

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 980**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/04** (2006.01)

**C08J 5/24** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2014 E 14187022 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 3002309**

54 Título: **Composiciones que comprenden un material de fibra y un aglutinante termoplástico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.06.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**FERENCZ, ANDREAS;**  
**LAMMERSCHOP, OLAF;**  
**SCHMIDT, TAMARA;**  
**SLARK, ANDREW y**  
**KASPER, DIRK**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 620 980 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

Composiciones que comprenden un material de fibra y un aglutinante termoplástico

5 La invención se refiere a composiciones que comprenden un material de fibra y un aglutinante termoplástico específico. El aglutinante termoplástico comprende al menos un polímero termoplástico de poliuretano (A), en el que dicho polímero termoplástico de poliuretano (A) comprende un producto de reacción de (i) al menos un polioléster y (ii) al menos un poliisocianato, opcionalmente al menos un diol (iii), que es diferente del polioléster (i) que está contenido. La relación molar de los grupos NCO de dicho poliisocianato (ii) a la suma de grupos OH de dicho polioléster (i) y opcionalmente dicho diol que contiene (iii) es de menos de 1,00:1. Dicho polioléster (i) comprende (a) al menos un polioléster semi-cristalino que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 40 a 180 °C, y (b) al menos un polioléster no cristalino. Además, la presente invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibras que comprende una matriz de polímero termoendurecible de poliuretano curado reforzado por la composición de acuerdo con la presente invención. Por otra parte, se describe un método para la fabricación del material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la presente invención y el uso de la composición o el compuesto reforzado con fibras en vehículos ferroviarios, vehículos automotores, aviones, barcos, vehículos espaciales, motocicletas, bicicletas, artículos deportivos, cascos, ropa funcional, zapatos, piezas de construcción de puentes y edificios o palas de aerogeneradores.

20 Los compuestos reforzados con fibras (CRF) contienen un material de fibra embebido en una matriz de resina curada. Por lo general, se aplica un aglutinante con el material de fibra para mantener las fibras juntas y proporcionar suficiente soporte mecánico al material de fibra durante el proceso de fabricación de los CRF. Dado que la pieza acabada será persistente a altas tensiones mecánicas, los aglutinantes empleados deben estar firmemente conectados con el material de fibra después del curado para evitar defectos en el material compuesto reforzado con fibras. Las imperfecciones en los aglutinantes pueden tener un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del material compuesto reforzado con fibras. Por esta razón deben evitarse cavidades y burbujas en los aglutinantes cuando se aplican al material de fibra. Los aglutinantes a base de termoendurecibles tienen varias desventajas. Por ejemplo, la reactividad del aglutinante termoendurecible generalmente es extremadamente alta, lo que da lugar a un aumento de la generación de calor durante el curado, que puede afectar a las propiedades del material de fibra. Los termoendurecibles también presentan un período de conservación limitado a temperatura ambiente. Además, las composiciones a base de aglutinantes termoendurecibles, debido al tiempo de curado, requieren un proceso de fabricación prolongado en comparación con el uso de aglutinantes termoplásticos. Por otra parte el empleo de materiales termoplásticos como aglutinantes es difícil debido a su alto punto de fusión o viscosidad de la solución cuando se trata de transformarlos en el material de fibra. Además, las capas de materiales de fibra tratados con aglutinantes termoplásticos normalmente suelen presentar una pegajosidad indeseable, que puede dar lugar a problemas durante su almacenamiento. Puesto que el material de fibra después de que ha sido procesado con el material aglutinante normalmente se enrolla en una bobina y se almacena, el aglutinante preferentemente debe ser esencialmente no pegajoso o de lo contrario la bobina no se puede desenrollar fácilmente. Por otra parte, los polímeros termoplásticos disponibles en el mercado, tales como los náilonés y el policarbonato son de interés limitado en materiales compuestos para aplicaciones estructurales, ya que tienen una baja estabilidad térmica y una resistencia a la fluencia más baja en comparación con los polímeros termoendurecibles.

45 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición mejorada que comprende material de fibra y un aglutinante termoplástico, que aborda las necesidades antes mencionadas, en particular, proporciona un proceso corto de fabricación, buenas propiedades mecánicas (alta rigidez), la reducción de la pegajosidad (buen rebobinado), y buenas características de almacenamiento (buena reactivación).

50 En este sentido, los presentes inventores sorprendentemente han encontrado que la composición de la presente invención que contiene un aglutinante termoplástico específico y un material de fibra proporciona unas características de refuerzo mejoradas y una pegajosidad reducida.

55 Un aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención también se puede denominar como adhesivo de fusión en caliente. Es fundible pero está esencialmente libre de grupos funcionales reactivos, tales como por ejemplo grupos isocianato, que se pueden reticular después de su aplicación dentro del aglutinante termoplástico. Sin embargo, el aglutinante termoplástico puede comprender grupos funcionales que pueden reaccionar con la resina de matriz termoendurecida, tales como por ejemplo grupos hidroxilo. El aglutinante termoplástico deberá contener un poliuretano termoplástico (TPU) y otros aditivos opcionales que se definirán en detalle a continuación. El aglutinante termoplástico preferentemente es esencialmente no pegajoso a temperatura ambiente después de su aplicación.

60 En la presente memoria los términos "un" y "una" y "al menos uno" son los mismos que el término "uno o más" y pueden emplearse indistintamente.

65 El término "esencialmente libre" en el contexto de esta invención ha de interpretarse como que el respectivo compuesto está contenido en la composición en una cantidad de menos del 5 % en peso, 4 % en peso, 3 % en peso, 2 % en peso, 1,5 % en peso, 1 % en peso, 0,75 % en peso, 0,5 % en peso, 0,25 % en peso, o 0,1 % en peso, basado en el peso total de la composición, en las que las cantidades se encuentran, respectivamente, de forma más

preferente en orden descendente. Por ejemplo, el 4 % en peso es más preferido que el 5 % en peso y el 3 % en peso es más preferido que el 4 % en peso.

5 La abreviatura "TPU" debe interpretarse como "al menos un TPU" a menos que se indique expresamente lo contrario.

La abreviatura "TPU" se refiere a TPU (A), TPU (A1) y de TPU (A2).

10 El término "composición" se ha de interpretar como "composición que comprende un material de fibra y un aglutinante termoplástico" salvo que se indique expresamente lo contrario.

Los términos "resina" o "matriz de resina" debe interpretarse como "matriz de resina de poliuretano de dos componentes", a menos que se indique expresamente lo contrario.

15 En la presente invención, la relación molar de los grupos isocianato (NCO) del poliisocianato a la suma de los grupos hidroxilo (OH) del poliéster y opcionalmente compuesto por diol también se conoce como NCO:OH a menos que se indique explícitamente lo contrario.

20 En particular, la presente invención se refiere a una composición que comprende un material de fibra y un aglutinante termoplástico, en el que el aglutinante termoplástico comprende al menos un polímero termoplástico de poliuretano (A); en el que dicho polímero termoplástico de poliuretano (A) comprende un producto de reacción de

- 25
- (i) al menos un poliéster;
  - (ii) al menos un poliisocianato; y
  - (iii) opcionalmente al menos un diol que es diferente del al menos un poliéster (i);
  - (iv) en el que la relación molar de los grupos NCO de dicho poliisocianato (ii) a la suma de grupos OH de dicho poliéster (i) y opcionalmente dicho diol que contiene (iii) es inferior a 1,00:1; y

30 en el que dicho poliéster (i) comprende

- (a) al menos un poliéster semi-cristalino que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 40 a 180 °C; y
- (b) al menos un poliéster no cristalino.

35 Además, la invención se refiere a un material compuesto reforzado con fibras que comprende una matriz de polímero de poliuretano termoendurecible curado reforzada por la composición de acuerdo con la presente invención, caracterizado por el hecho de que las fibras se encuentran en proporciones de más del 30 % en volumen basado en el volumen total de dicho material compuesto reforzado.

40 Además, la invención se refiere a la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con la presente invención que comprende las etapas:

- 45
- 1) proporcionar un molde externo que comprende la composición de acuerdo con la presente invención;
  - 2) introducir la resina de matriz de poliuretano de dos componentes en dicho molde bajo presión y/o vacío; y
  - 3) curar dicha composición a una temperatura de hasta 140 °C, preferentemente de 60 a 120 °C.

