

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Dezember 2011 (15.12.2011)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/154518 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 65/16 (2006.01) *C08K 5/3435* (2006.01)
C08K 5/1535 (2006.01) *C08K 5/45* (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)

BERE, Marius Sorin [DE/DE]; Glatzer Str. 5, 69124 Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/059673

(74) Anwalt: FÉAUX DE LACROIX, Stefan; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Patentanwälte, Eastsite One Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juni 2011 (10.06.2011)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10165713.8 11. Juni 2010 (11.06.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

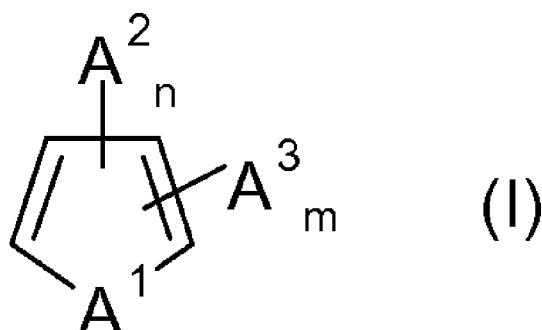
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VON BENTEN, Rebekka [DE/DE]; Marienstr. 18, 67063 Ludwigshafen (DE). EIBECK, Peter [DE/DE]; Lichtenbergerstr. 2, 67346 Speyer (DE). HECKMANN, Walter [DE/DE]; Geiersbergstr. 2, 69469 Weinheim (DE). KURIKOV, Jordan [DE/DE]; G 7, 4f, 68159 Mannheim (DE). PUL-

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LASER-TRANSPARENT PBT COMPRISING ORGANIC ADDITIVES

(54) Bezeichnung : LASERTRANSPARENTES PBT MIT ORGANISCHEN ADDITIVEN



(57) Abstract: The invention relates to the use of thermoplastic molding compounds, containing as essential components A) a polyester, B) 20 to 200 mmol/kg polyester A) of at least one compound of general formula (I) having the respective meanings independently of each other on each position -A¹- , -NR-, -O-, -S-, -CH = A⁴ - with R H or C₁₋₆-alkyl, A⁴ N or CH A² COOX or OX with X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3 A³ C₁₋₆-alkyl, C₆₋₁₂-aryl, C₇₋₁₃-alkaryl, C₇₋₁₃-aralkyl, 0-C₁₋₆-alkyl, 0-C₆₋₁₂-aryl, O- C₇₋₁₃-alkaryl, 0-C₇₋₁₃-aralkyl, COOX', OX', SX', SO₃X' with X' H or X, S-C₁₋₆-alkyl, S-C₆₋₁₂-aryl, NR₂, halogen, NO₂, n an integer from 1 to 4, m an integer from 0 to 4 - n, where m = 1, if A³ = NO₂ with the understanding that the number of mmol refers to the group(s) COOX and OX and SX' with X' = X, provided these are present in the compound of the general formula (I), and moreover 0 to 230 wt % further additives, relative to the weight of component A), for producing laser-transparent molded bodies of any kind.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, — CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Veröffentlicht:

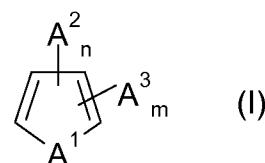
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Verwendung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten A) einen Polyester, B) 20 bis 200 mmol/kg Polyester A) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit der Bedeutung jeweils unabhängig an jeder Position -A¹- -NR-, -O-, -S-, -CH = A⁴ - mit R H oder C₁₋₆-Alkyl, A⁴N oder CH A² COOX oder OX mit X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3 A³ C₁₋₆-Alkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₁₃-Alkaryl, C₇₋₁₃-Aralkyl, 0-C₁₋₆-Alkyl, 0-C₆₋₁₂-Aryl, O- C₇₋₁₃-Alkaryl, 0-C₇₋₁₃-Aralkyl, COOX', OX', SX', SO₃X' mit X' H oder X, S-C₁₋₆-Alkyl, S-C₆₋₁₂-Aryl, NR₂, Halogen, NO₂, n ganze Zahl von 1 bis 4 m ganze Zahl von 0 bis 4 - n, wobei m = 1, wenn A³ = NO₂ mit dem Verständnis, dass die Anzahl der mmol sich auf die Gruppe(n) COOX und OX und SX' mit X' = X bezieht, sofern diese in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) vorliegen, sowie darüber hinaus 0 bis 230 Gew.% weiterer Zusatzstoffe, bezogen auf das Gewicht der Komponente A), zur Herstellung von lasertransparen-ten Formkörpern jeglicher Art.

Lasertransparentes PBT mit organischen Additiven

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten
- A) einen Polyester,
- 10 B) 20 bis 200 mmol/kg Polyester A) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



- 15 mit der Bedeutung
jeweils unabhängig an jeder Position
- A¹- -NR-, -O-, -S-, -CH = A⁴ – mit R H oder C₁₋₆-Alkyl, A⁴ N oder CH
- A² COOX oder OX mit X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3
- A³ C₁₋₆-Alkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₁₃-Alkaryl, C₇₋₁₃-Aralkyl, O-C₁₋₆-Alkyl, O-C₆₋₁₂-Aryl, O-C₇₋₁₃-Alkaryl, O-C₇₋₁₃-Aralkyl, COOX', OX', SX', SO₃X' mit X' H oder X,
S-C₁₋₆-Alkyl, S-C₆₋₁₂-Aryl, NR₂, Halogen, NO₂,
- n ganze Zahl von 1 bis 4
- m ganze Zahl von 0 bis 4 – n, wobei m = 1, wenn A³ = NO₂
- 20 mit dem Verständnis, dass die Anzahl der mmol sich auf die Gruppe(n) COOX und OX und SX' mit X' = X bezieht, sofern diese in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) vorliegen, sowie darüber hinaus
- C) 0 bis 230 Gew.% weiterer Zusatzstoffe, bezogen auf das Gewicht der Komponente A),

zur Herstellung von lasertransparenten Formkörpern jeglicher Art.

- Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der lasertransparenten Formkörper zur
35 Herstellung von Formkörpern mittels Laserdurchstrahlschweißverfahren, Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper sowie deren Verwendung in unterschiedlichen Anwendungsbereichen.

