

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 9/2005**
(22) Anmeldetag: **04.01.2005**
(43) Veröffentlicht am: **15.06.2006**

(51) Int. Cl.⁸: **C08B 3/16** (2006.01),
B27K 3/50 (2006.01),
D06M 13/224 (2006.01),
C08L 1/14 (2006.01),
C08L 97/02 (2006.01),
C08H 5/04 (2006.01)

(73) Patentanmelder:

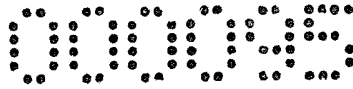
UPPER AUSTRIAN RESEARCH GMBH
A-4020 LINZ (AT)

(72) Erfinder:

TANCZOS ILDIKO DR.
GARSTEN (AT)
PUTZ ROBERT DR.
SCHWANENSTADT (AT)
STADLBAUER WOLFGANG DR.
BREITENAICH (AT)
SCHMIDT HARALD DR.
LINZ (AT)
BRÜSTLE BERNHARD DIPL.ING.
ZIPF (AT)
KRITZMÜLLER MARTIN
LINZ (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR ACYLIERUNG EINES INSBESONDERE CELLULOSE UND/ODER HEMICELLULOSE UND/ODER LIGNIN AUFWEISENDEN MATERIALS UND DAMIT ERHÄLTliches MATERIAL**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Acylierung eines insbesondere Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materials. Um bei milden Reaktionsbedingungen eine Acylierung des Materials in hohem Ausmaß zu erzielen und acylierte Materialien bereitzustellen, welche wasserabweisend sind und mit thermoplastischen Kunststoffen einfach zu Verbundwerkstoffen weiterverarbeitet werden können, ist erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass das Material mit einem Gemisch enthaltend
a) 5 bis 95 Masse-% Isopropenylacetat und
b) 95 bis 5 Masse-% einer oder mehrerer Carbonsäure(n) und/oder eines oder mehrerer Carbonsäureanhydride(s)
bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 200 °C und einer Verweilzeit von 2 Minuten bis 48 Stunden in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird. Weiter hat die Erfindung ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes acyliertes Material und einen Verbundwerkstoff, welcher derartiges Material enthält, zum Gegenstand.



Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Acylierung eines insbesondere Cellulose
und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materials. Um bei milden
Reaktionsbedingungen eine Acylierung des Materials in hohem Ausmaß zu erzielen
und acylierte Materialien bereitzustellen, welche wasserabweisend sind und mit
thermoplastischen Kunststoffen einfach zu Verbundwerkstoffen weiterverarbeitet
werden können, ist erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass das Material mit einem
10 Gemisch enthaltend
a) 5 bis 95 Masse-% Isopropenylacetat und
b) 95 bis 5 Masse-% einer oder mehrerer Carbonsäure(n) und/oder eines oder
mehrerer Carbonsäureanhydride(s)
bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 200 °C und einer Verweilzeit von 2 Minuten
15 bis 48 Stunden in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.

Weiter hat die Erfindung ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes
acyliertes Material und einen Verbundwerkstoff, welcher derartiges Material enthält,
zum Gegenstand.

20



Verfahren zur Acylierung eines insbesondere Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materials und damit erhältliches Material

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Acylierung eines insbesondere Cellulose
5 und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materials.

Weiter betrifft die Erfindung ein acyliertes Material.

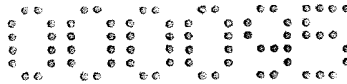
Schließlich hat die Erfindung einen Verbundwerkstoff, welcher ein Cellulose und/oder
10 Hemicellulose und/oder Lignin aufweisendes Material und einen thermoplastischen Kunststoff enthält, zum Gegenstand.

Cellulose, Hemicellulose und/oder Lignin aufweisende Materialien, zum Beispiel Holz,
15 sind wichtige erneuerbare Rohstoffe und können nicht nur als solche selbst eingesetzt werden sondern dienen darüber hinaus als wichtige Grundstoffe zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, beispielsweise Holz-Polymer-Composite oder Werkstoffe für Spanplatten. Derartige Verbundwerkstoffe sind kostengünstige Alternativen zu Kunststoffen und können diese in vielen Anwendungsbereichen ersetzen.

20 Im Vergleich mit reinen Kunststoffen sind Verbundwerkstoffe auf der Basis von Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materialien und Polymeren als Grundkomponenten allerdings grundsätzlich weniger dimensionsstabil, insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit, sowie weniger wetter- und pilzresistent und weniger hydrophob, was auf die Anteile an Cellulose, Hemicellulose und/oder Lignin im
25 Verbundwerkstoff zurückzuführen ist.