50 Además de eso, la presente invención también se refiere al uso de la composición de acuerdo con la presente invención o el compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la presente invención en vehículos ferroviarios, vehículos automotores, aviones, barcos, vehículos espaciales, motocicletas, bicicletas, artículos deportivos, cascos, ropa funcional, zapatos, piezas de construcción de puentes y edificios o palas de aerogeneradores.

Otras realizaciones preferidas de la invención se exponen en las reivindicaciones.

55 El TPU (A) de acuerdo con la presente invención tiene una relación NCO:OH de menos de 1:1. En realizaciones preferidas, la relación NCO:OH está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite superior seleccionado entre menos de 0,99:1, 0,975:1, 0,95:1, 0,9:1, 0,85:1, 0,8:1, 0,75:1 o 0,7:1 y que tiene un límite inferior seleccionado entre 0,65:1, 0,7:1, 0,75:1, 0,8:1, 0,85:1, 0,9:1. En realizaciones más preferidas, la relación NCO:OH está en el intervalo de 0,65 a 0,95:1. En realizaciones aún más preferidas, la relación NCO:OH es de 0,7 a 0,9:1.

60 (A1) preferentemente tiene una relación NCO:OH de menos de 0,90:1. En realizaciones preferidas, la relación NCO:OH está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite superior seleccionado entre menos de 0,9:1, 0,85:1, 0,8:1, 0,75:1 o 0,7:1 y que tiene un límite inferior seleccionado entre 0,65:1, 0,7:1, 0,75:1, 0,8:1, 0,85:1. En realizaciones más preferidas, la relación NCO:OH está en el intervalo de 0,7:1 a menos de 0,9:1. En realizaciones más preferidas, la relación NCO:OH es de 0,75:1 a 0,85:1.

65 (A2) preferentemente tiene una relación NCO:OH de más de 0,90:1. En realizaciones preferidas, la relación

NCO:OH está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre más de 0,90:1, 0,91:1, 0,92:1, 0,93:1, 0,94:1, 0,95:1, 0,96:1, 0,97:1, 0,98:1, o 0,99:1 y un límite superior de menos de 1,00:1, 0,99:1, 0,98:1, 0,97:1, 0,96:1, 0,95:1, 0,94:1, 0,93:1, 0,92:1, 0,91:1, en una realización más preferida, la relación NCO:OH está en el intervalo de 0,93:1 a 0,97:1.

- 5 El TPU (A) de acuerdo con la invención comprende
- (a) al menos un poliéster semi-cristalino que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 40 a 180 °C, preferentemente de 60 a 150 °C, más preferentemente de 70 a 120 °C (determinado por DSC como se define a continuación) y
  - 10 (b) al menos un poliéster no cristalino.

15 El al menos un poliéster semicristalino de acuerdo con el punto (a) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC tal como se define a continuación) de más de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  se encuentra en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre más de 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 y 9500 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000, y 1000 g/mol. En realizaciones aún más preferidas, el intervalo es de 1000 a 7000 g/mol. En realizaciones más preferidas el intervalo es de 1000 a 5000 g/mol. La composición de este poliéster se puede seleccionar entre el ácido y los monómeros de diol enumerados a continuación, que forman un poliéster semi-cristalino o cristalino, respectivamente. Preferentemente se utilizan componentes de diol que incluyen dioles alifáticos, tales como 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

25 El aglutinante termoplástico en realizaciones preferidas contiene el poliéster de acuerdo con el punto (a) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del TPU (A). En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto (a) está contenido del 10 al 40 % en peso y en realizaciones más preferidas del 15 al 30 % en peso.

30 El aglutinante termoplástico en realizaciones preferidas contiene el poliéster de acuerdo con el punto (b) del 10 al 90 % en peso, basado en el peso total del TPU (A). En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto (b) está contenido del 20 al 80 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 30 al 60 % en peso.

35 Los poliésteres no cristalinos (b) preferentemente tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 50 a -70 °C, más preferentemente de 30 a -60 °C, más preferentemente de 20 a -50 °C. Los poliésteres no cristalinos preferentemente pueden ser poliésteres líquidos, que preferentemente tienen una viscosidad de 500 a 50.000 mPa·s a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

El al menos un poliéster no cristalino de acuerdo con el punto (b) comprende preferentemente

- 40 (b1) un poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 750 g/mol; y
- (b2) un poliéster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 750 g/mol.

45 El al menos un poliéster no cristalino de acuerdo con el punto (b1) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC como se define a continuación) de menos de 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  se encuentra en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 200, 300, 400, 500, 600, y 700 g/mol y un límite superior seleccionado entre 740, 700, 600, 500, 450, 400, 350, 300, y 250 g/mol. En realizaciones más preferidas, el intervalo es de 700 a 250 g/mol. En realizaciones más preferidas el intervalo es de 600 a 300 g/mol. La composición de este poliéster se puede seleccionar entre el ácido y los monómeros de diol enumerados a continuación, que forman un poliéster no cristalino. Preferentemente los componentes de diol empleados son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

50 El al menos un poliéster no cristalino de acuerdo con el punto (b2) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC como se define más adelante) de al menos 750 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  se encuentra en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 760, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 9500 y 9750 g/mol y un límite superior seleccionado entre 10.000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000, y 1000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el intervalo es de 1000 a 7000 g/mol. En realizaciones más preferidas el intervalo es de 1000 a 5000 g/mol. La composición de este poliéster se puede seleccionar entre el ácido y los monómeros de diol enumerados a continuación, que forman un poliéster no cristalino. Preferentemente se utilizan los componentes de diol que incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

60 El aglutinante termoplástico en realizaciones preferidas contiene el poliéster de acuerdo con el punto (b1) del 5 al 50 % en peso, basado en el peso total del TPU (A). En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el punto (b1) está contenido del 10 al 40 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 15 al 30 % en peso.

65 El aglutinante termoplástico en realizaciones preferidas contiene el poliéster de acuerdo con el punto (b2) del 10 al 60 % en peso, basado en el peso total del TPU (A). En realizaciones más preferidas, el poliéster de acuerdo con el

punto (b2) está contenido del 20 al 50 % en peso y en las realizaciones más preferidas del 25 al 50 % en peso.

En realizaciones más preferidas, el aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención comprende del 10 al 30 % en peso de compuesto (a); del 10 al 35 % en peso de compuesto (b1); del 10 al 35 % en peso del compuesto (b2); y del 10 al 25 % en peso del al menos un poliisocianato, basado en el peso total del TPU (A).

Los componentes principales de los TPU de acuerdo con la invención son poliésteres. Estos incluirán poliésteres cristalinos y semi-cristalinos que en la presente invención se denominan poliésteres semicristalinos, y poliésteres no cristalinos que incluyen poliésteres líquidos y poliésteres amorfos sólidos. Los poliésteres son bien conocidos para el experto y se pueden obtener por una reacción de ácidos policarboxílicos y polioles. De ese modo es posible incluir pequeñas cantidades de alcoholes de tres funcionales o ácidos carboxílicos en las reacciones con el fin de incorporar ramificación sin reticulación. Para obtener poliésteres lineales, se prefiere que la mayor parte de los monómeros sean componentes difuncionales. Las propiedades de los poliésteres se pueden ajustar de acuerdo con el tipo de comonómeros. Es bien conocido por la persona experta cómo preparar poliésteres semi-cristalinos y no cristalinos. El poliéster debe contener al menos dos grupos hidroxilo. Las propiedades del poliéster pueden estar diseñadas por los diferentes componentes. Por ejemplo, un solo diol alifático lineal y un diácido alifático lineal tienden a proporcionar polímeros semi-cristalinos. El aumento del punto de fusión se puede obtener incrementando la longitud de la cadena de carbono en el diácido o usando diácidos aromáticos simétricos. Se pueden obtener más materiales amorfos incrementando el número de comonómeros o incorporando comonómeros alifáticos ramificados. Los poliésteres pueden comprender otros grupos funcionales tales como NH o COOH que también pueden reaccionar con el uno o más isocianatos. A continuación se describen monómeros adecuados para la preparación.

Los componentes de los TPU se seleccionan entre modo que preferentemente se obtienen poliuretanos lineales. Con el fin de obtener un TPU que está esencialmente libre de grupos NCO, la cantidad de grupos NCO (equivalentes) en el uno o más isocianatos se selecciona para que sea inferior a la cantidad (en equivalentes) de grupos OH, SH, NH<sub>2</sub>, COOH reactivos de los poliésteres.

