



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0508445-8 B1**



(22) Data de Depósito: 18/02/2005
(45) Data da Concessão: 30/10/2012
(RPI 2182)

(51) *Int.Cl.:*
B41M 5/26
C08K 3/22
C08K 9/02

(54) Título: **MATERIAIS DE PLÁSTICO DE ELEVADA TRANSPARÊNCIA, BEM COMO APLICAÇÃO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS, APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE METAL SENSÍVEIS A LASER, PROCESSO PARA SOLDAGEM DE CORPOS CONFORMADOS DE PLÁSTICO OU DE PRODUTOS SEMI-ACABADOS DE PLÁSTICO E PROCESSO PARA IDENTIFICAÇÃO DE BENS DE PRODUÇÃO PREPARADOS A PARTIR DE MATERIAS DE PLÁSTICO.**

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2004 DE 10 2004 010 504.9

(73) Titular(es): Degussa AG, Degussa GmbH, Evonik Degussa GmbH

(72) Inventor(es): Günther Iltmann, Hans-Günther Lohkämper, Harald Häger, Klaus-Dieter Schübel, Roland Wursche, Thomas Hasskerl

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MATERIAIS DE PLÁSTICO DE ELEVADA TRANSPARÊNCIA, BEM COMO APLICAÇÃO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS, APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE METAL SENSÍVEIS A LASER, PROCESSO PARA**
5 **SOLDAGEM DE CORPOS CONFORMADOS DE PLÁSTICO OU DE PRODUTOS SEMI-ACABADOS DE PLÁSTICO E PROCESSO PARA IDENTIFICAÇÃO DE BENS DE PRODUÇÃO PREPARADOS A PARTIR DE MATERIAS DE PLÁSTICO**".

A presente invenção refere-se a materiais de plástico de elevada
10 transparência, que, por um teor de óxidos de metal sensíveis a laser em nano-escala, são marcáveis com laser e/ou soldável com laser, a um processo para a preparação de materiais de plástico deste tipo, bem como à sua aplicação.

A identificação de plásticos por marcação com laser como também a solda de materiais de plástico por meio de energia de laser é em si
15 conhecida. Ambas são causadas por absorção da energia de laser no material de plástico ou diretamente, por interação com o polímero, ou, indiretamente, com um agente sensível a laser adicionado ao material de plástico. O agente sensível a laser pode ser um corante ou pigmento orgânico, o qual provoca uma descoloração visível local, por absorção da energia de laser.
20 Ele também pode ser um composto, que, quando da irradiação com luz de laser, é convertido de uma forma não-visível, incolor, em uma forma visível. No caso da solda com laser, o material de plástico é fortemente aquecido, por absorção da energia de laser na região de junta, de maneira tal que o material se funda e ambas as partes se soldem uma na outra.

25 A identificação de bens de produção está se tornando progressivamente mais importante em quase todos os ramos industriais. Assim, têm que ser aplicados, por exemplo, datas de produção, números de bateladas, datas de vencimento, identificações de produto, códigos de barras, logotipos de empresas, etc. Comparadas com técnicas de identificação convencionais,
30 tais como impressões, gravação, estampagem, etiquetagem, a marcação com laser é nitidamente mais rápida, uma vez que ela opera sem contato, de maneira mais precisa e podem ser aplicadas também sobre superfícies não-

planas, sem medidas adicionais. Uma vez que as marcações com laser são produzidas sob a superfície no material, elas são duradouras, estáveis e essencialmente mais seguras com relação à remoção, à alteração ou, até mesmo, à falsificação. O contato com outros meios, por exemplo, no caso de recipientes para líquidos e vasos encerrados, é, por este motivo - com a condição óvia de que a matriz de plástico seja resistente - igualmente não-crítico. Segurança e durabilidade de identificações de produto, bem como isenção de contaminação são extraordinariamente importantes, por exemplo, no caso de embalagens para produtos farmacêuticos, alimentos e bebidas.

10 O princípio da formação de compósito entre parceiros de junta, no caso da soldagem com laser, se baseia no fato de que um parceiro de junta, voltado para a fonte de laser, possua uma transparência suficiente para a luz da fonte de laser, que apresenta um comprimento de onda específico, de modo que a radiação alcance o parceiro de junta que se situe subjacente, onde ela é absorvida. Em consequência desta absorção, calor é liberado, de modo a fundir localmente, na região de contato dos parceiros de junta, não somente o material absorvente, mas também o material transparente, e se misturarem parcialmente, por meio do que, depois do resfriamento, seja originada uma ligação. Ambas as partes são soldadas uma com a
15 outra, desta maneira, como um resultado.

A marcabilidade com laser ou a soldabilidade com laser é dependente da natureza dos materiais de plástico ou dos polímeros que neles se baseiam, da natureza e do teor de quaisquer aditivos sensíveis a laser, bem como dos comprimentos de onda e da potência de radiação do laser empregado. Além de lasers de CO₂ e de lasers excímero, são utilizados progressivamente nesta técnica, laser de Nd:YAG (lasers de ítrio-alumínio-granada dopados com neodímio) com os comprimentos de onda característicos de 1064 nm e 532 nm. No caso da marcação com laser, deseja-se uma boa capacidade de reconhecimento - a mais escura possível com relação a
25 fundo claro - e um contraste mais elevado.

30 Materiais de plástico marcáveis com laser ou soldáveis com laser, que contêm aditivos sensíveis a laser em forma de corantes e/ou pig-

mentos, apresentam, em geral, uma coloração e/ou intransparência mais ou menos pronunciada. No caso da soldagem com laser, ocorre o equipamento da massa para conformação a ser tornada absorvente de laser, o mais frequentemente, pela introdução de negro-de-fumo.

