio, de carbono, poliimidadas, poliésteres, poliamidas y fibras naturales como algodón, seda y cáñamo.

20 Hay una apreciación cada vez más extendida de que los materiales termoestables que contienen cargas en forma de partículas de alta densidad son difíciles de reciclar y plantean riesgos adicionales de salud cuando se muelen para obtener polvos. Si bien se han dedicado considerables esfuerzos para producir materiales de tipos SMC y BMC de alto rendimiento que contienen fibras naturales, tales esfuerzos han encontrado un éxito limitado debido a la pobre interacción interfacial entre las fibras naturales y las matrices termoestables hidrofóbicas endurecidas que las rodean. Si bien se han realizado progresos en el área de tratamiento previo de materiales naturales con plasma, estos intentos son complicados y están ampliamente enfocados en materiales naturales fibrosos.

25 En consecuencia, existe la necesidad de formulaciones de resinas termoestables que contienen cargas celulósicas de origen natural tratadas previamente, en especial cargas en forma de partículas.

Compendio de la invención

30 Se proporciona un procedimiento para formular una formulación de una resina termoestable endurecible que incluye hacer reaccionar una carga celulósica natural con al menos uno de los siguientes compuestos: un silsesquioxano, un isocianato, una base o un ácido orgánico, para formar una carga de hidrofilia reducida. Mezclando la carga de hidrofilia reducida resultante con una resina polimérica reticulable termoestable, se forma una formulación de resina termoestable endurecible que tiene propiedades superiores a las de las formulaciones convencionales en términos de densidad e impacto medioambiental. Las propiedades de la formulación en términos de resistencia del artículo endurecido se mejoran respecto de las fibras naturales sin tratar. El tratamiento es ventajoso comparado con el tratamiento plasma. Se proporciona también un artículo producido una vez que la formulación se endurece.

Breve descripción de los dibujos

40 La figura 1 representa el porcentaje de absorción de agua de cáscara de coco en polvo en función del porcentaje de NaOH en la disolución.

Descripción de las realizaciones preferidas

45 La presente invención tiene utilidad como composición de resina termoplástica que una vez endurecida forma diversos artículos moldeados. Tales artículos se usan en diversas aplicaciones como componentes de vehículos, tales como revestimiento de maleteros, componentes de la carrocería, tapicería, componentes del interior y componentes de los bajos del vehículo; componentes en arquitectura como molduras y puertas, componentes marinos tales como cascos, molduras y tapicerías y piezas de la cabina de mandos, y similares. La presente invención realiza un pretratamiento de fibras celulósicas naturales para reducir el comportamiento hidrofílico de las cargas celulósicas naturales haciendo de este modo tales rellenos más compatibles con los monómeros y oligómeros generalmente hidrofóbicos que se usan en las formulaciones termoestables que, una vez endurecidas forman artículos de tipo SMC o BMC. Mediante la reducción de la naturaleza hidrofílica de las cargas celulósicas naturales, se disminuye la carga medioambiental de producir tales artículos, mientras que se mejoran las propiedades del artículo resultante respecto de las de los artículos formados idénticamente para los que no se ha realizado el tratamiento previo de las cargas celulósicas naturales. Las disminuciones de densidad obtenidas mediante la inclusión de las cargas de la invención son mayores de 0,1 unidades de densidad y, en algunas realizaciones, entre 0,1 y 0,4 unidades en relación con la sustitución de cargas inorgánicas de mayor densidad.

Como resultado de ello, se forman fácilmente artículos con una densidad comprendida entre 1,2 y 1,5, expresada en unidades de gramo por centímetro cúbico. De acuerdo con la presente invención, la naturaleza hidrofílica de las cargas celulósicas naturales se disminuye mediante pretratamiento con un silsesquioxano (SQ), un poliisocianato o una combinación de ambos.

5 Típicamente, los grupos isocianato se ponen en contacto con las cargas celulósicas naturales antes de mezclar las cargas celulósicas naturales en una formulación de resina termoestable en condiciones secas para inhibir la hidrólisis del isocianato a través de reacción con agua. Las proporciones estequiométricas molares entre los grupos isocianato introducidos y los grupos hidroxilo presentes en la carga celulósica natural (-CNO : -OH) están entre 0,000005 - 0,2:1. Más preferiblemente, la proporción de grupos isocianato a grupos hidroxilo asociados a una carga natural es de entre 0,1 – 1,5 : 1 proporción equivalente.