El poliéster adecuado para los TPU deberá contener al menos dos grupos hidroxilo. Los poliésteres adecuados para los TPU se forman por condensación de uno o más alcoholes polihidroxilados que preferentemente tienen de 2 a 30 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que preferentemente tienen de 2 a 14 átomos de carbono. Los polioles adecuados incluyen dioles de alquileo, en particular alcoholes lineales con 2 a 30 átomos de C, que presentan hasta cuatro, preferentemente dos grupos OH; éteres de glicol; y polioles alicíclicos. Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol tal como 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, chloropentanol, éter de monoalil glicerol, éter de monoetil glicerol, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi) propano y similares. Los polioles se pueden utilizar por separado o en mezcla. Preferentemente tienen un peso molecular de 100 a 750 g/mol, y su funcionalidad es preferentemente 2 o 3.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido orto-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido trimelítico, ácido tricarbálico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebáico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico y los correspondientes anhídridos de ácido, cloruros de ácido y ésteres de ácido tales como anhídrido ftálico, cloruro de ftaloilo y el éster de dimetilo del ácido ftálico. También se pueden utilizar ácidos grasos diméricos, en los que son el producto de dimerización de ácidos mono- o poliinsaturados y/o ésteres de los mismos. Los ácidos grasos diméricos preferidos son dímeros de ácidos de carbono C10 a C30, más preferentemente C14 a C22. Los ácidos grasos diméricos adecuados incluyen los productos de dimerización del ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico y ácido eláidico. También se pueden usar los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidas en la hidrólisis de grasas y aceites naturales, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de semilla de algodón y aceite de resina. Además de los ácidos grasos diméricos, la dimerización por lo general resulta en cantidades variables de ácidos grasos oligoméricos y restos de ácidos grasos monoméricos. Los ácidos grasos diméricos adecuados tienen un contenido de ácido dimérico mayor que 75 % en peso basado en el peso total del material de partida de ácido graso dimérico.

Los poliésteres adecuados adicionales para los TPU son poliolcarbonatos. Los poliolcarbonatos se pueden obtener, por ejemplo, por la reacción de dioles, como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol o mezclas de dos o más de los mismos con diarilcarbonatos, como por ejemplo difenil carbonato, o fosgeno. También son adecuados poliésteres a base de  $\epsilon$ -caprolactona. También son apropiados poliésteres que contienen uno o más grupos uretano en la cadena del polímero.

Otros poliésteres útiles para el TPU incluyen, por ejemplo, polioles derivados de productos oleoquímicos, y la apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasa que contiene un ácido graso insaturado al menos parcialmente olefínico y al menos un alcohol que contiene de 1 a 12 átomos de carbono,

seguido por transesterificación parcial de los derivados de triglicéridos para formar poliolésteres de alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en la cadena alquilo.

Los poliolésteres disponibles en el mercado que se pueden utilizar en la práctica de la invención para los TPU incluyen poliésteres semi-cristalinos o no cristalinos. Para esta invención se entenderá que el término polioléster también incluirá poliéster, que comprenden grupos amino o grupos carboxílicos al final de la cadena polimérica. Sin embargo, el grupo terminal preferido de dicho poliéster son grupos hidroxilo, es decir, un polioléster preferido es un diol de poliéster con dos grupos hidroxilo en el extremo de la cadena polimérica.

Los ácidos policarboxílicos preferidos son los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que contienen no más de 14 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos que contienen no más de 14 átomos de alifáticos. En realizaciones más preferidas, el al menos un polioléster de TPU (A) comprende un orto-ftalato. En realizaciones aún más preferidas el al menos un polioléster de TPU (A1) y/o (A2) comprende un orto-ftalato. Se debe entender que "comprende orto-ftalato" en este contexto se ha de interpretar como que el término "orto-ftalato" también incluye derivados de los mismos, es decir, el polioléster se obtiene por reacción de una mezcla que incluye, al menos uno de orto-ftalato, anhídrido ftálico, o derivados de los mismos o combinaciones de los mismos. En realizaciones incluso más preferidas, el orto-ftalato está comprendido en el polioléster de TPU (A) o (A1) y/o (A2) de acuerdo con el punto (b) (descrito a continuación). En realizaciones más preferidas el orto-ftalato está comprendido en el polioléster de TPU (A) o (A1) y/o (A2) de acuerdo con el punto (b1).

Como isocianatos monoméricos adecuados para su uso en la síntesis de TPU preferentemente se seleccionan isocianatos que contienen dos o tres grupos NCO. Incluyen diisocianatos monoméricos alifático, ciclo-alifáticos o aromáticos bien conocidos. Los isocianatos se seleccionan preferentemente con un peso molecular de 160 g/mol a 500 g/mol, por ejemplo, poliisocianatos aromáticos como los isómeros de diisocianato de difenilmetano (MDI), tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI), diisocianato de 2,2'-difenilmetano (2,2'-MDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI); los isómeros de fenileno, tales como 1,3-fenileno, 1,4-fenileno; naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), los isómeros de diisocianato de tolueno (TDI), tales como 2,4-TDI y 2,6-TDI; diisocianato de m- y p-tetrametil xilileno (TMXDI), diisocianato de m- y p-xilileno (XDI), 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo (TODI), diisocianato de tolueno, naftaleno, diisocianato de di- y tetraalquil difenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, y combinaciones de los mismos.

También se pueden utilizar isocianatos alifáticos y ciclo-alifáticos tales como diisocianato de etileno, diisocianato de dodecano, diisocianato de ácido graso dimérico, diisocianato de 4,4'-dibencilo, 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado ([H] 12MDI (hidrogenado) o [H] 6MDI (parcialmente hidrogenado), y combinaciones de los mismos.

Preferentemente, los diisocianatos con dos grupos NCO de diferente reactividad se seleccionan del grupo de diisocianatos alifáticos, ciclo-alifáticos o aromáticos. También es posible incluir diisocianatos al menos parcialmente oligoméricos tales como alofanato, carbodiimida, isocianurato, productos de condensación de biuret a partir de diisocianatos, por ejemplo, a partir de HDI, MDI, IPDI u otros isocianatos. También se puede emplear MDI polimérico. Se pueden utilizar mezclas de isocianatos alifáticos o aromáticos. Más preferentemente se usan diisocianatos aromáticos.

El aglutinante termoplástico en realizaciones preferidas contiene el isocianato del 5 al 40 % en peso, basado en el peso total del TPU. En realizaciones más preferidas el isocianato está contenido del 10 al 30 % en peso y en realizaciones más preferidas del 10 al 25 % en peso.

Los TPU de acuerdo con la presente invención pueden comprender opcionalmente un diol (iii). Los dioles utilizables (iii) de acuerdo con la invención preferentemente tienen un peso molecular de menos de 250 g/mol y son bien conocidos para el experto. A modo de ejemplo se describen compuestos, por ejemplo, en el Apéndice 1 página 448 de "The Polyurethanes Handbook", editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons 2002. En realizaciones preferidas, el diol (iii) comprende alcanodiolos que tienen al menos dos grupos OH primarios y/o alcano dioles que tienen un grupo OH primario y secundario. En realizaciones más preferidas, el diol (iii) se selecciona a partir de 1,3-propano diol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, 1,8-octano diol, 1,12-dodecano diol, ciclohexanodimetanol, bis-fenol A hidrogenado que puede estar sustituido con grupos alquilo, cicloalquilo, fenilo o éter, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-heptanodiol, 1,3-heptanodiol, 1,4-heptanodiol, 1,5-heptanodiol, 1,6-heptanodiol, 1,2-octanodiol, 1,3-octanodiol, 1,4-octanodiol, 1,5-octanodiol, 1,6-octanodiol, 1,7-octanodiol, y combinaciones de los mismos. En realizaciones más preferidas, el diol (iii) se selecciona entre 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol.

El diol (iii) se puede incluir en una mezcla que comprende (i) y (ii) y a continuación hacerlos reaccionar juntos o el

diol (iii) se puede hacer reaccionar con un producto de reacción de (i) y (ii). Preferentemente, se añade el diol (iii) al producto de reacción de (i) y (ii), en el que (i) y (ii) se hacen reaccionar en una primera etapa con una relación NCO:OH 1,00.

5 El TPU puede comprender, además, un polioléter tal como poli (etilenglicol), poli (propilenglicol) o poli (tetrametilenglicol). Los polioléteres son conocidos por el experto en la materia y de manera ejemplar se describen compuestos por ejemplo en "The Polyurethanes Handbook", Capítulo 6, editores David Randall y Steve Lee, John Wiley and Sons 2002.