5 Na patente europeia de número 0 797 511 B1, são descritos, por exemplo, materiais de plástico marcáveis com laser, que contêm pigmentos com uma camada condutora de luz de dióxido de estanho dopado. Estes pigmentos, contidos no material em concentrações de 0,1 a 4 % em peso, se baseiam em substratos em forma de plaquetas, transparentes ou semitransparentes, especialmente silicatos lamelares, tais como, por exemplo, mica.
10 Termoplásticos transparentes com pigmentos deste tipo mostram, contudo, um brilho metálico, o qual pode ser completamente encoberto por adição de pigmentos de encobrimento. Com pigmentos deste tipo, não podem ser preparados, por conseguinte, materiais de plástico marcáveis com laser de elevada transparência.
15

 No documento WO 01/00719, são descritos artigos marcáveis com laser, que contêm o trióxido de antimônio com tamanhos de partículas maiores do que 5 μm , como pigmento de marcação com laser. São obtidas marcações escuras, sobre fundo claro, e bom contraste. No entanto, os artigos não mais são transparentes, devido aos tamanhos de partículas dos pigmentos.
20

 Somente poucos sistemas de polímero são marcáveis com laser ou soldáveis com laser, em si e sem outros aditivos sensíveis a laser. Com relação a isso, são predominantemente empregados polímeros com estruturas em forma de anel ou aromáticas, que tendem facilmente à carbonização sob ação de radiação laser. Materiais de polímero deste tipo são, contudo, devido à sua composição interna, não estáveis ao intemperismo. O contraste das inscrições é ruim e é melhorado somente por adição de partículas ou corantes sensíveis a laser. Estes materiais de polímero também não são
25 soldáveis, devido à transparência a laser deficiente.
30

 No documento WO 98/28365, são descritas composições de polímero marcáveis com laser, a partir de um polimetacrilato com um comonô-

mero de acrilato e um segundo polímero de estireno e anidrido de ácido málico, que, eventualmente, podem conter ainda outros aditivos. Devido ao teor em estireno e anidrido de ácido málico, não são necessários quaisquer pigmentos sensíveis a laser adicionais. As peças conformadas têm uma turvação de cerca de 5 - 10%.
5 turvação de cerca de 5 - 10%. Corpos de plástico com uma turvação de cerca de 5 - 10%, entretanto, não atendem às exigências atuais. Para exigências de elevada transparência necessita-se de uma turvação abaixo de 1%, pelo menos, contudo, abaixo de 2%.

Na patente alemã de número 10054859 A1, descreve-se um processo para a soldagem com laser de materiais de plástico, sendo que a radiação de laser é conduzida por uma peça conformada I transparente a laser, e que é provocado um aquecimento em uma peça conformada II absorvedora de laser, por meio do que a soldagem ocorre. As peças conformadas contêm corantes e pigmentos, transparentes a laser e absorvedores de laser,
10 ser, tais como, especialmente, negro-de-fumo, conjugados um sobre o outro de maneira tal que se origina uma impressão de cores homogênea. O material, pela sua própria natureza, não é transparente.

A partir do estado da técnica, não são conhecidos materiais de plástico, marcáveis com laser e soldáveis com laser, de elevada transparência, especialmente aqueles que, sobretudo, são também ainda resistentes às intempéries.
20

A presente invenção, portanto, tem por base a tarefa colocada de se preparar materiais de plástico marcáveis com laser e soldáveis com laser, de elevada transparência. Em especial, devem ser empregados aditivos sensíveis a laser para materiais de plástico, com os quais estes possam ser tornados marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser, sem que a transparência dos materiais seja prejudicada.
25

De maneira surpreendente, constatou-se que materiais de plástico de elevada transparência podem ser tornados marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser, por um teor de óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala, sem que seja prejudicada a transparência.
30

Por conseguinte, objeto da presente invenção são materiais de

plástico de elevada transparência, que são caracterizados pelo fato de que eles são marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser por um teor de óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala.

Além disso, é objeto da presente invenção a aplicação de óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala, para a preparação de materiais de plástico marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser de elevada transparência.

Adicionalmente, é objeto da presente invenção um processo para a preparação de materiais de plástico marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser de elevada transparência com auxílio de óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala, sendo que os óxidos de metal são incorporados na matriz de plástico sob elevado cisalhamento.

A invenção se baseia no reconhecimento de que os pigmentos conhecidos a partir do estado da técnica não são adequados para sistemas de elevada transparência, com respeito a seus tamanhos de partículas e à sua morfologia, uma vez que eles tipicamente ultrapassam de maneira nítida o tamanho crítico de um quarto do comprimento de onda da luz visível de cerca de 80 nm. São, de fato, conhecidos pigmentos sensíveis a laser com partículas primárias de tamanhos de partículas abaixo de 80 nm, contudo, estes não estão presentes em forma de partículas primárias isoladas ou de agregados menores, mas, sim, estão disponíveis tais como, por exemplo, no caso de negro-de-fumo, somente como partículas parcialmente aglomeradas, altamente agregadas, com diâmetros de partículas nitidamente maiores. Portanto, os pigmentos de marcação com laser conduzem a um espalhamento não desprezível da luz e, por conseguinte, à turbidez do material de plástico.

De acordo com a invenção, são adicionados, aos materiais de plástico, óxidos de metal sensíveis a laser, em nanoescala, especialmente aqueles que, apresentam uma elevada transparência, a fim de tornar aqueles marcáveis com laser ou soldáveis com laser.