10 El procedimiento para disminuir la naturaleza hidrofílica de la carga celulósica natural según la presente invención incluye exponer el relleno a un poliisocianato. Preferiblemente, la carga celulósica natural se seca previamente mediante técnicas convencionales antes de la exposición al isocianato. Sin pretender defender una teoría particular, se cree que el isocianato reacciona con las funciones hidroxilo asociadas con los grupos de tipo azúcar que forman la celulosa del relleno formando de este modo un enlace uretano y que tiene un grupo colgante que se extiende a partir del isocianato que es invariablemente hidrofóbico por naturaleza. El grupo colgante promueve la interacción con los precursores de la resina termoestable y la posterior resina endurecida que se forma a partir de ellos.

15 De manera ilustrativa, entre los poliisocianatos que funcionan en la presente invención se incluyen poliisocianatos tales como poliisocianatos alifáticos como hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilen-1,6-diisocianato; poliisocianatos alicíclicos como ciclohexano-1,4-diisocianato, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato; polisocianatos arílicos como p-fenilén diisocianato, toluen-2,4-isocianato y difenilmetano 2,4'-diisocianato. De manera adicional, isocianatos que funcionan en esta invención son polifenilén polimetilén poliisocianatos derivados de la condensación de anilina y formalina, difenilmetano diisocianatos licuados que contienen grupos carbodiimida o grupos uretonimina, poliisocianatos modificados que contienen al menos un grupo uretano, un grupo alofanato, un grupo biuret o un grupo uretodiona. Los isocianatos especialmente preferidos son poliisocianatos modificados que contienen grupos uretano, grupos alofanato o grupos uretodiona, de tal forma que los poliisocianatos son líquidos a temperatura ambiente (tal como a 20 °C).

20 Los materiales de tipo silsesquioxano que resultan operativos en la presente invención para tratar una carga natural pueden ser cualquiera de los tipos descritos en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.781.844 (Kotrmann et al.), 4.351.736 (Steinberger et al.), 5.073.442 (Knowlton et al.) o 3.493.424 (Mohrlok et al.) los cuales se incorporan a este documento como referencia. Estos silsesquioxanos tienen la fórmula $R-Si(OR')_3$, solos o junto con silanos de fórmula $Si(OR')_4$ donde R representa un grupo alquilo o alquenoilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, sustituido o sin sustituir, con sustituyentes opcionales de un átomo de halógeno o grupos amino, mercapto o epoxi, y hasta el 95 % de los grupos R pueden ser grupos metilo. R' representa un alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los silsesquioxanos preferidos son aquéllos que son neutros o aniónicos.

25 Los silsesquioxanos se pueden preparar añadiendo silanos a una mezcla de agua, un tampón un agente activo de superficie y opcionalmente un disolvente orgánico, mientras se agita la mezcla en condiciones ácidas o básicas. Es preferible añadir la cantidad de silano uniforme y lentamente para conseguir una distribución estrecha de tamaño de partículas de 20 a 50 nanómetros. La cantidad exacta de silano que se puede añadir depende del sustituyente R y de si se usa un agente activo de superficie aniónico o catiónico.

30 Se forman copolímeros de los silsesquioxanos en los que las unidades pueden estar presentes en una distribución al azar o en bloques mediante la hidrólisis simultánea de los silanos. La cantidad preferida de silano de fórmula $Si(OR')_4$ es aproximadamente de 2 a 50 por ciento, respecto del peso total de los silanos empleados, preferiblemente de 3 a 20 por ciento.

35 Los siguientes silanos son útiles para preparar los silsesquioxanos de la presente invención: metiltrimetoxisilano, metiltriétoxisilano, metiltriisopropoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriétoxisilano, propiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriétoxisilano, 2-etilbutiltriétoxisilano, tetraétoxisilano y 2-etilbutoxitriétoxisilano.