10 La fabricación de los TPU es bien conocida en la técnica y se puede realizar en cualquier recipiente de reacción que se pueda calentar. En un proceso típico los componentes poliol se mezclan juntos como una masa fundida con la composición resultante que se seca opcionalmente y opcionalmente se aplica un vacío hasta que el contenido de humedad está por debajo de 250 ppm. Posteriormente se añaden los isocianatos a la mezcla de poliol y se hace reaccionar esta mezcla. La persona experta en la técnica sabe cómo determinar la temperatura y el tiempo para completar la reacción. El TPU se puede preparar en disolventes, pero esto no es preferido porque el disolvente se tiene que eliminar antes de usar el TPU como aglutinante termoplástico.

15 El TPU (A) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 5000 a 80.000 g/mol, más preferentemente de 5000 a 40.000 g/mol, más preferentemente 10.000 a 30.000 g/mol.

20 En una realización preferida, la composición de aglutinante termoplástico comprende al menos dos polímeros termoplásticos de poliuretano (A) diferentes de acuerdo con la presente invención, en el que el primer polímero termoplástico de poliuretano (A1) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 25.000 g/mol; en el que el segundo polímero termoplástico de poliuretano (A2) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 25.000 g/mol; y  
25 preferentemente en el que la relación en peso de (A1) a (A2) es preferentemente de 5:95 a 95:5.

(A1) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC como se define a continuación) de menos de 25.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  es inferior a 24.000, 22.500, 20.000, 15.000, 10.000, 7500, o 5000 g/mol. De esta manera las respectivas realizaciones son más preferidas con las cantidades en orden descendente. Eso significa, por ejemplo, que 20.000 g/mol es más preferido que 22.500 g/mol y que 22.500 g/mol es más preferido que 25.000 g/mol. En realizaciones incluso más preferidas, el  $M_n$  está en el intervalo de 20.000 a 5000 g/mol, en la mayoría de realizaciones preferidas, el intervalo es de 15.000 a 7500 g/mol.  
35

(A2) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ , medido por GPC como se define más adelante) de al menos 25.000 g/mol. En realizaciones más preferidas, el  $M_n$  es de al menos 26.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 60.000, 70.000, u 80.000 g/mol. De esta manera las respectivas realizaciones son más preferidas con las cantidades en orden creciente. Eso significa, por ejemplo, que 40.000 g/mol es más preferido que 35.000 g/mol y 45.000 g/mol es más preferido que 40.000 g/mol. En realizaciones incluso más preferidas, el  $M_n$  está en un intervalo de 30.000 a 60.000 g/mol, en la mayoría de realizaciones preferidas, el intervalo es de 30.000 a 50.000 g/mol.  
40

La fabricación de la composición de aglutinante se puede realizar como se conoce en la técnica. Los TPU de acuerdo con la invención se fabrican y a continuación se mezclan con los diferentes componentes y aditivos. Esto se puede realizar en cualquier dispositivo conocido, por ejemplo, un reactor discontinuo, una extrusora, mezcladora, amasadora o máquinas similares. También es posible añadir algunos de los ingredientes al polioléster antes de la reacción con el isocianato, a condición de que los materiales funcionales sobre los aditivos no interfieran con la reacción entre el poliol y el isocianato.  
45

50 El TPU (A) de acuerdo con la presente invención contiene preferentemente (A2) a (A1) en una relación en peso de 5:95 a 95:5. Más preferentemente de 15:85 a 85:15, más preferentemente 25:75 a 75:25.

55 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención contendrá al menos un TPU (A) como se describe anteriormente. El aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención comprende preferentemente del 50 al 99,9 % en peso de un TPU (A) de acuerdo con la invención, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. Más preferentemente, la composición comprende del 60 al 95 % en peso de un TPU (A), lo más preferentemente del 75 al 90 % en peso.

60 El aglutinante termoplástico puede contener otros aditivos que son conocidos en la técnica. El término "aditivo" incluye colorantes, cargas (por ejemplo, silicatos, talco, carbonatos de calcio, arcillas o negro de humo), agentes tixotrópicos (por ejemplo, bentonitas, ácidos silícicos pirógenos, derivados de urea, fibras cortas fibrosas o de pastas), pastas de color y/o pigmentos, aditivos de conductividad (por ejemplo, negros de humo conductivos o perclorato de litio), plastificantes, agentes adherentes, otros polímeros termoplásticos, que son diferentes de los TPU de acuerdo con la invención, estabilizantes, promotores de la adhesión, aditivos reológicos, ceras y cualquier combinación de los mismos.  
65

El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de aditivos, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 5 al 40 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

5 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención puede contener agentes adherentes, tales como, por ejemplo, resinas derivadas de ácido abiético, ésteres del ácido abiético, otros ésteres de colofonia, resinas de politerpeno, terpeno/resinas fenólicas, terpenos estirenados, poli-alfa-metilestireno, alfa-metilestireno fenólico o alifático, resinas de hidrocarburos aromáticos o aromáticos/alifáticos o resinas de cumarona/indeno o resinas derivadas de poliamidas de bajo peso molecular. Estas resinas adherentes pueden contener opcionalmente grupos OH, para mejorar la compatibilidad de los diferentes componentes.

10 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de al menos un agente adherente, en base al peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 5 al 40 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

15 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención puede contener otros polímeros termoplásticos, que son diferentes de los TPU de acuerdo con la presente invención. Estos incluyen pero no están limitados a EVA, polímeros de tipo caucho, estireno, copolímeros de poliéster, policarbonatos, poliamidas, acrílicos y poliuretanos termoplásticos.

20 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de al menos otro polímero termoplástico, que es diferente de los TPU de acuerdo con la presente invención, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 5 al 40 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

25 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de al menos un material de carga, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 5 al 40 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

30 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención puede contener plastificantes, siempre que estos plastificantes no interfieran con la capacidad de adherencia de los aglutinantes -tales como ftalatos, benzoatos, ésteres de sacarosa y sulfamidas. A modo de ejemplo se pueden citar los plastificantes de ftalato líquidos, plastificantes basados en ésteres aromáticos, tales como, por ejemplo, ésteres del ácido benzoico, o también plastificantes sólidos, tales como ftalato de dicitohexilo, dibenzoato de ciclohexano dimetanol y similares. También son adecuados otros plastificantes tales como acetato isobutirato de sacarosa, orto/para-tolueno sulfonamida o N-etil-orto-tolueno sulfonamida.

35 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 50 % en peso de plastificantes, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 5 al 40 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 25 % en peso.

40 Como estabilizantes se pueden utilizar diferentes componentes, tales como antioxidantes, estabilizantes de UV y estabilizantes de hidrólisis. Ejemplos de estos componentes son fenoles con impedimento estérico de alto peso molecular, y fenoles o aminas que contienen azufre y que contienen fósforo. Esto incluye fenoles estéricamente impedidos, fenoles polifuncionales, tioéter, benzotriazoles sustituidos, benzofenona impedida y/o aminas con impedimento estérico de tipo "HALS" (estabilizante de luz de amina impedida). Ejemplos de estabilizantes de hidrólisis incluyen carbodiimidas alifática o aromáticas, oligoméricas y/o poliméricas. Dichos componentes están disponibles en el mercado y son conocidos por la persona experta.

45 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 10 % en peso de estabilizante, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 0,2 al 5 % en peso, lo más preferentemente del 0,5 al 3 % en peso.

50 Como promotores de la adhesión, preferentemente se pueden utilizar silanos organofuncionales, ya sea en forma de monómero, oligómero o de polímero. El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente del 0,1 al 10 % en peso de promotor de la adhesión, basado en el peso total del aglutinante termoplástico. En realizaciones más preferidas está contenido del 0,2 al 5 % en peso, lo más preferentemente del 0,5 al 3 % en peso.

55 El aglutinante termoplástico de acuerdo con la presente invención preferentemente tiene una viscosidad de 1000 a 100.000 mPa·s a 160 °C. En realizaciones preferidas, la viscosidad está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, y 70.000 mPa·s y un límite superior seleccionado entre 100.000, 90.000, 80.000, 70.000, 60.000, 50.000, 45.000, 40.000, 35.000, 30.000, 25.000, y 20.000 mPa·s. En realizaciones más preferidas, la viscosidad está comprendida entre 2000 y 70.000 mPa·s. En realizaciones más preferidas, la viscosidad está comprendida entre 3000 y 50.000 mPa·s.

## ES 2 620 980 T3

Las composiciones de la presente invención comprenden preferentemente del 0,1 al 40 % en peso del aglutinante termoplástico; y del 60 a 99,9 % en peso del material de fibra basado en el peso total de la composición.

