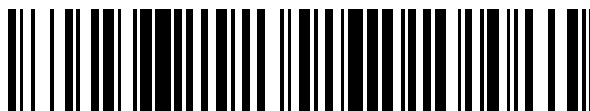


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 249**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/26** (2006.01)

**B23K 26/20** (2014.01)

**B29C 65/00** (2006.01)

**B29C 65/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 11721267 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2571931**

54 Título: **Poliéster transparente al láser**

30 Prioridad:

**24.11.2010 EP 10192332**

**18.05.2010 EP 10163060**

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

**21.07.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BENTEN, REBEKKA VON;  
EIBECK, PETER;  
HECKMANN, WALTER;  
KURIKOV, JORDAN y  
PULBERE, MARIUS SORIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 478 249 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**

Poliéster transparente al láser

La invención se refiere al uso de masas de moldeo termoplásticas que contienen como componentes esenciales

A) del 29 al 99,95 % en peso de un poliéster,

5 B) del 0,05 al 2,0 % en peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$  o sus mezclas, con respecto al 100 % en peso de A) y B) y además

C) del 0 al 70 % en peso de otros aditivos, siendo la suma de los % en peso de A) a C) el 100 %,

para la fabricación de cuerpos moldeados transparentes al láser de todo tipo.

10 Además, la invención se refiere al uso de cuerpos moldeados transparentes al láser para la fabricación de cuerpos moldeados mediante el procedimiento de soldadura con láser, a procedimientos para fabricar cuerpos moldeados de este tipo y a su uso en distintos sectores de aplicación.

Los componentes B) de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 214581 y DE-A 2014770 como agentes de nucleación para materiales compuestos de PET. Las propiedades ópticas de los materiales compuestos no se investigaron.

15 Para la soldadura de piezas moldeadas de plástico existen distintos procedimientos (Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632 - 1640). La condición para lograr una costura de soldadura estable es, en caso de procedimientos ampliamente extendidos de soldadura con elementos de calentamiento y de soldadura por vibración (por ejemplo de tubos de admisión de vehículos de motor), un reblandecimiento suficiente del asociado de unión en la zona de contacto antes de la etapa de ensamblado propiamente dicha.

20 Como procedimiento alternativo a la soldadura por vibración y a la soldadura con elementos de calentamiento, la soldadura con láser, en particular con láser de diodos, ha experimentado en los últimos tiempos cada vez una mayor difusión.

25 Los principios fundamentales de la soldadura con láser se describen en la literatura especializada (Kunststoffe 87, (1997) 3, 348 - 350; Kunststoffe 88, (1998), 2, 210 - 212; Kunststoffe 87 (1997) 11, 1632 - 1640; Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18 - 19; Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42 -46).

30 La condición para el uso de la soldadura con láser es que la radiación emitida por el láser atraviese en primer lugar la pieza moldeada, que es lo suficientemente transparente a la luz láser de la longitud de onda usada y que, en adelante en el texto de la presente solicitud, se denomina pieza moldeada transparente al láser, y después se absorba por una segunda pieza moldeada en una capa fina, que está en contacto con la pieza moldeada transparente al láser y que, en adelante, se denomina pieza moldeada absorbente de láser. En la capa fina que absorbe la luz láser se transforma la energía del láser en calor, lo que tiene como consecuencia la fusión de la zona de contacto y, finalmente, la unión de la pieza moldeada transparente al láser y la absorbente de láser mediante una costura de soldadura.

35 Para soldaduras con láser se usan habitualmente láseres con un intervalo de longitud de onda de 600 a 1200 nm. En el intervalo de longitud de onda del láser usado para la soldadura termoplástica son habituales láseres de Nd:YAG (1064 nm) o láseres de diodos de alta potencia (800 - 1000 nm). Cuando en adelante se usen las expresiones transparente al láser y absorbente de láser, se refieren siempre al intervalo de longitudes de onda mencionado anteriormente.

40 Para la pieza moldeada transparente al láser es necesaria, al contrario que para la pieza moldeada absorbente de láser, una transparencia al láser alta en el intervalo de longitudes de onda preferente, para que la radiación láser pueda penetrar hasta la superficie de soldadura con la energía necesaria. La medida de la capacidad de transmisión para luz láser IR se realiza, por ejemplo, con un espectrofotómetro y una esfera fotométrica integrada. Esta disposición de medición detecta también la porción difusa de la radiación transmitida. Se mide no solo a una longitud de onda, sino en una región del espectro, que comprende todas las longitudes de onda usadas actualmente en el proceso de soldadura.

45 Actualmente, el usuario tiene a disposición diversas variantes del procedimiento de soldadura con láser, que se basan todos en el principio de irradiación. Así, la soldadura de contorno representa un proceso secuencial de soldadura en el que bien la radiación láser se conduce a lo largo de un contorno de costura de libre programación o la pieza estructural se mueve con respecto al láser instalado de forma fija. En soldaduras simultáneas la radiación emitida de forma lineal de diodos de alta potencia individuales se dispone a lo largo del contorno de costura que se desea soldar. La fusión y la soldadura del contorno total se realizan, por lo tanto, simultáneamente. La soldadura casi simultánea representa una combinación de soldadura de contorno y de soldadura simultánea. La radiación láser se conduce usando espejos galvanométricos (escáneres) con una velocidad muy elevada de 10 m/s y superior a lo largo del contorno de costura de soldadura. Mediante la alta velocidad de procedimiento la región de ensamblado se

calienta cada vez más y se funde. Al contrario que en la soldadura simultánea, existe una flexibilidad alta mediante modificaciones del contorno de costura de soldadura. La soldadura de máscara es un procedimiento en el que una radiación láser de forma lineal se mueve en sentido transversal a las piezas que se desean ensamblar. Mediante una máscara, la radiación se ensombrece de forma dirigida y llega solo allí donde hay que soldar, a la superficie de ensamblado. El procedimiento permite la realización de costuras de soldadura ubicadas con exactitud. Estos procedimientos son conocidos por el experto y se describen, por ejemplo, en "Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik" (G. W. Ehrenstein, Hanser, ISBN 3-446-22668-0) y/o la directiva DVS 2243 "Laserschweißverfahren thermoplastischer Kunststoffe".

