



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 156**

51 Int. Cl.:
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
B29C 65/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02016828 .2**
86 Fecha de presentación : **04.12.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1258506**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.11.2002**

54 Título: **Procedimiento para la mejora de la calidad superficial de piezas de moldeo.**

30 Prioridad: **14.12.1999 DE 199 60 104**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Joachimi, Detlev;**
Elschner, Andreas;
Botzen, Manfred;
Krause, Frank y
Magerstedt, Herbert

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la mejora de la calidad superficial de piezas de moldeo.

5 La presente invención describe un procedimiento para la mejora de la calidad superficial de piezas de moldeo a partir de masas de moldeo termoplásticas con una percepción de color negro cuya transparencia láser se encuentra en el intervalo del material no coloreado.

10 Para la soldadura de piezas de moldeo de plástico existen distintos procedimientos (*Kunststoffe* 87, (1997), 11, 1632-1640). El requisito para un cordón de soldadura estable es, en el caso de los procedimientos ampliamente extendidos de soldadura por elemento calefactor y de soldadura por vibración (por ejemplo, de tubos de aspiración de vehículos), un reblandecimiento suficiente del asociado de unión en la zona de contacto antes de la propia etapa de ensamblaje.

15 En la compresión del asociado de soldadura, es decisivo para la resistencia del cordón de soldadura a formar que la presión empleada para ello se encuentre en un intervalo óptimo determinado. No debe ser demasiado grande, puesto que si no se comprime demasiado material fundido sobre la zona de contacto, pero tampoco debe ser demasiado pequeña, puesto que si no se llega igualmente a puntos débiles en el cordón de soldadura. Esto tiene su origen, entre otras cosas, en que en muchas piezas industriales que deben soldarse entre sí no puede alcanzarse un 100% de exactitud de ajuste. Mediante una presión de contacto suficientemente alta, puede conseguirse entonces ciertamente el contacto de las mitades de la pieza de moldeo por todo el cordón de soldadura, pero las diferentes relaciones de presión locales conducen a vertidos de material fundido de diferente medida sobre el cordón de soldadura y por tanto a resistencias locales de diferente valor. Es posible una disminución del problema, por ejemplo, mediante la elevación de la viscosidad en estado fundido (documento EP-A 0.685.528 A1), que ocasiona un vertido menor de material fundido sobre la zona de ensamblaje.

30 Como procedimiento alternativo a la soldadura por vibración y soldadura por elemento calefactor, encuentra cada vez más difusión en los últimos tiempos la soldadura por irradiación láser, particularmente con láser de diodos. La base de la soldadura por radiación láser de plásticos es la absorción de radiación en la masa de moldeo. Los polímeros puros son mayoritariamente transparentes o translúcidos para la radiación láser, es decir, sólo absorben un poco. Mediante pigmentos, cargas o reforzantes y aditivos, puede controlarse la absorción y por tanto la conversión de luz láser en calor.

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

40 Es un requisito para la aplicación de la soldadura por radiación láser que la radiación emitida por el láser atraviese en primer lugar un asociado de ensamblaje, que es suficientemente transparente para la luz láser de la longitud de onda utilizada, y después se absorba por el segundo asociado de ensamblaje en una capa fina de aproximadamente 100 µm y se convierta en calor, que conduce a la fusión en la zona de contacto y finalmente a la unión de ambos asociados de ensamblaje mediante un cordón de soldadura.

45 En el intervalo de longitud de onda del láser utilizado habitualmente para soldadura termoplástica (láser Nd:YAG: 1060 nm; láser de diodos de alta resolución: 800 a 1000 nm), los termoplásticos parcialmente cristalinos como poliamidas, por ejemplo poliamida 6 (PA6) y poliamida 66 (PA66) o poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(tereftalato de etileno) (PET), son mayoritariamente transparentes o translúcidos al láser.

50 Cuando se usan a continuación los términos transparente al láser y absorbente de láser, se refieren siempre al intervalo de longitud de onda citado anteriormente. Sin embargo, puede llegarse por la morfología parcialmente cristalina a una dispersión más o menos alta de la luz láser, de modo que la mayor parte de la transmisión corresponde a la proporción difusa. La medida de la potencia de transmisión para luz láser IR se realiza habitualmente con un espectrofotómetro y una esfera de integración fotométrica. Esta disposición de medida detecta también la proporción difusa de la radiación transmitida. Se mide no sólo a una longitud de onda, si no en un intervalo espectral que comprende todas las longitudes de onda láser utilizadas actualmente para el proceso de soldadura.

60 La transmisión de luz láser está afectada por componentes de las masas de moldeo termoplásticas que absorben luz de las correspondientes longitudes de onda. Estos son particularmente hollines, pero también otros tintes, pigmentos o cargas y reforzantes, por ejemplo, fibras de carbono. Para una aplicación industrial exitosa de la soldadura por irradiación láser para la unión de piezas de moldeo a partir de masas de moldeo termoplásticas es necesario por tanto una masa de moldeo absorbente de radiación láser y una masa de moldeo mayoritariamente transparente a la radiación láser.

65 Para la masa de moldeo absorbente de radiación láser pueden utilizarse, por ejemplo en el caso de compuestos PA6 reforzados con fibra de vidrio, masas de moldeo que contienen hollín. Dichas masas de moldeo se utilizan, por ejemplo, habitualmente también para tubos de aspiración de motores de combustión de vehículos que se ensamblan en procedimientos de soldadura por vibración.

