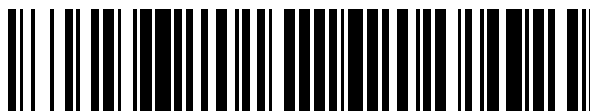


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 482**

51 Int. Cl.:

B41M 5/00 (2006.01)

B41M 5/382 (2006.01)

C03C 17/22 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2010 E 10164869 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2322353**

54 Título: **Procedimiento para aplicar una marca de proceso duradera sobre un producto, en especial sobre vidrio**

30 Prioridad:

19.06.2009 DE 102009029903

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

28.10.2015

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**KOOPS, ARNE;
REITER, SVEN;
BUNDE, BERND y
POSTEL, OLAF**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 549 482 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

Procedimiento para aplicar una marca de proceso duradera sobre un producto, en especial sobre vidrio

5 La invención se refiere a un procedimiento para aplicar una marca de proceso duradera sobre un producto, en especial sobre vidrio.

10 En el sentido de la invención se entiende por marca de proceso aquella marca, que se aplica sobre un producto y dicha marca de proceso existente sobre el producto se lee o detecta en otro procedimiento con sensores, en especial con sensores ópticos, y gracias a las informaciones contenidas en la marca de proceso se coloca el producto exactamente en una posición predeterminada.

15 La aplicación de tales marcas de proceso es imprescindible en casi todas las operaciones de producción. En procesos automatizados, las marcas insertadas sobre el producto permiten asegurar que los sensores ópticos realicen un control y una regulación continuos del curso del proceso de producción.

20 Por diversos motivos, estas marcas de proceso son difíciles de colocar en una posición definida. Hasta el presente se recurre en muchos casos a levas, protuberancias, ranuras y marcas por ejemplo impresas, que después se detectan por medios mecánicos u ópticos y sirven para la colocación del producto en la posición deseada.

Las marcas se aplican a menudo por procedimientos que se basan en la reproducción o multicopiado de una figura o patrón individual. Pertenecen a ellos los procesos de marcado rotativos e intermitentes, de modo que las marcas guarden la misma distancia entre sí.

25 Las marcas de proceso se emplean para control y regulación, por ejemplo para el posicionado automático de las planchas de impresión. En la impresión de en color (cromotipia) para colocar los distintos colores en una posición exacta entre sí se imprime sobre el sustrato una marca de cada plancha de impresión. Se detectan y se comparan entre sí las posiciones de las marcas de proceso de los distintos colores, también llamadas marcas de registro. Esto aporta información sobre la posición de la plancha de impresión con respecto al sustrato y se toma como base para la colocación exacta de las planchas de impresión.

30 Las marcas de proceso se emplean a menudo para poder unir las distintas piezas de producción en una colocación u ordenamiento determinados. Para ello se emplean sistemas computerizados de detección y ordenamiento, en los que el proceso se aplica repetidamente en base a las tomas de las marcas de proceso que realizan las cámaras en continuo, hasta conseguir que las piezas de producción queden colocadas en la posición correcta.

35 El inconveniente de las marcas de proceso ya conocidas consiste en que se suelen generar por un proceso intermitente, por ejemplo un proceso de impresión, y por lo tanto solo permiten aplicar contenidos idénticos. Por ejemplo se imprimen a intervalos regulares sobre una cinta sin fin marcas de control en forma de rectángulos. Estas marcas de control se identifican con un sistema de detección y a continuación desencadenan operaciones distintas, por ejemplo se dobla la cinta o se corta.

40 También para el montaje de máquinas se emplean marcas de proceso para detectar que los distintos componentes se hallan en una posición correcta. También en este caso hay un aparato óptico que detecta que la marca de control. Si este aparato detecta que hay diferencias entre la posición actual del objetivo y la posición deseada, entonces se continúa el posicionado del objeto hasta el punto deseado. La marca de proceso contiene solo información de la posición. No se conocen otras informaciones imaginables de la marca de control, por ejemplo tolerancias y calidad de los componentes, que pudieran tenerse en cuenta para los procesos posteriores.

50 Normalmente, las marcas de proceso deberían ser de un material idóneo, de manera que esté descartado que

- la marca aplicada se borre del objeto de modo fortuito,
- la inscripción se deforme, se difumine o quede ilegible por culpa del desgaste o del blanqueo y/o
- se limite la idoneidad funcional del objeto.

55 En el documento WO 03/080334 A1 se describe una lámina multicapa de transferencia láser para el rotulado duradero de componentes, formada por lo menos por una capa de soporte, en cuyo caso la cara inferior de la capa de soporte está recubierta por lo menos parcialmente por una capa adhesiva. Sobre la cara de la capa soporte de la lámina de transferencia láser, sobre la que se halla la primera capa adhesiva, existen por lo menos dos capas pigmentadas, con preferencia una primera capa pigmentada que recubre por lo menos una parte de la superficie y que contiene por lo menos un pigmento fundente y una segunda capa pigmentada, que recubre por lo menos una parte de la superficie y contiene por lo menos un pigmento sensible al láser.

65 En WO 03/080335 A1 se describe una lámina multicapa similar de transferencia láser para el rotulado duradero de componentes, formada por lo menos por una capa soporte, la cara inferior de la capa soporte está recubierta por lo

menos parcialmente por una primera capa adhesiva. La cara de la capa soporte de la lámina de transferencia láser, en la que se halla la primera capa adhesiva, está recubierta por menos parcialmente por dos capas pigmentadas que contienen un pigmento sensible al láser. Las concentraciones del pigmento sensible al láser en dichas capas pigmentadas son diversas.

5 En WO 03/035411 A1 se describe una lámina de transferencia láser para el rotulado duradero de componentes, formada por lo menos por una capa soporte, la cara inferior de la capa soporte está recubierta por lo menos parcialmente por una capa adhesiva. La capa soporte y/o la capa adhesiva están recubiertas por lo menos parcialmente por una capa pigmentada que contiene por lo menos un pigmento sensible al láser.

10 En la patente EP 2 078 614 A1 publicada posteriormente (este documento pertenece al estado de la técnica según el art. 54 (3) EPÜ) se describe una capa pigmentada para el marcado permanente de un sustrato, en especial de vidrio, que se basa en una matriz polimérica, que reacciona a una irradiación rica en energía, en especial a una radiación láser, principalmente con pulverización. La capa pigmentada contiene como componentes una fuente de titanio y una fuente de carbono que libera carbono libre por la incidencia de una radiación de energía.

