



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112012031483-1 B1



(22) Data do Depósito: 10/06/2011

(45) Data de Concessão: 07/01/2020

(54) Título: USOS DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICAS E DE MOLDES TRANSPARENTES AO LASER, PROCESSO PARA PRODUZIR MOLDES SOLDADOS, E, MOLDE SOLDADO

(51) Int.Cl.: B29C 65/16; C08K 5/1535; C08K 5/3415; C08K 5/3435; C08K 5/45.

(30) Prioridade Unionista: 11/06/2010 EP 10165713.8.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): REBEKKA VON BENTEN; PETER EIBECK; WALTER HECKMANN; JORDAN KURIKOV; MARIUS SORIN PULBERE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011059673 de 10/06/2011

(87) Publicação PCT: WO 2011/154518 de 15/12/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/12/2012

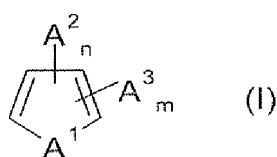
(57) Resumo: USOS DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICAS E DE MOLDES TRANSPARENTES AO LASER, PROCESSO PARA PRODUZIR MOLDES SOLDADOS, E, MOLDE SOLDADO A invenção diz respeito ao uso de compostos de moldagem, contendo como componentes essenciais A) um poliéster, B) 20 a 200 mmol/kg de poliéster A) de pelo menos um composto da fórmula geral (I) tendo os respectivos significados independentemente um do outro em cada posição -A1- -NR-, -O-, -S-, -CH=A4 - com R H ou alquila C1-6, A4 N ou CH A2 COOX ou OX com X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3 A3 alquila C1-6, arila C6-12, alcarila C7-13, aralquila C7-13, O-alquila C1-6, O-arila C6-12, O-alcarila C7-13, O-aralquila C7-13, COOX, OX, SX, SO3X com XH ou X, S-alquila C1-6, S-arila C6-12, NR2, halogênio, NO2, n um número inteiro de a 4, m um número inteiro de 0 a 4 - n, onde m = 1, se A3 = NO2 com o entendimento que o número de mmol refere-se ao grupo(s) COOX e OX e SX com X = X, desde que estes estejam presentes no composto da fórmula geral (I) e, além do mais, 0 a 230 % em peso de aditivos adicionais, com relação ao peso (...).

USOS DE COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM TERMOPLÁSTICAS E DE MOLDES TRANSPARENTES AO LASER, PROCESSO PARA PRODUZIR MOLDES SOLDADOS, E, MOLDE SOLDADO

[1] A invenção diz respeito ao uso de composições de moldagem termoplásticas compreendendo

A) Um poliéster

B) de 200 mmol/kg de poliéster A) de pelo menos um composto da fórmula geral (I)



onde

respectivamente independentemente de qualquer posição

A^1 é -NR-, -O-, -S-, -CH= A^4 - com R H ou alquila C_{1-6} , A^4 N ou CH

A^2 é COOX ou OX com X Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3

A^3 é alquila C_{1-6} , arila C_{6-12} , alcarila C_{7-13} , aralquila C_{7-13} , O-alquila C_{1-6} , O-arila C_{6-12} , O-alcarila C_{7-13} , O-aralquila C_{7-13} , COOX', OX', SX', SO₃X' com X'H ou X, S-alquila C_{1-6} , S-arila C_{6-12} , NR₂, halogênio, NO₂,

n é um número inteiro de 1 a 4,

m é um número inteiro de 0 a 4 - n, onde $m = 1$, se $A^3 = NO_2$

com a condição de que o número de mmol seja com base no grupo(s) COOX e OX e SX' onde X' = X, desde que estes estejam presentes no composto da fórmula geral (I) e, além do mais

C) 0 a 230 % em peso de aditivos adicionais, com relação ao peso do componente A),

para produzir corpos moldados transparentes ao laser de qualquer tipo.

[2] A invenção ainda diz respeito ao uso de moldes transparentes

ao laser para produzir moldagens por meio de processos de solda de transmissão de laser, aos processos para produzir moldes deste tipo e, também, ao uso destes em vários setores de aplicação.

[3] Componentes B) deste tipo foram descritos a título de exemplo em Polymer Engineering and Science 1990, BO (5), pp. 270 ff, e 1995, 35 (17), pp. 1407 ff, Journal of Appl. Pol. Sci. 2004, 93, pp. 590 ff e, também, U.S. 4.393.178 e EP-A-O- 251 732, como nucleadores para materiais PET compostos. As propriedades óticas dos materiais compostos não foram estudadas.

[4] Existem vários processos para a soldagem de moldes plásticos (Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632 - 1640). A pré-condição para uma solda estável no processo de soldagem com ferramenta aquecida amplamente usado e processo de soldagem por vibração (por exemplo, para tubulação de entrada motor veículo) é amolecimento adequado dos aderentes na zona de contato antes da etapa de conexão real.

[5] Soldagem de transmissão de laser, em particular usando lasers de diodo, tem sido crescentemente amplamente usada recentemente como um método que fornece uma alternativa para soldagem por vibração e soldagem com ferramenta quente.

[6] A literatura técnica descreve princípios fundamentais de soldagem de transmissão de laser (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).

[7] Pré-condição para o uso de soldagem de transmissão de laser é que a radiação emitida pelo laser penetre no molde que tem transparência adequada para luz laser do comprimento de onda usado e que neste pedido de patente é daqui em diante chamado moldagem transparente ao laser, e então é absorvida em uma camada fina por um segundo molde que está em contato com o molde transparente ao laser e daqui em diante chamado molde

absorvente de laser. Na camada fina que absorve a luz laser a energia do laser é convertida em calor e isto leva a fusão na zona de contato e finalmente a uma solda que liga o molde transparente ao laser ao molde absorvente de laser.

[8] Soldagem de transmissão de laser normalmente usa lasers na faixa de comprimento de onda de 600 a 1200 nm. Na faixa de comprimento de onda dos lasers usados para a soldagem termoplástica os lasers usuais são lasers Nd:YAG (1064 nm) ou lasers de diodo de alta energia (de 800 a 1000 nm). Quando os termos transparentes ao laser e absorvente de laser forem usados daqui em diante eles sempre dizem respeito à faixa de comprimento de onda mencionada anteriormente.

[9] Moldagem transparente ao laser, diferente da moldagem absorvente de laser, requer alta transparência a laser na faixa de comprimento de onda preferida, de maneira tal que o feixe de laser possa penetrar, desde que a área da solda, com o nível de energia requerido. Um exemplo de um método usado para medir a capacidade de transmitir luz laser IV usa um espectrofotômetro e uma esfera de fotômetro integrante. Este arranjo de medição também detecta a fração difusa da radiação transmitida. A medição é feita não somente em um único comprimento de onda, mas em uma faixa espectral que compreende todos os comprimentos de onda de laser atualmente usados para o procedimento de soldagem.

[10] Usuários atualmente têm acesso a inúmeras variantes do processo de soldagem a laser com base no princípio de transmissão. A título de exemplo, soldagem do contorno é um processo de soldagem sequencial em que tanto o feixe de laser é conduzido ao longo de um contorno de solda livremente programável quanto o componente se move relativamente ao laser imóvel. No processo de soldagem simultâneo, a radiação linear emitida dos diodos de alta energia individuais é disposta ao longo do contorno da solda. A fusão e soldagem de todo o contorno desta forma acontece simultaneamente.

O processo de quasi-soldagem simultâneo é uma combinação de soldagem do contorno e soldagem simultânea. Espelhos galvanométricos (varredores) são usados para conduzir o feixe de laser em velocidade muito alta a 10 m/s ou mais ao longo do contorno da solda. A alta taxa transversa fornece aquecimento e fusão progressivos da região da junta. Em comparação com o processo de soldagem simultâneo, existe alta flexibilidade para alterações no contorno da solda. Soldagem de máscara é um processo em que um feixe de laser linear é movido transversalmente através dos aderentes. Uma máscara é usada para seleção controlada da radiação, e isto impacta na área a ser unida somente onde soldagem é desejada. O processo pode produzir soldas muito precisamente posicionadas. Estes processos são conhecidos por um versado na tecnologia e são descritos a título de exemplo em “Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik” [Handbook of plastics bonding technology] (G. W. Ehrenstein, Hanser, ISBN 3-446-22668-0) e/ou DVS-Richtlinie 2243 “Laserschweißen thermoplastischer Kunststoffe” [German Soldagem Society Guideline 2243 “Laser welding of thermoplastics”].