Como materiais de plástico de elevada transparência, devem ser entendidos aqueles que, no caso de uma espessura de material de 2 mm, apresentam uma transmissão maior do que 85% e, especialmente, maior do

que 90%, e uma turvação menor do que 3%, de preferência, menor do que 2%, e, especialmente, menor do que 1%. A determinação da transmissão e da turvação ocorre de acordo com ASTM D 1003.

5 Como óxidos de metal sensíveis a laser, devem ser entendidos todos os óxidos de metal inorgânicos, tais como óxidos de metal, óxidos mistos de metais, óxidos complexos, que absorvam na faixa de comprimento de onda característica do laser empregado, e que estejam em condições de originar, na matriz de plástico, na qual eles estejam incorporados, uma alteração visível local.

10 Como em nanoescala, deve ser entendido que a maior dimensão das partículas discretas destes óxidos de metal sensíveis a laser é menor do que 1 μm , portanto, na faixa do nanômetro. Neste caso, esta definição de tamanhos se refere a todas as morfologias de partículas possíveis como partículas primárias, bem como os eventuais agregados e aglomerados.

15 De preferência, os tamanhos de partículas dos óxidos de metal importam em 1 até 500 nm e, especialmente, em 5 até 100 nm. No caso da escolha dos tamanhos de partículas abaixo de 100 nm, as partículas de óxido de metal não são, em si, mais visíveis e não prejudicam a transparência da matriz de plástico.

20 No material de plástico, o teor de óxidos de metal sensíveis a laser importa, convenientemente, em 0,0001 até 0,1% em peso, de preferência, em 0,001 até 0,01% em peso, com relação ao material de plástico. Nesta faixa de concentrações, em regra e para todos os materiais de plástico

25 levados em consideração, é causada uma marcabilidade com laser ou uma soldabilidade com laser suficiente da matriz de plástico.

No caso da escolha adequada de tamanhos de partículas e de concentração, nas faixas indicadas, está também excluído, no caso de materiais de matriz de elevada transparência, um prejuízo da transparência intrínseca. Assim, é conveniente escolher, para óxidos de metal com tamanhos

30 de partícula abaixo de 100 nm, a faixa de concentrações mais baixa, enquanto que, no caso de tamanhos de partículas abaixo de 100 nm, também

podem ser escolhidas concentrações mais elevadas.

Como óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala, para a preparação de materiais de plástico marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser de elevada transparência, interessam, de preferência, óxido de índio
5 dopado, óxido de estanho dopado e óxido de antimônio dopado.

Óxidos de metal especialmente adequados são óxido de índio e de estanho (ITO) ou óxido de antimônio-estanho (ATO), bem como óxidos de índio e estanho ou de antimônio e estanho. Especialmente preferido é
10 óxido índio e de estanho e o óxido de índio e de estanho "azul", por sua vez obténível a partir dele, por um processo de redução parcial. O óxido de índio e de estanho "amarelo" não-reduzido pode, no caso de concentrações e/ou tamanhos de partículas mais elevados na faixa superior, provocar um tom de cor do material de plástico visualmente perceptível, levemente amarelo, enquanto que o óxido de índio e de estanho "azul" não conduz a qualquer altera-
15 ção de cor perceptível.

Os óxidos de metal sensíveis a laser a serem empregados de acordo com a invenção são em si conhecidos e também estão comercialmente disponíveis em forma em nanoescala, portanto, como partículas discretas com tamanhos abaixo de 1 μm e, especialmente na faixa de tama-
20 nhos aqui preferida, tipicamente, na forma de dispersões.

Via de regra, os óxidos de metal sensíveis a laser estão presentes, em sua forma de fornecimento, como partículas aglomeradas, por exemplo, como aglomerados, cujos tamanhos de partículas podem importar em 1 μm até vários mm. Estas podem ser incorporadas na matriz de plástico
25 por meio do processo de acordo com a invenção sob forte cisalhamento, por meio do que os aglomerados são decompostos nas partículas primárias em nanoescala.

A determinação do grau de aglomeração ocorre de acordo com DIN 53206 (de agosto de 1972).

30 Óxidos de metal em nanoescala podem ser preparados, por exemplo, por processos pirolíticos. Tais processos são descritos, por exemplo, na patente europeia 1 142 830 A, na patente europeia 1 270 511 A ou

na patente alemã 103 11 645. Além disso, podem ser preparados óxidos de metal em nanoescala por processos de precipitação, tal como descrito, por exemplo, na patente alemã 100 22 037.

Os óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala podem ser
5 incorporados em praticamente todos os sistemas de plástico, a fim de conferir a estes marcabilidade com laser ou soldabilidade com laser. São típicos materiais de plástico, nos quais a matriz de plástico se baseia em poli(met)acrilato, poliamida, poliuretano, poliolefinas, polímeros de estireno e copolímeros de estireno, policarbonato, silicones, poliimidas, polissulfona,
10 poliéter-sulfona, policetonas, poliéter-cetonas, PEEK, sulfeto de polifenileno, poliésteres (tais como, PET, PEN, PBT), óxido de polietileno, poliuretano, poliolefinas ou polímeros contendo flúor (tais como, PVDF, EFEP, PTFE). Eventualmente, é possível uma incorporação em misturas, que contêm, como componentes, os plásticos acima mencionados, ou em polímeros deriva-
15 dos destas classes, que foram modificados por reações subseqüentes. Estes materiais são conhecidos em muitas formas e são comercialmente obteníveis. A vantagem de acordo com a invenção dos óxidos de metal em nanoescala provém particularmente, no caso de sistemas de elevada transparência, tais como policarbonatos, do fato de portarem poliamidas transparentes
20 (por exemplo, Grilamid® TR55, TR90, Trogamid® T5000, CX7323), poli(tereftalato de etileno), polissulfona, poliéter-sulfona, polímeros de cicloolefina (Topas®, Zeonex®), poli(metacrilato de metila) e seus copolímeros, uma vez que eles não influenciam a transparência do material. Além disso, devem ser mencionados polipropileno e poliestireno transparentes, assim como
25 todos os plásticos parcialmente cristalinos, que podem ser processados pelo emprego de agentes de nucleação ou condições de processamento especiais, para formarem folhas ou corpos conformados transparentes.

