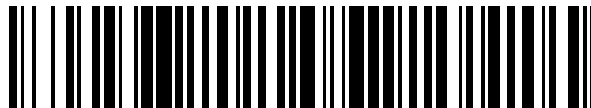


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 878**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/098** (2006.01)

**B29C 65/16** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2012 E 12707305 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2683768**

54 Título: **Poliésteres transparentes a láser con sales de ácido carboxílico**

30 Prioridad:

**08.03.2011 EP 11157353**

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

**01.04.2015**

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**

**ES 2 532 878 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

Poliésteres transparentes a láser con sales de ácido carboxílico

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

A) del 29 al 99,8 % en peso de un poliéster,

5 B) del 0,2 al 2,0 % en peso de sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos alifáticos o sus mezclas, en relación con el 100 % en peso de A) y B), estando estructurado el componente B) a partir de formiato sódico, acetato sódico, adipato disódico, sal sódica de ácido poliacrílico o sus mezclas así como además

C) del 0 al 70 % en peso de otros aditivos,

10 dando la suma de los % en peso de A) a C) el 100 % para la fabricación de cuerpos de conformado transparentes a láser de cualquier tipo.

Además, la invención se refiere al uso de cuerpos de conformado transparentes a láser para la fabricación de cuerpos de conformado mediante procedimientos de soldadura con radiación láser, procedimientos para la fabricación de tales cuerpos de conformado así como su uso en diferentes campos de aplicación.

15 Tales componentes B) están descritos, por ejemplo, en los documentos US 3761450 y US 4558085 como agentes de nucleación para compuestos de PET. No se han examinado las propiedades ópticas de los compuestos.

20 Para la soldadura de piezas de conformado de plástico existen distintos procedimientos (Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632 -1640). La condición para un cordón de soldadura estable es, en el caso de los procedimientos muy extendidos de la soldadura con elemento calefactor y la soldadura por vibración, (por ejemplo, de tubos de la admisión de automóviles), un reblandecimiento suficiente de los equivalentes de compuesto en la zona de contacto antes de la etapa de unión en sí.

Como procedimiento alternativo a la soldadura por vibración y la soldadura con elemento calefactor, en los últimos tiempos cada vez se extiende más la soldadura con radiación láser, en particular con láser de diodos.

25 Los principios fundamentales de la soldadura con radiación láser están descritos en la bibliografía técnica (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 la aplicación de la soldadura con radiación láser es que la radiación emitida por el láser atraviese en primer lugar una pieza de conformado que sea suficientemente transparente para la luz láser de la longitud de onda empleada y que en lo sucesivo en el presente documento de solicitud se denomina pieza de conformado transparente a láser y después se absorba por una segunda pieza de conformado en una capa delgada que se pone en contacto con la pieza de conformado transparente a láser y que se denomina en lo sucesivo pieza de conformado que absorbe el láser. En la capa delgada que absorbe la luz láser, la energía del láser se transforma en calor que conduce a la fusión en la zona de contacto y, finalmente, a la unión mediante un cordón de soldadura de la pieza de conformado transparente a láser y de la que absorbe el láser.

35 Para la soldadura con radiación láser se emplean 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 empleados para la soldadura de termoplásticos son habituales láseres de Nd:YAG (1064 nm) o láseres de diodos de alto rendimiento (800-1000 nm). Cuando en lo sucesivo se usan las expresiones transparente a láser y absorbente de láser, se refieren siempre al intervalo de longitud de onda que se ha mencionado anteriormente.

40 Para la pieza de conformado transparente a láser, a diferencia de la pieza de conformado que absorbe el láser se requiere una elevada transparencia a láser en el intervalo de longitud de onda preferente para que el rayo láser pueda avanzar hasta la superficie de soldadura con la energía necesaria. La medición de la capacidad de transmisión para luz láser de IR se realiza, por ejemplo, con un fotómetro espectral y una bola de fotómetro de integración. Esta disposición de medición detecta también la parte difusa de la radiación transmitida. Se mide no solamente con una longitud de onda, sino en un intervalo espectral que comprende todas las longitudes de onda del láser empleadas en ese momento para el procedimiento de soldadura.

45 Actualmente están disponibles para el usuario varias variantes de procedimientos de soldadura con láser que se basan todos en el principio de irradiación. De este modo, la soldadura de contorno representa un procedimiento de soldadura secuencial en el que se conduce el rayo láser a lo largo de un contorno de cordón libremente programable o se mueve la pieza constructiva en relación con el láser instalado de forma fija. Durante la soldadura simultánea se dispone la radiación emitida en forma de línea de diodos individuales de alto rendimiento a lo largo del contorno de cordón que se debe soldar. Por tanto, la fusión y la soldadura de todo el contorno se producen al mismo tiempo. La soldadura casi simultánea representa una combinación de la soldadura de contorno y simultánea. El rayo láser se conduce con ayuda de espejos galvanométricos (escáneres) con una velocidad muy elevada de 10 m/s y más a lo largo del contorno del cordón de soldadura. Gracias a la elevada velocidad de desplazamiento se calienta cada vez

más la zona de unión y se funde. Frente a la soldadura simultánea existe una elevada flexibilidad en el caso de cambios del contorno del cordón de soldadura. La soldadura con máscara es un procedimiento en el que se mueve un rayo láser en forma de línea transversalmente sobre las piezas que se deben unir. Mediante una máscara se apantalla de forma dirigida la radiación y solamente incide allí donde se debe soldar sobre la superficie de unión. El procedimiento permite la fabricación de cordones de soldadura colocados de forma muy exacta. Estos procedimientos son conocidos por el experto y están descritos, por ejemplo, en "Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik" (G. W. Ehrenstein, Hanser, ISBN 3-446-22668-0) y/o DVS-Richtlinie 2243 "Laserschweißverfahren thermoplastischer Kunststoffe".