Um diesbezüglich die Eigenschaften von Cellulose, Hemicellulose und/oder Lignin
30 enthaltenden Materialien zu verbessern, wurden bereits zahlreiche Verfahren zur Acetylierung bzw. Acylierung von Cellulose, Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materialien vorgeschlagen. Bei solchen Verfahren werden freie Hydroxylgruppen eines Materials verestert, wodurch eine gewünschte Modifikation der Eigenschaften des Materials erreicht werden soll.

Bei einer Acetylierung wird ausschließlich mit acetatgruppenhaltigen Reaktanden
35 verestert, während bei einer Acylierung beliebige Gruppen zur Veresterung dienen



können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung schließt der weite Begriff Acylierung den speziellen Begriff Acetylierung mit ein.

5 Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, cellulosehaltige Materialien wie Holz mit Essigsäureanhydrid bei Temperaturen von zumindest etwa 120 °C umzusetzen, um acetylierte Materialien zu erhalten (z.B. US 5,525,721 oder US 5,431,868).

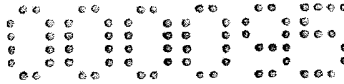
10 Gemäß der WO 2004048417 wurde vorgeschlagen, Holz mit Isopropenylacetat bei Temperaturen von 50 bis 125 °C und Reaktionszeiten von 0.2 bis 6 Stunden in Gegenwart eines sauren Katalysators umzusetzen, um acetyliertes Holz zu erhalten.

15 Neben den aus den vorerwähnten Dokumenten bekannten Verfahren zur Acetylierung sind weiter Verfahren zur Acylierung cellulosischer Materialien mit Säureanhydriden oder Säurechloriden bekannt geworden.

20 Die vorerwähnten insbesondere mit Essigsäureanhydrid oder mit Säureanhydriden bzw. Säurechloriden arbeitenden Verfahren zur Acylierung von Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materialien haben die Nachteile, dass hohe Acylierungsgrade nur unter relativ drastischen Reaktionsbedingungen, beispielsweise hohen Temperaturen und/oder hohen Drücken, erreicht werden.

25 Ein anderer Nachteil der bekannten Verfahren liegt darin, dass derart acylierte Materialien ungenügend wasserabweisend sein können und unter Umständen Wasser aufnehmen können. Werden solche Materialien mit Polymeren zu Verbundwerkstoffen verarbeitet, so tritt dieser Nachteil auch in diesen auf: Entsprechende Verbundkörper können dann unzureichend dimensionsstabil sein bzw. verformen sich insbesondere bei hoher Luftfeuchtigkeit ohne Einwirkung einer Last.

30 Davon ausgehend stellt sich die Erfindung die Aufgabe, ein gattungsgemäßes Verfahren anzugeben, mit welchem unter milden Reaktionsbedingungen eine Acylierung freier Hydroxylgruppen in hohem Ausmaß erfolgen kann und wasserabweisende Materialien erhältlich sind, welche mit einem thermoplastischen Kunststoff zu einem dimensionsstabilen Verbundwerkstoff verarbeitbar sind.



Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Angabe eines acylierten Materials, welches hydrophob ist und mit einem thermoplastischen Kunststoff zu einem dimensionsstabilen Verbundwerkstoff verarbeitbar ist.

5 Ferner ist es ein Ziel der Erfindung, einen Verbundwerkstoff anzugeben, welcher ein Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisendes Material und einen thermoplastischen Kunststoff enthält und welcher stark wasserabweisend und dimensionsstabil ist und eine gute Pilzresistenz aufweist.

10 Die verfahrensmäßige Aufgabe löst ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Varianten eines erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 20 dargelegt.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, dass
15 durchaus überraschend bei einer Acylierung mit einem Gemisch aus Isopropenylacetat und einer Carbonsäure/einem Carbonsäureanhydrid gleiche Acylierungsgrade bei mildereren Reaktionsbedingungen, also geringerer Temperatur und/oder niedrigerem Druck und/oder in kürzeren Reaktionszeiten erreicht werden können als bisher. So führt beispielsweise eine erfindungsgemäße Umsetzung mit einem Gemisch aus
20 Isopropenylacetat und Essigsäure im Vergleich mit einer Umsetzung nur mit Isopropenylacetat unter mildereren Reaktionsbedingungen zu gleichen Veresterungsgraden. Von Vorteil ist auch, dass aufgrund einer für eine Umsetzung vorgesehenen Carbonsäure(n) bzw. eines oder mehrerer Carbonsäureanhydride(s) acylierte Materialien erhalten werden können, welche eine höhere Hydrophobizität
25 aufweisen als lediglich mit Isopropenylacetat behandelte Materialien. In der Folge können erfindungsgemäß acylierte Materialien mit einem thermoplastischen Kunststoff zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet werden, welcher dimensionsstabil ist.

