

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 2080

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.12.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.12.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19960104**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.11.2002**
(Věstník č. 11/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/12159**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/044357**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 3/00

C 08 K 5/00

B 29 C 65/16

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Joachimi Detlev, Krefeld, DE;
Elschner Andreas, Mülheim a. d. R., DE;
Botzen Manfred, Krefeld, DE;
Krause Frank, Bergisch Gladbach, DE;
Magerstedt Herbert, Moers, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Termoplastické tvarovací hmoty svařitelné
laserovým paprskem**

(57) Anotace:

Řešení se týká tmavě obarvených termoplastických tvarovacích hmot a tvarových těles z nich zhotovených, které jsou v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm alespoň v části spektra propustné pro laserové záření, a které mohou být svařeny pomocí laserového paprsku s tvarovými tělesy absorbujícími laserové záření.

CZ 2002 - 2080 A3

JUDr. Miroslav VŠETECNA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

Termoplastické tvarovací hmoty svařitelné laserovým paprskem

Oblast techniky

Vynález se týká tmavě obarvených termoplastických tvarovacích hmot a tvarových těles z nich zhotovených, které jsou v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm alespoň v části spektra propustné pro laserové záření, a které mohou být svařeny pomocí laserového záření s tvarovými tělesy absorbujícími laserové záření.

Dosavadní stav techniky

Pro svařování plastových tvarových těles existují různé způsoby (Kunststoffe 87(1997), 11, 1632-1640). Předpokladem stabilního svaru je v případě široce používaného způsobu svařování pomocí topných prvků a vibračního svařování (např. sacího potrubí motorových vozidel) dostatečné změkčení spojovaných složek v zóně styku před vlastním krokem spojování.

Při vzájemném stlačení svařovaných součástí je pro pevnost vytvářeného svaru rozhodující, aby tlak k tomu použitý byl v určité optimální oblasti. Neměl by být příliš velký, neboť jinak by bylo ze zóny styku vytlačeno příliš mnoho taveniny, nesmí však být příliš malý, neboť jinak rovněž dochází ke slabým místům svaru. To má mj. příčinu v tom, že u mnoha technických součástí, které mají být vzájemně svařeny, nemůže být dosaženo 100% přesnosti. Prostřednictvím dostatečně vysokého přitlaku sice může být dosaženo styku obou částí tvarového tělesa po celém švu, avšak rozdílné tlakové poměry vedou k různě silnému vytékání

taveniny ze svaru, a tím k místně rozdílným pevnostem. Zmenšení tohoto problému je možné například zvýšením viskozity taveniny (EP-A1 0 685 428), což podmiňuje menší vytékání taveniny ze spojované zóny.

Jako alternativní způsob k vibračnímu svařování a svařování pomocí topných prvků se rozšiřuje používání svařování laserovým paprskem, zejména pomocí diodového laseru. Základem svařování plastů laserovým paprskem je absorpce záření ve tvarovém tělese. Čisté polymery jsou pro laserové záření vysoce transparentní nebo průsvitné, tzn. jen špatně absorbují. Prostřednictvím pigmentů, plnidel nebo výztužných materiálů a přísad může být absorpce a tím i přeměna laserového světla na teplo regulována.

Základní principy svařování laserovým paprskem jsou popsány v odborné literatuře (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).

Předpokladem použití svařování laserovým paprskem je, že záření emitované laserem nejprve prochází spojovaným dílem který je dostatečně transparentní pro laserové světlo použité vlnové délky, a poté je absorbováno druhým spojovaným dílem v tenké vrstvě několika stovek μm a přeměňuje se v teplo, které vede k natavení v zóně styku a posléze ke spojení spojovaných dílů pomocí svaru.

V oblasti vlnových délek laseru obvykle používaných pro svařování termoplastů (Nd:YAG-laser: 1060 nm; vysokovýkonový diodový laser: 800 až 1000 nm) jsou částečně krystalické termoplasty jako polyamidy, např. polyamid 6 (PA6) a polyamid 66 (PA66), nebo polyestery, např. polybutylentereftalát (PBT) a polyethylentereftalát (PET),

vysoce transparentní nebo průsvitné.

Jestliže se v následujícím používají pojmy transparentní pro laserové záření nebo absorbuující laserové záření, vztahuje se to vždy k výše uvedené oblasti vlnové délky. V důsledku částečně krystalické morfologie však dochází k více či méně silnému rozptylu laserového světla, takže velká část prostupu připadá na difúzní podíl. Měření transmisního chování IR-laserového světla se provádí zpravidla spektrálním fotometrem integrovanou fotometrickou kuličkou. Toto měřicí uspořádání zjišťuje také difúzní podíl prostupujícího záření. Měření bylo prováděno nejen při jedné vlnové délce, ale v celé oblasti spektra, která zahrnuje všechny vlnové délky laseru, používané v současné době při svařování.

Prostup laserového světla je snížen složkami termoplastických tvarových těles, které absorbují světlo příslušné vlnové délky. To jsou zejména saze, ale také barviva, pigmenty nebo plnidla a výztužné materiály, např. uhlíková vlákna. Pro úspěšné technické použití svařování laserovým paprskem pro spojování tvarových těles je tedy nezbytná tvarovací hmota absorbuující laserové záření a tvarovací hmota vysoce transparentní pro laserové záření.

Pro tvarovací hmoty absorbuující laserové záření, např. v případě skelnými vlákny vyztuženého kompozitu PA6, mohou být použity tvarovací hmoty obsahující saze. Takovéto tvarovací hmoty se používají např. také pro sací potrubí spalovacích motorů motorových vozidel, která se spojují postupem vibračního svařování.

Jestliže nastává absorpce záření příliš blízko povrchu, což mj. vede k menší pevnosti svaru, může být zlepšení

dosaženo snížením obsahu sazí (Kunststoffe 87(1997)3, 348-350).

V EP-A 0 751 865 je popsán způsob svařováním laserovým paprskem, při kterém se svařuje první materiál s prostupem větším než 60 % s druhým materiálem se zanedbatelným prostupem. Malý prostup tělesa je přitom dosažen pigmentováním pomocí 1 až 2 % barviva, a pro víko pomocí malé koncentrace barviva, popřípadě také bez pigmentování. Které pigmenty resp. barviva jsou vhodná zde není uvedeno.