15 Es, pues, objeto de la presente invención el desarrollo de un procedimiento de aplicación de una marca de proceso duradera sobre un producto, en especial de vidrio, que permita la rotulación rápida, precisa y, en especial, individualizada. La rotulación tiene que llevarse a cabo además de modo que los componentes queden protegidos, que no pueda soltarse o borrarse sin destruir el objeto y con todo que presente un gran contraste, una gran capacidad de resolución y una gran resistencia a la temperatura. Por lo demás, el procedimiento debe permitir que la marca de proceso contenga también información individual y que no se emplee únicamente como marca de posición.

20 Este objeto de colocar una marca de proceso duradera de proceso sobre un producto, en especial sobre vidrio, se alcanza con un procedimiento, que se define en la reivindicación principal. Otras formas ventajosas de ejecución y desarrollos posteriores son objeto de las reivindicaciones secundarias correspondientes.

25 La invención se refiere, pues, a un procedimiento, en el que un láser aplica una marca de proceso sobre un producto.

30 Esto se lleva a cabo por ejemplo haciendo que un láser rotule directamente el producto con una marca de proceso. Se ha generalizado el uso de láseres potentes controlables para grabar marcas, por ejemplo signos alfanuméricos, códigos y similares. El material a rotular o el material empleado para la rotulación y el procedimiento de rotulado tendrán con ventaja las propiedades siguientes:

- el material podrá rotularse con rapidez
- se conseguirá un gran poder de resolución espacial
- el material y el procedimiento de rotulación serán lo más simples posibles para la aplicación
- 40 • los productos de descomposición eventualmente generados durante la rotulación no deberán ser corrosivos
- el procedimiento de rotulación no ejerce ningún efecto, o si lo ejerce es escaso, sobre la estabilidad mecánica del componente.

45 La marca de proceso puede generarse con ventaja especial mediante una capa pigmentada basada en una matriz polimérica. Además de la matriz polimérica, la capa pigmentada contiene como componente adicional una fuente de titanio. Como fuente de titanio se entiende el titanio puro o un compuesto de titanio, que tenga la afinidad de aportar titanio libre como reactivo, eventualmente con aportación de energía. Eventualmente, la aportación de titanio libre puede realizarse también a través de un producto intermedio que contenga titanio. Se prevé además una fuente de carbono, es decir, un material que por irradiación energética proporcione carbono libre, es decir, no unido químicamente. En tal caso puede tratarse de un compuesto de carbono adicional, diferente de la matriz polimérica, pero eventualmente puede ser suficiente la matriz polimérica propiamente dicha como fuente de carbono libre.

50 Es esencial que la matriz polimérica reaccione con pulverización ante la irradiación de rayos láser de gran energía. Durante la pulverización se forma carbono libre y el compuesto de titanio se descompone. Como marca se deposita un nuevo compuesto de titanio, en especial el carburo de titanio, sobre el sustrato a marcar. Si la concentración de carbono libre es suficientemente elevada, el carbono queda insertado dentro del nuevo compuesto de titanio, con lo cual puede influirse de modo específico en el contraste de la marca rotulada.

55 Esta pulverización inducida por el láser se logra con preferencia en los materiales frágiles. Cuando la potencia es suficientemente grande y en combinación con un plasma se forma un capilar de vapor. Gracias al capilar, la absorción adopta valores notablemente más elevados, de modo que los rayos láser pueden penetrar en el material hasta una profundidad mayor y pueden centrifugar el plástico en forma de partículas que se proyectan desde la matriz de modo explosivo alrededor de la zona de influencia del calor. Este efecto se puede aprovechar de manera óptima para fabricar el material de transferencia, para ello el capilar actúa como zona de reactivos y el polvo resultante puede convertirse en fuente de titanio y de carbono para la síntesis del carburo de titanio.

60

65

En esta invención se denomina matriz polimérica aquella matriz que se basa en componentes poliméricos. Además de los componentes poliméricos, la matriz puede contener cualquier otro componente no polimérico, pero la porción principal debería ser de índole polimérica. El término "matriz polimérica" indica también en especial una mezcla de polímeros base. En una forma especialmente preferida de ejecución, la matriz polimérica es una matriz polimérica termoendurecible (duroplástica). Se ha constatado que en especial los materiales termoendurecibles son idóneos en particular para lograr la pulverización.

Está previsto que la capa pigmentada no esté formada por plásticos que fundan por irradiación de energía, en especial que tampoco esté formada por otros materiales que fundan. De este modo por un lado puede mantenerse una estructura de producto lo más simple posible, por otro lado no se perjudica la rotulación por la fusión del plástico ni de otros materiales. Además, en el caso de la presente capa pigmentada se puede prescindir también de la fritada de vidrio como componente. De modo sorprendente se ha puesto de manifiesto que se puede lograr la unión duradera de la marca en especial al vidrio incluso sin una fritada de vidrio.

Se entiende por lo general por fritada de vidrio un producto intermedio de la fabricación del vidrio fundido. La fritada de vidrio es un vidrio poroso granulado (desmenuzable), que se forma por enfriamiento brusco de una mezcla de materias primas fundidas a temperaturas elevadas. La fritada de vidrio se emplea como materia prima para la fabricación de esmaltes. La fabricación de esmaltes tiene lugar por fusión de la fritada de vidrio y de los componentes añadidos, por ejemplo pigmentos de color o cargas de relleno, sobre un soporte o material de metal o de vidrio. Por ello, las pinturas cerámicas se denominan también a menudo esmaltes o esmaltes de vidrio. Una fritada de vidrio se fabrica por fusión y posterior enfriamiento brusco de la masa de vidrio. La fritada de vidrio resultante se somete a molienda para obtener con preferencia partículas de tamaño $< 40 \mu\text{m}$ y eventualmente se mezcla con los aditivos (pigmentos, cargas de relleno). Con el polvo se prepara una pasta por lo general con un agente de suspensión, por ejemplo con un aceite de serigrafía, y se aplica sobre el objeto a decorar con preferencia por serigrafía. A continuación se realiza el proceso de secado al horno, en el que la fritada de vidrio se reblandece y se forma un flujo de vidrio sobre la superficie del sustrato soporte, en el que quedan incrustados los aditivos y fijados sobre el sustrato soporte. Tiene que darse con ello un anclaje suficiente del color cerámico por debajo de la temperatura de deformación del sustrato soporte. Por ello en especial para la decoración por ejemplo de vidrios de borosilicato que tienen temperaturas de transformación aprox. de $530 \text{ }^\circ\text{C}$, es necesario emplear fritadas de vidrio de bajo punto de fusión, que puedan secarse al horno por debajo de $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Como fritadas de vidrio pueden emplearse todos los tipos de vidrio habituales.

