



(10) DE 10 2017 211 562 B4 2021.12.02

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2017 211 562.9**  
(22) Anmeldetag: **06.07.2017**  
(43) Offenlegungstag: **10.01.2019**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **02.12.2021**

(51) Int Cl.: **D06M 17/00 (2006.01)**  
**D06M 15/00 (2006.01)**  
**C08B 15/00 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT zur Förderung  
der angewandten Forschung e.V., 80686  
München, DE; Hochschule Bremen, 28199  
Bremen, DE**

**Dietzhölztl, DE; Nique, Somchith, Dr., 97249  
Eisingen, DE; Wolter, Herbert, Dr., 97941  
Tauberbischofsheim, DE; Graupner, Nina, Dr.,  
28203 Bremen, DE**

(74) Vertreter:  
**Pfening, Meinig & Partner mbB Patentanwälte,  
80339 München, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

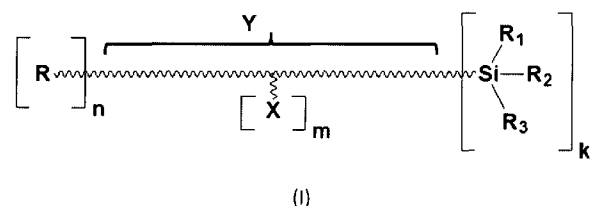
(72) Erfinder:  
**Hanstein, Stefan, Dr., 35457 Lollar, DE; Thiel,  
Deniz, Dr., 63755 Alzenau, DE; Saadat, Reza,  
Dr., 49076 Osnabrück, DE; Oberle, Julian,  
56244 Vielbach, DE; Hoffmann, Janina, 35716**

DE	196 27 198	A1
DE	199 10 895	A1
DE	10 2011 054 440	A1
DE	602 17 536	T2
DE	698 19 341	T2
WO	2003/ 035 373	A2
WO	2004/ 083 286	A1
WO	2010/ 115 664	A2

(54) Bezeichnung: **Beschichtete Cellulosefaser, Verfahren zu deren Herstellung, faserverstärkter  
Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Beschichtete Cellulosefaser, welche mit einem Haftvermittler beschichtet ist, der mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist oder

mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist und mindestens ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dessen Vorstufen, enthält oder daraus besteht, wobei das mindestens eine organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensat ausgehend von organisch modifizierten Silanen gemäß der Formel (I)



gebildet ist, wobei

Y das Rückgrat eines über ein Kohlenstoffatom an Si gebundenen, an mindestens einer beliebigen Stelle verzweigten Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, welcher durch Heteroatome und/oder funktionelle Gruppen, insbesondere -S-, -O-, -NH-, -C(O)O-, -NHCH(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-, unterbrochen sein kann, wobei mindestens ein Rest R und mindestens ein Rest X an den mit Y bezeichneten Kohlenwasserstoffrest gebunden sind, R ein organischer, polymerisierbarer ...

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine beschichtete Cellulosefaser sowie einen faserverstärkten Verbundwerkstoff, der solche beschichteten Cellulosefasern und eine Polymermatrix aus Polyester oder Polyolefin, in welche die Cellulosefasern eingebettet sind, enthält. Die beschichtete Cellulosefaser ist mit einem Haftvermittler beschichtet, der mindestens eine Hemicellulose oder mindestens eine Hemicellulose und mindestens ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)-polykondensat oder dessen Vorstufen enthält. Der Haftvermittler ist reversibel über Wasserstoffbrückenbindungen an die Cellulosefaser gebunden. In der Folge weist der die beschichtete Cellulosefaser enthaltende faserverstärkte Verbundwerkstoff sowohl eine erhöhte Zugfestigkeit als auch eine erhöhte Schlagzähigkeit auf. Im Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Cellulosefaser sowie ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs und seine Verwendung.

**[0002]** Im Jahre 2012 wurden in Europa 260.000 t Wood Plastic Composites (WPC) und 90.000 t Naturfaserverbundwerkstoffe (ohne Holz und Wolle) in industriellen Anwendungen verarbeitet. Bei den Naturfaserverbundwerkstoffen handelt es sich dabei um eine Steigerung der Einsatzmenge um 100 % im Vergleich zum Jahre 2003, in dem 45.000 t verarbeitet wurden. Im Zuge der knapper werdenden petrochemischen Ressourcen und mit steigendem Umweltbewusstsein zeichnet sich ab, dass diese Werkstoffgruppe auch in Zukunft mit steigenden Absatzmengen zu rechnen hat.

**[0003]** Die Verwendung von Naturfaser-verstärkten thermoplastischen Systemen in unterschiedlichen industriellen Anwendungen ist aufgrund der eher niedrigen mechanischen Kennwerte der Materialverbunde im Allgemeinen auf nicht tragende Strukturen limitiert. Ein großes Problem Cellulosefaser-verstärkter Kunststoffe stellt die schlechte Faser/Matrix-Haftung dar. Einige Autoren konnten in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen der Faserverbundwerkstoffe große Lücken zwischen Faser und Matrix feststellen (z. B. Shibata et al. 2003, Macromol. Mater. Eng., 288, 35-43). Naturfaser-verstärkte thermoplastische Systeme erfordern, dass das Verstärkungspotenzial der Faser auf den Verbundwerkstoff übertragen wird. Hierbei spielt die physikalische und chemische Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix die entscheidende Rolle.

**[0004]** Betrachtet man die Faser mit der sie umgebenden Grenzfläche als Funktionseinheit, so lassen sich die Anforderungen folgendermaßen beschreiben: Die auf den Verbundwerkstoff einwirkenden Kräfte müssen in möglichst hohem Maße auf die Funktionseinheit übertragen werden. Hierbei sind zwei praxisrelevante Belastungstypen zu unterscheiden: (A) Eine Kraffteinwirkung, die die Zugfestigkeit der Matrix, nicht aber die der Faser übersteigt. Letztere liegt typischerweise in einer Größenordnung von mindestens 200 MPa. Hier kann die Funktionseinheit Faser/Grenzfläche eine Steigerung der Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs bewirken, wenn die Kraftübertragung von der Matrix auf die Faser verbessert wird. (B) Eine über die Zugfestigkeit der Faser hinausgehende kurzzeitige Kraffteinwirkung bei einem Schlag. Wenn dabei eine starke Kraftübertragung von der Matrix auf die Faser erfolgt, wird die Faser zerreißen. Anders verhält es sich, wenn die Funktionseinheit Faser/Grenzfläche so gestaltet wird, dass sie die kinetische Energie des Schlags soweit abbaut, dass die Faser nicht zerreißt, was somit die Schlagzähigkeit des Verbunds steigert.