V zásadě také kombinace např. nebarveného PA6 vyztuženého skelnými vlákny, jako složky transparentní pro laserové záření, s PA6 zbarveným pomocí sazí a vyztuženým skelnými vlákny, jako složky absorbující laserové záření, představuje možnost, jak dosáhnout pevného spojení dvou tvarových těles, v tomto případě z PA6 vyztuženého skelnými vlákny.

Spojení černého (např. zbarveného pomocí sazí, absorbujícího laserové záření) a bezbarvého nebo bílého (nezbarveného, transparentního pro laserové záření) tvarového tělesa však je pro četná použití problematické. Zejména při použití s vysokým teplotním namáháním ($T > 100$ °C), jak je typické pro polyamidová tvarová tělesa a oblasti výroby automobilů, dochází u nebarvených tvarových těles velmi rychle k nepěknému zežloutnutí nebo zhnědnutí povrchu, které je z estetických důvodů nežádoucí.

Barvivem, nejčastěji používaným k černému barvení technických termoplastů, jsou saze, přičemž se používají saze, které se vyrábějí různými způsoby a mají různé rozdělení velikosti částic resp. měrné povrchy. Použití sazí pro černé barvení je značně cenově příznivější než použití organických nebo anorganických barviv.

V mnoha případech se však barvení sazeří nebo anorganickými pigmenty projevuje negativně na mechanických vlastnostech technických termoplastů, zejména na houževnatosti, měřené např. jako rázová houževnatost podle Izoda podle ISO 180 1C.

V některých technických termoplastech, např. polyamidu 6 a polyamidu 66, účinkují saze jako nukleační činidlo, tzn. že saze účinkují jako krystalizační zárodky v polyamidové tavenině a podporují tak krystalizaci. Urychlená krystalizace však vede často ke zhoršení kvality povrchu, zejména tvarových těles vyrobených vstřikováním. Proto se v termoplastických tvarovacích hmotách často používá co nejmenší koncentrace sazeří. Tvarovací hmoty z polyamidu 6 vyztuženého skelnými vlákny však i při velmi malém podílu sazeří (<0,2 %) vykazují ještě tak malý prostup laserového světla, že svařování tvarových těles způsobem popsaným v EP-A 0 751 865 není možné. Další snížení obsahu sazeří vede sice ke zvýšení prostupu, je však na úkor rovnoměrného barevného vzhledu celého materiálu.

Je žádoucí co možná nejjednodušší zbarvení spojovaných částic, které se mají svařit, při co možná nejvyšší kvalitě povrchu. Dobrá kvalita povrchu zde znamená především hladký povrch s vysokým leskem.

Podstata vynálezu

Vyvstává proto úkol, nalézt tmavé tvarovací hmoty propouštějící laserové záření pro výrobu tvarových těles s vysokou kvalitou povrchu, které je možno pomocí laserového záření spojovat s tvarovými tělesy absorbujícími laserové záření, přičemž ve výhodném provedení obě tvarové součásti vykazují, pokud jde o barvu a kvalitu povrchu, pro lidské

oko velmi podobný optický vzhled.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že prostřednictvím kombinace více nečerných barviv v jedné termoplastické tvarovací hmotě je možno vyrobit tvarová tělesa s černým barevným vzhledem (srovnatelným se zbarvením pomocí sazí) a velmi dobrou kvalitou povrchu, jejichž transparentnost pro laserové záření je v mezích nezbarveného materiálu, a která tak mohou být dobře svařena se součásti absorbující laserové záření.

Kombinace barviv pro černě zbarvené tvarové těleso, kterým prochází laserové záření, se volí tak, aby prostup ve VIS-oblasti spektra (viditelná oblast spektra, oblast vlnových délek světla 400 až 700 nm) byl alespoň v části spektra $<10\%$, a v NIR-oblasti (blízká infračervená oblast, oblast vlnových délek světla 700 až 1200 nm) $>10\%$. S výhodou by měl být prostup v NIR $>20\%$ a prostup ve VIS $<5\%$, zvláště výhodně $<1\%$ (VIS) a $>30\%$ (NIR).

Barviva je třeba kombinovat tak, aby při použití nerozptylující matrice byla extinkce při 1 mm tloušťky vrstvy ve VIS-oblasti $E \geq 2$ a v NIR-oblasti $E \leq 2$. S výhodou je extinkce při 1 mm tloušťky vrstvy ve VIS-oblasti $E > 2,5$ při $E < 1$ v NIR-oblasti, a zvláště výhodně $E > 3$ ve VIS-oblasti při $E < 0,1$ v NIR-oblasti.

Předmětem vynálezu jsou tedy termoplastické tvarovací hmoty, které jsou zbarveny kombinací alespoň dvou barviv tak, že vzniká tmavý barevný dojem (normalizovaná barevná hodnota $Y < 30$, s výhodou $Y < 20$, zvláště výhodně $Y < 10$) tvarovací hmoty, a že v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm) při alespoň jedné tloušťce vrstvy, která může být v rozmezí 0,4 až 5 mm, při ozařování laserovým světlem

nastává jen nepatrný nebo nenastává žádný prostup ($\leq 10\%$), a v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm nastává při ozařování laserovým světlem alespoň v části spektra prostup $>10\%$.

Výhodné jsou tvarovací hmoty, které v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm) při alespoň jedné tloušťce vrstvy, která může být v oblasti 0,4 až 5 mm, vykazují nepatrný nebo žádný prostup ($\leq 5\%$), a v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm alespoň v části spektra vykazují prostup $>20\%$, přičemž tato tvarovací hmota poskytuje tmavý barevný dojem (normalizovaná barevná hodnota $Y < 30$, s výhodou $Y < 20$, zvláště výhodně $Y < 10$).

Zvláště výhodné jsou tvarovací hmoty, které v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm) při alespoň jedné tloušťce vrstvy, která může být v oblasti 0,4 až 5 mm, vykazují nepatrný nebo žádný prostup ($\leq 1\%$), a v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm alespoň v části spektra vykazují prostup $>30\%$ a poskytují tmavý barevný dojem (barevná hodnota $Y < 30$, s výhodou $Y < 20$, zvláště výhodně $Y < 10$).

Řešení je použitelné na všechny plasty, zejména na polyamidy a termoplastické polyestery.

Jako polymerní matrice jsou vhodné polymery nebo kopolymery, např. na bázi polyalkylentereftalátů, aromatických polyesterů, polyamidu, polykarbonátu, polyakrylátu, polymethakrylátu, ABS-roubovaných polymerů, polyolefinů jako polyethylenu nebo polypropylenu, polystyrenu, polyvinylchloridu, polyoxomethylenu, polyimidu, polyetheru a polyetherketonu, které mohou být použity jednotlivě nebo jako směs různých polymerů.