Derartige Komponenten B) sind z. B. in Polymer Engineering and Science 1990, BO (5), Seite 270 ff bzw. 1995, 35 (17), Seite 1407 ff, Journal of Appl. Pol. Sci. 2004, 93, Seite 590 ff sowie US 4,393,178 und EP-A-0 251 732 als Keimbildner für PET
5 Compounds beschrieben. Die optischen Eigenschaften der Compounds wurden nicht untersucht.

Für die Verschweißung von Kunststoffformteilen existieren verschiedene Verfahren (Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632 – 1640). Voraussetzung für eine stabile Schweißnaht
10 ist im Falle der weit verbreiteten Verfahren des Heizelementschweißens und des Vibrationsschweißens (z. B. von KFz-Saugrohren) ein ausreichendes Erweichen der Verbindungspartner in der Kontaktzone vor dem eigentlichen Fügeschritt.

Als alternative Methode zum Vibrationsschweißen und Heizelementschweißen findet
15 das Laserdurchstrahlschweißen, insbesondere mit Diodenlaser in letzter Zeit immer stärkere Verbreitung.

Grundlegende Prinzipien des Laserdurchstrahlschweißens sind in der Fachliteratur beschrieben (Kunststoffe 87, (1997) 3, 348 – 350; Kunststoffe 88, (1998), 2, 210 – 212;
20 Kunststoffe 87 (1997) 11, 1632 – 1640; Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18 – 19; Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42 -46).

Voraussetzung für die Anwendung des Laserdurchstrahlschweißens ist, dass die vom Laser emittierte Strahlung zunächst ein Formteil durchdringt, das für Laserlicht der eingesetzten Wellenlänge ausreichend transparent ist und im folgenden dieser Anmeldungsschrift als lasertransparentes Formteil bezeichnet wird, und dann von einem zweiten Formteil in einer dünnen Schicht absorbiert wird, das das lasertransparente Formteil kontaktiert und im folgenden laserabsorbierendes Formteil genannt wird. In der dünnen Schicht, die das Laserlicht absorbiert, wird die Laserenergie in Wärme umgewandelt, die zum Aufschmelzen in der Kontaktzone und letztlich zur Verbindung des lasertransparenten und des laserabsorbierenden Formteils durch eine Schweißnaht führt.
30

Für Laserdurchstrahlschweißen werden üblicherweise Laser im Wellenlängenbereich
35 von 600 bis 1200 nm eingesetzt. Im Bereich der Wellenlänge der für das Thermoplastschweißen eingesetzten Laser sind Nd:YAG-Laser (1064 nm) oder Hochleistungsdiodenlaser (800 – 1000 nm) üblich. Wenn im Folgenden die Begriffe lasertransparent und laserabsorbierend verwendet werden, beziehen sie sich immer auf den oben genannten Wellenlängenbereich.

Für das lasertransparente Formteil ist im Gegensatz zum laserabsorbierenden Formteil eine hohe Lasertransparenz im bevorzugten Wellenlängenbereich erforderlich, damit der Laserstrahl bis zur Schweißfläche mit der erforderlichen Energie vordringen kann. Die Messung des Transmissionsvermögens für IR-Laserlicht erfolgt beispielsweise mit einem Spektralphotometer und einer integrierenden Photometerkugel. Diese Meßanordnung detektiert auch den diffusen Anteil der transmittierten Strahlung. Es wird nicht nur bei einer Wellenlänge, sondern in einem Spektralbereich gemessen, der alle z. Zt. für den Schweißvorgang eingesetzten Laserwellenlängen umfasst.

- 10 Heute stehen dem Anwender mehrere Laserschweißverfahrensvarianten zur Verfügung, die alle auf dem Durchstrahlprinzip beruhen. So stellt das Konturschweißen einen sequenziellen Schweißprozess dar, bei dem entweder der Laserstrahl entlang einer frei programmierbaren Nahtkontur geführt oder das Bauteil relativ zum fest installierten Laser bewegt wird. Beim Simultanschweißen wird die linienförmig emittierte
15 Strahlung einzelner Hochleistungsdiode entlang der zu schweißenden Nahtkontur angeordnet. Das Aufschmelzen und Verschweißen der gesamten Kontur erfolgt somit zeitgleich. Das Quasi-Simultanschweißen stellt eine Kombination aus dem Kontur- und dem Simultanschweißen dar. Der Laserstrahl wird mit Hilfe von galvanometrischen Spiegeln (Scannern) mit einer sehr hohen Geschwindigkeit von 10 m/s und mehr entlang der Schweißnahtkontur geführt. Durch die hohe Verfahrgeschwindigkeit wird der Fügebereich nach und nach erwärmt und aufgeschmolzen. Gegenüber dem Simultanschweißen besteht eine hohe Flexibilität bei Veränderungen der Schweißnahtkontur.
20 Das Maskenschweißen ist ein Verfahren, bei dem ein linienförmiger Laserstrahl quer über die zu fügenden Teile bewegt wird. Durch eine Maske wird die Strahlung gezielt abgeschattet und trifft nur dort, wo geschweißt werden soll, auf die Fügefläche. Das Verfahren erlaubt die Herstellung sehr exakt positionierter Schweißnähte. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt und z.B. in "Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik" (G. W. Ehrenstein, Hanser, ISBN 3-446-22668-0) und / oder DVS-Richtlinie 2243 "Laserstrahlschweißen thermoplastischer Kunststoffe" beschrieben.
25
30

Unabhängig von der Verfahrensvariante ist der Laserschweißprozess stark abhängig von den Materialeigenschaften der beiden Fügepartner. Der Grad der Lasertransparenz (LT) des durchstrahlten Teils beeinflusst direkt die Prozessgeschwindigkeit durch die pro Zeit einbringbare Energiemenge. Teilkristalline Thermoplaste haben in der Regel eine geringere Lasertransparenz durch ihre inhärente Mikrostruktur, meist in Form von Sphäroliten. Diese streuen das eingestrahlte Laserlicht stärker als die innere Struktur eines rein amorphen Thermoplasten: Rückwärtsstreuung führt zu einer vermindernten Gesamtenergiemenge in Transmission, diffuse (Seitwärts-) Streuung führt oftmals zu einer Aufweitung des Laserstrahls und somit Verlust in der Schweißpräzision. Bei
35
40