Da Isopropenylacetat eine aufwändig herzustellende Verbindung ist, ist im Vergleich
30 mit einem herkömmlichen auf Isopropenylacetat basierenden Verfahren ein anderer Vorteil darin zu sehen, dass nunmehr ein Teil dieser aufwändigen Verbindung unter gleichzeitig Verbesserung der Reaktionsbedingungen durch einfach herzustellende Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydride ersetzt ist.



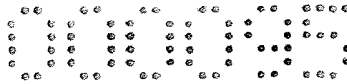
Eine Umsetzung des zu acylierenden Materials kann in flüssiger Phase oder über die Gasphase erfolgen, wobei Reaktionstemperaturen zwischen 20 und 200 °C liegen können. Selbst im Falle eines Materials mit geringen Abmessungen ist eine Reaktionszeit von 2 Minuten erforderlich, um einen ausreichenden Acylierungsgrad zu erreichen, weshalb eine Mindestreaktionszeit entsprechend bemessen ist. Eine Reaktionszeit von mehr 48 Stunden bringt keine Erhöhung des Acylierungsgrades, kann aber zu einer Beeinträchtigung des eingesetzten Materials durch dauerhaften Kontakt mit dem Reaktionsmedium führen, weshalb eine maximale Reaktionszeit 48 Stunden beträgt.

Das Verfahren kann bei beliebigen Drücken ausgeführt werden, wobei sich in der Praxis ein Druck im Bereich von 1 bis 20 bar als günstig erwiesen hat.

Als Carbonsäuren können beliebige Carbonsäuren, auch Polycarbonsäuren und Carbonsäuren mit weiteren funktionellen Gruppen, eingesetzt werden, solange eine Acylierung ermöglicht ist. Bevorzugt werden C_2 - C_{22} -Carbonsäuren eingesetzt. Mit zunehmendem Molekulargewicht bzw. zunehmender Größe von Carbonsäuren sind diese weniger in der Lage, während der Reaktion in das zu acylierende Material einzudringen und im Materialinneren mit Hydroxylgruppen zu reagieren. Carbonsäuren mit mehr als 22 Kohlenstoffatomen tragen daher nur wenig zu einem hohen Acylierungsgrad bei, weshalb bevorzugt C_2 - C_{22} -Carbonsäuren verwendet werden.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Gemisch zumindest eine C_2 - C_5 -Alkancarbonsäure und/oder eine C_3 - C_6 -Alkancarbonsäure und umfasst weiter eine C_6 - C_{22} -Alkancarbonsäure und/oder C_6 - C_{22} -Alkancarbonsäure. Die niedermolekulare C_2 - C_5 -Alkancarbonsäure und/oder eine C_3 - C_6 -Alkancarbonsäure auf der einen Seite können ein Aufquellen des Materials bewirken, welches im aufgequollenen Zustand für die Acylierungsmittel leichter zugänglich ist, was zu höheren Acylierungsgraden führt. Die längerkettige C_6 - C_{22} -Alkancarbonsäure und/oder C_6 - C_{22} -Alkancarbonsäure auf der anderen Seite bewirken eine hohe Hydrophobizität des acylierten Materials.

In diesem Zusammenhang kann es besonders vorteilhaft sein, wenn zuerst Isopropenylacetat und die C_2 - C_5 -Alkancarbonsäure und/oder die C_3 - C_6 -Alkancarbonsäure zugeben und mit dem Material umgesetzt werden und anschließend



die C₆-C₂₂-Carbonsäure zugegeben und umgesetzt wird. In dieser Variante wird zuerst überwiegend das Innere des Materials acyliert, wohingegen der spätere Zusatz der C₆-C₂₂-Alkancarbonsäure und/oder C₆-C₂₂-Alkencarbonsäure eine Acylierung vornehmlich im Bereich der äußeren Oberfläche des Materials bewirkt, so dass ein acyliertes
5 Material mit einer besonders apolaren Oberfläche geschaffen wird.

Von Vorteil kann es weiter sein, wenn das Gemisch a) 20 bis 80 Masse-% Isopropenylacetat und b) 80 bis 20 Masse-% einer oder mehrerer Carbonsäure(n) und/oder eines oder mehrere Carbonsäureanhydride(s) enthält, weil mit derartigen
10 Gemischen bei gemeinsamer Betrachtung ein Optimum von Acylierungsgrad und Hydrophobizität unter milden Reaktionsbedingungen erreicht wird.