As poliamidas transparentes de acordo com a invenção são geralmente preparadas a partir dos componentes: diaminas (C14 até C22) ramificadas e não-ramificadas, alifáticas (6 até 14 átomos de carbono), cicloalifáticas (14 até 22 átomos de carbono) não-substituídas ou substituídas com alquila, aralifáticas, e ácidos dicarboxílicos (C6 até C44) alifáticos e cicloali-

fáticos; os últimos podem ser substituídos parcialmente por ácidos dicarboxílicos aromáticos. Em particular, as poliamidas transparentes podem ser compostas, adicionalmente, a partir de componentes de monômero com 6 átomos de carbono, 11 átomos de carbono ou 12 átomos de carbono, que se derivam de lactamas ou de ácidos ω -amino-carboxílicos.

De preferência, mas não exclusivamente, as poliamidas transparentes de acordo com a invenção são preparadas a partir dos seguintes componentes: laurilactama ou ácido ω -aminododeca-carboxílico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido dodeca-dicarboxílico, ácidos graxos (C18 - C36; por exemplo, sob os nomes comerciais Pripol®), ácidos ciclohexano-dicarboxílicos, substituição parcial ou total destes ácidos alifáticos por ácido isotereftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodissulfônico, ácido tributil-isoftálico. Além disso, encontram aplicação decano-diamina, dodecano-diamina, nonano-diamina, hexametileno-diamina ramificada, não-ramificada ou substituída, assim como, como representante da classe das diaminas cicloalifáticas substituídas com alquila/não-substituídas, bis-(4-amino-ciclohexil)-metano, bis-(3-metil-4-amino-ciclohexil)-metano, bis-(4-amino-ciclohexil)-propano, bis-(amino-ciclohexano), bis-(amino-metil)-ciclohexano, isoforona-diamina ou também pentametileno-diaminas substituídas.

Exemplos para poliamidas transparentes correspondentes são descritos, por exemplo, na patente europeia de número 0 725 100 e na patente europeia de número 0 725 101.

Especialmente preferidos são sistemas de plástico de transparência elevada à base de poli(metacrilato de metila), bisfenol-A-policarbonato, poliamida e os assim chamados polímeros de cicloolefina a partir de norborneno e α -olefinas, que podem ser tornados marcáveis com laser ou soldáveis com laser, com auxílio dos óxidos de metal em nanoescala de acordo com a invenção, sem prejuízo da transparência do material.

Os materiais de plástico marcáveis com laser, de elevada transparência, de acordo com a invenção, podem estar presentes como corpos conformados, produtos semi-acabados, massas para conformação ou lacas. Os materiais de plástico soldáveis com laser, de elevada transparência, de

acordo com a invenção, estão presentes, tipicamente, como corpos conformados ou produtos semi-acabados.

A preparação dos materiais de plástico marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser, de elevada transparência, de acordo com a invenção, ocorre de uma maneira em si conhecida de acordo com as técnicas e processos correntes e usuais na preparação e processamento de plásticos. Neste caso, é possível incorporar os aditivos sensíveis a laser antes ou durante a polimerização ou policondensação em reagentes individuais ou mistura de reagentes, ou, também, adicioná-los durante a reação, sendo que são empregados os processos de preparação específicos, conhecidos pelo técnico versado no assunto, para os plásticos em questão. No caso de policondesados, tais como poliamidas, pode ocorrer, por exemplo, uma incorporação do aditivo em um dos componentes de monômero. Este componente de monômero, então, pode ser submetido a uma reação de policondesação, com os demais parceiros de reação, de maneira usual. Além disso, depois de formação de macromoléculas, podem ser adicionados sob misturação os produtos intermediários ou finais, de elevados pesos moleculares, que se originam, com os aditivos sensíveis a laser, sendo que, também neste caso, podem ser empregados todos os processos conhecidos pelos técnicos versados no assunto.

Conforme a formulação do material de matriz de plástico, são misturados e homogenizados componentes de formulação ou monômeros líquidos, semi-líquidos e sólidos, bem como, eventualmente, os aditivos necessários, tais como, por exemplo, iniciadores de polimerização, estabilizadores (tais como absorvedores de UV, estabilizadores térmicos), clareadores ópticos, antiestáticos, plastificantes, agentes auxiliares de desmontagem, lubrificantes, agentes auxiliares de dispersão, antiestáticos, mas, também, materiais de carga e de reforço ou modificadores de impacto, etc, no equipamento e nas instalações para isto usuais, tais como reatores, vasos de agitação, misturadores, moinhos de rolos, extrusoras, etc, eventualmente, conformados e levados à cura. Os óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala, neste caso, são introduzidos no material e incorporados homoge-

neamente, no instante de tempo adequado. Especialmente de preferência, a incorporação dos óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala é em forma de uma pré-mistura concentrada (*masterbatch*) com o mesmo material de plástico ou com um material de plástico compatível.

