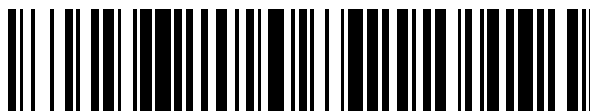


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 396**

51 Int. Cl.:

**B29C 45/14** (2006.01)

**B29B 7/04** (2006.01)

**B29C 45/56** (2006.01)

**B29C 70/48** (2006.01)

**B29K 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2013 PCT/FR2013/052509**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2013 E 13789869 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2911855**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto termoplástica mediante moldeo por inyección y compresión bajo vacío, dispositivo de implementación y pieza así obtenida**

30 Prioridad:

**23.10.2012 FR 1260090**

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

**08.10.2018**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR y  
INSTITUT DE SOUDURE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CAUCHOIS, JEAN-PIERRE;  
HOCHSTETTER, GILLES y  
GLOTIN, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 685 396 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**

Procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto termoplástica mediante moldeo por inyección y compresión bajo vacío, dispositivo de implementación y pieza así obtenida

5 La presente invención se refiere a un procedimiento específico de fabricación de una pieza de material compuesto estructural o semiestructural, que comprende un moldeo específico por inyección y compresión en un molde en dos partes cerrado y mantenido bajo vacío, y también a un dispositivo específico para la implementación de dicho procedimiento de fabricación, a la pieza estructural o semiestructural resultante, así como a la utilización específica de dicho procedimiento por ejemplo en combinación con un procedimiento de ensambladura "in mold", lo que significa ensambladura en el molde.

10 El documento DE 102011013742 describe un procedimiento de moldeo de materiales compuestos reforzados con fibras, que comprende las etapas de desgasificar una resina endurecible, desgasificar un endurecedor y mezclar la resina y el endurecedor bajo vacío constante y llenar el molde con exclusión de aire para obtener piezas moldeadas libres de burbujas.

15 El documento US 5514322 describe un procedimiento RIM para la preparación de una resina termoplástica mediante polimerización aniónica, en el que dicha polimerización se controla para que no empiece antes de la inyección y la mezcla en el molde de dos mezclas reactivas I y II. El principio de este procedimiento está basado en el hecho de que cada una de las dos mezclas I y II contienen separadamente y respectivamente unos compuestos i) y ii) que forman, mediante su mezcla en dicho molde, el sistema catalítico activo que inicia dicha polimerización aniónica, la cual, por consiguiente, no puede empezar antes de la inyección en el molde, lo que permite así controlar la viscosidad (baja) de la mezcla inyectada en el momento de la inyección.

20 Los procedimientos actuales, utilizados para la fabricación de piezas de material compuesto moldeadas a partir de composiciones reactivas cargadas con fibras de refuerzo largas, necesitan por lo general una operación de recuperación y de acabado después del desmoldeo, lo que aumenta el tiempo de ciclo para la pieza acabada y reduce considerablemente la productividad, además del hecho de que la porosidad de dichas piezas queda relativamente elevada, lo que afecta así a los rendimientos mecánicos de estas piezas en el momento de su utilización. En particular, en el caso de las piezas para automóviles, es indispensable que la pieza moldeada sea apta para pasar sin problemas el tratamiento en las condiciones de cataforesis.

25 La presente invención propone remediar estos inconvenientes proponiendo un nuevo procedimiento específico mediante la utilización de un nuevo dispositivo que permite la implementación de este procedimiento.

30 Por lo tanto, el problema que se ha de resolver es la fabricación rápida de una pieza de material compuesto acabada, estructural o semiestructural, que no necesite ninguna operación de recuperación y/o de mecanización para el acabado después del desmoldeo y que presente una buena resistencia mecánica y permita la utilización de prepolímeros termoplásticos reactivos que presenten una viscosidad en estado fundido a la temperatura de moldeo inferior a 50 Pa.s, preferiblemente inferior a 5 Pa.s y más preferiblemente inferior a 1 Pa.s. Más en particular, en el caso de las piezas para automóviles, la pieza debe ser apta para pasar por una cataforesis sin ninguna dificultad o problema en particular.

35 La solución de la presente invención propone un sistema de dispositivo de moldeo por inyección que comprende un molde en dos partes, una fija y la otra móvil y separadas mediante una junta de estanqueidad compresible, formando así una cavidad de moldeo estanca bajo vacío. Esto permite una inyección rápida de la resina líquida y permite librarse de la presencia de un respiradero, lo que permite evitar la formación de una mazarota que necesite una operación de mecanización después del desmoldeo de la pieza: se trata de un procedimiento que permite obtener una pieza moldeada denominada "net shape", sin necesidad alguna de acabado o de mecanización para su utilización final.

40 Las 2 caras del molde pueden desplazarse una hacia otra después de que la resina haya sido inyectada en el molde. Esto permite una compactación del conjunto constituido por la resina fundida + fibra y finalmente obtener un material compuesto que presenta una tasa de porosidad muy baja, lo que asegurará una buena resistencia mecánica de la pieza moldeada. Esta compresión se realiza mediante una depresión adicional, correspondiente a una presión del orden de 1 mbar, en particular inferior a 1 mbar, aplicada a las caras del molde.

45 La cavidad estanca de moldeo no compactada (es decir no comprimida) permite una fluencia fácil del material disminuyendo el tiempo de inyección, lo que es una ventaja esencial de la invención. La compactación o compresión debida al cierre del molde (bajo el efecto de la depresión creada) asegura al mismo tiempo el llenado completo de dicha cavidad de moldeo y también la fluencia transversal del material con respecto al refuerzo, todo ello en una cavidad a una presión del orden de unos mbares, en particular inferior a 1 mbar. Dicho molde tiene un cierre estanco bajo vacío y no contiene ningún respiradero y es alimentado directamente por un dispositivo de inyección a través de una alimentación a nivel de la salida de la cabeza de un mezclador estático, como se describe posteriormente para el sistema de inyección.

50 La presencia de vacío, la ausencia de inserto y la posibilidad de una compactación final del conjunto resina + fibra

permiten inyectar únicamente la cantidad de resina necesaria y suficiente para producir la pieza, lo que es una fuente de ahorro para el procedimiento y es una ventaja adicional para el procedimiento según la presente invención.

5 La posibilidad de compactación permite asimismo utilizar resinas termoplásticas que son más viscosas en el estado fundido que las resinas termoendurecibles utilizadas tradicionalmente en los procedimientos denominados "LCM" (*liquid composite molding*), como el RTM (típicamente 1 a 50 Pa.s frente a menos de 1 Pa.s para el RTM termoendurecible). Además, la presión de cierre de dicho molde (por depresión) permite utilizar moldes de materiales más ligeros y más prácticos y menos caros de fabricar.

