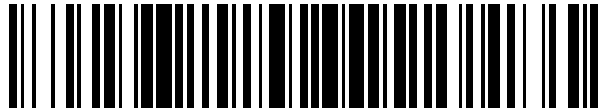


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 890**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/26** (2006.01)

**C03C 17/22** (2006.01)

**C03C 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2009 E 09150095 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2078614**

54 Título: **Capa de pigmento y procedimiento para la rotulación duradera de un sustrato con una radiación de alta energía**

30 Prioridad:

**11.01.2008 DE 102008004130**

**28.05.2008 DE 102008025583**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.08.2014**

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)  
QUICKBORNSTRASSE 24  
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**KOOPS, ARNE;  
REITER, SVEN y  
STÄHR, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 484 890 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Capa de pigmento y procedimiento para la rotulación duradera de un sustrato con una radiación de alta energía

5 La invención se refiere a una capa de pigmento según la definición principal de la reivindicación 1 y a un procedimiento para la rotulación duradera de un sustrato, en especial de vidrio, mediante una radiación de alta energía.

10 Para el marcado de componentes de vehículos, máquinas, aparatos o componentes eléctricos y electrónicos, fabricados por ejemplo con vidrio, se emplean entre otros etiquetas técnicas en forma de placas de características, en forma de etiquetas de control de maniobras de proceso así como en forma de plaquitas de garantía y de verificación. El marcado con etiquetas láser y con placas metálicas impresas o pintadas está consiguiendo un valor creciente, en especial en el caso de marcado de gran valor. De este modo se integran informaciones y advertencias en las piezas más diversas, dirigidas al futuro usuario.

15 Además, estas informaciones pueden asegurarse también realizando la rotulación directamente sobre el objeto a rotular. Se conocen ya diversos procedimientos de rotulación, en especial para la rotulación y el marcado directo de metales y del vidrio. Por ejemplo puede realizarse la rotulación mediante la deposición de material, por ejemplo una pintura o incluso mediante el arranque de material, por ejemplo en el caso de un grabado.

20 La rotulación de etiquetas o la rotulación directa pueden realizarse por ejemplo en forma de un código de barras 1-D o 2-D. Con un aparato lector adecuado se dispone de la posibilidad de leer las informaciones existentes en el objeto rotulado o su contenido gracias al código de barras. Aparte de estas informaciones estándar se suelen integrar también a menudo en la rotulación otros datos sensibles de seguridad. En caso de robo, accidente, garantía o fianza, estas informaciones son de gran importancia para las pesquisas encaminadas a la recuperación e identificación del objeto y de su contenido.

25 Para la rotulación directa en especial se han generalizado los focos láser controlables y potentes, que permiten grabar las rotulaciones o marcas, por ejemplo distintivos alfanuméricos, códigos y similares. El material a rotular o el material sometido a la rotulación así como el procedimiento de rotulación deberán cumplir entre otros los requisitos siguientes:

- 30 - El material deberá poder rotularse con rapidez.
- 35 - Deberá lograrse un alto poder de resolución espacial.
- El material y el proceso de rotulación deberán aplicarse del modo más simple posible.
- 40 - Los productos de la rotulación y los eventuales productos de descomposición no deberán ser corrosivos.
- El procedimiento de rotulación no deberá influir o hacerlo en poca medida en la estabilidad mecánica del componente.

45 Además, en casos concretos y en función del campo de aplicación correspondiente deberán cumplirse requisitos adicionales, por ejemplo los siguientes:

- 50 - Los signos generados con la radiación deberán presentar un fuerte contraste, de modo que incluso en condiciones desfavorables, por ejemplo desde una distancia considerable, pueden leerse sin error.
- Los signos generados con la rotulación deberán ser muy resistentes a la temperatura, por ejemplo hasta más de 200°C.
- 55 - Los signos generados con la rotulación deberán ser muy resistentes a los factores externos, por ejemplo la intemperie, el agua y/o los disolventes.

En el caso de que los signos rotulados no deban colocarse sobre el componente con una etiqueta (láser), sino mediante la impresión directa, entonces las personas ajenas dispondrán de la posibilidad de hacer desaparecer la rotulación por lavado o por frote. A menudo basta con el simple frote del objeto rotulado con un objeto contiguo, por ejemplo el mismo envase, para borrar total o parcialmente algunas letras o cifras individuales.

60 Normalmente se marcan las superficies de vidrio con la técnica convencional de chorreado de arena o con la grabación láser. El marcado resultante presenta un contraste escaso y se genera por arranque de material de vidrio, que conlleva una alteración de la estabilidad mecánica.

Se conoce también el vaporizado de material con un láser y se denomina procedimiento LTF (laser transfer film) o PLD (Pulsed Lasers Deposition). En los dos procedimientos se realiza la deposición del material vaporizado sobre el sustrato destino. De este modo se forma una unión físico-química entre el material vaporizado y el sustrato destino.

5 Por el documento DE 101 52 073 A se conoce una lámina de transferencia láser que permite la rotulación duradera de un componente. Esta lámina de transferencia láser tiene una capa soporte, cuya cara inferior está cubierta por lo menos en parte por una capa adhesiva. Además sobre la capa soporte y/o la capa adhesiva está colocada por lo menos parcialmente una capa de pigmento, que contiene un pigmento sensible a los rayos láser. Los pigmentos apropiados son por ejemplo los pigmentos de color y las sales metálicas. Se emplean en especial los pigmentos de la empresa Thermark, por ejemplo el Thermark 120-30F, que son óxidos metálicos, por ejemplo el trióxido de molibdeno. Por lo demás pueden utilizarse mezclas de varios pigmentos o incluso mezclas de pigmentos y partículas de vidrio, que son productos comerciales, por ejemplo de la empresa Merck und Ferro Inc., idóneos para un proceso de sinterización. Son también adecuados diversos pigmentos de la empresa Merck (por ejemplo los pigmentos de brillo perlado EM 143220 y BR 3-01). Por otro lado, el pigmento sensible a los rayos láser puede utilizarse junto con un aditivo de dióxido de titanio.

En el documento DE 102 13 110 A1 se describe una película de transferencia láser de varias capas para la rotulación duradera de componentes, formada por lo menos por una capa soporte, en cuya cara inferior existe a su vez una primera capa adhesiva que la cubre por lo menos parcialmente. Además, en esta cara de la capa soporte, que se halla sobre la primera capa adhesiva, existen por lo menos dos capas de pigmento. Se trata con preferencia de una primera capa de pigmento aplicada para que cubra por lo menos parcialmente, que contiene por lo menos un pigmento líquido de vidrio y de una segunda capa de pigmento aplicada para que cubra por lo menos parcialmente, que contiene por lo menos un pigmento sensible al láser. En una primera forma ventajosa de ejecución, la primera capa de pigmento contiene un pigmento líquido de vidrio y un absorbente y/o la segunda capa de pigmento contiene un pigmento líquido de vidrio, un absorbente y un pigmento sensible al láser.