El compuesto de titanio es con preferencia el dióxido de titanio, sobre todo de la estructura rutilo. La estructura rutilo es una de las cuatro modificaciones cristalinas del dióxido de titanio, como ya es sabido por la bibliografía técnica. Los pigmentos de dióxido de titanio de la estructura rutilo tienen un índice de refracción $n = 2,75$ y presentan porciones que absorben la luz visible ya en longitudes de onda en torno a 430 nm . Tienen una dureza (en la escala de Mohs) de 6 a 7.

En otra forma preferida de ejecución, la capa pigmentada contiene negro de humo o grafito para la obtención del carbono libre necesario para la síntesis del carburo de titanio. Por irradiación de energía, en especial por acción de los rayos láser, el negro de humo se descompone y de este modo forma el carbono libre. Por lo demás, el carbono libre puede proceder también de una matriz polimérica descompuesta, vaporizada, oxidada, despolimerizada y/o pirolizada también por aportación de energía, en especial por acción de los rayos láser.

Se emplea con preferencia un negro de humo neutro, con un pH comprendido entre 6 y 8. Esto es preferido en especial con vista a una manipulación simple y para evitar las normas de seguridad especiales que tienen que cumplirse para el manejo de materiales ácidos o básicos. Se toman en consideración sobre todo el negro de humo térmico, el negro de acetileno y el negro de llama. El pH del negro de llama se sitúa normalmente entre 7 y 8, el del negro de humo térmico entre 7 y 9 y el negro de acetileno entre 5 y 8. El pH de los negros de humo se sitúa normalmente entre 9 y 11, es decir, son muy básicos. El pH de los negros de gas oxidados se sitúa normalmente entre 2,5 y 6, es decir, son ácidos.

Pero en principio no se descarta el uso de tales negros de humo ácidos o básicos.

Los negros de humo pigmentarios mencionados son extraordinariamente resistentes a los productos químicos y se caracterizan por una gran solidez a la luz y resistencia a la intemperie. Por su profundidad e intensidad de color muy elevadas y 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 térmico-oxidante o térmica de los hidrocarburos. Los negros de humo pigmentarios se fabrican de modo casi exclusivo por los procedimientos del negro de horno, del negro de gas de Degussa o del negro de llama ya descritos en la bibliografía técnica.

Según otra forma de ejecución ventajosa de la invención, la matriz polimérica es una matriz polimérica reticulada por radiación. La matriz polimérica está formada con preferencia por un barniz, en especial por un barniz reticulado, con

preferencia un barniz reticulado por radiación, con preferencia especial por un barniz de poliuretano-acrilato alifático difuncional reticulado por exposición a radiación electrónica. En otra forma de ejecución alternativa, la matriz polimérica está formada por un poliéster-acrilato. Este barniz reticulado presenta una dureza muy elevada y además una gran fragilidad.

5 En principio pueden emplearse con ventaja cuatro tipos de barniz para la matriz polimérica, en el supuesto de que tengan una estabilidad suficiente, por ejemplo las resinas alquídicas con melamina reticulables en medio ácido, los poliuretanos reticulables por reacción de adición, los barnices de estireno reticulables por radicales y similares. Sin embargo son especialmente ventajosos los barnices reticulables por radiación, porque tal reticulación tiene lugar de modo muy rápido, sin necesidad de evaporación costosa de los disolventes ni aportación de calor. Por ejemplo, A. Vrancken ha descrito los barnices de este tipo (Farbe und Lack 83, 3, 171, 1977).

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

15 100 phr de matriz polimérica, en especial un poliuretano-acrilato alifático difuncional reticulado por radiación, de 0,2 phr a 2,5 phr de negro de humo y de 45 phr a 65 phr de dióxido de titanio.

20 "phr" significa "partes por cien de resina", una unidad empleada habitualmente en la industria de los polímeros para caracterizar las composiciones de tipo mezcla, en ella todos los componentes poliméricos (en este caso por tanto la matriz polimérica) suman 100 phr.

También con preferencia, la composición es la siguiente:

25 100 phr de matriz polimérica, en especial un poliuretano-acrilato alifático difuncional reticulado por radiación, 0,4 phr de negro de humo y 63,2 phr de dióxido de titanio.

30 El grosor de la capa pigmentada se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido aprox. entre 20 µm y 500 µm, en especial en intervalo comprendido aprox. entre 30 µm y 100 µm, para cumplir de modo sobresaliente las exigencias que se le plantean.

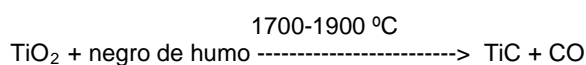
35 Para optimizar las propiedades de la capa pigmentada se le pueden añadir por mezclado uno o varios aditivos, por ejemplo plastificantes, cargas de relleno, pigmentos, absorbentes UV, filtros solares (agentes protectores de la luz), antioxidantes, reticulantes, promotores de reticulación o elastómeros.

40 Al incidir el rayo láser de alta energía sobre la capa pigmentada, esta se fragmenta por explosión formando en lo esencial partículas pequeñas en la zona del punto de incidencia, de modo que la zona quemada pulverizada de la capa pigmentada que se genera con el láser tiene un tamaño medio de partícula numérico de 0,5 µm a 2,0 µm.

45 Con la incidencia del rayo láser, por ejemplo en forma de pulso láser, el rayo o la luz láser entra directamente en contacto o en interacción con la superficie de la capa pigmentada y provoca la pulverización de la matriz polimérica. En el caso de un rayo láser, este penetra (se acopla) en el material por absorción. La absorción se traduce en una evaporación del material, las partículas de la capa pigmentada salen proyectadas hacia fuera y puede formar un plasma. En especial en la orilla de la zona expuesta a los rayos láser pueden tener lugar procesos de fusión térmica.

50 Lo normal es que los componentes poliméricos de cadena larga de la capa pigmentada se descompongan cuando la energía irradiada se transforma en calor, formándose entre otros carbono elemental por craqueo térmico. Resumiendo, la matriz polimérica se divide en partículas / se evapora / se descompone cuando la aportación de energía es elevada.

55 Este carbono precipita en especial en forma de carburo de titanio sobre el objeto a rotular. Los componentes de emisión cuando se realiza la rotulación son, pues, el carbono en forma elemental, el TiO₂ y los productos de craqueo de la matriz polimérica de la capa pigmentada. La siguiente reacción podría reflejar el proceso, que podría describirse como reacción de síntesis carbotérmica para la obtención de carburo de titanio.



60 La aportación de energía viene determinada por el coeficiente de interacción entre los reactivos, en especial su comportamiento de absorción y por la índole de la radiación y por la elección de los parámetros de la fuente de radiación. Una vez elegida la fuente de radiación idónea, en especial un láser, se realiza su regulación principalmente a través de la potencia de radiación y de la velocidad de rotulación.