En la composición de acuerdo con la presente invención, el material de fibra contiene fibras preferentemente seleccionadas entre fibras de vidrio, fibras sintéticas, fibras de carbono, fibras de boro, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras naturales y combinaciones de las mismas, lo más preferentemente fibras de vidrio, fibras de carbono y combinaciones de las mismas. Los ejemplos específicos de la respectiva categoría de fibras se describen en A.R. Bunsell, J. Renard "Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials", CRC Press 2005, ISBN 0750306890. Ejemplos de fibras sintéticas incluyen fibras de poliéster, fibras de polietileno, fibras de polipropileno, fibras de poliamida, como poliamida 6 o poliamida 6,6, fibras de poliimida, fibras poli (metacrilato de metilo) y de aramida. Las fibras de cerámica incluyen fibras cerámicas de óxido y sin óxido como fibras de óxido de aluminio/dióxido de silicio, fibras de basalto y fibras de siliciuro de carbono. Ejemplos de fibras metálicas son fibras de acero, de acero inoxidable, o de aluminio. Ejemplos de fibras naturales son fibras de madera, fibras de sisal, fibras de lino, fibras de cáñamo, fibras de coco, fibras de banana y fibras de yute.

El material de fibra puede estar preferentemente en forma de estera, como estera de fibras continuas o de hebras cortadas, tela tejida, tela no tejida, tela no rizada, tejido de punto, pliegues, o de mecha.

En realizaciones preferidas de la composición, se pueden emplear dos o más de las formas del material de fibra. Estas formas pueden comprender una o más de las fibras descritas anteriormente, respectivamente.

La longitud de las fibras puede ser de 0,1 a 1 mm, de 1 a 50 mm o superior a 50 mm. En realizaciones preferidas, la longitud de la fibra es superior a 50 mm, más preferentemente superior a 500 mm, lo más preferentemente la fibra es "sin fin", es decir, la fibra es una fibra continua. Las fibras sin fin o fibras continuas se emplean en esteras de fibras continuas para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras sin fin, en particular plásticos reforzados con fibra sin fin. "Continuo" o "sin fin" significa que las fibras llegan desde un extremo de la estera de fibras al otro, de manera que los extremos de las fibras se encuentran en los bordes exteriores de la estera de fibra y no dentro de la estera de fibra. Esto mejora las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras.

En una forma de realización preferida se emplean fibras de vidrio o de carbono que tienen una longitud superior a 500 mm, más preferentemente estas fibras están en forma de esteras, tela no tejida y tela no rizada o combinaciones de las mismas.

La presente invención también se refiere a un material compuesto, que comprende una matriz de polímero termoendurecible de poliuretano curado reforzado por la composición de acuerdo con la presente invención, en el que la matriz de polímero de poliuretano termoendurecible curado es un termoendurecido, preferentemente de acuerdo con la norma DIN 7708-1:1980-12. En realizaciones preferidas, las fibras se encuentran en proporciones de más del 30 % en volumen, basado en el volumen total de dicho compuesto reforzado con fibras. En realizaciones más preferidas, las fibras se encuentran en el 30 al 65 % en volumen, lo más preferido en el 40 al 55 % en volumen, basado en el volumen total de dicho compuesto reforzado con fibras.

La fracción ponderal de la fibra se puede determinar experimentalmente, por ejemplo por el método de pérdida de ignición (ASTM D2854) o el método de digestión de la matriz (ASTM D3171). El % en volumen de fibras de carbono se puede medir preferentemente de acuerdo con la norma DIN EN 2564:1998-1908; en el caso de fibras de vidrio preferentemente se puede emplear la norma DIN EN ISO 1172:1998-1912. Para materiales compuestos unidireccionales que contienen fibras eléctricamente conductoras (tales como de carbono) en una matriz no conductora, la fracción volumétrica de fibra se puede determinar directamente mediante la comparación de la resistividad eléctrica del material compuesto con el de las fibras (ASTM D3355).

La matriz de polímero de poliuretano termoendurecible curado para el material compuesto reforzado con fibras se puede obtener mediante la reacción de una resina de matriz de poliuretano de dos componentes que comprende

- al menos un poliol (I) que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 3000 g/mol;
- al menos un poliisocianato (II);

en la que la relación molar de los grupos OH de dicho poliol (I) a los grupos NCO de dicho poliisocianato (II) es de 2:1 a 1:10, preferentemente de 2:1 a 1:5, más preferentemente de 2:1 a 1:2.

El al menos un poliol (I) contiene dos o más grupos hidroxilo por molécula. En realizaciones preferidas, el número de grupos hidroxilo por molécula se encuentra en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre 2, 3 y un límite superior de 8, 7, 6, 5. En realizaciones más preferidas, el número de grupos hidroxilo por molécula es de 2 a 8, en la mayoría de realizaciones preferidas de 3 a 5.

Se prefiere que los grupos hidroxilo del al menos un poliol (I) se seleccione entre grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. Además se prefiere que los grupos hidroxilo del al menos un poliol (I) estén conectados a átomos de

carbono alifáticos.

El al menos un poliol (I) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 3000 g/mol. En realizaciones preferidas, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) está en un intervalo que tiene cualquier combinación de un límite inferior seleccionado entre más de 100, 150, 200 y un límite superior de 2500, 2000, 1500 g/mol. En realizaciones más preferidas, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) forma de 100 a 2500 g/mol, y en la mayoría de realizaciones preferidas de 200 a 1500 g/mol.

En una realización preferida, el al menos un poliol (I) tiene una viscosidad de menos de 5000 mPa·s, preferentemente de 2700 a 4000 mPa·s (DIN ISO 2555, Brookfield RVT, husillo n.º 4, 25 °C; 20 rpm).

Como polioles se pueden utilizar los poliolésteres (I). También es posible usar poliolcarbonatos como polioles (I). Los poliolésteres y poliolcarbonatos adecuados se pueden seleccionar a partir de los poliolésteres y poliolcarbonatos mencionados anteriormente empleados para la síntesis de TPU.

También es posible usar alcoholes polihidroxiados que tienen de 2 a 30 átomos de carbono como polioles (I) seleccionados a partir de los alcoholes polihídricos anteriormente mencionados que se utilizan en la síntesis de los poliésteres de TPU como se ha mencionado anteriormente.

En una realización preferida como polioles (I) se utilizan poliolésteres. Se prefieren los poliolésteres que contienen 2, 3 o 4 grupos hidroxilo. Los poliolésteres preferentemente se obtienen por reacción de alcoholes polihidroxiados o agua con óxidos de alquileo. Los alcoholes polihídricos preferentemente contienen 2, 3 o 4 grupos hidroxilo. Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados para la síntesis de poliolésteres se pueden seleccionar entre los dioles mencionados anteriormente (III) que se han empleado para la síntesis de los TPU, glicerol, hexanotriol, trimetilolpropano, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, resorcinol, hidroquinona, 1,2,2- o 1,1,2-tris-(hidroxifenil) etano, y mezclas de los mismos. Ejemplos de óxidos de alquileo adecuados son el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos. Se prefieren los polioles de polioxietileno o polioles de polioxipropileno con 2 o 3 grupos hidroxilo. Los poliolésteres tienen un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) preferentemente en un intervalo de 170 a 3000 g/mol, más preferentemente de 170 a 1000 g/mol, lo más preferentemente 170 a 350 g/mol.

Como el al menos un poliisocianato (II) se utilizan isocianatos con al menos dos grupos isocianato. Los isocianatos preferentemente contienen de 2 a 5, más preferentemente de 2 a 4 grupos NCO. Incluyen los diisocianatos monoméricos alifáticos, ciclo-alifáticos o preferentemente aromáticos bien conocidos. Los poliisocianatos preferidos se pueden seleccionar entre los poliisocianatos que se utilizan en la síntesis de TPU como se ha mencionado anteriormente.

También se pueden usar como poliisocianatos (II) proporciones de prepolímeros de bajo peso molecular, preferentemente con un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 2000 g/mol, por ejemplo productos de reacción de MDI o TDI con alcoholes polihídricos seleccionados del grupo ya mencionado de alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono que se pueden utilizar como poliol (I), tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o trietilenglicol. Estos prepolímeros de bajo peso molecular se pueden producir por reacción de un exceso de equivalentes de poliisocianato monomérico en presencia de alcoholes polihídricos, preferentemente dioles. El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de los dioles preferentemente es inferior a 1000 g/mol. Opcionalmente los isocianatos monoméricos residuales del producto de reacción se pueden eliminar por destilación.