- Polybutylenterephthalat (PBT) sind diese Phänomene besonders stark ausgeprägt, es weist im Vergleich zu anderen, gut kristallisierenden Thermoplasten wie beispielsweise PA eine besonders niedrige Lasertransparenz und hohe Strahlaufweitung auf. Daher findet PBT noch vergleichsweise wenig Verwendung als Material für lasergeschweißte
- 5 Bauteile, obwohl sein sonstiges Eigenschaftsprofil (z.B. die gute Dimensionsstabilität und geringe Wasseraufnahme) es für derartige Anwendungen sehr attraktiv sein lässt. Eine teilkristalline Morphologie ist zwar allgemein hinderlich für eine hohe Lasertransparenz, sie bietet aber Vorteile bei anderen Eigenschaften. So sind teilkristalline Werkstoffe auch oberhalb der Glastemperatur mechanisch belastbar und besitzen im Allge-
- 10 meinen eine bessere Chemikalienbeständigkeit als amorphe Werkstoffe. Schnell kristallisierende Werkstoffe bieten darüber hinaus in der Verarbeitung Vorteile, insbesondere eine schnelle Entformbarkeit und damit kurze Zykluszeiten. Wünschenswert ist daher die Kombination aus Teilkristallinität, schneller Kristallisation und hoher Lasertransparenz.
- 15 Es sind verschiedene Ansätze, die Lasertransparenz von Polyestern, insbesondere PBT zu erhöhen, bekannt. Grundsätzlich lassen diese sich unterscheiden in Blends/Mischungen und Brechungsindexanpassung.
- 20 Der Ansatz über Blends/Mischungen beruht auf einer „Verdünnung“ des wenig laser-transparenten PBTs mit einem hoch lasertransparenten Blend-/Mischungspartner. Beispiele hierfür sind in den Schriften: JP2004/315805A1 (PBT + PC/PET/SA + Füllstoff + Elastomer), DE-A1-10330722 (allg. Blend eines teilkristallinen mit einem amorphen Thermoplasten zur Erhöhung der LT; spez. PBT + PET/PC + Glasfaser),
- 25 JP2008/106217A (PBT + Copolymer mit 1,4-Cyclohexandimethanol; LT von 16% erhöht auf 28%). Nachteilig ist hierbei, dass zwangsweise Polymerblends entstehen, die deutlich andere Eigenschaften haben als Produkte, die überwiegend auf PBT als Matrix basieren.
- 30 Der Ansatz Brechungsindexanpassung bezieht sich auf die unterschiedlichen Brechungsindizes von amorphem und kristallinem PBT sowie der Füllstoffe. Hier wurden beispielsweise Comonomere eingesetzt: JP2008/163167 (Copolymer aus PBT und Siloxan), JP2007/186584 (PBT + Bisphenol A Diglycidylether) und JP2005/133087 (PBT + PC + Elastomer + hochrefraktives Silikonöl) seien als Beispiele genannt. Dies führt zwar zu einer Erhöhung der Lasertransparenz, allerdings auf Kosten der mechanischen Eigenschaften. Auch der Brechungsindexunterschied zwischen Füllstoff und Matrix kann verringert werden, siehe JP2009/019134 (Epoxyharz auf Glasfasern ge-coatet, um den optischen Übergang zwischen Faser und Matrix anzupassen) oder JP2007/169358 (PBT mit hochbrechender Glasfaser). Derartige Einsatzstoffe sind je-

doch nachteilig wegen ihrer hohen Kosten und/oder zusätzlichen Stufen im Herstellprozess.

1 Insgesamt sind die erzielten Effekte in Bezug auf die Erhöhung der Lasertransparenz
5 auch relativ gering und daher verbesserungswürdig.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Lasertransparenz von Polyestern zu verbessern, bzw. zum Laserdurchstrahlschweißen geeignete Polyester zur Verfügung zu stellen. Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen, bzw.
10 deren Verwendung gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens einen thermoplastischen Polyester.

15 Wenigstens einer der Polyester in Komponente A) ist vorzugsweise ein teilkristalliner Polyester. Bevorzugt sind Komponenten A), die mindestens 50 Gew.% an teilkristallinen Polyestern enthalten. Besonders bevorzugt liegt dieser Anteil bei mindestens 70 Gew.-% (jeweils bezogen auf 100 Gew.-% A)).

20 Bezogen auf 100% der Formmassen aus A) bis C) (d.h. inklusive C)) enthalten diese
30 bis 100 Gew.% A) + B), vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%;
0 bis 70 Gew.% C), vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%.

25 Wesentlicher Bestandteil der obigen Bezugsgrößen besteht darin, dass der Anteil der Komponente B) immer auf den Polyester bezogen ist, da dieses Verhältnis innerhalb der genannten Grenzen liegen soll. Die Zusatzstoffe C) können einen Einfluss auf die Lasertransparenz haben. Dieser hängt im Wesentlichen von den Streu- und Absorptions-eigenschaften der Zusatzstoffe ab. Die optischen Eigenschaften des Compounds
30 setzen sich im Wesentlichen additiv aus den optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Matrix (Komponenten A+B) und denen der Additive (Komponenten C) zusammen.

35 Allgemein werden Polyester A) auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate, insbesondere solche mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, 5 i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

10 Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, 15 Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder 20 deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenephtalat oder 25 deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 2-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, 30 vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylenendgruppengehalt 0 bis 100 mval/kg, bevorzugt 10 bis 50 mval/kg und insbesondere 15 bis 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylenendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung 40 aus Polyestern, wobei mindestens einer PBT ist. Der Anteil z.B. des

Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

- Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) gegebenenfalls
5 in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

- 10 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgussverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgussverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.
- 15 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat
20 vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

25 Sowohl granulierte als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 10 mm, vorzugsweise kleiner 8 mm betragen sollte.

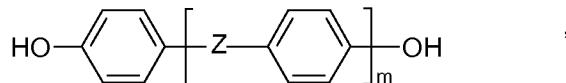
Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch
30 Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise <0,2 %, insbesondere <0,05 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

35 Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis

100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

- 5 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C₁-C₆-

- 10 Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,

- 15 Di-(hydroxyphenyl)alkan,

Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,

Di-(hydroxyphenyl)sulfid,

Di-(hydroxyphenyl)ether,

Di-(hydroxyphenyl)keton,

- 20 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,

α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,

Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol

Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

- 25

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

- 30 α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Di-(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und

2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

- 35

2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan

2,2-Di-(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,

1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
 3,4'-Dihydroxybenzophenon,
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

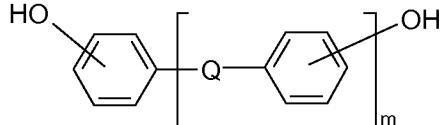
5

oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 10 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in 15 der US_A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Polyester sollen erfindungsgemäß auch halogenfreie Polycarbonate verstanden werden. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis 20 von Diphenolen der allgemeinen Formel



worin Q eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₈-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyldien-, eine 25 C₃- bis C₆-Cycloalkylidengruppe, eine C₆- bis C₁₂-Arylengruppe sowie -O-, -S- oder -SO₂- bedeutet und m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

Die Diphenole können an den Phenylresten auch Substituenten haben wie C₁- bis C₆-Alkyl oder C₁- bis C₆-Alkoxy.