ES 2 305 156 T3

En caso de que la absorción de la radiación se realice muy cercana a la superficie, lo que conduce posiblemente a una resistencia del cordón de soldadura menor, puede conseguirse eventualmente una mejora mediante la reducción de la concentración de hollín (*Kunststoffe* 87 (1997), 3, 348-350).

En el documento EP-A 0.751.865 se describe un procedimiento de soldadura por irradiación láser en el que se suelda una primera pieza de trabajo con una transmisión mayor del 60% con una segunda pieza de trabajo de transmisión despreciable. La baja transmisión del soporte de carcasa se consigue a este respecto mediante una pigmentación con 1 a 2% de tinte y, para la cubierta de carcasa, con una concentración menor de colorante, eventualmente también sin pigmentación. No se describe cuáles pigmentos o colorantes son adecuados.

Es por tanto una posibilidad fundamental en este caso para conseguir una unión firme de dos piezas de moldeo de PA6 reforzado con fibra de vidrio la combinación de, por ejemplo, PA6 reforzado con fibra de vidrio no coloreado como asociado transparente al láser con un PA6 reforzado con fibra de vidrio coloreado con hollín como asociado absorbente de láser.

La unión de una pieza de moldeo negra (por ejemplo, absorbente de láser coloreada con hollín) con una pieza de moldeo incolora o blanca (transparente al láser no coloreada) es sin embargo problemática para muchas aplicaciones. Particularmente en aplicaciones con altas cargas térmicas ($T > 100^{\circ}\text{C}$), como es típico por ejemplo para piezas de moldeo de poliamida en el campo de los automóviles, se llega muy rápidamente con piezas de moldeo no coloreadas a un amarilleamiento a amarronamiento de mal aspecto de la superficie, que es indeseable por razones estéticas.

El colorante usado más frecuentemente para la coloración negra de termoplásticos industriales es el hollín, utilizándose hollines que se fabrican mediante distintos procedimientos y poseen distintas distribuciones de tamaño de grano o superficies específicas. El uso de hollines es claramente más económico para la coloración negra que colorantes orgánicos o inorgánicos.

En muchos casos, la coloración con hollines o pigmentos inorgánicos afecta sin embargo negativamente a las propiedades mecánicas de los termoplásticos industriales, particularmente la tenacidad, medida por ejemplo como resistencia al impacto Izod según la norma ISO 180 1C.

En varios termoplásticos industriales, por ejemplo, en poliamida 6 y poliamida 66, los hollines actúan además como agentes de nucleación, es decir, el hollín actúa como núcleo de cristalización en el material fundido de poliamida y potencia por tanto la cristalización. La cristalización acelerada conduce sin embargo frecuentemente a un empeoramiento de la calidad superficial, particularmente en piezas de moldeo fabricadas en procedimientos de fundición inyectada. Por lo tanto, se utiliza frecuentemente en masas de moldeo termoplásticas una concentración lo menor posible de hollín. Las masas de moldeo de poliamida 6 reforzadas con fibra de vidrio presentan sin embargo también a muy bajas proporciones de hollín ($< 0,2\%$) una transmisión tan baja para la luz láser que no es posible la soldadura de piezas de moldeo correspondiente al procedimiento descrito en el documento EP-A 0.751.865. Una reducción continua de la concentración de hollín conduce ciertamente a una elevación de la transmisión, pero supone una gran desventaja en la percepción de color uniforme para la pieza de trabajo completa.

Es deseable una coloración lo más consistente posible del asociado de ensamblaje a soldar con la mejor calidad superficial posible. Una buena calidad superficial significa aquí ante todo superficies lo más lisas posibles de alto brillo.

Existe por tanto el objetivo de procurar un procedimiento para la mejora de la calidad superficial de piezas de moldeo a partir de masas de moldeo termoplásticas con una percepción de color negra cuya transparencia al láser se encuentre en el intervalo del material no coloreado. Dichas masas de moldeo utilizadas en el procedimiento pueden unirse bien en procedimientos de irradiación láser con piezas de moldeo absorbentes de láser, en las que ambas piezas de moldeo presentan al ojo humano un aspecto óptico similar respecto al color y calidad superficial.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que puede mejorarse la calidad superficial de piezas de moldeo a partir de masas de moldeo termoplásticas proporcionadas con una percepción de color negra cuya transparencia al láser se encuentra en el intervalo del material no coloreado mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

La combinación de colorantes para el cuerpo de moldeo coloreado negro que se irradia por el láser se selecciona de modo que la transmisión sea en el intervalo espectral VIS (intervalo de longitud de onda de luz de 400 nm a 700 nm), al menos en intervalos espectrales parciales $< 10\%$, y en el intervalo NIR (intervalo de longitud de onda de luz de 700 nm a 1.200 nm) $> 10\%$. Preferiblemente, la transmisión debería ascender en NIR a $> 20\%$ y la transmisión en VIS a $< 5\%$, con especial preferencia a $< 1\%$ (VIS) y $> 30\%$ (NIR).

Los colorantes se combinan de modo que, en el uso en una matriz no difusora, la extinción ascienda a 1 mm de grosor de capa en el intervalo VIS a $E \geq 2$ y en el intervalo NIR a $E \leq 2$. Preferiblemente, la extinción asciende a 1 mm de grosor de capa en el intervalo VIS a $E > 2,5$ y a $E < 1$ en el intervalo NIR, y con especial preferencia a $E > 3$ en el intervalo VIS y a $E < 0,1$ en el intervalo NIR.