40 Estos silsesquioxanos se disuelven o dispersan fácilmente en agua en cantidades que varían de 0,0001 a 3 por ciento en peso total de agua. La composición acuosa resultante de silsesquioxano se acidifica opcionalmente añadiendo un ácido orgánico o inorgánico. Si está presente el ácido, preferiblemente modifica el pH a un valor del mismo menor de 5 y preferiblemente menor de 2. La disolución de silsesquioxano se aplica fácilmente a una materia prima convencional de carga celulósica natural mediante técnicas convencionales como rociar la disolución sobre el relleno o remover el relleno en la disolución durante un período de tiempo para permitir la migración del silsesquioxano a la superficie de la carga y después eliminar y secar antes de entremezclarlo con los componentes de la formulación de resina termoestable.

45 Las cargas celulósicas naturales operativos aquí incluyen diversos materiales a base de plantas. Típicamente, estos materiales se caracterizan por su bajo coste, disponibilidad local, fuentes renovables y densidad más baja que la de las cargas convencionales tales como carbonato de calcio y negro de carbono. Entre las cargas celulósicas

5 naturales operativas se incluyen cáñamo, caña de azúcar, bambú, yute, paja, seda, serrín de paja, cáscaras de frutos secos, cascarillas de granos, hierba, hojas de palmeras, cáscara de coco, fibra de coco y combinaciones de estos materiales. Preferiblemente, al usar una carga celulósica natural, ya sea en forma de hebras o de partículas, se seca previamente hasta un contenido de humedad controlado, y se corta y trocea hasta la distribución de tamaño deseada en relación con el artículo de resina termoestable que se va a formar. Se aprecia que las cargas con un tamaño de partícula excesivamente grande pueden afectar de manera negativa al acabado superficial, así como a las propiedades físicas del artículo termoestable endurecido resultante. Las cargas típicas de cargas celulósicas naturales en forma de partículas varían de 0 a 80 por ciento en peso, con tamaños de partículas típicos que varían de 0,1 a 150 micrómetros. Las longitudes de las cargas en forma de fibra varían típicamente de 5 a 50 milímetros con cargas de fibras típicamente también presentes en cantidades de 0 a 80 por ciento en peso de la formulación de resina termoestable formulada completa.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 Se modifica la viscosidad de una formulación de base SMC que tiene un peso específico de 1,65 y que contiene 34 por ciento en peso total de vidrio mediante la adición de una carga con un tamaño medio de 50 micrómetros en la cantidad detallada en la tabla 1. Las formulaciones modificadas se someten a mediciones de viscosidad utilizando un viscosímetro Brookfield LVT con un rotor número 5 girando a 20 revoluciones por minuto y una tasa de cizallamiento de 10/s. Los valores medidos de viscosidad se resumen en la tabla 1 en centipoise x 10⁻⁴ después de la mezcla, y después de 1 día y de 7 días tras la mezcla.

20 Tabla 1. Viscosidad de diversos rellenos con cargas escogidas

Tasa de cizallamiento, 1/s	Período de tiempo después de la fabricación de la pasta	Relleno	% volumen de carga	Viscosidad inicial	Viscosidad en el día 1	Viscosidad en el día 7
10	0 horas	Carbonato de calcio	30	3,63	3,39	3,32
		Cáscara de coco	30	3,44	3,47	3,35
		Cáscara de arroz	30	5,35	6,65	34,95
		Nuez	30	9,56	13,18	14,35
		Carbonato de calcio	40	10,94	9,85	22,11
		Cáscara de coco	40	10,51	10,10	19,41
		Cáscara de arroz	40	15,98	21,60	44,90
		Nuez	40	31,02	36,36	44,20
		Carbonato de calcio	45	21,22	18,24	30,15
		Cáscara de coco	45	20,35	21,31	21,05
		Cáscara de arroz	45	32,50	32,20	46,00
		Nuez	45	37,11	40,13	48,83

Ejemplo 2

25 Un control de polvo de cáscara de coco de 50 micrómetros de diámetro medio se remueve durante toda la noche a 60 grados Celsius en agua desionizada solo (control) o con una disolución de 3 % en peso de ácido acrílico que tiene una proporción molar de los grupos -COOH (ácido) : -OH (fibra) de aproximadamente 0,5:1,0. Se retiran a continuación los polvos de las disoluciones y se secan en horno hasta que tienen menos del 1 % en peso de humedad respecto del peso del polvo. Luego, el polvo tratado con ácido y el polvo de control se formulan de forma separada en una formulación estándar SMC según el ejemplo 1. En la tabla 2 se muestra el porcentaje de absorción de agua para las formulaciones del polvo tratado con ácido y del polvo de control, en seis ensayos duplicados. La absorción de agua de la formulación SMC sin endurecer disminuye en más del 54 % respecto del control.