30

Bevorzugte Diphenole der Formel sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

35

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

- 5 Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.
- 10 Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere von 1,25 bis 1,40 aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000 g/mol.
- 15 Die Diphenole der allgemeinen Formel sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird. (Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe beispielsweise DE-OS 33 34 782).

- 25 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butylphenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)-phenol, gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenyl, 3,5-di-t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.
- 30

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne vorliegender Erfindung.

Als weitere geeignete Komponenten A) seien amorphe Polyestercarbonate genannt, wobei Phosgen gegen aromatische Dicarbonsäureeinheiten wie Isophthalsäure und/oder Terephthalsäureeinheiten, bei der Herstellung ersetzt wurde. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die EP-A 711 810 verwiesen.

5

Weitere geeignete Copolycarbonate mit Cycloalkylresten als Monomereinheiten sind in der EP-A 365 916 beschrieben.

10 Weiterhin kann Bisphenol A durch Bisphenol TMC ersetzt werden. Derartige Polycarbonate sind unter dem Warenzeichen APEC HT® der Firma Bayer erhältlich.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 20 bis 200 mmol/kg, vorzugsweise 25 bis 140 mmol/kg, insbesondere 30 bis 110 mmol/kg Polyester A) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I).

15

Dabei bezieht sich die Anzahl der mmol der Komponente B) auf die Gruppe oder die Gruppen COOX und OX und SX' mit X' = X in den Resten A² und gegebenenfalls A³ der Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Eine Gruppe COOX, bzw. OX, bzw. SX' mit X' = X entspricht einem Äquivalent oder Mol. Die Angabe in mmol gibt damit die molare Menge an Gruppen COOX und OX und SX' mit X' = X zusammen genommen (d. h. deren Summe) an. Die Anzahl der Keimbildner ist wichtig für die Lasertransparenz des Polyesters. Daher wird die Menge des einzusetzenden Keimbildners B) bezogen auf die molare Salzgruppenkonzentration angegeben und nicht als Gew.-%. In den Beispielen werden die Mengen an Keimbildner oder Nukleierungsmittel sowohl in 25 Gew.-% als auch in mmol/kg Polyester angegeben.

Für die Bestimmung der Stoffmengen von Äquivalenten kann auf DIN 32 625 vom Dezember 1998 verwiesen werden.

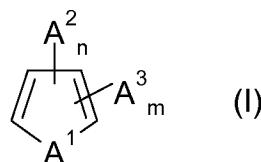
30 Ferner kann auf J. S. Fritz, G. H. Schenk, Quantitative Analytische Chemie, Viehweg, 1989, Seiten 8 bis 9, verwiesen werden.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können als Reste A³ auch freie Carboxylgruppen (COOH) oder Hydroxylgruppen (OH) oder entsprechende Schwefelverbindungen vorliegen. Diese scheinen nicht oder in untergeordneter Weise zur keimbildenden Wirkung beizutragen, so dass diese Menge bei der Bestimmung der mmol/kg Polyester A) nicht mitgerechnet werden. Bei teilweise neutralisierten Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen wird nur der neutralisierte Teil mitgerechnet.

- Die Polyester A) reagieren in der Regel mit den Salzverbindungen B), wobei das Metallkation der Verbindungen B) auf Carboxylendgruppen der Polyester übertragen wird. Die keimbildende Wirkung der Komponente B) ist schon bei geringsten Konzentrationen nachweisbar. Überraschenderweise nimmt die Lasertransparenz bei sehr geringen
 5 Konzentrationen an Komponente B) ab, erst bei höheren Konzentrationen wird eine Steigerung der Lasertransparenz erreicht.

Die Komponente B) ist ausgewählt aus einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

10



mit der Bedeutung

- 15 jeweils unabhängig an jeder Position
 -A¹- -NR-, -O-, -S-, -CH = A⁴ – mit R H oder C₁₋₆-Alkyl, A⁴ N oder CH
 A² COOX oder OX mit X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3
 A³ C₁₋₆-Alkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₁₃-Alkaryl, C₇₋₁₃-Aralkyl, O-C₁₋₆-Alkyl, O-C₆₋₁₂-Aryl, O-C₇₋₁₃-Alkaryl, O-C₇₋₁₃-Aralkyl, COOX', OX', SX', SO₃X' mit X' H oder X, S-C₁₋₆-Alkyl,
 20 S-C₆₋₁₂-Aryl, NR₂, Halogen, NO₂,
 n ganze Zahl von 1 bis 4
 m ganze Zahl von 0 bis 4 – n, wobei m = 1, wenn A³ = NO₂

mit dem Verständnis, dass die Anzahl der mmol sich auf die Gruppe (n) COOX und OX
 25 und SX' mit X' = X bezieht, sofern diese Gruppen in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) vorliegen.

Bei den Verbindungen kann es sich damit um fünfgliedrige oder sechsgliedrige aromatische Ringsysteme handeln. Bei den fünfgliedrigen Ringsystemen handelt es sich um
 30 Heterozyklen, bei den sechsgliedrigen Ringen kann es sich um Stickstoffheterozyklen oder um reine aromatische Kohlenstoffzyklen handeln, die somit formal vom Benzol abgeleitet sind.

Bevorzugt hat in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) n den Wert 1 oder 2.

- 35 Bevorzugt hat in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) m den Wert 0 oder 1 oder 2.

Besonders bevorzugt hat dabei n den Wert 1. Besonders bevorzugt hat m den Wert 0 oder 1.

- 5 Besonders bevorzugt sind damit Kombinationen von n = 1 in Verbindung mit m = 0, beziehungsweise n = 1 mit m = 1.

Vorzugsweise bedeutet X Li, Na, K, Rb oder Cs, besonders bevorzugt Li, Na oder K, speziell Na. Es können auch Gemische zweier oder mehrerer dieser Gegenionen vorliegen.
10

Besonders bevorzugt bedeutet A³⁻ C₁₋₆-Alkyl-, OX, SO₃X, Halogen oder NO₂.