[11] Independente da variante do processo usada, o processo de soldagem a laser é altamente dependente das propriedades dos materiais dos dois aderentes. O grau de transparência do laser (LT) do componente transparente tem um efeito direto na velocidade do processo, apesar da quantidade de energia que pode ser introduzida por unidade de tempo. A microestrutura inerente, a maioria na forma de esferulitas, de termoplásticos semicristalinos geralmente dá a eles transparência do laser relativamente baixa. Estas esferulitas espalham a luz laser incidente a um maior grau a estrutura interna de um termoplástico puramente amorfo: espalhamento de retorno leva a menor quantidade total de energia transmitida, e espalhamento difuso (lateral) frequentemente leva a ampliação do feixe de laser e desta forma a pior precisão da solda. Estes fenômenos são particularmente evidentes em polibutileno tereftalato (PBT), que em comparação com outros

termoplásticos que cristalizam bem, tais como PA, apresente transparência do laser particularmente baixa e um alto nível de expansão do feixe. PBT desta forma continue a ser comparativamente pouco usado como material para componentes soldados a laser, embora outros aspectos de seu perfil de propriedade (por exemplo, boa estabilidade dimensional e baixa absorção de água) o tornem muito atrativo para aplicações deste tipo. Embora a morfologia semicristalina seja geralmente inútil para alta transparência do laser, ela fornece vantagens em termos de outras propriedades. A título de exemplo, materiais semicristalinos continuam a ter resistência mecânica acima do ponto de transição vítrea e geralmente têm melhor resistência química que materiais amorfos. Materiais que cristalizam rapidamente também fornecem vantagens de processamento, em particular rápida demoldabilidade e, desta forma, curtos tempos de ciclo. Desta forma é desejável combinar semicristalinidade com rápida cristalização e alta transparência do laser.

[12] Existem várias abordagens conhecidas para aumentar a transparência ao laser em poliésteres, em particular PBT. Em princípio, estes podem ser divididos em combinações/misturas e combinação de índice de refração.

[13] A abordagem que usa combinações/misturas é baseada em “diluição” da baixa transparência ao laser PBT usando um padrão de alta transparência ao laser na combinação/mistura.

[14] Exemplos deste são encontrados nas seguintes especificações: JP2004/315805A¹ (PBT + PC/PET/SA + carga + elastômero), DE-A¹-10330722 (combinação generalizada de um termoplástico semicristalino com um termoplástico amorfo de maneira a aumentar LT; spec. PBT + PET/PC + fibra de vidro), JP2008/106217A (PBT + copolímero com 1,4-cicloexanodimetanol; LT de 16 % maior a 28 %). Uma desvantagem aqui é que as combinações de polímero resultante inevitavelmente têm propriedades

acentuadamente diferentes das dos produtos a base predominantemente de PBT como matriz.

[15] A abordagem que atende o índice de refração é baseada nos diferentes índices de refração de PBT amorfo e cristalino, e também das cargas. A título de exemplo, comonômeros foram usados aqui: JP2008/163167 (copolímero de PBT e siloxano), JP2007/186584 (PBT + bisfenol A diglicidil éter) e JP2005/133087 (PBT + PC + elastômero + óleo de silicone com alto índice de refração) podem ser mencionados como exemplos.

[16] Embora isto leve a um aumento na transparência do laser, isto é alcançado com perda das propriedades mecânicas. A diferença no índice de refração entre a carga e matriz também pode ser menor, ver JP2009/019134 (resina epóxi revestida em fibras de vidro de maneira a fornecer combinação na interface ótica entre a fibra e matriz), ou JP2007/169358 (PBT com fibra de vidro de alto índice de refração). Materiais de partida deste tipo são, entretanto, desvantajosos em virtude de seu alto custo e/ou dos estágios adicionais que eles requerem no processo de produção.

[17] Os efeitos alcançados em relação à maior transparência ao laser também são geralmente relativamente menores e, desta forma, não completamente satisfatórios.

[18] O objetivo da presente invenção foi desta forma melhorar a transparência do laser de poliésteres, e fornecer poliésteres adequados para soldagem de transmissão de laser.

[19] Desta maneira, as composições de moldagem definidas na introdução, e o uso destas, foram descobertos. As reivindicações em anexo dão as modalidades preferidas.

[20] As composições de moldagem da invenção compreendem, como componente A), pelo menos um poliéster termoplástico.

[21] Pelo menos um dos poliésteres no componente A) é

preferivelmente um poliéster semicristalino.

[22] É dada preferência aos componentes A) que compreendem pelo menos 50 % em peso de poliésteres semicristalinos. Esta proporção é particularmente preferivelmente pelo menos 70 % em peso (com base, em cada caso, em 100 % em peso de A)).

[23] Com base em 100 % das composições de moldagem preparadas de A) a C) (isto é, inclusive de C)), esta compreende

de 30 a 100 % em peso de A) + B), preferivelmente de 50 a 100 % em peso;

de 0 a 70 % em peso de C), preferivelmente de 0 a 50 % em peso.

[24] Um fator essencial nas magnitudes relativas anteriores é que a proporção de componente B) é sempre com base no poliéster, uma vez que esta razão deve cair nos limites mencionados anteriormente. As substâncias adicionadas C) podem ter um efeito na transparência do laser. Este efeito depende da essência nas propriedades de espalhamento e absorção das substâncias adicionadas. As propriedades óticas do material composto estão em essência com uma soma das propriedades óticas da matriz da invenção (componentes A+B) e das dos aditivos (componentes C).

[25] Os poliésteres A) geralmente usados são baseados em ácidos dicarboxílicos aromáticos e em um composto di-idróxi alifático ou aromático.

[26] Um primeiro grupo de poliésteres preferidos é o de polialquileno tereftalatos tendo em particular de 2 a 10 átomos de carbono na fração álcool.

[27] Polialquileno tereftalatos deste tipo são conhecidos per se e são descritos na literatura. Sua cadeia principal compreende um anel aromático que deriva do ácido dicarboxílico aromático. Também pode haver substituição no anel aromático, por exemplo, por halogênio, tais como cloro ou bromo, ou por grupos alquila C₁₋₄, tais como grupos metila, etila, iso- ou

n-propila, ou n-, iso- ou terc-butila.

[28] Estes polialquileno tereftalatos podem ser produzidos reagindo ácidos dicarboxílicos aromáticos, ou seus ésteres ou outros derivados que formam éster, com compostos di-idróxi alifáticos de uma maneira per se.

[29] Ácidos dicarboxílicos preferidos são ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico e ácido isotereftálico ou misturas destes. Até 30 mol%, preferivelmente não mais que 10 mol%, dos ácidos dicarboxílicos aromáticos podem ser substituídos por ácidos dicarboxílicos alifáticos ou cicloalifáticos, tais como ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácidos dodecanodioicos e ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

[30] Compostos di-idróxi alifáticos preferidos são dióis tendo de 2 a 6 átomos de carbono, em particular 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol e neopentil glicol, e misturas destes.

[31] Poliésteres particularmente preferidos (A) são polialquileno tereftalatos derivados de alcanodióis tendo de 2 a 6 átomos de carbono. Entre estes, é dada preferência particular a polietileno tereftalato, polipropileno tereftalato e polibutileno tereftalato, e misturas destes. Também é dada preferência a PET e/ou PBT que compreende, como outras unidades de monômero, até 1 % em peso, preferivelmente até 0,75 % em peso de 1,6-hexanodiol e/ou 2-metil-1,5-pentanodiol.

[32] A viscosidade intrínseca dos poliésteres (A) é geralmente na faixa de 50 a 220, preferivelmente de 80 a 160 (medida em 0,5 % de concentração em peso de solução em uma mistura fenol/o-diclorobenzeno em uma razão em peso de 1:1 a 25°C) a ISO 1628.

[33] É dada preferência particular a poliésteres cujo teor de grupo final carbóxi é de 0 a 100 meq/kg de poliéster, preferivelmente de 10 a 50 meq/kg de poliéster e em particular de 15 a 40 meq/kg de poliéster. Poliésteres deste tipo podem ser produzidos, por exemplo, pelo processo de

DE-A 44 01 055. O teor de grupo final carbóxi é normalmente determinado por métodos de titulação (por exemplo, potenciometria).

[34] Composições de moldagem particularmente preferidas compreendem, como componente A), uma mistura de poliésteres, pelo menos um sendo PBT. Um exemplo da proporção do polietileno tereftalato na mistura é preferivelmente até 50 % em peso, em particular de 10 a 35 % em peso, com base em 100 % em peso de A).

[35] Também é vantajoso, se apropriado, usar reciclados de PET (também chamados de PET de descarte) em uma mistura com polialquilenotereftalatos, tais como PBT.