Independientemente de la variante del procedimiento, el procedimiento de soldadura por láser depende mucho de las propiedades de los materiales de ambos compañeros de unión. El grado de la transparencia a láser (TL) de la parte irradiada influye directamente en la velocidad del procedimiento por la cantidad de energía que se puede aplicar por tiempo. Los termoplásticos parcialmente cristalinos tienen, por norma general, una menor transparencia a láser debido a su microestructura inherente, la mayoría de las veces en forma de esferulitas. Las mismas dispersan la luz láser irradiada más intensamente que la estructura interna de un termoplástico puramente amorfo: la retrodispersión conduce a una cantidad de energía total reducida en transmisión, la dispersión (lateral) difusa conduce con frecuencia a un ensanchamiento del rayo láser y, por tanto, a una pérdida en la precisión de la soldadura. En el caso del poli(tereftalato de butileno) (PBT), estos fenómenos están marcados de forma particularmente intensa, en comparación con otros termoplásticos que cristalizan bien tales como, por ejemplo, PA, presenta una transparencia a láser particularmente reducida y un gran ensanchamiento del rayo. Por tanto, el PBT todavía se usa comparativamente poco como material para piezas constructivas soldadas con láser, a pesar de que su perfil de propiedades por lo demás (por ejemplo, la buena estabilidad dimensional y la reducida absorción de agua) hace que sea muy atractivo para tales aplicaciones. Ciertamente, una morfología parcialmente cristalina en general obstaculiza una elevada transparencia a láser, pero ofrece ventajas en el caso de otras propiedades. De este modo, los materiales parcialmente cristalinos se pueden solicitar mecánicamente también por encima de la temperatura de transición vítrea y en general poseen una mejor resistencia a agentes químicos que los materiales amorfos. Además, los materiales que cristalizan rápidamente ofrecen ventajas en el procesamiento, en particular una rápida capacidad de desmoldeo y, por tanto, tiempos de ciclo cortos. Por tanto, es deseable la combinación de cristalinidad parcial, cristalización rápida y elevada transparencia a láser.

Son conocidos distintos enfoques para aumentar la transparencia a láser de poliésteres, en particular de PBT. Básicamente, los mismos se pueden diferenciar en combinados/mezclas y adaptación del índice de refracción.

El enfoque a través de combinados/mezclas se basa en una "dilución" del PBT poco transparente a láser con un compañero de combinado/mezcla altamente transparente a láser. Hay ejemplos de esto en los documentos: JP2004/315805A1 (PBT + PC/PET/SA + carga + elastómero), DE-A1-10330722 (combinado general de un termoplástico parcialmente cristalino con uno amorfo para aumentar la TL; espec. PBT + PET/PC + fibra de vidrio), JP2008/106217A (PBT + copolímero con 1,4-ciclohexanodimetanol; TL aumentada del 16 % al 28 %). En este caso es desventajoso que se producen forzosamente combinados poliméricos que claramente tienen otras propiedades que los productos que se basan sobre todo en PBT como matriz.

El enfoque de la adaptación del índice de refracción se refiere a los diferentes índices de refracción de PBT amorfo y cristalino así como de las cargas. En este caso se han empleado, por ejemplo, comonomeros: el documento JP2008/163167 (copolímero de PBT y siloxano), el documento JP2007/186584 (PBT + bisfenol A éter de diglicidilo) y el documento JP2005/133087 (PBT + PC + elastómero + aceite de silicona de alta refracción) se mencionan como ejemplos. Ciertamente, esto conduce a un aumento de la transparencia a láser, no obstante, a costa de las propiedades mecánicas. También la diferencia del índice de refracción entre la carga y la matriz se puede reducir, véase el documento JP2009/019134 (resina epoxi aplicado como revestimiento sobre fibras de vidrio para adaptar la transición óptica entre fibra y matriz) o documento JP2007/169358 (PBT con fibra de vidrio de alta refracción). Tales sustancias de partida, sin embargo, son desventajosas debido a sus elevados costes y/o pasos adicionales en el procedimiento de fabricación.

En total, los efectos conseguidos en relación con el aumento de la transparencia a láser también son relativamente reducidos y, por tanto, necesitan mejoras.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era mejorar la transparencia a láser de poliésteres. Por consiguiente se hallaron las masas de conformado que se pueden usar que se han definido en la introducción. Se pueden obtener formas de realización preferentes de las reivindicaciones dependientes.

Como componente A), las masas de conformado de acuerdo con la invención contienen del 29 al 99,8, preferentemente del 98,5 al 99,7 y en particular del 99 al 99,6 % en peso de al menos un poliéster termoplástico en relación con los componentes A) y B). Al menos uno de los poliésteres en el componente A) es un poliéster parcialmente cristalino. Se prefieren los componentes A) que contienen al menos el 50 % en peso de poliésteres parcialmente cristalinos. De forma particularmente preferente, esta parte se encuentra en el 70 % en peso (respectivamente en relación con el 100 % en peso de A)).

En relación con el 100 % de las masas de conformado de A) a C) (es decir, incluyendo C)), las mismas 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 Una parte sustancial de las anteriores variables de referencia consiste en que la parte del componente B) se refiere siempre al poliéster, ya que esta proporción se ha de encontrar dentro de los límites mencionados. Los aditivos C) pueden tener una influencia sobre la transparencia a láser. La misma depende esencialmente de las propiedades de dispersión y absorción de los aditivos. Las propiedades ópticas del compuesto se componen esencialmente de forma aditiva de las propiedades ópticas de la matriz de acuerdo con la invención (componentes A + B) y de la de los aditivos (componentes C).