También en DE 102 13 111 A1 se describe una película de transferencia láser de varias capas para la rotulación duradera de componentes, formada por lo menos por una capa soporte, en cuya cara inferior existe una primera capa adhesiva que la cubre por lo menos parcialmente. En la cara de la capa soporte, en la que se halla la primera capa adhesiva, existen también por lo menos dos capas de pigmento sensible al láser que la cubren por lo menos parcialmente. Pero la concentración del pigmento sensible al láser es diferente dentro de las capas de pigmento.

En la patente US 6,313,436 B se describe un procedimiento de marcado químico activado por calor, en el que se coloca una capa de una mezcla de óxidos metálicos sobre un sustrato metálico. Esta capa contiene un amplificador de absorción de energía. Después de la colocación se irradia la capa con un haz de rayos de energía en consonancia con la forma del marcado, que pretende aplicarse. El haz de rayos de energía tiene una longitud de onda adaptada al amplificador de absorción de energía de modo que este se excite y sobre el sustrato se forma una capa de marcado.

En la patente US 2004/0048175 A1 se describe un proceso de rotulación con un láser, sin que se mencione una combinación de matriz polimérica, fuente de titanio y fuente de carbono.

En la patente US 5,120,383 A se describe una cinta de transferencia térmica formada por varias capas, en la que la fuente de carbono y la fuente de titanio están alojadas en diferentes capas y, por lo tanto, están separadas físicamente entre sí.

Por el documento EP 1 075 963 A2 se conoce una lámina de transferencia térmica, que consta de una capa de sustrato (a) que contiene una masa polimérica y una capa de dador (b), que puede contener negro de humo.

En la patente US 4,753,504 A se describe una estructura de espejo de una impresora láser, que presenta un alto poder de reflexión en la región de longitudes de onda del infrarrojo próximo. La estructura de espejo consta de una capa de reflexión sobre un sustrato. La capa de reflexión está formada por una mezcla de nitruro de titanio y de carburo de titanio.

En el artículo "Growth of TiB<sub>2</sub> and TiC coatings using pulsed laser deposition" de Zergioti y col., Thin Solid Films 303, páginas de 39 a 46, 1997, se describe el recubrimiento indirecto de superficies con carburo de titanio, para ello el carburo de titanio, ya existente, se deposita sobre el sustrato por "vapor deposition".

En principio, con la irradiación de energía, en especial por la interacción de rayo láser y material, se pueden generar varios efectos. El mecanizado de materiales se basa en la acción térmica, que resulta de la transformación de la energía irradiada (energía de radiación) en calor. Lo decisivo en el mecanizado de materiales es la porción de intensidad absorbida por el material; el grado de reflexión y el grado de absorción dependen de la longitud de onda irradiada y del material propiamente dicho. Dado que la mayoría de los materiales a mecanizar son buenos conductores de calor, la energía irradiada se reparte con gran rapidez y no se genera ninguna dispersión del calor alrededor del punto láser irradiado. En el caso de los metales, este efecto se emplea para la rotulación de revenido, en el que gracias al calentamiento buscado se produce un cambio estructural del metal por oxidación, que se

traduce en un cambio o aumento de color. La coloración depende de la temperatura máxima alcanzada en la capa límite. Por ejemplo en función de los parámetros del láser se pueden generar colores de revenido más claro o más oscuros. En cambio, el comportamiento de absorción de los plásticos es moderado y depende en gran manera de las cargas de relleno, de los auxiliares de transformación, de los aditivos, colorantes, pigmentos y de la naturaleza de la superficie. En su condición de mal conductor del calor, el plástico sometido a la radiación láser puede fundirse, espumar, palidecer, aumentar de color o generar un grabado. Sobre todo en el caso de los termoplásticos y elastómeros, la radiación láser da lugar a un proceso de fusión, porque absorben más energía láser de la que pueden transportar por conductividad térmica. Se produce un sobrecalentamiento local en forma de licuación o por encima de la intensidad crítica se puede llegar incluso a la vaporización del material del plástico. Una masa fundida es idónea solo con limitaciones para el marcado duradero de sustratos.

El problema planteado en la presente invención consiste en generar una capa de pigmento para la rotulación duradera de sustratos, en especial de vidrio, que permita una rotulación rápida y precisa, aumentado de este modo la seguridad contra la falsificación. Además, la rotulación deberá realizarse preservando los componentes, deberá ser imborrable a menos que se destruya y deberá permitir un gran contraste, un gran poder de resolución y una alta resistencia a la temperatura.

Este problema se resuelve en el caso de una capa de pigmento de las características de la definición principal de la reivindicación 1 con las características de la parte definitoria de la reivindicación 1. En una solución secundaria se describe un procedimiento con arreglo a la reivindicación 15. Las formas de ejecución ventajosas y desarrollos posteriores son objetos de las reivindicaciones secundarias correspondientes.

Por consiguiente, la invención se refiere a una capa de pigmento para el marcado duradero de un sustrato, en especial de vidrio, basada en una matriz polimérica. Además de la matriz polimérica, la capa de pigmento contiene como componente adicional una fuente de titanio. Se denomina fuente de titanio el titanio puro o un compuesto de titanio, que tiene o tienen la afinidad de aportar titanio libre como reactivo por exposición a la energía, en cualquier caso por poco tiempo. Eventualmente la aportación de titanio libre puede realizarse también a través de un producto intermedio que contenga titanio. Debe preverse además una fuente de carbono, es decir, un material que expuesto a la radiación de energía genera carbono libre, es decir, químicamente no ligado. Tal fuente puede ser un compuesto de carbono adicional, distinto de la matriz polimérica, eventualmente es posible también que la matriz polimérica propiamente dicha sea suficiente como fuente de carbono libre.

Para la presente invención es importante que la matriz polimérica sometida a una radiación de gran energía, por ejemplo a la radiación láser, reaccione con pulverización. Durante la pulverización se forma carbono libre y se descompone el compuesto de titanio. Como marcador se deposita un nuevo compuesto de titanio, en especial el carbono libre de titanio, sobre el sustrato a marcar. Cuando la concentración de carbono libre es suficientemente elevada, este se insertará en el nuevo compuesto de titanio, con lo cual se puede influir específicamente en el contraste del marcado.