Polyamidy podle vynálezu mohou být vyrobeny různými způsoby a z velmi rozdílných základních složek, a ve speciálních případech použití samotné nebo v kombinaci s pomocnými látkami, stabilizátory, polymerními slitinovými složkami (např. elastomery) nebo také výztužnými materiály (jako např. minerální plnidly nebo skelnými vlákny), mohou být upraveny na materiály se speciálně nastavenými kombinacemi vlastností. Jsou vhodné také směsi s podíly jiných polymerů např. polyethylenu, polypropylenu, ABS. Vlastnosti polyamidu je možno zlepšit přísadou elastomerů, např. pokud jde o rázovou houževnatost, přísadou např. vyztuženého polyamidu. Množství možností kombinací umožňuje velký počet produktů s nejrůznějšími vlastnostmi.

Pro výrobu polyamidů byly popsány četné způsoby, při kterých se vždy podle požadovaného konečného produktu používají různé monomerní základní složky, různé regulátory řetězce pro nastavení požadované molekulové hmotnosti nebo také monomery s reaktivními skupinami pro později zamýšlené zpracování.

Technicky relevantní způsoby výroby polyamidů probíhají bez výjimky přes polykondenzaci taveniny. V tomto rámci se polykondenzací rozumí také hydrolytická polymerace laktamů.

Výhodné polyamidy jsou částečně krystalické polyamidy, které je možno vyrobit vycházející z diaminů a dikarboxylových kyselin a/nebo laktamů s alespoň 5 kruhovými články nebo příslušných aminokyselin.

Jako výchozí produkty přicházejí v úvahu alifatické a/nebo aromatické dikarboxylové kyseliny, jako například kyselina adipová, 2,2,4- a 2,4,4-trimethyladipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, kyselina isoftalová, kyselina tereftalová, alifatické a/nebo

aromatické diaminy, jako např. hexamethylendiamin, 1,9-nonandiamin, 2,2,4- a 2,4,4- a 2,4,4-trimethyl-hexamethylendiamin, izomerní diaminodicyklohexylmethany, diaminodicyklohexylpropany, bis-aminomethylcyklohexan, fenylendiamin, xylylendiamin, aminokarboxylové kyseliny jako např. kyselina aminokapronová, popř. příslušné laktamy. Zahrnují také kopolyamidy více uvedených monomerů.

Zvláště výhodné jsou kaprolaktamy, zvláště výhodně ϵ -kaprolaktamy.

Zvláště vhodné jsou sloučeniny většinou na bázi PA6, PA66 a jiných alifatických a/nebo aromatických polyamidů resp. kopolyamidů, u kterých na jednu polyamidovou skupinu v polymerním řetězci připadá 3 až 11 methylenových skupin.

Polyamidy vyrobené podle vynálezu mohou být použity také ve směsi s jinými polyamidy a/nebo dalšími polymery.

Navíc mohou polyamidové tvarovací hmoty obsahovat ještě protipožární prostředky jako např. fosforečné sloučeniny, organické halogenové sloučeniny, dusíkaté sloučeniny a/nebo hydroxid hořečnatý, stabilizátory, zpracovací pomocné látky jako např. mazadla, nukleační činidla, stabilizátory, modifikátory houževnatosti jako např. kaučuky nebo polyolefiny aj., za předpokladu, že nevykazují příliš silnou absorpci v oblasti vlnové délky použitého laseru.

Jako vláknité výztužné látky přicházejí v úvahu, vedle skelných vláken, aramidová vlákna, minerální vlákna a whiskery. Jako vhodná minerální plnidla je možno uvést například uhličitan draselný, dolomit, síran draselný, slídu, fluorovou slídu, wolastonit, talek a kaolin. Pro zlepšení mechanických vlastností mohou být minerální plnidla a vláknité výztužné materiály povrchově zpracovány.

Plnidla se mohou přidávat před, v průběhu nebo po polymeraci monomerů na polyamid. Jestliže se přidávají plnidla podle vynálezu po polymeraci, přidávají se s výhodou k tavenině polyamidu v extruderu. Jestliže se plnidla podle vynálezu přidávají před nebo v průběhu polymerace, mohou se zpracovávat do polymerační fáze v přítomnosti 1 až 50 hmotnostních procent vody.

Plnidla se mohou přidávat již jako částice o velikosti jakou mají částice přítomné v hotové tvarovací hmotě. alternativně se mohou plnidla přidávat ve formě polotovaru, z něhož teprve v průběhu přidávání popř. zpracování vznikají částice přítomné v hotové tvarovací hmotě.

Jako protipožární prostředky či zhasědla přicházejí v úvahu například červený fosfor (DE-A1 3 713 746 (=US 4 877 823) a EP-A 299 444 (=US 5 081 222)), bromované difenylly nebo difenylether v kombinaci s oxidem antimonnitým a chlorovanými cykloalifatickými uhlovodíky (Dechloran® plus od Occidental Chemical Co.), bromované oligomery styrenu (např. DE-A 2 703 419) a na jádru bromovaný polystyren (např. Pyro-Chek 68® od Ferro Chemicals).

Pro synergický účinek k uvedeným halogenovým sloučeninám se používají sloučeniny zinku nebo oxidy železa.

Jako další alternativa se jako zhasědla, zejména pro nevyztužený polyamid, osvědčily melaminové soli.

Kromě toho se jako zhasědlo pro polyamid již před časem osvědčil hydroxid hořečnatý.

Polyamidové tvarovací hmoty mohou vedle skelných vláken obsahovat navíc kaučukově elastický polymer (často označovaný jako modifikátor houževnatosti, elastomer nebo kaučuk).

Částečně aromatické polyestery podle vynálezu jsou zvoleny ze skupiny derivátů polyalkylidentereftalátů, s výhodou ze skupiny zahrnující polyethylentereftaláty, polytrimethylentereftaláty a polybutylentereftaláty, zvláště výhodně polybutylentereftaláty, nejvýhodněji polybutylentereftalát.

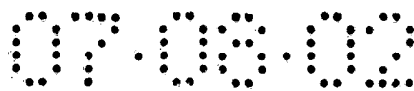
Částečně aromatickými polyestery se rozumí materiály, které vedle aromatických částí molekuly obsahují také alifatické části molekuly.