Independientemente de la variante de procedimiento, el proceso de soldadura con láser depende en gran medida de las propiedades del material de ambos asociados de ensamblado. El grado de transparencia al láser (TL) de la pieza irradiada influye directamente en la velocidad del proceso por medio de la cantidad de energía que se puede aplicar por unidad de tiempo. Los termoplásticos semicristalinos tienen, generalmente, una transparencia al láser reducida debido a su microestructura inherente, en su mayor parte en forma de esférulas. Estas dispersan la luz láser irradiada más intensamente que la estructura interna de un termoplástico puramente amorfo: La retrodispersión tiene como consecuencia una reducción de la cantidad de energía total en la transmisión, la dispersión difusa (lateral) tiene como consecuencia frecuentemente un ensanchamiento de la radiación láser y, por lo tanto, una pérdida en la precisión de la soldadura. En poli(tereftalato de butileno) (PBT) estos fenómenos están muy marcados; este presenta en comparación con otros termoplásticos que cristalizan bien tales como, por ejemplo, PA, una transparencia al láser particularmente reducida y un gran ensanchamiento de la radiación. Por ello, el PBT se usa poco incluso comparativamente como material para piezas estructurales soldadas con láser, aunque su perfil de propiedades restantes (por ejemplo, su buena estabilidad dimensional y su reducida absorción de agua) puede ser muy atractivo para aplicaciones de este tipo. Una morfología semicristalina es, de hecho, en general, perjudicial para lograr una transparencia al láser alta, pero ofrece ventajas en otras propiedades. Así, los materiales semicristalinos se pueden cargar también mecánicamente por encima de la temperatura vítrea y poseen, en general, una mejor resistencia a productos químicos que los materiales amorfos. Los materiales que cristalizan rápidamente ofrecen, además, ventajas en el procesamiento, en particular un desmoldeo rápido y, por ello, tiempos de ciclo cortos. Es deseable, por lo tanto, la combinación de semicristalinidad, cristalización rápida y una alta transparencia al láser.

Se conocen diferentes enfoques que aumentan la transparencia al láser de poliésteres, en particular PBT. Básicamente, estos pueden diferenciarse en mezclas y adaptación del índice de refracción.

El enfoque de combinaciones/mezclas se refiere a una "dilución" del PBT poco transparente al láser con un asociado de combinación/mezcla muy transparente al láser. Ejemplos de ello se describen en las publicaciones: documento JP2004/315805A1 (PBT + PC/PET/SA + carga + elastómero), documento DE-A1-10330722 (combinación general de un termoplástico semicristalino con uno amorfo para aumentar la TL; espec. PBT + PET/PC + fibra de vidrio), documento JP2008/106217A (PBT + copolímero con 1,4-ciclohexanodimetanol; TL aumenta del 16 % al 28 %). A este respecto es una desventaja que se produzcan forzosamente combinaciones de polímeros que tienen claramente otras propiedades como productos, que se basan en su mayor parte en PBT como matriz.

El enfoque de adaptación del índice de refracción se refiere a los distintos índices de refracción de PBT amorfo y cristalino, así como de las cargas. A este respecto se usaron por ejemplo comonomeros: documento JP2008/163167 (copolímero de PBT y siloxano), documento JP2007/186584 (PBT + bisfenol A diglicidiléter) y documento JP2005/133087 (PBT + PC + elastómero + aceite de silicona muy refractivo) se pueden mencionar como ejemplos. Esto tiene como consecuencia un aumento de la transparencia al láser, aunque a coste de las propiedades mecánicas. También la diferencia de índice de refracción entre carga y matriz puede reducirse, véase el documento JP2009/019134 (resina epoxi de fibras de vidrio recubierta para adaptar la transición óptica entre fibra y matriz) o el documento JP2007/169358 (PBT con fibra de vidrio muy refractiva). Los materiales de partida de este tipo, no obstante, tienen la desventaja de unos costes elevados y/o etapas adicionales en el procedimiento de preparación.

En conjunto, los efectos obtenidos con respecto al aumento de la transparencia al láser son también relativamente reducidos y, por lo tanto, susceptibles de mejora.

El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, mejorar la transparencia al láser de poliésteres. Por consiguiente, se encontraron las masas de moldeo definidas al principio. De las reivindicaciones subordinadas se deducen formas de realización preferentes.

Como componente A), las masas de moldeo según la invención contienen del 29 al 99,85, preferentemente del 99,5 al 99,8 y en particular del 99,6 al 99,7 % en peso de al menos un poliéster termoplástico, con respecto a los componentes A) y B).

Al menos uno de los poliésteres del componente A) es un poliéster semicristalino. Son preferentes componentes A) que contienen al menos el 50 % en peso de poliésteres semicristalinos. De modo particularmente preferente esta proporción es del 70 % en peso (en cada caso con respecto al 100 % en peso de A)).

Con respecto al 100 % de las masas de moldeo compuestas por A) a C) (es decir, incluido C)), estas contienen

del 30 al 100 % en peso de A) + B), preferentemente del 50 al 100

del 0 al 70 % en peso de C), preferentemente del 0 al 50.

5 Un componente esencial de las magnitudes de referencia anteriores consiste en que la proporción del componente B) se refiere siempre a los poliésteres, ya que esta relación debe encontrarse dentro de los límites mencionados. Los aditivos C) pueden tener una influencia sobre la transparencia al láser. Esta depende esencialmente de las propiedades de dispersión y de absorción de los aditivos. Las propiedades ópticas del material compuesto se combinan, esencialmente, de forma aditiva a partir de las propiedades ópticas de la matriz según la invención (componentes A+B) y las de los aditivos (componentes C).

En general se usan poliésteres A) a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y un compuesto dihidroxílico alifático o aromático.

10 Un primer grupo de poliésteres preferentes son poli(tereftalatos de alquileno), en particular aquellos con 2 a 10 átomos de C en la parte de alcohol.

15 Los poli(tereftalatos de alquileno) de este tipo son conocidos de por sí y se describen en la literatura. Contienen un anillo aromático en la cadena principal que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar sustituido, por ejemplo con halógeno tal como cloro y bromo o con grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tales como grupos metilo, etilo, i- o n-propilo y n-, i- o t-butilo.

Estos poli(tereftalatos de alquileno) pueden prepararse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de ésteres con compuestos dihidroxílicos alifáticos de un modo conocido de por sí.

20 Como ácidos dicarboxílicos preferentes se pueden mencionar ácidos 2,6-naftalendicarboxílicos, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Puede reemplazarse hasta el 30 % en moles, preferentemente no más del 10 % en moles, de los ácidos dicarboxílicos aromáticos por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos dodecanodioicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

25 De los compuestos dihidroxílicos alifáticos son preferentes dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

30 Como poliésteres (A) particularmente preferentes se pueden mencionar poli(tereftalatos de alquileno) que están derivados de alcanodíoles con 2 a 6 átomos de C. De estos son preferentes, en particular, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno) o sus mezclas. También son preferentes PET y/o PBT, que contienen hasta el 1 % en peso, preferentemente hasta el 0,75 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol como unidades monoméricas adicionales.

El índice de viscosidad del poliéster (A) se encuentra en general en el intervalo de 50 a 220, preferentemente de 80 a 160 (medido en una solución al 0,5 % en peso en una mezcla de fenol/o-diclorobenceno (relación en peso 1:1 a 25 °C) según la norma ISO 1628.

35 Son particularmente preferentes poliésteres cuyo contenido en grupos carboxilo terminales sea de 0 a 100 meq/kg, preferentemente de 10 a 50 meq/kg y en particular de 15 a 40 mveq/kg de poliéster. Los poliésteres de este tipo pueden fabricarse, por ejemplo, según el procedimiento del documento DE-A 44 01 055. El contenido en grupos carboxilo terminales se determina habitualmente mediante procedimientos de valoración (por ejemplo, potenciometría).