Esta pulverización inducida por el láser se consigue con preferencia en los materiales frágiles. Cuando la potencia es suficientemente grande se forma un capilar de vapor en relación con el plasma. Gracias al capilar, la absorción adopta valores mucho más elevados, de modo que la radiación láser puede penetrar a mayor profundidad dentro del material y el plástico puede salir despedido de la matriz en forma de partículas de modo explosivo alrededor de la zona sometida al calor. Este efecto puede aprovecharse de forma óptima para generar el material de transferencia, para ello este capilar actúa como cámara de reactivos y el polvo resultante puede reaccionar como fuente de titanio y de carbono para la síntesis del carburo de titanio.

En esta descripción se denomina matriz polimérica cualquier matriz basada en componentes poliméricos. Aparte de los ingredientes poliméricos, la matriz puede contener también cualquier otro componente no polimérico, pero la porción principal deberá ser de índole polimérica. El término "matriz polimérica" indica también en especial una mezcla de polímeros básicos. En una forma especialmente preferida de ejecución, la matriz polimérica es una matriz polimérica termoendurecible o duroplástica. Se ha constatado que son apropiados en especial los materiales termoendurecibles para conseguir la pulverización.

En una forma preferida de ejecución se prevé que la capa de pigmento se configura para que esté libre de plásticos fusibles por irradiación de energía y que esté libre además de otros materiales fusibles. De este modo por un lado puede mantenerse de la forma más simple posible la estructura del producto, por otro lado no se perjudica la rotulación por la fusión del plástico o de otros materiales. Además, en la presente capa de pigmento puede prescindirse incluso del componente que es la frita de vidrio. De modo sorprendente se ha puesto de manifiesto que se puede lograr la unión duradera del marcado, en especial sobre vidrio, incluso sin la frita de vidrio.

Según una primera forma de ejecución ventajosa de la invención, el compuesto de titanio es el dióxido de titanio, con preferencia en la estructura rutilo. La estructura rutilo es una de las cuatro modificaciones cristalinas del dióxido de titanio, que ya son conocidas por la bibliografía técnica. Los pigmentos de dióxido de titanio con estructura rutilo tienen un índice de refracción  $n = 2,75$  y absorben fracciones de la luz visible incluso en longitudes de onda en torno a 430 nm. Tienen una dureza de 6 a 7.

5 En otra forma de ejecución preferida, la capa de pigmento contiene negro de humo o grafito para aportar el carbono libre requerido para la síntesis del carburo de titanio. El negro de humo se descompone por irradiación de energía, en especial por exposición a los rayos láser, formando carbono libre. Por lo demás, el carbono libre puede proceder también de una matriz polimérica descompuesta, vaporizada, oxidada, despolimerizada y/o pirolizada por acción de la energía, en especial por exposición a los rayos láser.

10 Se emplea con preferencia un negro de humo neutro, de un pH de 6 a 8. Esto es preferido en especial para que la manipulación sea sencilla y para evitar normas de seguridad especiales de manipulación de materiales ácidos o básicos. Se toman en consideración con preferencia el negro de humo térmico, el negro de humo de acetileno y el negro de humo de llama o lámpara. Es especialmente preferido el negro de humo de llama. El pH del negro de humo de llama se sitúa normalmente entre 7 y 8, del negro de humo térmico entre 7 y 9 y del negro de humo de acetileno entre 5 y 8. El pH de los negros de humo de horno (furnace) se sitúa normalmente entre 9 y 11, es decir, estos negros de humo son muy básicos. El pH de negros de humo de gas (channel) oxidados se sitúa normalmente entre 15 2,5 y 6, es decir, son ácidos. Sin embargo, en principio no se descarta el uso de tales negros de humo ácidos o básicos.

20 Los negros de humo pigmentarios mencionados son extraordinariamente resistentes a los productos químicos y se caracterizan por su gran solidez a la luz y resistencia a la intemperie. Por su gran profundidad e intensidad de color así como por otras propiedades específicas, los negros de humo pigmentarios son los pigmentos negros que se emplean con mayor frecuencia. La fabricación industrial de los negros de humo pigmentarios tiene lugar por descomposición de hidrocarburos ya sea por métodos térmicos, ya sea por métodos térmico-oxidantes. Los negros de humo pigmentarios se fabrican casi exclusivamente por los procedimientos ya conocidos por la bibliografía técnica, que son los procedimientos del negro de humo de horno (furnace), negro de humo de gas (Degussa) o negro de humo de llama.

25 Según otra forma ventajosa de ejecución de la invención, la matriz polimérica es una matriz polimérica reticulada por radiación. La matriz polimérica consta con ventaja de un barniz, en especial un barniz reticulable, con preferencia un barniz reticulable por radiación, con preferencia especial un barniz de poliuretano-acrilato alifático difuncional, reticulado por radiación electrónica. En una forma de ejecución alternativa, la matriz polimérica está formada por un poliesteracrilato. Este barniz reticulado tiene una dureza muy elevada y también una gran fragilidad.

30 En principio pueden emplearse con ventaja cuatro tipos de barniz para la matriz polimérica, en el supuesto de que su estabilidad sea suficiente, por ejemplo las resinas alquídico-melamina reticulables con ácidos, los poliuretanos reticulables por adición, los barnices estirénicos reticulables por radicales y similares. Sin embargo son especialmente ventajosos los barnices reticulables por radiación, porque reticulan con gran rapidez sin la evaporación molesta de disolventes o sin aplicación de calor. Tales barnices se han descrito por ejemplo por parte de A. Vrancken (Farbe und Lack 83, 3, 171, 1977).

35 Según una forma especialmente ventajosa de ejecución de la invención, la capa de pigmento tiene la siguiente composición:

40 100 phr de matriz polimérica, en especial un poliuretanoacrilato alifático difuncional, reticulable por radiación,  
de 0,2 phr a 2,5 phr de negro de humo y  
45 de 45 phr a 65 phr de dióxido de titanio.

50 "phr" significa "parts per hundred resin", una unidad empleada habitualmente en la industria de los polímeros para caracterizar las composiciones de tipo mezcla, en las que la suma de todos los componentes poliméricos (en este caso, pues, la matriz polimérica) se toma como 100 phr.

También con preferencia, la composición es la siguiente:

55 100 phr de matriz polimérica, en especial un poliuretanoacrilato alifático difuncional, reticulable por radiación,  
0,4 phr de negro de humo y  
63,2 phr de dióxido de titanio.

El grosor de la capa de pigmento se sitúa con ventaja entre aprox. 20  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , en especial entre aprox. 30  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , para poder cumplir perfectamente las exigencias que se le plantean.

60 Para optimizar las propiedades, la capa de pigmento puede mezclarse con uno o varios aditivos del tipo plastificantes, cargas de relleno, pigmentos, absorbentes UV, agentes protectores de la luz, antioxidantes, reticulantes, promotores de reticulación o elastómeros.