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

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

15 Tales poli(tereftalatos de alquileo) en sí son conocidos y están descritos en la bibliografía. Contienen un anillo aromático en la cadena principal que procede del ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar sustituido, por ejemplo, por halógeno tal como cloro o bromo o por 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 alquileo) se pueden preparar de forma en sí conocida mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus ésteres u otros derivados formadores de éster con compuestos dihidroxi alifáticos.

20 Como ácidos dicarboxílicos preferentes se han de mencionar ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o sus mezclas. Hasta el 30 % en moles, preferentemente no más del 10 % en moles de los ácidos dicarboxílicos aromáticos se pueden sustituir por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, diácidos dodecanoicos y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

25 De los compuestos dihidroxi alifáticos se prefieren 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 han de mencionar poli(tereftalatos de alquileo) que se derivan de alcanodiolos con 2 a 6 átomos de C. De los mismos se prefieren en particular poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno) o sus mezclas. 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 otras unidades monoméricas.

El índice de viscosidad de los poliésteres (A) en general se encuentra 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 (proporción en peso 1:1 a 25 °C) de acuerdo con ISO 1628).

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

40 Las masas de conformado particularmente preferentes 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 en relación con el 100 % en peso de A).

Además es ventajoso emplear reciclados de PET (denominado también sobras de PET) eventualmente en mezcla con poli(tereftalatos de alquileo) tales como PBT.

Por reciclados se entiende en general:

45 1) el denominado reciclado post-industrial: en este caso se trata de desechos de la fabricación en la policondensación o del procesamiento, por ejemplo, mazarotas en el procesamiento de moldeo por inyección, materiales de arranque en el procesamiento de moldeo por inyección o extrusión o secciones de borde de placas o láminas extruidas.

50 2) Reciclado post-consumidor: en este caso se trata de artículos de plástico que después del empleo por el consumidor final se recogen y se tratan. Los artículos que dominan con mucho en cuanto a la cantidad son botellas de PET moldeadas por soplado para agua mineral, refrescos y zumos.

Ambos tipos de reciclado pueden estar presentes como producto de molienda o en forma de granulado. En el último caso, los reciclados en bruto después de la separación y purificación en una extrusora se funden y granulan. Por ello

se facilita la mayoría de las veces el manejo, la fluencia y la capacidad de dosificación para otras etapas del procesamiento.

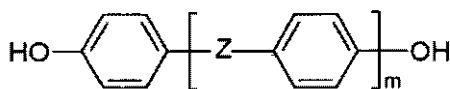
Se pueden emplear reciclados granulados así como los presentes como producto de molienda, habiendo de ascender la longitud de cantos máxima a 10 mm, preferentemente a menos de 8 mm.

- 5 A causa de la escisión hidrolítica de poliésteres durante el procesamiento (por trazas de humedad) se recomienda secar previamente el reciclado. El contenido de humedad residual después del secado preferentemente asciende a <0,2 %, en particular <0,05 %.

Como otro grupo se han de mencionar poliésteres completamente aromáticos que se derivan de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos dihidroxi aromáticos.

- 10 Como ácidos dicarboxílicos aromáticos son adecuados los compuestos ya descritos en los poli(tereftalatos de alquileo). 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 dihidroxi aromáticos tienen, preferentemente, la fórmula general



- 15 en la que Z representa un grupo alquileo o cicloalquileo 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 azufre, un enlace químico y en la que m tiene el valor de 0 a 2. Los compuestos pueden llevar en los grupos fenileno también grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi y flúor, cloro o bromo como sustituyente.

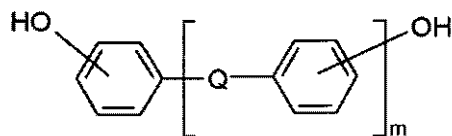
- 20 Como cuerpos de partida de estos compuestos se mencionan, por ejemplo  
 dihidroxidifenilo,  
 di-(hidroxifenil)alcano,  
 di-(hidroxifenil)cicloalcano,  
 di-(hidroxifenil)sulfuro,  
 25 éter de di-(hidroxifenilo),  
 di-(hidroxifenil)cetona,  
 di-(hidroxifenil)sulfóxido,  
 α,α'-di-(hidroxifenil)-dialquilbenceno,  
 di-(hidroxifenil)sulfona,  
 30 di-(hidroxibenzoil)benceno  
 resorcina e  
 hidroquinona así como sus derivados alquilados en el núcleo o halogenados en el núcleo.

- De los mismos se prefieren  
 4,4'-dihidroxidifenilo,  
 35 2,4-di-(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano  
 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  
 40 2,2-di-(4'-hidroxifenil)propano  
 2,2-di-(3',5'-diclorodihidroxifenil)propano,  
 1,1-di-(4'-hidroxifenil)ciclohexano,  
 3,4'-dihidroxibenzofenona,  
 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y  
 45 2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano  
 o sus mezclas.

Evidentemente se pueden emplear también mezclas de poli(tereftalatos de alquileo) y poliésteres completamente aromáticos. Los mismos contienen en general del 20 al 98 % en peso del poli(tereftalato de alquileo) y del 2 al 80 % en peso del poliéster completamente aromático.