Als Katalysator kann eine anorganische Säure, insbesondere Chlorwasserstoff, Phosphorsäure oder Borsäure, eingesetzt werden.
15

Alternativ ist es möglich, eine organische Säure oder eines ihrer Salze wie Natriumacetat oder ein Acylhalogenid einzusetzen.

Der Katalysator kann alternativ auch eine Base vom Typ Alkali oder eines ihrer Salze und/oder eine quarternäre Ammoniumverbindung sein.
20

Es ist ferner auch möglich, einen Zeolith oder ein Chlorsilan als Katalysator zu verwenden.

Schließlich ist es auch möglich, dass der Katalysator eine aromatische Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder eine Lewis-Säure wie Zinkchlorid ist.
25

Eine Konzentration des Katalysators liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 0.002 bis 5 mol pro kg Reaktionsmischung.
30

Um eine möglichst vollständige Acylierung zu erreichen, ist es vorteilhaft, während der Reaktion entstehendes Aceton kontinuierlich zu entfernen.

In einer Alternative hierzu kann während der Reaktion entstehendes Aceton in der Reaktionsmischung belassen werden und/oder Aceton zugegeben werden. Eine
35



derartige Vorgehensweise erweist sich als günstig, wenn nach der Reaktion ein acyliertes Material möglichst frei von allfälligen Säureresten sein soll, weil diese dann leichter entfernbar sind.

5 Das eingesetzte Material kann als Holz in Form von Festholz wie Balken, Bretter, Kanthölzer, Furniere oder dergleichen massive Holzwerkstücke vorliegen. Ebenso kann das Material in Form von Holzpartikel wie Holzspäne, Holzfasern und/oder Holzmehl oder als Zellstoff vorliegen, in welchen Fällen ein hoher Acylierungsgrad bei kurzen Reaktionszeiten erreicht werden kann.

10

Ein erfindungsgemäßes Verfahren kann bevorzugt auch Anwendung finden, wenn das Material als Faser oder als Gewebe, insbesondere als Textil, vorliegt. Auch cellulosische Chemiefasern wie Viskosefasern, Cuprofasern, Lyocellfasern oder dergleichen können eingesetzt werden. Im Übrigen kann das Material in Form von pflanzlichen Samenfasern, Fruchtfasern, Blattfasern oder Bastfasern wie Jute, Baumwolle, Kenaf, Kokos, Flachs, Hanf, Ramie, Sisal oder dergleichen vorliegen.

15

Insbesondere bei Textilien und massiven Holzwerkstücken kann es günstig sein, wenn in einem ersten Schritt das Material mit dem Gemisch benetzt bzw. imprägniert wird und in einem zweiten Schritt eine Umsetzung des Gemisches mit dem Material erfolgt. Dies resultiert in einer Acylierung vornehmlich der Oberfläche des eingesetzten Materials, was für spezielle Anwendungszwecke ausreichend ist.

20

Das weitere Ziel der Erfindung, ein acyliertes Material, welches hydrophob ist und mit einem thermoplastischen Kunststoff zu einem dimensionsstabilen Verbundwerkstoff verarbeitbar ist, anzugeben, ist durch ein Material nach Anspruch 21 gelöst.

25

Die Vorteile eines erfindungsgemäßen Materials sind insbesondere darin zu sehen, dass ein stark hydrophobes Material bereitgestellt wird, bei welchem zumindest ein Teil von ursprünglich vorhandenen Hydroxylgruppen mittels Isopropenylacetat und zumindest einer Carbonsäure bzw. eines Carbonsäureanhydrides verestert ist. Durch eine anteilige Veresterung mittels Carbonsäure bzw. Carbonsäureanhydrid wird nicht nur ein höherer Acylierungsgrad und eine hohe Hydrophobizität bedingt, sondern auch bewirkt, dass das Material unpolarer sein kann, als lediglich mit Isopropenylacetat behandeltes Material. Eine erniedrigte Polarität wirkt sich in der Folge bei einer

30

35



Herstellung von Verbundkörpern mit thermoplastischen Polymeren vorteilhaft aus, weil eine Vermischung eines erfindungsgemäß weniger polaren Materials mit Polymeren einfacher als bisher und mit geringeren Massen an Kompatibilisator oder erforderlichenfalls ohne Kompatibilisator erfolgen kann.