El carburo de titanio (también denominado TiC) pertenece a las cerámicas no oxídicas. Las cerámicas no oxídicas se caracterizan por porciones elevadas de enlaces covalentes y escasas porciones de enlaces iónicos y poseen una mayor estabilidad química y térmica que las cerámicas de silicatos y de óxidos. El carburo de titanio industrial contiene aprox. un 19,5 % en peso de carbono ligado y hasta un 0,5 % en peso de carbono no ligado, también llamado libre. El contenido estequiométrico teórico de carbono se sitúa en el 20,05 % en peso.

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

10 color: gris metálico
 punto de fusión: 3157 °C
 densidad: 4,93 g/cm³
 estructura cristalina: cúbica, cuando se rellenan todos los huecos del octaedro presenta el empaquetamiento esférico más compacto: TiC (véase figura 4).

15 El carburo de titanio presenta en especial las siguientes propiedades o ventajas:

- una dureza relativamente alta y por tanto gran resistencia a la abrasión y al desgaste
- una muy alta resistencia al calor
- resistencia a la corrosión
- una buena biocompatibilidad
- propiedades ferroeléctricas
- una baja conductividad térmica (cuando el contenido de carbono es alto)
- semiconducción eléctrica
- resistencia a los ácidos y a los álcalis (lejías) en frío.

25 Debido a la formación de compuestos de inserción o compuestos intersticiales (ocupación de puestos intercalados entre retículas), los pequeños átomos de carbono pueden insertarse en los puestos o huecos intercalados entre retículas cristalinas, confiriendo un color negro al carburo de titanio. Ello produce a fin de cuentas una rotulación negra de gran contraste sobre el sustrato a rotular.

30 Dicho de otro modo, el rotulado de gran contraste sobre el sustrato se obtiene porque el carburo de titanio precipita sobre dicho sustrato, con lo cual los átomos de carbono libre penetran en los huecos de la red cristalina, dichos átomos de carbono provienen por ejemplo del negro de humo o del carbono elemental craqueado de la matriz polimérica.

35 Según otra forma ventajosa de ejecución de la invención, la capa pigmentada está total o parcialmente recubierta por una masa adhesiva en especial sensible a la presión (autoadhesiva). Esta forma de ejecución es especialmente ventajosa porque permite un uso simple de la capa pigmentada. Gracias a la capa adhesiva (parcial) así formada, la capa pigmentada podrá fijarse de modo simple sobre el sustrato a marcar durante el proceso de rotulación, sin que exista riesgo de desplazamiento de dicha capa pigmentada.

La capa adhesiva puede aplicarse en especial en forma de puntos o por serigrafía, eventualmente como impresión de las orillas, de modo que la capa pigmentada pueda pegarse sobre el sustrato de cualquier manera que se desee.

45 La masa adhesiva es con preferencia una masa autoadhesiva (un adhesivo de contacto). La capa pigmentada se recubre por una cara o por ambas caras con el adhesivo de contacto preferido en forma de solución o de dispersión o al 100 % (por ejemplo con una masa fundida). La o las capas adhesivas pueden reticularse por calor o por una radiación de gran energía y, si fuera necesario, se protegen con una lámina antiadhesiva o con un papel antiadhesivo. Los adhesivos de contacto apropiado se han descrito en D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (Van Nostrand Reinhold). Son idóneos en especial los adhesivos de contacto basados en acrilatos, cauchos naturales, copolímeros de bloques de estireno termoplásticos o siliconas.

55 Para optimizar las propiedades, se pueden añadirse por mezclado a la masa autoadhesiva empleada uno o varios aditivos, por ejemplo resinas de pegajosidad, plastificantes, cargas de relleno, pigmentos, absorbentes UV, agentes de protección a la luz (filtros solares), antioxidantes, reticulantes, promotores de reticulación o elastómeros. El ajuste de la masa adhesiva se realizará en especial en función de la finalidad de uso, es decir, del tipo de sustrato de pegado, de la previsible duración de la unión pegada, de las condiciones medioambientales, etc.

60 Los elastómeros idóneos para tal mezcla son por ejemplo el caucho EPDM o EPM, el poliisobutileno, el caucho butilo, el etileno-acetato de vinilo, los copolímeros de bloques hidrogenados obtenidos a partir de dienos (por ejemplo por hidrogenación del SBR, cSBR, BAN, NBR, SBS, SIS o IR, dichos polímeros se conocen ya por ejemplo como SEPS y SEBS) o los copolímeros de acrilato, por ejemplo el ACM.

65 Las resinas de pegajosidad idóneas son por ejemplo las resinas de hidrocarburos (por ejemplo las obtenidas a partir de monómeros C₅ o C₇ insaturados), las resinas de terpeno y fenol, las resinas terpénicas obtenidas a partir de

5 materias primas tales como el α - o el β -pineno, las resinas aromáticas, tales como las resinas de cumarona e indeno o las resinas de estireno o de α -metilestireno, por ejemplo la colofonia y sus productos derivados, como son las resinas desproporcionadas, dimerizadas o esterificadas, para lo cual pueden emplearse glicoles, glicerina o pentaeritrita, así como otras resinas descritas en la Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 12, páginas de 525 a 555 (4ª edición), Weinheim. Son especialmente indicadas las resinas estables al envejecimiento sin dobles enlaces olefínicos, por ejemplo las resinas hidrogenadas.

10 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 de nitrilo o de poliisopreno), los polímeros líquidos de buteno y/o isobuteno, los ésteres de ácido acrílico, los éteres de polivinilo, las resinas líquidas o blandas basadas en materias primas de resinas adhesivas, la cera de lana y otras ceras así como las siliconas líquidas.

15 Son reticulantes idóneos por ejemplo las resinas fenólicas o las resinas fenólicas halogenadas, las resinas de melamina y las resinas de formaldehído. Son promotores de reticulación idóneos por ejemplo las imidas del ácido maleico, los ésteres de alilo, por ejemplo el cianurato de trialilo, los ésteres multifuncionales de los ácidos acrílico y metacrílico.

20 El grosor de recubrimiento de masa adhesiva se sitúa con preferencia entre 5 g/m^2 y 100 g/m^2 , en especial entre 10 g/m^2 y 25 g/m^2 .

También con preferencia se aplica la capa pigmentada sobre un soporte, con preferencia sobre una lámina soporte. La aplicación se lleva a cabo con ventaja por recubrimiento de la capa pigmentada sobre el soporte.

25 Como lámina soporte pueden emplearse con preferencia las láminas que son transparentes, en especial las láminas mono- o biorientadas basadas en poliolefinas, las láminas basadas en polietileno orientado o en copolímeros orientados, que contienen unidades etileno y/o unidades polipropileno, eventualmente también las láminas de PVC y/o las láminas basadas en polímeros vinílicos, poliamidas, poliésteres, poliacetales, policarbonatos. Son también idóneas de modo sobresaliente como soportes las láminas de PET. Son también idóneas como láminas soportes las
30 láminas basadas en polietileno orientado o en copolímeros orientados, que contienen unidades etileno y/o polipropileno.