40 Las masas de moldeo particularmente preferentes contienen como componente A) una mezcla de poliésteres, siendo al menos uno PBT. La proporción, por ejemplo, del poli(tereftalato de etileno) es preferentemente en la mezcla de hasta el 50, en particular del 10 al 35 % en peso, con respecto al 100 % en peso de A).

Además, es ventajoso usar productos reciclados de PET (también denominados materiales de desecho de PET) dado el caso en mezcla con poli(tereftalatos de alquileno) tales como PBT.

Por productos reciclados se entiende en general:

45 1) el denominado producto reciclado postindustrial: a este respecto se trata de desechos de producción de policondensación o de procesamiento, por ejemplo mazarotas en el procesamiento de moldeo por inyección, materias primas en el procesamiento de moldeo por inyección o extrusión o recortes de bordes de placas o láminas extrudidas.

50 2) producto reciclado postconsumidor: a este respecto se trata de artículos de plástico que se agrupan y se preparan después de la utilización por parte del consumidor final. El artículo más dominante, cuantitativamente hablando, son botellas de PET moldeadas por soplado para agua mineral, refrescos y zumos.

Ambos tipos de productos reciclados pueden estar presentes como producto molido o en forma de gránulos. En el último caso, los productos reciclados brutos se funden y se granulan después de la separación y purificación en una

extrusora. Con ello se facilita en su mayor parte el manejo, la fluidez y la capacidad de dosificación para otras etapas de procesamiento.

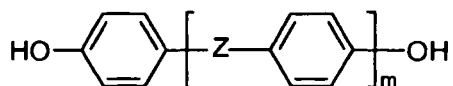
Tanto los productos reciclados presentes como granulados como también los presentes como producto molido pueden usarse, debiendo ser la longitud máxima de los bordes de 10 mm, preferentemente inferior a 8 mm.

- 5 Debido a la disociación hidrolítica de los poliésteres en el procesamiento (debido a trazas de humedad) se recomienda secar previamente el producto reciclado. El contenido de humedad después del secado es preferentemente < 0,2 %, en particular < 0,05 %.

Como grupos adicionales se pueden mencionar poliésteres aromáticos que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y de compuestos dihidroxílicos aromáticos.

- 10 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en el caso de los poli(tereftalatos de alquilenos). Preferentemente se usan mezclas del 5 al 100 % en moles de ácido isoftálico y del 0 al 95 % en moles de ácido tereftálico, en particular mezclas de aproximadamente el 80 % de ácido tereftálico con el 20 % de ácido isoftálico hasta mezclas aproximadamente equivalentes de estos dos ácidos.

Los compuestos dihidroxílicos aromáticos tienen preferentemente la fórmula general



- 15 en la que Z representa un grupo alquilenos o cicloalquilenos con hasta 8 átomos de C, un grupo arileno con hasta 12 átomos de C, un grupo carbonilo, un grupo sulfonilo, un átomo de oxígeno o de azufre o un enlace químico y en la que m tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos pueden portar en los grupos fenileno también grupos alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y flúor, cloro o bromo como sustituyentes.

- 20 Como cuerpos principales de estos compuestos se pueden mencionar, por ejemplo,

dihidroxidifenilo,

di-(hidroxifenil)alcano,

di-(hidroxifenil)cicloalcano,

di-(hidroxifenil)sulfuro,

- 25 di-(hidroxifenil)éter,

di-(hidroxifenil)cetona,

di-(hidroxifenil)sulfóxido,

α,α'-di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,

di-(hidroxifenil)sulfona, di-(hidroxibenzoil)benceno

- 30 resorcina e

hidroquinona, así como sus derivados alquilados en el núcleo o halogenados en el núcleo.

De estos son preferentes

4,4'-dihidroxidifenilo,

2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano

- 35 α,α'-di-(hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno,

2,2-di-(3'-metil-4'-hidroxifenil)-propano y

2,2-di-(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,

así como, en particular,

2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano

2,2-di-(3',5'-hclorodihidroxifenil)propano,

1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano

3,4'-dihidroxibenzofenona,

4,4'-dihidroxidifenilsulfona y

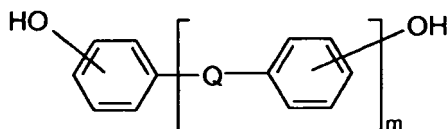
5 2,2-di-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano,

o sus mezclas.

Naturalmente, se pueden usar también mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) y poliésteres totalmente aromáticos. Éstas contienen, en general, del 20 al 98 % en peso de poli(tereftalato de alquileno) y del 2 al 80 % en peso del poliéster totalmente aromático.

10 Naturalmente, también pueden usarse copolímeros de bloque de poliéster tales como copolietésteres. Los productos de este tipo son conocidos de por sí y se describen en la literatura, por ejemplo en el documento US-A 3 651 014. También se pueden obtener comercialmente productos correspondientes, por ejemplo HytreI® (DuPont).

15 Como poliésteres debe entenderse también según la invención policarbonatos exentos de halógenos. Los policarbonatos exentos de halógenos adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de difenoles de la fórmula general



en la que Q significa un enlace sencillo, un grupo alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, un grupo alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>, un grupo cicloalquilideno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, un grupo arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, así como -O-, -S- o -SO<sub>2</sub>- y m es un número entero de 0 a 2.

Los difenoles pueden tener también sustituyentes en los restos fenileno tales como alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

20 Difenoles preferentes de la fórmula son, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Son especialmente preferentes 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

25 Tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos son adecuados como componente A, son preferentes además del homopolimerizado de bisfenol A los policarbonatos de bisfenol A.

Los policarbonatos adecuados pueden ramificarse de un modo conocido, y, concretamente de modo preferente, mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto a la suma de los difenoles usados, de compuestos al menos trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

30 Se ha demostrado que son especialmente adecuados policarbonatos que presentan viscosidades relativas  $\eta_{rel}$  de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a pesos moleculares promedio  $M_w$  (promedio en peso) de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000 g/mol.

Los difenoles de la fórmula general son conocidos de por sí o pueden prepararse usando procedimientos conocidos.

35 La preparación de los policarbonatos puede realizarse, por ejemplo, mediante reacción de los difenoles con fosgeno según el procedimiento de la interfase o con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de la piridina), lográndose el peso molecular que se desea en cada caso de un modo conocido mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena conocidos. (Con respecto a policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano véase, por ejemplo, el documento DE-OS 33 34 782).

40 Interruptores de cadena adecuados son, por ejemplo, fenol, p-t-butilfenol, pero también alquilfenoles de cadena larga tales como 4-(1,3-tetrametil-butil)-fenol, según el documento DE-OS 28 42 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con, en total, 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo según el documento DE-A 35 06 472, tales como p-nonilfenilo, 3,5-di-t-butilfenol, pt-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

45 Policarbonatos exentos de halógenos, en el contexto de la presente invención, significa que los policarbonatos se han sintetizado a partir de difenoles exentos de halógenos, interruptores de cadena exentos de halógenos y, dado el caso, ramificadores exentos de halógenos, no considerando el contenido en cantidades secundarias en ppm de cloro saponificable, que se produce por ejemplo en la preparación de los policarbonatos con fosgeno según el

procedimiento de la interfase, con contenido de halógeno en el contexto de la invención. Los policarbonatos de este tipo con contenidos en ppm de cloro saponificable son policarbonatos exentos de halógenos en el contexto de la presente invención.