[36] Reciclados são geralmente:

1) os conhecidos como reciclados pós-industriais: estes são resíduos de produção durante policondensação ou durante o processamento, por exemplo, aparas de moldagem por injeção, material de início de produção de moldagem por injeção ou extrusão ou aparas de borda de folhas ou lâminas extrudadas.

2) reciclados pós-consumidor: estes são itens plásticos que são coletados e tratados depois da utilização pelo consumidor final. Garrafas de PET moldadas por sopro para água mineral, refrigerantes e sucos são facilmente o item predominante em termos de quantidade.

[37] Ambos os tipos de reciclado podem ser usados tanto como recompactados quanto na forma de pelotas. No último caso, os materiais reciclados brutos são isolados e purificados e então fundidos e pelletizados usando uma extrusora. Isto normalmente facilita as propriedades de manuseio e livre escoamento, e medição para etapas adicionais no processamento.

[38] Os materiais reciclados usados podem ser tanto pelletizados ou na forma de compactados. O tamanho da borda não deve ser maior que 10 mm e deve ser preferivelmente menor que 8 mm.

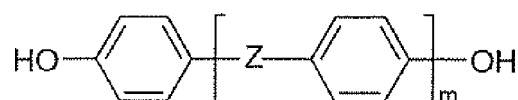
[39] Em virtude de os poliésteres se submeterem a clivagem

hidrolítica durante processamento (devido a traços de umidade) é desejável pré-secar o material reciclado. O teor de umidade residual depois da secagem é preferivelmente <0,2 %, em particular <0,05 %.

[40] Um outro grupo a ser mencionado é o de poliésteres completamente aromáticos que derivam de ácidos dicarboxílicos aromáticos e compostos di-idróxi aromáticos.

[41] Ácidos dicarboxílicos aromáticos adequados são os compostos previamente descritos para os polialquileno tereftalatos. As misturas preferivelmente usadas são preparadas de 5 a 100 mol % de ácido isotereftálico e de 0 a 95 mol% de ácido tereftálico, mais particularmente misturas de cerca de 80 % de ácido tereftálico com 20 % de ácido isotereftálico a aproximadamente misturas equivalentes destes dois ácidos.

[42] Os compostos di-idróxi aromáticos preferivelmente têm a fórmula geral



em que Z é um grupo alquileno ou cicloalquileno tendo até 8 átomos de carbono, um grupo arileno tendo até 12 átomos de carbono, um grupo carbonila, um grupo sulfonila, um átomo de oxigênio ou átomo de enxofre, ou uma ligação química, e em que m tem o valor de 0 a 2. Os grupos fenileno nos compostos também podem ter substituição por grupos alquila C₁-C₆ ou grupos alcóxi, e flúor, cloro ou bromo.

[43] Exemplos de compostos pai para estes compostos são di-idroxibifenila, di(hidroxifenil)alcano, di(hidroxifenil)cicloalcano, di(hidroxifenil) sulfito, di(hidroxifenil) éter, di(hidroxifenil) cetona, di(hidroxifenil) sulfóxido, a,a-di(hidroxifenil)dialquilbenzeno, di(hidroxifenil) sulfona, di(hidroxibenzoil)benzeno, resorcinol, e hidroquinona, e também o derivados alquilados do anel e halogenados do anel destes.

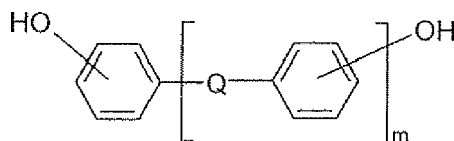
[44] Entre estes, é dada preferência a

4,4'-di-idroxibifenila,
 2,4-di(4'-hidroxifenil)-2-metilbutano,
 a,a'-di(4-hidroxifenil)-p-di-isopropilbenzeno,
 2,2-di(3'-metil-4'-hidroxifenil)propano, e
 2,2-di(3'-cloro-4'-hidroxifenil)propano,
 e em particular a
 2,2-di(4'-hidroxifenil)propano,
 2,2-di(3',5-diclorodi-idroxifenil)propano,
 1, 1 -di(4'-hidroxifenil)cicloexano,
 3,4'-di-idroxibenzofenona,
 4,4'-di-idroxidifenil sulfona e
 2,2-di(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)propano
 ou uma mistura destes.

[45] Certamente também é possível usar misturas de polialquileno tereftalatos e poliésteres completamente aromáticos. Estes geralmente compreendem de 20 a 98 % em peso do polialquileno tereftalato e de 2 a 80 % em peso do poliéster completamente aromático.

[46] Certamente também é possível usar copolímeros bloco de poliéster, tais como copolieterésteres. Produtos deste tipo são conhecidos *per se* e são descritos na literatura, por exemplo, em US-A 3 651 014. Produtos correspondentes também são comercialmente disponíveis, por exemplo, Hytrelo (DuPont).

[47] Na invenção, o termo poliéster inclui policarbonatos sem halogênio. Exemplos de policarbonatos sem halogênio adequados são os com base em bifenóis da fórmula geral



em que Q é uma ligação simples, um grupo alquileno C₁-C₈, um grupo alquilideno C₂-C₃, um grupo cicloalquilideno C₃-C₆, um grupo

arileno C₆-C₁₂ ou ainda -O-, -S- ou -SO₂-, e m é um número completo de 0 a 2.

[48] Os radicais fenileno dos bifenóis também podem ter substituintes, tais como alquila C₁-C₆ ou alcóxi C₁-C₆.

[49] Exemplos de bifenóis preferidos da fórmula são hidroquinona, resorcinol, 4,4'-di-idroxidifenila, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano e 1,1-bis(4-hidroxifenil)cicloexano. É dada preferência particular a 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano e 1,1-bis(4-hidroxifenil)cicloexano, e também a 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilcicloexano.

[50] Tanto homopolicarbonatos quanto copolicarbonatos são adequados como componente A, e é dada preferência aos copolicarbonatos de bisfenol A, bem como ao homopolímero de bisfenol A.

[51] Policarbonatos adequados podem ser ramificados de uma maneira conhecida, específica e preferivelmente incorporando de 0,05 a 2,0 mol%, com base no total dos bifenóis usados, de compostos pelo menos trifuncionais, por exemplo, os tendo três ou mais grupos OH fenólicos.

[52] Policarbonatos que mostraram particularmente adequados têm viscosidades relativas Fire, de 1,10 a 1,50, em particular de 1,25 a 1,40. Isto corresponde a uma massa molar média Mw (peso médio) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferivelmente de 20.000 a 80.000 g/mol.

[53] Os bifenóis da fórmula geral são conhecidos per se ou podem ser produzidos por processos conhecidos.

[54] Os policarbonatos podem, por exemplo, ser produzidos reagindo os bifenóis com fosgene no processo interfacial, ou com fosgene no processo de fase homogênea (conhecido como o processo de piridina), e em cada caso o peso molecular desejado é alcançado de uma maneira conhecida usando uma quantidade apropriada de finalizadores de cadeia conhecidos. (Em relação aos policarbonatos contendo polidiorganosiloxano ver, por

exemplo, DE-A 33 34 782).

[55] Exemplos de finalizadores de cadeia adequados são fenol, p-terc-butilfenol, ou ainda alquilfenóis de cadeia longa, tais como 4-(1,3-tetrametilbutil)fenol, como em DE-A 28 42 005, ou monoalquilfenóis, ou dialquilfenóis com um total de 8 a 20 átomos de carbono nos alquil substituintes, como em DE-A 35 06 472, tais como p-nonilfenila, 3,5-di-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetileptil)fenol e 4-(3,5-dimetileptil)fenol.

[56] Para os propósitos da presente invenção, policarbonatos sem halogênio são policarbonatos feitos de bifenóis sem halogênio, de finalizadores de cadeia sem halogênio e, se apropriado, de agentes de ramificação sem halogênio, onde o teor de quantidades subordinadas no nível de ppm de cloreto hidrolisável, resultando, por exemplo, da produção dos policarbonatos com fosgene no processo interfacial, não está relacionado ao mérito do termo contendo halogênio para os propósitos da invenção. Policarbonatos deste tipo com teores de cloreto hidrolisável no nível de ppm são policarbonatos sem halogênio para os propósitos da presente invenção.

[57] Outros componentes A) adequados que podem ser mencionados são carbonatos de poliéster amorfo, onde fosgene foi substituído, durante a preparação, por unidades de ácido dicarboxílico aromático, tais como unidades de ácido isotereftálico e/ou ácido tereftálico. Para mais detalhes pode-se fazer referência a este ponto em EP-A 711 810.

[58] Outros copolicarbonatos adequados com radicais cicloalquila como unidades de monômero foram descritos em EP-A 365 916.