In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bedeutet R vorzugsweise H.

- 15 Die Bezeichnung Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3 gibt eine zur Neutralisation einer Gruppe COOH oder OH oder SH oder SO₃H äquivalente Menge des Metalls, bzw. Metallions an. Da Magnesium, Calcium, Strontium und Barium zweiseitig sind, reicht ein entsprechendes Ion zur Neutralisierung von zwei Carboxyl- oder Hydroxylgruppen oder SH 20 oder SO₃H aus. Ein Aluminiumion reicht zur Neutralisierung von drei Carboxyl- oder Hydroxylgruppen aus. Entsprechend sind beim Vorliegen dieser Gegenionen die Mengen der cyclischen organischen Verbindungen zu verdoppeln oder zu verdreifachen, um zu einer ganzzahligen Anzahl der Metallatome, bzw. Ionen zu gelangen.

- 25 Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind nachfolgend und in den Beispielen aufgeführt.

Bevorzugt sind die Natriumsalze. Bevorzugt leitet sich die Verbindung der allgemeinen Formel (I) von Salizylsäure, Benzolsäure oder Phenol ab, wobei der aromatische Kern 30 weitere Substituenten tragen kann, aber keine weiteren Hydroxyl- oder Carboxylgruppen vorliegen.

- Beispiele sind Natriumbenzoat, 4-tert-Butylnatriumbenzoat, Salizylsäure-Dinatriumsalz, Isonicotinsäure-Natriumsalz, 2-Thiophencarbonsäure-Natriumsalz, Pyrrol-2-35 Carbonsäure-Natriumsalz, Natriumphenolat, 4-Hydroxy-Benzolsulfonsäure-Dinatriumsalz, 5-Sulfo-Isophthalsäure-Lithiumsalz, 2-Nitrobenzoësäure-Natriumsalz, 2-Chlorbenzoësäure-Natriumsalz, 2,4-Dichlorbenzoësäure-Natriumsalz und Phenylesigsäure-Natriumsalz.

Vorzugsweise sind in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sämtliche Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen vollständig neutralisiert.

- Den Gewichtsanteil der Komponente B) kann man grob auf vorzugsweise 0,3 bis 5 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% bestimmen, bezogen auf Komponente A). Aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte und Äquivalentgewichte an keimbildenden Salzgruppen COOX, OX, SX' mit X' = X ist jedoch die vorstehende Angabe in mmol/kg Polyester A) verlässlicher.
- 10 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 230, insbesondere bis zu 100 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten, welche verschieden von B) und/oder A) sind, bezogen auf das Gewicht der Komponente A).
- 15 Übliche Zusatzstoffe C) sind beispielsweise in Mengen bis zu 66, vorzugsweise bis zu 18 Gew.-% kautschukelastische Polymerivate (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).
- Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerivate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.
- Derartige Polymere werden z.B. in Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, 25 Bd. 14/1 (Georg-Thieme–Verlag, Stuttgart, 1961). Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.
- Im Folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.
- 30 Bevorzugte Arten von Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.
- EPM-Kautschuke haben im Allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.
- Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und

Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methylallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien.

5 Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

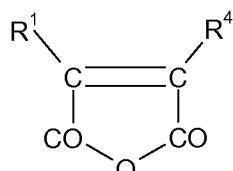
EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und

10 deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

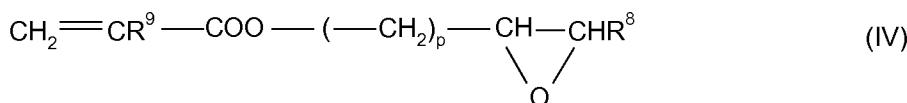
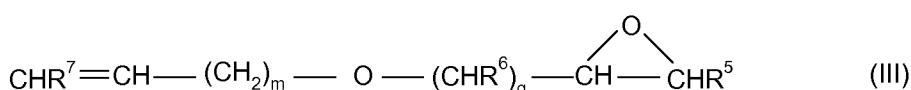
Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymeren des Ethylen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate

15 dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Mono-merengemisch in den Kautschuk eingebaut

20



(II)



25 wobei R¹ bis R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R¹ bis R⁹ Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

- 5 Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und werden deshalb als
10 Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge
15 an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

20 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

25 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

30 Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.
35

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalysatoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

5

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

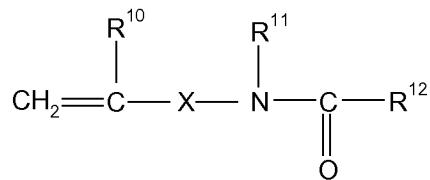
Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

25

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel

30



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

35

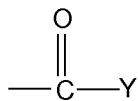
R¹⁰ Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

R^{11} Wasserstoff, eine C₁- bis C₈-Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

5 R^{12} Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkyl-, eine C₆- bis C₁₂-Arylgruppe oder -OR¹³

R^{13} eine C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₁₂-Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

10 X eine chemische Bindung, eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆-C₁₂-Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

15 Z eine C₁- bis C₁₀-Alkylen- oder C₆- bis C₁₂-Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Ppropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

20 Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

25 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

30 Ferner können auch so genannte ppropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren 35 polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen

im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Ppropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Ppropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche ppropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter ppropfvernetzender Monomerer; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Ppropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

Diese Ppropfpolymerisate, insbesondere ABS– und/oder ASA–Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend–Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals 5 Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich.

Anstelle von Ppropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mit-10 verwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-15 Copolymeren, Ppropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymeren von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. 20 durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

25 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als faser– oder teilchenförmige Füllstoffe C) seien Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, 30 Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt. Faserförmige Füllstoffe C) werden in Mengen bis zu 150 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 Gew.-% eingesetzt, teilchenförmige Füllstoffe werden in Mengen bis zu 45 Gew%, insbesondere bis zu 10 Gew% eingesetzt, bezogen auf die Menge der Komponente A).

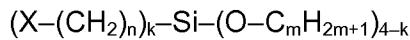
35 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Aramid–Fasern und Kaliumtitanat–Fasern genannt, wobei Glasfasern als E–Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Stark laserabsorbierende Füllstoffe wie beispielsweise Kohlenstofffasern, Russ, Graphit, Graphen oder Kohlenstoffnanoröhrchen werden bevorzugt in Mengen unter 1 40

Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,05 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Menge der Komponente A).