Tabla 2. Cambio en la absorción de agua mediante el pretratamiento con ácido de la carga celulósica

Lote número	Absorción de agua, %		6 lotes de datos de pasta SMC con polvo de cáscara de coco tratado con ácido
	Resina "B" (PE insaturado)		
	Real	% de reducción	
Sin tratar	1,91		
B1	0,875	54,19 %	
B2	0,873	54,29 %	
B3	0,878	54,03 %	
B4	0,874	54,24 %	
B5	0,875	54,19 %	
B6	0,85	55,50 %	

Ejemplo 3

5 Se repite el procedimiento del ejemplo 2 con disoluciones acuosas de NaOH de 4, 10 y 20 por ciento en peso, siendo usado el NaOH para tiempos de reacción de 120 o de 240 minutos, repetidos tres veces. En la tabla 3 se resume el porcentaje de absorción de agua promedio para cada condición. El porcentaje de absorción de agua promediado para las reacciones de 120 y 240 minutos se representa en la figura 1, en función del porcentaje de NaOH. Se obtienen resultados similares mediante tratamiento en disoluciones de isopropanol.

Tabla 3. Efecto de la fuerza del álcali como porcentaje de NaOH sobre el porcentaje de absorción de agua

Fuerza del álcali, %	Tiempo de reacción, minutos	% de absorción de agua
4	120	0,54
4	240	0,45
10	120	0,34
10	240	0,38
20	120	0,36
20	240	0,32

10

Ejemplo 4 (según la invención)

15 Se hacen reaccionar diez gramos de ácido dodecibencenosulfónico disueltos en un litro de agua desionizada con 200 gramos de metiltrimetoxisilano durante 24 horas a 60 grados Celsius para conseguir la hidrólisis. El producto de reacción se neutraliza con hidróxido de amonio. El silsesquioxano resultante se remueve durante toda la noche a temperatura ambiente con polvo de cáscara de coco con un tamaño de partícula medio de 80 micrómetros.

A continuación, se preparan 3 muestras como sigue:

20 Muestra #A: 60 gramos de resina de poliéster insaturado (65 % de sólidos, el resto estireno); 40 gramos de aditivo de bajo perfil convencional (nivel de 40 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) disuelto en estireno); 2,6 gramos de catalizador de perbenzoato de ter-butilo; 147 gramos de carga de carbonato de calcio; y 2 gramos de óxido de magnesio.

Muestra #B: 60 gramos de resina de poliéster insaturado (65 % de sólidos, el resto estireno); 40 gramos de aditivo de bajo perfil convencional (nivel de 40 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) disuelto en estireno); 2,6 gramos de catalizador de perbenzoato de ter-butilo; 100 gramos de carga de carbonato de calcio; 20 gramos de polvo de cáscara de coco sin tratar; y 2 gramos de óxido de magnesio.

ES 2 701 198 T3

Muestra #B: 60 gramos de resina de poliéster insaturado (65 % de sólidos, el resto estireno); 40 gramos de aditivo de bajo perfil convencional (nivel de 40 % de sólidos de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) disuelto en estireno); 2,6 gramos de catalizador de perbenzoato de ter-butilo; 100 gramos de carga de carbonato de calcio; 20 gramos de polvo de cáscara de coco tratado SQ; y 2 gramos de óxido de magnesio.