5 É vantajoso se a incorporação dos óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala, na matriz de plástico, ocorrer sob elevado cisalhamento na matriz de plástico. Isto pode ser efetuado por ajuste correspondente do misturador, moinho de rolos, extrusora. Por meio disto, é eficazmente evitada uma eventual aglomeração ou agragação das partículas de óxido de me-
10 tal em nanoescala para formar unidades maiores; por exemplo, partículas maiores existentes são cominuídas. As técnicas correspondentes e os parâmetros de processo respectivos a serem escolhidos são familiares aos técnicos versados no assunto.

Corpos conformados de plástico e produtos semi-acabados são
15 obteníveis por moldagem por injeção ou extrusão, a partir das massas para conformação, ou por processos de vazamento a partir dos monômeros e/ou pré-polímeros.

A polimerização ocorre de acordo com processos conhecidos pelo técnico versado no assunto, por exemplo, por adição de um ou mais
20 iniciadores de polimerização e indução da polimerização por aquecimento ou irradiação. Para conversão completa do ou dos monômeros, pode seguir a polimerização uma etapa de têmpera.

Revestimentos de laca marcáveis com laser e soldáveis com laser são obteníveis por dispersão de óxidos sensíveis a laser em nanoesca-
25 la em formulações de laca usuais, revestimento e secagem ou endurecimento da camada de laca.

O grupo de lacas adequadas compreende, por exemplo, lacas em pó, lacas que se secam fisicamente, lacas curáveis com radiação, lacas reativas com um ou mais componentes, tais como, por exemplo, lacas de
30 poliuretano com dois componentes.

Depois da preparação de corpos conformados de plástico ou de revestimentos de laca, a partir dos materiais de plástico contendo óxidos de

metal sensíveis a laser em nanoescala, estes podem ser marcados ou soldados por irradiação com luz de laser.

A marcação com laser pode ocorrer em um aparelho de marcação com laser comercialmente usual, por exemplo, com um laser da firma
5 Baasel, Tipo StarMark SMM65, com uma potência de laser média de 65 Watts e uma velocidade de inscrição de 1 e 200 mm/s. Insere-se o corpo conformado a ser inscrito no aparelho e são obtidas, depois de irradiação com raio laser focalizado, inscrições brancas até cinza escuro, com contornos nítidos e boa legibilidade, sobre os substratos transparentes incolores.
10 Em uma forma de concretização especial, o raio laser pode ser focalizado, vantajosamente, acima do substrato. Por meio disto, excita-se um número maior de partículas de pigmento e, já com pequenas concentrações de pigmento, são obtidas imagens inscritas de elevado contraste. A energia necessária e a velocidade de inscrição dependem da natureza e da quantidade
15 do óxido sensível a laser empregado. Quanto mais elevado o teor de óxido, tanto menor a energia necessária e tanto maior a velocidade de inscrição máxima do raio laser. Os ajustes necessários podem ser determinados, no caso individual, sem outras medidas.

A soldagem com laser pode ocorrer em um aparelho de marcação com laser comercialmente usual, por exemplo, em um laser da firma
20 Baasel, Tipo StarMark SMM65, com uma saída entre 0,1 e 22 Ampères e uma velocidade de inscrição entre 1 e 100 mm/s. No caso do ajuste de energia de laser e da velocidade de avanço, deve-se observar que a saída não seja escolhida alta demais e que a velocidade de avanço não seja escolhida baixa demais, a fim de se evitar carbonização indesejada. No caso de
25 saída muito pequena e de velocidade de avanço alta demais, a soldagem pode ser insuficiente. Também em relação a isto, os ajustes necessários podem ser determinados, sem outras medidas.

Para a soldagem de corpos conformados de plástico ou de produtos semi-acabados de plástico, é necessário que pelo menos uma das partes
30 a serem unidas consista, pelo menos em uma região de superfície, em material de plástico de acordo com a invenção, sendo que se irradia a superfície de

junta com luz de laser, à qual o óxido de metal contido no material de plástico é sensível. De maneira conveniente, deve-se proceder de modo que a parte de junta voltada para o raio laser não absorva a energia de laser, e que a segunda parte de junta consista em material de plástico de acordo com a invenção, por meio do que esta, no limite de fases, seja fortemente aquecida de maneira tal que ambas as partes se soldem uma na outra.

Os materiais de plástico sensíveis a laser, de elevada transparência, de acordo com a invenção, podem ser utilizados muito vantajosamente para a preparação de bens de produção marcáveis com laser. A identificação de bens de produção, preparados a partir desses materiais de plástico, ocorre de maneira que se irradie estes com luz de laser, à qual o óxido de metal contido no material de plástico é sensível.

Exemplo de Comparação A:

Como massa para conformação de plástico, é empregado Trogamid® CX 7323, um produto comercial da Degussa AG, ramo dos Polímeros de Alto Desempenho, Marl. Como pigmento sensível a laser, é empregado Iriodin® LS800 da firma Merck KgaA, Darmstadt, em uma concentração de 0,2% em peso.

A transmissão de luz na região do visível importa em 80% e a turvação em 5%.

Exemplo de Comparação B:

Plexiglas® 7N, um produto comercial da Degussa AG, ramo dos Metacrilatos, Darmstadt, é composto e granulado em uma Extrusora 35er, firma Storck, com zona de desgaseificação a 240°C. Como pigmento sensível a laser, é utilizado Iriodin® LS800 da firma Merck KgaA, Darmstadt, em uma concentração de 0,2% em peso.