- 50 Evidentemente se pueden usar también copolímeros de bloques de poliéster tales como copoliésteres. Tales productos en sí son conocidos y están descritos en la bibliografía, por ejemplo, en el documento US\_A 3 651 014. También en el mercado están disponibles productos correspondientes, por ejemplo Hytre® (DuPont).

Por poliésteres se ha de entender de acuerdo con la invención también policarbonatos sin halógeno. Los policarbonatos sin halógeno adecuados son, por ejemplo, aquellos a base de difenoles de fórmula general



5 en la que Q es un enlace sencillo, un grupo alquileo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, alquilideno de C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>, cicloalquilideno de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, un grupo arileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> así como --, -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 de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o alcoxi de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

10 Los difenoles preferentes de la fórmula son, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxdifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefieren en particular 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano así como 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos son adecuados como componente A, se prefieren además del homopolímero de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A.

15 Los policarbonatos adecuados pueden estar ramificados de forma conocida y, de hecho, preferentemente mediante la inclusión del 0,05 al 2,0 % en moles en relación con la suma de los difenoles empleados de compuestos al menos trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Han resultado particularmente adecuados policarbonatos que presentan viscosidades relativas  $\eta_{rel}$  de 1,10 a 1,50, en particular de 1,25 a 1,40. Esto se corresponde con pesos moleculares medios  $M_w$  (valor medio en peso) de 10 000 a 200 000, preferentemente de 20 000 a 80 000 g/mol.

20 Los difenoles de la fórmula general en sí son conocidos o se pueden preparar según procedimientos conocidos.

25 La preparación de los policarbonatos puede realizarse por ejemplo mediante reacción de los difenoles con fosgeno según el procedimiento de superficie límite de fases o con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea (el denominado procedimiento de piridina), consiguiéndose el peso molecular que va a ajustarse respectivamente de manera conocida mediante una correspondiente cantidad de terminadores de cadena conocidos. (Con respecto a los policarbonatos que contienen polidiorganosiloxano véase por ejemplo el documento DE-OS 33 34 782).

30 Los terminadores de cadena adecuados son por ejemplo fenol, *p-t*-butilfenol, sin embargo 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, tales como *p*-nonilfenilo, 3,5-di-*t*-butilfenol, *p-t*-octilfenol, *p*-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

35 Policarbonatos sin halógeno en el sentido de la presente invención significa que los policarbonatos están constituidos por difenoles sin halógeno, terminadores de cadena sin halógeno y eventualmente ramificadores sin halógeno, no considerándose el contenido en cantidades de ppm subordinadas de cloro que puede saponificarse, que resulta por ejemplo de la preparación de los policarbonatos con fosgeno según el procedimiento de superficie límite de fases, como que contiene halógeno en el sentido de la invención. Los policarbonatos de este tipo con contenidos de ppm en cloro que puede saponificarse son policarbonatos sin halógeno en el sentido de la presente invención.

40 Como otro componente A) adecuado se mencionan poli(carbonatos de éster) amorfos, sustituyéndose en la preparación fosgeno por unidades de ácido dicarboxílico aromático tales como unidades de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. Para especificaciones más detalladas se remite 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.

Además puede sustituirse bisfenol A por bisfenol TMC. Los policarbonatos de este tipo pueden obtenerse con la marca registrada APEC HT® de la empresa Bayer.

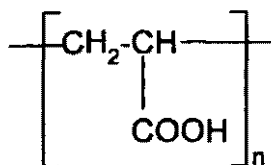
45 Como componente B), las masas de conformado de acuerdo con la invención contienen del 0,2 al 2,0, preferentemente del 0,3 al 1,5 y en particular del 0,4 al 1 % en peso en relación con el 100 % en peso de A) + B), de sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos alifáticos o sus mezclas, estando estructurado el componente B) de formiato sódico, acetato sódico, adipato disódico, sal sódica de ácido poliacrílico o sus mezclas.

5 Los grupos terminales carboxilo del poliéster A) por norma general reaccionan con los compuestos de sal B), transfiriéndose el catión de metal del carbonato al grupo terminal. El efecto de nucleación del componente B) se puede comprobar incluso con las menores concentraciones. Sorprendentemente disminuye la transparencia a láser con concentraciones muy reducidas del componente B), solo a partir de concentraciones mayores se consigue un aumento de la transparencia a láser.

Los componentes A) preferentes contienen (en relación con el 100 % de A) y B)) de 15 a 200, en particular de 20 a 100 y en particular de 25 a 75 mmol/kg de poliéster del componente B), refiriéndose esta indicación de concentración al respectivo anión de ácido. A causa de los diferentes pesos moleculares y pesos equivalentes de las sales de ácido carboxílico de nucleación debería cumplirse la indicación anterior en mmol/kg de poliéster.

10 Los metales alcalinos preferentes son potasio y/o sodio.

Los componentes B) son sales sódicas de ácidos poliacrílicos de fórmula



con  $n = 10$  a  $300$ , preferentemente  $100$  a  $200$  que se pueden obtener en general mediante polimerización por radicales de ácido acrílico.

15 Los compuestos B) son formiato, acetato sódico, adipato disódico y sal sódica de ácido poliacrílico o sus mezclas.

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

20 Los aditivos C) habituales están contenidos, por ejemplo, en cantidades de hasta el 40, preferentemente hasta el 15 % en peso de polímeros con elasticidad de caucho (denominados con frecuencia también modificadores de la resistencia a impacto, elastómeros o cauchos).

25 Muy en general, a este respecto se trata de copolímeros que están estructurados 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, tomo 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 tales elastómeros.