35 Son también preferidas las láminas monocapa mono- o biorientadas, y las láminas multicapa mono- o biorientadas basadas en el polipropileno. Pueden emplearse también las láminas basadas en el PVC rígido al igual que las láminas basadas en el PVC plastificado. Son también conocidas las láminas de poliéster, por ejemplo las basadas en el poli(tereftalato de etileno) y son apropiadas como soporte de la capa pigmentada.

40 Además algunas zonas de la capa pigmentada pueden desactivarse con una capa pasivante que cubra una porción de la superficie, a saber, sobre la cara que durante el proceso de marcado (rotulado) se halla en contacto con el sustrato. De este modo puede evitarse desde el principio el marcado de determinadas zonas del sustrato. El pasivado puede tener lugar por ejemplo en forma de representación negativa del marcado deseado, de modo que el marcado propiamente dicho puede realizarse a continuación por exposición de la superficie a la radiación.

45 En el sentido de esta invención, la capa pigmentada o bien esta junto con la lámina soporte y/o el recubrimiento adhesivo y todas las demás capas puede estar presente en forma de cualquier estructura plana, por ejemplo en forma de láminas o recortes de láminas extendidos en dos dimensiones, cintas de longitud extendida y anchura limitada, sectores de cinta, recortes troquelados, etiquetas y similares. Es también posible el enrollado de una capa pigmentada relativamente larga para formar una espiral de Arquímedes, de la cual se corta en cada caso antes del
50 uso una porción que tenga la longitud deseada.

55 Con la capa pigmentada pueden lograrse rotulaciones de una resolución del orden de μm . También con preferencia, la rotulación aplicada será un holograma de interferencia, porque la calidad de resolución del proceso permite generar estructuras para intensificar o para extinguir la luz. Como alternativa, la rotulación puede tener también lugar en forma de un holograma computerizado. Gracias al cálculo de la estructura de holograma y la generación de esta estructura por radiación láser, un holograma computerizado permite la individualización de la marca, que por su configuración resulta muy difícil de falsificar y, por lo tanto, ofrece una gran protección contra las falsificaciones. Además, en una estructura de este tipo pueden ocultarse informaciones de manera simple.

60 En especial cuando se emplea un láser estándar, sobre todo el láser sólido Nd-YAG muy generalizado, con una longitud de onda de $1,06 \mu\text{m}$, se consiguen rotulaciones y marcas nítidas, de gran contraste.

65 También con preferencia puede emplearse la capa pigmentada en un procedimiento de rotulación de un sustrato, en especial de vidrio, en el que por compresión se pone la capa pigmentada en contacto directo con el sustrato a rotular y después se expone dicha capa pigmentada a rayos láser de gran energía. Gracias a la irradiación se pulveriza la matriz polimérica, se forma carbono libre y en las zonas expuestas a la radiación se genera una marca sobre el

sustrato. Se ha constatado como especialmente ventajoso el rotulado de vidrio mediante la capa pigmentada recién descrita. La rotulación puede tener lugar con tiempos de exposición relativamente cortos y queda anclada de forma duradera sobre el vidrio. Por otro lado, la rotulación puede efectuarse sin daños aparentes en el vidrio.

- 5 Por el contacto directo entre capa pigmentada y el sustrato se evitan los intersticios, que conducirían a una ampliación de la cámara de reacción durante la irradiación con el láser. Esto se traduciría en una mayor superficie del sustrato ocupada por el precipitado, de modo que sería menor la nitidez de contornos del rótulo resultante.

- 10 Este proceso es idóneo en especial para rotular sustratos transparentes, por ejemplo vidrio, porque la rotulación puede tener lugar en profundidad, a través del sustrato. Es decir, la radiación atraviesa el sustrato, si la estructura lo permite, por ejemplo en el caso de tubos pequeños, puede atravesar varias capas del sustrato e interactuar con la capa pigmentada descrita previamente y dispuesta sobre dicho sustrato, la rotulación se genera en la cara del sustrato más apartada del foco de radiación.

- 15 Precisamente en la rotulación del vidrio se saca provecho de todas las ventajas de la capa pigmentada: la rotulación se realiza de modo extraordinariamente resistente. Se logra un excelente resultado de rotulación. Se pone de manifiesto además la formación de residuo de humo (alemán: Schmauchbildung) es sorprendentemente pequeña. Los trazos de las letras presentan inmediatamente después del rotulado una escritura de gran contraste. Limpiando la superficie rotulada con un trapo seco o húmedo se pueden quitar los restos no fijados.

- 20 Antes de aplicar la capa pigmentada es preferible limpiar la superficie a rotular. Es también ventajoso limpiar la superficie del sustrato de restos antes de exponerla a rayos láser de gran energía y, por lo tanto, de marcarla y/o de quitar la capa pigmentada que ya no se necesita. Es especialmente ventajoso aplicar la capa pigmentada en lo esencial solamente sobre las zonas de la superficie que después se vayan a rotular o marcar.

- 25 Es preferible emplear un láser sólido con bomba de diodos, con una duración del pulso del láser comprendida entre 40 y 90 ns, con una potencia inicial de 20 vatios y/o una velocidad de rotulación comprendida entre 250 mm/s y 750 mm/s, en función de las leyendas a rotular. En lo referente a la tecnología láser en progreso cabe imaginar también otras longitudes menores de pulso, en especial hasta duraciones de pulso del orden de ps o fs. Una duración corta del pulso es especialmente ventajosa con vistas a ciclos de irradiación cortos.

En el caso de que el sustrato deseado sea el vidrio, entonces es posible la técnica radiográfica (radioscópica), porque la longitud de onda empleada de 1,064 μm es permeable para el vidrio.

- 35 La rotulación que debe fijarse sobre el vidrio tiene una altura de 0,25 μm a 3,0 μm , en función de la leyenda a rotura y de la elección de los parámetros. Se ha constatado que la estabilidad a la temperatura se sitúa entre -50 °C y 1200 °C. La resistencia a temperaturas bajas y al calor es todavía mucho mayor. La resistencia mecánica a la abrasión es extraordinariamente alta (ensayo del "crockmeter" (aparato para medir la solidez de los colores) (según norma DIN EN 1096-2) > 1000 carreras de émbolo).