Las masas de moldeo termoplásticas a utilizar en el procedimiento se colorean con la combinación de al menos dos colorantes de modo que resulte una percepción de color oscuro (valor de color normalizado $Y < 30$, preferiblemente

ES 2 305 156 T3

Y<20, con especial preferencia Y<10) de la masa de moldeo y que en el intervalo de luz visible (400 nm a 700 nm), al menos a un grosor de capa que puede encontrarse en el intervalo de 0,4 a 5 mm, aparezca una baja o nula transmisión ($\leq 10\%$) y en el intervalo de longitud de onda de 700 nm a 1200 nm, al menos en intervalos espectrales parciales, aparezca $>10\%$ de transmisión a irradiación con luz láser.

5 Se prefiere utilizar masas de moldeo que en el intervalo de la luz visible (400 nm a 700 nm), al menos a un grosor de capa que puede encontrarse en el intervalo de 0,4 a 5 mm, presenten una baja o nula transmisión ($\leq 5\%$) y en el intervalo de longitud de onda de 700 nm a 1.200 nm presenten al menos en intervalos espectrales parciales una transmisión $>20\%$, y que las masas de moldeo proporcionen una percepción de color oscuro (valor de color normalizado Y<30, preferiblemente Y<20, con especial preferencia Y<10).

10 Se utilizan con especial preferencia masas de moldeo que en el intervalo de luz visible (400 nm a 700 nm), al menos a un grosor de capa que puede encontrarse en el intervalo de 0,4 a 5 mm, presenten una baja o nula transmisión ($\leq 1\%$) y en el intervalo de longitud de onda de 700 nm a 1.200 nm, al menos en intervalos espectrales parciales, presenten una transmisión $>30\%$, y que proporcionen una percepción de color oscuro (valor de color normalizado Y<30, preferiblemente Y<20, con especial preferencia Y<10).

Los plásticos transparentes al láser utilizados contienen poliamidas o poliésteres termoplásticos.

20 Las poliamidas pueden fabricarse según distintos procedimientos y sintetizarse a partir de muy diferentes componentes y suministrarse, en casos de aplicación especiales, solos o en combinación con coadyuvantes de procesamiento, estabilizantes, asociados de composición (por ejemplo, elastómeros) o también materiales reforzantes (como, por ejemplo, cargas minerales o fibras de vidrio) a materiales con combinaciones de propiedades especialmente ajustadas. Son adecuadas también combinaciones con proporciones de otros polímeros, por ejemplo, polietileno, polipropileno, 25 ABS. Las propiedades de las poliamidas pueden mejorarse mediante la adición de elastómeros, por ejemplo, con respecto a la resistencia al impacto de, por ejemplo, poliamidas reforzadas. La multitud de posibilidades de combinación posibilita un número muy alto de productos con diferentes propiedades.

30 Para la fabricación de poliamidas son conocidos una multitud de métodos, en los que según el producto final deseado se utilizan diferentes componentes monoméricos y diferentes reguladores de cadena para el ajuste del peso molecular perseguido, o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores pretendidos a continuación.

35 Los procedimientos industrialmente relevantes para la fabricación de poliamidas operan sin excepciones mediante policondensación en estado fundido. En este ámbito, se entiende también como policondensación la polimerización hidrolítica de lactamas.

40 Son poliamidas preferidas las poliamidas parcialmente cristalinas que pueden fabricarse a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o los correspondientes aminoácidos.

45 Como productos de partida se tienen en consideración ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos como ácido adípico, ácidos 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas como, por ejemplo, hexametildiamina, 1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, los diaminodiciclohexilmetanos isoméricos, diaminodiciclohexilpropanos, bisaminometilciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, ácidos aminocarboxílicos como, por ejemplo, ácido aminocaprónico o las correspondientes lactamas. Están incluidas copoliamidas de varios de los monómeros citados.

Se utilizan con especial preferencia caprolactamas, con muy especial preferencia s-caprolactama.

50 Son especialmente adecuados además los compuestos basados mayoritariamente en PA6, PA66 y otras poliamidas o copoliamidas alifáticas y/o aromáticas, en los que en un grupo poliamida en la cadena polimérica se encuentran 3 a 11 grupos metileno.

55 Las poliamidas fabricadas según la invención pueden utilizarse también en mezclas con otras poliamidas y/u otros polímeros.

60 Adicionalmente, las masas de moldeo de poliamida pueden contener agentes ignífugos como, por ejemplo, compuestos de fósforo, compuestos halogenados orgánicos, compuestos de nitrógeno y/o hidróxido de magnesio, estabilizantes, coadyuvantes de procesamiento como, por ejemplo, deslizantes, agentes de nucleación, estabilizantes, modificadores de la resistencia al impacto como, por ejemplo, cauchos o poliolefinas, entre otros, a condición de que estos presenten una absorción no demasiado alta en el intervalo de longitud de onda del láser usado.

65 Como reforzantes en forma de fibra se tienen en cuenta, además de fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras minerales y fibras monocristalinas. Como cargas minerales adecuadas se citan, por ejemplo, carbonato de calcio, dolomita, sulfato de calcio, mica, mica fluorada, wolastonita, talco y caolín. Para la mejora de las propiedades mecánicas, los reforzantes en forma de fibra y las cargas minerales pueden estar tratados en superficie.