A transmissão de luz na região do visível importa em 85% e a turvação em 4%.

Exemplo 1:

Preparação de um corpo conformado de plástico, sensível a laser, de elevada transparência

Uma massa para conformação, contendo um pigmento em na-

noescala, sensível a laser, é fundida em uma extrusora, e injetada em uma forma de injeção para formar corpos moldados plásticos em forma de lâminas, ou extrudada para formar placas, filmes ou tubos.

5 A incorporação do pigmento sensível a laser ocorre sob forte cisalhamento a fim de cominuir partículas aglomeradas em partículas primárias em nanoescala.

Forma de Concretização A)

10 Como massa para conformação de plástico, é empregado Trogamid® CX 7323, um produto comercial da Degussa AG, ramo dos Polímeros de Alto Desempenho, Marl. Como pigmento sensível a laser, é utilizado óxido de índio e de estanho em nanoescala Nano®ITO IT-05 C5000 da firma Nanogate, em uma concentração de 0,01% em peso. A transmissão de luz na região do visível importa em 90% e a turvação em 1,5%.

Forma de Concretização B)

15 Como massa para conformação de plástico, é empregado Plexiglas® 7N, um produto comercial da Degussa AG, ramo dos Metacrilatos, Darmstadt. Como pigmento sensível a laser, é utilizado óxido de índio e de estanho em nanoescala Nano®ITO IT-05 C5000 da firma Nanogate, em uma concentração de 0,001% em peso. No caso da extrusão, pode ser empregada vantajosamente também uma massa para conformação de peso molecular mais elevado do tipo Plexiglas® 7H. A transmissão de luz na região do visível importa em 92% e a turvação em < 1%.

Exemplo 2:

25 Preparação de uma massa para conformação de plástico, sensível a laser, de elevada transparência

Forma de Concretização A)

30 Trogamid® CX 7323, um produto comercial da Degussa AG, ramo dos Polímeros de Alto Desempenho, Marl, é composto e granulado com óxido de índio e de estanho em nanoescala Nano®ITO IT-05 C5000 da firma Nanogate, como pigmento sensível a laser, em uma concentração de 0,01% em peso, em uma extrusora Berstorff ZE 2533 D, a 300°C. A transmissão de luz na região do visível importa em 90% e a turvação em 1,5%.

Forma de Concretização B)

Plexiglas® 7N, um produto comercial da Degussa AG, ramo dos Metacrilatos, Darmstadt, é composto e granulado com óxido de índio e de estanho em nanoescala Nano® ITO IT-05 C5000 da firma Nanogate, como pigmento sensível a laser, em uma concentração de 0,001% em peso, em uma Extrusora 35er, firma Storck, com zona de desgaseificação a 240°C. A transmissão de luz na região do visível importa em 92% e a turvação < 1%.

Exemplo 3:

Preparação de uma laca, sensível a laser, de elevada transparência, e de um revestimento de laca

Forma de Concretização A)

Uma laca de acrilato curável com radiação, de 40 partes em peso de pentaeritritol-triacrilato, 60 partes em peso de diacrilato de hexanodiol, 100 partes em peso de óxido de índio e de estanho em nanoescala VP Ad-Nano® ITO R50 da Degussa AG, e 200 partes em peso de etanol, é dispersa em um recipiente de vidro, durante 66 h, sobre a bancada de rolos, sob adição de esferas de vidro do diâmetro de 1 mm, depois da separação das esferas de moagem, é misturada com 2 partes de fotoiniciador Irgacure® 184, e é aplicada com espátula, com uma espátula de arame, sobre placas de plástico. O endurecimento ocorre depois de breve tempo de ventilação, por irradiação com um secador de UV comercialmente usual Fusion F 400, com um avanço de 1 m/mm, sob gás inerte. A transmissão de luz na região do visível importa em 90% e a turvação < 2%.

Forma de Concretização B)

Uma laca que se seca fisicamente é preparada por dispersão de 100 partes em peso de óxido de índio e de estanho em nanoescala VP AdNano® ITO R50 da Degussa AG, 100 partes em peso de polimetacrilato (Degalan® 742) e 200 partes em peso de acetato de butila, em um recipiente de vidro, sob adição de esferas de vidro com um diâmetro de 1 mm, durante 66 h, sobre a bancada de rolos. O revestimento ocorre por espátula, com uma espátula de arame de 24 µm e a secagem da laca ocorre à temperatura ambiente.

A transmissão de luz na região do visível importa em 90% e a atenuação < 2%.

Exemplo 4:

Realização de Marcação com Laser

- 5 (Vazamento de PMMA com 0,01% em peso de teor de ITO)

Uma placa de plástico sensível a laser, de elevada transparência (dimensões 100 mm x 60 mm x 2 mm), a partir de vazamento de PMMA, com um teor de ITO de 0,01% em peso, é introduzida na ferramenta do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik. Neste caso, deve-se
10 observar que a placa tenha pelo menos 10 mm de distância com relação à superfície de suporte inferior da ferramenta. O foco do raio laser é ajustado no meio da espessura da placa. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (21,0 A) e velocidade de inscrição (100 mm/s⁻¹). Depois da entrada do texto de inscrição
15 desejado, o laser é iniciado. No final do procedimento de inscrição, a placa de plástico pode ser retirada do aparelho.

O contraste foi valorado com 4.

O contraste foi determinado com o seguinte processo qualitativo:

Nota de contraste 0: Nenhuma inscrição possível.

- 20 Nota de contraste 1: Observou-se uma descoloração da superfície de plástico, sem que a inscrição fosse legível.

