



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 530 351

51 Int. Cl.:

C08K 5/3447 (2006.01) C08K 5/46 (2006.01) C08K 5/47 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.03.2012 E 12707296 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 03.12.2014 EP 2683769

(54) Título: Poliésteres transparentes al láser

(30) Prioridad:

07.03.2011 EP 11157171

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 02.03.2015

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%) 67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

BENTEN, REBEKKA, VON y EIBECK, PETER

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Poliésteres transparentes al láser

La invención se refiere al uso de materiales de moldeo termoplásticos, que contienen

- A) del 29 al 99,7 % en peso de un poliéster termoplástico,
- B) del 0,3 al 3 % en peso (con respecto al 100 % en peso de A) + B)) de una sal de imida de fórmula

0

0

10

15

25

5

o mezclas de las mismas

en las que Me significa un metal alcalino.

C) del 0 al 70 % en peso de aditivos adicionales, dando como resultado la suma de los porcentajes en peso A) a C) el 100 %, para la producción de cuerpos moldeados transparentes al láser con una transparencia al láser de al menos el 33 % (medida a 1064 nm en un cuerpo moldeado de 2 mm de grosor).

Además, la invención se refiere al uso de los materiales de moldeo para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados, en particular de cuerpos moldeados transparentes al láser así como para la producción de cuerpos moldeados por medio de procedimientos de soldadura de transmisión por láser, a procedimiento para la producción de cuerpos moldeados de este tipo así como a su uso en diferentes campos de aplicación.

Tales componentes B) se mencionan por ejemplo en el documento EP 021648 y el documento EP 2022826 como agentes de nucleación para compuestos de PET. No se examinaron las propiedades ópticas de los compuestos.

Para la soldadura de piezas moldeadas de plástico existen distintos procedimientos (Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632 - 1640). Una condición para un cordón de soldadura estable en el caso de los procedimientos ampliamente extendidos de la soldadura de elemento de caldeo y de la soldadura por vibración (por ejemplo de tubos aspiradores de vehículos) es un reblandecimiento suficiente del componente de unión en la zona de contacto antes de la verdadera etapa de unión.

Como método alternativo para la soldadura por vibración y soldadura por elemento de caldeo, tiene cada vez más aceptación en los últimos tiempos la soldadura de transmisión por láser, en particular con láser de diodo.

Los principios básicos de la soldadura de transmisión por láser se describen en la bibliografía científica (Kunststoffe 30 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).

Una condición para la aplicación de la soldadura de transmisión por láser es que la radiación emitida por el láser penetre en primer lugar en una pieza moldeada, que es transparente para la luz láser de la longitud de onda utilizada

y a continuación esta a esta etapa de solicitud se denomina pieza moldeada transparente al láser, y entonces se absorbe por una segunda pieza moldeada en una capa delgada, que está en contacto con la pieza moldeada transparente al láser y a continuación se denomina pieza moldeada que absorbe el láser. En la capa delgada, que absorbe la luz láser, se convierte la energía láser en calor, que lleva a la fusión en la zona de contacto y por último a la unión de la pieza moldeada transparente al láser y la pieza moldeada que absorbe el láser mediante un cordón de soldadura.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Para la soldadura de transmisión por láser se utilizan habitualmente láseres en el intervalo de longitud de onda de 600 a 1200 nm. En el intervalo de la longitud de onda de los láseres utilizados para la soldadura de materiales termoplásticos son habituales láser Nd:YAG (1064 nm) o láser de diodo de alto rendimiento (800 - 1000 nm). Cuando a continuación se usen las expresiones transparente al láser y que absorbe el láser, se refieren siempre al intervalo de longitud de onda mencionado anteriormente.

Para la pieza moldeada transparente al láser es necesaria, a diferencia de la pieza moldeada que absorbe el láser, una alta transparencia al láser en el intervalo de longitud de onda preferido, para que el rayo láser pueda penetrar hasta la superficie de soldadura con la energía necesaria. La medición del comportamiento de transmisión de la luz láser-IR tiene lugar por ejemplo con un fotómetro espectral y una esfera fotométrica integrada. Esta disposición de medición detecta también la parte difusa de la radiación transmitida. No sólo se mide a una longitud de onda, sino en un intervalo espectral, que abarca todas las longitudes de onda de láser utilizadas actualmente para el proceso de soldadura.

Hoy en día se encuentran disponibles para el usuario varias variantes de procedimientos de soldadura láser, basándose todos ellos en el principio de la transmisión. De este modo, la soldadura de contornos representa un proceso de soldadura secuencial, en el que o bien el rayo láser se mueve a lo largo de un contorno de cordón libremente programable, o bien el elemento constructivo se mueve con respecto al láser instalado de forma fija. En el caso de la soldadura simultánea se dispone la radiación emitida en forma de línea de diodos de alto rendimiento individuales a lo largo del contorno de cordón que va a soldarse. La fusión y la soldadura de todo el contorno tienen lugar por lo tanto al mismo tiempo. La soldadura casi simultánea representa una combinación de la soldadura de contornos y de la soldadura simultánea. El rayo láser se conduce con ayuda de espejos galvanométricos (escáneres) con una velocidad muy alta de 10 m/s y más a lo largo del contorno de cordón de soldadura. Mediante la alta velocidad de desplazamiento se calienta y se funde poco a poco la zona de unión. Con respecto a la soldadura simultánea existe una alta flexibilidad en el caso de variaciones del contorno del cordón de soldadura. La soldadura de máscara es un procedimiento en el que un rayo láser en forma de línea se mueve transversalmente por encima de las partes que van a unirse. Mediante una máscara se degrada de manera controlada la radiación e incide sólo donde va a soldarse, sobre la superficie de unión. El procedimiento permite la producción de cordones de soldadura situados de manera muy exacta. 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 DVS-Richtlinie 2243 "Laserstrahlschweißen thermoplastischer Kunststoffe".