5

Das weitere Ziel der Erfindung, einen Verbundwerkstoff anzugeben, welcher ein Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisendes Material und einen thermoplastischen Kunststoff enthält und welcher stark wasserabweisend sowie dimensionsstabil ist und eine gute Pilzresistenz aufweist, wird durch einen

10

Verbundwerkstoff nach Anspruch 22 gelöst. Vorteilhafte Varianten eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sind Gegenstand der Ansprüche 23 bis 27.

Die Vorteile eines erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sind insbesondere darin zu sehen, dass im Vergleich mit Verbundwerkstoffen, in welche Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisende Materialien ohne vorangegangener Modifizierung bzw. Acylierung derselben verwendet sind, eine Wasseraufnahme des Verbundwerkstoffes bei Raumtemperatur um 35 bis 40 % reduziert ist. Weiter konnte eine um 80 % verminderte Wahrscheinlichkeit eines Pilzbefalles festgestellt werden. Schließlich weisen erfindungsgemäße Verbundwerkstoffe im Vergleich bei annähernd gleicher Festigkeit eine um 20 % erhöhte Steifigkeit auf.

15

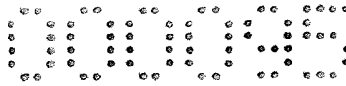
20

Als thermoplastischer Kunststoff ist bevorzugt Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyoxymethylen, Polyamid, Polycarbonat, Acrylnitrilbutadienstyrol und/ oder Polybutylenterephthalat vorgesehen.

25

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn der Kunststoff ein Poly-C₂-C₅- α -Olefin und/oder ein Copolymer aus einem C₂-C₅- α -Olefin und einem davon verschiedenen α -Olefin mit 2 bis 18 C-Atomen und/oder ein Cycloolefin-Ethylen-Copolymer und/oder ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und/oder ein Polypropylen-Homopolymer und/oder ein statistisches Propylen-Copolymer und/oder ein Propylen-Blockcopolymer und/oder ein statistisches Propylen-Blockcopolymer und/oder isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpenten-1-Homopolymere und/oder 4-Methylpenten-1-Copolymere umfasst.

30



Wird in einem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff ein Kompatibilisator eingesetzt, so ist von Vorteil, wenn dieser aus einem oder mehreren Bestandteilen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenglykole, C₁-C₈-Monoalkylester von Polyalkylenglykolen, Maleinsäureanhydrid gepropft auf Polypropylen, Polyolefinwachsoxidate, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachse und gepropfte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere besteht.

Wenn zur Erstellung leichtgewichtiger Formkörper ein Verbundwerkstoff geringer Dichte gefordert wird, ist es günstig, wenn die Thermoplaste und gegebenenfalls Kompatibilisator(en) in verschäumter Form vorliegen.

Verbundwerkstoffe gemäß der Erfindung eignen sich vorzüglich zur Herstellung von Produkten für die Bauwirtschaft, beispielsweise Fenster, Türen, Verkleidungselemente, Zaumelemente, Terrassenböden oder Dachelemente sowie für Möbel. In diesem Fall ist es zur Erzielung einer guten Wetterresistenz der eingesetzten Verbundkörper von Vorteil, wenn das acylierte Material Holz in Form von Holzspänen und/oder Holzfasern umfasst.

Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus dem Zusammenhang der Beschreibung und den dargestellten Ausführungsbeispielen.

Im Folgenden ist die Erfindung anhand von Beispielen noch weitergehend erläutert.

Beispiel 1

In einem beheizten Rührreaktor mit einem absteigenden Kühler und einer Kondensatvorlage wurden 0.5 kg Holzmehl bestehend aus Mehl der Hölzer Fichte, Kiefer und Lärche im Verhältnis (in Masse-%) 85%:15%:5% mit 3.5 kg eines Gemisches aus 50 Masse-% Buttersäure und 50 Masse-% Isopropenylacetat vorgelegt. Anschließend wurde 37%-ige wässrige HCl zugegeben (0.3 mol HCl pro kg Reaktionsgemisch). Das so erstellte Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach der Reaktion wurden die Späne zweimal mit Aceton und einmal mit Methanol gewaschen and anschließend zweimal mit Wasser und danach mit einer 0.005 molaren wässrigen Natriumcarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser säurefrei gewaschen. Das acylierte Produkt wurde bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wonach eine Gewichtszunahme gegenüber dem



Ausgangsmaterial (so genannter weight percent gain bzw. WPG-Wert) von 24 % erhalten wurde. Das acylierte Holzmehl wurde im Masse-Verhältnis 70:30 mit Polyvinylchlorid extrudiert; die Extrusionsprodukte waren stark wasserabweisend und wiesen auf bei Einsatz bzw. Lagerung an feuchter Luft eine hohe Dimensionstabilität auf.