- 5 La absorción de agua resultante de muestras de ensayo endurecidas procedentes de las 3 muestras anteriores fue como sigue: Muestra A (toda la carga carbonato de calcio) – 0,0083 gramos por centímetro cúbico de muestra de ensayo endurecida; Muestra B (carga de polvo de cáscara de coco sin tratar y carbonato de calcio) - 0,0105 gramos por centímetro cúbico de muestra de ensayo endurecida; Muestra C (carga de polvo de cáscara de coco tratado con SQ y carbonato de calcio) - 0,0087 gramos por centímetro cúbico de muestra de ensayo endurecida.
- 10 Los datos de los ensayos mostraban que el producto a base de polvo de cáscara de coco tratada con SQ tenía un 26,5 % menos de absorción de agua en volumen que el producto a base de polvo de cáscara de coco sin tratar y un 4,8 % más en volumen de absorción de agua que la muestra que no tenía cáscara de coco.

La absorción de agua de la formulación SMC no endurecida se disminuye en más del 40 % respecto del control.

Ejemplo 5 (según la invención)

- 15 Se mezclan 90 gramos del polvo de cáscara de coco usado en el ejemplo 1 con 75 gramos de metilen di-isocianato en bruto, Lupranate M20, y 25 gramos de estireno. La dispersión se mantiene a 65,5 °C (150 °F) durante 12 horas y se filtra y el residuo del proceso de filtración se usa en una mezcla de pasta SMC como sigue:

	Muestra D	Muestra E
Resina de poliéster insaturada modificada con soja	60,00	60,00
Monómero reactivo	8.15	8,15
Aditivo A de bajo perfil	15,80	15,80
Aditivo B de bajo perfil	15,80	15,80
Catalizador	2,70	2,70
Estearato de zinc	4,45	4,45
Carga de coco tratado con M20	-	20,00
Carbonato de calcio	197,71	145,00
Óxido de magnesio	1,20	1,20

- 20 Muestra D (toda la carga carbonato de calcio) – 0,0082 gramos por centímetro cúbico de muestra de ensayo endurecida; Muestra E (relleno de polvo de cáscara de coco tratado con Lupranate M20 y carbonato de calcio) - 0,0071 gramos por centímetro cúbico de muestra de ensayo endurecida. La formulación a base de polvo de cáscara de coco tratada con Lupranate M20 presentó una absorción de agua un 14 % más baja que la formulación de control.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formular una formulación de resina termoestable endurecible, que comprende hacer reaccionar un relleno o carga celulósica natural con al menos uno de los siguientes compuestos: un silsesquioxano o un poliisocianato, para formar una carga de hidrofilia reducida, siendo la carga celulósica natural al menos uno de los materiales siguientes: cáñamo, caña de azúcar, bambú, yute, paja, seda, serrín de paja, cáscaras de frutos secos, cascarillas de granos, hierba, hojas de palmeras, cáscara de coco o fibra de coco; y
 5 mezclar dicha carga de hidrofilia reducida con una resina polimérica reticulable termoestable para formar la formulación de resina termoestable endurecible, en la que las proporciones estequiométricas molares entre los grupos isocianato introducidos y los grupos hidroxilo presentes en la carga celulósica natural, (-CNO : -OH) tienen una relación que está entre 0,000005 y 0,2:1.
 10
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha carga es una carga en forma de partículas.
3. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que dicha carga en forma de partículas tiene un tamaño promedio comprendido entre 0,1 y 150 micrómetros.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicha carga es una carga en forma de fibras.
5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que dicha carga fibrosa tiene una longitud de fibra promedio comprendida entre 0,5 y 50 milímetros.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además secar dicha carga de hidrofilia reducida hasta que tiene un contenido de humedad menor de 1 por ciento en peso total respecto del de dicha carga de hidrofilia reducida.
 20
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además el endurecimiento de dicha formulación de resina termoestable endurecible.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además añadir al menos un aditivo a dicha formulación de resina termoestable endurecible, siendo dicho aditivo (al menos uno) un aditivo termoplástico, un peróxido orgánico, un inhibidor del endurecimiento, un agente de desmoldeo, un pigmento y un relleno o carga convencional.
 25
9. Un artículo que comprende:
 una composición para moldeo en láminas o una composición para moldeo a granel que tiene una matriz formada por una resina termoestable endurecida que tiene uniones de tipo poliuretano o poliurea en la matriz; y
 30 un relleno o carga natural de hidrofilia reducida que tiene una superficie del relleno tratada para contener grupos de superficie formados por la reacción de una carga celulósica natural con al menos uno de los compuestos siguientes: un silsesquioxano o un poliisocianato, para formar una carga de hidrofilia reducida contenida con dicha matriz, siendo la carga celulósica natural al menos uno de los materiales siguientes: cáñamo, caña de azúcar, bambú, yute, paja, seda, serrín de paja, cáscaras de frutos secos, cascarillas de granos, hierba, hojas de palmeras, cáscara de coco o fibra de coco, en el que las proporciones estequiométricas molares entre los grupos isocianato introducidos y los grupos hidroxilo presentes en el carga celulósica natural, (-CNO:-OH) tienen una relación que está entre 0,000005 y 0,2:1
 35
10. El artículo de la reivindicación 9 que es dicha composición de moldeo en láminas y es un componente de vehículos.
- 40 11. El artículo de la reivindicación 9 que es dicha composición de moldeo en láminas y es un componente marino o un componente arquitectónico.
12. El artículo de la reivindicación 9 que tiene una densidad comprendida entre 1,1 y 1,5.