5 Como otros componentes A) adecuados se pueden mencionar poliester carbonatos amorfos en los que en su preparación se ha reemplazado el fosgeno por unidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como unidades de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. Para mayor detalle remítase en este punto al documento EP-A 711 810.

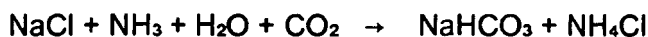
Otros copolicarbonatos adecuados con restos cicloalquilo como unidades monoméricas se describen en el documento EP-A 365 916.

10 También puede reemplazarse el bisfenol A por bisfenol TMC. Los policarbonatos de este tipo pueden obtenerse bajo la marca registrada APEC HT® de la empresa Bayer.

Como componente B), las masas de moldeo según la invención contienen del 0,05 al 2,0, preferentemente del 0,1 al 0,8 y, en particular, del 0,25 al 0,5 % en peso, con respecto al 100 % en peso de A) + B), de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o sus mezclas.

15 Los grupos carboxilo terminales del poliéster A) reaccionan generalmente con los compuestos de sales B), transfiriéndose el catión metálico del carbonato al grupo terminal. El efecto de nucleación del componente B) puede apreciarse ya a las concentraciones más reducidas. Sorprendentemente, la transparencia al láser a concentraciones muy reducidas de componente B) disminuye, solo a concentraciones más elevadas se logra un aumento de la transparencia al láser.

20 El NaHCO<sub>3</sub> es un polvo blanco inodoro que se puede obtener saturando una solución de carbonato de sodio con CO<sub>2</sub> según el procedimiento de Solvay



o mediante unidades de CO<sub>2</sub> en lejía de hidróxido de sodio.

El carbonato de sodio Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (también denominado soda) es un carbonato de sodio anhidro o también con 10, 7 o 1 de agua de cristalización disponible comercialmente.

25 La preparación se realiza bien según el procedimiento de Leblanc (a partir de NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o el procedimiento de Solvay (calcinación de NaHCO<sub>3</sub>), existiendo también de forma natural como carbonato de sodio natural.

El K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de potasio) es un polvo blanco y se prepara generalmente mediante el procedimiento de la magnesia.

30 El KHCO<sub>3</sub> se produce, en general, mediante introducción de CO<sub>2</sub> en soluciones de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y está disponible comercialmente como un polvo cristalino blanco.

Los componentes B) especialmente preferentes, preferentemente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, presentan una relación de aspecto (relación entre la dimensión más larga y la más corta en partículas no esféricas) de 1 a 6, preferentemente de 1 a 2,9 y, en particular, de 1 a 2. Generalmente, este parámetro se mide visualmente mediante tomas con microscopio de luz.

35 La distribución de tamaño de partícula se determina habitualmente mediante difracción láser según la norma DIN 13320-1 (aparato Mastersizer 2100, de la empresa Malvern).

40 Los componentes B especialmente preferentes, preferentemente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, presentan un valor de d<sub>50</sub> del tamaño de partícula de < 500 μm, preferentemente de 20 a 200 μm, muy particularmente de 40 a 150 μm. (d<sub>50</sub> significa que el 50 % en volumen de las partículas tiene un diámetro inferior al valor indicado, formulación adecuada para valores de d<sub>10</sub> y d<sub>90</sub>)

El valor de d<sub>10</sub> es preferentemente ≤ 250 μm, en particular de 10 a 100 μm y muy particularmente de 20 a 80 μm.

El valor de d<sub>90</sub> es preferentemente ≤ 1000 μm, en particular de 50 a 300 μm y muy particularmente de 100 a 250 μm.

45 Como componente C), las masas de moldeo según la invención pueden contener del 0 al 70, en particular hasta el 50 % en peso de otros aditivos y coadyuvantes de procesamiento, que sean distintos de B) y/o A), con respecto al 100 % en peso de A), B) y C).

Los aditivos C) habituales son, por ejemplo, en cantidades de hasta el 40, preferentemente de hasta el 15 % en peso polimerizados cauchoelásticos (a menudo denominados también modificadores de resistencia al impacto, elastómeros o cauchos).

Muy generalmente, a este respecto se trata de copolimerizados que están contruidos preferentemente a partir de al menos dos de los monómeros siguientes: etileno, propileno, butadiene, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilnitrilo y ésteres de acido acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

- 5 Los polímeros de este tipo se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). páginas 392 a 406 y en la monografía de C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

A continuación se presentan algunos tipos preferentes de dichos elastómeros.

- 10 Los tipos preferentes de elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o etileno-propileno-dieno (EPDM).

Los cauchos EPM no tienen, en general, prácticamente ningún enlace doble más, mientras que los cauchos EPDM pueden presentar de 1 a 20 enlaces dobles/100 átomos de carbono.

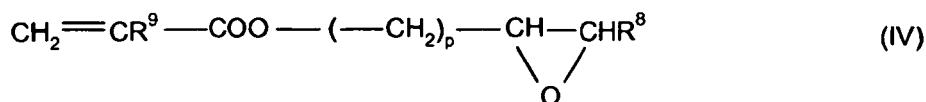
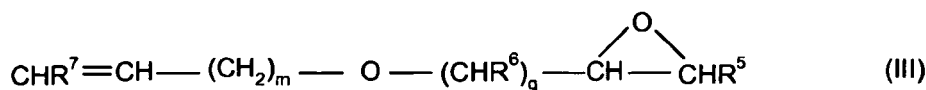
- 15 Como monómeros de dieno para los cauchos EPDM se pueden mencionar, por ejemplo, dienos conjugados tales como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitopentadieno, así como alqueniinorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metiltriciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Son preferentes hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y dicitopentadieno. El contenido en dieno de los cauchos EPDM es preferentemente del 0,5 al 50, en particular del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.
- 20

Los cauchos EPM o EPDM pueden estar injertados también preferentemente con ácidos carboxílicos o sus derivados. A este respecto se pueden mencionar, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, así como anhídrido de ácido maleico.

- 25 Otro grupo de cauchos preferentes son copolímeros de etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener además ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico y ácido fumárico o derivados de estos ácidos, por ejemplo ésteres y anhídridos, y/o monómeros que contienen grupos epoxi. Estos derivados de ácidos dicarboxílicos o monómeros que contienen grupos epoxi se introducen preferentemente mediante adición de monómeros que contienen grupos de ácido dicarboxílico o grupos epoxi de las fórmulas generales I o II o III o IV a la mezcla de monómeros en el caucho



30



en las que R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g un número entero de 0 a 10 y p un número entero de 0 a 5.

- 35 Preferentemente, los restos R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> representan hidrógeno, en los que m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alquiliglicidiléter y viniliglicidiléter.