Polyalkylentereftaláty ve smyslu vynálezu jsou reakční produkty aromatických dikarboxylových kyselin nebo jejich reaktivních derivátů (např. dimethylesterů nebo anhydridů) a alifatických, cykloalifatických nebo aralifatických diolů a směsi těchto reakčních produktů.

Výhodné polyalkylentereftaláty je možno vyrobit známými způsoby z kyseliny tereftalové (nebo jejích reaktivních derivátů) a alifatických nebo cykloalifatických diolů se 2 až 10 atomy C (Kunststoff-Handbuch, sv. VIII, str. 695 a dále, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Výhodné polyalkylentereftaláty obsahují alespoň 80, s výhodou 90 % mol., vztaženo na dikarboxylovou kyselinu, zbytků kyseliny tereftalové a alespoň 80, s výhodou alespoň 90 % mol., vztaženo na diolovou složku, zbytků ethylenglykolu a/nebo 1,3-propandiolu a/nebo 1,4-butandiolu.

Výhodné polyalkylentereftaláty mohou vedle zbytků kyseliny tereftalové obsahovat až 20 % mol. zbytků jiných aromatických dikarboxylových kyselin s 8 až 14 atomy C nebo alifatických dikarboxylových kyselin se 4 až 12 atomy C, jako např. zbytků kyseliny ftalové, kyseliny izoftalové, kyseliny naftalen-2,6-dikarboxylové, 4,4'-difenyl-



dikarboxylové, kyseliny jantarové, kyseliny adipové, kyseliny sebakové, kyseliny azelainové, kyseliny cyklohexandioctové.

Výhodné polyalkyltereftaláty mohou vedle zbytků ethylenu, propan-1,3-diolu nebo butan-1,4-diolu obsahovat až 20 % mol. jiných alifatických diolů se 3 až 12 atomy C nebo cykloalifatických diolů se 6 až 21 atomy C, např. zbytky propan-1,3-diolu, 2-ethylpropan-1,3-diolu, neopentylglykolu, pentan-1,5-diolu, hexan-1,6-diolu, cyklohexan-1,4-dimethanolu, 3-methylpentan-2,4-diolu, 2-methylpentan-2,4-diolu, 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu, 1,6,2-ethylhexan-1,3-diolu, 2,2-diethylpropan-1,3-diolu, hexan-2,5-diolu, 1,4-di(β -hydroxyethoxy)benzenu, 2,2-bis-(4-hydroxycyklohexyl)-propanu, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyklobutanu, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyfenyl)-propanu a 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyfenyl)propanu (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Polyalkyltereftaláty mohou být rozvětveny zabudováním relativně malých množství 3- nebo 4-sytných alkoholů nebo 3- nebo 4-sytných karboxylových kyselin, jak je popsáno např. v DE-A 19 00 270 a v US 3 692 744. Příklady výhodných rozvětvovacích prostředků jsou kyselina trimezinová, kyselina trimelitová, trimethylolethan, trimethylolpropan a pentaerythrit.

Výhodné je použití ne více než 1 % mol. rozvětvovacího prostředku, vztaženo na kyselinovou složku.

Zvláště výhodné jsou polyalkyltereftaláty, které jsou vyrobeny z kyseliny tereftalové a jejích reaktivních derivátů (např. jejích dialkylesterů) a ethylenglykolu a/nebo propan-1,3-diolu a/nebo butan-1,4-diolu (polyethylen-

a polybutylentereftalát), a směsi těchto polyalkylen-tereftalátů.

Výhodné polyalkylen-tereftaláty jsou také kopolyestery, které jsou vyrobeny z alespoň dvou výše uvedených kyselých složek a/nebo alespoň dvou výše uvedených alkoholových složek, zvláště výhodné kopolyestery jsou poly-(ethylenglykol/butan-1,4-diol)-tereftaláty.

Polyalkylen-tereftaláty mají obecně vnitřní viskozitu asi 0,4 až 1,5, s výhodou 0,5 až 1,3, měřeno vždy ve fenol/o-dichlorbenzenu (1:1 hmotnostně) při 25 °C.

Dále mohou částečně aromatické polyestery obsahovat přísady, jako např. plnidla a výztužné materiály, např. skelná vlákna nebo minerální plnidla, zhášedla, zpracovací pomocné látky, stabilizátory, prostředky pro zlepšení tečení, antistatické přísady a jiné obvyklé přísady.

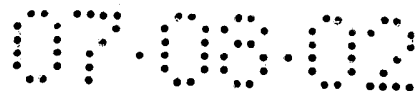
Jako plnidla tvaru vláken nebo částic a výztužné látky pro tvarová tělesa podle vynálezu mohou být přidána mj. skelná vlákna, skleněné kuličky, skelné tkaniny, rohože ze skelných vláken, aramidová vlákna, vlákna z titaničitanu draselného, přírodní vlákna, amorfni kyselina křemičitá, uhličitan hořečnatý, síran barnatý, živec, slída, křemičitany, křemen, talek, kaolin, wollastonit aj., které mohou být také povrchově zpracovány. Výhodné výztužné materiály jsou na trhu dostupná skelná vlákna. Skelná vlákna, která obecně mohou mít průměr vláken 6 až 18 μm , mohou být přidána jako nekonečná vlákna nebo jako nastříhaná nebo mletá skelná vlákna, přičemž vlákna mohou být opatřena vhodným šlichtovacím systémem a pojivem nebo pojivovým systémem např. na bázi silanů.

Vhodná jsou také jehličková minerální plnidla.

Jehličkovými minerálními plnidly se ve smyslu vynálezu rozumí minerální plnidlo s velmi výraznou jehličkovou strukturou. Jako příklad uveďme jehličkový wolastonit. Minerál s výhodou vykazuje poměr délky a průměru L/D 8:1 až 35:1, s výhodou 8:1 až 11:1. Minerální plnidlo rovněž může být povrchově zpracováno.

S výhodou obsahuje polyesterová tvarovací hmota 0 až 50 % hmotn., s výhodou 0 až 40, zejména 10 až 30 % hmotn. plnidel a/nebo výztužných materiálů. Je možno použít rovněž polyesterové tvarovací hmoty bez plnidel a/nebo výztužných materiálů.