**[0005]** Werden die mechanischen Eigenschaften der Faser als gegeben betrachtet, so muss zum Erreichen der erforderlichen Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit des Verbunds die Grenzfläche entsprechend gestaltet werden. Wird die Grenzfläche so ausgelegt, dass die Faser in der Matrix gleiten und somit ein Teil der Schlagenergie in Reibungsarbeit umgesetzt werden kann, ergibt sich bei Zugbelastung (Belastungstyp A) eine schlechtere Leistungsfähigkeit, wenn das Gleiten bereits bei einer Belastung unterhalb der Zugfestigkeit der Faser möglich ist. Ein grundlegendes Problem Naturfaser-verstärkter thermoplastischer Systeme besteht folglich darin, beiden Belastungstypen gerecht zu werden. Dieses grundsätzliche Problem tritt bei zwei auf dem Markt befindlichen Naturfaser-verstärkten thermoplastischen Systemen in folgenden Ausprägungen auf:

(1) Naturfaser-verstärkte Polylactid-Werkstoffe (PLA-Werkstoffe): Bei der vergleichsweise zugfesten und steifen PLA-Matrix kann die auf eine starke Kraftübertragung ausgelegte Funktionseinheit keinen Beitrag zur ohnehin geringen Schlagzähigkeit des Verbunds leisten. Umgekehrt nutzt eine Optimierung der Funktionseinheit auf die Aufnahme von Schlagenergie in der Weise, dass Faser und Matrix ohne wechselseitige Affinität aneinander entlang gleiten können, nur einen Teil des Verstärkungspotenzials der Faser, wie aus DE 10 2010 008 780 A1 geschlossen werden kann. Darin wird gezeigt, dass eine PLA-abweisende Modifizierung (Haftreduzierungsadditiv) der Celluloseoberfläche zwar die Schlagzähigkeit des Verbundwerkstoffs durch den Mechanismus des Faserauszugs deutlich verbessert, aber die Zugfestigkeit wieder vermindert, die somit deutlich unter der hohen Zugfestigkeit der verwendeten Cellulose-Regeneratfasern bleibt. Gesucht wird folglich eine Funktionseinheit, die eine starke Kraftübertragung bei Zugbelastung un-

terhalb der Zugfestigkeit der Faser und eine hohe Aufnahme von Schlagenergie durch Reibungsarbeit ermöglicht.

(2) Naturfaser-verstärkte Polyolefine: Bei einer Polyolefin-Matrix mit ihrer vergleichsweise geringen Steifigkeit nimmt die ursprünglich hohe Schlagzähigkeit der Matrix durch eine Funktionseinheit (Faser/Grenzfläche) ab, die auf eine gute Kraftübertragung zwischen Matrix und Faser ausgelegt ist. Hier besteht das Problem darin, der Funktionseinheit mit guter Kraftübertragung zur Matrix die Eigenschaft zu geben, bei Schlageinwirkung unter Verrichtung von Reibungsarbeit in der Matrix zu gleiten.

**[0006]** Zur Steigerung der Kraftübertragung zwischen Faser und Matrix wurden bisher Haftvermittler eingesetzt, die kovalent an die Cellulose-haltige Faser binden. In PLA-Matrices kommen Epoxidgruppen-haltige Copolymere, insbesondere Glycidyl(meth)acrylate, Silankopplungsreagenzien sowie Anhydride und Epoxide von Tallöl oder Cardanol zum Einsatz. Für polyolefine Matrices, wie Polypropylen wird standardmäßig der Haftvermittler Maleinsäureanhydrid-gepropftes-Polypropylen genutzt (MAPP). Die Haftung zwischen Cellulosefaser und PP-Matrix konnte durch den Einsatz von MAPP beispielsweise um den Faktor 1,4 bis 3,1 für Flachsfaserbündel oder um den Faktor 2,3 für Kenaffaserbündel gesteigert werden. Für Regeneratcellulose ergab sich eine Verbesserung der Grenzflächenscherfestigkeit um den Faktor 1,3. Maleinsäureanhydrid-gepropfte Haftvermittler wurden auch für biodegradierbare Matrices beschrieben. WO 2016/138 593 A1 bietet einen Einblick zur Verwendung von Grasfasern und Reststoffen der Lebensmittelverarbeitung in Kompositwerkstoffen.

**[0007]** Es werden auch Polyolefine zur Ankopplung an Cellulose-haltige Fasern eingesetzt, die anstelle von aktivierten Säuregruppen (Anhydride, Säurechloride) Silangruppen nutzen. Andererseits können Cellulose-haltige Fasern bereits vor der Ankopplung der funktionalisierten Polyolefine mit Silanen, Aminosilanen oder Organosilanen beschichtet werden, so dass die funktionalisierten Polyolefine an diese Silanverbindungen binden. Die kovalente Verbindung zwischen Faser und Haftvermittler kann auch durch den Zusatz von Isocyanaten und Epoxidharzen zum Kompositmaterial erreicht werden.

**[0008]** Um im Naturfaser-verstärkten Kunststoff die Schlagzähigkeit anzuheben, werden Schlagzähigkeitsmodifikatoren („impact modifier“) eingesetzt (US 2014/ 0 291 894 A1). Hierbei ist auch die Verwendung solcher Modifikatoren zur direkten Ankopplung an die Faser über enthaltene Anhydridgruppen mit eingeschlossen.

**[0009]** Zur Kraftübertragung werden auch ionisch gebundene Haftvermittler beschrieben. Durch eine oxidative Behandlung der Cellulose wird diese mit Carboxylgruppen versehen, an die oberflächenaktive Substanzen mit quaternären Ammoniumgruppen, z. B. Tetrabutylammonium-Hydroxid, oder tertiären Aminen als Haftvermittler angelagert werden (EP 2 511 346 B1). Weitere Möglichkeiten zur Modifikation der Faser/Matrix Haftung bestehen in einer Modifikation der Faseroberfläche z. B. durch eine Alkalibehandlung, eine Plasmabeschichtung, einer Additivierung z. B. mit Lignin oder eine Behandlung der kompletten Verbundwerkstoffe z. B. mit  $\gamma$ -Strahlung .

**[0010]** Ein erheblicher Nachteil der Faserverstärkung mit kovalent gebundenem Haftvermittler besteht darin, dass sich die Schlagzähigkeit des Verbundwerkstoffs im Vergleich zu dem nicht verstärkten Werkstoff vermindert. Denn der Aufnahme der Schlagenergie durch das Gleiten der Faser in der Matrix wirkt der Haftvermittler entgegen. US 2015 / 0 252 179 A1 zeigt, dass die Verbundwerkstoffe durch den Schlagzähigkeitsverbesserer in stärkerem Maße kontrahierbar sind (Tabelle 1, „contraction ratio“). Dadurch werden Anwendungen, die ein formstabiles Material erfordern, ausgeschlossen.

**[0011]** Die kovalente Kopplung zwischen Haftvermittler und Cellulose-haltiger Faser birgt für den Spritzgießvorgang einen zusätzlichen Nachteil, der bislang wenig beachtet wird. Untersuchungen belegen, dass es nach dem Austritt des Materials aus der Spritzdüse aufgrund der in der Schmelze auftretenden Spannungen (viskoelastischen Eigenschaften der thermoplastischen Kunststoffmatrix) zum Aufreißen der Fasern kommt. Dadurch entstehen neue Oberflächen, an die der Haftvermittler aufgrund abnehmender Temperatur der Schmelze im Werkzeug nicht mehr bindet.

**[0012]** Die Verwendung des ionisch bindenden Haftvermittlers nach EP 2 511 346 B1 erfordert die vorherige chemische Modifikation der Faseroberfläche und damit einen zusätzlichen Prozess-Schritt.