[59] Também é possível substituir bisfenol A por bisfenol TMC. Policarbonatos deste tipo são comercialmente disponíveis da Bayer com o nome comercial APEC HT®.

[60] As composições de moldagem da invenção compreendem, como componente B), de 20 a 200 mmol/kg de poliéster A), preferivelmente

de 25 a 140 mmol/kg de poliéster A), em particular de 30 a 110 mmol/kg de poliéster A), de pelo menos um composto da fórmula geral (I).

[61] O número de mmol de componente B) aqui é com base no grupo(s) COOX e OX e SX', onde $X' = X$ em os radicais A^2 e opcionalmente A^3 dos compostos da fórmula geral (I). Um grupo COOX ou, respectivamente, OX ou, respectivamente, SX', onde $X = X$ corresponde a um equivalente ou mol. Os dados em mmol desta forma dão a quantidade molar de grupos COOX e OX e SX', onde $X' = X$ no total (isto é, a soma destes). O número de nucleadores é importante para a transparência do laser do poliéster. Isto é porque a quantidade do nucleador B) a ser usada é estabelecida em uma forma com base na concentração molar dos grupos de sal, em vez de % em peso. As quantidades de nucleador ou agente de nucleação são estabelecidas nos exemplos tanto em % em peso quanto em mmol/kg de poliéster.

[62] Pode-se fazer referência ao DIN 32 625 de dezembro de 1998 para a determinação de quantidades molares usando equivalentes.

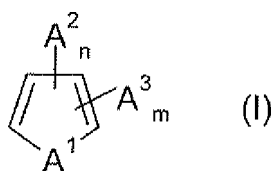
[63] Também pode-se fazer referência a J. S. Fritz, G. H. Schenk, Quantitative Analytische Chemie [Quantitative Analytical Chemistry], Vchweg, 1989, pp. 8 a 9.

[64] Também é possível que grupos carbóxi livres (COOH) ou grupos hidróxi (OH), ou sistemas de enxofre correspondentes, estejam presentes como radicais A^3 nos compostos da fórmula geral (I). Estes parecem contribuir um pouco, ou nada, com o efeito de nucleação, e esta quantidade, desta forma, não está incluída no cálculo para determinar o mmol/kg de poliéster A). No caso de grupos carbóxi ou grupos hidróxi parcialmente neutralizados é somente a porção neutralizada que está incluída no cálculo.

[65] Os poliésteres A) geralmente reagem com os compostos de sal B), mediante os quais o cátion metálico dos compostos B) é transferido para os grupos carbóxi terminais dos poliésteres. O efeito de nucleação do componente B) é detectável mesmo com concentrações muito pequenas.

Surpreendentemente, transparência do laser cai em concentrações muito pequenas de componente B), e é concentrações superiores que um aumento na transparência do laser é alcançado.

[66] Componente B) é um componente selecionado de um ou mais compostos da fórmula geral I)



onde

respectivamente independentemente em qualquer posição

$-A^1-$ é $-NR-$, $-O-$, $-S-$, $-CH = A^4-$ onde

R é H ou alquila, A^4 é N ou CH

A^2 é $COOX$ ou OX , onde X é Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3

A^3 é alquila C_{1-6} , arila C_{6-12} , alcarila C_{7-13} , aralquila C_{7-13} , O-alquila C_{1-6} , O-arila C_{6-12} , O-alcarila C_{7-13} , O-aralquila C_{7-13} , $COOX$, OX' , SX' , SO_3X' , onde X' é H ou X, S-quila C_{1-6} , S-arila C_{6-12} , NR_2 , halogênio, NO_2 ,

n é um número inteiro de 1 a 4, e

m é um número inteiro de 0 a 4 - n, onde $m = 1$, se $A^3 = NO_2$,

com a condição de que o número de mmol seja com base em o grupo(s) $COOX$ e OX e SX' onde $X = X$, até que estes grupos estejam presentes no composto da fórmula geral (I).

[67] Os compostos desta forma podem ser sistemas de anel aromático de cinco membros ou de seis membros. Os sistemas de anel de cinco membros são heterociclos, mas os anéis de seis membros podem ser heterociclos de nitrogênio ou compostos cíclicos aromáticos compreendendo somente carbono e, desta forma, formalmente derivados de benzeno.

[68] Prefere-se que n nos compostos da fórmula geral (f) tem o valor 1 ou 2.

[69] Prefere-se que m nos compostos da fórmula geral (I) tem o valor 0 ou 1 ou 2.

[70] É particularmente preferível aqui que n tenha o valor 1. É particularmente preferível que m tenha o valor 0 ou 1.

[71] Desta forma é dada preferência particular a combinações de $n = 1$ com $m = 0$, e $n = 1$ com $m = 1$.

[72] X é preferivelmente Li, Na, K, Rb, ou Cs particularmente Li, Na, ou K, especificamente Na. Também é possível que misturas de dois ou mais destes contraíons estejam presentes.

[73] A^3 é particularmente preferivelmente alquila C_{1-6} , OX, SO_3X , halogênio ou NO_2 .

[74] R nos compostos da fórmula geral (I) é preferivelmente H.

[75] A expressão $Mg/2$, $Ca/2$, $Sr/2$, $Ba/2$, $Al/3$ significa uma quantidade equivalente do metal ou íon metálico requerido para neutralizar um grupo $COOH$ ou OH ou SH ou SO_3H . Uma vez que magnésio, cálcio, estrôncio e bário são divalentes, um íon correspondente é suficiente para neutralizar dois grupos carbóxi ou hidróxi, ou SH ou SO_3H . Um íon alumínio é suficiente para neutralizar três grupos carbóxi ou hidróxi. Quando os ditos contraíons estão presentes, as quantidades dos compostos orgânicos cíclicos desta forma têm que ser dobradas ou triplicadas de maneira a obter um número de átomos ou íons de metal que é um número inteiro.

[76] Compostos preferidos da fórmula geral (1) são listados a seguir e nos exemplos.

[77] Os sais de sódio são preferidos. O composto da fórmula geral (I) preferivelmente deriva de ácido salicílico, ácido benzoico, ou fenol, onde o anel aromático pode carregar ainda substituintes, mas não grupos hidróxi ou carbóxi adicionais estão presentes.

[78] Exemplos são benzoato de sódio, 4-*tent*-butilbenzoato de sódio, salicilato de disódio, isonicotinato de sódio, ácido 2-tiofenecarboxílico

de sódio, pirrol-2-carboxilato de sódio, fenolato de sódio, 4-hidroxibenzenosulfonato de disódio, 5-sulfoisoftalato de lítio, 2-nitrobenzoato de sódio, 2-clorobenzoato de sódio, 2,4-diclorobenzoato de sódio, e fenilacetato de sódio.

[79] Prefere-se que todos os grupos carbóxi e grupos hidróxi nos compostos da fórmula geral (I) sejam neutralizados.

[80] A proporção em peso de componente B) pode ser definida aproximadamente como preferivelmente de 0,3 a 2,0 % em peso, particularmente preferivelmente de 0,4 a 1,5 % em peso, com particular preferência de 0,5 a 1 % em peso, com base em componente A). Entretanto, os dados anteriores em mmol/kg de poliéster A) são mais confiáveis em virtude dos diferentes pesos moleculares e pesos equivalentes de grupos de sal de nucleação COOX, OX, SX', onde $X' = X$.

[81] As composições de moldagem da invenção podem compreender, como componente C), de 0 a 230 % em peso, em particular até 100 % em peso, de substâncias adicionadas e auxílios de processamento, onde estes diferem de B) e/ou de A), com base no peso de componente A).

[82] A título de exemplo, substâncias adicionadas C) convencionais são quantidades de até 66 % em peso, preferivelmente até 18 % em peso, de polímeros elastoméricos (também frequentemente chamados modificadores de impacto, elastômeros ou borrachas).

[83] Estes copolímeros muito geralmente envolvem, que são preferivelmente compostos de pelo menos dois dos seguintes monômeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinila, estireno, acrilonitrila, e acrilatos e, respectivamente, metacrilatos tendo de 1 a 18 átomos de carbono no componente álcool.

[84] Polímeros deste tipo são descritos, por exemplo, em Houben-Weila, Methoden der organischen Chemie, Vol. 14/1 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961), pages 392 a 406, e na monografia de C.B. Bucknall,

“Toughened Plastics” (Applied Science Publishers, Londres, 1977).

[85] Alguns tipos preferidos de tais elastômeros são descritos a seguir.

[86] Tipos preferidos de elastômeros são os conhecidos como borrachas etileno-propileno (EPM) e etileno-propileno-dieno (EPDM).