Independientemente de la variante de procedimiento, el proceso de soldadura láser depende fuertemente de las propiedades del material de los dos componentes de unión. El grado de transparencia al láser (LT) de la parte irradiada influye directamente en la velocidad del proceso mediante la cantidad de energía que puede aportarse por unidad de tiempo. Los materiales termoplásticos parcialmente cristalinos tienen por regla general una pequeña transparencia al láser por su microestructura inherente, en la mayoría de los casos en forma de esferulitas. Éstos dispersan la luz láser irradiada más fuertemente que la estructura interna de un material termoplástico puramente amorfo: la retrodispersión lleva a una cantidad de energía total reducida en la transmisión, la dispersión difusa (lateral) lleva con frecuencia a un ensanchamiento del rayo láser y por lo tanto a una pérdida en la precisión de la soldadura. En el caso de poli(tereftalato de butileno) (PBT) estos fenómenos están especialmente muy marcados, presenta, en comparación con otros materiales termoplásticos, que cristalizan adecuadamente, tales como por ejemplo PA, una transparencia al láser especialmente baja y una alta expansión del rayo. Por lo tanto, el PBT se usa aún comparativamente poco como material para elementos de construcción soldados por láser, aunque su perfil de propiedades restante (por ejemplo la buena estabilidad dimensional y la baja absorción de agua) puede ser muy atractivo para aplicaciones de este tipo. Si bien una morfología parcialmente cristalina es en general un obstáculo para una alta transparencia al láser, ofrece en cambio ventajas en otras propiedades. De este modo, materiales parcialmente cristalinos también pueden cargarse mecánicamente por encima de la temperatura de transición vítrea y tienen en general una mejor resistencia a productos químicos que los materiales amorfos. Los materiales de rápida cristalización ofrecen además ventajas en el procesamiento, en particular una rápida desmoldeabilidad y con ello cortos tiempos de ciclo. Por lo tanto es deseable la combinación de cristalinidad parcial, rápida cristalización y alta transparencia al láser.

Se conocen distintos planteamientos para aumentar la transparencia al láser de poliésteres, en particular PBT. En principio pueden diferenciarse en combinaciones/mezclas y adaptación del índice de refracción.

El planteamiento sobre combinaciones/mezclas se basa en una "dilución" del PBT poco transparente al láser con un componente de combinación/mezcla altamente transparente al láser. Ejemplos de ello se encuentran en los documentos: JP2004/315805A1 (PBT + PC/PET/SA + material de relleno + elastómero), DE-A1-10330722 (en general, combinación de un material termoplástico parcialmente cristalino con un material termoplástico amorfo para

ES 2 530 351 T3

aumentar la LT; en especial, PBT + PET/PC + fibra de vidrio), JP2008/106217A (PBT + copolímero con 1,4-ciclohexanodimetanol; la LT aumenta desde el 16% hasta 28%). En este sentido es desventajoso que se generan obligatoriamente combinaciones de polímero, que tienen propiedades claramente distintas que los productos que se basan principalmente en PBT como matriz.

- El planteamiento de la adaptación del índice de refracción se basa en los diferentes índices de refracción de PBT amorfo y cristalino así como de los materiales de relleno. En este caso se mencionan como ejemplos, por ejemplo, comonómeros: documento JP2008/163167 (copolímero de PBT y siloxano), documento JP2007/186584 (PBT + diglicidil éter de bisfenol A) y documento JP2005/133087 (PBT + PC + elastómero + aceite de silicona altamente refractante). Si bien esto lleva a un aumento de la transparencia al láser, no obstante a expensas de las propiedades mecánicas. También puede reducirse la diferencia del índice de refracción entre material de relleno y matriz, véase el documento JP2009/019134 (resina epoxídica recubierta sobre fibras de vidrio, para adaptar la transición óptica entre fibra y matriz) o el documento JP2007/169358 (PBT con fibra de vidrio con alto índice de refracción). Las sustancias utilizadas de este tipo son sin embargo desventajosas debido a sus altos costes y/o etapas adicionales en el proceso de producción.
- 15 En conjunto los efectos conseguidos con respecto al aumento de la transparencia al láser también son relativamente bajos y por lo tanto mejorables.
 - El objetivo de la presente invención era por lo tanto mejorar la transparencia al láser de poliésteres. Por consiguiente se encontró el uso de los materiales de moldeo definidos al principio. Formas de realización preferidas y sus usos se desprenden de las reivindicaciones dependientes.
- Como componente A) contienen los materiales de moldeo que pueden emplearse de acuerdo con la invención del 29 al 99,7, preferentemente del 80 al 99,6 y en particular del 80 al 99,2 % en peso de al menos un poliéster termoplástico, con respecto a los componentes A).
- Por lo menos uno de los poliésteres en el componente A) es un poliéster parcialmente cristalino. Se prefieren componentes A), que contienen al menos el 50 % en peso de poliésteres parcialmente cristalinos. De manera especialmente preferente este porcentaje se encuentra en el 70 % en peso (en cada caso con respecto al 100 % en peso de A)).
 - Con respecto al 100% de los materiales de moldeo de A) a C) (es decir inclusive C)) contienen éstos del 30 al 100 % en peso de A) + B), preferentemente de 50 al 100 del 0 al 70 % en peso de C), preferentemente del 0 al 50.
- Una parte constituyente esencial de las magnitudes preferidas anteriores consiste en que la parte del componente B) se refiere siempre al poliéster, dado que esta relación debe encontrarse siempre dentro de los límites mencionados. Los aditivos C) pueden tener una influencia sobre la transparencia al láser. Ésta depende esencialmente de las propiedades de dispersión y de absorción de los aditivos. Las propiedades ópticas del compuesto se componen esencialmente de forma aditiva a partir de las propiedades ópticas de la matriz de acuerdo con 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 de dihidroxilo alifático o aromático.
 - Un primer grupo de poliésteres preferidos son poli(tereftalatos de alquileno), en particular aquellos con 2 a 10 átomos de C en la parte de alcohol.
- Tales poli(tereftalatos de alquileno) son en sí conocidos y se describen en la bibliografía. Con tienen un anillo aromático en la cadena principal, que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar también sustituido, por ejemplo con halógeno tal como cloro y bromo o con grupos alquilo C₁-C₄ tales como grupos metilo, etilo, i-propilo o n-propilo y n-butilo, i-butilo o t- butilo.
- Estos poli(tereftalatos de alquileno) pueden producirse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados de formación de éster con compuestos de dihidroxilo alifáticos de manera en sí conocida.
 - Como ácidos dicarboxílicos preferidos pueden mencionarse ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o mezclas de las mismas. Hasta el 30 % en moles, preferentemente no más del 10 % en moles de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, pueden sustituirse por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.
- De los compuestos de dihidroxilo alifáticos se prefieren dioles con 2 a 6 átomos de carbono, en particular 1,2etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4ciclohexanodimetanol y neopentilalicol o mezclas de los mismos.
 - Como poliésteres especialmente preferidos (A) se mencionan poli(tereftalatos de alquileno), que se derivan de alcanodioles con 2 a 6 átomos de C. De éstos se prefieren en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de