**[0013]** Die DE 602 17 536 T2 stellt ein Verfahren zur Verfügung, um spezifische chemische Gruppen auf die Oberfläche eines beliebigen polymeren Kohlenhydratmaterials einzuführen, um die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials zu verändern. Insbesondere umfasst das Verfahren die kontrollierte Einführung von chemisch modifizierten Oligosacchariden in ein Kohlenhydratpolymer unter Verwendung eines transglycosylierenden Enzyms.

**[0014]** DE 196 27 198 A1 und die DE 199 10 895 A1 betreffen hydrolysierbare und polymerisierbare bzw. polyaddierbare Silane, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten bzw. -heteropolykondensaten sowie deren Verwendung zur Herstellung von makromolekularen Massen durch Polymerisaten bzw. Polyaddition.

**[0015]** Aus der WO 2004/083286 A1 ist eine filmbildende Zusammensetzung und ein Polymerfilm oder eine Polymerbeschichtung, umfassend Hemicellulose mit einem Molekulargewicht von weniger als 50 000 g/mol und mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Weichmachern, Cellulose und einem synthetischen Oligomer oder Polymer bekannt. Die Verwendung des Films oder der Beschichtung als Sauerstoffbarriere ist ebenfalls offenbart. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung des Polymerfilms oder der Polymerbeschichtung sowie ein Verfahren zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften von Hemicellulose mit einem Molekulargewicht von weniger als 50 000 g/mol offenbart.

**[0016]** Die WO 2003/035373 A2 betrifft einen geformten Körper, der Kunststoff enthält und mit Naturfasern verstärkt ist. Der geformte Körper wird aus faserigem pflanzlichem oder tierischem Material hergestellt, das Restwasser, mindestens ein thermoplastisches oder duroplastisches Material und mindestens ein wasserbindendes Biopolymer und / oder Biomonomer enthält, mittels plastischer oder thermoplastischer Verformung bei einer hohen Temperatur und / oder hoher Druck und dann durch Formen, vorzugsweise durch Extrusion. Trotz eines Restwassergehalts zwischen 0,3 und 8 Gew.-% liegt der erfindungsgemäß geformte Körper in einer nicht expandierten Form vor. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Formkörpers.

**[0017]** Die DE 698 19 341 T2 beschreibt eine Hemicellulose-Fraktion aus Maisfasergummi, die als Klebstoff und Filmbildner geeignet ist. Die darin enthaltenen Glucuronoarabinoxylane enthalten Arabinose-Einheiten, die mit p-Coumarinsäure und Ferulasäure sowie Diferulasäure verestert sind.

**[0018]** Die WO 2010/115 664 A2 betrifft Stoffkonditionierungszusammensetzungen und Verfahren zum Reinigen und Konditionieren und insbesondere Verfahren zur leichteren Reinigung des Gewebes, auf denen sich nach Behandlung eines Gewebes mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein Fleck oder Schmutz ablagert. Hierbei wird eine Gewebereinigungs- und / oder Konditionierungszusammensetzung bereitgestellt, die weniger (oder kein) Tensid und weniger Energie verbraucht. Ebenso wird eine Zusammensetzung bereitgestellt, die biologisch abbaubar ist, um jeder steigenden Nachfrage nach umweltfreundlichen Waschmittelprodukten gerecht zu werden, die sowohl von Verbrauchern als auch von Gesetzgebern auf der ganzen Welt benötigt werden. Hierbei wurde gefunden, dass die Kombination eines Proteins und einer Carbonsäure-Polymersäure oder eines Polysaccharids oder eines Gummipolymeres und eines Proteins in einem wässrigen Medium einen sekundären Reinigungsvorteil (nächsten Reinigungsvorteil) für Textilien bietet.

**[0019]** Aus der DE 10 2011 054 440 A1 sind Kieselsäure(hetero)polykondensate mit cyclischen olefinhaltigen Strukturen bekannt, aus denen sich Polymerwerkstoffe mit in weiten Grenzen einstellbaren E-Moduli bei hoher elastischer Dehnung (d. h. ohne Sprödverhalten) und damit einer hohen Bruchzähigkeit herstellen lassen. Ebenso wird die Herstellung der Kondensate sowie deren Verwendungsmöglichkeiten beschrieben.

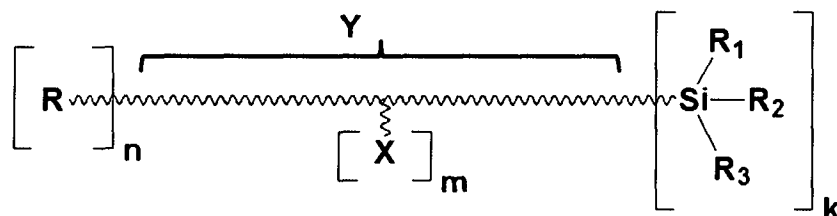
**[0020]** Ausgehend hiervon war es somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine beschichtete Cellulosefaser anzugeben, die als Bestandteil eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs dazu führt, dass dieser sowohl eine erhöhte Zugfestigkeit und als auch eine erhöhte Schlagzähigkeit aufweist, sowie einen entsprechenden faserverstärkten Verbundwerkstoff anzugeben, der sowohl eine erhöhte Zugfestigkeit und als auch eine erhöhte Schlagzähigkeit aufweist.

**[0021]** Diese Aufgabe wird bezüglich einer beschichteten Cellulosefaser mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, bezüglich eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs mit den Merkmalen des Patentanspruchs 3, bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung einer beschichteten Cellulosefaser mit den Merkmalen des Patentanspruchs 6 und bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs mit den Merkmalen des Patentanspruchs 12 gelöst. Patentanspruch 14 gibt Verwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs an. Die abhängigen Patentansprüche betreffen bevorzugte Ausgestaltungsformen.

**[0022]** Erfindungsgemäß wird eine beschichtete Cellulosefaser angegeben, welche mit einem Haftvermittler beschichtet ist, welcher über Wasserstoffbrückenbindungen reversibel an die Cellulosefaser gebunden ist. Der Haftvermittler enthält mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist oder mindes-

tens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist und mindestens ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dessen Vorstufen, enthält oder daraus besteht, wobei das mindestens eine organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensat ausgehend von organisch modifizierten Silanen gemäß der Formel (I)

(I)



gebildet ist, wobei

Y das Rückgrat eines über ein Kohlenstoffatom an Si gebundenen, an mindestens einer beliebigen Stelle verzweigten Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, welcher durch Heteroatome und/oder funktionelle Gruppen, insbesondere -S-, -O-, -NH-, -C(O)O-, -NHCH(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-, unterbrochen sein kann, wobei mindestens ein Rest R und mindestens ein Rest X an den mit Y bezeichneten Kohlenwasserstoffrest gebunden sind,

R ein organischer, polymerisierbarer und/oder addierbarer Rest, vorzugsweise ein mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweisender Rest oder eine reaktive cyclische Ethergruppe ist,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander ein Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Arylalkyl, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Halogen, bevorzugt Cl, ist,

R<sub>3</sub> ein Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder Halogen, bevorzugt Cl, ist,

X unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe aus gesättigten oder ungesättigten Alkylresten, Arylresten, -OH, -COOH, Sulfonsäuregruppe und Phosphor-enthaltende Gruppen, insbesondere -P(O)(OH)<sub>2</sub> ist,

m, n, k unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, oder >4.