ES 2 305 156 T3

La adición de cargas puede realizarse antes, durante o después de la polimerización de monómeros hasta poliamida. Si se realiza la adición de las cargas según la invención después de la polimerización, se realiza preferiblemente mediante la adición a la mezcla fundida de poliamida en un extrusor. Si se realiza la adición de las cargas según la invención antes o durante la polimerización, la polimerización puede comprender fases en las que se trabaja en presencia de 1 a 50% en peso de agua.

Las cargas pueden presentarse en la adición ya en forma de partículas con el tamaño de partícula presente finalmente en la masa de moldeo. Como alternativa, las cargas pueden añadirse en forma de precursores, a partir de los cuales se generan las partículas presentes finalmente en la masa de moldeo sólo en el transcurso de la adición o introducción.

Como agentes ignífugos se tienen en cuenta, por ejemplo, fósforo rojo (documentos DE-A 3.713.746 A1 (=US-A-4.877.823) y EP-A-299.444 (=US-A-5.081.222), difenilos bromados o difeniléter en combinación con trióxido de antimonio e hidrocarburos cicloalifáticos clorados (Dechlorane® plus de Occidental Chemical Co.), oligómeros de estireno bromados (por ejemplo, en el documento DE-A-2.703.419) y poliestirenos de núcleo bromado (por ejemplo, Pyro-Chek 68® de FERRO Chemicals).

Como sinergistas para los compuestos halogenados citados se utilizan, por ejemplo, compuestos de cinc u óxidos de hierro.

Como otras alternativas, se han acreditado ante todo sales de melamina como agentes ignífugos, especialmente para poliamidas no reforzadas.

Además, se ha acreditado desde hace tiempo el hidróxido de magnesio como agente ignífugo para poliamida.

Las masas de moldeo de poliamida pueden contener, además de fibras de vidrio, adicionalmente polimerizados de caucho elástico (a menudo también designado como modificador de la resistencia al impacto, elastómero o caucho).

Los poliésteres parcialmente aromáticos se seleccionan del grupo de derivados de poli(tereftalato de alquilideno), preferiblemente se seleccionan del grupo de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de butileno), con especial preferencia de poli(tereftalato de butileno), con muy especial preferencia de poli(tereftalato de butileno).

Se entiende por poliéster parcialmente aromático materiales que contienen, además de porciones moleculares aromáticas, también porciones moleculares alifáticas.

Los poli(tereftalatos de alquileno) en el sentido de la invención son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (por ejemplo, dimetilésteres o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden fabricarse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos de 2 a 10 átomos de C según procedimientos conocidos ("Kunststoff-Handbuch", vol. VIII, pág. 695 y siguientes, Karl-Hanser Verlag, Múnich, 1973).

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos un 80%, preferiblemente un 90% en moles, referido al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos un 80%, preferiblemente al menos un 90% en moles, referido al componente diol, de restos etilenglicol y/o 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol.

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos de ácido tereftálico, hasta un 20% en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos de 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 12 átomos de C, como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, adípico, sebácico, azelaico o ciclohexanodiacético.

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos etileno o 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol, hasta un 20% en moles de otros dioles alifáticos de 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos de 6 a 21 átomos de C, por ejemplo, restos de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3- y -1,6-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di(β -hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis(3- β -hidroxietoxifenil)propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)propano (documentos DE-OS 2.407.647, 2.407.776, 2.715.932).

Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrafuncionales o ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 1.900.270 y US-A 3.692.744. Son ejemplos de agentes de ramificación preferidos ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

Se prefiere el uso de no más de un 1% en moles del agente de ramificación, referido al componente ácido.

ES 2 305 156 T3

Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno) que se fabrican sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol (poli(tereftalato de etileno y butileno)), y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

5 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos son también copoliésteres que se fabrican a partir de al menos dos de los componentes ácidos anteriormente citados y/o a partir de al menos dos de los componentes alcohol anteriormente citados, son copoliésteres especialmente preferidos poli(tereftalatos de etilenglicol/1,4-butanodiol).

10 Los poli(tereftalatos de alquileno) poseen en general una viscosidad intrínseca de aprox. 0,4 a 1,5, preferiblemente 0,5 a 1,4, medida respectivamente en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C.

Además, los poliésteres parcialmente aromáticos pueden contener aditivos como, por ejemplo, cargas y reforzantes como, por ejemplo, fibras de vidrio o cargas minerales, agentes ignífugos, coadyuvantes de procesamiento, estabilizantes, coadyuvantes de fluencia, antiestáticos y otros aditivos habituales.

15 Como cargas y reforzantes en forma de fibra o partícula para las masas de moldeo según la invención pueden añadirse fibras de vidrio, bolas de vidrio, tejidos de vidrio, fieltros de vidrio, fibras de aramida, fibras de titanato de potasio, fibras naturales, sílice amorfa, carbonato de magnesio, sulfato de bario, feldespatos, mica, silicatos, cuarzo, talco, caolín, wolastonita entre otros, que pueden ser también de superficie tratada. Los reforzantes preferidos son 20 fibras de vidrio comerciales. Las fibras de vidrio, que tienen en general un diámetro de fibra entre 8 y 18 µm, pueden añadirse como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o molidas, pudiendo suministrarse las fibras con un sistema de encolado y un adhesivo o sistema adhesivo adecuados, por ejemplo, basado en silano.