Jako zhášedla jsou vhodné na trhu dostupné organické sloučeniny nebo halogenové sloučeniny se sloučeninami majícími s nimi synergický účinek nebo na trhu obvykle organické dusíkaté sloučeniny nebo organické/anorganické fosforečné sloučeniny. Také mohou být přidány minerální zhášivé přísady, jako např. hydroxid hořečnatý nebo uhličitán Ca-Mg hydrát (např. DE-A 4 236 122). Jako halogeny obsahující, zejména bromované a chlorované sloučeniny uveďme například ethylen-1,2-bistetrabromftalimid, pryskyřici z epoxidovaného tetrabrombisfenolu A, oligokarbonát tetrabrombisfenolu A, oligokarbonát tetrachlorbisfenolu A, pentabrompolyakrylát, bromovaný polystyren. Jako organické fosforečné sloučeniny jsou vhodné fosforečné sloučeniny podle WO 98/17720, např. trifenylfosfát (TPP), resorcinol-bis-difenylfosfát včetně oligomerů (RDP) jakož i bisfenol-A-bis-difenylfosfát včetně oligomerů (BDP), melaminfosfát, melaminpyrofosfát, melaminpolyfosfát a jejich směsi. Jako dusíkaté sloučeniny přicházejí v úvahu zejména melamin a melaminkyanurát. Jako sloučeniny mající synergické účinky jsou vhodné např. sloučeniny antimonu, zejména oxid antimonitý a oxid antimoničný, sloučeniny zinku, sloučeniny



cínu, jako např. ciničitan zinečnatý a boritany. Může se přidat zdroj uhlíku a/nebo tetrafluoroethylenový polymer.

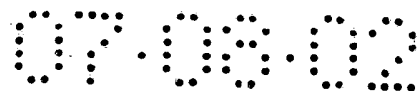
Částečně aromatické polyestery podle vynálezu mohou obsahovat obvyklé přísady, jako například prostředky proti tepelnému rozkladu, prostředky proti tepelnému zesíťování, prostředky proti poškození ultrafialovým světlem, změkčovadla, maziva a separátory, nukleační prostředky, antistatické přísady popř. další stabilizátory.

Částečně aromatické polyesterové tvarovací hmoty podle vynálezu mohou být vyrobeny tak, že se příslušné složky známým způsobem smísí a při teplotě 200 až 330 °C v obvyklých agregátech jako např. v hnětačích, extruderech nebo dvoušnekových lisech hnětou nebo vytlačují v tavenině. Při kroku hnětení nebo vytlačování v tavenině je možno přidávat další přísady, jako např. výztužné materiály, stabilizátory, maziva a separátory, nukleační přísady a jiné přísady.

Jako příklady inhibitorů oxidace a tepelných stabilizátorů je možno uvést stericky bráněné fenoly a/nebo fosfity, hydrochinon, aromatické sekundární aminy jako difenylamin, různé substituované zástupce těchto skupin a jejich směsi v koncentracích až 1 % hmotn., vztaženo na hmotnost termoplastické tvarovací hmoty.

Jako UV stabilizátory, které se používají obecně v množství až 2 % hmotn., vztaženo na tvarovací hmotu, je možno uvést různé substituované resorciny, salicyláty, benzotriazoly a benzofenony.

Je možno přidat anorganické pigmenty, jako např. oxid titaničitý, ultramarinovou modř, oxid železitý a saze, dále organické pigmenty, jako ftalokyanin, chinakridon, perylen a



barviva, jako např. nigrosin a antrachinon jako barvivo, jakož i jiná barviva, pokud neabsorbují v oblasti použitého laseru. Jinak mohou být použity jen v tak malých množstvích, aby byl možný ještě alespoň částečný prostup laserového světla.

Jako nukleační činidla mohou být použity např. fenylfosfinát sodný, oxid hlinitý, oxid křemičitý a s výhodou talek.

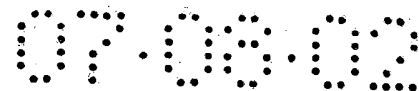
Maziva a separátory, které se obvykle přidávají v množství až 1 % hmotn., jsou s výhodou esterové vosky, pentaerythritstearát (PETS), mastné kyseliny s dlouhým řetězcem (např. kyselina stearová nebo behenová), jejich soli (např. stearát Ca nebo Zn) a amidy (např. ethylen-bisstearylamid) nebo zemní vosky, jakož i nízkomolekulární polyethylenové nebo polypropylenové vosky.

Jako příklady změkčovadel je možno uvést dioktylester kyseliny ftalové, dibenzylester kyseliny ftalové, butylbenzylester kyseliny ftalové, uhlovodíkové oleje, N-(n-butyl)benzensulfonamid.

Zvláště výhodné je přídatné použití kaučukově elastických polymerů (často označovaných také jako modifikátory houževnatosti, elastomery nebo kaučuky).

Zcela obecně se přitom jedná o kopolymery, sestávající s výhodou z alespoň dvou následujících monomerů: ethylen, propylen, butadien, izobuten, izopren, chloropren, vinylacetát, styren, akrylonitril a estery kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 18 atomy C v alkoholové složce.

Takovéto polymery jsou popsány např. v Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, sv. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag), Stuttgart, 1961), str. 392 až 406, a v monografii



C.B.Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London 1977).

Dále mohou být použity také směsi různých typů kaučuku.

Jako barviva jsou vhodné jak organické, tak také anorganické pigmenty a/nebo barviva. Saze ve velmi malých množstvích (s výhodou <0,2 % hmotn.) rovněž představují složku pigmentové směsi. Pigmenty/barviva a/nebo saze mohou být rovněž použity jako předsměs.

Příklady anorganických pigmentů představují oxid antimonitý, oxid antimoničný, zásaditý uhličitan olovnatý, zásaditý síran olovnatý nebo křemičitan olovnatý, lithopon, oxid titaničitý (anatas, rutil), oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, oxidy kovů jako berlínská modř, chroman olovnatý, chromsíran olovnatý, titaničitan Cr-Sb, oxidy chromu, oxidy železa, kobaltová modř, kobaltochromová modř, kobaltoniklová šed', manganová modř, manganová violeť, molybdenanová oranž, molybdenanová červeně, titaničitan Ni-Sb, ultramarinová modř, jakož i sulfidy kovů, jako např. sulfid antimonitý, sulfid kademnatý, sulfoselenid kademnatý, křemičitan zirkonia, zirkonium vanadiová modř, zirkonium praseodymová žlut.

Příklady organických pigmentů jsou antrachinon-, azo-, azomethin-, benzanthron-, chinakridon-, chinoftalon-, dioxazin- flavanthron-, indanthron-, izoindolin-, izoindolinon-, methin-, perinon-, perylen-, ftalokyanin-, pyranthron-, pyrrolopyrrol-, thioindigové pigmenty jakož i kovové komplexy, např. azo-, azomethin-, methinových barviv nebo kovových solí azosloučenin.