**[0023]** Unter Vorstufen vom organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl die Silane wie gemäß Formel (I) aufgeführt sind, also auch teilkondensierte Systeme ausgehend von den Silanen zu verstehen.

**[0024]** Überraschend wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäße Kombination von Cellulosefasern, welche mit einem Haftvermittler, der reversibel über Wasserstoffbrückenbindungen an die Cellulosefasern gebunden ist, beschichtet sind, wobei der Haftvermittler mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist, oder mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist, und mindestens ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)-polykondensat enthält, vorteilhaft auf die mechanischen Eigenschaften eines diese beschichteten Cellulosefasern enthaltenden faserverstärkten Verbundwerkstoffs auswirkt. So weist ein solcher faserverstärkter Verbundwerkstoff eine erhöhte Zugfestigkeit auf, ohne dass die Bindung des Haftvermittlers an die Faser einer gleichzeitigen Erhöhung der Schlagzähigkeit entgegensteht.

**[0025]** Die Grundidee der vorliegenden Erfindung besteht darin in faserverstärkten Verbundwerkstoffen durch den Haftvermittler die verstärkende Wirkung von Cellulose-haltigen Fasern mit einem Mechanismus zur Steigerung der Schlagzähigkeit zu kombinieren.

**[0026]** Mithilfe von reversibel auf Cellulosefasern gebundenen Hemicellulosen oder Hemicellulosen und organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten wird eine Zunahme der Haftung (Grenzflächenscherfestigkeit) der Cellulosefasern in der Polyester- oder Polyolefinmatrix erreicht, die auch bei abnehmenden Temperaturen in der Schmelze beim Spritzgießen bewirkt werden kann und die im erkalteten Produkt zur Aufnahme von Schlagenergie in der Lage ist. Hierbei ist von Bedeutung, dass der Haftvermittler reversibel über Wasserstoffbrückenbindungen an die Cellulosefaser gebunden ist. Diese nicht-kovalente Anlagerung bringt

eine reversible Komponente in das Haftvermittlungssystem ein, durch die eine erhöhte Schlagzähigkeit des Verbundwerkstoffs erreicht wird, da bei Krafteinwirkung durch ein „Verschieben“ der reversiblen Bindungen (Abreißen, erneutes Binden) eine zusätzliche Energieaufnahme ermöglicht wird. Dabei bestehen keine kovalenten Bindungen zwischen der Cellulosefaser und dem Haftvermittler.

**[0027]** Gegenüber reversibel ionisch an die Cellulose-Faser gebundenen Haftvermittlern hat die erfindungsgemäß verwendete reversible Bindung über Wasserstoffbrückenbindungen den Vorteil, dass keine zusätzliche Einführung von funktionellen ionischen Gruppen auf der Cellulose-Oberfläche der Faser notwendig ist und ein dadurch entstehender höherer Aufwand bei der Herstellung vermieden werden kann.

**[0028]** Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der Haftvermittler mindestens eine Hemicellulose ist, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist. Bei der Funktionalisierung mit solchen Phenolen kommt es zu einer kovalenten Ankopplung von hydrophoben Phenol-Polymerisaten an den Haftvermittler durch radikalische Polymerisation. Der grundsätzlich hydrophile Haftvermittler wird hierbei mit hydrophoben Gruppen funktionalisiert. Hierdurch wird die Oberflächenenergie herabgesetzt und damit die Affinität zur Polymermatrix erhöht, was wiederum eine bessere Haftung zwischen Faser und Matrix zur Folge hat.

**[0029]** Organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensate sind auch bekannt unter der geschützten Bezeichnung ORMOCER®e. Sie werden aus oder unter Verwendung von hydrolysierbaren und kondensierbaren Silanen hergestellt, die über Kohlenstoff an das Silicium gebundene Gruppen tragen. Diese Gruppen können zumindest teilweise mit Substituenten modifiziert sein. Es können aber weiterhin auch Alkylreste oder dergleichen vorhanden sein, die beliebige andere Substituenten aufweisen können. Der in Klammern gesetzte Zusatz „(hetero)“ im Polykondensat bezieht sich auf die Möglichkeit, dass dessen anorganisches Netzwerk nicht nur Silicium, sondern weitere Heteroatome aufweist, z.B. Metallatome wie Al, Zn oder Zr. Dies alles sowie die Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)-polykondensaten ist aus dem Stand der Technik (z.B. DE 40 11 044 A1, EP 450 624 B1, DE 44 16 857 C1, DE 196 27 198 C2, DE 199 10 895 A1, DE 103 49 766 A1, DE 101 32 654 A1, DE 10 2005 016 059 A1, DE 10 2011 054 440 A1, DE 10 2011 053 865 A1 und DE 10 2012 109 685 A1) gut bekannt.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes ist die mindestens eine Hemicellulose ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arabinoxylan und Glucuronoarabinoxylan sowie Mischungen hiervon.

**[0031]** Die organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensate weisen somit ein Siliciumatom auf, an welches jeweils ein Rest  $R_1$ , ein Rest  $R_2$  und ein Rest  $R_3$  gebunden ist. Zudem ist der Kohlenwasserstoffrest bzw. die Kohlenwasserstoffkette  $Y$  an das Siliciumatom gebunden. Dieser Kohlenwasserstoffrest  $Y$  ist mindestens an einer Stelle verzweigt, wobei die genaue Position dieser Stelle im Kohlenwasserstoffrest  $Y$  beliebig ist. An den Kohlenwasserstoffrest  $Y$  sind mindestens ein Rest  $R$  und mindestens ein Rest  $X$  gebunden, wobei die Variable  $m$  die Anzahl der Reste  $X$  angibt, die an den Kohlenwasserstoffrest  $Y$  gebunden sind, und die Variable  $n$  die Anzahl der Reste  $R$  angibt, die an den Kohlenwasserstoffrest  $Y$  gebunden sind.

**[0032]** Der Kohlenwasserstoffrest  $Y$  übernimmt die Funktion einer Verbindungseinheit. Über diesen Rest lässt sich die Flexibilität sowie die Bruchzähigkeit anpassen. Die Einheit  $S_1R_1R_2R_3$  ist eine kondensierbare anorganische Struktur. Über diese lässt sich die anorganische Vernetzungsdichte sowie die Vernetzungsstruktur einstellen. Auf diese Weise kann das E-Modul angepasst und die Matrixfestigkeit gesteigert werden. Der Rest  $X$  ist eine organische oder anorganische Funktionalität, der Einfluss auf die Polarität und die Benetzung hat. Dieser ist wichtig für die Haftung bzw. den Verbund an der Faser-/Polymer-Grenzfläche. Möglich ist eine weitere Modifikation z.B. zu einem langkettig verzweigten und/oder dendrimerartigen Strukturaufbau. Auf diese Weise kann eine starke Interaktion zur Polymermatrix erreicht werden. Der Rest  $R$  ist eine polymerisierbare und/oder polyaddierbare organische Struktur. Sie ist vorzugsweise thermisch härtbar und an die Applikation angepasst. Über diesen Rest ist die organische Vernetzungsdichte einstellbar. Auf diese Weise kann das E-Modul angepasst werden und eine hohe Matrixfestigkeit sowie eine hohe Bruchzähigkeit erreicht werden. Auch der Rest  $R$  ist wichtig für die Haftung bzw. den Verbund an der Faser-/Polymer-Grenzfläche

**[0033]** Erfindungsgemäß wird zudem ein faserverstärkter Verbundwerkstoff angegeben, der eine Polymermatrix aus Polyolefinen oder Polyestern, insbesondere PLA (Polylactide), PHB (Polyhydroxybutyrate), PHA (Polyhydroxyalkanoate), PBS (Polybutylensuccinate), PBAT (Polybutylenadipatphthalate), oder deren Co-

polymeren und Blends sowie beschichtete Cellulosefasern gemäß der vorliegenden Erfindung, welche in die Polymermatrix eingebettet sind, enthält.