- 40 El rótulo obtenido presenta una gran exactitud de resolución, en función de la calidad de los rayos empleados, la anchura de las líneas se sitúa entre 70 μm y 80 μm . Pueden reproducirse por ejemplo códigos 2D para lectura con máquina de una longitud de cantos de 1,5 mm x 1,5 mm y un contenido de 16 signos. Pueden realizarse además todas las leyendas habituales de identificación, por ejemplo logotipos, pictogramas, dibujos, signos alfanuméricos, signos especiales y gráficas de píxeles.

- 45 Con la representación de alta presión de los contenidos de estructura mediante el procedimiento láser, la marca de proceso puede grabarse como marca difractiva de control en forma de estructura superficial, como holograma computerizado u holograma de interferencias, en forma de estructuras de difracción, en forma de diagramas cinemáticos (alemán: Kinegramme) y/o similares, pudiendo leerse como capa ópticamente activa con aparatos especiales de lectura. Además, estas marcas pueden actuar también como elementos de seguridad. Gracias al proceso láser pueden grabarse marcas de control de una precisión extraordinaria, con una tolerancia de +/-0,1 μm , que presentan una altura de 0,1 a 5 μm . Dado que la marca de control está presente en forma de capa ópticamente activa, esta normalmente no es visible a simple vista. De este modo puede dotarse un componente con una marca de proceso sin que llame la atención, pero que puede reconocerse y leerse en condiciones especiales de iluminación. El componente no contiene, pues, marcas que molesten o interfieran con el diseño. Esta ventaja puede aprovecharse de modo similar a las marcas fluorescentes, que se emplean como marcas de control de las cajetillas de cartón de las farmacias.

- 60 Pero si se graban marcas de posición y de ajuste de dimensiones muy pequeñas, de modo que los sistemas ópticos de detección las reconocen con dificultad y con demasiada lentitud, entonces las marcas a detectar podrán grabarse con el proceso de la invención. Estas podrán ser un elemento de mayor tamaño o incluso una cuadrícula de búsqueda, en cuyo centro se halla la marca de posición y de ajuste. Para ello se emplean las marcas de búsqueda para encontrar de manera automática y rápida las marcas de posición, con el fin de reducir notablemente los

tiempos de búsqueda empleados para determinar el lugar de la marca y para llevar a la práctica un proceso de ajuste (configuración) rápido y automatizado.

5 Finalmente, la invención se refiere a un objeto de vidrio, que se marca aplicando el procedimiento de la invención. Dentro del término "objeto de vidrio" se incluyen todos los objetos de vidrio, en especial las lunas (discos), recipientes o tubos, las superficies de vidrio en general, convexas o cóncavas.

10 El procedimiento de la invención presenta muchas ventajas. Empleando rayos láser, las marcas de proceso pueden generarse en su posición de modo específico para el componente, de manera flexible, muy precisa y con un contenido adicional de datos, es decir, la marca de proceso, aparte de la característica de posición, contienen un conjunto de datos específicos del componente destinados a proporcionar información individual para la transformación posterior. Si la marca de proceso no puede grabarse sobre el sustrato de modo visible, entonces podrá leerse empleando una iluminación especial. Estas capas ópticamente activas actúan entonces como elementos de seguridad.

15 A continuación se ilustra con mayor detalle la composición de una capa polimérica mediante un ejemplo, sin pretender en modo alguno que se tome en sentido limitante.

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

EB 284: poliuretano-acrilato alifático difuncional (fabricante: Cytec)

HGDDA: diacrilato de hexanodiol (fabricante: BASF)

DVE-3: éter de divinilo (fabricante: ISP o BASF)

30 negro de humo: negro de humo de horno, con un tamaño de partícula de 56 nm, superficie: 45 m²/g (fabricante: Evonik, tipo Printex 25)

TiO₂: (fabricante: Kronos, tipo Kronos 2160)

35 La composición se aplica con rasqueta para formar una capa de un grosor de 100 µm. De la capa aplicada se troquelan recortes de medidas 30 x 50 mm.

40 La capa de polímero puede emplearse para generar una marca de proceso, por ejemplo antes del ensamblado se dotan las distintas piezas funcionales con muchas marcas de calibrado o marcas de proceso en forma de marcas de ajuste, como es el caso de los aparatos médicos, porque durante la fabricación son necesarios los calibrados correspondientes de determinados componentes o grupos de componentes de estos aparatos. Puede realizarse por ejemplo el calibrado de la unidad de manómetro de un aparato para medir la presión sanguínea, para ello la pieza protectora de vidrio se dota durante el ensamblado de una escala calibrada, individualizada para el componente. Se graba además una marca de ajuste para el vidrio, que permita el ensamblado centrado de la carcasa (caja) del manómetro. Esta marca de ajuste puede contener un conjunto de datos para la determinación de la posición, cuando se emplean diversas carcasas de manómetro.

50 El procedimiento puede ser útil además por ejemplo para la industria solar. En este caso se graba una marca de proceso para ajustar una placa protectora solar plana para los módulos de capa fina a lo largo de todos los pasos del proceso. Para poder determinar con la mayor precisión posible la posición de la marca de proceso, dichas marcas de proceso pueden grabarse sobre el sustrato en forma de un código 1D o 2D.

55 Aparte de las marcas de calibrado recién nombradas, que sirven para el escalonamiento, como marca de calibrado o para el dimensionado, pueden grabarse también marcas para el enfoque (pathfinder, target finder, indicador de perfil, cuadrícula de prismas, auxiliar de enfoque) o para la detección (campo de prueba, ordenamiento (array), marcas de corte) empleando las láminas de transferencia láser descritas o la capa polimérica.

60 Finalmente en una forma de ejecución se ilustra con mayor detalle y mediante diversas figuras el procedimiento para generar una marca de proceso en un objeto de vidrio empleando una capa polimérica, sin pretender limitar con ello la invención de modo innecesario. En las figuras se representa lo siguiente.

La figura 1 representa la rotulación de un objeto de vidrio con un láser por una técnica de radiación penetrante empleando una capa pigmentada;

en la figura 2 se representa el proceso de pulverización y posterior evaporación de la matriz polimérica de la capa pigmentada en el punto de incidencia del láser; y

65 en la figura 3 se representa la formación de la marca de proceso en el objeto de vidrio gracias al carburo de titanio.

5 Se emplea un láser Nd:YAG en una longitud de onda de 1,064 μm , que es permeable a través del objeto de vidrio 1. Por ello, el rayo láser 2 penetra a través del objeto de vidrio 1 atravesándolo e incide en la capa pigmentada 3, que está en contacto directo con el objeto de vidrio 1. La capa pigmentada 3 está formada por una matriz polimérica, a la que se han incorporado por mezclado el dióxido de titanio 31 y el negro de humo 32.