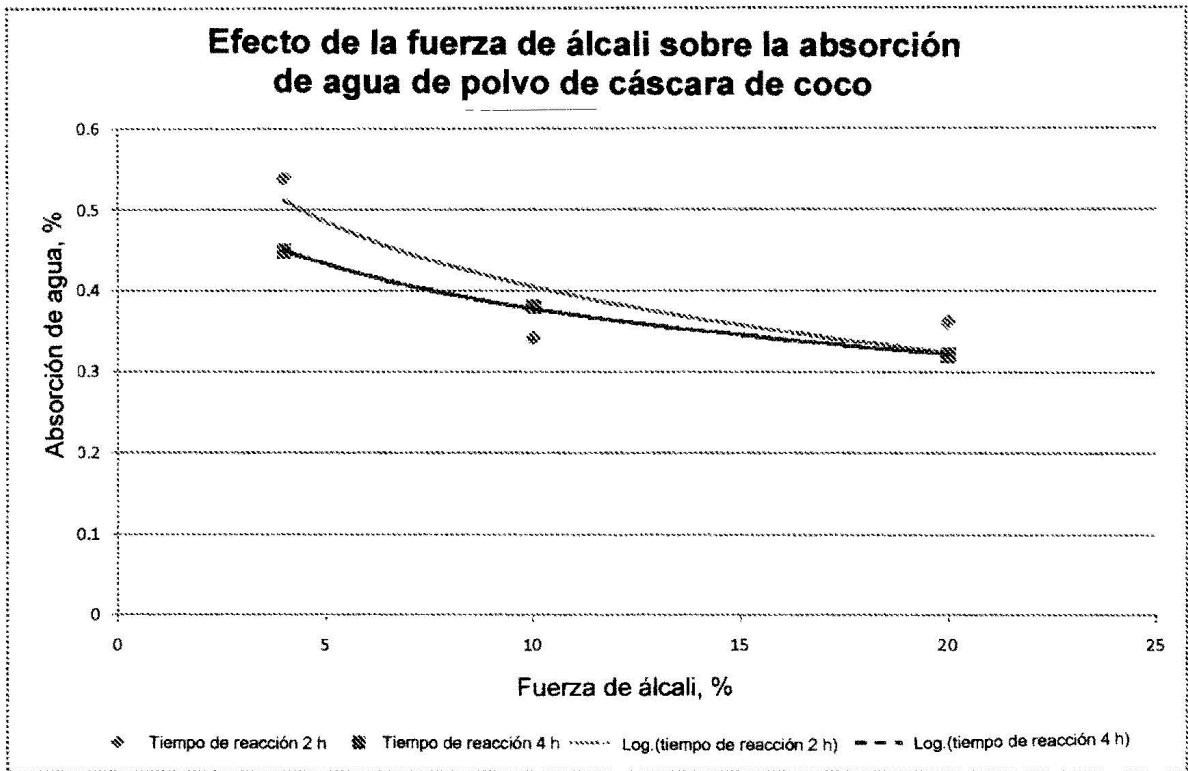


Fig. 1