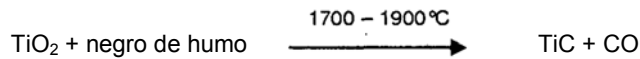
65 Cuando se expone a una radiación de gran energía, en especial a un rayo láser, la capa de pigmento explota esencialmente en pequeñas partículas en la zona del punto de incidencia, de modo que el material erosionado

pulverizado de la capa de pigmento generado por el láser tiene un tamaño medio numérico de partícula entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 2,0  $\mu\text{m}$ .

5 Cuando se expone a una radiación de gran energía, en especial a un rayo láser, por ejemplo un láser pulsante, la radiación o la luz láser entra directamente en contacto o interacciona directamente con la superficie de la capa de pigmento y tiene lugar la pulverización de la matriz polimérica. En el caso de un rayo láser, este se incorpora al material por absorción. La absorción tiene como resultado que el material se evapora, las partículas de la capa de pigmento sales despedidas y se puede formar un plasma. Sobre todo en los bordes de la zona expuesta al rayo láser pueden tener lugar procesos de fusión térmica.

10 Normalmente se descomponen los componentes poliméricos de cadena larga de la capa de pigmento cuando la energía irradiada se convierte en calor y después del craqueo térmico se forma entre otros el carbono elemental. Resumiendo: la matriz polimérica se divide en partículas / se evapora / se descompone por exposición a una energía elevada.

15 Este carbono se deposita en forma de carburo de titanio sobre el objeto a rotular. Los componentes de emisión durante la rotulación son, pues, el carbono en estado elemental, el  $\text{TiO}_2$  y los productos de craqueo de la matriz polimérica de la capa de pigmento. La siguiente reacción permite reflejar este proceso, que puede describirse como reacción de síntesis carbotérmica para la obtención de carburo de titanio.



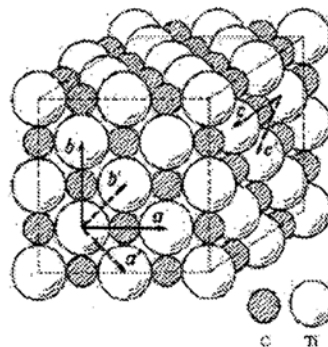
25 La aportación de energía se determina por el coeficiente de interacción de los reactivos, en especial por su comportamiento de absorción así como por el tipo de radiación y el conjunto de parámetros del foco de radiación. Después de la elección del foco apropiado de radiación, en especial de un láser, se lleva a cabo la regulación principalmente a través de la potencia de radiación y de la velocidad de rotulación.

30 El carburo de titanio (abreviado por TiC) pertenece a las cerámicas no oxídicas. Las cerámicas no oxídicas se caracterizan por porciones de enlace covalente elevadas y bajas porciones de enlace iónico, con una gran estabilidad química y térmica frente a las cerámicas de tipo silicato y óxido. El carburo de titanio industrial o técnico contiene aprox. un 19,5 % en peso de carbono unido y hasta un 0,5 % en peso de carbono no unido, también llamado carbono libre. El contenido estequiométrico teórico de carbono se sitúa en el 20,05 % en peso.

35 El compuesto carburo de titanio (TiC) tiene las propiedades siguientes:

color: gris metálico  
punto de fusión:  $3157^\circ\text{C}$   
densidad:  $4,93 \text{ g/cm}^3$

40 estructura cristalina: cúbica, posee el empaquetamiento esférico más compacto cuando se llenan todos los huecos del octaedro: TiC



45 El carburo de titanio conlleva en especial las siguientes propiedades o ventajas:

- una dureza relativamente elevada y por tanto una gran resistencia a la abrasión o desgaste
- una resistencia al calor muy elevada
- resistencia a la corrosión
- una buena biocompatibilidad
- 50 - propiedades ferroeléctricas

- una baja conductividad térmica (cuando la porción de carbono es alta)
- propiedades eléctricas semiconductoras
- resistencia a los ácidos y bases en frío.