**[0034]** Überraschend wurde gefunden, dass aus der erfindungsgemäßen Kombination einer Polymermatrix aus Polyester oder Polyolefin mit Cellulosefasern und einem über Wasserstoffbrückenbindungen an die Cellulosefasern gebunden Haftvermittler, welcher mindestens eine Hemicellulose oder mindestens eine Hemicellulose und ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat enthält oder daraus besteht, ein faserverstärkter Verbundwerkstoff resultiert, der eine erhöhte Grenzflächenscherfestigkeit aufweist.

**[0035]** Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen faserverstärkten Verbundwerkstoffs zeichnet sich dadurch aus, dass der Verbundwerkstoff Fasern mit einer Faserzugfestigkeit von über 280 MPa, bevorzugt von über 300 MPa, aufweist und/oder eine Scherfestigkeit von über 14 MPa, bevorzugt von über 16 MPa, aufweist. Die Festigkeiten wurden gemäß nach Graupner et al., „Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results“, Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 63, 133-148 gemessen.

**[0036]** Im Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer oder mehrerer beschichteter Cellulosefasern, bei dem mindestens eine Cellulosefaser mit einem Haftvermittler, der mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist oder mindestens ein mindestens eine wie im Voranstehenden beschriebene Hemicellulose und ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat wie oben definiert enthält oder daraus besteht, beschichtet wird, indem die mindestens eine Cellulosefaser mit einer Lösung der Hemicellulosen oder mit einer Flüssigkeit mit den Hemicellulosen und mindestens einem Kieselsäure(hetero)polykondensat in Kontakt gebracht, z.B. durch Einlegen oder Tauchbeschichtung, und anschließend die mindestens einen Cellulosefaser getrocknet wird. Natürlich werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mehrere beschichtete Cellulosefasern gleichzeitig hergestellt.

**[0037]** Zunächst werden die Cellulosefasern mit einem Haftvermittler beschichtet.

**[0038]** Hierfür werden die Cellulosefasern in eine Lösung des Haftvermittlers eingelegt und anschließend getrocknet. Unter Einlegen ist hierbei zu verstehen, dass die Cellulosefasern für einen bestimmten Zeitraum in die Lösung des Haftvermittlers eingelegt werden, so dass die Cellulosefasern für diesen bestimmten Zeitraum mit der Lösung des Haftvermittlers zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, bedeckt werden. Das Einlegen erfolgt vorzugsweise für einen Zeitraum von 5 bis 30 Minuten, besonders bevorzugt von 10 bis 20 Minuten, und/oder bei einer Temperatur von 5 bis 50 °C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Bei der Lösung des Haftvermittlers handelt es sich vorzugsweise um eine wässrige Lösung. Die Konzentration des Haftvermittlers in der Lösung beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 % (w/v), besonders bevorzugt 0,5 bis 2 % (w/v). Das Trocknen der Cellulosefasern erfolgt vorzugsweise an Luft. Besonders bevorzugt werden die Cellulosefasern so getrocknet, dass sie an den Enden befestigt werden und zwischen den Befestigungspunkten keinen Kontakt zu einer Oberfläche haben.

**[0039]** Im Falle von Hemicellulose als Haftvermittler wird die auf den Cellulosefasern abgeschiedene Hemicellulose nach der Beschichtung der Cellulosefasern funktionalisiert. Hierfür werden die beschichteten Cellulosefasern in einer Inkubationslösung inkubiert, welche mindestens ein pflanzliches Phenol und mindestens ein Oxidationsmittel enthält. Die Inkubationszeit beträgt vorzugsweise zwischen 15 und 45 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 25 und 35 Minuten. Das Inkubieren erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von 5 bis 50 °C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. Zusätzlich zu dem mindestens einen pflanzlichen Phenol und dem mindestens einen Oxidationsmittel enthält die Inkubationslösung vorzugsweise Aceton und/oder einen Citrat-Phosphat-Puffer. Der pH-Wert der Inkubationslösung liegt vorzugsweise zwischen 3 und 4.

**[0040]** In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die mindestens eine Hemicellulose ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arabinoxylan und Glucuronoarabinoxylan sowie Mischungen hiervon.

**[0041]** In einer weiteren bevorzugten Variante ist das mindestens eine Oxidationsmittel  $MnO_2$ . Dieses eignet sich einerseits sehr gut zur Oxidation von pflanzlichen Phenolen, insbesondere Ferulasäure-Ethyl-Ester. Andererseits ist die Verwendung von  $MnO_2$  kostengünstiger als die Verwendung von enzymatischen Verfahren oder die Verwendung anderer Oxidationsmittel wie z.B.  $Ag_2O$ .

**[0042]** Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass vor dem Inkubieren der mindestens einen gemäß Schritt a) beschichteten Cellulosefaser die Inkubationslösung vorpolymerisiert wird. Dies kann beispielsweise so durchgeführt werden, dass die Inkubationslösung, welche das mindestens eine pflanzliche Phenol und das mindestens eine Oxidationsmittel sowie optional Aceton und Citrat-Phosphat-Puffer enthält, zunächst ohne die Cellulosefasern inkubiert wird, wobei die Inkubationszeit hierbei vorzugsweise 15 bis 45 Minuten, besonders bevorzugt 25 bis 35 Minuten beträgt. Im Anschluss erfolgt dann die Inkubation mit den Cellulosefasern gemäß Schritt b).

**[0043]** Weiterhin ist es bevorzugt, dass die mindestens eine gemäß Schritt b) inkubierte Cellulosefaser gewaschen und getrocknet wird.

**[0044]** Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer oder mehrerer beschichteter Cellulosefasern ein Verfahren zur Herstellung einer oder mehrere der erfindungsgemäßen beschichteten Cellulosefasern.

**[0045]** Die erfindungsgemäße beschichtete Cellulosefaser wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

**[0046]** Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs, bei welchem beschichtete Cellulosefasern gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer oder mehrere beschichteter Cellulosefasern hergestellt werden und diese beschichteten Cellulosefasern in eine Polymermatrix aus Polyester, insbesondere PLA, PHB, PHA, PBS, PBAT, oder Polyolefin eingebettet werden.

**[0047]** Der erfindungsgemäße faserverstärkte Verbundwerkstoff wird vorzugsweise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs hergestellt.