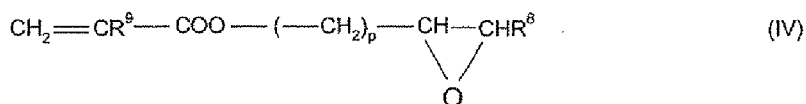
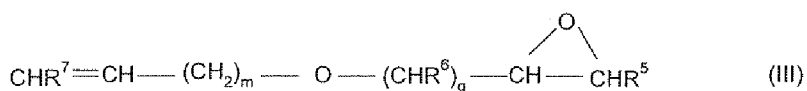
[87] Borrachas EPM geralmente não têm praticamente nenhuma ligação dupla residual, enquanto que borrachas EPDM podem ter de 1 a 20 ligações duplas por 100 átomos de carbono.

[88] Exemplos que podem ser mencionados de monômeros de dieno para borrachas EPDM são dienos conjugados, tais como isopreno e butadieno, dienos não conjugados tendo de 5 a 25 átomos de carbono, tais como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno e 1,4-octadieno, dienos cíclicos, tais como ciclopentadieno, cicloexadienos, ciclooctadienos e dicitopentadieno, e também alquênilnorbornenos, tais como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno e 2-isopropenil-5-norborneno, e tricitodienos, tais como 3-metiltricitlo[5.2.1.0²⁶]-3,8-decadieno, ou uma mistura destes. É dada preferência a 1,5-hexadieno, 5-etilidenonorborneno e dicitopentadieno. O teor de dieno as borrachas EPDM é preferivelmente de 0,5 a 50 % em peso, em particular de 1 a 8 % em peso, com base no peso total da borracha.

[89] Borrachas EPM e EPDM preferivelmente também podem ter sido enxertadas com ácidos carboxílicos reativos ou com derivados destes. Exemplos destes são ácido acrílico, ácido metacrílico e derivados destes, por exemplo, glicidil (met)acrilato, e também anidrido maleico.

[90] Copolímeros de etileno com ácido acrílico e/ou ácido metacrílico e/ou com os ésteres destes ácidos são um outro grupo de borrachas preferidas. As borrachas também podem compreender ácidos dicarboxílicos, tais como ácido maleico e ácido fumárico, ou derivados destes

ácidos, por exemplo, ésteres e anidridos, e/ou monômeros compreendendo grupos epóxi. Estes monômeros compreendendo derivados de ácido dicarboxílico ou compreendendo grupos epóxi são preferivelmente incorporados na borracha adicionando aos monômeros da mistura de monômero compreendendo grupos de ácido dicarboxílico e/ou grupos epóxi e tendo a fórmula geral I ou II ou III ou IV



onde R^1 a R^9 são hidrogênio ou grupos alquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono, e m é um número completo de 0 a 20, g é um número completo de 0 a 10 e p é um número completo de 0 a 5.

[91] R^1 a R^9 são preferivelmente hidrogênio, onde m é 0 ou 1 e g é 1. Os compostos correspondentes são ácido maleico, ácido fumárico, anidrido maleico, alil glicidil éter e vinil glicidil éter.

[92] Compostos preferidos das fórmulas I, II e IV são ácido maleico, anidrido maleico e (met)acrilatos compreendendo grupos epóxi, tais como glicidil acrilato e glicidil metacrilato, e os ésteres com alcoóis terciários, tais como terc-butil acrilato. Embora o último não tenha grupos carbóxi livres, seu comportamento se aproxima ao dos ácidos livres e eles são desta forma chamados monômeros com grupos carbóxi latentes.

[93] Os copolímeros são vantajosamente compostos de 50 a 98 % em peso de etileno, de 0,1 a 20 % em peso de monômeros compreendendo grupos epóxi e/ou ácido metacrílico e/ou monômeros compreendendo grupos

anidrido, a quantidade restante sendo (met)acrilatos.

[94] É dada preferência particular a copolímeros compostos de 50 a 98 % em peso, em particular de 55 a 95 % em peso, de etileno, de 0,1 a 40 % em peso, em particular de 0,3 a 20 % em peso, de glicidil acrilato 30 e/ou glicidil metacrilato, ácido (met) acrílico e/ou anidrio maleico, e de 1 a 45 % em peso, em particular de 10 a 40 % em peso, de n-butil acrilato e/ou 2-etilexil acrilato.

[95] Outros (met)acrilatos preferidos são os ésteres de metila, etila, propila, isobutila e terc-butila.

[96] Além destes, comonômeros que também podem ser usados são ésteres de vinila e éteres de vinila.

[97] Os copolímeros de etileno descritos anteriormente podem ser produzidos por processos conhecidos per se, preferivelmente por copolimerização aleatória em pressão alta e temperatura elevada. Processos apropriados são bem conhecidos.

[98] Outros elastômeros preferidos são polímeros de emulsão cuja produção é descrita, por exemplo, por Blackley na monografia "Emulsion polymerization". Os emulsificantes e catalisadores que podem ser usados são conhecidos per se.

[99] Em princípio é possível usar elastômeros estruturados homogeneamente ou os com uma estrutura de casca. A estrutura tipo casca é determinada pela sequência de adição dos monômeros individuais. A morfologia dos polímeros também é afetada por esta sequência de adição.

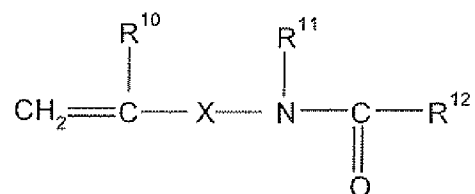
[100] Monômeros que podem ser mencionados aqui, meramente como exemplos, para a produção da fração da borracha dos elastômeros são acrilatos, tais como n-butil acrilato e 2-etilexil acrilato, metacrilatos correspondentes, butadieno e isopreno, e também misturas destes. Estes monômeros podem ser copolimerizados com outros monômeros, tais como estireno, acrilonitrila, éteres de vinila e com outros acrilatos ou metacrilatos,

tais como metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato ou propil acrilato.

[101] A fase macia ou borracha (com uma temperatura de transição vítrea abaixo de 0°C) dos elastômeros pode ser o núcleo, o envelope externo ou uma casca intermediária (no caso de elastômeros cuja estrutura tem mais que duas cascas). Elastômeros tendo mais que uma casca também pode ter mais que uma casca feita de uma fase de borracha.

[102] Se um ou mais componentes duros (com temperaturas de transição vítreas acima de 20°C) estiverem envolvidos, além da fase de borracha, na estrutura do elastômero, estes são geralmente produzidos polimerizando, como monômeros principais, estireno, acrilonitrila, metacrilonitrila, a-metilestireno, p-metilestireno, ou acrilatos ou metacrilatos, tais como metil acrilato, etil acrilato ou metil metacrilato. Além destes, também é possível usar proporções relativamente pequenas de outros comonômeros aqui.

[103] Mostrou-se ser vantajoso em alguns casos usar polímeros de emulsão que têm grupos reativos na superfície. Exemplos de grupos deste tipo são grupos epóxi, carbóxi, carbóxi latente, amino e amida, e também grupos funcionais que podem ser introduzidos por uso concomitante de monômeros da fórmula geral



onde as definições dos substituintes pode ser como se segue:

R^{10} hidrogênio ou um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_4$,

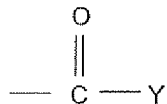
R^{11} hidrogênio, um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou um grupo arila, em particular fenila,

R^{12} hidrogênio, um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, um grupo arila $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, ou $-\text{OR}^{13}$

R^{13} um grupo alquila $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou um grupo arila $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, se

apropriado com substituição por grupos contendo O- ou N-,

X uma ligação química ou um grupo alquilenos C_1-C_{10} , ou um grupo arileno C_6-C_{12} ou



e

Z um grupo alquilenos C_1-C_{10} ou um grupo arileno C_6-C_{12} .

[104] Os monômeros de enxerto descritos em EP-A 208 187 também são adequados para introduzir grupos reativos na superfície.

[105] Outros exemplos que podem ser mencionados são acrilamida, metacrilamida e acrilatos ou metacrilatos substituídos, tais como (N-terc-butilamino)etil metacrilato, (N,N-dimetilamino)etil acrilato, (N,N-dimetilamino)etil acrilato e (N,N-dietilamino)etil acrilato.

[106] As partículas da fase de borracha também podem ser reticuladas. Exemplos de monômeros de reticulação são 1,3-butadieno, divinilbenzeno, dialil ftalato e di-idrodiciclopentadienil acrilato, e também os compostos descritos em EP-A 50 265.