propileno) y poli(tereftalato de butileno) o mezclas de los mismos. Además se prefieren 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 de los poliésteres (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) de acuerdo con la norma ISO 1628.

En particular se prefieren poliésteres cuyo contenido en grupos terminales carboxilo asciende a de 0 a 100 mval/kg, preferentemente de 10 a 50 mval/kg y en particular de 15 a 40 mval/kg de poliéster. Tales poliésteres pueden producirse por ejemplo de acuerdo con el procedimiento del documento DE-A 44 01 055. El contenido en grupos terminales carboxilo se determina habitualmente mediante procedimientos de valoración (por ejemplo potenciometría).

Materiales de moldeo preferidos en particular contienen como componente A) una mezcla de poliésteres, siendo al menos uno PBT. La parte por ejemplo del poli(tereftalato de etileno) asciende preferentemente en la mezcla hasta el 50, en particular del 10 al 35 % en peso, con respecto al 100 % en peso de A).

Además, es ventajoso utilizar material reciclado de PET (también denominado *scrap-PET*) opcionalmente en con poli(tereftalatos de alquileno) tal como PBT.

Por materiales reciclados se entiende en general:

10

20

35

45

- 1) el denominado material reciclado post-industrial: en este sentido se trata de residuos de producción en el caso de la policondensación o en el caso del procesamiento por ejemplo bebederos durante el procesamiento de fundición inyectada, materiales arrancados durante el procesamiento de fundición inyectada o extrusión o secciones de borde de láminas o placas extruidas.
- 2) material reciclado post-consumidor: en este sentido se trata de artículos de plástico, que se recogen y tratan después de usarse por el usuario final. Cuantitativamente en el caso de los artículos ampliamente dominantes, son botellas de PET conformadas por soplado para agua mineral, refrescos y zumos.
- Ambos tipos de material reciclado pueden encontrarse o bien como material molido o bien en forma de granulado. En el último caso se funden y granulan los materiales reciclados brutos después de la separación y limpieza en una extrusora. Con ello se facilita en la mayoría de los casos la manipulación, la fluidez y la capacidad de dosificación para etapas de procesamiento adicionales.
- Pueden utilizarse materiales reciclados que se encuentran tanto granulados como en material molido, ascendiendo la longitud de canto máxima a 10 mm, preferentemente a menos de 8 mm.

Debido a la escisión hidrolítica de poliésteres durante el procesamiento (por restos de humedad) se recomendaba secar previamente el material reciclado. El contenido en humedad residual después del secado asciende preferentemente a < 0.2 %, en particular a < 0.05 %.

Como grupo adicional pueden mencionares poliésteres completamente aromáticos, que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos de dihidroxilo aromáticos.

Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en los poli(tereftalatos de alquileno). 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.

40 Los compuestos de dihidroxilo aromáticos tienen preferentemente la fórmula general

en la que Z representa un grupo alquileno o cicloalquileno 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 C_1 - C_6 o alcoxilo y flúor, cloro o bromo como sustituyentes. Como cuerpo de origen de estos compuestos se mencionan por ejemplo

dihidroxidifenilo,

- di-(hidroxifenil)alcano,
- di-(hidroxifenil)cicloalcano,
- 50 di-(hidroxifenil)sulfuro,
 - di-(hidroxifenil) éter,

di-(hidroxifenil)cetona,

di-(hidroxifenil)sulfóxido,

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

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

5 resorcinol e

25

30

35

40

45

50

hidroquinona así como derivados alquilados en el núcleo o halogenados en el núcleo de los mismos.

De estos se prefieren

4.4'-dihidroxidifenilo.

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

10 α, α' -di-(4-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,

15 2,2-di-(3',5-diclordihidroxifenil)propano.