- 5 Debido a la formación de compuestos de inserción o compuestos intersticiales (ocupación de intersticios de la red cristalina), los átomos de carbono pequeños pueden insertarse en los intersticios o huecos vacantes de la red cristalina, que entonces confieren un color negro al carburo de titanio. De ello resulta a fin de cuentas una rotulación negra de gran contraste sobre el sustrato a rotular.
- 10 Dicho con otras palabras, la rotulación de gran contraste sobre el sustrato a rotular es el resultado de que el carburo de titanio ha precipitado sobre el sustrato, con lo cual los átomos de carbono libres penetran en los intersticios de la red cristalina, dichos átomos provienen por ejemplo del negro de humo o del carbono elemental resultante del craqueo de la matriz polimérica.
- 15 Según otra forma de ejecución ventajosa de la invención, la capa de pigmento está recubierta total o parcialmente por una masa adhesiva, que es en especial sensible a la presión. Tal configuración es especialmente ventajosa con vistas a la aplicación sencilla de la capa de pigmento. Gracias a la capa adhesiva (parcial) así formada, la capa de pigmento podrá fijarse de modo simple sobre el sustrato a marcar durante el proceso de rotulación, sin riesgo de que la capa de pigmento se desplace.
- 20 La capa adhesiva puede aplicarse en especial en forma de puntos (dots) o por serigrafía, eventualmente también en forma de impresión marginal, de modo que la capa de pigmento pueda pegarse sobre el soporte en cualquier modo que se desee.
- 25 La masa adhesiva es con preferencia un material autoadhesivo. La capa de pigmento se recubre por una o por ambas caras con el autoadhesivo preferido en solución o en dispersión o al 100 % (por ejemplo en forma de masa fundida). La o las capas adhesivas pueden reticularse por calor o por exposición a una radiación de gran energía y en caso necesario se protegen con una lámina antiadhesiva o con un papel antiadhesivo. Los autoadhesivos apropiados se han descrito en el manual de D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (Van Nostrand Reinhold).
- 30 Son idóneos en especial los autoadhesivos basados en acrilatos, los cauchos naturales, los copolímeros termoplásticos de estireno de bloques o las siliconas.
- 35 Para optimizar las propiedades puede mezclarse la masa autoadhesiva a utilizar con uno o varios aditivos, por ejemplo resinas de pegajosidad, plastificantes, cargas de relleno, pigmentos, absorbentes UV, agentes de protección a la luz, antioxidantes, reticulantes, promotores de reticulación o elastómeros. La configuración de la masa adhesiva dependerá en especial de la finalidad de uso, es decir del tipo de soporte a pegar, de la duración prevista para la unión pegada, de las condiciones ambientales, etc.
- 40 Los elastómeros idóneos que pueden mezclarse son por ejemplo los cauchos de EPDM o EPM, poliisobutileno, caucho butilo, etileno - acetato de vinilo, copolímeros de bloques hidrogenados de dienos (por ejemplo por hidrogenación del SBR, cSBR, BAN, NBR, SBS, SIS o IR, tales polímeros se conocen por ejemplo con las abreviaturas SEPS y SEBS) o los copolímeros de acrilato, por ejemplo el ACM.
- 45 Las resinas de pegajosidad idóneas son por ejemplo las resinas de hidrocarburos (por ejemplo las obtenidas a partir de monómeros C<sub>5</sub> o C<sub>7</sub>), las resinas de terpeno-fenol, las resinas terpénicas obtenidas a partir de materias primas tales como el α- o el β-pineno, las resinas aromáticas, por ejemplo las resinas de cumarona-indeno o las resinas de estireno o de α-metilestireno, por ejemplo la colofonia y sus derivados, por ejemplo las resinas desproporcionadas, dimerizadas o esterificadas, para ello pueden utilizarse glicoles, glicerina o pentaeritrita, así como otras resinas descritos en la enciclopedia Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 12, páginas de 525 a 555 (4ª edición), Weinheim, Alemania. Son especialmente indicadas las resinas estables al envejecimiento sin dobles enlaces olefínicos, por ejemplo las resinas hidrogenadas.
- 50 Las resinas de pegajosidad idóneas son por ejemplo las resinas de hidrocarburos (por ejemplo las obtenidas a partir de monómeros C<sub>5</sub> o C<sub>7</sub>), las resinas de terpeno-fenol, las resinas terpénicas obtenidas a partir de materias primas tales como el α- o el β-pineno, las resinas aromáticas, por ejemplo las resinas de cumarona-indeno o las resinas de estireno o de α-metilestireno, por ejemplo la colofonia y sus derivados, por ejemplo las resinas desproporcionadas, dimerizadas o esterificadas, para ello pueden utilizarse glicoles, glicerina o pentaeritrita, así como otras resinas descritos en la enciclopedia Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 12, páginas de 525 a 555 (4ª edición), Weinheim, Alemania. Son especialmente indicadas las resinas estables al envejecimiento sin dobles enlaces olefínicos, por ejemplo las resinas hidrogenadas.
- 55 Son plastificantes idóneos por ejemplo los aceites minerales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, los di- o poliésteres del ácido ftálico, del ácido trimelítico o del ácido adípico, los cauchos líquidos (por ejemplo los cauchos nitrilo o de poliisopreno), los polímeros líquidos obtenidos a partir de buteno y/o isobuteno, los acrilatos, los éteres de polivinilo, las resinas líquidas y blandas basadas en materias primas de las resinas de pegajosidad, cera de lana y otras ceras o siliconas líquidas.
- 60 Son reticulantes idóneos por ejemplo las resinas fenólicas o las resinas fenólicas halogenadas, las resinas de melamina y de formaldehído. Los promotores de reticulación idóneos son por ejemplo las maleinimidas, los ésteres de alilo, por ejemplo el cianurato de trialilo, los ésteres polifuncionales de los ácidos acrílico y metacrílico.
- 65 El grosor del recubrimiento con masa adhesiva se sitúa con preferencia aprox. entre 5 g/m<sup>2</sup> y 100 g/m<sup>2</sup>, en especial entre 10 g/m<sup>2</sup> y 25 g/m<sup>2</sup>.

También con preferencia, la capa de pigmento se aplica sobre un soporte, con preferencia sobre una lámina de soporte. La aplicación se realiza con ventaja mediante el recubrimiento del soporte con una capa de pigmento.

5 Como lámina soporte pueden utilizarse con preferencia aquellas láminas que son transparente, en especial láminas mono- o biorientadas, basadas en poliolefinas, las láminas basadas en polietileno orientado o en copolímeros orientados, que contienen unidades de etileno y/o unidades de polietileno, eventualmente incluso láminas de PVC y/o láminas basadas en polímeros vinílicos, poliamidas, poliésteres, poliacetales, policarbonatos. Las láminas de PET son también perfectamente apropiadas como soportes. Son también idóneas como láminas soportes las  
10 láminas basadas en polietileno orientado o en copolímeros orientados, que contienen unidades de etileno y/o de polipropileno.

15 Son también preferidas las láminas monocapa, biorientadas o monoorientadas, y las láminas multicapa, biorientadas o monoorientadas, basadas en el polipropileno. Las láminas basadas en PVC rígido pueden utilizarse también como láminas, al igual que las láminas basadas en el PVC plastificado. Se conocen también láminas basadas en poliésteres, por ejemplo en poli(tereftalato de etileno), que son también idóneas como soportes de la capa de pigmento.

20 Algunas zonas de la capa de pigmento pueden desactivarse con la aplicación de una capa de pasivado que la cubra parcialmente, a saber, por la cara que se halla en contacto con el sustrato durante el proceso de marcado. De este modo podrá evitarse desde el principio el marcado de determinadas zonas del sustrato. El pasivado puede realizarse por ejemplo en forma de la imagen negativa del marcado deseado, de modo que el marcado propiamente dicho pueda realizarse seguidamente por exposición de toda la superficie a una radiación.

25 La capa de pigmento o esta con la lámina soporte y/o el recubrimiento adhesivo y todas las demás capas pueden estar presentes en el sentido de esta invención en forma de cualquier estructura plana, por ejemplo láminas biorientadas o recortes de láminas, bandas o cintas de longitud estirada (= orientadas) y anchura limitada, recortes de banda, recortes troquelados, etiquetas y similares. Es también posible el enrollado de una capa de pigmento relativamente larga para formar una espiral de Arquímedes, de la que en cada caso antes del uso se corta un  
30 pedazo de la longitud deseada.

35 Con la capa de pigmento pueden lograrse rotulaciones con una resolución del orden de pm. También con preferencia, el marcado aplicado es un holograma de interferencia, porque la calidad de la resolución del procedimiento permite conseguir estructuras con amplificación y extinción de la luz. Como alternativa, la rotulación puede realizarse también en forma de un holograma generado por el ordenador. Gracias a su estructura y a la inserción de esta estructura con los rayos láser, el holograma computerizado permite la individualización del marcado, que por su configuración resulta muy difícil de falsificar y por consiguiente aporta una gran seguridad contra las falsificaciones. Además, en tal estructura pueden alojarse con facilidad informaciones ocultas.