10 El sistema de inyección de la resina permite la utilización de un sistema reactivo bicomponente y está constituido por 2 redes independientes en las que circulan los 2 compuestos independientemente uno de otro y por lo tanto sin limitación de tiempo (sin "pot life"). El sistema posee también una cámara de mezcla estática (por ejemplo cámara de la cabeza de un mezclador estático) controlada mediante un sistema mecánico que permite la mezcla rápida de los 2 constituyentes con un tiempo de mezcla inferior a 2 minutos, preferiblemente inferior a 1 minuto, más en particular inferior a 10 segundos, justo antes de la inyección en el molde. Es evidente que el tiempo de permanencia en la cabeza del mezclador estático (duración de la mezcla bicomponente), antes de la inyección en dicho molde, está adaptado en función de la reactividad de dicho sistema bicomponente con objeto de evitar una polimerización y coagulación en dicho mezclador antes de la inyección en el sistema de moldeo específico.

15 Este sistema permite la utilización de prepolímero termoplástico reactivo, en particular poliamida semiaromática o semicicloalifática, y un extensor de cadena, lo que es un medio para obtener una pieza que presente buenas propiedades mecánicas, porque el polímero final formado después de la reacción del prepolímero y del extensor de cadena presentará una Tg alta. En una versión preferida, el polímero es semicristalino y presenta una temperatura de cristalización superior a 200 °C, preferiblemente superior a 220 °C, lo que permite a la pieza moldeada pasar por un proceso de cataforesis.

20 Además, la utilización de poliamida de Tg alta (PA HT) y de un procedimiento de inyección que funciona a alta temperatura, típicamente de 180 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 300 °C, permite utilizar sistemas reactivos rápidos, típicamente con una polimerización en menos de 5 minutos, preferiblemente en menos de 2 minutos, aún más preferiblemente en menos de 1 minuto, y finalmente reducir los tiempos de ciclo de moldeo.

El sistema permite utilizar una preforma que constituye la red de fibra de refuerzo larga con un factor de forma, longitud con respecto a diámetro L/D, superior a 1.000 y preferiblemente superior a 2.000.

30 Es posible un sobremoldeo de la preforma previamente impregnada de resina mediante un polímero fundido a fin de poder fabricar piezas con formas complejas que presenten por ejemplo insertos o patas de fijación. El polímero utilizado en el sobremoldeo (en forma de granulados) estará preferiblemente cargado con fibras de refuerzo cortas o largas (L/D inferior a 1.000), por ejemplo de vidrio o de carbono, y tiene la misma naturaleza química que (o es compatible con) la resina (o composición reactiva bicomponente) utilizada para la impregnación de la red de fibras continuas. En particular, dicho polímero de sobremoldeo es químicamente y físicamente compatible a fin de asegurar una buena adhesión entre la parte sobremoldeada y la parte de material compuesto de fibra continua y, en el caso de que se utilice una resina semicristalina para la fabricación de la parte de material compuesto de fibras largas continuas, asegurar el paso por la cataforesis del conjunto material compuesto + partes sobremoldeadas.

La presente invención, por su originalidad, presenta, con respecto al estado actual de la técnica, las ventajas asociadas expuestas a continuación:

- 40 - Procedimiento de moldeo por vía fundida, por lo tanto adaptado a los termoplásticos, rápido porque permite utilizar prepolímeros, lo que limita la duración de la etapa de polimerización y no plantea el problema de la tasa de monómero residual planteado por los procedimientos que parten de monómeros, lo que evita las cociones ulteriores o los tiempos de polimerización excesivos, lo que permite también un desmoldeo antes de terminar la polimerización, en particular para los prepolímeros semicristalinos, preferiblemente poliamidas, que presentan un punto de fusión elevado. Procedimiento rápido también porque su sistema de inyección funciona a alta temperatura y permite la utilización de prepolímero de tipo PA HT: este tipo de prepolímero presenta una cinética de polimerización rápida, ya que polimeriza a alta temperatura y además el polímero así obtenido presenta una Tg alta, lo que permite obtener buenas propiedades mecánicas para el material compuesto, y, preferiblemente, es semicristalino y presenta una temperatura de cristalización superior a 200 °C y por consiguiente permite el paso por la cataforesis de la pieza de material compuesto moldeada. En la actualidad no existe este tipo de procedimiento.
- 45 - Procedimiento de moldeo y sobremoldeo termoplástico que permite obtener una pieza acabada que no necesita retoques después del desmoldeo, que presenta simultáneamente una forma compleja y una buena resistencia mecánica y que permite utilizar únicamente la cantidad de resina necesaria (predosificada) y suficiente para la impregnación de las fibras. En la actualidad no existe este tipo de procedimiento.
- 50
- 55

Más en particular, la solución de la invención presenta un interés más concreto para piezas en el sector del automóvil, más en particular piezas complejas que resisten las condiciones del paso por la cataforesis y pueden referirse más en particular a piezas complejas tales como una "carrocería en blanco" ("body in white" en su término

equivalente en inglés) de un coche, según los términos corrientes utilizados en el oficio del automóvil. Es en esta pieza donde se fijarán las puertas, el motor, la carrocería, y es la pieza que combina materiales compuestos y metal. Así, es el conjunto que combina materiales compuestos y metales el sometido al tratamiento de cataforesis.

5 Las utilizations finales de las piezas según la invención, obtenidas utilizando el procedimiento de la invención y/o el dispositivo descrito según la presente invención, se refieren más en general a aplicaciones en los sectores del automóvil, del transporte por carretera (camiones), ferroviario, marítimo, aeronáutico, de la energía eólica, de la energía solar (térmica) incluyendo en centrales solares, espacial, de la tecnología fotovoltaica, de la construcción e ingeniería civil, del mobiliario y los equipamientos urbanos, de la señalización, de los deportes y el ocio.

10 Un primer objeto de la invención se refiere por lo tanto a un procedimiento específico de implementación o de fabricación de dicha pieza de material compuesto estructural o semiestructural que comprende las etapas de depositar un refuerzo fibroso en un molde específico bajo vacío y que no dispone de ningún respiradero, a continuación llenar bajo vacío dicho molde mediante inyección sobre dicho refuerzo de una composición reactiva bicomponente en estado fundido, a base de prepolímero termoplástico, mediante inyección y utilizando un  
15 dispositivo concreto de inyección con dos compartimentos para cada uno de los dos componentes, con mezcla de dichos componentes en un mezclador estático, aplicar, después del llenado, una depresión adicional que permite compactar el material inyectado mediante la presión ejercida sobre las dos partes de dicho molde y mediante la compresión de una junta de estanqueidad que separa las dos partes de dicho molde, y finalmente desmoldear dicha pieza sin necesidad alguna de acabado o de mecanización adicional.

20 El segundo objeto de la invención se refiere a un dispositivo específico que comprende un dispositivo concreto de inyección y un dispositivo concreto de moldeo combinados en este mismo dispositivo de la invención y que permite la implementación de dicho procedimiento que constituye el primer objeto de la invención.

25 La invención abarca también una pieza de material compuesto estructural o semiestructural que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención y que en particular no presenta ningún tratamiento de acabado después del desmoldeo. De hecho, esta pieza no presenta en el desmoldeo ninguna mazarota relacionada con un respiradero que necesite una mecanización y un acabado adicionales, por el hecho de que el procedimiento utiliza un molde sin ningún respiradero, ya que el sistema funciona bajo vacío.