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

3,4'-dihidroxibenzofenona,

4,4'-dihidroxidifenilsulfona y

2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano o mezclas de los mismos.

Naturalmente pueden utilizarse también mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) y poliésteres completamente aromáticos. Éstos contienen en general del 20 al 98 % en peso del poli(tereftalato de alquileno) y del 2 al 80 % en peso del poliéster completamente aromático.

Naturalmente pueden usarse también copolímeros de bloque de poliéster tales como copoli-éter-ésteres. Tales productos son en sí conocidos y se describen en la bibliografía, por ejemplo en el documento US_A3 651 014. También en el mercado pueden obtenerse productos correspondientes, por ejemplo Hytrel® (DuPont).

Como poliésteres se entenderán de acuerdo con la invención también policarbonatos libres de halógeno. Son policarbonatos libres de halógeno adecuados por ejemplo aquellos a base de difenoles de fórmula general

en la que Q significa un enlace sencillo, un grupo alquileno C_1 a C_8 , un grupo alquilideno C_2 a C_3 , un grupo cicloalquilideno C_3 a C_6 , un grupo arileno C_6 a C_{12} así como -O-, -S- o -SO₂- y m es un número entero de 0 a 2.

Los difenoles pueden tener en los restos fenileno también sustituyentes tales como alquilo C₁ a C₆ o alcoxilo C₁ a C₆.

Difenoles preferidos de fórmula son por ejemplo hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefieren especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Son adecuados como componente A tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos, se prefieren además del homopolímero de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A.

Los policarbonatos adecuados pueden estar ramificados de manera conocida, en concreto preferentemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto a la suma de los difenoles utilizados, en al menos compuestos trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Han resultado ser especialmente adecuados policarbonatos, que presentan viscosidades relativas η_{rel} de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto corresponde a pesos moleculares medios M_w (valor promedio en peso) de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000 g/mol.

Los difenoles de fórmula general son en sí conocidos o pueden producirse de acuerdo con procedimientos conocidos.

La producción de los policarbonatos puede tener lugar por ejemplo mediante reacción de los difenoles con fosgeno de acuerdo con el procedimiento de interfase o con fosgeno de acuerdo con el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), consiguiéndose el peso molecular que va a ajustarse en cada caso de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de interrumptores de cadena conocidos. (Con respecto a policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano véase por ejemplo el documento DE-OS 33 34 782).

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, de acuerdo con el documento DE-OS 28 42 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con, en total, de 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo de acuerdo con el documento DE-A 35 06 472, tal como p-nonilfenilo, 3,5-di-t-butilfenol, p-t-octilfenol, p-dodecil-fenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

Policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención significa que los policarbonatos están construido a partir de difenoles libres de halógeno, interruptores de cadena libres de halógeno y opcionalmente agentes reticulantes libres de halógeno, no considerándose que contiene halógeno en el sentido de la invención, el contenido en cantidades en ppm secundarias de cloro saponificable, resultando por ejemplo de la producción de los policarbonatos con fosgeno de acuerdo con el procedimiento de interfase. Tales policarbonatos con contenidos en ppm en cloro saponificable son policarbonatos libres de halógeno en el sentido de la presente invención.

Como componentes A) adecuados adicionales se mencionan poliestercarbonatos amorfos, sustituyéndose fosgeno por unidades de ácido dicarboxílico aromáticas tales como unidades de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, durante la producción. Para más detalles se remite en este punto al documento EP-A 711 810.

15 Copolicarbonatos adecuados adicionales con restos cicloalquilo como unidades monoméricas se describen en el documento EP-A 365 916.

Además puede sustituirse bisfenol A por Bisfenol TMC. Tales policarbonatos pueden obtenerse con la marca comercial APEC HT® de la empresa Bayer.

Como componente B), materiales de moldeo que pueden emplearse de acuerdo con la invención contienen del 0,3 al 3, preferentemente del 0,4 al 2,5 y en particular del 0,8 al 2 % en peso de una sal de imida de fórmula

0

5

10

20

0

25

o mezclas de las mismas, en las que Me significa un metal alcalino, preferentemente sodio y/o potasio.

Compuestos B preferidos son:

Sacarina sódica Nº de CAS 128-44-9

Peso molecular: 205,2 g/mol

Sal de potasio de ftalimida 5 Nº de CAS 1074-82-4 Peso molecular: 185,2 g/mol

Sal de potasio de acesulfam Nº de CAS 55589-62-3 Peso molecular: 201,2 g/mol o mezclas de los mismos.

10

20

25

Procedimientos para la producción son conocidos por el experto, de modo que sobran detalles adicionales sobre ellos

Como componente C), los materiales de moldeo que pueden emplearse de acuerdo con la invención contienen del 0 15 al 70, en particular hasta el 50 % en peso de aditivos adicionales y agentes auxiliares de procesamiento, que son distintos de B) y/o A), con respecto al 100 % en peso de A), B) y C).

Aditivos C) habituales son por ejemplo en cantidades hasta el 40, preferentemente hasta el 15 % en peso de polímeros elásticos como el caucho (con frecuencia también denominados como modificadores de la resistencia al impacto, elastómeros o cauchos).

Muy en general se trata a este respecto de copolímeros que están construidos preferentemente a partir de al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente de alcohol.

Tales polímeros se describen por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 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 preferidos de tales elastómeros.

Tipos preferidos de elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM) o etilenopropileno (EPM).