Beispiel 2

In einem beheizten Rührreaktor mit absteigendem Kühler wurden 2.8 Liter eines Gemisches von Isopropenylacetat und Propionsäure im (Massen-) Verhältnis 2:1 vorgelegt und 350 g Fichtenspäne und 0.2 mol/kg Gemisch p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Die eingesetzten Späne wurden unter Rückfluss 2.5 Stunden lang acyliert und nach der Reaktion analog zu Beispiel 1 gewaschen und getrocknet. Der erzielte WPG-Wert der Späne lag bei 22 %. Die Späne wiesen im Vergleich mit ausschließlich mit Isopropenylacetat acylierten Produkten eine stark erhöhte Hydrophobizität und eine verbesserte Pilzresistenz auf.

Ein Teil der Späne wurde anschließend mit Polypropylen (40 Masse-% Späne und 60 Masse-% Polypropylen) zu einem Formkörper extrudiert. Ein weiterer Teil der Späne wurde mit Hilfe von 12 Masse-% eines Harzes, bezogen auf die Masse der Späne, versehen und zu einer Platte gepresst. Sowohl der extrudierte Formkörper als auch die Platte waren wasserabweisend und wiesen gegenüber herkömmlichen Formkörpern eine verbesserte Dimensionsstabilität auf.

Beispiel 3

In einem beheizten Rührreaktor (Volumen: 1 Liter) mit absteigendem Kühler werden 400 g eines Gemisches von 70 Masse-% Isopropenylacetat und 20% Essigsäure und 10 Masse-% Palmitinsäure/Stearinsäure mit 50 g Spänen (90 % Buchenspäne und 10 % Kieferspäne) in Gegenwart von 0.2 mol/kg p-Toluolsulfonsäure 7 Stunden lang umgesetzt. Die acylierten Späne wurden nach Filtration mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Der WPG-Wert der Späne lag bei 140 %. Die acylierten Späne wiesen im Vergleich mit den Spänen nach Beispiel 1 eine deutlich höhere Hydrophobizität auf.

Beispiel 4

Mit Aceton gespülte Holzfasern (50 g) wurden mit 30 ml eines Gemisches aus Isopropenylacetat/Propionsäureanhydrid/Propionsäure (Massenverhältnis = 3:2:1),



welches 0.5 mol/l p-Toluolsulfonsäure enthielt, gemischt und bei Raumtemperatur 12 Stunden lang in einer Stickstoffatmosphäre stehengelassen. Danach wurden die Holzfasern mit trockener, heißer Luft 10 Minuten lang auf 100 °C aufgeheizt und anschließend mit Aceton und Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Ein WPG-Wert des so erhaltenen Materials betrug 12%. Aus den Holzfasern wurde schließlich nach konventionellen Verfahren mit Harz und Ammoniumsalz als Härter eine Faserplatte gepresst. Diese wies im Test gegenüber herkömmlichen Faserplatten, bei denen nur mit Isopropenylacetat acylierte Fasern eingesetzt wurden, eine deutlich reduzierte Wasseraufnahmeneigung auf.

10

Beispiel 5

In einem beheizbaren 1 Liter Reaktor mit Zirkulation wurden mit Hilfe eines speziellen Einsatzes 10 Stück Buchenfurnierplatten (Dimension: 50 ×120×1 mm) mit einem Gemisch aus Isopropenylacetat/Propionsäure/Hexansäure (Massenverhältnis = 4:2:1) in Gegenwart von 0.02 mol/kg Gemisch Benzolsulfonsäure bei 110°C und bei einem Druck von etwa 3 bar unter langsamer Zirkulation des Reaktionsgemisches 1 Stunde lang umgesetzt. Aus den so erhaltenen acylierten Furnierplatten wurde mit Leim ein Furnierboard gepresst. Dieses war stärker wasserabweisend als herkömmliche Furnierboards aus nicht acylierten Furnierplatten und wies eine exzellente Beständigkeit gegen Pilze auf.

20

Beispiel 6

In einem beheizbaren 1 Liter Reaktor mit Zirkulation werden mit Hilfe eines speziellen Einsatzes vier Festholzbalken aus Fichte (Dimension: 20×120×20 mm) mit Isopropenylacetat/Essigsäure/Dodecansäure (Massenverhältnis = 4:1:1) und p-Toluolsulfonsäure (0.02 mol/l Gemisch) unter Stickstoff acyliert, wobei zuerst mit Isopropenylacetat und Essigsäure 4 Stunden lang bei 90 °C umgesetzt werden, wonach Dodecansäure zugegeben und die Temperatur auf 120 °C erhöht wird und eine weitere Stunde umgesetzt wird. Nach der Reaktion werden die Balken 15 Minuten lang in Aceton stehen gelassen und anschließend mit Wasser, 0.001 mol/l Natriumkarbonatlösung und wiederum Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Festholzbalken wiesen einen WPG-Wert von 28 % und wasserabweisende Oberflächen auf.