Nota de contraste 2: A inscrição é bem legível.

Nota de contraste 3: A inscrição e o texto de inscrição em tamanho Arial 18 negrito são bem legíveis.

- 25 Nota de contraste 4: A inscrição, o texto de inscrição em tamanho Arial 18 negrito e o texto de inscrição em tamanho Arial 12 são bem legíveis.

Exemplo 5:

Realização de Marcação com Laser

- 30 (Vazamento de PMMA com 0,0001% em peso de teor de ITO)

Uma placa de plástico sensível a laser, de elevada transparência (dimensões 100 mm x 60 mm x 2 mm), a partir de vazamento de PMMA,

com um teor de ITO de 0,0001% em peso, é introduzida na ferramenta do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik. Neste caso, deve-se observar que a placa tenha pelo menos 10 mm de distância com relação à superfície de suporte inferior da ferramenta. O foco do raio laser é ajustado
5 20 mm acima do meio da espessura da placa. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (22,0 A) e velocidade de inscrição (10 mm/s⁻¹). Depois da entrada do texto de inscrição desejado, o laser é iniciado. No final do procedimento de inscrição, a placa de plástico pode ser retirada do aparelho.

10 O contraste foi valorado com 4.

Exemplo 6:

Realização de Marcação com Laser

(Vazamento de PMMA com 0,001% em peso de laca de PMMA contendo ITO)

15 Uma placa de plástico sensível a laser, de elevada transparência (dimensões 100 mm x 60 mm x 2 mm), a partir de vazamento de PMMA, revestida nos dois lados com uma laca de PMMA contendo ITO à 0,001% em peso, é introduzida na ferramenta do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik. Neste caso, deve-se observar que a placa tenha pelo
20 menos 10 mm de distância com relação à superfície de suporte inferior da ferramenta. O foco do raio laser é ajustado 20 mm acima do meio da espessura da placa. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (21,0 A) e velocidade de inscrição (15 mm/s⁻¹). Depois da entrada do texto de inscrição desejado, o
25 laser é iniciado. No final do procedimento de inscrição, a placa de plástico pode ser retirada do aparelho.

O contraste foi valorado com 4.

Exemplo 7:

Realização de Marcação com Laser

30 (PA12 com 0,1% em peso de teor ITO)

Uma placa de plástico de moldagem por injeção-padrão sensível a laser, de elevada transparência (dimensões 60 mm x 60 mm x 2 mm), de

PA12, com um teor de ITO de 0,1% em peso, é introduzida na ferramenta do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik. Neste caso, deve-se observar que a placa tenha pelo menos 10 mm de distância com relação à superfície de suporte inferior da ferramenta. O foco do raio laser é ajustado
5 acima do meio da espessura da placa. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (20,0 A) e velocidade de inscrição (50 mm/s⁻¹). Depois da entrada do texto de inscrição desejado, o laser é iniciado. No final do procedimento de inscrição, a placa de plástico pode ser retirada do aparelho.

10 O contraste foi valorado com 4.

Exemplo 8:

Realização de Marcação com Laser

(PA12 com 0,01% em peso de teor ITO)

Uma placa de plástico de moldagem por injeção-padrão sensível
15 a laser, de elevada transparência (dimensões 60 mm x 60 mm x 2 mm), de PA12, com um teor de ITO de 0,01% em peso, é introduzida na ferramenta do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik. Neste caso, deve-se observar que a placa tenha pelo menos 10 mm de distância com relação à superfície de suporte inferior da ferramenta. O foco do raio laser é a-
20 justado no meio da espessura da placa. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (20,0 A) e velocidade de inscrição (50 mm/s⁻¹). Depois da entrada do texto de inscrição desejado, o laser é iniciado. No final do procedimento de inscrição, a placa de plástico pode ser retirada do aparelho.

25 O contraste foi valorado com 4.

Exemplo 9:

Realização de Soldagem com Laser

(Vazamento de PMMA com 0,01% em peso de teor de ITO)

Uma placa de plástico sensível a laser, de elevada transparência
30 (dimensões 60 mm x 60 mm x 2 mm), a partir de vazamento de PMMA, com um teor de ITO de 0,01% em peso, é colocada em contato com a superfície a ser soldada de uma segunda placa de plástico de vazamento de PMMA

não-dopado. As placas são inseridas no suporte de soldagem do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik, de maneira tal que a placa não-dopada fique para cima, isto é, penetrada, em primeiro lugar, pelo raio laser. O foco do raio laser é ajustado na superfície de contato de ambas as

5 placas. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (22,0 A) e velocidade de inscrição (30 mm/s⁻¹). Depois da entrada do tamanho da superfície a ser soldada (22 x 4 mm²), o laser é iniciado. No final do procedimento de soldagem, as placas de plástico soldadas podem ser retiradas do aparelho.

10 Foram conseguidos valores de adesão com a nota 4, no teste manual.

A adesão é valorada tal como se segue:

- 0 Nenhuma adesão.
- 1 Leve adesão.
- 15 2 Alguma adesão; a ser separada com pouco esforço.
- 3 Boa adesão; a ser separada somente com grande esforço e, eventualmente, com auxílio de ferramentas.
- 4 Adesão inseparável; separação somente por fratura de coesão.