30 Por consiguiente, el primer objeto de la invención, de manera más detallada, se refiere a un procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto estructural o semiestructural, que puede tener una forma compleja, que comprende un refuerzo fibroso y una matriz de polímero termoplástica, preferiblemente a base de poliamida, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

35 i) depositar dicho refuerzo fibroso, que puede estar en estado de preforma, en un molde que comprende dos partes, una parte fija y una móvil, con un cierre estanco de dicho molde por medio de una junta de estanqueidad compresible mediante la aplicación de vacío a dicho molde por medio de un dispositivo de vacío, siendo la presión parcial en el molde de 1 a 10 mbares, no disponiendo dicho molde de ningún respiradero,

40 ii) llenar dicho molde así cerrado bajo vacío mediante inyección, en estado fundido, sobre dicho refuerzo, en estado seco, de una cantidad predosificada, justo necesaria para obtener la pieza final, de un sistema reactivo bicomponente (también denominado composición reactiva bicomponente) que es el precursor de dicho polímero termoplástico (matriz), a base de prepolímero termoplástico reactivo, preferiblemente prepolímero de poliamida reactivo, pudiendo mantenerse el molde en condiciones isotérmicas a una temperatura inferior a la temperatura de inyección y realizándose dicha inyección por medio de un dispositivo de inyección que comprende dos compartimentos separados para cada uno de los dos componentes reactivos en estado fundido, mezclándose dichos componentes reactivos antes de la inyección en la cámara de una cabeza de mezclador estático con un tiempo de permanencia en dicha  
45 cámara inferior a 2 minutos, preferiblemente inferior a 1 minuto y más preferiblemente inferior a 10 segundos, a una temperatura que puede ser de 180 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 300 °C, con impregnación de dicho refuerzo fibroso y reacción simultánea y consecutiva a la impregnación de dicho sistema reactivo bicomponente bajo una presión inferior a 1 mbar, estando la fluencia de la resina a través del refuerzo acompañada de una presión de compactación al final de la inyección que asegura un llenado completo de dicho molde, sin respiradero,

50 iii) desmoldear dicha pieza sin ningún tratamiento de acabado.

Según una opción concreta, comprende además, después de la etapa ii), una etapa de sobremoldeo mediante inyección separada sobre la pieza formada, y aún en el molde de la etapa ii), de un polímero termoplástico en estado fundido que comprende fibras de refuerzo cortas o largas con un factor de forma L/D inferior a 1.000, utilizándose  
55 dicho polímero termoplástico aquí en estado de granulados, antes de su fusión, y conteniendo dicho polímero termoplástico ya dichas fibras de refuerzo, siendo dicho termoplástico compatible con el polímero resultante de dicho sistema reactivo bicomponente a base de prepolímero reactivo.

Según una versión concreta de dicho procedimiento, la pieza de la etapa ii), sin sobremoldeo o con sobremoldeo (la

pieza sobremoldeada) como se ha definido anteriormente, puede formar parte, más precisamente ser parte integrante, de una pieza compleja que incluya otras partes constitutivas unidas entre sí y de diferente naturaleza y elegidas entre partes plásticas y/o metálicas y dicho procedimiento forma parte (es una etapa) de un procedimiento de moldeo por ensambladura "in-mold" de dichas piezas constitutivas, en el mismo molde o en un molde diferente, para formar dicha pieza compleja final.

Según una variante del procedimiento de la invención, dicho refuerzo fibroso puede estar en el estado de una preforma realizada en una etapa previa al moldeo de la pieza de material compuesto mediante moldeo-conformación específica de dicha preforma, pudiendo esta preforma estar realizada opcionalmente en el mismo molde por compresión-moldeo de dicho refuerzo previamente impregnado mediante un ligante polimérico compatible con el polímero resultante de dicho sistema reactivo bicomponente a base de prepolímero o mediante el mismo sistema reactivo bicomponente o estar realizada mediante termoconformación en un molde diferente.

Preferiblemente, la viscosidad de dicho sistema reactivo bicomponente tal cual se inyecta en la salida de la cabeza de dicho mezclador estático es inferior a 50 Pa.s y preferiblemente inferior a 5 Pa.s y más preferiblemente inferior a 1 Pa.s.

En relación con el sistema reactivo bicomponente según una primera opción, éste comprende al menos un prepolímero termoplástico reactivo, preferiblemente un prepolímero de poliamida reactivo, que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y al menos un extensor de cadena no polimérico que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y reactivas (solamente) con las de dicho prepolímero reactivo, preferiblemente mediante poliadición, lo que significa sin eliminación de subproductos de reacción.

Según una segunda opción, dicho sistema reactivo bicomponente comprende al menos un primer prepolímero reactivo, preferiblemente prepolímero de poliamida reactivo, que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y al menos un segundo prepolímero reactivo, preferiblemente prepolímero de poliamida reactivo, que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y reactivas (solamente) con las de dicho primer prepolímero reactivo, mediante poliadición o mediante policondensación.

Según una versión preferida del procedimiento de la invención, dicho polímero de dicha matriz termoplástica es semicristalino y tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  superior a 90 °C, preferiblemente superior a 100 °C, más preferiblemente superior a 120 °C, y una temperatura de fusión  $T_f$  inferior a 320 °C, preferiblemente  $T_f$  inferior a 280 °C, más preferiblemente estando  $T_f$  entre 200 y 280 °C, en particular de estructura semiaromática y/o semicicloalifática, lo que significa que comprende una estructura aromática y/o cicloalifática, siendo preferiblemente una poliamida semicristalina. En este caso, el prepolímero termoplástico correspondiente en dicha composición reactiva bicomponente (o sistema reactivo bicomponente) será también semicristalino y tendrá la misma estructura, siendo preferiblemente un prepolímero reactivo de poliamida semicristalina.

La masa molecular media numérica  $M_n$  de dicho polímero termoplástico final de la matriz termoplástica de dicho material compuesto está preferiblemente dentro de un intervalo de 10.000 a 40.000, preferiblemente de 12.000 a 30.000. Su estructura es resultado de la composición reactiva bicomponente (sistema reactivo bicomponente) que es la precursora del polímero termoplástico de dicha matriz termoplástica. La masa  $M_n$  del prepolímero reactivo correspondiente utilizado es al menos dos veces menor que la de dicho polímero final de la matriz termoplástica.

La masa molecular media numérica  $M_n$  de los prepolímeros reactivos termoplásticos, preferiblemente prepolímeros de poliamidas, que forman parte de dicho sistema reactivo bicomponente (o composición reactiva bicomponente) precursor de dicho polímero termoplástico de la matriz, puede variar entre 500 y 10.000, preferiblemente entre 1.000 y 6.000.

Dicho valor  $M_n$  se determina mediante cálculo a partir de la titulación (tal como potenciométrica) de las funciones terminales que lleva dicho prepolímero y de la funcionalidad de dicho prepolímero determinada a partir del balance de materiales y de la funcionalidad de los reactivos implicados en la preparación de dicho prepolímero reactivo.

Dicho sistema reactivo bicomponente (o la composición reactiva bicomponente aquí denominada p)) precursor de dicho polímero termoplástico de dicha matriz puede definirse según dos opciones, siendo p1) a base de dos prepolímeros termoplásticos reactivos bifuncionales p11) y p12) respectivamente, preferiblemente semicristalinos y más en particular prepolímeros reactivos de poliamidas, llevando p11) 2 funciones reactivas X' idénticas y llevando p12) 2 funciones Y' también idénticas y siendo las dos funciones X' e Y' reactivas entre sí.