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

Como monómeros de dieno para cauchos EPDM se mencionan 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-1,5dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y diciclopentadieno así como alquenilnorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil- 5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metilnorborneno. triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o mezclas de los mismos. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorborneno y diciclopentadieno. El contenido en dieno de los cauchos EPDM asciende preferentemente a de 0,5 a 50, en particular de 1 a 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.

40

Los cauchos EPM o EPDM pueden injertarse preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o derivados de los mismos. En este caso se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, así como anhídrido de ácido maleico.

Un grupo adicional de cauchos preferidos son copolímeros del etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente los cauchos pueden contener aún 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 ácido dicarboxílico o monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan preferentemente mediante la adición de monómeros que contienen grupos ácido dicarboxílico o epoxi de fórmulas generales I o II o III o IV a la mezcla monomérica en el caucho

5

10

15

20

30

40

$$R^{1}C(COOR^{2})=C(COOR^{3})R^{4} \qquad (I)$$

$$R^{1} \qquad C \qquad C \qquad CO \qquad (II)$$

$$CHR^{7}=CH-(CH_{2})_{m}-O-(CHR^{8})_{g}-CH-CHR^{5} \qquad (III)$$

$$CH_{2}=CR^{9}-COO-(-CH_{2})_{p}-CH-CHR^{8} \qquad (IV)$$

en las que R¹ a R9 representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5. Preferentemente los restos R¹ a R9 significan hidrógeno, donde m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, alilglicidil éter y vinilglicidil éter.

Compuestos preferidos de fórmulas I, II y IV son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, tal como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios, tales como acrilato de t-butilo. Si bien estos últimos no presentan ningún grupo carboxilo libre, se aproximan en cambio en su comportamiento a los ácidos libres y por este motivo se denominan monómeros con grupos carboxilo latentes.

De manera ventajosa, los copolímeros se componen 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 anhídrido de ácido así como la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren especialmente copolímeros 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.

Ésteres preferidos adicionales del ácido acrílico y/o ácido metacrílico son los ésteres metílico, etílico, propílico e ibutílico o t-butílico.

Además, pueden utilizarse también ésteres vinílicos y vinil éteres como comonómeros.

Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden producirse de acuerdo con procedimientos en sí conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística a alta presión y temperatura elevada. Procedimientos correspondientes son conocidos en general.

Elastómeros preferidos son también polímeros en emulsión, cuya producción se describe por ejemplo en Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que pueden emplearse son en sí conocidos.

En principio pueden utilizarse elastómeros construidos de manera homogénea o también aquellos con una estructura de capas. La estructura de tipo capas se determina por el orden de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros se ve afectada por este orden de adición.

Sólo como representantes se mencionan en este caso como monómeros para la producción de la parte de caucho de los elastómeros acrilatos tales como por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilatos

correspondientes, butadieno e isopreno así como mezclas de los mismos. Estos monómeros pueden copolimerizarse con otros monómeros tales como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, vinil éteres y acrilatos o metacrilatos adicionales tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envuelta exterior o una capa central (en el caso de elastómeros con estructura de más de dos capas); en el caso de los elastómeros de varias capas, también varias capas pueden componerse de un fase de caucho.

Además de la fase de caucho están implicados también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea superiores a 20 $^{\circ}$ C) en la estructura del elastómero, de modo que se estos se producen en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α -metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además, pueden utilizarse también en este caso menores porcentajes de comonómeros adicionales.

En algunos casos, se ha comprobado que es ventajoso utilizar polímeros en emulsión, que presentan grupos reactivos en la superficie. Tales grupos son por ejemplo grupos epoxi, carboxilo, carboxilo latente, amino o amida así como grupos funcionales, que pueden introducirse mediante el uso conjunto de monómeros de fórmula general

$$CH_2 = C - X - N - C - R^{11}$$

en la que los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

R¹⁰ hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄,

R¹¹ hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₈ o un grupo arilo, en particular fenilo,

 R^{12} hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{10} , un grupo arilo C_6 a C_{12} o -OR¹³

R¹³ un grupo alquilo C₁ a C₈ o grupo arilo C₆ a C₁₂, que pueden estar opcionalmente sustituidos con grupos que contienen O o N,

X un enlace químico, un grupo alquileno C₁ a C₁₀ o grupo arileno C₆-C₁₂ o

25

35

40

20

5

10

15

Y O-Z o NH-Z y

Z un grupo alquileno C_1 a C_{10} o grupo arileno C_6 a C_{12} .

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

30 Como ejemplos adicionales se mencionan también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico tal como metacrilato de (N-t-butilamino)-etilo, acrilato de (N,N-dimetil-amino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)-metilo y acrilato de (N,N-dimetilamino)etilo.

Además, las partículas de la fase de caucho pueden estar también reticuladas. Monómeros que actúan como agente reticulante son por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo y acrilato de dihidrodiciclopentadienilo así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

Así mismo, pueden usarse también los denominados monómeros de reticulación de injerto (*graft-linking monomers*), es decir monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables, que reaccionan durante la polimerización con diferentes velocidades. Preferentemente se usan aquellos compuestos en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que los monómeros restantes, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza por ejemplo de manera claramente más lenta (polimerización). Las diferentes velocidades de polimerización conllevan un determinado porcentaje de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si se injerta a continuación en un caucho de este tipo una fase adicional, entonces los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos en parte con los monómeros de injerto con la formación de enlaces

químicos, es decir la fase injertada está enlazada al menos en parte a través de enlaces químicos con la base de injerto.