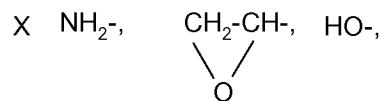
- 5 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

15 k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1.

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

20

Die Silanverbindungen werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 und insbesondere 0,2 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

25 Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

35 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und

Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Weichmacher usw. enthalten.

- Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinder-
5 te Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mi- schungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermo- plastischen Formmassen genannt.
- 10 Als UV-Stabilisatoren, die im Allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

- Es können anorganische und organische Pigmente sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und
15 Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden. Besonders geeignete Farbmittel sind beispielsweise in EP 1722984 B1, EP 1353986 B1 oder DE 10054859 A1 genannt.

- Weiterhin bevorzugt sind Ester oder Amide gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättig-
20 ten Alkoholen oder Aminen die 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

- Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und beson-
25 ders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäu- ren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

- Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n- Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.
30

- Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethyleniamin, Propyleniamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethyleniamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat,
35 Ethyleniamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraesterat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weitere Gleit- und Entformungsmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Menge der Komponente A). Es sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten 5 Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie Ca- oder Na-Montanat sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-10 Butyl)benzolsulfon-amid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten, bezogen auf die Menge der Komponente A). Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 15 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomerer. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluorpolymers" (Wiley Interscience, 20 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen 25 vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wässrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyester-Schmelze erzielen.

30 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt 35 und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt (z.B. Auftragen, oder Auftrömmeln der Komponente B) auf das Granulat) werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C. Vorzugsweise kann Komponente B) auch in den hot feed oder direkt in den Einzug des Extruders zugegeben 40 werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) sowie gegebenenfalls C) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas
5 kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Formmassen eignen sich zur Herstellung von lasertransparenten Formkörpern. Diese weisen vorzugsweise eine Lasertransparenz
10 (bei 1064nm, gemessen an 2mm dicken Formkörpern nach in den Beispielen beschriebener Messmethode) von mindestens 33%, insbesondere mindestens 40 %, speziell mindestens 50 % auf.

Derartige lasertransparente Formkörper werden erfindungsgemäß zur Herstellung von
15 Formkörpern mittels Laserdurchstrahlschweißverfahren verwendet.

Die Verwendung dient vorzugsweise zur Herstellung von Formkörpern durch Laserdurchstrahlschweißen. Dabei werden die lasertransparenten Formkörper vorzugsweise mit laserabsorbierenden Formkörpern durch Laserdurchstrahlschweißen
20 verbunden.

Als laserabsorbierendes Formteil können generell Formkörper aus allen laserabsorbierenden Materialien eingesetzt werden. Dies können beispielsweise Verbundstoffe, Duroplaste oder bevorzugt Formkörper aus eigenen thermoplastischen Formmassen sein.
25 Geeignete thermoplastische Formmassen sind Formmassen, die eine ausreichende Laserabsorption im eingesetzten Wellenlängenbereich besitzen. Geeignete thermoplastische Formmassen können beispielweise bevorzugt Thermoplasten sein, die durch Zusatz von anorganischen Pigmenten wie beispielsweise Ruß und/oder durch Zusatz von organischen Pigmenten oder anderen Additiven laserabsorbierend sind.
30 Geeignete organische Pigmente zur Erzielung von Laserabsorbtion sind beispielsweise bevorzugt IR-absorbierende organische Verbindungen, wie sie beispielsweise in DE 199 16 104 A1 beschrieben sind.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Formkörper und/oder Formteilkombinationen, an
35 die erfindungsgemäße Formteile mit dem Laserdurchstrahlschweißen gebunden wurden.

Erfindungsgemäße Formteile eignen sich hervorragend, um mit dem Laserdurchstrahlschweißverfahren an laserabsorbierende Formteile dauerhaft und
40 stabil angebracht werden. Sie eignen sich daher insbesondere für Materialien für De-

ckel, Gehäuse, Anbauteile, Sensoren beispielsweise für Kfz-, Elektronik-, Telekommunikations-, Informationstechnologie-, Computer-, Haushalts-, Sport-, Medizin- oder Unterhaltungsanwendungen.

5 Beispiele

Komponente A/1:

- 10 Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF SE) (VZ gemessen in 0,5 gew.%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1-Mischung bei 25°C).

Komponente B)

B1	Natriumbenzoat
B2	4-tert-Butylnatriumbenzoat
B3	Salicylsäure-Dinatriumsalz
B4	4-Hydroxy-Benzolsulfonsäure-Dinatriumsalz
B5	5-Sulfo-Isophthalsäure-Lithiumsalz
B6	2-Nitrobenzoësäure-Natriumsalz
B7	2-Chlorbenzoësäure-Natriumsalz
B8	2,4-Dichlorbenzoësäure-Natriumsalz
B9	Phenylessigsäure-Natriumsalz
B10	Isonicotinsäure-Natriumsalz
B11	2-Thiophencarbonsäure-Natriumsalz
B12	Pyrrol-2-Carbonsäure-Natriumsalz
B13	Natriumphenolat

15

Komponente C

Glasfasern: Durchmesser 10 µm, geschlichtet für Polyester, Typ DS3185 von 3B.

20

Die Herstellung der Formmassen erfolgte auf einer ZSK25 bei 250 bis 260°C flachem Temperaturprofil und Granulierung.

Lasertransparenz-Messung

25

Die Bestimmung der Lasertransmission bei einer Wellenlänge von 1064 nm wurde mittels einer thermoelektrischen Leistungsmessung durchgeführt. Die Messgeometrie war

wie folgt dargestellt: Von einem Laserstrahl (diodengepumpter Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, FOBA DP50) mit einer Gesamtleistung von 2 Watt wurde mittels eines Strahlteilers (Typ SQ2 nichtpolarisierender Strahlteiler von Fa. Laser-optik GmbH) ein Referenzstrahl im Winkel 90° mit 1 Watt Leistung abgeteilt. Dieser traf 5 auf den Referenzsensor. Der den Strahlteiler passierende Teil des ursprünglichen Strahls stellt den Messstrahl mit ebenfalls 1 Watt Leistung dar. Dieser war durch eine Modenblende (5.0) hinter dem Strahlteiler auf einen Fokus mit Durchmesser 0,18µm fokussiert. In einem Abstand von 80 mm unterhalb des Fokus war der Lasertransparenz(LT)-Messsensor positioniert. Die Testplatte wurde in einem Abstand von 2 mm 10 oberhalb des LT-Messsensors positioniert. Es handelt sich um spritzgegossene Testplatten mit den Abmessungen 60*60*2 mm³, mit Kantenanguss. Es wurde in der Plattenmitte (Schnittpunkt der beiden Diagonalen) gemessen. Die Spritzgussparameter wurden auf folgende Werte eingestellt:

15

	Massetemp. [°C]	Werkzeugtemp. [°C]	Einspritzgeschw.. [cm ³ /s]	Nachdruck [bar]
unverstärkte Materialien	260	60	48	600
verstärkte Materialien	260	80	48	600

Die gesamte Messdauer betrug 30 s, wobei das Messergebnis in den letzten 5s ermittelt wird. Die Signale von Referenz- und Messsensor wurden zeitgleich erfasst. Der 20 Start der Messung erfolgt zeitgleich mit dem Einlegen der Probe.