40 En especial cuando se emplea el láser estándar, en particular el láser sólido de Nd-YAG de uso muy generalizado, con una longitud de onda de 1,06  $\mu\text{m}$ , se consiguen marcados y rotulaciones nítidos y de gran contraste.

45 Se puede emplear también con preferencia la capa de pigmento de la invención en un procedimiento de marcado de un sustrato, en especial de vidrio, dicha capa de pigmento se pone en contacto directo con el sustrato a rotular por compresión y después se expone la capa de pigmento a una radiación de alta energía, en especial a un láser. Con la irradiación se pulveriza la matriz polimérica, se forma carbono libre y se genera un marcado en las zonas del sustrato expuestas a la radiación. Ha demostrado ser especialmente ventajosa la rotulación de vidrio mediante la capa de pigmento antes descrita. La rotulación puede realizarse con tiempos de exposición relativamente cortos y queda fijada sobre el vidrio de forma duradera. Además la rotulación puede efectuarse sin daño visible del vidrio.

50 Por el contacto directo entre capa de pigmento y el sustrato se evita un intersticio, que se traduciría en una ampliación de la cavidad de reacción durante la irradiación láser. Esto tendría como consecuencia que el depósito podría repartirse sobre una gran superficie del sustrato, de modo que se reduciría la nitidez de contornos de la rotulación resultante.

55 Este proceso es idóneo en especial para marcar sustratos transparentes, por ejemplo vidrio, porque la rotulación puede llevarse a cabo a través del sustrato. Es decir, la radiación penetra a través del sustrato, según la configuración en forma p.ej. de tubo y eventualmente incluso a través de varias capas del sustrato e interacciona con la capa de pigmento dispuesta sobre el sustrato, con lo cual, tal como se ha descrito antes, el marcado se forma en  
60 la cara del sustrato opuesta o más alejada del foco de radiación.

65 Precisamente para la rotulación de vidrio se saca partido de todas las ventajas de la capa de pigmento de la invención: el marcado se realiza de modo extraordinariamente resistente. Se logra un excelente resultado de rotulación. Además, la formación de espuma de sorprendentemente escasa. Los trazos de la escritura inmediatamente después de la rotulación presentan un contraste muy acusado. Pasando un trapo seco o húmedo por la superficie marcada se pueden eliminar los residuos que no se hayan fijado.



5 La aplicación de la capa de pigmento se lleva a cabo con preferencia después de haber limpiado la superficie a rotular. Es también ventajoso que, después de aplicar la radiación de alta energía y, por tanto, del marcado de la superficie del sustrato, se limpien los residuos y/o se elimine la capa de pigmento que ya no se necesita. Es especialmente ventajoso que la capa de pigmento se aplique esencialmente solo sobre las zonas de la superficie que después se van a rotular o marcar.

10 Cuando se utiliza un láser sólido de bombeo de diodos, es preferido que la duración del pulso del láser se sitúe entre 40 y 90 ns, la potencia inicial sea de 20 vatios y/o la velocidad de rotulación se sitúe entre 250 mm/s y 750 mm/s, en función de los contenidos a rotular. En lo que respecta a la tecnología láser avanzada son también posibles pulsos de menor duración, en especial pulsos de una duración del orden de ps o fs. Son especialmente ventajosos los pulsos de corta duración en especial con vistas a lograr ciclos cortos de irradiación.

15 En el caso de que el sustrato diana sea el vidrio es posible la técnica de la irradiación a través, porque la longitud de onda empleada de 1,064  $\mu\text{m}$  puede penetrar a través del vidrio.

20 La rotulación que se va a aplicar sobre el vidrio tiene una altura de 0,25  $\mu\text{m}$  a 3,0  $\mu\text{m}$ , en función del contenido a rotular y del conjunto de parámetros elegido. Se ha constatado que la estabilidad a la temperatura se sitúa en el intervalo de -50°C a 1200°C. Pero la resistencia a temperaturas bajas y al calor es netamente mayor. La resistencia mecánica a la abrasión es extraordinariamente alta (ensayo del raspador tipo "crockmeter" > 1000 carreras).

25 La rotulación presenta una gran precisión de resolución, en función de la calidad de la radiación empleada, la anchura de las líneas se sitúa entre 70  $\mu\text{m}$  y 80  $\mu\text{m}$ . Se pueden producir por ejemplo códigos 2D leíbles con máquina, que tengan longitudes de cantos de 1,5 mm x 1,5 mm y un contenido de 16 signos. Pueden generarse además todos los contenidos habituales de los marcados, como son logotipos, pictogramas, símbolos, signos alfanuméricos, signos especiales y gráficas de elementos de imagen o píxeles.

30 Finalmente la invención abarca también un objeto de vidrio, que se marca empleando la capa de pigmento de la invención. Se entienden por el término "objeto de vidrio" todos los objetos de vidrio, en especial los discos, recipientes o tubos, incluidas en general todas las superficies de vidrio que presentan curvaturas convexas o cóncavas.

35 La capa de pigmento descrita previamente y el correspondiente procedimiento de rotulación son idóneos en especial para los siguientes campos de aplicación, entre los cuales tiene una importancia especial el marcado seguro sobre todo de los recipientes de vidrio:

- envases primarios, secundarios y terciarios de vidrio para los sectores biotecnológico, médico y farmacéutico;
- envases de vidrio para productos químicos, auxiliares, alimentos y estimulantes;
- recipientes y/o componentes de vidrio para procedimientos quirúrgicos, terapéuticos y de diagnóstico;
- 40 - recipientes y/o componentes para procedimientos industriales y analíticos (pipetas, pH-metros, etc.);
- recipientes y/o componentes para procedimientos biológicos, relativos a materiales celulares activos/inactivos.

45 A continuación se ilustra con mayor detalle la composición de una capa polimérica mediante un ejemplo, sin pretender darle en modo alguno un efecto limitador.

	porción [phr]
sustrato	
EB 284	85,1
HDDA	5,0
DVE 3	9,9
50 negro de humo	0,4
dióxido de titanio	63,2
suma total	163,6

55 EB 284: poliuretano-acrilato difuncional alifático (fabricante: Cytec)  
 HGDDA: diacrilato de hexanodiol (fabricante: BASF)  
 DVE-3: éter de divinilo (fabricante: ISP o BASF)  
 negro de humo: negro de horno (furnace) de un tamaño medio de partícula de 56 nm, superficie 45 m<sup>2</sup>/g (fabricante: Evonik, Printex 25)  
 TiO<sub>2</sub>: (fabricante: Kronos, Kronos 2160)

60 La composición se aplica o extiende en forma de capa de 100  $\mu\text{m}$  de grosor.

A partir de esta capa o masilla se troquelan recortes, cuyas medidas son de 30 x 50 mm.