35



Beispiel 7

Ein Textil aus Baumwolle wurde mit einem Gemisch aus Isopropenylacetat/Propionsäure/Ölsäure (Masseverhältnis = 2:1:0.2) und in Gegenwart von Kaliumcarbonat (0.2 mol/l) und Methyltrioctylammoniumchlorid (0.2 mol/l) benetzt, ausgeprägt mit Foulard, und acht Minuten lang unter Stickstoffpülung auf 100 °C erhitzt. Das so behandelte Textil wies einen WPG-Wert von 12 % auf. Aufgrund seiner wasserabweisenden Eigenschaften eignet sich das acylierte Textil insbesondere für Gesundheits- und Sportartikel.

10 Beispiel 8

In einem beheizten 500 ml Rührreaktor mit absteigenden Kühler wurden 20 g mit Aceton gespülte Hanffaser mit 300 ml eines Gemisches aus Isopropenylacetat und Eisessig (Massenverhältnis = 1:2) in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (0.08 mol/l) und 15 ml Aceton bei 70 °C 2 Stunden lang unter Rückfluss und in Argonatmosphäre acyliert. Nach der Reaktion wurden die Hanffasern wie in Beispiel 1 beschrieben gewaschen und getrocknet. Ein WPG-Wert der Hanffasern betrug 18 %. Die erfindungsgemäß behandelten Fasern ließen sich mit zusammen mit Holzspänen und Polyethylen zu einem Verbundkörper extrudieren, ohne dass ein Kompatibilisator erforderlich war.

20

Beispiel 9

In einem beheizten Rührreaktor (Volumen: 2 Liter) mit absteigendem Kühler wurden 500 g Kraft-Lignin mit Isopropenylacetat/Propionsäure (Masseverhältnis = 1:1) in Gegenwart von $ZnCl_2$ als Katalysator (0.05 mol/l) eingesetzt und unter Rückfluss drei Stunden lang acyliert. Nach Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig in Wasser geschüttet und der Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das acylierte Lignin wurde als Bindemittel in Holzverbundwerkstoffen verwendet, welche aufgrund des acylierten Lignins hohe Festigkeit und Wasserresistenz aufwiesen.

30 Beispiel 10

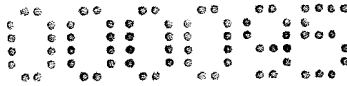
Ein Textil aus Baumwolle wurde mit Isopropenylacetat/Maleinsäureanhydrid (Masseverhältnis = 1:2) in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (0.02 mol/l) 20 Minuten lang auf 90°C gehalten. Das so behandelte Textil wies baktericide Eigenschaften auf.



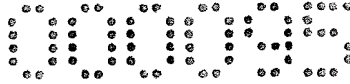
Patentansprüche

1. Verfahren zur Acylierung eines insbesondere Cellulose und/oder Hemicellulose und/oder Lignin aufweisenden Materials, wobei das Material mit einem Gemisch
5 enthaltend
a) 5 bis 95 Masse-% Isopropenylacetat und
b) 95 bis 5 Masse-% einer oder mehrerer Carbonsäure(n) und/oder eines oder mehrerer Carbonsäureanhydride(s)
bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 200 °C und einer Verweilzeit von 2 Minuten
10 bis 48 Stunden in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei bei einem Reaktionsdruck von 1 bis 20 bar umgesetzt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuren C₂-C₂₂-Carbonsäure(n) ist bzw. sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Gemisch zumindest eine C₂-C₅-Alkancarbonsäure und/oder eine C₃-C₆-Alkencarbonsäure enthält und weiter
20 eine C₆-C₂₂-Alkancarbonsäure und/oder C₆-C₂₂-Alkencarbonsäure umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei zuerst Isopropenylacetat und die C₂-C₅-Alkancarbonsäure und/oder die C₃-C₆-Alkencarbonsäure zugegeben und mit dem Material umgesetzt werden und anschließend die C₆-C₂₂-Carbonsäure zugegeben und
25 umgesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Gemisch
a) 20 bis 80 Masse-% Isopropenylacetat und
b) 80 bis 20 Masse-% einer oder mehrerer Carbonsäure(n) und/oder eines oder
30 mehrerer Carbonsäureanhydride(s) enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Katalysator eine anorganische Säure ist, insbesondere Chlorwasserstoff, Phosphorsäure oder Borsäure.