25 Son también adecuadas cargas minerales en forma acicular. Por cargas minerales en forma acicular se entiende en el sentido de la invención una carga mineral con estructura muy marcadamente en forma acicular. Como ejemplo, se cita la wolastonita en forma acicular. Preferiblemente, el mineral muestra una relación de L/D (longitud-diámetro) de 8:1 a 35:1, preferiblemente de 8:1 a 11:1. La carga mineral puede estar eventualmente tratada en superficie.

30 Preferiblemente, la masa de moldeo de poliéster contiene de 0 a 50 partes en peso, preferiblemente de 0 a 40, particularmente de 10 a 30 partes en peso de cargas y/o reforzantes añadidos. Pueden usarse igualmente masas de moldeo de poliéster sin cargas ni/o reforzantes.

35 Como agentes ignífugos son adecuados compuestos orgánicos o compuestos halogenados comerciales con sinergistas o compuestos de nitrógeno orgánicos o compuestos de fósforo orgánicos/inorgánicos comerciales. Pueden utilizarse también aditivos ignífugos minerales como hidróxido de magnesio o hidratos de carbonato de Ca-Mg (por ejemplo, documento DE-A 4.236.122). Como compuestos que contienen halógeno, particularmente bromados y clorados, se citan, por ejemplo: bistetrabromoftalimida de 1,2-etileno, resina de tetrabromobisfenol A epoxidada, oligocarbonato de tetrabromobisfenol A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol A, pentabromopoliacrilato y poliestireno bromado. Como 40 compuestos de fósforo orgánicos son adecuados los compuestos de fósforo según el documento WO 98/17.720, por ejemplo, fosfato de trifenilo (TPP), bis(difenilfosfato) de resorcinol incluyendo oligómeros (RDP), así como bisdifenilfosfato de bisfenol A incluyendo oligómeros (BDP), fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos de nitrógeno se tienen en cuenta particularmente melamina y cianurato de melamina. Como sinergistas son adecuados, por ejemplo, compuestos de antimonio, particularmente trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de estaño como, por ejemplo, estannato de 45 estaño y boratos. Pueden añadirse formadores de carbono y/o polimerizados de tetrafluoroetileno.

Los poliésteres parcialmente aromáticos pueden contener aditivos habituales como agentes contra la degradación térmica, agentes contra la reticulación térmica, agentes contra el daño por luz ultravioleta, plastificantes, agentes de deslizamiento y desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos y eventualmente otros estabilizantes.

50 Las masas de moldeo de poliéster parcialmente aromático se fabrican mezclando los respectivos componentes de modo conocido y combinando en estado fundido o extruyendo en estado fundido a temperaturas de 200°C a 330°C en instalaciones habituales como, por ejemplo, masadores internos, extrusores o extrusores de doble husillo. En la etapa de combinación en estado fundido o extrusión en estado fundido, pueden añadirse aditivos adicionales como, 55 por ejemplo, reforzantes, estabilizantes, agentes de deslizamiento y desmoldeo, agentes de nucleación y otros aditivos.

Como ejemplos de retardantes de la oxidación y estabilizantes térmicos se citan fenoles y/o fosfitos con impedimento estérico, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilamina, representantes sustituidos distintamente de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta un 1% en peso referidas al peso de las masas de 60 moldeo termoplásticas.

Como estabilizantes de UV, que se usan en general en cantidades de hasta un 2% en peso referidas a la masa de moldeo, se citan resorcinas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas distintamente sustituidos.

65 Pueden añadirse pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y hollín, además pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos así como tintes como nigrosina y antraquinona como colorantes, así como otros colorantes en caso de que estos no absorban en el intervalo del láser usado. En otro caso, deben utilizarse en cantidades tan pequeñas que sea posible al menos una transmisión parcial de la luz láser.

ES 2 305 156 T3

Como agentes de nucleación pueden utilizarse, por ejemplo, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.

Los agentes de deslizamiento y desmoldeo, que se utilizan habitualmente en cantidades de hasta un 1% en peso, son preferiblemente ceras de éster, estearato de pentaeritrita (PETS), ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo, estearato de Ca o Zn) así como derivados amida (por ejemplo, bistestearilamida de etileno) o cera Montana, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

Como ejemplos de plastificantes se citan éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites hidrocarbonados y *N*-(*n*-butil)bencenosulfonamida.

Se prefiere especialmente el uso adicional de polimerizados con elasticidad de tipo caucho (a menudo designado también como modificador de la resistencia al impacto, elastómero o caucho).

Se trata muy generalmente a este respecto de copolimerizados que están constituidos preferiblemente por al menos dos de los siguientes monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y ésteres de ácido acrílico o metacrílico de 1 a 18 átomos de C en el componente alcohol.

Dichos 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).

Además, pueden utilizarse también mezclas de tipos de caucho.

La combinación de colorantes se selecciona de los tintes de tipo pirazolona, perinona y antraquinona, además del tipo metina, azoico y de cumarina y/o de pigmentos que contienen metal como pigmentos inorgánicos y complejos metálicos de tintes azoicos, de azometina o metina, colorantes de azometina, quinacridona, dioxazina, isoindolina, isoindolinona, perileno, ftalocianina, pirrolopirrol y tioíndigo y vanadato de bismuto.