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

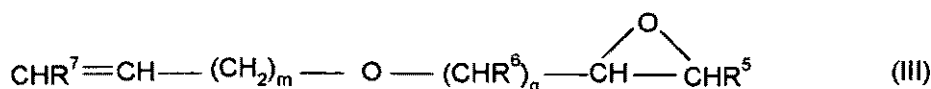
Los cauchos de EPM en general prácticamente ya no tienen dobles enlaces, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 dobles enlaces/100 átomos de C.

35 Como monómeros de dieno para cauchos de 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-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno así como alqueniornorbornenos tales como 5-etiliden-2-norboreno, 5-butiliden-2-norboreno, 2-metalil-5-norboreno, 2-isopropenil-5-norboreno y triciclodienos tales como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etilidennorboreno y dicitopentadieno. El contenido de dieno de los cauchos de EPDM preferentemente es del 0,5 al 50, en particular del 1 al 8 % en relación con el peso total del caucho.

40 Los cauchos de EPM o EPDM pueden estar injertados preferentemente también con ácidos carboxílicos reactivos o sus derivados. 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.

45 Otro grupo de cauchos preferentes son copolímeros del etileno con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o los ésteres de estos ácidos. Adicionalmente, los cauchos pueden contener también 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

incluyen preferentemente mediante adición de monómeros que contienen ácido dicarboxílico o grupos epoxi de las fórmulas I o II o III o IV a la mezcla de monómeros en el caucho



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

Preferentemente, los restos R<sup>1</sup> a R<sup>9</sup> representan hidrógeno, refiriéndose m a 0 o 1 y g a 1. Los correspondientes compuestos son ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, éter de alilglicidilo y éter de vinilglicidilo.

10 Son compuestos preferentes de las fórmulas I, II y IV ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y los ésteres con alcoholes terciarios tales como acrilato de *t*-butilo. Ciertamente, los últimos no presentan grupos carboxilo libres, pero se parecen en su comportamiento a los ácidos libres y se denominan por tanto monómeros con grupos carboxilo latentes.

15 Ventajosamente, los copolímeros están compuestos 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 en particular 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

20 del 1 al 45, en particular del 10 al 40 % en peso de acrilato de *n*-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Otros ésteres preferentes del ácido acrílico y/o metacrílico son los ésteres de metilo, etilo, propilo e *i*- o *t*-butilo.

Además se pueden emplear también ésteres de vinilo y éteres de vinilo como comonómeros.

25 Los copolímeros de etileno que se han descrito anteriormente se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo mediante copolimerización estadística a alta presión y temperatura elevada. En general se conocen procedimientos correspondientes.

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

30 Básicamente se pueden emplear elastómeros estructurados de forma homogénea o aquellos que con una estructura de envuelta. La estructura de tipo envuelta se determina mediante el orden de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros se ve influida por este orden de adición.

35 Solo como representantes se mencionan en el presente documento como monómeros para la preparación de la parte de caucho de los elastómeros acrilatos tales como, por ejemplo, acrilato de *n*-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, correspondientes metacrilatos, butadieno e isopreno así como sus mezclas. Estos monómeros se pueden copolimerizar con otros monómeros tales como, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, éteres de vinilo y otros acrilatos o metacrilatos tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

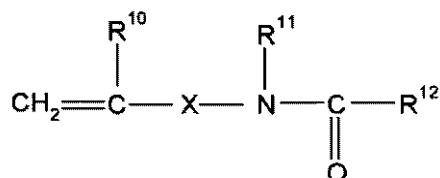
La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura externa o una envuelta central (en elastómeros con una estructura de más de dos



envueltas); en el caso de elastómeros de varias envueltas pueden consistir también varias envueltas de una fase de caucho.

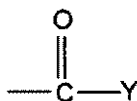
Si, aparte de la fase de caucho, intervienen también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea de más de 20 °C) en la estructura del elastómero, los mismos se preparan en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,  $\alpha$ -metilestireno, *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 se pueden emplear también aquí partes menores de otros comonómeros.

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



pudiendo tener los sustituyentes los siguientes significados:

- R<sup>10</sup> hidrógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,
- R<sup>11</sup> hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o un grupo arilo, en particular fenilo,
- 15 R<sup>12</sup> hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> u -OR<sup>13</sup>
- R<sup>13</sup> un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o arilo de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> que pueden estar sustituidos eventualmente con grupos que contienen O o N,
- 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



- 20 Y O-Z o NH-Z y
- Z un grupo alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o arileno de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>.

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 mencionan también acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico tales como metacrilato de (*N*-*t*-butilamino)-etilo, acrilato de (*N,N*-dimetilamino)etilo, acrilato de (*N,N*-dimetilamino)-metilo y acrilato de (*N,N*-dietilamino)etilo.

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

Además se pueden usar también los denominados monómeros reticulantes por 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 demás monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza (polimerizan) por ejemplo claramente de forma más lenta. Las diferentes velocidades de polimerización conllevan una determinada parte de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a continuación se aplica mediante injerto sobre un caucho de este tipo otra fase, entonces los dobles enlaces existentes en el caucho reaccionan al menos parcialmente con los monómeros de injerto con configuración de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está enlazada al menos parcialmente a través de enlaces químicos con la base de injerto.

Los ejemplos de tales monómeros reticulantes por injerto son monómeros que contienen grupos alilo, en particular ésteres de alilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los correspondientes compuestos de monoalilo de estos ácidos dicarboxílicos. Además existen múltiples otros monómeros reticulantes por injerto adecuados; en cuanto a

particularidades más detalladas se hace referencia en este caso, por ejemplo, al documento US-PS 4 148 846.