Según una segunda opción, que se prefiere, dicha composición precursora se define según p2) a base de un prepolímero reactivo bifuncional termoplástico p21), preferiblemente semicristalino, en particular prepolímero reactivo de poliamida, que lleva 2 funciones reactivas X idénticas, y un extensor de cadena no polimérico p22) que preferiblemente tiene una masa molecular inferior a 500 y en particular inferior a 400, llevando p22) 2 funciones Y reactivas idénticas y siendo dicha función X de dicho prepolímero p21) reactiva con dicha función Y de dicho extensor p22).

Las funciones preferidas llevadas por los prepolímeros reactivos de dicho sistema reactivo bicomponente p) tal como se definen según p11), p12) o p21) están seleccionadas entre: amina (representada por  $\text{NH}_2$ , que representa al

mismo tiempo amina primaria y secundaria), carboxi (representado por CO<sub>2</sub>H) o hidroxil (representado por OH), más preferiblemente amina y carboxi.

Dicha función Y de dicho extensor p22) puede estar seleccionada como se indica a continuación en función de la función X de dicho prepolímero p21):

- 5 - siendo X carboxi, Y está elegida entre: oxazolona, oxazina, imidazolona, aziridina o epoxi
- siendo X amina, Y está elegida entre: maleimida, epoxi, isocianato bloqueado, oxazinona, oxazolinona, caprolactama o anhídrido carboxílico y, en este último caso, en particular dicho extensor puede estar elegido entre los anhídridos cíclicos aromáticos y/o cicloalifáticos.

10 Posteriormente se mencionan ejemplos de extensores p22) adecuados para la invención. La parte del extensor p22) que lleva las dos funciones (o grupos) Y podría estar representada por un birradical -A'-, teniendo dicho extensor una fórmula general Y-A'-Y.

15 Más en particular, cuando dicho extensor Y-A'-Y corresponde a una función Y elegida entre oxazinona, oxazolinona, oxazina, oxazolona o imidazolona, en este caso, en el extensor de cadena representado por Y-A'-Y, A' puede representar un alquileo tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, siendo m de 1 a 14 y preferiblemente de 2 a 10, o A' puede representar un cicloalquileo y/o un arileno sustituido (alquilo) o no sustituido, como los arilenos bencénicos, tal como los fenilenos o-, m-, -p o los arilenos naftalénicos, y preferiblemente A' puede ser un arileno y/o un cicloalquileo. Esto sigue siendo válido cuando Y es epoxi.

20 En caso de que se emplee carbonil- o tereftaloil- o isoftaloil- bicaprolactama como extensor de cadena Y-A'-Y, las condiciones preferidas evitan la eliminación del subproducto, como la caprolactama, en el momento de dicha polimerización y moldeo en estado fundido.

En caso de que Y sea una función isocianato bloqueado, este bloqueo puede conseguirse mediante agentes bloqueantes de la función isocianato, como la épsilon-caprolactama, la metil etil cetoxima, el dimetil pirazol, el dietil malonato.

25 Asimismo, en caso de que el extensor sea un dianhídrido que reaccione con un prepolímero p21) que lleve X = amina, las condiciones preferidas evitan toda formación de ciclo imida en el momento de la polimerización y el moldeo (o la implementación) en estado fundido.

Para X = amina, el grupo Y está elegido preferiblemente entre: isocianato bloqueado, oxazinona y oxazolinona o epoxi, más preferiblemente oxazinona y oxazolinona, siendo el radical A' como se ha definido anteriormente.

30 Como ejemplos de extensores de cadena que llevan funciones reactivas Y oxazolona u oxazina adecuados para la implementación de la invención, podemos remitir a los descritos bajo las referencias "A", "B", "C" y "D" en la página 7 de la solicitud EP 0 581 642, así como a sus procedimientos de preparación y sus modos de reacción expuestos en la misma. En este documento, "A" es bisoxazolona, "B" es bisoxazina, "C" es 1,3 fenileno bisoxazolona y "D" es 1,4-fenileno bisoxazolona.

35 Como ejemplos de extensores de cadena de función reactiva Y imidazolona adecuados para la implementación de la invención, podemos remitir a los descritos ("A" a "F") en la página 7 a 8 y la tabla 1 de la página 10 en la solicitud EP 0 739 924, así como a sus procedimientos de preparación y sus modos de reacción expuestos en la misma.

40 Como ejemplos de extensores de cadena de función reactiva Y = oxazinona u oxazolinona convenientes para la implementación de la invención, podemos remitir a los descritos bajo las referencias "A" a "D" en la página 7 a 8 de la solicitud EP 0 581 641, así como a sus procedimientos de preparación y sus modos de reacción expuestos en la misma.

Como ejemplos de grupos Y oxazinonas (ciclo de 6 átomos) y oxazolinonas (ciclo de 5 átomos) adecuados pueden mencionarse los grupos Y obtenidos de: benzoxazinona de oxazinona o de oxazolinona, pudiendo A' ser un simple enlace covalente, siendo los extensores correspondientes respectivos: bis-(benzoxazinona), bisoxazinona y bisoxazolinona.

45 A' puede ser también un alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub>, preferiblemente de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, pero preferiblemente A' es un arileno y, más en particular, puede ser un fenileno (sustituido mediante Y en las posiciones 1,2 o 1,3 o 1,4) o un radical naftaleno (disustituido mediante Y) o un ftaloilo (isoftaloilo o tereftaloilo) o A' puede ser un cicloalquileo.

50 Para las funciones Y elegidas entre oxazina (ciclo de 6), oxazolona (ciclo de 5) e imidazolona (ciclo de 5), el radical A' puede ser como se ha descrito anteriormente, pudiendo A' ser un simple enlace covalente y siendo los extensores correspondientes respectivos: bisoxazina, bisoxazolona y bisimidazolona. A' puede ser también un alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>14</sub>, preferiblemente de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>. El radical A' es preferiblemente un arileno y, más en particular, puede ser un fenileno (sustituido mediante Y en las posiciones 1,2 o 1,3 o 1,4) o un radical naftaleno (disustituido mediante Y) o un ftaloilo (isoftaloilo o tereftaloilo) o A' puede ser un cicloalquileo.

En caso de que Y sea = aziridina (heterociclo nitrogenado de 3 átomos equivalente al óxido de etileno reemplazando el éter –O- por –NH-), el radical A' puede ser un ftaloilo (1,1'isoftaloilo o tereftaloilo), siendo un ejemplo de extensor de este tipo la 1,1' isoftaloil-bis(2-metil aziridina).

5 La presencia de un catalizador de la reacción entre dicho prepolímero p21) y dicho extensor p22) en un porcentaje de un 0,001 a un 2 %, preferiblemente de un 0,01 a un 0,5 %, con respecto al peso total de dos correactivos mencionados, puede acelerar la reacción de (poli)adición y así acortar el ciclo de producción. Tal catalizador puede elegirse entre: 4,4' dimetil aminopiridina, ácido p-tolueno sulfónico, ácido fosfórico, NaOH y eventualmente los descritos para una policondensación o transesterificación en el documento EP 0 425 341, página 9, líneas 1 a 7.