Son ejemplos de pigmentos inorgánicos trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, carbonato de plomo básico, sulfato de plomo básico o silicato de plomo, blanco de cinc, dióxido de titanio (anatasa, rutilo), óxido de cinc, sulfuro de cinc, óxidos metálicos como azul de Prusia, cromato de plomo, sulfocromato de plomo, titanato de cromo-antimonio, óxidos de cromo, óxidos de hierro, azul cobalto, azul cobalto cromo, gris cobalto níquel, azul manganeso, violeta manganeso, naranja molibdato, rojo molibdato, titanato de níquel-antimonio, azul ultramarino, así como sulfuros metálicos como trisulfuro de antimonio, sulfuro de cadmio, sulfoseleniuro de cadmio, silicatos de circonio, azul de circonio y vanadio, amarillo de circonio y praseodimio.

Como tintes solubles en polímeros son adecuados, por ejemplo, tintes de dispersión como aquellos del grupo de la antraquinona, por ejemplo, alquilamino-, amino-, arilamino-, ciclohexilamino-, hidroxi-, hidroxiamino- o fenilmercaptoantraquinonas, así como complejos metálicos de tintes azoicos, particularmente complejos de 1:2-cromo o cobalto de tintes monoazoicos, así como tintes fluorescentes, por ejemplo, aquellos del grupo de benzotiazol, cumarina, oxarina o tiazina.

Los tintes solubles en polímeros pueden utilizarse también en combinaciones con cargas y/o pigmentos, particularmente con pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio.

Los tintes o pigmentos usados deben presentar en el intervalo espectral NIR ninguna o sólo una baja absorción y deberían ser compatibles con la poliamidas o poliésteres termoplásticos.

Los aditivos de pigmento adecuados son, por ejemplo, ácidos grasos con al menos 12 átomos de C, como ácido behénico o ácido esteárico, sus amidas, sales o ésteres como estearato de aluminio, estearato de magnesio, estearato de cinc o behenato de magnesio, así como compuestos de amonio cuaternario como sales de trialquil C₁-C₄-bencilamonio, ceras como cera de polietileno, ácidos de resina como ácido abiético, jabones de colofonia, colofonia hidrogenada o dimerizada, ácidos disulfónicos de parafina C₁₂-C₁₈ o alquilfenoles.

Ejemplos

Se mezclaron físicamente PA6 no reforzado (Durethan B30S, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, viscosidad relativa= 3,0) o PA6 reforzado con fibra de vidrio (Durethan BKV30, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, viscosidad relativa= 3,0) con hollín (ensayo comparativo, uso de mezclas madre) o mezclas de colorantes orgánicos y se colorearon homogéneamente mediante combinación en un extrusor de doble husillo (ZSK 32 de la compañía Werner und Pfleiderer) a temperaturas de masa de 260 a 300°C. Se hiló la mezcla fundida a continuación por un baño de agua y se granuló. Se llevaron a cabo todas las medidas de viscosidad en *m*-cresol (solución al 1%, T= 25°C).

Se procesó el gránulo obtenido en una máquina de fundición inyectada de tipo Arburg 320-210-500 en condiciones de masa de moldeo convencionales (temperaturas de masa de 250 a 290°C, temperaturas de instrumento de 70 a 90°C)

ES 2 305 156 T3

para las medidas de transmisión láser y ensayos de soldadura hasta placas de muestra de color de 2 mm a 4 mm de grosor (60 mm x 40 mm).

Se dan ejemplos de la composición y propiedades de las masas de moldeo según la invención o material comparativo en las tablas 1 a 4.

TABLA 1

Composición de las masas de moldeo

		Ej. 1	Ej. 2	Comp 1	Comp 2	Comp 3	Comp 4	Ej.3	Ej. 4	Comp 5	Comp 6
PA6 ¹⁾	Peso (%)	97,77	99,62	99,8	99,9	69,8	69,9	69,77	69,62	100	70
Hollín ²⁾	Peso (%)	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1				
Fibra de vidrio ³⁾	Peso (%)					30	30	30	30		30
Amarillo Macrolex 3G ⁴⁾	Peso (%)	0,04	0,06		-			0,04	0,06		
Rojo Macrolex EG ⁵⁾	Peso (%)	0,12	0,20		-			0,12	0,20		
Verde Macrolex 5B ⁶⁾	Peso (%)	0,07	0,12		-			0,07	0,12		
1) PA6 de viscosidad= 3,0, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, al que pueden añadirse los aditivos habituales en las cantidades habituales y a concentraciones constantes (0,01-0,5%) en forma de agente de nucleación (microtalco), estabilizante térmico (Cul/KBr) y agente de desmoldeo (cera de éster Montana) 2) Cantidad absoluta de hollín en % en peso; se utilizó mezcla madre UN2014 al 50% de la compañía Cabot 3) CS 7928: producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania 4) producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, tinte de pirazolona, amarillo Solvent 93, índice de color 48160 5) producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, tinte de perinona, rojo Solvent 135 6) producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania, tinte de antraquinona, verde Solvent 3, índice de color 61565											

Práctica y resultados de las medidas de transmisión láser

Las placas de muestra de material absorbente de láser IR y transparente al láser IR se midieron ambas con una disposición de medida de la transmisión compuesta por un fotospectrómetro y una esfera de integración fotométrica, que recoge tanto la luz transmitida directamente como la luz dispersada. Para las muestras absorbentes de láser IR, se obtienen valores de medida <0,1% en el intervalo espectral NIR entre 800 y 1.200 nm, mientras que el material transparente al láser IR presenta un nivel de transmisión típicamente de 20 a 70%.