5 Compuestos preferentes de las fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico que contienen grupos epoxi, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, tales como acrilato de t-butilo. Los últimos no presentan, de hecho, ningún grupo carboxilo libre, pero se semejan en su comportamiento a los ácidos libres y se denominan, por ello, monómeros con grupos carboxilo latentes.

Ventajosamente, los copolímeros están constituidos por del 50 al 98 % en peso de etileno, del 0,1 al 20 % en peso de monómeros que contienen grupos epoxi y/o ácido metacrílico y/o monómeros que contienen grupos de anhídrido de ácido, así como la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Son particularmente preferentes copolimerizados de

10 del 50 al 98, en particular del 55 al 95 % en peso de etileno,  
 del 0,1 al 40, en particular del 0,3 al 20 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido (met)acrílico y/o anhídrido de ácido maleico, y  
 del 1 al 45, en particular del 10 al 40 % en peso de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

15 Otros ésteres preferentes del ácido acrílico y/o metacrílico son los ésteres metílicos, etílicos, propílicos e i- o t-butílicos.

Además pueden usarse también ésteres vinílicos y viniléteres como comonómeros.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden prepararse según procedimientos conocidos de por sí, preferentemente mediante copolimerización estadística a presión alta y temperatura elevada. Los procedimientos correspondientes son, en general, conocidos.

20 Son elastómeros preferentes también polimerizados en emulsión, cuya preparación se describe, por ejemplo, por Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que pueden usarse son conocidos de por sí.

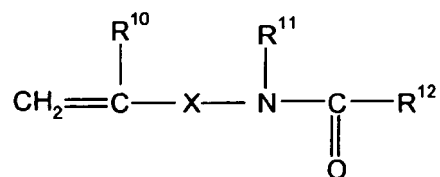
25 Básicamente pueden usarse elastómeros estructurados de forma homogénea o si no aquellos con una estructura en capas. La estructura en capas se determina mediante la secuencia de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros se ve influenciada por esta secuencia de adición.

30 Solo de forma representativa se pueden mencionar a este respecto como monómeros para la fabricación de piezas de caucho los elastómeros de acrilato tales como, por ejemplo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilatos correspondientes, butadieno e isopreno, así como sus mezclas. Estos monómeros pueden copolimerizarse con otros monómeros tales como, por ejemplo, estireno, acrilnitrilo, viniléteres y otros acrilatos o metacrilatos tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

La fase blanda o fase de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la cubierta exterior o una capa media (en elastómeros con estructura de más de dos capas); en elastómeros de múltiples capas también pueden estar constituidas varias capas por una fase de caucho.

35 Además de la fase de caucho participan también en la estructura del elastómero uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea superiores a 20 °C), preparándose estos, en general, mediante polimerización de estireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo como monómeros principales. Además, también pueden usarse a este respecto proporciones más reducidas de otros comonómeros.

40 En algunos casos se ha demostrado que es ventajoso usar polimerizados en emulsión que presenten grupos reactivos en la superficie. Grupos de este tipo son, por ejemplo grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amida, así como grupos funcionales que puedan introducirse mediante el uso conjunto de monómeros de la fórmula general



en la que los sustituyentes pueden tener los significados siguientes:

45 R<sup>10</sup> hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

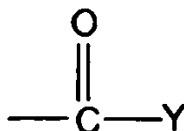
R<sup>11</sup> hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o un grupo arilo, en particular fenilo,

R<sup>12</sup> hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> o -OR<sup>13</sup>

R<sup>13</sup> un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, que, dado el caso, pueden estar sustituidos con grupos que contienen O o N,

5 X un enlace químico, un grupo alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>

O



Y O-Z o NH-Z y

Z un grupo alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>.

10 También los monómeros de injerto descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

Como otros ejemplos se pueden mencionar también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o el ácido metacrílico tales como etilmetacrilato de (N-t-butilamino), etilacrilato de (N,N-dimetilamino), metilacrilato de (N,N-dimetilamino) y etilacrilato de (N,N-dietilamino).

15 Además, las partículas de la fase de caucho también pueden recularse. Los monómeros que actúan como reticulantes son, por ejemplo, buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrociclopentadienilo, así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

Además, también pueden usarse los denominados monómeros reticulantes de injerto (*graft-linking monomers*), es decir, monómeros con dos o más enlaces dobles polimerizables que reaccionan en la polimerización con diferentes velocidades. Preferentemente se usan los compuestos en los que se polimeriza al menos un grupo reactivo con aproximadamente la misma velocidad que los monómeros habituales, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos), por ejemplo, se polimeriza (se polimerizan) más lentamente. Las distintas velocidades de polimerización tienen como consecuencia en el caucho una determinada proporción de enlaces dobles insaturados. Si a continuación se injerta en dicho caucho otra fase, reaccionan los dobles enlaces presentes en el caucho al menos parcialmente con los monómeros de injerto con formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está al menos parcialmente enlazada mediante enlaces químicos a la base de injerto.

Ejemplos de dichos monómeros reticulantes de injerto son monómeros que contienen grupos alilo, en particular ésteres alílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de alilo, fumarato de dialilo, itaconato de alilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Además, existe una multiplicidad de otros monómeros reticulantes de injerto adecuados; para mayor detalle remítase a este respecto, por ejemplo, al documento US-PS 4 148 846.

En general, la proporción de estos monómeros reticulantes en el polímero modificado a resistencia al impacto es de hasta el 5 %, preferentemente no más del 3 en peso, con respecto a los polímeros modificados a resistencia al impacto.

35 A continuación se indican algunos polimerizados en emulsión preferentes. En primer lugar se pueden mencionar, a este respecto, polimerizados de injerto con un núcleo y al menos una capa exterior, que tienen la estructura siguiente:

Tip	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la cubierta
I	buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo y sus mezclas	estireno, acrilnitrilo, metacrilato de metilo
II	como I pero usando conjuntamente reticulantes	como I
III	como I o II	acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de etilhexilo
IV	como I o II	como I o III pero usando conjuntamente monómeros con grupos reactivos tal como se describen en el

		presente documento
V	estireno, acrilnitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	la primera cubierta de monómeros tal como se describe en I y II para el núcleo, la segunda cubierta tal como se describe en I o IV para la cubierta

5 Estos polimerizados de injerto, en particular polímeros de ABS y/o ASA se usan en cantidades de hasta el 40 % en peso, preferentemente para modificar la resistencia al impacto de PBT, dado el caso en mezcla con hasta el 40 % en peso de poli(tereftalato de etileno). Los productos de mezcla correspondientes están disponibles bajo la marca registrada Ultradur®S (antiguamente Ultrablend®S de BASF AG).

En vez de polimerizados de injerto con una estructura de varias capas también pueden usarse elastómeros homogéneos, es decir, de una sola capa de buta-1,2-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o sus copolímeros. También pueden fabricarse estos productos mediante uso conjunto de monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

10 Ejemplos de polimerizados en emulsión preferentes son copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo o de acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polimerizados de injerto con un núcleo interior de acrilato de n-butilo o a base de butadieno y una envoltura exterior de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que portan grupos reactivos.