Finalmente en una forma ventajosa de ejecución se ilustra con mayor detalle mediante varias figuras el uso de la capa de polímero de la invención para la rotulación de un objeto de vidrio, sin pretender limitar de modo innecesario la invención a dicha forma de ejecución. En ellas se representa lo siguiente.

- 5 En la figura 1 se representa la rotulación de un objeto de vidrio con un láser por la técnica de radiación penetrante, empleando la capa de pigmento de la invención,  
en la figura 2 se representa el proceso de pulverización y posterior evaporación de la matriz polimérica de la capa de pigmento en el punto de incidencia del rayo láser y  
10 en la figura 3 se representa la formación de la rotulación sobre el objeto de vidrio gracias al carburo de titanio.
- 10 En la figura 1 se representa la rotulación de un objeto de vidrio 1 mediante un foco láser, que emite un rayo láser 2, por una técnica de radiación penetrante empleando la capa de pigmento de la invención 3.
- 15 Se emplea un láser Nd:YAG de una longitud de onda de 1,064  $\mu\text{m}$ , que penetra en el objeto de vidrio 1. El rayo láser 2 penetra, pues, en el objeto de vidrio 1 y lo atraviesa, impactando en la capa de pigmento 3, que está en contacto directo con el objeto de vidrio 1. La capa de pigmento 3 está formada por una matriz polimérica, a la que se han añadido por mezclado el dióxido de titanio 31 y el negro de humo 32.
- 20 En la figura 2 se representa el proceso de la evaporación después de la pulverización previa de la matriz polimérica de la capa de pigmento 3 en el punto de incidencia del rayo láser. Con el impacto del rayo láser 2 sobre la capa de pigmento 3 se convierte la luz láser 2 en calor, que actúa en la superficie de la capa de pigmento 3. De este modo la matriz polimérica que ha absorbido la luz láser 2 se convierte localmente en un plasma 33, también llamado nube de plasma.
- 25 Con la formación del plasma 33 se produce una reacción entre el dióxido de titanio 31 y el negro de humo 32, generándose el carburo de titanio 34, que, tal como se representa en la figura 3, se deposita en la superficie del objeto de vidrio 1.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Capa de pigmento (3) para el marcado duradero (34) de un sustrato (1), en especial de vidrio (1), basada en una matriz polimérica, que reacciona a una radiación de alta energía (2), en especial un rayo láser (2), en su mayor parte dando lugar a una pulverización, caracterizada porque dicha capa de pigmento (3) contiene como componentes una fuente de titanio (31) y una fuente de carbono (32) que genera carbono libre por exposición a la radiación energética.
- 10 2. Capa de pigmento (3) según la reivindicación 1, caracterizada porque se forma sin plásticos fusibles por exposición a la radiación energética y/o sin frita de vidrio.
3. Capa de pigmento (3) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque como fuente de titanio (31) está previsto el dióxido de titanio (31).
- 15 4. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como fuente de carbono (32) está previsto el negro de humo (32) y/o la matriz polimérica, en ella el carbono libre se forma por exposición del negro de humo (32) a la radiación (2) y/o procede de la matriz polimérica descompuesta, evaporada, oxidada, despolimerizada y/o pirolizada por acción de la radiación (2), caracterizada con preferencia porque como fuente de carbono (32) está previsto exclusivamente el negro de humo (32) y/o la matriz polimérica.
- 20 5. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la matriz polimérica es una matriz polimérica reticulada por irradiación.
6. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la matriz polimérica es una matriz polimérica termoendurecible o duroplástica.
- 25 7. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la capa de pigmento (3) tiene la composición siguiente:
- 30 100 phr de matriz polimérica, en especial un poliuretanoacrilato alifático difuncional, reticulable por radiación, de 0,2 phr a 2,5 phr de negro de humo (32) y de 45 phr a 65 phr de dióxido de titanio (31).
- 35 8. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el grosor de la capa de pigmento (3) se sitúa aprox. entre 20  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ .
9. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la erosión o pérdida pulverizada de la capa de pigmento, generada por la exposición a la energía (2), tiene un tamaño de partícula promedio numérico comprendido entre 0,6  $\mu\text{m}$  y 2,0  $\mu\text{m}$ .
- 40 10. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la capa de pigmento (3) está recubierta total o parcialmente por una masa adhesiva, en especial sensible a la presión.
- 45 11. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la capa de pigmento (3) se aplica sobre un soporte o sustrato, con preferencia sobre una lámina soporte.
- 50 12. Capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha capa de pigmento (3) se desactiva con una capa pasivante colocada para cubrirla parcialmente, dicho pasivado tiene lugar en la cara de la de pigmento (3), que durante el proceso de marcado se halla en contacto con el sustrato (1).
- 55 13. Uso de una capa de pigmento (3) según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores para el marcado del vidrio (1).
14. Uso según la reivindicación 13, caracterizado porque el marcado aplicado (34) es un holograma generado con el ordenador o un holograma de interferencia.
- 60 15. Procedimiento de marcado de un sustrato, en el que se pone en contacto directo por compresión una capa de pigmento (3) con el sustrato a rotular (1), dicha capa de pigmento (3) se forma con arreglo a una de las reivindicaciones anteriores, en el que se expone a una radiación de alta energía (2) la capa de pigmento (3), con lo cual la matriz polimérica se pulveriza y se forma carbono libre, y en el que gracias a la irradiación (2) se genera un marcado (34) en el sustrato (1).
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el marcado (34) se realiza con exclusión de una frita de vidrio y/o con exclusión de un plástico fusible por exposición a la radiación energética.

17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, caracterizado porque se marca un sustrato transparente (1), en especial de vidrio (1), en el que la radicación (2) penetra a través del sustrato (1) y el marcado (34) se produce en la cara del sustrato opuesta al foco de radiación.

5 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 15 a 17, caracterizado porque la irradiación (2) se realiza empleando un láser como foco de radiación.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 15 a 18, caracterizado porque la irradiación (2) se realiza con pulsos que tienen una duración inferior a 90 ns.

10 20. Objeto de vidrio (1), en especial discos, recipientes o tubos, que se marca empleando una capa de pigmento (3) según una de las reivindicaciones anteriores.

15 21. Objeto de vidrio (1) según la reivindicación 20, caracterizado porque en su superficie presenta carburo de titanio (34).