10 Según un caso más concreto de elección de dicho extensor, A' puede representar un alquileo tal como  $-(CH_2)_m-$ , donde m es de 1 a 14 y preferiblemente de 2 a 10 o representa un arileno sustituido alquilo o no sustituido, como los arilenos bencénicos (como los fenílenos o-, m-, -p) o naftalénicos (con arilenos : naftalenílenos). Preferiblemente, A' representa un arileno que puede ser bencénico o nafténico sustituido o no.

15 Los prepolímeros reactivos, tales como los definidos anteriormente según p11), p12) o p21), pueden ser de estructura amorfa o semicristalina, prefiriéndose las estructuras semicristalinas. En relación con la estructura química de estos prepolímeros (y por consiguiente de los polímeros de la matriz termoplástica), estos prepolímeros pueden estar seleccionados, por ejemplo, entre los prepolímeros reactivos a base de: homopolímeros o copolímeros de poliamidas, incluyendo copolímeros de poliamidas-éteres, poliamidas-ésteres, poliésteres, poliuretanos, poliureas, éteres poliarílicos, poliariletercetonas (PAEK), polieteréter cetonas (PEEK), polietercetona cetonas (PEKK), polietercetonaaetercetona cetonas (PEKEKK), poliimididas.

20 Los prepolímeros reactivos termoplásticos tales como los definidos según p11), p12) o p21) son por definición bifuncionales, lo que lleva, después de la reacción de extensión de cadena, a un polímero lineal por definición (termoplástico).

25 Estos prepolímeros pueden prepararse por métodos clásicos tales como la policondensación o poliadición limitada (controlada) para formar oligómeros o prepolímeros a partir de monómeros reactivos bifuncionales, que llevan dichas funciones X' o Y' o X como se ha definido anteriormente u otras funciones reactivas iniciales y posteriormente modificadas para obtener X', Y' o X como se ha definido anteriormente para, respectivamente, los prepolímeros p11), p12) y p21).

30 Más en particular, en el caso preferido de los prepolímeros reactivos de poliamidas, éstos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante policondensación entre una diamina y un diácido con un exceso de uno de los dos monómeros que impone su funcionalidad terminal, como la masa molecular. Además de los dos monómeros diamina y diácido, pueden estar presentes aminoácidos o lactamas. En el caso de una composición reactiva bicomponente de tipo p1), dicho prepolímero p11) puede llevar dos funciones X' idénticas, amina o carboxi, y el segundo prepolímero de poliamida p12) llevará dos funciones Y' reactivas solamente con las funciones X'. En el caso de una composición p2), la elección de la función Y y del extensor p22) correspondiente, con respecto a las funciones X del prepolímero de poliamida p21), ya se ha descrito anteriormente.

35 En relación con el refuerzo fibroso de dicho material compuesto termoplástico, el mismo es preferiblemente a base de fibras de refuerzo largas con un factor de forma L/D (longitud con respecto a diámetro) muy superior a 1.000 y preferiblemente superior a 2.000.

40 Las fibras pueden ser continuas y estar presentes en forma de conjunto, que puede ser una preforma. Pueden presentarse en forma de refuerzo unidireccional (UD) o multidireccional (2D, 3D). En particular, pueden presentarse en forma de tejidos, telas, capas, bandas o trenzas y pueden también estar cortadas por ejemplo en forma de materiales no tejidos (vellones) o en forma de fieltros.

Estas fibras de refuerzo pueden estar elegidas entre:

- 45
- fibras minerales, teniendo éstas temperaturas de fusión Tf' elevadas y superiores a las temperaturas de implementación,
  - fibras poliméricas o de polímero, con una temperatura de fusión Tf' o, a falta de Tf', una temperatura de transición vítrea Tg' muy superior a las temperaturas de implementación,
  - o mezclas de las fibras antes mencionadas.

Más en particular, estas fibras de refuerzo pueden estar elegidas como se indica a continuación:

- 50
- las fibras minerales pueden estar elegidas entre: fibras de carbono, fibras de nanotubos de carbono, fibras de vidrio, especialmente de tipo E, R o S2, fibras de boro, fibras cerámicas, especialmente fibras de carburo de silicio, fibras de carburo de boro, fibras de carbonitruro de boro, fibras de nitruro de silicio, fibras de nitruro de boro, fibras de basalto, fibras o filamentos a base de metales y/o sus aleaciones, fibras a base de óxidos metálicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fibras metalizadas como las fibras de vidrio metalizadas y las fibras de

carbono metalizadas, o mezclas de las fibras antes mencionadas, y

- las fibras de polímero o poliméricas, con la condición mencionada anteriormente, están elegidas entre:
  - fibras de polímeros termoplásticos y más en particular elegidas entre: tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT),
  - 5     ▪ fibras de poliamidas correspondientes a una de las fórmulas: 6, 11, 12, 6.10, 6.12, 6.6, 4.6,
  - fibras de aramidias (como el Kevlar®) y poliamidas aromáticas tales como las correspondientes a una de las fórmulas: PPD.T, MPD.I, PAA y PPA, siendo PPD y MPD respectivamente p-fenilén diamina y m-fenilén diamina, siendo PAA las poliarilamidas y siendo PPA las poliftalamidas,
  - 10    ▪ fibras de copolímeros en bloque de poliamida tales como poliamida/poliéter, fibras de poliariléter cetonas (PAEK) tales como la polieteréter cetona (PEEK), la polietercetona cetona (PEKK), la polietercetonaetercetona cetona (PEKEKK).

Las fibras de refuerzo preferidas son fibras largas elegidas entre: fibras de carbono incluyendo las metalizadas, fibras de vidrio incluyendo las metalizadas de tipo E, R, S2, fibras de aramidias (como el Kevlar®) o de poliamidas aromáticas, fibras de poliariléter cetonas (PAEK) tales como la polieteréter cetona (PEEK), fibras de polietercetona cetona (PEKK), fibras de polietercetonaetercetona cetona (PEKEKK) o sus mezclas.

Las fibras preferidas más en particular están elegidas entre: fibras de vidrio, fibras de carbono, de cerámica y fibras de aramidias (como el Kevlar®) o sus mezclas.

Dichas fibras pueden representar porcentajes de un 40 % a un 70 % en volumen y preferiblemente de un 50 % a un 65 % en volumen de dicho material compuesto.

- 20 El conjunto de fibras puede ser aleatorio (vellón), unidireccional (UD) o multidireccional (2D, 3D u otro). Su gramaje, es decir su peso por metro cuadrado, puede ser de 100 a 1.000 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 200 a 700 g/m<sup>2</sup>.

Las fibras más preferidas están seleccionadas entre fibras de vidrio, de carbono, de cerámica y de aramida o sus mezclas.

- 25 Además de dichas fibras de refuerzo, la composición de dicho material compuesto termoplástico del procedimiento según la invención puede comprender otras cargas y aditivos.