Ejemplos de tales monómeros de reticulación 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 dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Además, hay una pluralidad de monómeros de reticulación de injerto adecuados adicionales; para más detalles se remite en este caso por ejemplo al documento US-PS 4 148 846. En general, el porcentaje de estos monómeros de reticulación en el polímero de modificación de la resistencia al impacto asciende hasta el 5 % en peso, preferentemente no más del 3 % en peso, con respecto al polímero de modificación de la resistencia al impacto.

5

10

15

20

25

35

40

A continuación se exponen algunos polímeros de emulsión preferidos. En primer lugar se mencionan en este caso polímeros de injerto con un núcleo y al menos una capa exterior, que tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envuelta
I	buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o mezclas de los mismos	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
П	como I pero con el uso conjunto de agentes 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 con el uso conjunto de monómeros con grupos reactivos tal como se describen en el presente documento
V	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o mezclas de los mismos	primera envuelta de monómeros tal como se describe en I y II para el núcleo segunda envuelta tal como se describe en I o IV para la envuelta

Estos polímeros de injerto, en particular polímeros de ABS y/o ASA en cantidades hasta el 40 % en peso, se obtienen preferentemente para la modificación de la resistencia al impacto de PBT, opcionalmente en mezcla con hasta el 40 % en peso de poli(tereftalato de etileno). Los productos de combinación correspondientes pueden obtenerse con la marca comercial Ultradur®S (antiguamente Ultrablend®S de BASF AG).

En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias capas pueden utilizarse también elastómeros homogéneos, es decir de una sola capa de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o copolímeros de los mismos. También estos productos pueden producirse mediante el uso conjunto de monómeros de reticulación o monómeros con grupos reactivos.

Ejemplos de polímeros en emulsión preferidos son copolímeros de acrilato de n-butilo/ácido (met)acrílico, copolímeros de acrilato de n-butilo/acrilato de glicidilo o acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo, polímeros de injerto con un núcleo interior de acrilato de n-butilo o a base de butadieno y una envuelta exterior de los copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que proporcionan grupos reactivos. Los elastómeros descritos pueden producirse también de acuerdo con 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, son así mismos preferidos.

30 Naturalmente pueden utilizarse también mezclas de los tipos de caucho expuestos anteriormente.

Como materiales de relleno en forma de fibra o en forma de partícula C) se mencionan fibras de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, amianto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato. Los materiales de relleno en forma de fibra C) se utilizan en cantidades de hasta el 60 % en peso, en particular hasta el 35 % en peso, los materiales de relleno en forma de partícula se utilizan en cantidades hasta el 30 % en peso, en particular hasta el 10 % en peso.

Como materiales de relleno en forma de fibra preferidos se mencionan fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, prefiriéndose especialmente fibras de vidrio como vidrio E. Éstas pueden utilizarse como mechas o como vidrio cortado en las formas habituales en el comercio.

Materiales de relleno que absorben el láser intensamente tales como por ejemplo fibras de carbono, negro de humo, grafito, grafeno o nanotubos de carbono se utilizan preferentemente en cantidades por debajo del 1 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 0,05 % en peso.

Los materiales de relleno en forma de fibra pueden tratarse previamente en la superficie con un compuesto de silano para una mejor compatibilidad con los materiales termoplásticos.

Compuestos de silano adecuados son aquellos de fórmula general

$$(X-(CH_2)_n)_k-Si-(O-C_mH_{2m+1})_{4-k}$$

- 5 en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:
 - $X NH_{2}$ -,

20

30

40

- 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
- 10 k un número entero de 1 a 3, preferentemente 1.

Compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltrietoxisilano, aminobutiltrietoxisilano así como los silanos correspondientes, que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

Los compuestos de silano se utilizan 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.

15 Son adecuados también materiales de relleno minerales aciculares.

Por materiales de relleno minerales aciculares se entiende en el sentido de la invención un material de relleno mineral con carácter acicular muy marcado. Como ejemplo se menciona wollastonita acicular. Preferentemente el mineral presenta una relación UD-(diámetro de longitud) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. El material de relleno mineral puede tratarse previamente opcionalmente con los compuestos de silano mencionados anteriormente; sin embargo, el tratamiento previo no es forzosamente necesario.

Como componente C) pueden contener los materiales de moldeo termoplásticos que pueden emplearse de acuerdo con la invención agentes auxiliares de procesamiento habituales tales como establizadores, retardadores de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de color tales como colorantes y pigmentos, plastificantes etc.

Como ejemplos de retardadores de la oxidación y estabilizadores térmicos se mencionan fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, representantes sustituidos distintos de estos grupos y mezclas de los mismos en concentraciones hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de los materiales de moldeo termoplásticos.

Como estabilizadores UV, que se usan en general en cantidades hasta el 2 % en peso, con respecto al material de moldeo, se mencionan distintos resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

Pueden añadirse pigmentos inorgánicos y orgánicos así como colorantes, tales como nigrosina y antraquinona como agente de color. Agentes de color especialmente adecuados se mencionan por ejemplo en el documento EP 1722984 B1, el documento EP 1353986 B1 o el documento DE 10054859 A1.

Se prefieren además ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 10 a 40, preferentemente de 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 monovalentes o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioco, ácido behénico y de manera especialmente preferente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

Los alcoholes alifáticos pueden ser de monohidroxilados a tetrahidroxilados. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, noctanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerol y pentaeritritol.

Las aminas alifáticas pueden ser de monovalentes a trivalentes. Ejemplos de ellas son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, prefiriéndose especialmente etilendiamina y hexametilendiamina. Ésteres o amidas preferidas son correspondientemente diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobehenato de glicerol y tetraestearato de pentaeritritol.

ES 2 530 351 T3

Pueden utilizarse también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo cualquiera la relación de mezcla.