**[0048]** Die vorliegende Erfindung betrifft zudem die Verwendung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung als Material für Transportbehälter, insbesondere Tragekisten, Getränkekisten, Koffer, als Material für Gehäuse von mobilen Messgeräten oder als Material für Konstruktionsbauteile, insbesondere Fensterrahmen.

**[0049]** Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne die Erfindung auf die speziell dargestellten Merkmale und Parameter zu beschränken.

#### Ausführungsbeispiele

**[0050]** Die Ausführungsbeispiele zeigen die Steigerung der Grenzflächenscherfestigkeit zwischen Cellulosehaltigen Fasern und einer Polylactid-Matrix (PLA-Matrix), die mithilfe von reversibel auf den Fasern gebundenen Arabinoxylanen (Hemicellulosen) und organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten erreicht wurde. Als Fasern wurden Cellulose-Regeneratfasern (Danufil 28 dtex (Viscofefaser)) der Kelheim Fibres, Kelheim, DE, verwendet. Die PLA-Matrix wurde aus PLA Ingeo Fibres 2660 D der Eastern Textile Ltd., Taipei, TW, hergestellt.

**[0051]** Die Arabinoxylane wurden von den Erfindern mit einem die Ferulasäure-Ester schonenden Verfahren (siehe unten) aus einem Pflanzenmaterial mit vergleichsweise hohen Konzentrationen an Ferulasäure-Estern extrahiert. Als Pflanzenmaterial wurde Weizenkleie der Saale-Mühle, Alsleben, DE, verwendet. Die Extraktion erfolgte nach Vogel et al. („Influence of cross-linked arabinoxylans on the postprandial blood glucose response in rats“, J. Agric. Food Chem., 2012, 60 (15), 3847-3852). Vorteilhaft an diesem Extraktionsverfahren ist, dass die in den Arabinoxylanen enthaltenen Ferulasäuregruppen weitgehend an die Arabinose gebunden bleiben. Die Umsetzung der von Vogel et al. beschriebenen Extraktionsschritte erfolgte in der dem Fachmann bekannten Art. Die Arabinosegehalte der gewonnene Arabinoxylane lagen zwischen 0,8 und 1,2 mmol/g. Die Arabinosegehalte wurden in der dem Fachmann bekannten Art nach Willför et al. („Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides - A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques“, Industrial Crops and Products, 2009, 29, 571-580) mittels Anionenaustausch-Chromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion bestimmt.

**[0052]** Die Beschichtung der Fasern erfolgte mit einem zweistufigen Verfahren, wobei zunächst Arabinoxylane und dann Ferulasäure unter oxidativen Bedingungen angelagert wurden. Zur Anlagerung der Arabinoxylane wurde in der dem Fachmann bekannten Art eine 1%ige wässrige Lösung des Arabinoxylans (w/v) hergestellt.



Faserstücke von etwa 10 cm Länge wurden einzeln für 15 min bei Raumtemperatur in diese Lösung eingelegt und anschließend mit den Enden an einer Schnur befestigt und an der Luft getrocknet, wobei die Fasern zwischen den Befestigungspunkten keinen Kontakt zu einer Oberfläche hatten. Nach dem Trocknen wurden die Fasern für 30 Minuten bei Raumtemperatur in einer Reaktionslösung mit Ferulasäure-Ethylester inkubiert. Die Reaktionslösung wurde in einem Schnappdeckelglas angesetzt: Zu 0,2 mmol (44,44 mg) an Ferulasäure-Ethylester wurden 3 ml Aceton und danach 12 ml Citrat-Phosphat-Puffer (pH 3,5; aus 0,1 mol/l Citronensäure und 0,2 mol/l Dinatriumhydrogenphosphat) gegeben. Den 15 Millilitern Gesamtvolumen wurden die vorbezeichneten Danufil-Fasern vorsichtig beigefügt und die Flüssigkeit mit Argon überschichtet. Schließlich wurden 2 mmol (173,8 mg)  $\text{MnO}_2$  beigesetzt, erneut mit Argon überschichtet und das Schnappdeckelglas wurde verschlossen. Das Glas wurde in einen Universalschüttler eingespannt und für 30 min bei Raumtemperatur geschwenkt. Danach wurden alle Fasern vorsichtig mit einer Pinzette entnommen und in einem Becherglas mit reinem Wasser dreimal gewaschen. Die Fasern wurden dann auf einem Uhrglas zur Trocknung bei Raumtemperatur abgelegt. Nach der Trocknung wurden die Fasern in ein Kunststoffbehältnis mit Drehverschluss überführt und an das Labor für die Analyse der Zugfestigkeit und Grenzflächenscherfestigkeit geschickt.

**[0053]** Beispiel 1 wurde mit einem Arabinoxylan hergestellt, das mit einer 0,5 mol/l NaOH extrahiert worden war.

**[0054]** Bei Beispiel 2 wurde ein Arabinoxylan verwendet, das mit 0,2 mol/l NaOH extrahiert worden war. Außerdem wurde in Ausführungsbeispiel 2 in der zweiten Beschichtungsstufe eine vorpolymerisierte Reaktionslösung anstelle der Lösung mit Ferulasäure-Ethylester verwendet. Für dieses Vorpolymerisat wurden zunächst 0,3333 mmol (74,07 mg) Ferulasäure-Ethylester in ein Schnappdeckelglas eingewogen und unter Zugabe von 5 mL Aceton gelöst. Anschließend wurden 20 ml Citrat-Phosphat-Puffer (pH 3,5) hinzugefügt. Nach der Beigabe von 3,333 mmol (289,7 mg)  $\text{MnO}_2$  wurde das Schnappdeckelglas mit Argon überschichtet und 30 Minuten im Universalschüttler geschwenkt. Anschließend wurde das Vorpolymerisat über Kieselgur (Produktnummer 18514, Sigma-Aldrich) gefiltert.