En general, la parte de estos monómeros reticulantes en el polímero de modificación de la resistencia a impacto es de hasta el 5 % en peso, preferentemente no más del 3 % en peso en relación con el polímero que modifica la resistencia a impacto.

- 5 A continuación se indican algunos polímeros en emulsión preferentes. En primer lugar se tienen que mencionar en este caso polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envuelta externa que tienen la siguiente estructura:

Tipo	Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envoltura
I	buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de <i>n</i> -butilo, acrilato de etilhexilo o sus mezclas	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo
II	como I pero con el uso conjunto de reticulantes	como I
III	como I o II	acrilato de <i>n</i> -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 con el uso conjunto de monómeros con grupos reactivos tal como se ha descrito en el presente documento
V	estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o sus mezclas	primera envoltura de monómeros como se ha descrito para el núcleo en I y II, segunda envoltura como se ha descrito en I o IV para la envoltura

- 10 Estos polímeros de injerto, en particular polímeros de ABS y/o ASA en cantidades de hasta el 40 % en peso se emplean preferentemente para la modificación de la resistencia a impacto de PBT, eventualmente mezclados con hasta 40 % en peso de poli(tereftalato de etileno). Están disponibles productos combinados correspondientes con la marca comercial Ultradur®S (antiguamente Ultrablend®S de BASF AG).

- 15 En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias envueltas se pueden emplear también elastómeros homogéneos, es decir, de una envuelta de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de *n*-butilo o sus copolímeros. También estos productos se pueden preparar mediante el uso conjunto de monómeros reticulantes o monómeros con grupos reactivos.

- 20 Son ejemplos de polímeros en emulsión preferentes 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 interno de acrilato de *n*-butilo o a base de butadieno y una envoltura externa de los copolímeros que se han mencionado anteriormente y copolímeros de etileno con comonómeros que proporcionan grupos reactivos.

Los elastómeros descritos se pueden preparar también según otros procedimientos habituales, por ejemplo, polimerización en suspensión.

También se prefieren cauchos de silicona tal como están descritos en los documentos DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 y EP-A 319 290.

- 25 Evidentemente se pueden emplear también mezclas de los tipos de caucho que se han indicado anteriormente.

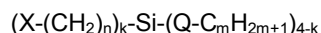
- 30 Como cargas C) en forma de fibras o partículas se mencionan fibras de vidrio, bolas de vidrio, ácido silícico amorfo, asbesto, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato. Las cargas C) en forma de fibras se emplean en cantidades de hasta el 60 % en peso, en particular de hasta el 35 % en peso, las cargas en forma de partículas se emplean en cantidades de hasta el 30 % en peso, en particular de hasta el 10 % en peso.

Como cargas en forma de fibras preferentes se mencionan fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, prefiriéndose en particular fibras de vidrio de vidrio exento de álcali. Las mismas se pueden emplear como mechas o vidrio cortado en las formas disponibles en el mercado.

- 35 Las cargas que absorben el láser intensamente tales como, por ejemplo, fibras de carbono, negro de humo, grafito, grafeno o nanotubos de carbono se emplean preferentemente en cantidades por debajo del 1 % en peso, de forma particularmente preferente por debajo del 0,05 % en peso.

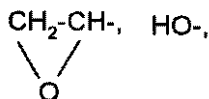
Las cargas en forma de fibras pueden estar pretratadas superficialmente para una mejor compatibilidad con el termoplástico con un compuesto de silano.

Son compuestos de silano adecuados aquellos de fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

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



5

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.

10 Son compuestos de silano preferentes aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano así como los correspondientes silanos que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

Los compuestos de silano se emplean 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 (en relación con C) para el revestimiento superficial.

Son adecuadas también cargas minerales aciculares.

15 Por cargas minerales aciculares se entiende en el sentido de la invención una carga mineral con un carácter acicular intensamente marcado. Como ejemplo se menciona wollastonita acicular. Preferentemente, el mineral presenta una proporción L/D (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferentemente de 8 : 1 a 11 : 1. La carga mineral puede estar pretratada eventualmente con los compuestos de silano que se han mencionado anteriormente; sin embargo, el pretratamiento no es necesario de forma obligatoria.

20 Como componente C), las masas de conformado termoplásticas de acuerdo con la invención pueden contener coadyuvantes de procesamiento habituales, tales como estabilizantes, retardantes de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes de desmoldeo, tintes tales como colorantes y pigmentos, plastificantes, etc.

25 Como ejemplos de retardantes de la oxidación y estabilizantes térmicos se mencionan fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1 % en peso en relación con el peso de las masas de conformado termoplásticas.

Como estabilizantes UV que se usan en general en cantidades de hasta el 2 % en peso en relación con la masa de conformado se mencionan distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas.

30 Se pueden añadir pigmentos inorgánicos y orgánicos así como colorantes tales como nigrosina y antraquinona como tintes. Se mencionan tintes particularmente adecuados, por ejemplo, en los documentos EP 1722984 B1, EP 1353986 B1 o DE 10054859 A1.

35 Además se prefieren 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 2 a 6 átomos de C.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono- o dibásicos. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido heptadecanoico, diácido dodecanoico, ácido behénico y, de forma particularmente preferente, ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

40 Los alcoholes alifáticos pueden ser de 1- a 4-hidroxilicos. Son ejemplos de alcoholes *n*-butanol, *n*-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerol y pentaeritritol.