Jako v polymeru rozpustná barviva jsou vhodná například disperzní barviva ze skupiny antrachinonů, například alkylamino-, amino- arylamino-, cyklohexylamino- hydroxy-

hydroxyamino- nebo fenylmerkptoantrachinony, jakož i kovových komplexů azobarviv, zejména 1:2 chrom- nebo kobaltový komplex monoazobarviv, například ze skupiny benzthiazol, kumarin, oxarin nebo thiazin.

Barviva rozpustná v polymerech mohou být použita také v kombinaci s plnidly a/nebo s pigmenty, zejména s anorganickými pigmenty jako např. oxidem titaničitým.

Podle vynálezu mohou být použity pigmenty a/nebo barviva rozpustná v polymerech. Použitá barviva nebo pigmenty nesmějí vykazovat žádnou nebo smějí vykazovat jen velmi malou absorpci v NIR-oblasti spektra a měly by být kompatibilní s termoplastickými polymery použitými podle vynálezu.

Vhodné pigmentové přísady jsou například mastné kyseliny s alespoň 12 atomy C, jako kyselina behenová nebo stearová, jejich amidy, soli nebo estery, jako např. stearát hlinitý, stearát hořečnatý, stearát zinečnatý nebo behenát hořečnatý jakož i kvartérní amoniové sloučeniny, jako tri-(C₁-C₄)-alkylbenzylamoniové soli, vosky, jako polyethylenové vosky, pryskyřičné kyseliny, jako kyselina abietová, kalafunová mýdla, hydrogenovaná nebo dimerizovaná kalafuna, C₁₂-C₁₈-parafinové disulfonové kyseliny nebo alkylfenoly.

Podle vynálezu výhodná barviva jsou pyrazolonová, perinonová a antrachinonová barviva, dále methinová barviva, azobarviva a kumarinová barviva.

Rovněž výhodné jsou pigmenty obsahující kov, jako například anorganické pigmenty a kovové komplexy azobarviv, azomethinových nebo methinových barviv, chinakridonových, dioxazinových, izoindolinových, izoindolinonových, perylenových, ftalokyaninových, pyrrolopyrrolových a

thioindigových barviv a vanadičnan bismutu.

Dalším předmětem přihlášky jsou tvarová tělesa z tvarovací hmoty podle vynálezu a použití tvarovací hmoty podle vynálezu k výrobě tvarových těles, která se spojují s jinými tvarovými tělesy svařováním pomocí laserového paprsku.

Dalším předmětem jsou tvarová tělesa, která jsou spojena svařováním pomocí laserového paprsku, a jejichž alespoň část sestává z termoplastické tvarovací hmoty podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Nevyztužený PA6 (Durethan B30S, obchodní výrobek firmy Bayer AG, Leverkusen, Německo, rel. viskozita 3,0) resp. skelnými vlákny vyztužený PA6 (Durethan BKV30, obchodní výrobek firmy Bayer AG, Leverkusen, Německo, rel. viskozita 3,0) skelnými vlákny vyztužený PA66 (Durethan AKV30, obchodní výrobek firmy Bayer AG, Leverkusen, Německo, rel. viskozita 3,0) byly fyzikálně smíseny se sazemí (srovnávací pokusy, za použití předsměsí) resp. se směsmi organických barviv a homogenně barveny promícháním ve dvoušnekovém extruderu (ZSK 32 firmy Werner und Pfleiderer) při teplotě ve hmotě 260 až 300 °C. Tavenina byla následně protažena vodní lázní a granulována. Všechna měření viskozity byla prováděna v m-krezolu (1% roztok, T=25 °C).

Získaný granulát byl na vstřikovacím lisu Arburg 320-210-500 za podmínek obvyklých pro tvarovací hmoty (teplota ve hmotě 250 až 290 °C, teplota nástroje 70 až 90 °C) zpracován pro měření prostupu laserového světla a svařovací pokusy na 2 mm resp. 4 mm silné vzorkové destičky

(60×40 mm)

Příklady složení a vlastností tvarovacích hmot podle vynálezu resp. srovnávacího materiálu jsou uvedeny v tabulkách 1 až 4.

Tabulka 1: Složení tvarovacích hmot

		Př. 1	Př. 2	Srov	Srov	Srov	Srov	Př. 3	Př. 4	Srov	Srov
				př. 1	př. 2	př. 3	př. 4			př. 5	př. 6
PA6 ¹⁾	% hmotn	97,7 7	99,6 2	99,8	99,9	69,8	69,9	69,7 7	69,6 2	100	70
saze ²⁾	% hmotn	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1				
skelná vlákna ³⁾	% hmotn					30	30	30	30		30
Macrole x Gelb 3G ⁴⁾	% hmotn	0,04	0,06		-			0,04	0,06		
Macrole x Rot EG ⁵⁾	% hmotn	0,12	0,20		-			0,12	0,20		
Macrole x Grün 5B ⁶⁾	% hmotn	0,07	0,12		-			0,07	0,12		

¹⁾ PA6 o viskozitě 3,0; obchodní výrobek firmy Bayer AG, Leverkusen, Německo, k němuž mohou být přidány obvyklé přísady v obvyklých množstvích a konstantních koncentracích (0,01 až 0,5 %) jako nukleační činidlo (mikrotalek), tepelný stabilizátor (CuI/KBr) a separátor (zemní esterový vosk),

²⁾ absolutní množství sazí v % hmotn.; použita byla 50% předsměs Masterbatch UN2014 od firmy Cabot,

³⁾ CS 7928; obchodní výrobek firmy Bayer AG, Leverkusen, Německo,

⁴⁾ obchodní výrobek firmy Bayer AG, pyrazolonové barvivo, Solvent Yellow 93, Colour Index 48160

- 5) obchodní výrobek firmy Bayer AG, perinonové barvivo, Solvent Red 135
- 6) obchodní výrobek firmy Bayer AG, antrachinonové barvivo, Solvent Green 3, Colour Index 61565

Provádění a výsledky měření prostupu laserového světla

Vzorkové destičky z materiálu absorbujícího IR-laserové záření a z materiálu transparentního pro IR-laserové záření byly proměřeny pomocí uspořádání pro měření prostupu, sestávajícího ze spektrofotometru a fotometrické kuličky, které zachycuje jak přímo prostupující světlo, tak také rozptýlené světlo. Pro vzorky absorbující IR-laserové záření byly v NIR-oblasti spektra mezi 800 a 1200 nm získány hodnoty $<0,1$ %, zatímco materiál transparentní pro IR-laserové záření vykazuje úroveň prostupu zpravidla 20 až 70 %.