Die Transmission und damit die Lasertransparenz ergab sich aus folgender Formel:

$$LT = (\text{Signal(Messsensor)} / \text{Signal(Referenzsensor)}) \times 100\%.$$

25 Durch diese Messweise wurden Schwankungen der Laseranlage und subjektive Ablesefehler ausgeschlossen.

Für eine Platte wurde der LT-Mittelwert aus mindestens fünf Messungen gebildet. Die Mittelwertbildung wurde für jedes Material an 10 Platten durchgeführt. Aus den Mittelwerten der Einzelplattenmessungen wurde der Mittelwert sowie die Standardabweichung für das Material errechnet.

Transmissionsspektren (Ulbrichtmessung)

Im Wellenlängenbereich von 300 bis 2500nm wurden Transmissionsspektren mit einer Ulbrichtkugel-Messgeometrie gemessen. Ulbrichtkugeln sind Hohlkugeln, deren Innenflächen über einen breiten spektralen Bereich hoch und ungerichtet (diffus) reflektieren.

- 5 Trifft Strahlung auf die Innenfläche der Kugel, so wird sie vielfach reflektiert, bis sie vollständig gleichmäßig in der Kugel verteilt ist. Nach dieser Integration der Strahlung sind alle Einflüsse durch Einfallsinkel, Schattenbildung, Moden, Polarisation und anderer Eigenschaften gemittelt. Der in der Kugel angebrachte Detektor registriert je nach Konfiguration der Ulbrichtkugel nur diffuse Transmission, oder die Summe aus gerichteter und diffuser Transmission (= Gesamttransmission).

10

Es wurde ein Varian Cary 5000 Spectrometer mit Ulbrichtaufsatz DRA 2500 in Transmissionmodus (Probe zwischen Strahlenquelle und Ulbrichtkugel) verwendet. Zur Messung der Gesamttransmission wurde die Reflexionsöffnung gegenüber der Probe mit einem weißen Reflektor (Labsphere Spectralon Standard) verschlossen. Zur Messung des diffusen Transmissionanteils wurde die Reflexionsöffnung mit einer schwarzen Lichtfalle verschlossen (DRA 2500 Standard Light Trap). Die Transmission wurde relativ zur eingestrahlten Strahlungsintensität angegeben. Die gerichtete Transmission wurde als Differenz der Gesamttransmission und der diffusen Transmission berechnet. Die Angabe der gerichteten Transmission erfolgt relativ zur Gesamttransmission:

$$\text{gerichtete Transmission} = \frac{(\text{Gesamttransmission} - \text{diffuse Transmission}) \times 100\%}{\text{Gesamttransmission}} .$$

20

25 Tabelle 1

Komponente	Menge B [Gew.-%]	Menge B [mmol/kg PBT]	LT @ 1064nm [%T]
Referenz	0	0	30
B1	0,5	34,7	55
B2	0,5	25,0	42
B3	0,5	27,05	61
B4	0,5	22,9	36
B5	0,5	19,8	35
B6	0,5	26,4	41
B7	0,5	31,9	43
B8	0,5	23,5	39
B9	0,5	31,6	49
B10	0,5	34,5	51

B11	0,5	33,3	45
B12	0,5	37,6	60
B13	0,5	43,1	51

Tabelle 2

5

Mechanik ausgewählter unverstärkter Rezepturen:

		100 Gew.-% A/1 Referenz	99,5% A/1 + 0,5% B1
E-Modul	[MPa]	2511	2882
Zugfestigkeit	[MPa]	56,4	57,2
Bruchdehnung	[%]	170	2,4
Schlagzähigkeit ungekerbt	[kJ/m ²]	kein Bruch	31,3

Zugversuch gemäß ISO 527. Schlagzähigkeitsprüfung nach ISO 179.

10

15

Tabelle 3

Komponente	Menge B [Gew.-%]	Menge B [mmol/kg PBT]	LT @ 1064nm [%T]
Referenz		0	30
B1	0,01	0,7	30
B1	0,1	6,9	25
B1	0,2	13,9	30
B1	0,3	20,8	41
B1	0,4	27,8	47
B1	0,5	34,7	50
B1	0,75	52,0	56
B1	1	69,4	58
B1	1,5	104,1	55

B1	2	138,8	44
----	---	-------	----

Tabelle 4

5

Transmissionsmessungen nach Ulbricht an ausgewählten Rezepturen:

Wellenlängen- bereich [nm]	Gesamttransmission [%]		Anteil gerichtete Transmission [%]	
	Referenz	99,5 % A/1 0,5 Gew.% B1	Referenz	99,5 % A/1 0,5 Gew.% B1
400 - 600	10 - 20	2 - 24	0 - 2	0 - 2
600 - 800	20 - 27	24 - 37	0 - 2	0 - 4
800 - 1000	27 - 30	37 - 46	0 - 2	4 - 27
1000 - 1100	30 - 32	46 - 50	0 - 2	27 - 43
1100 - 1200	abs	abs	0 - 2	43 - 64
1200 - 1600	18 - 33	45 - 67	0 - 2	62 - 90
1600 - 1630	20 - 30	60 - 66	0 - 5	90 - 92
1630 - 1800	abs	abs	0 - 5	92 - 95
1800 - 2100	7 - 14	51 - 59	0 - 2	95 - 97
2100 - 2200	abs	abs	0 - 5	97 - 98

abs: Absorptionsbedingte Änderung der Transparenz (Bande)

10

Tabelle 5

Konzentrationsreihen verstärkt (in B4500 + 30 Gew.-% Glasfasern)