35

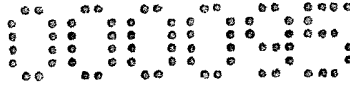


8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Katalysator eine organische Säure oder eines ihrer Salze wie Natriumacetat oder ein Acylhalogenid ist.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Katalysator eine Base vom Typ Alkali oder eines ihrer Salze und/oder eine quaternäre Ammoniumverbindung ist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Katalysator ein Zeolith oder ein Chlorsilan ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Katalysator eine aromatische Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder eine Lewis-Säure wie Zinkchlorid ist.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei eine Konzentration des Katalysators 0.002 bis 5 mol pro kg Reaktionsmischung beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei während der Reaktion entstehendes Aceton kontinuierlich entfernt wird.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei während der Reaktion entstehendes Aceton in der Reaktionsmischung belassen wird und/oder Aceton zugegeben wird.
- 25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Material als Holz in Form von Festholz wie Balken, Bretter, Kanthölzer, Furniere oder dergleichen massive Holzwerkstücke vorliegt.
- 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Material in Form von Holzpartikel wie Holzspäne, Holzfasern und/oder Holzmehl oder als Zellstoff vorliegt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Material als Faser oder als Gewebe, insbesondere als Textil, vorliegt.



18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Material in Form von pflanzlichen Samenfasern, Fruchtfasern, Blattfaser oder Bastfasern wie Jute, Baumwolle, Kenaf, Kokos, Flachs, Hanf, Ramie, Sisal oder dergleichen vorliegt.
- 5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Material in Form von cellulosischen Chemiefasern wie Viskosefasern, Cuprofasern, Lyocellfasern oder dergleichen vorliegt.
- 10 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei in einem ersten Schritt das Material mit dem Gemisch benetzt bzw. imprägniert wird und in einem zweiten Schritt eine Umsetzung des Gemisches mit dem Material erfolgt.
21. Acyliertes Material erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 20.
- 15 22. Verbundwerkstoff enthaltend (in Masse-%)
- a) 30 bis 90 % eines Materials erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
 - b) 70 bis 10 % eines thermoplastischen Kunststoffes,
 - c) optional 0.3 bis 20 % eines Kompatibilisators,
 - d) optional 3 bis 10 % eines Flammschutzmittels,
 - 20 e) optional 0.1 bis 2 % eines Pigmentes,
 - f) optional 0.1 bis 2 % eines Stabilisators.
23. Verbundwerkstoff nach Anspruch 22, wobei der thermoplastische Kunststoff Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyoxymethylen, Polyamid, 25 Polycarbonat, Acrylnitrilbutadienstyrol und/ oder Polybutylenterephthalat umfasst.
24. Verbundwerkstoff nach Anspruch 22 oder 23, wobei der Kunststoff ein Poly-C₂-C₅- α -Olefin und/oder ein Copolymer aus einem C₂-C₅- α -Olefin und einem davon 30 verschiedenen α -Olefin mit 2 bis 18 C-Atomen und/oder ein Cycloolefin-Ethylen-Copolymer und/oder ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und/oder ein Polypropylen-Homopolymer und/oder ein statistisches Propylen-Copolymer und/oder ein Propylen-Blockcopolymer und/oder ein statistisches Propylen-Blockcopolymer und/oder isotaktisches Polybuten-1 und/oder 4-Methylpenten-1-Homopolymere und/oder 4-Methylpenten-1-Copolymere umfasst.

35



25. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei der Kompatibilisator aus einem oder mehreren Bestandteilen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenglykole, C₁-C₈-Monoalkylester von Polyalkylenglykolen, Maleinsäureanhydrid gefropft auf Polypropylen, Polyolefinwachsoxide, Ethylen-
5 Vinylacetat-Copolymerwachse und gefropfte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere besteht.
26. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 22 bis 25, wobei Thermoplaste und gegebenenfalls Kompatibilisator(en) in verschäumter Form vorliegen.
- 10 27. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 22 bis 26, wobei das Material der Komponente a) Holz in Form von Holzspänen und/oder Holzfasern umfasst.

Wien, am 4. Januar 2005

Upper Austrian Research GmbH

durch:


PATENTANWÄLTE
Dipl.-Ing. Dr. Helmut WILDHACK
Dipl.-Ing. Dr. Gerhard JELLINEK