10 En la figura 2 se representa el proceso de evaporación con pulverización previa de la matriz polimérica de la capa pigmentada 3 en el punto de incidencia del rayo láser. Con la incidencia del rayo láser 2 en la capa pigmentada 3, la luz láser 2 se convierte en calor, que actúa en la superficie de la capa pigmentada 3. Con ello y por absorción de la luz láser 2 se convierte la matriz polimérica localmente en un plasma 33, también llamado nube de plasma.

15 Con la formación del plasma 33 tiene lugar la reacción entre el dióxido de titanio 31 y el negro de humo 32 que da al carburo de titanio, que, tal como se representa en la figura 3, precipita en la superficie del objeto de vidrio 1 generando la marca de proceso deseada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para aplicar una marca de proceso duradera a un producto, en especial de vidrio, empleando un láser, caracterizado porque con el láser se irradia una capa pigmentada, basada en una matriz polimérica, que al recibir los rayos láser reacciona en su mayor parte con una pulverización, que contiene por lo menos una fuente de titanio y una fuente de carbono, que entrega carbono libre cuando se somete a la radiación láser, eventualmente dicha capa pigmentada está recubierta total o parcialmente con una masa adhesiva, en especial sensible a la presión.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz polimérica no contiene plásticos que puedan fundir por exposición a la radiación energética y/o no contiene una frita de vidrio.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como fuente de titanio está previsto el dióxido de titanio.
- 20 4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 3, caracterizado porque como fuente de carbono está previsto el negro de humo y/o la matriz polimérica; el carbono libre se genera por exposición del negro de humo a la radiación y/o proviene de la matriz polimérica descompuesta, evaporada, oxidada, despolimerizada y/o pirolizada por acción de la radiación, caracterizado con preferencia porque como fuente de carbono está previsto exclusivamente el negro de humo y/o la matriz polimérica.
- 25 5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 4, caracterizado porque la zona quemada pulverizada generada por la radiación de energía presenta un tamaño medio de partícula numérico comprendido aprox. entre 0,5 μm y 2,0 μm .
- 30 6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 5, caracterizado porque la capa pigmentada se desactiva con una capa de pasivado que la recubre parcialmente, el pasivo se lleva a cabo por la cara de la capa pigmentada que, durante el proceso de marcado, se halla en contacto con el sustrato.
- 35 7. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 6, caracterizado porque la capa pigmentada se pone en contacto directo con el sustrato a rotular por compresión, dicha capa pigmentada se somete a la radiación láser, con lo cual se pulveriza la matriz polimérica, se forma carbono libre y gracias a la radiación se genera una marca sobre el sustrato.
- 40 8. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la marca de proceso se realiza con exclusión de una frita de vidrio y/o con exclusión de un plástico que pueda fundir cuando se somete a una radiación de energía.
- 45 9. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se marca un sustrato transparente, en especial de vidrio, la irradiación se lleva a cabo a través del sustrato, atravesándolo, y la marca se forma en la cara de sustrato más alejada de la fuente de radiación.
- 50 10. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la marca de proceso se graba como marca difractiva de control en forma de estructura superficial, como holograma computerizado o como holograma de interferencias, en forma de estructuras de difracción, en forma de diagramas cinemáticos y/o similares y puede leerse con aparatos especiales de lectura en forma de capa ópticamente activa.
- 55 11. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, aparte de la característica de posición, la marca de proceso contiene un conjunto de datos específicos del componente que aporta información individualizada para la transformación posterior.
12. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las marcas se graban con una precisión de posición de +/-0,1 μm y presentan una altura de 0,1 a 5 μm .
13. Objetos de vidrio, en especial lunas (discos), recipientes o tubos, que se marcan empleando una capa pigmentada según una de las reivindicaciones anteriores.
14. Objetos de vidrio según la reivindicación 13, caracterizados porque en su superficie tienen carburo de titanio.