ES 2 305 156 T3

TABLA 2

Resultado de las medidas de transmisión*

		Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Ej. 3	Ej. 4	Comp. 5	Comp. 6
Longitud de onda (nm)	Grosor de muestra (mm)										
400	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
500	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
600	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
700	2	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	53	53
800	2	49	48	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	47	56	57
900	2	55	55	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	54	54	58	59
1000	2	59	60	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	58	59	61	62
1100	2	62	63	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	61	62	63	65
1200	2	45	45	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	49	45	51
1300	2	64	64	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	64	65	64	67
1400	2	53	54	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	56	57	53	59
400	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
500	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
600	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
700	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	34	40
800	4	26	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	22	21	36	32
900	4	31	30	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	36	33
1000	4	35	34	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	30	31	37	35
1100	4	37	37	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	33	34	38	37
1200	4	16	16	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	19	19	16	22
1300	4	36	36	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	36	37	36	40
1400	4	24	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	23	31
* Transmisión total (%), aparato de medida PE Lambda 900, 0°/difus., ref. aire T= 100%, medida parcialmente con atenuador											

Puesto que en todas las muestras se trata de material muy fuertemente difusor, se evaluó la transmisión total como la suma de la transmisión directa y difusa.

Las muestras correspondientes a los ejemplos comparativos no presentan a 1000 nm y en el intervalo de longitud de onda adyacente prácticamente ninguna transmisión, sino una absorción casi completa, mientras que las muestras de los ej. 1 a 4 coloreadas según la invención muestran una transmisión todavía alta, en la que ésta es la transmisión total (compuesta predominantemente por las proporciones de radiación difusa). Los valores de medida para la transmisión de las muestras coloreadas según la invención se encuentran sólo despreciablemente por debajo de los valores que se han medido para el material no coloreado comp. 5 y 6.

Adicionalmente para la mejora de las muestras de PA, se determinó la transmisión de placas de muestra de color de 1 y 4 mm de grosor de policarbonato coloreado con combinaciones de colorantes según la invención correspondientes a los ejemplos 1 y 2. Como material de referencia, sirvió policarbonato no coloreado. Puesto que el policarbonato

ES 2 305 156 T3

no presenta difusión, puede determinarse aquí un coeficiente de extinción independiente del grosor de capa que se encuentra en ambas coloraciones según la invención analizadas para el intervalo espectral VIS (400 nm a 700 nm) a $E > 4$ y para el intervalo espectral NIR (700 nm a 1.200 nm) a $E < 0,002$.

5 Práctica y resultados de los ensayos de soldadura por láser

Para comprobar la idoneidad de las masas de moldeo para soldadura por radiación láser se llevaron a cabo ensayos de soldadura con un láser de Nd-Yag. Se serraron las placas de muestra transparentes a la radiación láser a una anchura de 20 mm.

Se fijaron las muestras en un dispositivo y se ensamblaron entre sí en forma de T como se observa en la figura 1. Las muestras de 2 mm se soldaron con aprox. 20 W a 6 mm/s y 2 barridos y las muestras de 4 mm con aprox. 35 W y 4 barridos.

Un barrido significa el recorrido de la anchura completa de la muestra con la radiación láser activada.

Las muestras soldadas en forma de T se cargaron como se representa en la figura 2 en un ensayo de tracción hasta rotura.

La fuerza medida para ello se convirtió mediante la superficie de soldadura en una resistencia a la tracción. Los valores de resistencia conseguidos se encuentran a un buen nivel.

TABLA 3

Resultados del ensayo de tracción en placas soldadas por radiación láser

		Resistencia a la tracción en N/mm ²	
		Grosor de pared	
		2 mm	4 mm
Pares de material			
Material 1*	Material 2		
Ej. 3	Comp. 3	46,1	75,9
Ej. 4	Comp. 3	47,3	68,4
Ej. 3	Comp. 4	50,0	74,6
Ej. 4	Comp. 4	39,2	63,1
Comp. 4	Comp. 4	No soldable	No soldable
Comp. 3	Comp. 3	No soldable	No soldable
* Como material 1, se entiende aquí la pieza de moldeo/material que se pone primero en contacto con la radiación láser			

Se realizó la estimación de la calidad superficial mediante la medida del brillo en placas rectangulares inyectadas axialmente mediante barra colada (155x75x2 mm³). Para una mejor diferenciación, se produjeron las placas a distintas velocidades de inyección, con lo que, según la experiencia, aumenta la calidad superficial, es decir, ante todo el brillo superficial de PA6 no reforzado y de PA6 reforzado con fibra de vidrio en condiciones de procesamiento mantenidas por lo demás constantes con una velocidad de inyección creciente. De la Tabla 4 resulta claramente evidente que las masas de moldeo de poliamida coloreadas según la invención a bajas velocidades de inyección dan como resultado placas con mayor brillo superficial que con masas de moldeo que se han coloreado con colorantes convencionales (hollín).