Tabulka 1: Výsledky měření prostupu*

		Př. 1	Př. 2	Srov. př. 1	Srov. př. 2	Srov. př. 3	Srov. př. 4	Př. 3	Př. 4	Srov. př. 5	Srov. př. 6
Vlnová délka (mm)	Tloušťka vzorku (mm)										
400	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
500	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
600	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
700	2	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	53	53
800	2	49	48	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	47	56	57
900	2	55	55	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	54	54	58	59
1000	2	59	60	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	58	59	61	62
1100	2	62	63	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	61	62	63	65
1200	2	45	45	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	49	45	51
1300	2	64	64	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	64	65	64	67
1400	2	53	54	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	56	57	53	59
400	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
500	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
600	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
700	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	34	30
800	4	26	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	22	21	36	32
900	4	31	30	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	36	33
1000	4	35	34	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	30	31	37	35
1100	4	37	37	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	33	34	38	37
1200	4	16	16	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	19	19	16	22
1300	4	36	36	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	36	37	36	40
1400	4	24	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	23	31

* celkový prostup (%), měřicí zařízení PE Lambda 900, 0°/rozptyl, ref. vzduch T=100 %, měření částečně se zeslabovačem

Protože se u všech vzorků jedná o velmi silně rozptylující materiál, byl celkový prostup vyhodnocen jako součet přímého a difúzního prostupu.

Vzorky odpovídající srovnávacím příkladům nevykazují v oblasti vlnových délek kolem 1000 nm prakticky žádný prostup, ale téměř úplnou absorpci, zatímco vzorky příkladů 1 až 4 podle vynálezu vykazovaly ještě vysoký prostup, přičemž ten představuje celkový prostup (sestavající převážně z difúzního záření). Naměřené hodnoty prostupu vzorků barvených podle vynálezu leží jen nepatrně pod hodnotami, které byly naměřeny pro nebarvený materiál podle srovnávacích příkladů 5 a 6.

Navíc k měření PA-vzorků byl stanoven prostup 1 a 4 mm silné vzorkové destičky z polykarbonátu, barvené kombinací barviv podle příkladu 1 a 2. Jako referenční materiál sloužil nebarvený polykarbonát. Protože v polykarbonátu nenastává žádný rozptyl, je možno stanovit na tloušťce vrstvy nezávislý extinkční koeficient, který při obou testovaných obarveních podle vynálezu je pro VIS-oblast spektra (400 nm až 700 nm) kolem $E > 4$ a pro NIR-oblast spektra (700 nm až 1200 nm) kolem $E < 0,002$.

Provádění a výsledky zkoušek svařování laserem

Pro testování vhodnosti tvarovacích hmot pro svařování laserovým paprskem byly prováděny zkoušky svařování Nd-Yag laserem. Vzorkové destičky transparentní pro laserové záření byly nařezány na šířku 20 mm.

Vzorky byly upnuty v přípravku a svařeny do tvaru T, jak je zřejmé na obr. 1. Vzorky o tloušťce 2 mm byly svařeny výkonem asi 20 W dvěma průchody při 6 mm/s a vzorky o tloušťce 4 mm byly svařeny výkonem asi 35 W čtyřmi průchody.

Jeden průchod znamená projetí celé šířky vzorku aktivovaným laserovým paprskem.

Vzorky svařené do tvaru T byly v tahové zkoušce namáhány až do prasknutí.

Přitom naměřená síla byla přes plochu svaru přepočítána na pevnost v tahu. Dosažené hodnoty pevnosti byly na dobré úrovni.

Tábulka 3: Výsledky tahových zkoušek s destičkami svařenými laserovým paprskem

		Pevnost v tahu v N/mm ²	
		Tloušťka stěny	
Spojování materiálu		2 mm	4 mm
materiál 1*	materiál 2		
př. 3	srov. př. 3	46,1	75,9
př. 4	srov. př. 3	47,3	68,4
př. 3	srov. př. 4	50,0	74,6
př. 4	srov. př. 4	39,2	63,1
srov. př. 4	srov. př. 3	nesvařitelný	nesvařitelný
srov. př. 3	srov. př. 3	nesvařitelný	nesvařitelný

* Materiálem 1 se zde rozumí tvarové těleso/materiál, který jako první přichází do styku s laserovým paprskem.

Hodnocení kvality povrchu bylo prováděno prostřednictvím měření lesku na středově přes vtok vstříkovaných pravoúhlých destiček (155×75×2 mm³). Pro lepší diferenciaci byly desky zhotoveny při různých rychlostech

vstřikování, přičemž podle zkušenosti kvalita povrchu, tzn. především lesk povrchu, nevyztuženého PA6 a skelnými vlákny vyztuženého PA6 při jinak konstantních podmínkách zpracování klesá s rostoucí rychlostí vstřikování. Z tabulky 4 je jasně zřejmé, že s polyamidovou tvarovací hmotou barvenou podle vynálezu jsou získány při nižších rychlostech vstřikování destičky s vyšším povrchovým leskem, než s tvarovacími hmotami, které jsou obarveny obvyklými barvivými (sazemi).

Tabulka 4: Výsledky měření lesku podle DIN 67530

	srov. př. 3	srov. př. 4	př. 3	př. 4
rychlost vstřikování (mm/s)				
10	1	1	4	6
20	3	3	26	26
30	6	8	42	44
40	12	15	43	52
50	18	23	43	47
60	25	29	44	46
70	30	37	41	48

Posouzení tmavého barevného dojmu bylo prováděno prostřednictvím kolorimetrického hodnocení obdélníkových destiček vyrobených při rychlosti vstřikování 50 mm/s pomocí spektrofotometru Ultra Scan XL firmy Hunter. Měření v odrazu byla prováděna při polychromatickém osvětlení vzorku s geometrií měření $0^\circ/8^\circ$ s leskem pro normalizované světlo D65/10° podle DIN 5033. Jako tmavé se jevíly barvy s normalizovanými barevnými hodnotami $Y < 30$, s výhodou $Y < 20$ a zvláště výhodně $Y < 10$.