15 Los elastómeros descritos también pueden prepararse según otros procedimientos habituales, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

Los cauchos de silicona, tal como se describen en el documento DE-A 37 25 576, el documento EP-A 235 690, el documento DE-A 38 00 603 y el documento EP-A 319 290, también son preferentes.

Naturalmente, también pueden usarse mezclas de los tipos de cauchos indicados anteriormente.

20 Como cargas C) con forma de fibra o de partícula se pueden mencionar fibras de vidrio, bolas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo en polvo, mica, sulfato de bario y feldespato. Las cargas C) en forma de fibra se usan en cantidades de hasta el 60 % en peso, en particular de hasta el 35 % en peso, las cargas con forma de partícula se usan en cantidades de hasta el 30 % en peso, en particular de hasta el 10 % en peso.

25 Como cargas con forma de fibra preferentes se pueden mencionar fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, siendo particularmente preferentes fibras de vidrio como E-Glas. Estas pueden usarse como mechas de hilos (*rovings*) o vidrio cortado en las formas habituales en el comercio.

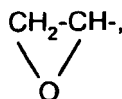
Cargas muy absorbentes de láser tales como, por ejemplo, fibras de carbono, hollín, grafito, grafeno o nanotubos de carbono se usan en cantidades inferiores al 1 % en peso, de modo particularmente preferente inferiores al 0,05 % en peso.

30 Las cargas con forma de fibra pueden estar pretratadas superficialmente para lograr una mejor compatibilidad con los termoplásticos con un compuesto de silano.

Compuestos de silano adecuados son los de la fórmula general  $(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$

en la que los sustituyentes tienen los significados siguientes:

X NH<sub>2</sub>-,



35 HO-,

n un número entero de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4,

m un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2,

k un número entero de 1 a 3, preferentemente 1

40 Compuestos de silano preferentes son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, así como los silanos correspondientes, que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

Los compuestos de silano se usan, en general, en cantidades del 0,05 al 5, preferentemente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,2 al 0,5 % en peso (con respecto a C) para el recubrimiento de superficie.

También son adecuadas cargas minerales con forma de aguja.

5 Por cargas minerales con forma de aguja se entiende en el contexto de la invención una carga mineral con un carácter con forma de aguja muy marcado. Como ejemplo se puede mencionar wollastonita con forma de aguja. Preferentemente, el mineral presenta una relación UD-(longitud del diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. La carga mineral puede pretratarse, dado el caso, con los compuestos de silano mencionados anteriormente; el pretratamiento, no obstante, no es estrictamente necesario.

10 Como componente C), las masas de moldeo termoplásticas según la invención pueden contener los coadyuvantes de procesamiento habituales tales como estabilizantes, retardantes de la oxidación, agentes contra la degradación por calor y la degradación por luz ultravioleta, agentes deslizantes y de desmoldeo, agentes de coloración tales como colorantes y pigmentos, plastificantes, etc.

15 Como ejemplos de retardantes de la oxidación y termoestabilizantes se pueden mencionar fenoles y/o fosfitos estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilamina, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de las masas de moldeo termoplásticas.

Como estabilizantes frente a UV, que en general se usan en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto al material para moldeo, se pueden mencionar diferentes resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

20 Se pueden usar pigmentos inorgánicos y orgánicos, así como colorantes tales como nigrosina y antraquinonas como agentes de coloración. Por ejemplo en los documentos EP 1722984 B1, EP 1353986 B1 o DE 10054859 A1 se mencionan agentes de coloración adecuados.

25 También son preferentes ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40, preferentemente 16 a 22 átomos de C con alcoholes saturados alifáticos o aminas que contienen de 2 a 40, preferentemente de 2 a 6 átomos de C.

Los ácidos carboxílicos pueden ser monocarboxílicos o dicarboxílicos. Como ejemplos se pueden mencionar ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de modo particularmente preferente ácido esteárico, ácido capríco, así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

30 Los alcoholes alifáticos pueden ser de monohidroxílicos a tetrahidroxílicos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol esteárico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, siendo preferentes glicerina y pentaeritritol.

35 Las aminas alifáticas pueden ser de monoaminas a triaminas. Ejemplos de las mismas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminoheptil)amina, siendo particularmente preferentes la etilendiamina y la hexametilendiamina. Ésteres o amidas adecuadas preferentes son, correspondientemente, diestearato de glicerina, triestearato de glicerina, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerina, trilaurato de glicerina, monobehenato de glicerina y tetraestearato de pentaeritritol.

También pueden usarse mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo la relación de mezcla discrecional.

40 Otros agentes deslizantes y de desmoldeo se usan habitualmente en cantidades de hasta el 1 % en peso. Son preferentes ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico y ácido behénico), sus sales (por ejemplo estearato de Ca o de Zn) o ceras montanas (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con 28 a 32 átomos de C), así como montanato de Ca o de Na, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

45 Como ejemplos de plastificantes se pueden mencionar éster octílico del ácido ftálico, éster bencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)benzenosulfonamida.

Las masas de moldeo según la invención pueden contener, además, del 0 al 2 % en peso de polimerizados de etileno que contienen flúor. A este respecto se trata de polimerizados de etileno con un contenido en flúor del 55 al 76 % en peso, preferentemente del 70 al 76 % en peso.

50 Ejemplos de los mismos son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno o copolimerizados de tetrafluoroetileno con pequeñas proporciones (generalmente de hasta el 50 % en peso) de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables. Estos se describen, por ejemplo, por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, páginas 484 a 494 y por Wall en "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972).