En una realización de la invención como poliisocianatos (II) se prefieren diisocianatos aromáticos, mientras que en otra realización preferentemente se utilizan mezclas de isocianatos alifáticos y/o ciclo-alifáticos con isocianatos aromáticos. Se prefiere, que al menos el 50 % molar de los grupos NCO de al menos un poliisocianato (II) procedan de los isómeros de MDI.

La viscosidad de el al menos un poliisocianato (II) preferentemente es inferior a 80 mPa·s, con especial preferencia de 30 a 60 mPa·s (DIN ISO 2555, Brookfield RVT, husillo n.º 3, 25 °C; 50 rpm).

La resina de matriz de poliuretano de dos componentes comprende del 0 al 10 % en peso de al menos una sustancia auxiliar basado en el peso total de la resina de matriz de poliuretano de dos componentes. La al menos una sustancia auxiliar preferentemente se mezcla total o parcialmente con el al menos un poliol (I), las sustancias auxiliares se pueden añadir con el fin de modificar las propiedades de la composición, como por ejemplo la viscosidad, el comportamiento en mojado, la estabilidad, la reacción cinética, evitar la formación de burbujas, la vida de almacenamiento o la adhesión. Ejemplos de sustancias auxiliares son agentes de nivelación, agentes humectantes, catalizadores, desecantes y los aditivos mencionados anteriormente para su uso en el aglutinante termoplástico.

Como catalizadores, la resina de matriz de poliuretano de dos componentes puede comprender compuestos orgánicos de metal a base de hierro, titanio, circonio, aluminio, plomo, bismuto y preferentemente estaño. En una

realización preferida, los catalizadores contienen compuestos polihidroxílicos como agentes quelantes en una relación molar de 0,25:1 a 2:1 a los átomos de metal, compuestos que se seleccionan entre alfa-hidroxicetonas y/o trifenoles cíclicos con tres grupos OH adyacentes. Los compuestos polihidroxílicos utilizados como agentes quelantes preferentemente tienen un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 500 g/mol o también pueden estar unidos a un soporte. Sustancias adecuadas como agentes quelantes son, en particular las que opcionalmente comprenden un grupo OH, COOH o éster adicional. Durante la reacción de reticulación, dichos agentes quelantes en consecuencia también pueden reaccionar con la resina de matriz de poliuretano de dos componentes e incorporarse firmemente a la matriz de polímero de poliuretano termoendurecible curado.

Otro grupo de catalizadores que se puede utilizar en la resina de matriz de poliuretano de dos componentes son los basados en aminas terciarias. A modo de ejemplo, preferentemente se pueden emplear aminas alifáticas lineales o cíclicas, como metilciclohexilamina, dimetilbencilamina, tributilamina, monoetanolamina, trietanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, trietilendiamina, guanidina, morfolina, N-metil morfolina, diazabicyclooctano (DABCO), 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7 (DBU) o diazabicyclononeno (DBN).

En una realización preferida el catalizador está contenido en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso basado en el peso total de la resina de matriz de poliuretano de dos componentes.

Preferentemente, no hay pigmentos, tamices moleculares, materiales de carga y/o plastificantes presentes en la resina de matriz de poliuretano de dos componentes. Además, la resina de matriz de poliuretano de dos componentes preferentemente no contiene ningún disolvente orgánico.

En una realización preferida, la resina de matriz de dos componentes de poliuretano contiene del 30 al 70 % en peso de polioles con una funcionalidad mayor de 2, preferentemente mayor que 3, en particular polioléteres y poliésteres, del 70 al 30 % en peso de poliisocianatos, en los que en particular al menos el 50 % molar de todos los grupos isocianato proceden de isómeros de MDI, y del 0,1 al 5 % en peso de aditivos, con la suma de los componentes que se pretende que ascienda al 100 %. En forma de realización particularmente preferida, la matriz de poliuretano de dos componentes no debe contener componentes que contengan amina.

En una realización preferida, la matriz de poliuretano de dos componentes termoendurecible curado preferentemente tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de por encima de 60 °C (medido por DSC, DIN 11357), más preferentemente de 100 a 130 °C y un módulo de elasticidad de más de 1000 MPa a temperaturas de entre -10 °C y + 70 °C (de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527).

La presente invención también proporciona un método para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras que comprende las etapas:

- 1) proporcionar un molde externo que comprende la composición, que comprende el material de fibra y el aglutinante termoplástico (preforma);
- 2) introducir la resina de matriz de poliuretano de dos componentes en dicho molde bajo presión y/o vacío; y
- 3) curar dicha composición a una temperatura de hasta 140 °C, preferentemente de 60 a 120 °C.

El método para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibra comprende los métodos de inyección y de infusión o combinaciones de los mismos. En particular, el método de acuerdo con la invención comprende dos realizaciones. El flujo de entrada se puede producir rápidamente por inyección bajo presión (moldeo por transferencia de resina o también método RTM), opcionalmente también con la ayuda de vacío (VARTM). Las resinas de matriz de poliuretano de dos componentes preferidas empleadas en el método RTM tienen un tiempo abierto corto, pero después presentan una reacción rápida. En otra realización, el molde se llena mediante la aplicación de vacío (método de infusión). En esta forma de realización, es ventajoso un tiempo abierto largo. Preferentemente, la viscosidad de la resina de matriz de poliuretano de dos componentes es baja y puede aumentar solo ligeramente en las condiciones del método de llenado del molde. Se debe tener cuidado para asegurarse de que la velocidad de flujo se selecciona de tal manera que el aire o los gases puedan escapar entre los materiales de fibra.

En el caso del método de infusión, se prefiere un tiempo abierto largo, por lo que la resina de la matriz de poliuretano de dos componentes preferentemente no debe contener catalizadores. Como alternativa, se pueden usar catalizadores de retraso o activados por temperatura. El flujo de entrada sobre los materiales de fibras, el desplazamiento de las burbujas de aire y el llenado del molde se puede realizar durante un periodo prolongado. Debido al lento progreso de la reacción, los materiales de fibra pueden estar completamente embebidos en el material de la matriz.

En el caso del método RTM, el llenado del molde se desarrolla en un tiempo corto. La resina de matriz de poliuretano de dos componentes se introduce en el molde bajo presión. La baja viscosidad inicial asegura que las fibras se embeban rápidamente. En esta forma de realización, las composiciones preferentemente también contienen catalizadores. Después de un tiempo corto, este último acelera la reacción de curado y por lo tanto, se desarrolla rápidamente. Esto también se puede facilitar con una temperatura elevada. Entonces es posible un tiempo

corto de residencia en el molde.

Puesto que después de la mezcla se inicia una reacción de reticulación, es conveniente solo para las cantidades requeridas de la mezcla de resina de matriz de poliuretano de dos componentes a producir y procesar directamente o, en otro enfoque, la resina de matriz de poliuretano de dos componentes se produce continuamente y se introduce en el molde.

Una vez que el molde se ha llenado, la resina de matriz de poliuretano de dos componentes se empieza a curar. Esto se puede llevar a cabo sin calor adicional. El calor de reacción que surge de la reacción de reticulación no da lugar a sobrecalentamiento localizado de los sustratos. El molde lleno se puede calentar con el fin de acelerar la reacción de reticulación. Se puede calentar a temperaturas de hasta 140 °C, preferentemente de 60 a 120 °C, por lo que se asegura la reticulación más rápida de la resina de la matriz de poliuretano de dos componentes. De este modo, el molde se puede extraer antes de la pieza moldeada y entonces se encuentra disponible para las operaciones de trabajo posteriores.

La composición que comprende un material de fibra y un aglutinante termoplástico de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para su incorporación por la resina de matriz de poliuretano de dos componentes, por ejemplo mediante el método de infusión o el método RTM. Se puede conseguir la aceleración del curado controlando la temperatura objetivo del método y no necesariamente por la elección de la resina de matriz de poliuretano de dos componentes. Debido a la composición de la invención, se puede producir un compuesto reforzado con fibras, que muestra menos defectos y una resistencia mecánica mejorada.

La composición de acuerdo con la presente invención y el material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar en vehículos ferroviarios, vehículos automotores, aviones, barcos, vehículos espaciales, motocicletas, bicicletas, artículos deportivos, por ejemplo, esquís, tablas de snowboard, raquetas, palos de golf, cañas de pescar, bates de béisbol, palos de hockey, flechas, arcos de tiro, tablas de surf, jabalinas, aparatos de gimnasia, cascos, ropa funcional, zapatos, piezas de construcción de puentes y edificios o palas de aerogeneradores.