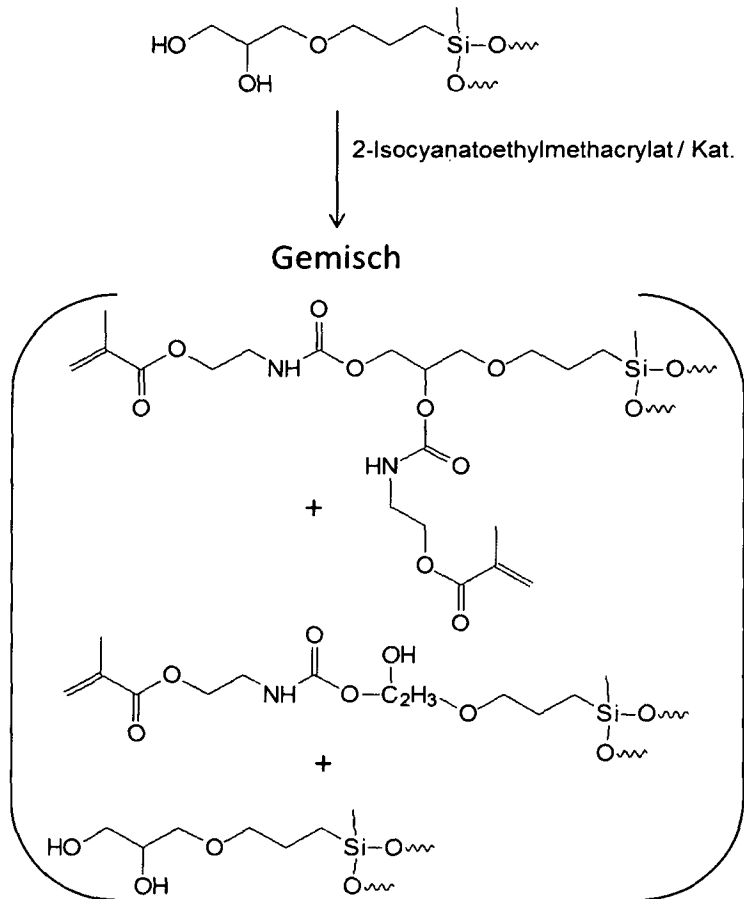
### Beispiel 3

#### Synthese von Harzsystem I

##### Vorstufe

**[0055]** Zur Vorlage von 40 g (0,08 mol) 3-Glycidyoxypropylmethyldiethoxysilan werden bei Raumtemperatur unter Rühren 38 ml 4N Salzsäure zugetropft und bei Raumtemperatur 3 Tage weitergerührt. Nach Aufarbeitung (Waschen mit Wasser, Aufnahme in Essigester, Trocknung über Natriumsulfat und Entfernung von flüchtigen Bestandteilen) wird ein flüssiges Harz erhalten. Die Viskosität des Harzes beträgt 22 Pa·s bei 25 °C.

## Harzsystem I

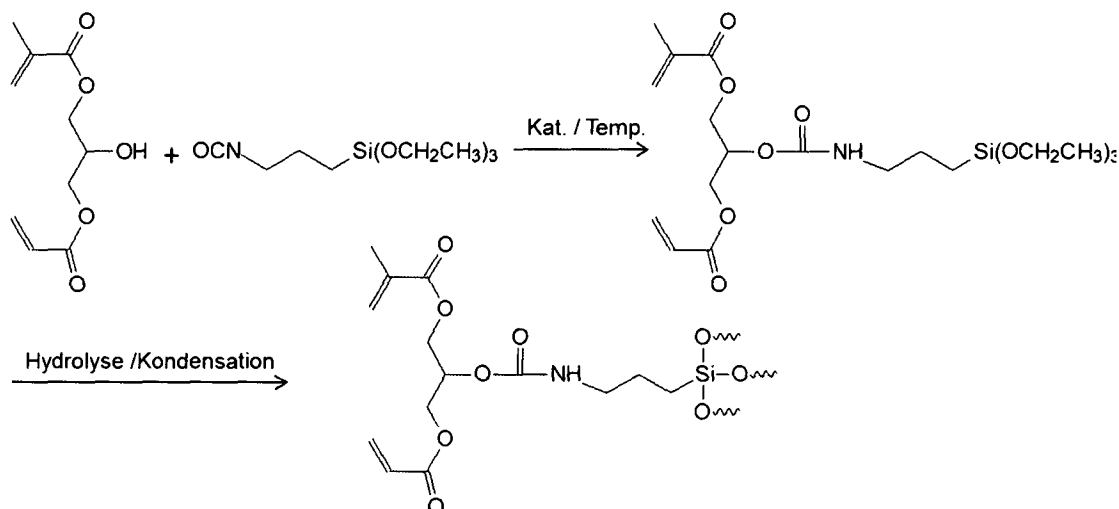


**[0056]** Zur Vorlage von einer Mischung aus 20 g (0,104 mol) Harz aus der Stufe 1, 24 mg BHT und 61 mg Dibutylzinndidodecanat und ggf. wasserfreiem Lösungsmittel THF werden unter trockener Atmosphäre bei 37 °C unter Rühren 8 g (0,052 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 37 °C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm<sup>-1</sup>. Es resultieren nach Entfernung des THF flüssige Harze mit einer Viskosität von 73 Pa·s bei 25 °C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

## Beispiel 4

## Synthese von Harzsystem II

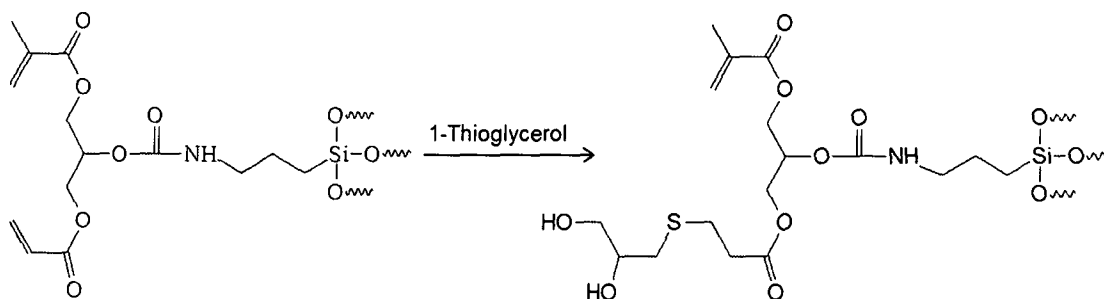
## Vorstufe



**[0057]** Zur Vorlage von einer Mischung aus 34,64 g (0,162 mol) 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropylmethacrylat 1,02 g Dibutylzinndidodecanat werden unter trockener Atmosphäre bei 37 °C unter Rühren 40 g (0,162 mol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane zugetropft und bei 60 °C weitergerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2272 cm<sup>-1</sup>.

**[0058]** Das erhaltene Zwischenprodukt Alkoxysilan wird in 162 ml Ethylacetat gelöst, mit einer wässrigen Ammoniumfluorid -Lösung (0,06 g NH<sub>4</sub>F 17,6 ml Wasser) versetzt und bei 30 °C bis zur vollständigen Hydrolyse der Silane gerührt. Die Hydrolyse kann über die Abnahme der Ethoxygruppen mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Nach Aufarbeitung (Waschen mit Wasser, Filtration und Entfernung von flüchtigen Bestandteilen) wird ein hochviskoses Harz erhalten.

## Harzsystem II



**[0059]** In einen 100 ml Zweihalsrundkolben werden zu 10 g (25 mmol) Harz aus der Stufe 1 2,42 g (22,4 mmol) 1-Thioglycerol und dann 0,17 ml (1,25 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 40 °C bis zur vollständigen Umsetzung des 1-Thioglycerols gerührt. Der Reaktionsverlauf kann über die Abnahme der Acrylatgruppe mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Es wurde ein hochviskoses Harz erhalten.

## Herstellung der Beschichtungslösungen

**[0060]** Die Harzsysteme werden in Lösung gebracht (Harzsystem I in Ethanol, Harzsystem II in einem Ethanol-Aceton-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 3:1) und mit 2 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Harzes) Dibenzoylperoxid oder Azobis(isobutyronitril) als Initiator versetzt. Die Konzentration der Lösung beträgt 50 Gew.-%.

Beschichtung der Fasern mit den Harzsystemen I und II (nicht erfindungsgemäß)

**[0061]** Die Beschichtung der Fasern erfolgte mittels Tauchbeschichtung. Die Aushärtung erfolgte in allen Fällen thermisch bei einer Temperatur von 100 °C für 3-4 Stunden.