15

Komponente	Menge B [Gew.-%]	Menge B [mmol/kg PBT]	LT @ 1064nm [%T]
Referenz	0	0	27
B1	0,01	0,9	27
B1	0,1	9,2	18
B1	0,3	27,7	36
B1	0,5	46,1	47
B1	0,75	69,2	52

Tabelle 6

5 Mechanik ausgewählter verstärkter Rezepturen:

		Referenz	+ 0,5% B1
E-Modul	[MPa]	9564	10485
Zugfestigkeit	[MPa]	136	140
Bruchdehnung	[%]	3,4	2,2
Schlagzähigkeit gekerbt	[kJ/m ²]	9,8	8,1

Referenz: 70 Gew.-% A/1 + 30 Gew.-% C

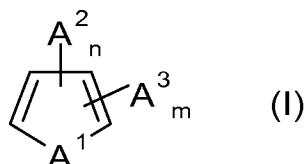
Patentansprüche

1. Verwendung von thermoplastischen Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

5

- A) einen Polyester,
- B) 20 bis 200 mmol/kg Polyester A) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)

10



mit der Bedeutung

jeweils unabhängig an jeder Position

- A¹- -NR-, -O-, -S-, -CH = A⁴ – mit R H oder C₁₋₆-Alkyl, A⁴ N oder CH
- A² COOX oder OX mit X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3
- A³ C₁₋₆-Alkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₁₃-Alkaryl, C₇₋₁₃-Aralkyl, O-C₁₋₆-Alkyl, O-C₆₋₁₂-Aryl, O-C₇₋₁₃-Alkaryl, O-C₇₋₁₃-Aralkyl, COOX', OX', SX', SO₃X' mit X' H oder X, S-C₁₋₆-Alkyl, S-C₆₋₁₂-Aryl, NR₂, Halogen, NO₂,
- n ganze Zahl von 1 bis 4
- m ganze Zahl von 0 bis 4 – n, wobei m = 1, wenn A³ = NO₂

mit dem Verständnis, dass die Anzahl der mmol sich auf die Gruppe(n) COOX und OX und SX' mit X' = X bezieht, sofern diese in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) vorliegen, sowie darüber hinaus

- C) 0 bis 230 Gew.% weiterer Zusatzstoffe, bezogen auf das Gewicht der Komponente A),

30 zur Herstellung von lasertransparenten Formkörpern jeglicher Art.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Formmassen 25 bis 140 mmol/kg Polyester A der Komponente B) enthalten.

35 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei der Formkörper eine Lasertransparenz von mindestens 33% (gemessen bei 1064 nm an einem 2mm dicken Formkörper) aufweist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) n den Wert 1 oder 2 und m den Wert 0 oder 1 oder 2 hat.
5
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass n den Wert 1 und m den Wert 0 oder 1 hat.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
10 X Li, Na, K, Rb oder Cs bedeutet.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass X Li, Na oder K bedeutet.
- 15 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass A³C₁₋₆-Alkyl, OX, SO₃X, Halogen oder NO₂ bedeutet.
9. Verwendung von lasertransparenten Formkörpern gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern mittels Laserdurchstrahlschweißverfahren.
20
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern durch Laserdurchstrahlschweißen.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die lasertransparenten Formkörper mit laserabsorbierenden Formkörpern durch
25 Laserdurchstrahlschweißen verbunden werden.
12. Verfahren zur Herstellung von verschweißten Formteilen, dadurch gekennzeichnet, dass man lasertransparente Formkörper gemäß der Verwendung der Ansprüche 1 bis 8 mit laserabsorbierenden Formkörpern durch
30 Laserdurchstrahlschweißen verbindet.
13. Verschweißte Formteile erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12, welche für Anwendungen in Elektro-, Elektronik-, Telekommunikations-, Informationstechnologie-, Computer-, Haushalts-, Sport-, Medizin-, KFZ- oder Unterhaltungsbereich geeignet sind.
35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/059673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	B29C65/16	C08K5/1535	C08K5/3415	C08K5/3435
ADD.				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 103 30 722 A1 (BAYER AG [DE]) 10 February 2005 (2005-02-10) paragraphs [0001], [0008], [0131] - [0133], [0136] examples claims ----- EP 2 036 952 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 18 March 2009 (2009-03-18) paragraphs [0001], [0084] - [0085], [0118] - [0122] examples claims ----- -/-	1-13
A		1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 October 2011	08/11/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Behm, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/059673

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. W. GILMER, R. P. NEU, Y. J. LIU, ALEX K.-Y. JEN: "The use of sodium salts as nucleation agents for polyethylene terephthalate with minimal molecular weight reduction", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, vol. 35, no. 17, September 1995 (1995-09), pages 1407-1412, XP002662314, DOI: 10.1002/pen.760351712 the whole document -----	1-13
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/059673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10330722	A1	10-02-2005	NONE	
EP 2036952	A1	18-03-2009	CA 2655971 A1 CN 101511944 A WO 2008001790 A1 KR 20090031869 A TW 200811238 A US 2009275678 A1	03-01-2008 19-08-2009 03-01-2008 30-03-2009 01-03-2008 05-11-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059673

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV.	B29C65/16	C08K5/1535	C08K5/3415	C08K5/3435	C08K5/45
ADD.						

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B29C C08L C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 103 30 722 A1 (BAYER AG [DE]) 10. Februar 2005 (2005-02-10) Absätze [0001], [0008], [0131] - [0133], [0136] Beispiele Ansprüche ----- EP 2 036 952 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 18. März 2009 (2009-03-18) Absätze [0001], [0084] - [0085], [0118] - [0122] Beispiele Ansprüche -----	1-13
A	-/-	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2011	08/11/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Behm, Sonja
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059673

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J. W. GILMER, R. P. NEU, Y. J. LIU, ALEX K.-Y. JEN: "The use of sodium salts as nucleation agents for polyethylene terephthalate with minimal molecular weight reduction", POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Bd. 35, Nr. 17, September 1995 (1995-09), Seiten 1407-1412, XP002662314, DOI: 10.1002/pen.760351712 das ganze Dokument -----	1-13
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/059673

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10330722	A1 10-02-2005	KEINE	
EP 2036952	A1 18-03-2009	CA 2655971 A1 CN 101511944 A WO 2008001790 A1 KR 20090031869 A TW 200811238 A US 2009275678 A1	03-01-2008 19-08-2009 03-01-2008 30-03-2009 01-03-2008 05-11-2009