ES 2 305 156 T3

TABLA 4

Resultado de la medida de brillo según la norma DIN 67530

	Comp. 3	Comp. 4	Ej. 3	Ej. 4
Velocidad de inyección (mm/s)				
10	1	1	4	6
20	3	3	26	26
30	6	8	42	44
40	12	15	43	52
50	18	23	43	47
60	25	29	44	46
70	30	37	41	48

La estimación de la percepción del color oscuro se realizó mediante la caracterización colorimétrica de placas rectangulares fabricadas a una velocidad de inyección de 50 mm/s con un espectrofotómetro Ultra Scan XL de la compañía Hunter. Las medidas de reflexión se llevaron a cabo a una iluminación de muestra policromática con geometría de medida de 0°/8° con brillo para el tipo de luz normalizada D65/10° según la norma DIN 5033. Se perciben como oscuros colores con valores de color normalizados $Y < 30$, preferiblemente $Y < 20$, con especial preferencia < 10 .

TABLA 5

Resultados de la caracterización colorimétrica

	Comp. 3	Comp. 4	Ej. 3	Ej. 4
Valor de color normalizado Y	4,89	4,91	4,59	4,57

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la mejora de la calidad superficial de piezas de moldeo a partir de masas de moldeo termoplásticas con una percepción de color negra cuya transparencia láser se encuentra en el intervalo del material no coloreado, **caracterizado** porque en las masas de moldeo termoplásticas utilizadas para ello resulta una percepción de color oscura (es decir, un valor de color normalizado de $Y < 30$) mediante la combinación de al menos dos colorantes y porque en el intervalo de la luz visible (400 nm a 700 nm), a un grosor de capa que se encuentra en el intervalo de 0,5 a 5 mm, aparece una transmisión baja o nula (es decir, una transmisión $\leq 10\%$) y en el intervalo de longitud de onda de 700 nm a 1.200 nm, al menos en intervalos espectrales parciales, aparece una transmisión $> 10\%$ a irradiaciones con luz láser, en el que las combinaciones de colorantes se seleccionan de los tintes de tipo pirazolona, perinona y antraquinona, metina, azoicos y cumarina y/o pigmentos que contienen metal como pigmentos inorgánicos y complejos metálicos de tintes azoicos, de azometina o metina, colorantes de azometina, quinacridona, dioxazina, isoindolina, isoindolinona, perileno, ftalocianina, pirrolopirrol y tioíndigo y vanadato de bismuto, y en el que las masas de moldeo contienen poliamidas o poliésteres termoplásticos y los colorantes se combinan de modo que, en el uso en una matriz no difusora, la extinción a 1 mm de grosor de capa asciende en el intervalo VIS a $E \geq 2$ y en el intervalo NIR a $E \leq 2$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las masas de moldeo termoplásticas contienen sólo poliamidas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque las masas de moldeo termoplásticas contienen 10-60% de fibras de vidrio.

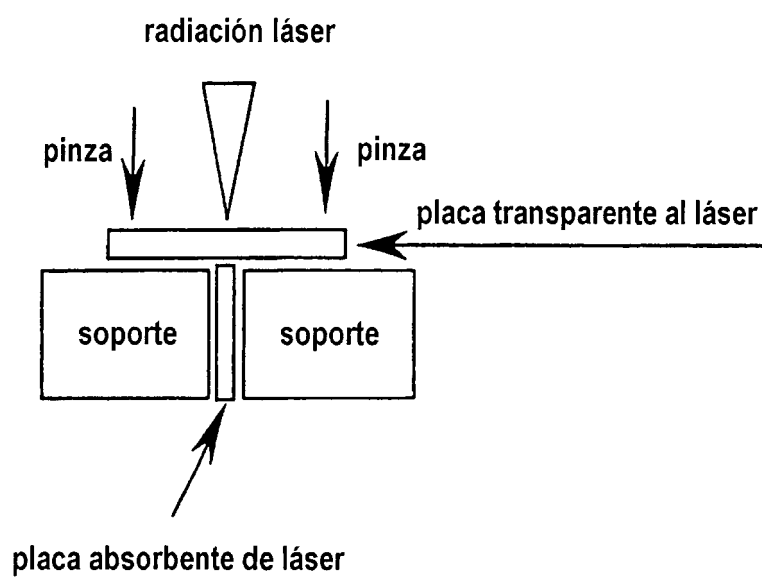


Figura 1

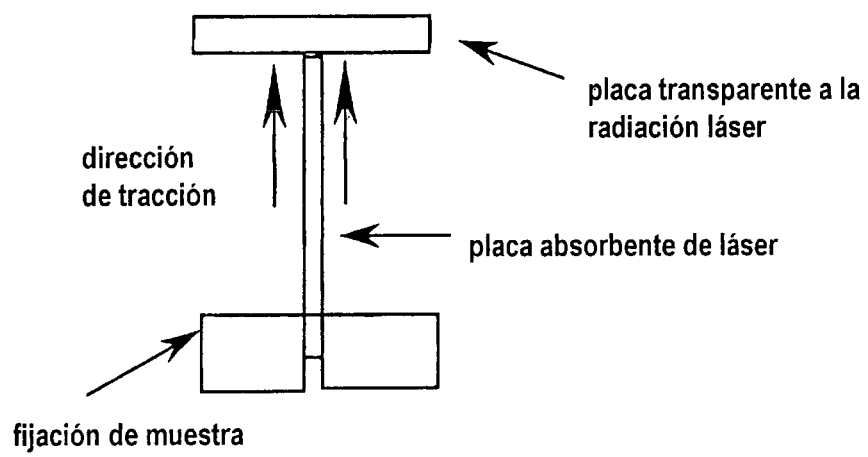


Figura 2