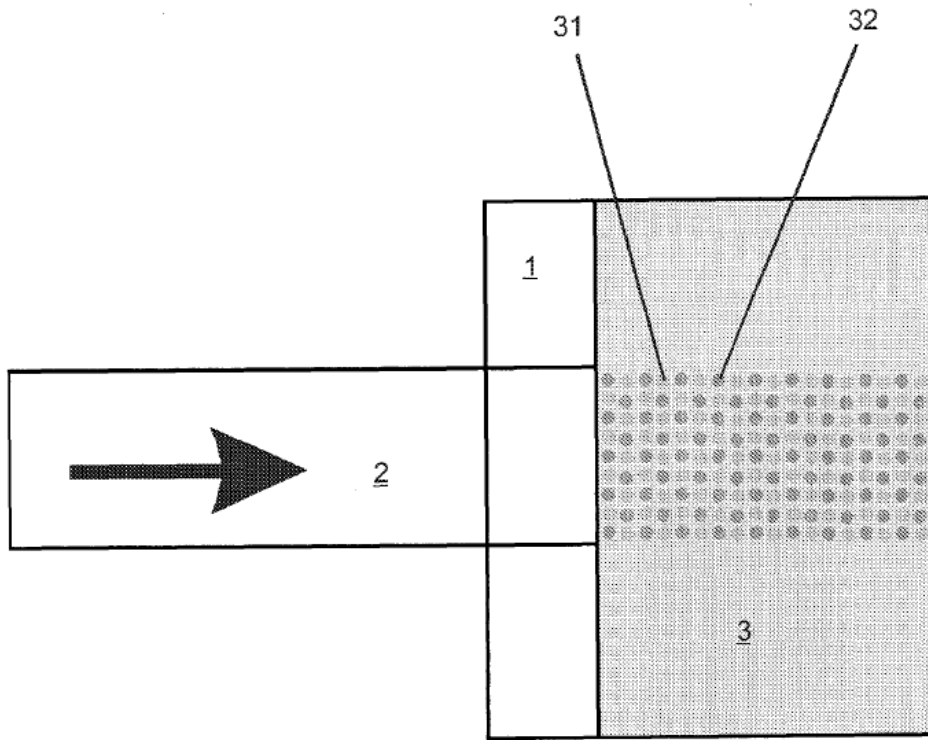


Fig. 1

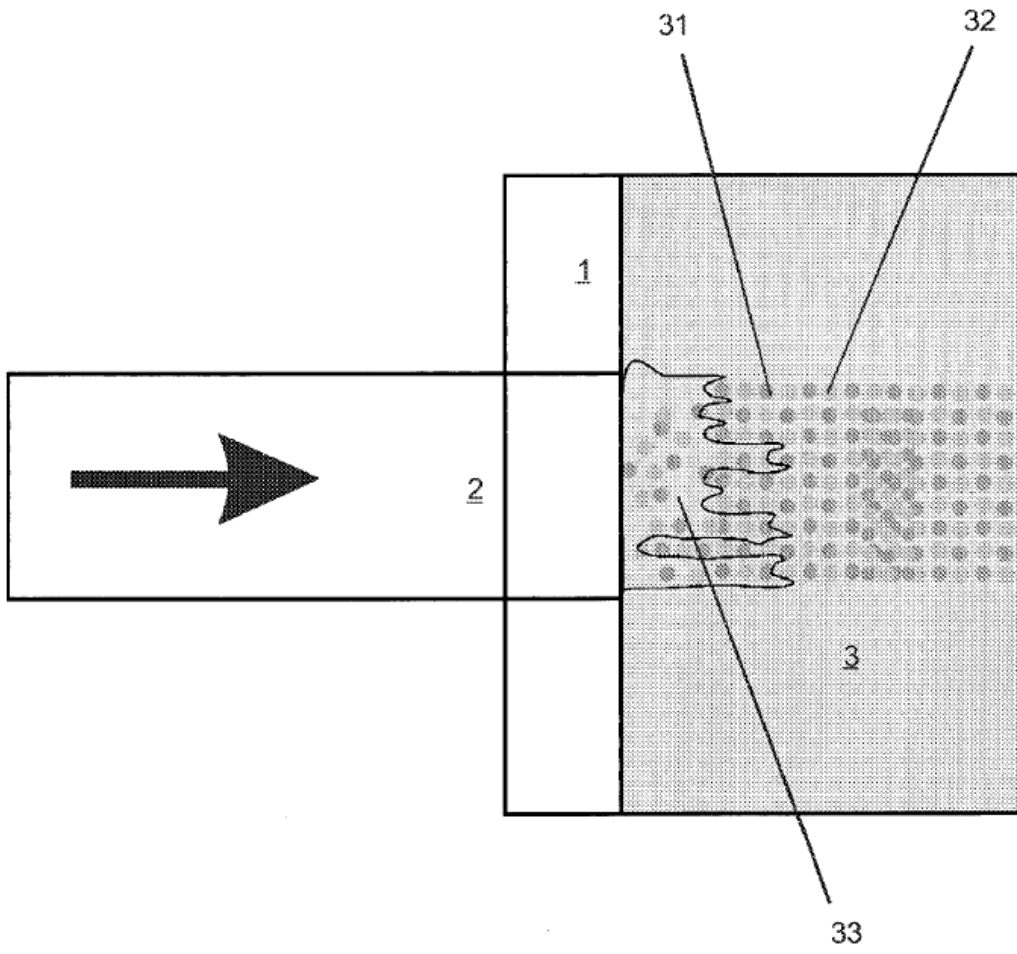


Fig. 2

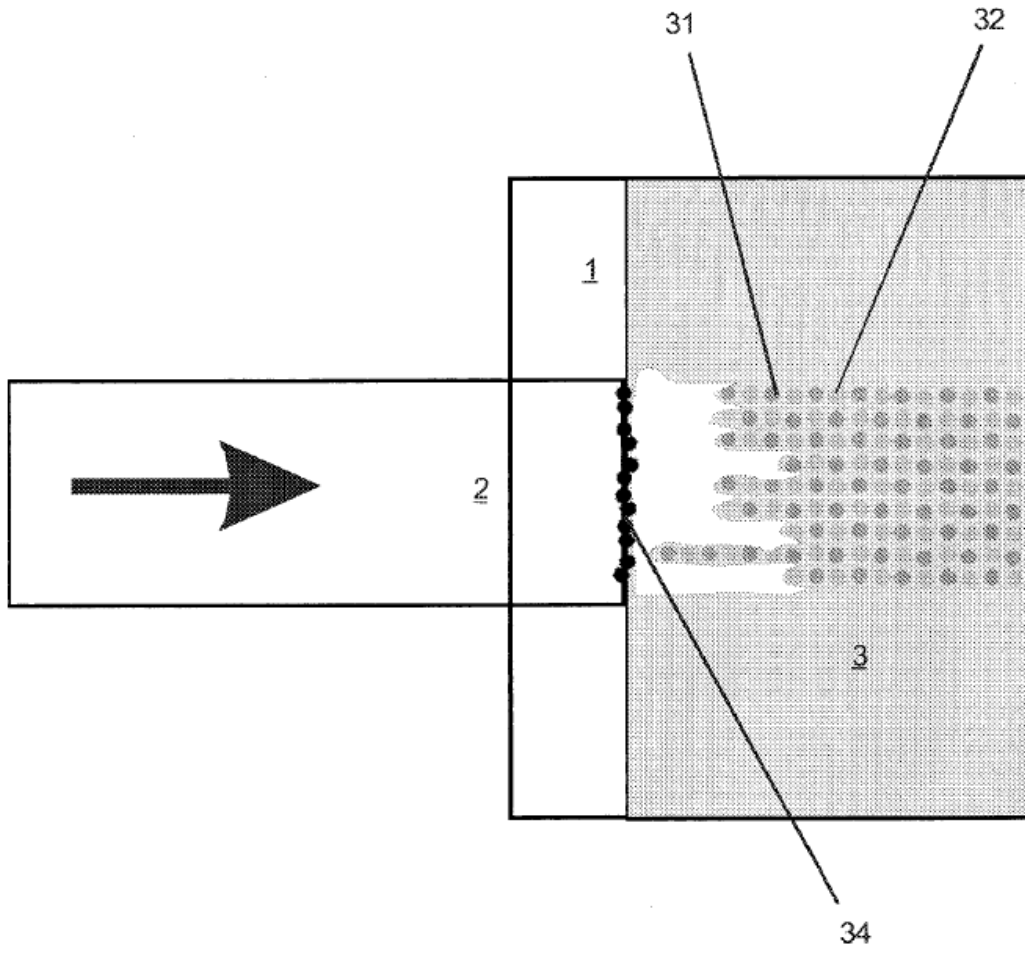


Fig. 3

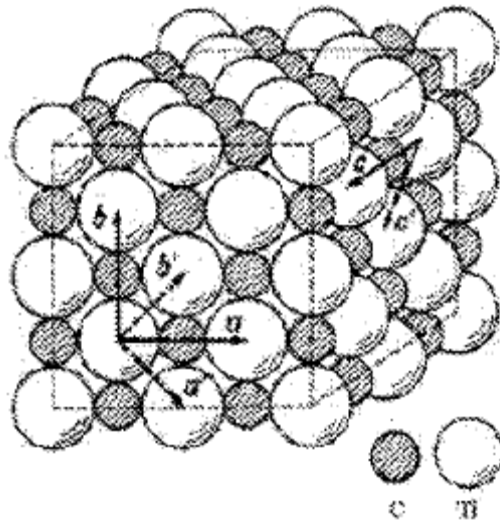


Fig. 4