- 5 Estos polimerizados de etileno que contienen flúor se encuentran de forma distribuida homogéneamente en los masas de moldeo y presentan preferentemente un tamaño de partícula  $d_{50}$  (promedio en número) en el intervalo de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños de partícula reducidas pueden lograrse de modo particularmente preferente usando dispersiones acuosas de polimerizados de etileno que contienen flúor y su introducción en un material fundido de poliéster.
- 10 Las masas de moldeo termoplásticas según la invención pueden fabricarse mediante procedimientos conocidos de por sí, mezclando los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como extrusoras de tornillo, molinos de Brabender o molinos de Banbury y extrudiéndolos a continuación. Después de la extrusión, el extrudido puede enfriarse y triturarse. También pueden mezclarse previamente los componentes individuales (por ejemplo, aplicando el componente B) al granulado o mezclando ambos en tambor) y después añadiendo el resto de los componentes de partida individualmente y/o también en forma de mezcla. Las temperaturas de mezclado son en general de 230 a 290 °C. Preferentemente el componente B) también puede añadirse alimentación en caliente o directamente a la alimentación de la extrusora.
- 15 Según otro modo de operación preferente, los componentes B), así como dado el caso C) pueden mezclarse con prepolímeros de poliéster, confeccionarse y granularse. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación en atmósfera de gas inerte en continuo o en modo discontinuo a una temperatura inferior al punto de fusión del componente A) hasta lograr la viscosidad deseada.
- 20 Las masas de moldeo que pueden usarse según la invención son adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados transparentes al láser. Estos presentan preferentemente una transparencia al láser (a 1064 nm, medida en cuerpos moldeados de 2 mm según procedimientos de medición descritos en los ejemplos) de al menos el 33 %, en particular de al menos el 40 %.
- Los cuerpos moldeados transparentes al láser de este tipo se usan según la invención para fabricar cuerpos moldeados mediante el procedimiento de soldadura con láser.
- 25 Como pieza moldeada absorbente de láser pueden usarse en general cuerpos moldeados de todos los materiales absorbentes de láser. Estos pueden ser, por ejemplo, materiales compuestos, duroplásticos o preferentemente cuerpos moldeados de masas de moldeo termoplásticas propiamente dichas. Masas de moldeo termoplásticas adecuadas son masas de moldeo que poseen una absorción de láser suficiente en el intervalo de longitud de onda usado. Masas de moldeo termoplásticas adecuadas pueden ser, por ejemplo, preferentemente, termoplásticos que son absorbentes de láser por la adición de pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, hollín y/o por la adición de pigmentos orgánicos u otros aditivos. Pigmentos orgánicos adecuados para lograr la absorción de láser son, por ejemplo, preferentemente, compuestos orgánicos absorbentes de IR, tales como los que se describen, por ejemplo, en el documento DE 199 16 104 A1.
- 30 Son además objeto de la invención cuerpos moldeados y/o combinaciones de piezas moldeadas, que se han unido a piezas moldeadas según la invención mediante la soldadura con láser.
- 35 Las piezas moldeadas según la invención son muy adecuadas para fijarse mediante el procedimiento de soldadura con láser a la pieza moldeada absorbente de láser de manera estable y duradera. Son adecuadas, por lo tanto, en particular para materiales para cubiertas, carcasas, piezas montables, sensores, por ejemplo para aplicaciones de vehículos de motor, electrónicas, de telecomunicaciones, de la tecnología de la información, de ordenadores, domésticas, del deporte, de medicina o recreativas.
- 40 **Ejemplos**
- Componente A/1
- Poli(tereftalato de butileno) con un índice de viscosidad de 130 ml/g y un contenido en grupos carboxilo terminales de 34 meq/kg (Ultradur® B 4500 de BASF SE) (índice de viscosidad (IV) medido en una solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno, mezcla 1:1 a 25 °C).
- 45 Componente A/2
- Poli(tereftalato de butileno) con un índice de viscosidad de 105 ml/g y un contenido en grupos carboxilo terminales de 35 meq/kg (IV medido en una solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno, mezcla 1:1 a 25 °C).
- Componente A/3V:
- 50 Poliamida 66 con un índice de viscosidad de 150 medido en 5 g/l de ácido sulfúrico (al 96 %). (Ultramid® A27 de BASF SE).
- Componente B/1
- Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Componente B/2

Carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ )

Componente B/3V (para comparación)

Carbonato de calcio ( $CaCO_3$ )

5 Componente B/4V (para comparación)

Carbonato de litio ( $Li_2CO_3$ )

Componente B/5V (para comparación)

Carbonato de magnesio ( $MgCO_3$ )

Componente B/6V (para comparación)

10 Carbonato de cinc ( $ZnCO_3$ )

Componente B/7V (para comparación)

Carbonato de cesio ( $Cs_2CO_3$ )

Componente B/8

Hidrogenocarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ )

15 Componente B/9

Hidrogenocarbonato de potasio ( $KHCO_3$ )

Componente C

Fibras de vidrio  $\varnothing$  : 10  $\mu m$

20 La fabricación de los masas de moldeo se realizó en un ZSK25 a un perfil de temperatura plano de 250 a 260 °C y granulación.

Medición de la transparencia al láser

25 La determinación de la transmisión del láser a una longitud de onda de 1064 nm se llevó a cabo mediante un medidor de potencia termoeléctrico. La geometría de la medición se representó como sigue: De una radiación láser (láser de Nd-YAG bombeado por diodo con una longitud de onda de 1064 nm, FOBA DP50) con una energía total de 2 vatios se separó mediante un divisor de radiación (divisor de radiación no polarizable del tipo SQ2 de la empresa Laser-optik GmbH) una radiación de referencia con un ángulo de 90° con un 1 vatio de potencia. Esta alcanzó el sensor de referencia. La parte que pasa al divisor de radiación de la radiación inicial representa la radiación de medición con también un vatio de potencia. Esta se enfocó mediante un obturador de modo (5,0) por detrás del divisor de radiación a un foco con diámetro de 0,18  $\mu m$ . A una distancia de 80 mm por debajo del foco se ubicó el sensor medidor de transparencia al láser (TL). La placa de ensayo se ubicó a una distancia de 2 mm por encima del sensor medidor de TL. Se trata de placas de ensayo moldeadas por inyección con unas dimensiones de 60\*60\*2 mm<sup>3</sup> con recortes de bordes. La medición se realizó en el punto medio de la placa (punto de corte de ambas diagonales). Los parámetros de moldeo por inyección se ajustaron a los valores siguientes:

	Temperatura del material [°C]	Temperatura de la herramienta [°C]	Velocidad de inyección [cm <sup>3</sup> /s]	Compresión [kPa]
Materiales no reforzados	260	60	48	60.000
Materiales reforzados	260	80	48	60.000

35 La duración total de la medición fue de 30 s, determinándose el resultado de la medición en los últimos 5 s. Las señales del sensor de referencia y de medición se detectaron simultáneamente. El comienzo de la medición se realiza simultáneamente a la introducción de la muestra.

La transmisión y, con ello, la transparencia al láser se calcula con la fórmula siguiente:

$$TL = (\text{señal}(\text{sensor de medición}) / \text{señal}(\text{sensor de referencia})) \times 100 \%$$

Mediante este modo de medición se excluyeron variaciones de la disposición del láser y fallos de lectura subjetivos.

Para una placa se calculó el valor promedio de TL con al menos cinco mediciones. La realización del valor promedio se llevó a cabo para cada material en 10 placas. A partir de los valores promedio de las mediciones de placas individuales se calculó el valor promedio de la desviación típica para el material.

5 Espectros de transmisión (medición de Ulbricht)

10 En el intervalo de longitud de onda de 300 a 2500 nm se midieron espectros de transmisión con una geometría del material de esfera de Ulbricht. Las esferas de Ulbricht son esferas huecas cuya superficie interior refleja de forma elevada y no dirigida (difusa) en un intervalo espectral amplio. Si la radiación alcanza la superficie interior de la esfera, se refleja de forma múltiple, hasta que se reparte totalmente de modo uniforme en la esfera. Según de esta integración de la radiación se hace la media de todas las influencias a partir del ángulo de incidencia, formación de sombra, modos, polarización y otras propiedades. El detector dispuesto en la esfera registra según la configuración de la esfera de Ulbricht solo transmisión difusa, o la suma de transmisión dirigida y difusa (= transmisión total).