#### Sección de ejemplo

Si no se indica explícitamente lo contrario en la presente invención se emplean los siguientes métodos de medición.

Preparación de las composiciones que comprenden un material de fibra y un aglutinante termoplástico

Pre-activación:

El aglutinante se funde y se pulveriza o se somete a recubrimiento en polvo con un peso de 10 g/m<sup>2</sup> en esteras de fibra (fibra de vidrio unidireccional "UD Glasgelege, Saertex S15EU920, 1012 g/m<sup>2n</sup>"), en concreto, sobre el lado de la estera de fibra en el que están presentes las suturas. Para la fijación del aglutinante se lleva a cabo una etapa de preactivación mediante templado de las esteras de fibra impregnadas de aglutinante a 90 °C durante 30 min en un horno de calor.

Prueba para el rebobinado:

Directamente después de su pre-activación de una primera estera de fibra impregnada de aglutinante (12 cm x 12 cm) se pone en contacto con una segunda estera de fibra sin aglutinante (12 cm x 12 cm), de tal manera que el lado impregnado de aglutinante de la primera estera de fibra se coloca sobre ese lado de la segunda estera de fibra, en el que las suturas eran visibles. Las esteras de fibra se pusieron bajo el peso de una placa metálica (carga de 2,6 kg) y se templaron durante 17 horas a temperatura elevada (40 °C o 60 °C). Después de enfriar a temperatura ambiente se prueba la adhesión entre estas dos esteras de fibra.

Prueba para la reactivación:

Directamente después de su pre-activación, una primera estera de fibra impregnada de aglutinante (12 cm x 12 cm) se pone en contacto con una segunda estera de fibra sin aglutinante (12 cm x 12 cm), de tal manera que el lado impregnado de aglutinante de la primera estera de fibra se coloca sobre el lado de la segunda estera de fibra, en el que las suturas eran visibles. Las esteras de fibra se pusieron bajo el peso de una placa metálica (carga de 2,6 kg) y se templaron durante 30 minutos a 130 °C (etapa de consolidación). Después de enfriar a temperatura ambiente se prueba la adhesión entre estas dos esteras de fibra.

Este procedimiento se repite con una primera matriz de fibra impregnada de aglutinante que se ha almacenado después de una pre-activación durante 14 días a temperatura ambiente antes de que se ponga en contacto con una segunda estera de fibra sin aglutinante.

Las diferencias en la adhesión después de la etapa de consolidación se comparan entre la muestra a base de estera

de fibra impregnada de aglutinante, que ha sido almacenada durante 14 días a temperatura ambiente, y la muestra a base de estera de fibra recién preactivada. Cuanto menor sea la diferencia en la adhesión, mejor será la capacidad de almacenamiento/reactivación.

- 5 Prueba de Rigidez: Dos esteras de fibra (fibra de vidrio unidireccional "UD Glasgelege, Saertex S15EU920, 1012 g/m<sup>2</sup>") se cortan en tamaño (35 cm perpendicular a la dirección de la fibra x 32 cm paralela a la dirección de la fibra). El aglutinante se funde y se pulveriza o se somete a recubrimiento en polvo con un peso de 10 g/m<sup>2</sup> sobre una de las esteras de fibra, en concreto, en el lado de la estera de fibra en el que las suturas son visibles. Esta estera se pone en contacto con la segunda estera de fibra sin aglutinante, de tal manera que el lado impregnado de aglutinante de la primera estera de fibra se coloca sobre el lado de la segunda estera de fibra, en el que las suturas son visibles. Las esteras se cortan en 5 piezas (6 cm perpendicular a la dirección de la fibra x 32 cm paralela a la dirección de la fibra). Cada muestra se coloca en un molde curvado y se calienta a 140 °C durante 30 min. Después de enfriar a temperatura ambiente se evalúa el módulo de tracción con una máquina Zwick Z010 Zwick Materials Testing Machine de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-1 (accesorio de 1 kN; transductor de fuerza: 500 N; velocidad de ensayo: 10 mm/min; módulo elástico de velocidad: 10 mm/min) para dar una medida de la rigidez.

#### Punto de fusión y Tg

- 20 Esto se determina utilizando una balanza granataria capaz de medir a ± 0,01 mg y una unidad Mettler Toledo TA Instruments Q100/Q1000 DSC. El DSC se calibró usando un patrón de indio. Se pesan de 10 a 15 mg de muestra en un plato de DSC de aluminio y la tapa se asegura. La temperatura de la cámara de DSC se fija en 40 °C antes de su uso. El plato de muestras y el plato de referencia (en blanco) se colocan en la cámara de la celda de DSC. La temperatura se reduce a -50 °C a una velocidad de enfriamiento de 15 °C por minuto. La temperatura se mantiene a -50 °C y a continuación se incrementa a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto. La Tg se obtiene de una inflexión en el flujo de calor mientras que la Tm se obtiene de un pico endotérmico en el flujo de calor.

#### Determinación del peso molecular

- 30 Los respectivos compuestos/composiciones se analizaron en cuanto a su peso molecular y distribución de la masa molar por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en las mismas condiciones de cromatografía. Las muestras de ensayo se disuelven en N,N-dimetilacetamida y cada una de las soluciones de muestra preparada se filtra a través de un filtro de jeringa de 0,20 µm en un vial de análisis. Las soluciones de muestra preparadas se analizaron mediante cromatografía líquida usando una técnica de separación de GPC utilizando columnas Styragel con elución de N,N-dimetilacetamida/LiCl y detección del índice de refracción a 80 °C. El peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) y el peso molecular promedio en peso (M<sub>w</sub>) que se determina para las sustancias analizadas se basa en una calibración externa que se lleva a cabo con patrones de poliestireno.

#### Viscosidad en estado fundido

- 40 Se midió la viscosidad de fusión usando un viscosímetro Brookfield modelo RVDV-1+ con un controlador de temperatura Modelo 106 y la unidad Thermosel, calibrado con aceite de viscosidad estándar. Se pesan de 10 a 12 g de adhesivo en un tubo de viscosímetro de aluminio desechable. El tubo se inserta en el viscosímetro y se deja equilibrar durante 30 minutos a 160 °C. El husillo precalentado n.º 27 se inserta en el adhesivo y se deja girar durante 30 minutos a 160 °C; la velocidad de rotación se modifica de acuerdo con el intervalo de viscosidad medido. A continuación, se mide la viscosidad inicial V1 a 160 °C.

#### EXPERIMENTOS

- 50 Aglutinante:

TPU1 (ejemplo de la invención):

NCO:OH = 0,77:1

- 55
- |            |        |
|------------|--------|
| A1         | 22,1 % |
| B1         | 9,9 %  |
| B2         | 19,4 % |
| B3         | 33,1 % |
| 4,4'-MDI   | 15,0 % |
| Evernox 10 | 0,5 %  |

Poliéster semi-cristalino A1, Dynacoll 7330 (Evonik), copolímero cristalino, M<sub>n</sub> = 3910 g por mol, T<sub>m</sub> = 85 °C

- 60 Poliéster no cristalino B1, copolímero de dietilenglicol, ácido adípico y ácido isoftálico, M<sub>n</sub> = 1930 g por mol, T<sub>g</sub>

## ES 2 620 980 T3

= -25 °C

Poliéster no cristalino B2, copolímero de etilenglicol, neopentilglicol, ácido sebácico y ácido isoftálico,  $M_n = 1875$  g por mol,  $T_g = -25$  °C

Poliéster no cristalino B3, Stepanpol PD-195 (Stepan), copolímero de dietilenglicol y anhídrido ftálico,  $M_n = 585$  g por mol

4,4'-MDI, diisocianato de 4,4'-difenilmetano

Evernox 10, antioxidante

Se pesaron poliésteres y Evernox 10 en un matraz de vidrio y se calentó a 120 °C con agitación mecánica. El matraz se selló y se aplicó vacío durante 1 hora (presión 200-500 Pa) a través de una bomba de vacío para eliminar el agua. Se añadió Flake MDI y se dejó reaccionar con los grupos hidroxilo a 130 °C. La reacción se siguió por espectroscopía de infrarrojos hasta que desapareció la absorción de NCO a 2200  $\text{cm}^{-1}$ .