Entre las cargas adecuadas pueden mencionarse, por ejemplo: cargas minerales u orgánicas, como el negro de carbón, nanotubos de carbono (NTC), nanofibrillas de carbono, bolas o polvo de vidrio, polímeros reciclados triturados al estado de polvo.

- 30 Entre los aditivos adecuados pueden mencionarse: aditivos absorbentes en el espectro UV o IR a fin de permitir el soldeo del material compuesto obtenido mediante una tecnología láser (UV o IR) y estabilizantes térmicos elegidos entre antioxidantes de tipo fenoles con impedimento estérico o aminas con impedimento estérico (HALS). La función de estos estabilizantes es prevenir la oxidación térmica y la fotooxidación y degradación consiguiente de la poliamida de la matriz del material compuesto obtenido.

- 35 Más en particular, en caso de fabricación de una pieza sobremoldeada como se ha descrito anteriormente, dicho polímero termoplástico de sobremoldeo es semicristalino y tiene una temperatura de fusión superior a 200 °C, y preferiblemente es poliamida semicristalina. Como se ha descrito anteriormente, dicho polímero de sobremoldeo es compatible con el polímero termoplástico de la matriz del material compuesto termoplástico.

- 40 El segundo objeto de la invención es un dispositivo de fabricación que puede ser un conjunto de aparatos o máquinas asociados o una unidad o taller de fabricación que permita la implementación del procedimiento tal como se ha definido anteriormente según la invención, comprendiendo dicho dispositivo:

- a) al menos un dispositivo de inyección en estado fundido que permite la inyección, en un intervalo de temperatura de 180 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 350 °C, más preferiblemente de 200 °C a 300 °C, de un sistema reactivo bicomponente (también denominado composición reactiva bicomponente), comprendiendo dicho dispositivo dos compartimentos de alimentación separados, provistos cada uno de un sistema de calentamiento y de regulación de temperatura (en dichos intervalos antes mencionados) y de una bomba de alimentación que alimenta en cada caso la cámara de una cabeza de un mezclador estático que también dispone de un sistema de calentamiento y de regulación, alimentando dicha cabeza de mezclador, en al menos un punto de inyección, un dispositivo de moldeo b) como se define a continuación,
- 45
- b) un dispositivo de moldeo por compresión bajo vacío que comprende un molde compuesto de dos partes, una fija y otra móvil, separadas una de otra por una junta de estanqueidad compresible, siendo dicha junta preferiblemente a base de elastómero fluorado o una junta metálica elástica que forma así una cavidad de moldeo estanca (cavidad estanca), estando dicho dispositivo provisto de un sistema de calentamiento y de
- 50



regulación en condiciones isotérmicas a una temperatura inferior a la temperatura de inyección y de un sistema de aplicación de vacío, permitiendo dicha cavidad estanca no compactada (o no comprimida) una fluencia del material inyectado y la compactación (o compresión) generada en el cierre del molde bajo vacío, asegurando al mismo tiempo el llenado completo de dicha cavidad y también la fluencia transversal del material con respecto al refuerzo, todo esto en dicha cavidad a una presión inferior a 1 mbar, teniendo dicho molde un cierre estanco bajo vacío, no conteniendo dicho molde ningún respiradero y estando dicho molde alimentado directamente mediante dicho dispositivo de inyección a) a través de una alimentación a nivel de la salida de la cabeza de dicho mezclador estático.

Dicho dispositivo de inyección a) con los dos compartimentos separados puede ser una máquina adaptada de inyección de reactivo bicomponente, tal como una máquina de tipo RIM con adaptación de los parámetros a un sistema reactivo bicomponente a base de prepolímeros termoplásticos con una viscosidad en estado fundido adecuada inferior a 50 Pa.s.

El mezclador estático es preferiblemente un mezclador que permite una mezcla rápida y eficaz (íntima) de dos componentes reactivos sin permitir la reacción *in situ* con un tiempo de permanencia en la cámara de la cabeza de dicho mezclador del orden de algunas decenas de segundos y preferiblemente inferior a 10 segundos.

Este dispositivo de fabricación puede comprender al menos un segundo dispositivo de inyección para un sistema monocomponente para permitir un sobremoldeo mediante un termoplástico en estado fundido cargado con fibras cortas o largas con un factor de forma inferior a 1.000, estando este segundo dispositivo de inyección conectado directamente al mismo dispositivo de moldeo b), en particular mediante al menos un segundo punto de inyección en dicho dispositivo de moldeo b), en particular dicho molde, pudiendo dicho termoplástico alimentarse a dicho dispositivo de inyección en forma de granulados cargados con dichas fibras, opcionalmente por medio de una tolva de alimentación. Este segundo dispositivo de inyección puede ser una máquina de inyección monocomponente o una extrusora.

Otro objeto de la presente invención se refiere a una pieza de material compuesto estructural o semiestructural que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención tal como se ha descrito anteriormente o utilizando el dispositivo de la invención como se describe posteriormente, en particular una pieza que no contiene ninguna mazarota residual de moldeo y que puede utilizarse después del desmoldeo sin ningún tratamiento de acabado. Más en particular, dicha pieza es "net-shape" según este término en inglés, corriente en el oficio del moldeo, lo que significa que no necesita ninguna mecanización o acabado en particular antes de la utilización final. Esto está relacionado con las condiciones específicas de fabricación y en particular de moldeo en un molde que funciona bajo vacío y, por consiguiente, sin necesidad del respiradero que normalmente (cuando está presente) necesita, en el desmoldeo, la eliminación de la mazarota formada relacionada con este respiradero mediante una mecanización y un acabado adicional. Esta es una diferencia importante de estructura final y una ventaja adicional significativa con respecto al estado de la técnica en este ámbito. Más en particular, dicha pieza tiene una matriz de polímero termoplástico, preferiblemente poliamida, resultante de una composición reactiva bicomponente que comprende como primer componente reactivo A1): al menos un prepolímero termoplástico reactivo, preferiblemente un prepolímero de poliamida reactivo, en particular semicristalino, que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y como segundo componente reactivo A2) según una primera opción de A2): al menos un extensor de cadena no polimérico que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y reactivas con las de dicho prepolímero reactivo, preferiblemente mediante poliadición, o como segunda opción de A2) al menos un segundo prepolímero reactivo, preferiblemente un prepolímero de poliamida reactivo, en particular semicristalino, que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) y reactivas con las de dicho primer prepolímero reactivo A1), mediante poliadición o mediante policondensación, estando A2) definido en particular según la primera opción de A2).

Según una opción particularmente preferida, dicho prepolímero reactivo A1) es una poliamida, preferiblemente semiaromática y/o semicicloalifática, en particular semicristalina, y lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí).

Dicha pieza de la invención, que puede ser estructural o semiestructural, puede utilizarse para diversas aplicaciones finales, en particular en los sectores del automóvil, del transporte por carretera como piezas para camiones, ferroviario, marítimo y aeronáutico, de la tecnología fotovoltaica, de la energía solar (térmica) en particular componentes de centrales solares, de la energía eólica, espacial, de la construcción e ingeniería civil, del mobiliario y los equipamientos urbanos, de la señalización, de los deportes y el ocio.