15 Se usó un espectrómetro Varian Cary 5000 con complemento de Ulbricht DRA 2500 en modo de transmisión (muestra entre la fuente de radiación y la esfera de Ulbricht). Para medir la transmisión total se cerró la abertura de reflexión frente a la muestra con un reflector blanco (patrón de Labsphere Spectralon). Para medir la proporción de transmisión difusa se cerró la abertura de reflexión con una trampa de luz negra (trampa de luz estándar DRA 2500). La transmisión se indicó con respecto a la intensidad de radiación irradiada. La transmisión dirigida se calculó como diferencia de la transmisión total y la transmisión difusa. Los datos de la transmisión dirigida se realizaron con relación a la transmisión total:

20 
$$\text{transmisión dirigida} = \frac{\text{transmisión total} - \text{transmisión difusa}}{\text{transmisión total}} \times 100\%$$

Tabla 1

Componente	Cantidad B/1 [% en peso]	TL a 1064 nm [% de T]
Referencia 100 % de A/1	-	30
B/1	0,01	28
B/1	0,1	41
B/1	0,2	57
B/1	0,3	62
B/1	0,4	64
B/1	0,5	64
B/1	0,75	62
B/1	1	60
B/1	1,5	58
B/1	2	56

# ES 2 478 249 T3

Tabla 2

Formulaciones no reforzadas seleccionadas mecánicamente			
		100 % en peso de A/1 Referencia	99,5 % de A/1 0,5 % de B/1
Módulo E	[MPa]	2511	2783
Resistencia a la tracción	[MPa]	56,4	61,1
Alargamiento de rotura	[%]	170	18,8
Resistencia al impacto sin entallar	[kJ/m <sup>2</sup> ]	ninguna rotura	103

Ensayo de tracción según la norma ISO 527. Ensayo de resistencia al impacto según la norma ISO 179.

5

Tabla 3a

Componente	Cantidad de B [% en peso]	TL a 1064 nm [% de T]
Referencia 100 % de A/1	-	30
B/1	0,5	65
B/2	0,65	44
B/3V	0,47	29,4
B/4V	0,35	24,7
B/5V	0,4	32
B/6V	0,59	27,5
B/7V	1,54	20,3
B/8	0,5	62
B/9	0,47	33,1

Tabla 3b

Componente	Cantidad de B [% en peso]	TL a 1064 nm [% de T]
Referencia 100 % de A/2	-	40
B/1	0,4	55

Tabla 3c

Componente	Cantidad de B [% en peso]	TL a 1064 nm [% de T]
Referencia 100 % de A/3V	-	60
B/1	0,4	60

10

Tabla 4

Mediciones de la transmisión según Ulbricht en formulaciones seleccionadas:				
Intervalo de longitud de onda [nm]	Transmisión total		Proporción de transmisión dirigida	
	Referencia	99,5 % de A/1 + 0,5 % en peso de B/1	Referencia	99,5 % de A/1 + 0,5 % en peso de B/1
		[%]		[%]
400 - 600	10 - 20	5 - 32	0 - 2	0 - 2
600 - 800	20 - 27	32 - 48	0 - 2	1 - 18
800 - 1000	27 - 30	48 - 60	0 - 2	18 - 45
1000 - 1100	30 - 32	60 - 65	0 - 2	45 - 52
1100 - 1200	abs	abs	0 - 2	52 - 60
1200 - 1600	18 - 33	63 - 77	0 - 2	60 - 70
1600 - 1630	20 - 30	70 - 75	0 - 5	69 - 71
1630 - 1800	abs	abs	0 - 5	70 - 73
1800 - 2100	7 - 14	56 - 64	0 - 2	73 - 76
2100 - 2200	abs	abs	0 - 5	75 - 77

abs: Variación condicionada por la absorción de la transparencia (bandas)



Tabla 5

Series de concentración reforzada (Referencia: 70 % en peso de A/1 + 30 % en peso de C)		
Componente	Cantidad de B	TL a 1064 nm
	[% en peso]	[% de T]
Referencia	-	27
B/1	0,01	21
B/1	0,1	30
B/1	0,2	56
B/1	0,3	59
B/1	0,4	59
B/1	0,5	58
B/1	0,75	56
B/1	1	55
B/1	1,5	52
B/1	2	50
B/1	3	46
B/1	5	41

Tabla 6

Formulaciones reforzadas seleccionadas mecánicamente			
		Referencia	+ 0,5 % de B/1
Módulo E	[MPa]	9564	10041
Resistencia a la tracción	[MPa]	136	142
Alargamiento de rotura	[%]	3,4	3,2
Resistencia al impacto entallado	[kJ/m <sup>2</sup> ]	9,8	6,7
Referencia: 70 % en peso de A/1 + 30 % en peso de C			

5

Tabla 7:

Tamaños de partícula diferentes del componente B			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> '	B/1	B/2	B/3
d <sub>10</sub> [µm]	40	190	510
d <sub>50</sub> [µm]	100	410	980
D <sub>90</sub> [µm]	210	850	1500
Relación de aspecto	1-2	1-2,9	3-6

Tabla 8

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Comp. 1	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Comp. 2
Componente									
A	[% en peso]	99,5	99,5	99,5	100	69,65	69,65	69,65	69,65
B1	[% en peso]	0,5				0,35			
B2	[% en peso]		0,5				0,35		
B3	[% en peso]			0,5				0,35	
C (fibra de vidrio)	[% en peso]					30	30	30	30
Módulo E	[MPa]	2839	2822	2801	2511	10158	10059	9891	9564
Resistencia a la tracción	[MPa]	61	60	58	56	142	141	139	136
Alargamiento de rotura	[%]	17	14	7	18	3,2	3,1	2,9	3,4
Resistencia al impacto	[kJ/m <sup>2</sup> ]	25	22	20	ninguna rotura	63	62	60	74
Transparencia al láser a 1064 nm	[% de T, 2 mm]	67	65	64	30	62	59	58	27

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de masas de moldeo termoplásticas que contienen como componentes esenciales
- A) del 29 al 99,95 % en peso de un poliéster,
- 5 B) del 0,05 al 2,0 % en peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$  o sus mezclas, con respecto al 100 % en peso de A) y B) y además
- C) del 0 al 70 % en peso de otros aditivos, siendo la suma de los % en peso de A) a C) el 100 %, para la fabricación de cuerpos moldeados transparentes al láser de todo tipo.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que las masas de moldeo contienen del 0,1 al 0,8 % del componente B), con respecto al 100 % en peso de A) y B).
- 10 3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que los cuerpos moldeados presentan una transparencia al láser de al menos el 33 % (medida a 1064 nm en un cuerpo moldeado de 2 mm de espesor).
4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente B) presenta una relación de aspecto de 1 a 2,9.
5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas del componente B) presentan un valor de  $d_{50}$  del tamaño de partícula  $\leq 500 \mu\text{m}$ .
- 15 6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente B) presenta un valor de  $d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$ .
7. Uso de cuerpos moldeados transparentes al láser según las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de cuerpos moldeados mediante el procedimiento de soldadura con láser.
- 20 8. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas soldadas, **caracterizado porque** se unen cuerpos moldeados transparentes al láser según la reivindicación 7 o según el uso de las reivindicaciones 1 a 6 con cuerpos moldeados absorbentes de láser mediante soldadura con láser.