45 Las aminas alifáticas pueden ser de mono- a tribásicas. Son ejemplos de esto estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, prefiriéndose en particular etilendiamina y hexametilendiamina. Son ésteres o amidas preferentes correspondientemente diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobehenato de glicerol y tetraestearato de pentaeritritol.

Se pueden emplear también mezclas de distintos ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo la proporción de la mezcla discrecional.

Otros lubricantes y agentes de desmoldeo se emplean habitualmente en cantidades de hasta el 1 % en peso. Estos son preferentemente ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico) así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

5 Como ejemplos de plastificantes se mencionan éster de dioctilo de ácido ftálico, éster de dibencilo de ácido ftálico, éster de butilbencilo de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, *N*-(*n*-butil)bencenosulfon-amida.

Las masas de conformado de acuerdo con la invención pueden contener también del 0 al 2 % en peso de polímeros de etileno que contienen flúor. En este caso se trata de polímeros del etileno con un contenido de flúor del 55 al 76 % en peso, preferentemente del 70 al 76 % en peso.

10 Son ejemplos de esto politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluor-propileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con partes menores (por norma general de hasta el 50 % en peso) de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables. Los mismos se describen, por ejemplo, por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, páginas 484 a 494 und por Wall en "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 1972).

15 Estos polímeros de etileno que contienen flúor están presentes distribuidos de forma homogénea en las masas de conformado y preferentemente presentan un tamaño de partícula  $d_{50}$  (valor medio en número) en el intervalo de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Estos reducidos tamaños de partícula se pueden conseguir de forma particularmente preferente mediante el uso de dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor y su inclusión en una masa fundida de poliéster.

20 Las masas de conformado termoplásticas de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos en sí conocidos al mezclarse los componentes de partida en dispositivos de mezcla habituales, tales como extrusoras de tornillo sin fin, molinos de Brabender o molinos de Banbury y al extruirse a continuación. Después de la extrusión se puede enfriar el extrudido y triturarse. Se pueden premezclar también componentes individuales (por ejemplo extensión o aplicación con tambor del componente B) sobre el granulado) y añadirse entonces las sustancias de partida restantes de forma individual y/o eventualmente mezcladas. Las temperaturas de mezcla se encuentran por norma general en de 230 a 290 °C. Preferentemente, el componente B) se puede añadir también como alimentación caliente (*hot feed*) o directamente a la entrada de la extrusora.

25 Según otra forma de trabajo preferente, los componentes B) así como eventualmente C) se pueden mezclar con un prepolímero de poliéster, confeccionarse y granularse. El granulado obtenido en fase sólida a continuación se condensa en gas inerte de forma continua o discontinua a una temperatura por debajo del punto de fusión del componente A) hasta la viscosidad deseada.

30 Las masas de conformado que se pueden usar de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de cuerpos de conformado transparentes a láser. Los mismos presentan preferentemente una transparencia a láser (a 1064 nm, medida en cuerpos de conformado de 2 mm de espesor según el procedimiento de medición descrito en los ejemplos) de al menos el 33 %, en particular al menos el 40 %.

35 Tales cuerpos de conformado transparentes a láser se usan, de acuerdo con la invención, para la fabricación de cuerpos de conformado mediante procedimiento de soldadura con radiación láser.

40 Como pieza de conformado que absorbe el láser se pueden emplear en general cuerpos de conformado de todos los materiales que absorben el láser. Esto pueden ser, por ejemplo, sustancias compuestas, duroplásticos o cuerpos de conformado preferentes de masas de conformado termoplásticas propias. Son masas de conformado termoplásticas adecuadas masas de conformado que poseen una absorción de láser suficiente en el intervalo de longitud de onda empleado. Las masas de conformado termoplásticas adecuadas pueden ser, por ejemplo, preferentemente termoplásticos que, mediante la adición de pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, negro de humo y/o mediante adición de pigmentos orgánicos u otros aditivos, absorben el láser. Son pigmentos orgánicos adecuados para la consecución de la absorción del láser, por ejemplo, compuestos orgánicos que absorben preferentemente IR tal como están descritos, por ejemplo, en el documento DE 199 16 104 A1.

45 Además son objeto de la invención cuerpos de conformado y/o combinaciones de piezas de conformado a las que se han unido piezas de conformado de acuerdo con la invención con la soldadura con radiación láser.

50 Las piezas de conformado de acuerdo con la invención son excelentemente adecuadas para aplicarse con el procedimiento de soldadura con radiación láser a piezas de conformado que absorben el láser de forma duradera y estable. Por tanto, son particularmente adecuadas para materiales para tapas, carcasas, piezas de montaje, sensores, por ejemplo para aplicaciones automovilísticas, de electrónica, telecomunicación, tecnología de la información, informática, doméstica, deportiva, médica o de ocio.

**Ejemplos**

Componente A/1:

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

Componente B:

B1	Formiato sódico Masa molar: 68 g/mol
B2	Acetato sódico Masa molar: 82 g/mol
B3	Estearato sódico Masa molar: 306,5 g/mol
B4	Adipato disódico Masa molar de equivalentes: 95 g/mol
B5	Sal de Na de ácido poliacrílico Mn aproximadamente 15000 g/mol Valor de pH de una solución acuosa al 10 %: 7 Masa molar (unidad de repetición): 94 g/mol

La preparación de las masas de conformado se realizó en un ZSK 25 a de 250 a 260 °C de perfil de temperatura plano y granulación.