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

5

15

20

25

30

55

Como ejemplos de plastificantes se mencionan éster dioctílico de ácido ftálico, éster bencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites hidrocarbonados, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Los materiales de moldeo que pueden emplearse de acuerdo con la invención pueden contener también del 0 al 2 % en peso de polímeros de etileno que contienen flúor. En este sentido se trata de polímeros del etileno con un contenido en flúor del 55 al 76 % en peso, preferentemente del 70 al 76 % en peso.

Ejemplos de ello son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoro-propileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con pequeños porcentajes (por regla general 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 "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972).

Estos polímeros de etileno que contienen flúor se encuentran distribuidos de manera homogénea en los materiales de moldeo y presentan preferentemente un tamaño de partícula d_{50} (valor promedio en número) en el intervalo de 0,05 a 10 μ m, en particular de 0,1 a 5 μ m. Estos pequeños tamaños de partícula pueden conseguirse de manera especialmente preferente mediante el uso de dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor y su incorporación en una masa fundida de poliéster.

Los materiales de moldeo termoplásticos que pueden emplearse de acuerdo con la invención pueden producirse de acuerdo con procedimientos en sí conocidos, mezclándose y a continuación extruyéndose los componentes de partida en dispositivos de mezclado habituales tales como extrusoras de husillo, molinos Brabender o molinos Banbury. Después de la extrusión puede enfriarse y triturarse el extruido. Pueden mezclarse previamente también componentes individuales (por ejemplo aplicación, o volteo del componente B) sobre el granulado) y entonces se agregan individualmente y/o así mismo, mezclados, las sustancias de partida restantes. Las temperaturas de mezclado se encuentran por regla general en de 230 a 290 °C. Preferentemente el componente B) puede también alimentarse en caliente o añadirse directamente en la entrada de la extrusora.

De acuerdo con un modo de trabajo preferido adicional, los componentes B) así como opcionalmente C) pueden mezclarse, confeccionarse y granularse con un prepolímero de poliéster. El granulado obtenido se condensa en fase sólida a continuación bajo gas inerte de manera continua o discontinua a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

Los materiales de moldeo que pueden emplearse de acuerdo con la invención son adecuados para la producción de cuerpos moldeados transparentes al láser. Estos presentan una transparencia al láser (a 1064 nm, medida en cuerpos moldeados de 2 mm de grosor de acuerdo con el método de medición descrito en los ejemplos) de al menos el 33%, en particular al menos el 40 %.

Tales cuerpos moldeados transparentes al láser se usan de acuerdo con la invención para la producción de cuerpos moldeados por medio de procedimientos de soldadura de transmisión por láser.

Como pieza moldeada que absorbe el láser pueden utilizarse en general cuerpos moldeados de todos los materiales que absorben el láser. Estos pueden ser por ejemplo materiales compuestos, duroplastos o cuerpos moldeados preferidos de materiales de moldeo termoplásticos propios. Materiales de moldeo termoplásticos adecuados son materiales de moldeo que tienen una absorción del láser suficiente en el intervalo de longitud de onda utilizado.

Materiales de moldeo termoplásticos adecuados pueden ser a modo de ejemplo preferentemente se materiales termoplásticos que mediante la adición de pigmentos inorgánicos tales como por ejemplo negro de humo y/o mediante la adición de pigmentos orgánicos u otros aditivos son absorbentes del láser. Pigmentos orgánicos adecuados para conseguir la absorción del láser son por ejemplo preferentemente compuestos orgánicos que absorben IR, tal como se describen por ejemplo en el documento DE 199 16 104 A1.

50 Son objeto de la invención así mismo cuerpos moldeados y/o combinaciones de piezas moldeadas, en los que se unieron piezas moldeadas de acuerdo con la invención con la soldadura de transmisión por láser.

Las piezas moldeadas de acuerdo con la invención son excelentemente adecuadas para aplicarse de manera duradera y estable con el procedimiento de soldadura de transmisión por láser, sobre piezas moldeadas que absorben el láser. Son adecuadas por lo tanto en particular para materiales para tapas, carcasas, piezas añadidas, sensores por ejemplo para aplicaciones automovilísticas, electrónicas, de las telecomunicaciones, de la tecnología de la información, informáticas, domésticas, del deporte, de la medicina o del ocio.

Ejemplos

5

Componente A/1:

Poli(tereftalato de butileno) con un índice de viscosidad de 130 ml/g y un contenido en grupos terminales carboxilo de 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 de BASF SE) (VZ medido en solución al 0,5 % en peso de fenol/o-diclorobenceno, mezcla 1:1 a 25 °C de acuerdo con la norma ISO 1628).

Componentes B)

	Fórmula estructural	
B/1	Sacarina sódica Nº de CAS 128-44-9 Peso molecular: 205,2 g/mol	
B/2	Sal de potasio de ftalimida Nº de CAS 1074-82-4 Peso molecular: 185,2 g/mol	
B/3	H ₃ C O S O K+ Acesulfam K N° de CAS 55589-62-3 Peso molecular: 201,2 g/mol	H ₃ C O S O K+

La producción de los materiales de moldeo tuvo lugar en ZSK 25 a de 250 a 260 °C de perfil de temperatura plano y granulación.

10 Ensayos calorimétricos por medio de DSC de acuerdo con la norma ISO 11357, velocidad de calentamiento y de enfriamiento 20 K/m. La temperatura pico de la cristalización T_{pc} se determinó en el primer proceso de enfriamiento. El ensayo de tracción se llevó a cabo de acuerdo con la norma ISO 527 y el ensayo de la resistencia al impacto de acuerdo con la norma ISO 179.