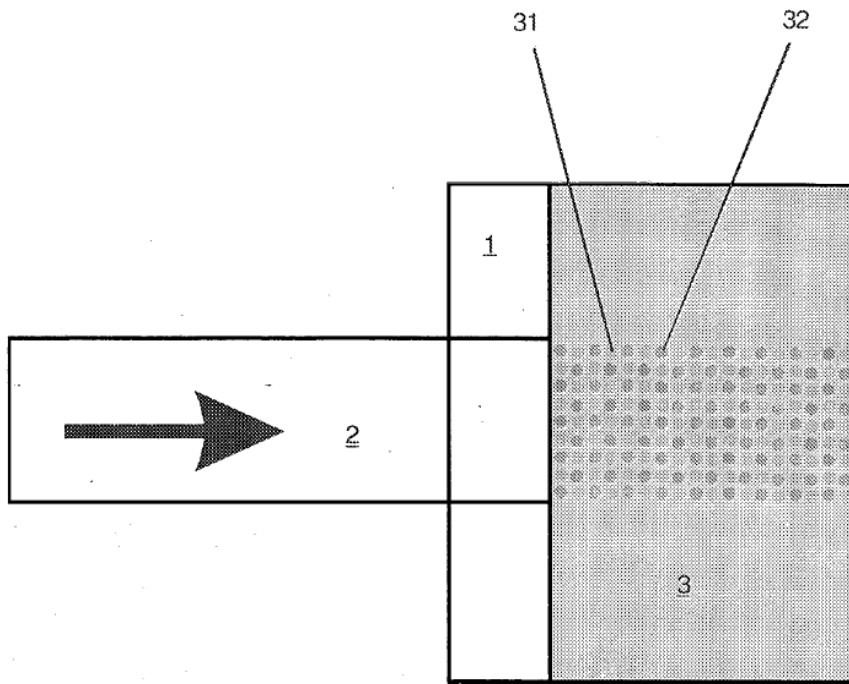


Fig. 1

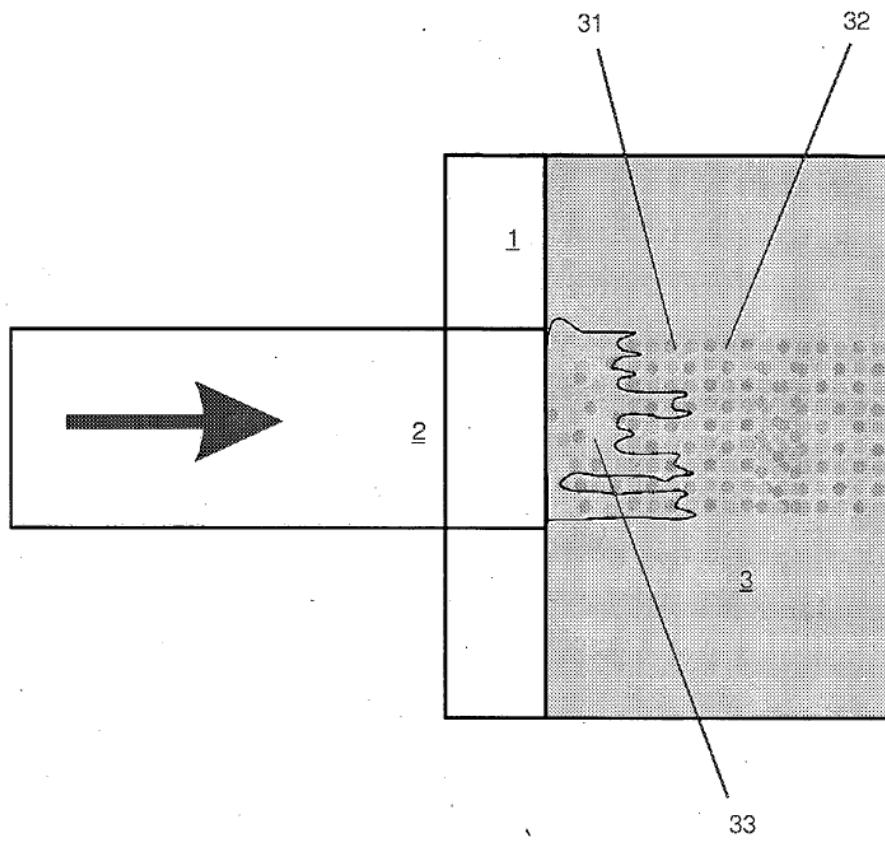


Fig. 2

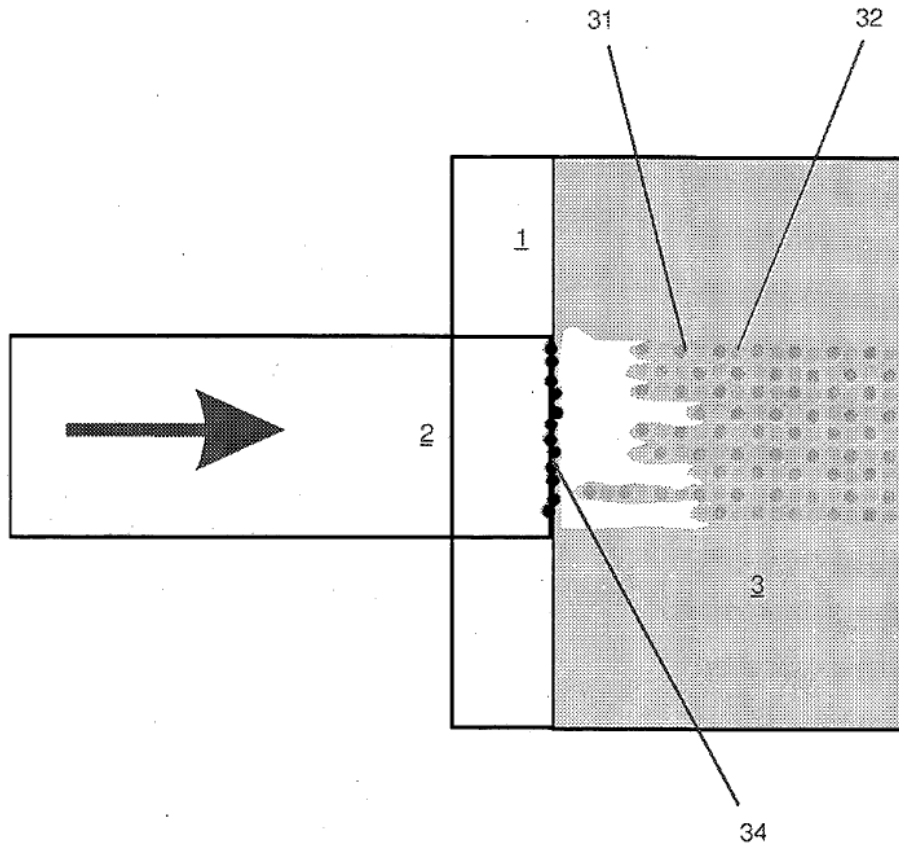


Fig. 3