[107] Também é possível usar os monômeros conhecidos como monômeros de ligação ao enxerto, isto é, monômeros tendo duas ou mais ligações duplas polimerizáveis que reagem em diferentes taxas durante a polimerização. É dada preferência ao uso de compostos deste tipo em que pelo menos um grupo reativo polimeriza em cerca da mesma taxa como os outros monômeros, enquanto que o outro grupo reativo (ou grupos reativos), por exemplo, polimeriza(m) significativamente mais lentamente. As diferentes taxas de polimerização dão origem a uma certa proporção de ligações duplas insaturadas na borracha. Se uma outra fase for então enxertada em uma borracha deste tipo, pelo menos algumas das ligações duplas presentes na borracha reagem com os monômeros de enxerto para formar ligações químicas, isto é, a fase enxertada tem pelo menos algum grau

de ligação química com a base do enxerto.

[108] Exemplos de monômeros de ligação ao enxerto deste tipo são monômeros compreendendo grupos alila, em particular alil ésteres de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, por exemplo, alil acrilato, alil metacrilato, dialil maleato, dialil fumarato e dialil itaconato, e os compostos de monoalil correspondentes destes ácidos dicarboxílicos. Além destes existe uma ampla variedade de outros monômeros de ligação ao enxerto adequados. Para mais detalhes faz-se referência aqui, por exemplo, a US-A 4 148 846.

[109] A proporção destes monômeros de reticulação no polímero que modifica o impacto é geralmente até 5 % em peso, preferivelmente não mais que 3 % em peso, com base no polímero que modifica o impacto.

[110] Alguns polímeros de emulsão preferidos são listados a seguir. Aqui pode-se primeiramente mencionar polímeros de enxerto com um núcleo e com pelo menos uma casca externa e tendo a seguinte estrutura:

Tipo	Monômeros para o núcleo	Monômeros para o envelope
I	1,3-butadieno, isopreno, n-butil, etilexil acrilato, ou uma mistura destes	Estireno, acrilonitrila, metil metacrilato
II	como I, mas com uso concomitante de agentes de reticulação	Como I
III	como I ou II	n-butil acrilato, etil acrilato, metil acrilato, 1,3-butadieno, isopreno, etilexil acrilato
IV	como I ou II	como I, mas com uso concomitante de monômeros tendo grupos reativos, conforme aqui descrito
V	Estireno, acrilonitrila, metil metacrilato ou uma mistura destes	Primeiro envelope feito de monômeros conforme descrito em I e II para o núcleo, segundo envelope conforme descrito em I ou IV para o envelope.

[111] Estes polímeros de enxerto, em particular polímeros ABS e/ou polímeros ASA, são preferivelmente usados em quantidades de até 40 % em peso para modificação de impacto de PBT, se apropriado em uma mistura com até 40 % em peso de polietileno tereftalato. Produtos de combinação apropriados são obtidos com o nome comercial Ultradur®S (previamente Ultrablend®S da BASF AG).

[112] Em vez de polímeros de enxerto cuja estrutura tem mais que uma casca, também é possível usar elastômeros de homogêneos, isto é, de casca única, feitos de 1,3-butadieno, isopreno e n-butil acrilato ou de

copolímeros destes. Estes produtos, também, podem ser produzidos por uso concomitante de monômeros de reticulação ou de monômeros tendo grupos reativos.

[113] Exemplos de polímeros de emulsão preferidos são copolímeros n-butil acrilato- ácido (met) acrílico, copolímeros n-butil acrilato-glicidil acrilato ou n-butil acrilato-glicidil metacrilato, polímeros de enxerto com um núcleo interno feito de n-butil acrilato ou com base em butadieno e com um envelope externo feito dos copolímeros mencionados anteriormente e copolímeros de etileno com comonômeros que abastecem grupos reativos.

[114] Os elastômeros descritos também podem ser produzidos por outros processos convencionais, por exemplo, por meio de polimerização de suspensão.

[115] Igualmente, dá-se preferência às borrachas de silicone, conforme descrito em DE-A 37 25 576, EP-A 235 690, DE-A 38 00 603 e EP-A 319 290.

[116] Também é possível, certamente, usar uma mistura dos tipos de borracha listados anteriormente.

[117] Cargas fibrosas ou particuladas C) que podem ser mencionadas são fibras de vidro, contas de vidro, sílica amorfa, asbestos, silicato de cálcio, metasilicato de cálcio, carbonato de magnésio, caolim, carvão, quartzo em pó, mica, sulfato de bário, e feldspar. As quantidades usadas de cargas fibrosas C) são até 150 % em peso, em particular até 50 % em peso, e as quantidades usadas de cargas particuladas são até 45 % em peso, em particular até 10 % em peso, com base na quantidade de componente A).

[118] Cargas fibrosas preferidas que podem ser mencionadas são fibras de aramida e fibras de titanato de potássio e é dada preferência particular aqui às fibras de vidro na forma de vidro E.

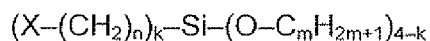
[119] Estes podem ser usados na forma de pistolas ou de vidro

picado nas formas comercialmente obtidas.

[120] As quantidades usadas das cargas que têm alta absorvência de laser, por exemplo, fibras de carbono, negro de fumo, grafite, grafeno, ou nanotubos de carbono, são preferivelmente abaixo de 1 % em peso, particularmente preferivelmente abaixo de 0,05 % em peso, com base na quantidade de componente A).

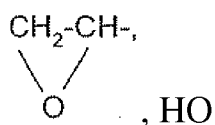
[121] As cargas fibrosas podem ser pré-tratadas na superfície com um composto de silano de maneira a melhorar a compatibilidade com o termoplástico

[122] Compostos de silano adequados são os da fórmula geral



onde as definições dos substituintes são como se segue:

X NH₂,



n é um número inteiro de 2 a 10, preferivelmente de 3 a 4

m é um número inteiro de 1 a 5, preferivelmente de 1 a 2

k é um número inteiro de 1 a 3, preferivelmente 1.

[123] Compostos de silano preferidos são aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxi-silano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, e também os silanos correspondentes que compreendem um grupo glicidila como substituinte X.

[124] As quantidades geralmente usadas para revestir a superfície dos compostos de silano são de 0,05 a 5 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 1,5 % em peso, e em particular 0,2 a 0,5 % em peso (com base em C).

[125] Cargas minerais acirculares também são adequadas.

[126] Para os propósitos da invenção, cargas minerais acirculares são uma carga mineral com característica acirculares pronunciadas. Um exemplo que pode ser mencionado é wollastonita acircular. A razão de LID (tamanho

do diâmetro) do mineral é preferivelmente de 8:1 a 35:1, com preferência de 8:1 a 11:1. A carga mineral pode, se apropriado, ter sido pré-tratada com os compostos de silano mencionados anteriormente; entretanto, o pré-tratamento não é essencial.

[127] As composições de moldagem termoplásticas da invenção podem compreender, como componente C), auxiliares de processamento convencionais, tais como estabilizantes, retardantes de oxidação, agentes para contra-interagir na decomposição por calor e decomposição por luz ultravioleta, lubrificantes e agentes que liberam o molde, corantes, tais como pigmentos, corantes e pigmentos, plastificantes, etc.

[128] Exemplos de retardantes de oxidação e estabilizantes térmicos são fenóis e/ou fosfitos estericamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundárias aromáticas, tais como difenilaminas, e vários representantes substituídos destes grupos, e misturas destes, em concentrações de até 1 % em peso, com base no peso das composições de moldagem termoplásticas.

[129] Estabilizantes de UV que podem ser mencionados, geralmente usados em quantidades de até 2 % em peso, com base na composição de moldagem, são vários resorcinóis substituídos, salicilatos, benzotriazóis e benzofenonas.

[130] Corantes que podem ser adicionados compreendem pigmentos inorgânicos e orgânicos e, também, corantes, tais como nigrosina, e antraquinonas. Corantes particularmente adequados são mencionados a título de exemplo em EP 1722984 131, EP 1353986 B1, ou DE 10054859 A1.

[131] Ainda é dada preferência aos ésteres ou amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados ou insaturados tendo de 10 a 40, preferivelmente de 16 a 22, átomos de carbono com alcoóis ou aminas alifáticas saturadas que compreendem de 2 a 40, preferivelmente de 2 a 6, átomos de carbono.

[132] Os ácidos carboxílicos podem ser monobásicos ou dibásicos.

Exemplos que podem ser mencionados são ácido pelargônico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanedioico, ácido beênico, e com preferência particular ácido esteárico e ácido cáprico, e também ácido montânico (uma mistura de ácidos graxos tendo de 30 a 40 átomos de carbono).