**[0062]** Die Zugfestigkeit der beschichteten Fasern und die Faser/Matrix-Haftung wurden mittels Microbond-Tests (Graupner et al., „Fibre/matrix adhesion of cellulose fibres in PLA, PP and MAPP: A critical review of pull-out test, microbond test and single fibre fragmentation test results“, Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 63, 133-148) quantifiziert. Die Ausführungsbeispiele zeigten eine signifikante Erhöhung der Zugfestigkeit (siehe Tabelle 1) und der Grenzflächenscherfestigkeit (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1: Mittelwert in MPa, Standardabweichung, Median und vermessene Probenanzahl (n) der Zugfestigkeit der unbehandelten sowie der mit organisch modifizierten Hemicellulosen (Beispiele 1 und 2) oder mit organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten (Beispiele 3 und 4, nicht erfindungsgemäß) beschichteten Faservarianten.

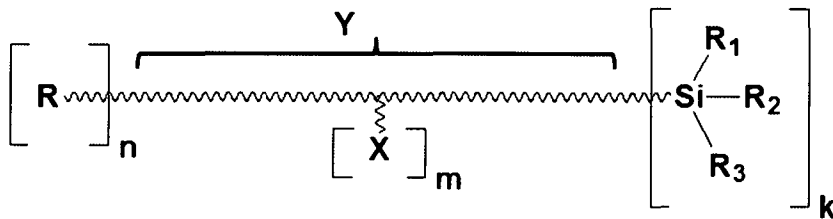
	Mittelwert	Standardabweichung	Median	n
Danufil unbehandelt	261,9	17,4	263,9	55
Beispiel 1	339,0	33,4	343,7	55
Beispiel 2	329,0	37,3	324,6	55
Beispiel 3	307,5	13,7	307,3	50
Beispiel 4	346,2	16,4	348,7	50

Tabelle 2: Mittelwert in MPa, Standardabweichung, Median und vermessene Probenanzahl (n) der Grenzflächenscherfestigkeit der unbehandelten sowie der mit organisch modifizierten Hemicellulosen (Beispiele 1 und 2) oder der mit organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensaten (Beispiele 3 und 4, nicht erfindungsgemäß) beschichteten Faservarianten.

	Mittelwert	Standardabweichung	Median	n
Danufil unbehandelt	10,9	2,9	10,7	19
Beispiel 1	16,6	2,9	16,8	11
Beispiel 2	16,8	5,1	15,7	12
Beispiel 3	13,9	3,8	13,6	20
Beispiel 4	12,1	3,3	11,9	24

### Patentansprüche

1. Beschichtete Cellulosefaser, welche mit einem Haftvermittler beschichtet ist, der mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist oder mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist und mindestens ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dessen Vorstufen, enthält oder daraus besteht, wobei das mindestens eine organisch modifizierte Kieselsäure(hetero)polykondensat ausgehend von organisch modifizierten Silanen gemäß der Formel (I)



gebildet ist, wobei

Y das Rückgrat eines über ein Kohlenstoffatom an Si gebundenen, an mindestens einer beliebigen Stelle verzweigten Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, welcher durch Heteroatome und/oder funktionelle Gruppen, insbesondere -S-, -O-, -NH-, -C(O)O-, -NHCH(O)-, -C(O)NH-, -NHC(O)O-, -C(O)NHC(O)-, -NHC(O)NH-, -S(O)-, -C(S)O-, -C(S)NH-, -NHC(S)-, -NHC(S)O-, unterbrochen sein kann, wobei mindestens ein Rest R und mindestens ein Rest X an den mit Y bezeichneten Kohlenwasserstoffrest gebunden sind,

R ein organischer, polymerisierbarer und/oder addierbarer Rest, vorzugsweise ein mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweisender Rest oder eine reaktive cyclische Ethergruppe ist, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> unabhängig voneinander ein Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Arylalkyl, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Halogen, bevorzugt Cl, ist,

R<sub>3</sub> ein Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Halogen, bevorzugt Cl, ist,

X unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe aus gesättigten oder ungesättigten Alkylresten, Arylresten, -OH, -COOH, Sulfonsäuregruppe und Phosphor-enthaltende Gruppen, insbesondere -P(O)(OH)<sub>2</sub> ist,

m, n, k unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, oder >4 und

wobei der Haftvermittler reversibel über Wasserstoffbrückenbindungen an die Cellulosefaser gebunden ist.

2. Beschichtete Cellulosefaser gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Hemicellulose ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Arabinoxylan und Glucuronoarabinoxylan sowie Mischungen hiervon.

3. Faserverstärkter Verbundwerkstoff, enthaltend eine Polymermatrix enthaltend oder bestehend aus Polyolefin oder Polyester sowie beschichtete Cellulosefasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, welche in die Polymermatrix eingebettet sind.

4. Faserverstärkter Verbundwerkstoff gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Verbundwerkstoff Fasern mit einer Faserzugfestigkeit von über 280 MPa, bevorzugt von über 300 MPa, aufweist und/oder dass der Verbundwerkstoff eine Scherfestigkeit von über 14 MPa, bevorzugt von über 16 MPa, aufweist.

5. Faserverstärkter Verbundwerkstoff gemäß dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Polyester ausgewählt ist aus PLA, PHB, PHA, PBS, PBAT oder deren Copolymeren oder Blends.

6. Verfahren zur Herstellung einer oder mehrerer beschichteter Cellulosefasern, bei dem mindestens eine Cellulosefaser mit einem Haftvermittler, der mindestens eine Hemicellulose, die durch mindestens ein pflanzliches Phenol, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon funktionalisiert ist, beschichtet wird, indem die mindestens eine Cellulosefaser in eine Lösung der Hemicellulosen eingebracht und anschließend die mindestens eine Cellulosefaser getrocknet wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Hemicellulose ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Arabinoxylan und Glucuronoarabinoxylan sowie Mischungen hiervon.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Haftvermittler mindestens eine Hemicellulose ist, die durch Inkubieren in einer Inkubationslösung, die mindestens ein pflanzliches Phenol und mindestens ein Oxidationsmittel enthält, funktionalisiert wird, wobei das mindestens eine

pflanzliche Phenol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ferulasäure-Ethyl-Ester, Estern der Ferulasäure mit langkettigen aliphatischen Alkoholen oder mit Hydroxyfettsäuren und Mischungen hiervon.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Oxidationsmittel  $MnO_2$  ist.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor dem Inkubieren die Inkubationslösung vorpolymerisiert wird.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Cellulosefaser nach der Inkubation gewaschen und getrocknet wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs, bei welchem beschichtete Cellulosefasern nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11 hergestellt werden und diese beschichteten Cellulosefasern in eine Polymermatrix aus Polyolefin oder Polyester, insbesondere PLA, PHB, PHA, PBS, PBAT, oder deren Copolymeren oder Blends eingebettet werden.

13. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5.

14. Verwendung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5 als Material für Transportbehälter, insbesondere Tragekisten, Getränkekisten, Koffer, als Material für Gehäuse von mobilen Messgeräten oder als Material für Konstruktionsbauteile, insbesondere Fensterrahmen.

Es folgen keine Zeichnungen