Medición de la transparencia al láser

La determinación de la transmisión de láser a una longitud de onda de 1064 nm se llevó a cabo por medio de una medición de potencia termoeléctrica. La geometría de medición se representó tal como sigue:

Por un rayo láser (láser de Nd-YAG bombeado por diodo con una longitud de onda de 1064 nm, FOBA DP50) con una potencia total de 2 vatios se dividió por medio de un divisor de haz (divisor de haz no polarizante tipo SQ2 de la

empresa Laseroptik GmbH) un haz de referencia con un ángulo de 90° con 1 vatio de potencia. Este indició sobre el sensor de referencia. La parte que atravesó el divisor de haz del haz original representa el haz de medición con así mismo 1 vatio de potencia. Este se enfocó mediante un diafragma de modos (5.0) por detrás del divisor de haz sobre un foco con un diámetro de 0,18 µm. A una distancia de 80 mm por debajo del foco se colocó el sensor de medición de la transparencia al láser (LT). La placa de ensayo se colocó a una distancia de 2 mm por encima del sensor de medición de LT. Se trata de placas de ensayo de fundición inyectada con las dimensiones 60*60*2 mm³, con bebedero de canto. Se medió en el centro de la placa (punto de corte de las dos diagonales). Los parámetros de fundición inyectada se ajustaron a los siguientes valores:

	Temperatura de masa [°C]	Temperatura de herramienta [°C]	Velocidad de inyección [cm ₃ /s]	Presión posterior [bar]
Materiales no reforzados	260	60	48	600
Materiales reforzados	260	80	48	600

La duración de medición totas ascendió a 30 s, determinándose el resultados de medición en los últimos 5 s. Las señales de sensor de referencia y sensor de medición se registraron al mismo tiempo. El inicio de la medición tiene lugar al mismo tiempo que la introducción de la muestra. La transmisión y, por lo tanto, la transparencia al láser, resultaron de la siguiente fórmula:

LT = (Señal (sensor de medición) / Señal (sensor de referencia)) x 100%.

15 Mediante este modo de medición se descartaron oscilaciones de la instalación de láser y fallos de lectura subjetivos.

Para una placa se formó el valor medio de LT a partir de al menos cinco mediciones. La formación del valor medio se llevó a cabo para cada material en 10 placas. A partir de los valores medios de las mediciones de placas individuales se calculó el valor medio así como la desviación estándar para el material.

Tabla 1

Componente	Cantidad de nucl.	Cantidad de nucl.	LT a 1064nm	T _{pc} (granulado)
	[% en peso]	[mmol/kg de PBT]	[% de T]	[°C]
Referencia *	0	0	30	185
B1	1	48,7	39	198
B2	1	54,0	42	198
B3	1	49,7	36	188

20

Tabla 2:

Series de conce	Series de concentración no reforzadas	adas						
Componente	Cantidad de nucl.	Cantidad de nucl.	LT a 1064nm	Módulo E	Resistencia a la tracción	Alargamiento de rotura	VZ (granulado)	T _{pc} (granulado)
	[% en beso]	[mmol/kg de PBT]	[% de T]	[MPa]	[MPa]	[%]	[b/ w]	[0,]
Referencia *	0	0	30	2500	56	170	130	185
*18	0,2	2'6	23	2700	09	12	111	193
B1	0,4	19,5	33	2800	62	7,5	105	194
B1	9,0	29,2	38	2800	62	4,2	103	196
B1	8,0	39,0	39	2850	62	3,4	102	197
B1	1,0	48,7	39	2850	62	3,3	102	198
B1	1,5	73,1	39	2900	62	3,0	101	198
B1	2,0	97,5	39	2900	62	3,0	100	198
* para la comparación	ración	-						

REIVINDICACIONES

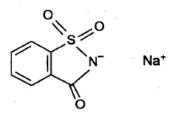
- 1. Uso de materiales de moldeo termoplásticos, que contienen
 - A) del 29 al 99,7 % en peso de un poliéster termoplástico,
 - B) del 0,3 al 3 % en peso (con respecto al 100 % en peso de A) + B)) de una sal de imida de fórmula

0

5

0

- 10 o mezclas de las mismas
 - en las que Me significa un metal alcalino,
 - C) del 0 al 70 % en peso de aditivos adicionales, dando como resultado la suma de los porcentajes en peso A) a C) el 100 %, para la producción de cuerpos moldeados transparentes al láser con una transparencia al láser de al menos el 33 % (medida a 1064 nm en un cuerpo moldeado de 2 mm de grosor).
- 15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene del 0,4 al 2,5 % en peso de B), con respecto al 100 % de A) + B).
 - 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que contiene como componente B),



0

20

$$H_3C$$
 O
 S
 O
 K^+
 O
 N
 N
 N

o mezclas de los mismos.

- 4. Uso de cuerpos moldeados transparentes al láser de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 para la producción de cuerpos moldeados por medio de procedimientos de soldadura de transmisión por láser.
- 5. Procedimiento para la producción de piezas moldeadas soldadas, **caracterizado porque**, de acuerdo con el uso de las reivindicaciones 1 a 3, mediante soldadura de transmisión por láser los cuerpos moldeados transparentes al láser se unen con cuerpos moldeados que absorben el láser.
 - 6. Piezas moldeadas soldadas que pueden obtenerse de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, que son adecuadas para aplicaciones en el sector eléctrico, electrónico, de las telecomunicaciones, de la tecnología de la información, informático, doméstico, del deporte, de la medicina, automovilístico o del ocio.