[133] Os alcoóis alifáticos podem ser mono- a tetraídricos. Exemplos de alcoóis são n-butanol, n-octanol, álcool estearílico, etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, e pentaeritritol, sendo dada preferência aqui ao glicerol e pentaeritritol.

[134] As aminas alifáticas podem ser mono- a trifuncionais. Exemplos destas são estearilamina, etilenodiamina, propilenodiamina, hexametenodiamina, e di(6-aminohexil)amina, sendo dada preferência particular aqui à etilenodiamina e hexametenodiamina. Ésteres ou amidas preferidos são correspondentemente glicerol distearato, glicerol tristearato, etilenodiamina distearato, glicerol monopalmitato, glicerol trilaurato, glicerol monobenato, e pentaeritritol tetraestearato.

[135] Também é possível usar uma mistura de vários ésteres ou amidas, ou ésteres combinados com amidas, em qualquer razão de mistura desejada.

[136] As quantidades normalmente usadas de lubrificantes adicionais e agentes que liberam molde são normalmente até 40 a 1 % em peso, com base na quantidade de componente A). É preferível usar ácidos graxos de cadeia longa (por exemplo, ácido esteárico ou ácido beênico), sais destes (por exemplo, estearato de Ca ou estearato de Zn), ou ceras de montan (misturas feitas de ácidos carboxílico saturados de cadeia reta tendo tamanhos de cadeia de 28 a 32 átomos de carbono), ou ainda montanato de Ca ou montanato de Na, ou ainda ceras de polietileno de baixo peso molecular ou ceras de polipropileno de baixo peso molecular.

[137] Exemplos que podem ser mencionados de plastificantes são

dioctil ftalato, dibenzil ftalato, butil benzil ftalato, óleos de hidrocarboneto, e N-(n-butil)benzenosulfon-amida.

[138] As composições de moldagem da invenção também podem compreender de 0 a 2 % em peso de polímeros de etileno contendo flúor, com base na quantidade de componente A). Estes são polímeros de etileno tendo teor de flúor de 55 a 76 % em peso, preferivelmente de 70 a 76 % em peso.

[139] Exemplos aqui são politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros tetrafluoretileno-hexafluorpropileno, ou copolímeros tetrafluoretileno tendo proporções relativamente pequenas (geralmente até 50 % em peso) de monômeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis. Estes estão descritos a título de exemplo em Schildknecht em “Vinyl and Related Polymers”, Wiley-Verlag, 1952, páginas 484 a 494, e em Wall em “Fluorpolymers” (Wiley Interscience, 1972).

[140] Estes polímeros de etileno contendo flúor têm distribuição homogênea nas composições de moldagem e preferivelmente têm um tamanho de partícula (número médio) na faixa de 0,05 a 10 µm, em particular de 0,1 a 5 µm. Tamanhos de partícula pequenos podem ser particularmente preferivelmente alcançados por meio do uso de dispersões aquosas de polímeros de etileno contendo flúor e incorporação destes em uma fusão de poliéster.

[141] As composições de moldagem termoplásticas da invenção podem ser produzidas por processos conhecidos per se, misturando os componentes de partida em aparatos de mistura convencionais, tais como extrusoras de parafuso, misturadores de Brabender, ou misturadores de Banbury, e então extrudando os mesmos. O extrudado pode ser resfriado e diminuído. Também é possível pré-misturar componentes individuais (por exemplo, aplicando componente B) às pelotas, por exemplo, em um drA), então adicionando os materiais de partida restantes individualmente e/ou depois que eles foram igualmente misturados. As temperaturas de mistura são

geralmente de 230 a 290 °C. Componente B) também pode preferivelmente ser adicionado na entrada da extrusora pelo método de alimentação a quente ou direto.

[142] Em um outro método de operação preferido, componentes B) e também, se apropriado, C) podem ser misturados com um pré-polímero de poliéster, e compostos e pelletizados. As pelotas resultantes são então condensadas de fase sólida em gás inerte continuamente ou em lotes a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do componente A) até que a viscosidade desejada tenha sido alcançada.

[143] As composições de moldagem que podem ser usadas na invenção são adequadas para produzir moldes transparentes ao laser. A transparência do laser deste é preferivelmente pelo menos 33 %, em particular pelo menos 40 %, especificamente pelo menos 50 % (a 1064 nm, medido em moldes de 2 mm de espessura pelo método de teste descrito nos exemplos).

[144] Moldes transparentes ao laser deste tipo são usadas na invenção para produzir moldes por meio de processos de soldagem de transmissão de laser.

[145] O uso preferivelmente serve para produzir moldes por meio de soldagem de transmissão de laser. Soldagem de transmissão de laser é preferivelmente usada aqui para ligar os moldes transparentes ao laser às moldagens absorventes de laser.

[146] Moldes feitos de quaisquer materiais absorventes de laser geralmente podem ser usados como molde absorvente de laser. A título de exemplo, materiais compósitos ou termocuras podem ser usados aqui, ou preferivelmente moldes feito de composições de moldagem termoplásticas específicos. Composições de moldagem termoplásticas adequadas são composições de moldagem que têm adequada absorção de laser na faixa de comprimento de onda usada. Composições de moldagem termoplásticas adequadas podem, a título de exemplo, preferivelmente ser termoplásticos que

são absorventes de laser em virtude da adição de pigmentos inorgânicos, tais como negro de fumo, e/ou em virtude da adição de pigmentos orgânicos ou de outros aditivos. Exemplos de pigmentos orgânicos adequados para alcançar absorção de laser são preferivelmente compostos orgânicos absorventes de IV, por exemplo, os descritos em DE 199 16 104 A1.

[147] A invenção ainda fornece moldes e/ou combinações de molde, aos quais moldes da invenção foram ligados por soldagem de transmissão de laser.

[148] Moldes da invenção têm excelente adequabilidade para anexação durável e estável aos moldes absorventes de laser pelo processo de soldagem de transmissão de laser. Desta forma eles são particularmente adequados para materiais para coberturas, revestimentos, e sensores, por exemplo, para aplicações em veículo motor, eletrônicos, telecomunicações, tecnologia da informação, computador, esportes, setor médico ou de divertimento.

Exemplos

Componente A/1:

[149] Polibutileno tereftalato com viscosidade intrínseca 130 mL/g e tendo teor de grupo carbóxi terminal de 34 meq/kg (Ultradur® B 4500 da BASF SE) (IV medido em 0,5 de concentração em % de solução de fenol/o-diclorobenzeno, 1:1 mistura, a 25°C).

Componente B)

E1	Benzoato de sódio
E2	4-terc-butilbenzoato de sódio
E3	salicilato de disódio
E4	4-hidroxibenzenosulfonato de disódio
E5	5-sulfoisofthalato de lítio
E6	2-nitrobenzoato de sódio
E7	2-clorobenzoato de sódio
E8	2,4-diclorobenzoato de sódio
E9	fenilacetato de sódio
E10	isonicotinato de sódio
E11	ácido 2-tiofenocarboxílico de sódio
E12	pirrol-2-carboxilato de sódio
E13	fenolato de sódio

Componente C

[150] Fibras de vidro: diâmetro de 10 μm , classificado para poliéster, DS3185 da 3B.

[151] As composições de moldagem foram produzidas em um ZSK25 de 250 a 260°C, perfil de temperatura reto e pelletização.

Medição da transparência do laser

[152] Transmitância do laser foi determinada no comprimento de onda 1064 nm por meio de medição de energia termoelétrica. A geometria de medição foi ajustada como se segue: um divisor de feixe (divisor de feixe não polarizante SQ2 da Laseroptik GmbH) foi usado para dividir um feixe de referência de 1 watt de energia em um ângulo de 90 ° de um feixe de laser (laser Nd-YAG bombeado com diodo com comprimento de onda 1064 nm, FOBA DP50) com energia total de 2 watts. O feixe de referência impactou no sensor de referência. A porção do feixe original que passou através do divisor de feixe fornece a medição do feixe igualmente com energia de 1 watt. Este feixe foi focado em um diâmetro de foco de 0,18 μm por meio de um diafragma de modo (5.0) atrás do divisor de feixe. O sensor de medição da transparência do laser (LT) foi posicionado 80 mm abaixo do foco. A lâmina de teste foi posicionada 2 mm acima do sensor de medição da LT. Lâminas de teste moldadas por injeção são usadas, com dimensões de 60*60*2 mm³ e com barreira da borda. A medição foi feita no meio da lâmina (ponto de interseção das duas diagonais). Os parâmetros de moldagem por injeção foram ajustados para os seguintes valores:

	Temperatura de fusão [°C]	Temperatura de moldagem [°C]	Taxa de injeção [cm ³ /s]	Pressão mantida [bar]
Materiais não reforçado	260	60	48	600
Material reforçado	260	80	48	600

[153] O tempo de medição total foi 30 s, e o resultado da medição é determinado nos 5 s finais. Os sinais do sensor de referência e sensor de medição foram registrados simultaneamente. O processo de medição começa com a inserção do corpo de provas.