10 Medición de la transparencia a láser

La determinación de la transmisión del láser a una longitud de onda de 1064 nm se llevó a cabo mediante una medición de potencia termoeléctrica. La geometría de medición estaba representada del siguiente modo: de un rayo láser (láser de Nd-YAG bombeado por diodos con una longitud de onda de 1064 nm, FOBA DP50) con una potencia total de 2 vatios se dividió mediante un divisor de haz (divisor de haz no polarizante tipo SQ2 de la empresa Laseroptik GmbH) un rayo de referencia en el ángulo de 90° con una potencia de 1 vatio. El mismo incidió sobre el sensor de referencia. La parte que atraviesa el divisor del haz del rayo original representa el rayo de medición con una potencia también de 1 vatio. El mismo estaba enfocado por un obturador de modo (5.0) detrás del divisor del haz sobre un foco con diámetro 0,18 µm. Con una separación de 80 mm por debajo del foco estaba colocado el sensor de medición de transparencia a láser (TL). La placa de ensayo se colocó a una separación de 2 mm por encima del sensor de medición de TL. Se trata de placas de ensayo moldeadas por inyección con las dimensiones 60\*60\*2 mm<sup>3</sup>, con saliente de cantos. Se midió en el centro de la placa (intersección de ambas diagonales). Los parámetros de moldeo por inyección se ajustaron a los siguientes valores:

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

25 La duración total de la medición ascendió a 30 s, estableciéndose el resultado de la medición en los últimos 5 s. Las señales de sensor de referencia y de medición se registraron al mismo tiempo. El comienzo de la medición se realiza al mismo tiempo que la introducción de la muestra. La transmisión y, por tanto, la transparencia a láser resultaron a partir de la siguiente fórmula:

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

30 Gracias a esta forma de medición se descartaron variaciones de la instalación de láser y errores subjetivos de lectura.

Para una placa se formó el valor medio de TL 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 típica para el material.

Se llevaron a cabo las siguientes mediciones adicionales:

Los exámenes calorimétricos mediante DSC según ISO 11357, velocidad de calentamiento y enfriamiento 20 K/min. La temperatura máxima de la cristalización  $T_{pc}$  se estableció en el primer ciclo de enfriamiento.

- 5 El ensayo de tracción se llevó a cabo de acuerdo con ISO 527.

Tabla 1:

Componente	Cantidad de nucl.	Cantidad de nucl.	TL a 1064 nm	IV (granulado)	$T_{pc}$ (granulado)
	[% en peso]	[mmol/kg PBT]	[% T]	[ml/g]	[°C]
Referencia	0	0	30	130	185
B1	0,5	73,5	44	110	203
B2	0,5	61	57	104	201
B3	1	32,6	53	100	200
B4	0,5	52,6	42	103	199
B5	0,5	73,2	41	102	200

Tabla 2

Componente	Cantidad de nucl. [% en peso]	Cantidad de nucl. [mmol/kg PB T]	TL a 1064 nm [% T]	Módulo de elasticidad [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento a la rotura [%]	IV (granulado) [ml/g]	T <sub>pc</sub> (granulado) [°C]
Referencia	0	0	30	2500	56	170	130	185
B3	0,2	6,5	24	2650	60	9,5	118	194
B3	0,4	13,1	29	2650	60	9	115	195
B3	0,6	19,6	39	2700	61	8,6	106	197
B3	0,8	26,1	46	2750	61	5,4	102	198
B3	1	32,6	53	2750	60	3,3	100	200
B3	1,5	48,9	55	2750	55	2,5	81	201
B3	2	65,3	62	2650	46	1,8	77	201
B2	0,1	12	28	2600	60	11	117	188
B2	0,2	24	45	2650	61	10	112	196
B2	0,3	37	54	2700	61	9,5	107	199
B2	0,4	49	55	2750	61	8	105	200
B2	0,5	61	57	2750	61	7,5	104	201
B2	0,75	91	58	2800	59	3,5	99	201
B2	1,0	122	53	2800	56	2,5	93	202

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de masas de conformado termoplásticas que contienen como componentes esenciales
    - A) del 29 al 99,8 % en peso de un poliéster,
    - B) del 0,2 al 2,0 % en peso de sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos alifáticos o sus mezclas, en relación con el 100 % en peso de A) y B), estando compuesto el componente B) de formiato sódico, acetato sódico, adipato disódico, sal sódica de ácido poliacrílico o sus mezclas, así como además
    - C) del 0 al 70 % en peso de otros aditivos, dando la suma de los % en peso de A) a C) el 100 %
- 5
- para la fabricación de cuerpos de conformado transparentes a láser de cualquier tipo.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo las masas de conformado, en relación con el 100 % de A) y B), de 15 a 200 mmol/kg de poliéster del componente B), refiriéndose esta indicación de la concentración al respectivo anión de ácido.
- 10
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, presentando el cuerpo de conformado una transparencia a láser de al menos el 33 % (medida a 1064 nm en un cuerpo de conformado de 2 mm de espesor).
4. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, presentando el componente B) un grado de polimerización n de 10 a 300.
- 15
5. Uso de cuerpos de conformado transparentes a láser de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 para la fabricación de cuerpos de conformado mediante procedimientos de soldadura con radiación láser.
6. Procedimiento para la fabricación de piezas de conformado soldadas, **caracterizado porque** se unen cuerpos de conformado transparentes a láser de acuerdo con la reivindicación 5 o de acuerdo con el uso de las reivindicaciones 1 a 4 con cuerpos de conformado que absorben el láser mediante soldadura con radiación láser.
- 20
7. Piezas de conformado soldadas obtenibles de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6 que son adecuadas para aplicaciones en los ámbitos eléctrico, electrónico, de telecomunicación, de la tecnología de información, informático, doméstico, deportivo, médico, automovilístico o de ocio.