Más en particular, dicha pieza es una pieza de automóvil elegida entre o para una carrocería en blanco, un salpicadero, una puerta trasera, un suelo, una superficie lateral, un techo, una barra de resorte, una caja "crash box" delantera, trasera, lateral, una estructura de puerta, un parachoques, y más en particular dicha pieza es apta para ser sometida a la cataforesis.

Por lo tanto, la presente invención abarca en particular piezas estructurales o semiestructurales para el automóvil que pueden obtenerse mediante el procedimiento de fabricación o mediante la utilización del dispositivo de fabricación según la invención, como se ha descrito anteriormente, y que son aptas para ser sometidas a la cataforesis.

Según una opción concreta y preferida, la pieza estructural o semiestructural de la invención es parte integrante de una pieza compleja obtenida mediante ensambladura "in-mold" a base de un sistema reactivo bicomponente, a base de prepolímeros reactivos termoplásticos, en particular de poliamida, como prepolímero reactivo.

- 5 Según una opción preferida, dicha pieza de material compuesto estructural o semiestructural es a base de una matriz termoplástica que es una poliamida, y dicho sistema reactivo bicomponente, del que resulta dicha matriz termoplástica, comprende al menos un prepolímero de poliamida reactivo, preferiblemente semiaromático y/o semicicloalifático, en particular semicristalino, que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí), y al menos un extensor de cadena no polimérico que lleva dos funciones idénticas (no reactivas entre sí) que pueden reaccionar con las de dicha poliamida reactiva.
- 10 Según una variante concreta, dicha pieza está sobremoldeada y comprende por lo tanto un polímero termoplástico, cargado con fibras cortas o largas con un factor de forma L/D inferior a 1.000, sobremoldeado sobre dicha pieza a base de dicho sistema reactivo bicomponente, siendo dicho polímero termoplástico de sobremoldeo compatible con dicho polímero resultante del sistema reactivo bicomponente a base de prepolímero reactivo termoplástico.

**Procedimientos de determinación de las características mencionadas**

- 15 - La viscosidad en estado fundido del prepolímero o de la composición precursora se ha medido siguiendo el manual de referencia del constructor del aparato de medición utilizado, que es un reómetro Physica MCR301, bajo barrido por nitrógeno a la temperatura dada bajo cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , entre dos planos paralelos con un diámetro de 50 mm.
- 20 - La Mn del prepolímero o del polímero termoplástico se ha determinado a partir de la titulación (dosificación) de las funciones terminales según un método potenciométrico (dosificación directa para  $\text{NH}_2$  o carboxi) y a partir de la funcionalidad teórica, que es de 2 (en funciones terminales) para prepolímeros y polímeros lineales preparados a partir de sólo monómeros bifuncionales.
- 25 - La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros termoplásticos utilizados se ha medido por medio de un calorímetro diferencial de barrido (DSC), después de un 2º paso por un calentamiento según la norma ISO 11357-2. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento es de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- La temperatura de fusión Tf y la temperatura de cristalización Tc se han medido mediante DSC después de un 1º calentamiento, según la norma ISO 11357-3. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento es de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto estructural o semiestructural, que puede tener una forma compleja, que comprende un refuerzo fibroso y una matriz de polímero termoplástica, preferiblemente a base de poliamida, **caracterizado por que** comprende las etapas siguientes:
- 5 i) depositar dicho refuerzo fibroso, que puede estar en estado de preforma, en un molde que comprende dos partes, una parte fija y una móvil, con un cierre estanco de dicho molde por medio de una junta de estanqueidad compresible mediante la aplicación de vacío a dicho molde por medio de un dispositivo de vacío, siendo la presión parcial en el molde de 1 a 10 mbares, no disponiendo dicho molde de ningún respiradero,
- 10 ii) llenar dicho molde así cerrado bajo vacío mediante inyección, en estado fundido, sobre dicho refuerzo, en estado seco, de una cantidad predosificada, justo necesaria para obtener la pieza final, de un sistema reactivo bicomponente precursor de dicho polímero termoplástico y a base de prepolímero termoplástico reactivo, preferiblemente prepolímero de poliamida reactivo, pudiendo mantenerse el molde en condiciones isotérmicas a una temperatura inferior a la temperatura de inyección y realizándose dicha inyección por
- 15 medio de un dispositivo de inyección que comprende dos compartimentos separados para cada uno de los dos componentes reactivos en estado fundido, mezclándose dichos componentes reactivos antes de la inyección en la cámara de una cabeza de mezclador estático con un tiempo de permanencia en dicha cámara inferior a 2 minutos, preferiblemente inferior a 1 minuto y más preferiblemente inferior a 10 segundos, a una temperatura de 180 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 300 °C, con impregnación
- 20 de dicho refuerzo fibroso y reacción simultánea y consecutiva a la impregnación de dicho sistema reactivo bicomponente, bajo una presión inferior a 1 mbar, estando la fluencia de la resina a través del refuerzo acompañada de una presión de compactación al final de la inyección que asegura un llenado completo de dicho molde sin respiradero,
- iii) desmoldear dicha pieza, sin ningún tratamiento de acabado.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende además, después de la etapa ii), una etapa de sobremoldeo mediante inyección separada sobre la pieza formada, y aún en el molde de la etapa ii), de un polímero termoplástico en estado fundido que comprende fibras de refuerzo cortas o largas con un factor de forma L/D inferior a 1.000, utilizándose dicho polímero en estado de granulados, antes de su fusión, y conteniendo dicho polímero termoplástico ya dichas fibras de refuerzo, siendo dicho termoplástico compatible con el
- 30 polímero resultante de dicho sistema reactivo bicomponente a base de prepolímero reactivo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la pieza de la etapa ii) tal como se define según la reivindicación 1 o la pieza sobremoldeada tal como se define según la reivindicación 2 forma parte de una pieza compleja que incluye otras partes constitutivas unidas entre sí y de diferente naturaleza y elegidas entre partes plásticas y/o metálicas y **por que** dicho procedimiento forma parte o constituye una etapa de un
- 35 procedimiento de moldeo por ensambladura "in-mold" de dichas piezas constitutivas, en el mismo molde o en un molde diferente, para formar dicha pieza compleja final.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicho refuerzo fibroso está en el estado de una preforma realizada en una etapa previa al moldeo de la pieza de material compuesto mediante moldeo-conformación específica de dicha preforma, pudiendo esta preforma estar realizada opcionalmente en el
- 40 mismo molde por compresión-moldeo de dicho refuerzo previamente impregnado mediante un ligante polimérico compatible con el polímero resultante de dicho sistema reactivo bicomponente a base de prepolímero o mediante el mismo sistema reactivo bicomponente o estar realizada mediante termoconformación en un molde diferente.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la viscosidad de dicho sistema reactivo bicomponente tal cual se inyecta en la salida de la cabeza de dicho mezclador estático es inferior a
- 45 50 Pa.s, preferiblemente inferior a 5 Pa.s y más preferiblemente inferior a 1 Pa.s.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** dicho sistema reactivo bicomponente comprende al menos un prepolímero termoplástico reactivo, preferiblemente un prepolímero de poliamida reactivo, que lleva dos funciones idénticas, y al menos un extensor de cadena no polimérico que lleva dos funciones idénticas y reactivas con las de dicho prepolímero reactivo, preferiblemente mediante poliadición.
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** dicho sistema reactivo bicomponente comprende al menos un primer prepolímero reactivo, preferiblemente prepolímero de poliamida reactivo, que lleva dos funciones idénticas, y al menos un segundo prepolímero reactivo, preferiblemente prepolímero de poliamida reactivo, que lleva dos funciones idénticas y reactivas con las de dicho primer prepolímero reactivo, mediante poliadición o mediante policondensación.
- 55 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** dicho polímero de dicha matriz termoplástica es semicristalino y tiene una temperatura de transición vítrea Tg superior a 90 °C, preferiblemente superior a 100 °C, más preferiblemente superior a 120 °C, y una temperatura de fusión Tf inferior a