Tabulka 5: Výsledky kolorimetrického hodnocení

	srov. př. 3	srov. př. 4	př. 3	př. 4
normalizovaná barevná hodnota Y	4,89	4,91	4,59	4,57

UDr. Miloš VSETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

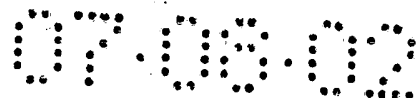
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Termoplastické tvarovací hmoty, které jsou zbarveny kombinací alespoň dvou barviv tak, že vzniká tmavý barevný dojem (normalizovaná barevná hodnota $Y < 30$) tvarovací hmoty, a že v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm) alespoň při jedné tloušťce vrstvy, která může být v rozmezí 0,4 až 5 mm, při ozařování laserovým světlem nastává jen nepatrný nebo nenastává žádný prostup ($\leq 10\%$), a v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm nastává při ozařování laserovým světlem alespoň v části spektra prostup $> 10\%$.

2. Tvarovací hmota podle nároku 1, která v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm) alespoň při jedné tloušťce vrstvy, která může být v oblasti 0,4 až 5 mm, vykazuje nepatrný nebo žádný prostup ($\leq 5\%$), a v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm alespoň v části spektra vykazuje prostup $> 20\%$, přičemž tato tvarovací hmota poskytuje tmavý barevný dojem (normalizovaná barevná hodnota $Y < 30$).

3. Tvarovací hmota podle nároku 1, která v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm) alespoň při jedné tloušťce vrstvy, která může být v oblasti 0,4 až 5 mm, vykazuje nepatrný nebo žádný prostup ($\leq 1\%$), a v oblasti vlnových délek 700 až 1200 nm alespoň v části spektra vykazuje prostup $> 30\%$ a poskytuje tmavý barevný dojem (normalizovaná barevná hodnota $Y < 30$).

4. Termoplastické tvarovací hmoty podle nároku 1



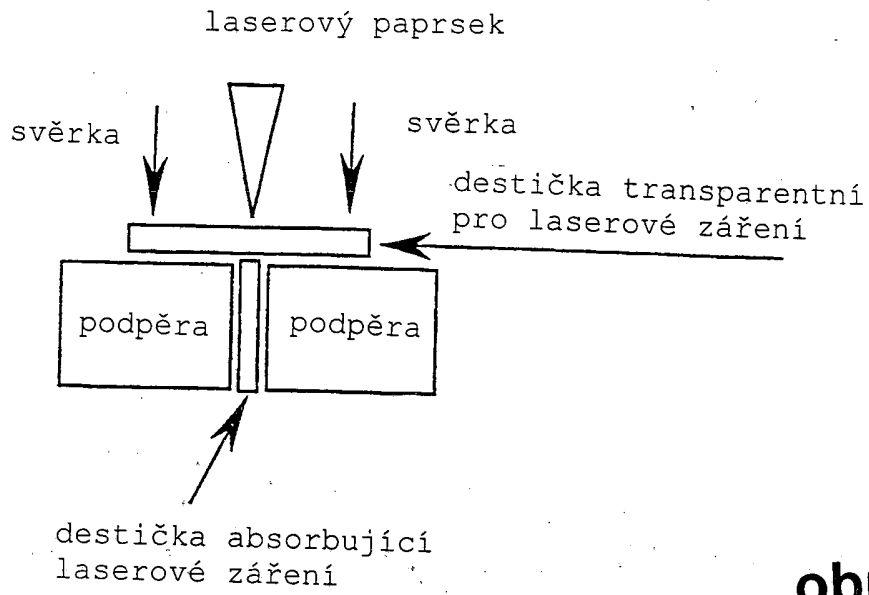
obsahující polyamidy a/nebo polyester a/nebo 10 až 60 % skelných vláken.

5. Termoplastické tvarovací hmoty podle některého z předcházejících nároků, přičemž kombinace barviv jsou zvoleny z pyrazolonových, perinonových a antrachinonových, methinových barviv, azobarviv a kumarinových barviv a/nebo pigmentů obsahujících kov, jako například anorganických pigmentů a kovových komplexů azobarviv, azomethinových nebo methinových barviv, chinakridonových, dioxazinových, izoindolinových, izoindolinonových, perylenových, ftalokyaninových, pyrrolopyrrolových a thioindigových barviv a vanadičnanu bismutu.

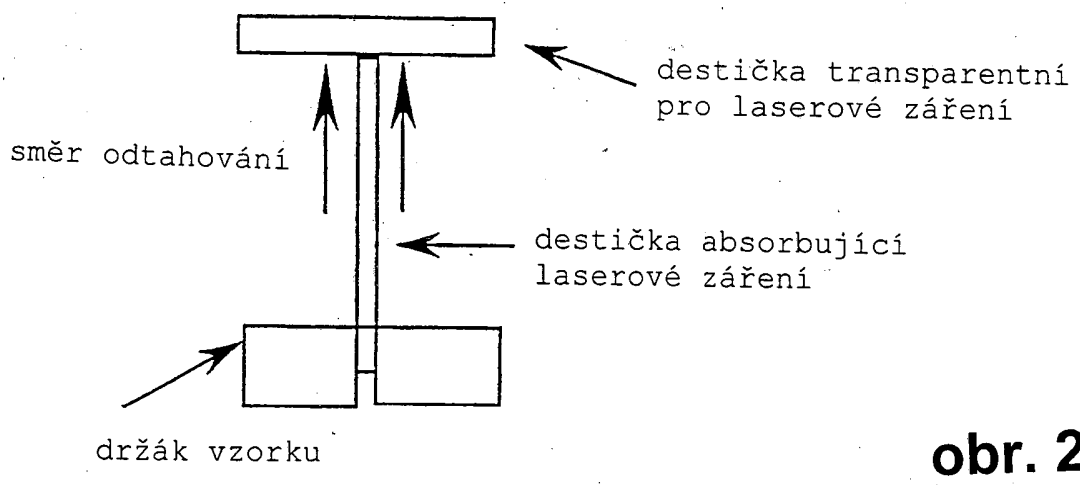
6. Tvarová tělesa z termoplastických tvarovacích hmot podle jednoho nebo více předcházejících nároků.

7. Použití tvarovacích hmot podle jednoho nebo více předcházejících nároků pro výrobu tvarových těles, která se spojují s jinými tvarovými tělesy svařováním pomocí laserového paprsku.

8. Složená tvarová tělesa, která jsou spojena svařováním pomocí laserového paprsku, a jejichž alespoň část sestává z termoplastické tvarovací hmoty podle některého z předcházejících nároků.



obr. 1



obr. 2