TPU2

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Poliéster B4    | 53,3 % |
| Irganox 1010    | 0,5 %  |
| VORANOL 3055    | 5,4 %  |
| 4,4'-MDI        | 33,4 % |
| 1,2-propanodiol | 7,4 %  |

Poliéster no cristalino B4,  $T_g = -55$  °C y  $M_n = 865$  g/mol.

Voranol 3055, triol de poliéter

Irganox 1010, antioxidante

El poliéster, el poliéter y el antioxidante se pusieron en un matraz de fondo redondo y se calentó a 80 °C en atmósfera de nitrógeno. Se aplicó vacío durante 60 minutos (presión de 0 Pa) para eliminar el agua. Se añadió MDI en atmósfera de nitrógeno y se observó una reacción exotérmica (de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 125 °C), y, posteriormente, la temperatura del baño de aceite se incrementó a 110 °C. El contenido de NCO se determinó por valoración. NCO/OH en la primera etapa 2/1. Se añadió el diol después de que se hubo alcanzado el valor de NCO teórico calculado, se observó una reacción exotérmica (de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 145 °C) y la temperatura del baño de aceite se incrementó a 140 °C. La relación NCO/OH en la segunda etapa fue 0,685/1. Después de 3 horas, el contenido de isocianato se volvió a medir como < 0,05 %. Se aplicó vacío durante 60 minutos (presión de 0 Pa) para desgasificar la mezcla.

aglutinante comercial Epikote 5390 (termoplástico) (ejemplo no de la invención)

aglutinante comercial Epikote 620 (termoendurecido) (ejemplo no de la invención)

Tabla:

|              | TPU 1  | TPU 2  | Epikote 620   | Epikote 5390  |
|--------------|--|--|---|---|
| Rebobinado   | Muy bueno (baja adherencia)                        | Pobre (fuerte adhesión)                            | Muy bueno (baja adherencia)                         | Bueno (ligera adherencia)                                     |
| Rigidez      | Muy buena (módulo 0,5 MPa)                         | Muy buena (módulo 0,5 MPa)                         | Muy buena (módulo 0,5 MPa)                          | Mediocre (módulo < 0,2 MPa)                                   |
| Reactivación | Muy buena (fuerte adhesión, solo una ligera caída) | Muy buena (fuerte adhesión, solo una ligera caída) | Mediocre (muy baja adherencia, caída significativa) | Bueno (baja adherencia, caída desde un bajo punto de partida) |

Materiales compuestos reforzados con fibra:

Matriz de resina de poliuretano de dos componentes:

42 g de polioli (I) (polietertriol; índice de hidroxilo = 550 mg KOH/g; viscosidad = 1800 mPas (Brookfield 25 °C, husillo n.º 4, 20 rpm); peso equivalente de hidroxilo = 102 g, peso molecular promedio en número = 300 g/mol) y 56 g de poliisocianato (II) (mezcla de isómeros de MDI y oligómeros/MDI polimérico, contenido de NCO del 32 % en peso, viscosidad = 43 mPas (Brookfield 25 °C, husillo n.º 3, 50 rpm)) se mezclan y se agitan durante 1 min a 800 rpm, 30 s a 1250 UpM y, finalmente, 20 s a 150 UpM bajo vacío (5 kPa).

## ES 2 620 980 T3

### Preforma:

5 Dos esteras de fibra (fibra de vidrio unidireccional "UD Glasgelege, Saertex S15EU920, 1012 g/m<sup>2</sup>") se cortan en tamaño (50 cm x 50 cm). El aglutinante se aplica con un peso de 10 g/m<sup>2</sup> sobre una de las esteras de fibra, en concreto, en el lado de la estera de fibra en el que las suturas son visibles. Esta estera se pone en contacto con la segunda estera de fibra sin aglutinante, de tal manera que el lado impregnado de aglutinante de la primera estera de fibra se coloca sobre el lado de la segunda estera de fibra, en el que las suturas son visibles. Las esteras se templaron durante 30 minutos a 130 °C.

### 10 Material compuesto reforzado de fibra:

15 La preforma se coloca en un molde (50 cm x 50 cm x 4 mm). La resina de matriz de poliuretano de dos componentes se introduce en el molde utilizando una máquina Isojet RTM con el procedimiento VARTM. A continuación la composición se cura a 100 °C..

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un material de fibra y un aglutinante termoplástico, en el que el aglutinante termoplástico comprende al menos un polímero termoplástico de poliuretano (A); en el que dicho polímero termoplástico de poliuretano (A) comprende un producto de reacción de
- 5 (i) al menos un polioléster;
- (ii) al menos un poliisocianato; y
- 10 (iii) opcionalmente al menos un diol que es diferente del al menos un polioléster (i);
- en el que la relación molar de los grupos NCO de dicho poliisocianato (ii) a la suma de grupos OH de dicho polioléster (i) y opcionalmente dicho diol que contiene (iii) es inferior a 1,00:1; y en el que dicho polioléster (i) comprende
- 15 (a) al menos un polioléster semi-cristalino que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de 40 a 180 °C; y
- (b) al menos un polioléster no cristalino.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un polioléster no cristalino (b) comprende
- 20 b1) un polioléster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 750 g/mol; y
- b2) un polioléster no cristalino que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 750 g/mol.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el al menos un polímero termoplástico de poliuretano (A) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 5.000 a 80.000 g/mol.
- 25 4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el al menos un polímero termoplástico de poliuretano (A) comprende al menos un polioléster (i), que comprende un orto-ftalato.
- 30 5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de aglutinante termoplástico comprende al menos dos polímeros termoplásticos de poliuretano (A) diferentes como se define en las reivindicaciones 1 a 4, en la que el primer polímero termoplástico de poliuretano (A1) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 25.000 g/mol;
- 35 en la que el segundo polímero termoplástico de poliuretano (A2) tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 25.000 g/mol; y
- en la que la relación en peso de (A1) a (A2) preferentemente es de 5:95 a 95:5.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el al menos un diol (iii) comprende al menos un grupo OH primario y secundario y/o en la que el al menos un diol (iii) comprende al menos dos grupos OH primarios.
- 40 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el aglutinante termoplástico comprende del 50 al 99,9 % en peso del al menos un poliuretano termoplástico (A); y del 0,1 al 50 % en peso de aditivos, basado en el peso total de dicho aglutinante termoplástico.
- 45 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que los aditivos se seleccionan entre estabilizantes, promotores de la adhesión, agentes adherentes, cargas, plastificantes y otros polímeros termoplásticos, que son diferentes del al menos un copolímero termoplástico de poliuretano (A), o una combinación de los mismos.
- 50 9. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende del 0,1 al 40 % en peso del aglutinante termoplástico; y del 60 al 99,9 % en peso del material de fibra, basado en el peso total de dicha composición.
- 55 10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el material de fibra contiene fibras seleccionadas entre fibras de vidrio, fibras sintéticas, fibras de carbono, fibras de boro, fibras cerámicas, fibras metálicas, fibras naturales, y combinaciones de las mismas.
- 60 11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el material de fibra se encuentra en forma de esterilla, tela tejida, tela no tejida, tela no rizada, tejido de punto, capas, o mecha.
12. Un material compuesto reforzado con fibras que comprende una matriz de polímero de poliuretano termoendurecible curado reforzada por la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que las fibras están contenidas en proporciones de más del 30 % en volumen basado en el volumen total de dicho material compuesto reforzado con fibras.
- 65

13. El material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la matriz de polímero de poliuretano termoendurecible curado se puede obtener mediante la reacción de una resina de matriz de poliuretano de dos componentes que comprende
- 5 al menos un poliol (I) que tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de menos de 3.000 g/mol;  
al menos un poliisocianato (II);  
en el que la relación molar de los grupos OH de dicho poliol (I) a los grupos NCO de dicho poliisocianato (II) se encuentra entre 2:1 y 1:10, preferentemente entre 2:1 y 1:5, más preferentemente entre 2:1 y 1:2.
14. Un método para la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras de acuerdo con la reivindicación 10 12 o 13 que comprende las etapas:
- 1) proporcionar un molde externo que comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- 15 2) introducir la resina de matriz de poliuretano de dos componentes en dicho molde bajo presión y/o vacío; y  
3) curar dicha composición a una temperatura de hasta 140 °C, preferentemente de 60 a 120 °C.
15. Uso de la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o el material compuesto reforzado con fibras de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 en vehículos ferroviarios, vehículos automotores, aviones, barcos, vehículos espaciales, motocicletas, bicicletas, artículos deportivos, cascos, ropa funcional, zapatos, 20 piezas de construcción de puentes y edificios o palas de aerogeneradores.