[154] Transmitância e, desta forma, transparência do laser foi obtida

da seguinte fórmula:

$$LT = (\text{Sinal}(\text{sensor de medição}) / \text{Sinal}(\text{sensor de referência})) \times 100 \, \%.$$

[155] Este método de medição excluiu variações no sistema de laser e erros de leitura subjetivos.

[156] O valor LT médio para uma lâmina foi calculado a partir de pelo menos cinco medições. Para cada material, o valor médio foi calculado nas lâminas. Os valores médios das medições nas lâminas individuais foram usados para calcular o valor médio e também o desvio padrão, para o material.

Espectros de transmitância (medição de Ulbricht)

[157] Espectros de transmissão foram medidos usando geometria de medição de esfera de Ulbricht no comprimento de onda na faixa de 300 a 2500 nm. Esferas de Ulbricht são esferas ocas, cujas superfícies internas fornecem reflexão alta e não orientada (difusa) em uma ampla faixa espectral. Quando radiação impacta superfície interna da esfera, ela se submete a múltiplas reflexões até que tenha distribuição completamente uniforme na esfera. Esta integração da radiação medeia todos os efeitos devido ao ângulo de incidência, sombreamento, modos, polarização e outras propriedades. Como uma função da configuração da esfera de Ulbricht, o detector na esfera registra somente transmitância difusa, ou a soma da transmitância direta e difusa (=transmitância total).

[158] Um espectrômetro Varian Cary 5000 com sistema DRA 2500 Ulbricht anexado foi usado no modo de transmissão (corpo de prova entre fonte de radiação e esfera Ulbricht). Para medir a transmitância total, um refletor branco (Labsphere Spectralon Standard) foi usado para fechar a porta de reflexão oposta ao corpo de prova. Para medir a fração de transmitância difusa, uma armadilha de luz negra (armadilha de luz padrão DRA 2500) foi usada para fechar a porta de reflexão. Transmitância foi estabelecida com relação à intensidade de radiação incidente. Transmitância orientada foi

calculada como a diferença entre transmitância total e transmitância difusa.

Transmitância orientada é estabelecida com relação à transmitância total:

$$\text{Transmitância orientada} = \frac{(\text{transmitância total} - \text{transmitância difusa}) \times 100\%}{\text{transmitância total}}$$

Tabela 1

Componente	Quantidade de B [% em peso]	Quantidade de B [mmol/kg de Par]	LT @ 1064nm [%T]
Referência	0	0	30
E1	0,5	34,7	55
E2	0,5	25,0	42
E3	0,5	27,05	61
E4	0,5	22,9	36
E5	0,5	19,8	35
E6	0,5	26,4	41
E7	0,5	31,9	43
E8	0,5	23,5	39
E9	0,5	31,6	49
E10	0,5	34,5	51
E11	0,5	33,3	45
E12	0,5	37,6	60
E13	0,5	43,1	51

Tabela 2

Propriedades mecânicas de formulações não reforçadas selecionadas:

		100 % em peso de A/1 referência	99,5 de A/1 + 0,5 de B1
Módulo de elasticidade	[MPa]	2511	2882
Resistência à tração	[MPa]	56,4	57,2
Deformação por tração na quebra	[%]	170	2,4
Resistência ao impacto sem entalhe	[kJ/m ²]	sem fratura	31,3

[159] Teste de tensão a ISO 527. Teste de resistência ao impacto a ISO 179.

Tabela 3

Componente	Quantidade de B [% em peso]	Quantidade de B [mmol/kg de Par]	LT @ 1064nm [%T]
Referência		0	30
E1	0,01	0,7	30
E1	0,1	6,9	25
E1	0,2	13,9	30
E1	0,3	20,8	41
E1	0,4	27,8	47
E1	0,5	34,7	50
E1	0,75	52,0	56
E1	1	69,4	58
E1	1,5	104,1	55
E1	2	138,8	44

Tabela 4

Medições de transmitância de Ulbricht em formulações selecionadas:

Comprimento de onda [nm]	Transmitância total [%]		Fração de transmitância orientada [%]	
	Referência	99,5% de A/1 0,5% por peso de B1	Referência	99,5% de A/1 0,5% por peso de 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	8 – 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: mudança de transparência dependente da absorção (banda)

Tabela 5

Série de concentração, reforçado (em B4500 + 30 % em peso de fibra de vidros)

Componente	Quantidade de B [% em peso]	Quantidade de B [mmol/kg de Par]	LT @ 1064nm [%T]
Referência	0	0	27
E1	0,01	0,9	27
E1	0,1	9,2	18
E1	0,3	27,7	36
E1	0,5	46,1	47
E1	0,75	69,2	52

Tabela 6

Propriedades mecânicas de formulações reforçadas selecionadas:

		Referência	+ 0,5% de B1
Módulo de elasticidade	[MPa]	9564	10 485
Resistência à tração	[MPa]	136	140
Deformação por tração na quebra	[%]	3,4	2,2
Resistência ao impacto com entalhe	[kJ/m2]	9,8	8,1

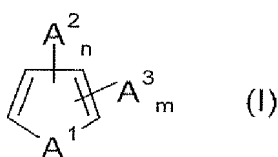
Referência: 70 % em peso de A/1 + 30 % em peso de C

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de composições de moldagem termoplásticas, caracterizado pelo fato de que é para produzir moldes transparentes ao laser de qualquer tipo, compreendendo, como componentes essenciais,

A) um poliéster, em que o termo poliéster inclui policarbonatos livres de halogênio,

B) de 20 a 200 mmol/kg de poliéster A) de pelo menos um composto da fórmula geral (I)



eEm que

respectivamente independentemente em qualquer posição

-A¹- é -NR-, -S-, -CH = A⁴- em que R é H ou alquila C₁₋₆, A⁴ é N ou CH

A² é COOX ou OX, onde X é Li, Na, K, Rb, Cs, Mg/2, Ca/2, Sr/2, Ba/2, Al/3

A³ é alquila C₁₋₆, arila C₆₋₁₂, alcarila C₇₋₁₃, aralquila C₇₋₁₃, O-alquila C₁₋₆, O-aril C₆₋₁₂, O-alcarila C₇₋₁₃, O-aralquila C₇₋₁₃, COOX', OX', SX', SO₃X', onde X é H ou X, S-alquila C₁₋₆, S-arila C₆₋₁₂, NR₂, halogênio, NO₂,

n é um número inteiro de 1 a 2, e

m é um número inteiro de 0 a 4 - n, em que m = 1, se A³ = NO₂,

com a condição de que o número de mmol seja com base no(s) grupo(s) COOX e OX e SX' em que X' = X, até o momento em que estes estão presentes no composto da fórmula geral (I), e também além do mais

C) de 0 a 100 % em peso de outras substâncias adicionadas, com base no peso de componente A).

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as composições de moldagem compreendem de 25 a 140 mmol/kg

de poliéster A do componente B).

3. Uso de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a transparência do laser do molde é pelo menos 33 % (medido a 1064 nm em um molde de espessura 2 mm).

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que, nos compostos da fórmula geral (I), n tem o valor 1 ou 2, e m tem o valor 0 ou 1 ou 2.

5. Uso de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que n tem o valor 1 e m tem o valor 0 ou 1.

6. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que X é Li, Na, K, Rb ou Cs.

7. Uso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que X é Li, Na ou K.

8. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que A³ é alquila C₁₋₆, OX, SO₃X, halogênio ou NO₂.

9. Uso de moldes transparentes ao laser como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser para produzir moldes por meio de processos de soldagem de transmissão de laser.

10. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser para produzir moldes por meio de soldagem de transmissão de laser.

11. Uso de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a soldagem de transmissão de laser é usada para ligar os moldes transparentes ao laser aos moldes absorventes de laser.

12. Processo para produzir moldes soldados, caracterizado pelo fato de que compreende usar soldagem de transmissão de laser para ligar moldes transparentes ao laser, como definido nas reivindicações 1 a 8, aos moldes absorventes de laser.

13. Molde soldado, caracterizado pelo fato de ser obtido de acordo com o processo como definido na reivindicação 12, que é adequado para aplicações no setor elétrico, eletrônico, de telecomunicações, tecnologia da informação, computador, doméstico, esportes, médico, veículo a motor ou entretenimento.