320 °C, preferiblemente inferior a 280 °C, más preferiblemente entre 200 y 280 °C, en particular de estructura semiaromática y/o semicicloalifática, y preferiblemente es una poliamida semicristalina.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado por que** dicho polímero termoplástico de sobremoldeo es semicristalino y tiene una temperatura de fusión superior a 200 °C, y preferiblemente es poliamida semicristalina.

10. Dispositivo de fabricación para la implementación del procedimiento definido según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** comprende:

a) al menos un dispositivo de inyección en estado fundido que permite la inyección, en un intervalo de temperatura de 180 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 350 °C, más preferiblemente de 200 °C a 300 °C, de un sistema reactivo bicomponente, que comprende dos compartimentos de alimentación separados, provistos cada uno de un sistema de calentamiento y de regulación de temperatura en dichos intervalos antes mencionados y de una bomba de alimentación que alimenta en cada caso la cámara de una cabeza de un mezclador estático que también dispone de un sistema de calentamiento y de regulación, alimentando dicha cabeza de mezclador, en al menos un punto de inyección, un dispositivo de moldeo b) como se define a continuación,

b) un dispositivo de moldeo b) por compresión bajo vacío que comprende un molde compuesto de dos partes, una fija y otra móvil, separadas por una junta de estanqueidad compresible, siendo dicha junta preferiblemente a base de elastómero fluorado o una junta metálica elástica que forma así una cavidad de moldeo estanca, estando dicho dispositivo provisto de un sistema de calentamiento y de regulación en condiciones isotérmicas a una temperatura inferior a la temperatura de inyección y de un sistema de aplicación de vacío, permitiendo dicha cavidad estanca no compactada una fluencia del material inyectado y la compactación generada en el cierre del molde bajo vacío, asegurando al mismo tiempo el llenado completo de dicha cavidad y también la fluencia transversal del material con respecto al refuerzo, todo esto en dicha cavidad a una presión inferior a 1 mbar, teniendo dicho molde un cierre estanco bajo vacío, no conteniendo dicho molde ningún respiradero y estando dicho molde alimentado directamente mediante dicho dispositivo de inyección a) a través de una alimentación a nivel de la salida de la cabeza de dicho mezclador estático.

11. Dispositivo según la reivindicación 10, **caracterizado por que** comprende al menos un segundo dispositivo de inyección para un sistema monocomponente, que permite un sobremoldeo mediante un termoplástico en estado fundido cargado con fibras cortas o largas con un factor de forma inferior a 1.000, estando este segundo dispositivo de inyección conectado directamente al mismo dispositivo de moldeo b), en particular mediante al menos un segundo punto de inyección en dicho dispositivo de moldeo b), en particular dicho molde, pudiendo dicho termoplástico alimentarse a dicho dispositivo de inyección en forma de granulados cargados con dichas fibras, opcionalmente por medio de una tolva de alimentación, pudiendo dicho segundo dispositivo de inyección ser una máquina de inyección monocomponente o una extrusora.

12. Pieza de material compuesto estructural o semiestructural obtenida mediante un procedimiento definido según una de las reivindicaciones 1 a 9, no conteniendo dicha pieza de material compuesto ninguna mazarota residual de moldeo, pudiendo dicha pieza de material compuesto utilizarse después del desmoldeo sin ningún tratamiento de acabado y teniendo dicha pieza de material compuesto una matriz de polímero termoplástica resultante de una composición reactiva bicomponente que comprende como primer componente reactivo A1): al menos un prepolímero termoplástico reactivo que lleva dos funciones idénticas no reactivas entre sí y como segundo componente reactivo A2) según una primera opción de A2): al menos un extensor de cadena no polimérico que lleva dos funciones idénticas no reactivas entre sí y reactivas con las de dicho prepolímero reactivo, o como segunda opción de A2) al menos un segundo prepolímero reactivo que lleva dos funciones idénticas no reactivas entre sí y reactivas con las de dicho primer prepolímero reactivo A1), mediante poliadición o mediante policondensación.

13. Pieza según la reivindicación 12, **caracterizada por que** es una pieza para la aplicación en el sector del automóvil, del transporte por carretera como piezas para camiones, ferroviario, marítimo y aeronáutico, de la energía eólica, de la tecnología fotovoltaica, de la energía solar (térmica), espacial, de la construcción, de la ingeniería civil, del mobiliario y los equipamientos urbanos, de la señalización, de los deportes y del ocio.

14. Pieza según una de las reivindicaciones 13, **caracterizada por que** es una pieza de automóvil elegida entre o para una carrocería en blanco, un salpicadero, una puerta trasera, un suelo, una superficie lateral, un techo, una barra de resorte, una caja "crash box" delantera, trasera, lateral, una estructura de puerta, un parachoques.

15. Pieza según la reivindicación 13 o 14, **caracterizada por que** se ha obtenido mediante un procedimiento definido según la reivindicación 8 o 9 y **por que** es una pieza de automóvil apta para ser sometida a la cataforesis.

16. Pieza según una de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizada por que** es parte integrante de una pieza compleja obtenida mediante ensambladura "in-mold", siendo dicha pieza en particular parte integrante de una pieza compleja y resultado de un sistema reactivo bicomponente a base de prepolímeros termoplásticos reactivos, en particular de poliamida, preferiblemente semicristalina.

17. Pieza según una de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizada por que** dicho primer componente reactivo A1) es un prepolímero de poliamida reactivo semicristalino y **por que** dicho segundo componente reactivo A2), según dicha segunda opción de A2), es un segundo prepolímero reactivo que es una poliamida reactiva semicristalina.
- 5 18. Pieza según una de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizada por que** dicha matriz termoplástica es una poliamida y **por que** dicho sistema reactivo bicomponente, del que resulta dicha matriz termoplástica, comprende al menos un prepolímero de poliamida reactivo, semiaromático y/o semicicloalifático, en particular semicristalino, que lleva dos funciones idénticas, y al menos un extensor de cadena no polimérico que lleva dos funciones idénticas que pueden reaccionar con las de dicha poliamida reactiva.
- 10 19. Pieza según la reivindicación 17 o 18, **caracterizada por que** comprende un polímero termoplástico cargado con fibras cortas o largas con un factor de forma L/D inferior a 1.000, sobremoldeado sobre dicha pieza a base de dicho sistema reactivo bicomponente.