Exemplo 10:

20 Realização de Soldagem com Laser

(PA12 com 0,01% em peso de teor de ITO)

Uma placa de plástico de moldagem por injeção-padrão sensível a laser, de elevada transparência (dimensões 60 mm x 60 mm x 2 mm), de PA12, com um teor de ITO de 0,01% em peso, é colocada em contato com

25 uma segunda placa de plástico de moldagem por injeção-padrão (dimensões 60 mm x 60 mm x 2 mm) de PA12 não-dopada, com as faces a serem soldadas. As placas são inseridas no suporte de soldagem do Starmark-Lasers SMM65 da firma Baasel-Lasertechnik, de maneira tal que a placa não-dopada fique para cima, isto é, penetrada, em primeiro lugar, pelo raio laser.

30 O foco do raio laser é ajustado na superfície de contato de ambas as placas. No aparelho de controle do laser, são ajustados os parâmetros de frequência (2.250 Hz), corrente de lâmpada (22,0 A) e velocidade de inscrição (10

mm/s). Depois da entrada do tamanho da superfície a ser soldada (22 x 4 mm²), o laser é iniciado. No final do procedimento de soldagem, as placas de plástico soldadas podem ser retiradas do aparelho.

Foram conseguidos valores de adesão com a nota 4, no teste

5 manual.

REIVINDICAÇÕES

1. Materiais de plástico de elevada transparência, caracterizados pelo fato de que são marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser por um teor em óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala.
- 5 2. Materiais de plástico de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que os tamanhos de partículas dos óxidos de metal contidos importam em 1 até 500 nm.
3. Materiais de plástico de acordo com a reivindicação 2, caracterizados pelo fato de que os tamanhos de partículas dos óxidos de metal
10 contidos importam em 5 até 100 nm.
4. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que o teor de óxidos de metal importa em 0,0001 até 0,1% em peso, de preferência, em 0,001 até 0,01% em peso, com relação ao material de plástico.
- 15 5. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que contêm, como óxido de metal sensível a laser em nanoescala, óxido de índio dopado, óxido de estanho dopado ou óxido de antimônio dopado.
6. Materiais de plástico de acordo com a reivindicação 5, caracterizados pelo fato de que eles contêm, como óxido de metal sensível a laser
20 em nanoescala, óxido de índio e de estanho ou óxido de antimônio e de estanho.
7. Materiais de plástico de acordo com a reivindicação 6, caracterizados pelo fato de que contêm, como óxido de metal sensível a laser em
25 nanoescala, óxido de índio e de estanho azul.
8. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizados pelo fato de que a matriz de plástico se baseia em poli(met)acrilato, poliamida, poliuretano, poliolefinas, polímeros de estireno e copolímeros de estireno, policarbonato, silicones, poliimidas, polissulfona,
30 poliéter-sulfona, policetonas, poliéter-cetonas, sulfeto de polifenileno, poliésteres, óxido de polietileno, poliuretano, poliolefinas ou polímeros contendo flúor.
9. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 8, caracterizados pelo fato de que se baseiam em poli(metacrilato de metila).

10. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizados pelo fato de que se baseiam em bisfenol-
5 A-policarbonato.

11. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizados pelo fato de que se baseiam em poliamida.

12. Materiais de plástico de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizados pelo fato de que estão presentes como
10 corpos conformados, produtos semi-acabados ou lacas.

13. Aplicação de óxidos de metal sensíveis a laser, em nanoescala, caracterizada pelo fato de ser para a preparação de materiais de plástico marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser, de elevada transparência.

14. Processo para a preparação de materiais de plástico marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser, de elevada transparência, como
15 definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que os óxidos de metal sensíveis a laser, em nanoescala, são incorporados sob elevado cisalhamento na matriz de plástico.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado
20 pelo fato de que os óxidos de metal sensíveis a laser, em nanoescala, são incorporados, na matriz de plástico, em forma de uma pré-mistura concentrada com o material de plástico.

16. Processo para a soldagem de corpos conformados de plástico ou de produtos semi-acabados de plástico, sendo que pelo menos uma
25 das partes a serem ligadas compreende materiais plásticos, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, pelo menos na área superficial, caracterizado pelo fato de que o lado de ligação é irradiado com luz de laser a qual o óxido de metal, contido no material plástico, é sensível.

17. Aplicação dos materiais de plástico, como definidos em
30 qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de ser para a preparação de bens de produção marcáveis com laser.

18. Processo para a identificação de bens de produção, prepa-

rados a partir de materiais de plástico, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que se irradia estes com luz de laser, à qual o óxido de metal, contido no material de plástico, é sensível.

RESUMO

Patente de Invenção: "MATERIAIS DE PLÁSTICO DE ELEVADA TRANSPARÊNCIA, BEM COMO APLICAÇÃO E PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DOS MESMOS, APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE METAL SENSÍVEIS A LASER, PROCESSO PARA SOLDAGEM DE CORPOS CONFORMADOS DE PLÁSTICO OU DE PRODUTOS SEMI-ACABADOS DE PLÁSTICO E PROCESSO PARA IDENTIFICAÇÃO DE BENS DE PRODUÇÃO PREPARADOS A PARTIR DE MATERIAS DE PLÁSTICO".

A presente invenção refere-se a materiais de plástico de elevada transparência, que são marcáveis com laser e/ou soldáveis com laser por um teor em óxidos de metal sensíveis a laser em nanoescala. Estes materiais de plástico, que podem estar presentes como corpos conformados, produtos semi-acabados, massas para conformação ou lacas, contêm, especialmente, óxidos de metal com tamanhos de partículas de 5 até 100 nm e um teor de 0,0001 até 0,1% em peso. Óxidos de metal típicos são óxido de índio e de estanho ou óxido de antimônio e de estanho. Estes materiais podem ser utilizados especialmente para a preparação de bens de produção marcáveis com laser.