

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 965**

51 Int. Cl.:

B23K 26/18 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01)
B23K 26/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2013** **PCT/US2013/028760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO13131064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2013** **E 13755391 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017** **EP 2790869**

54 Título: **Compuestos absorbentes de láser**

30 Prioridad:

01.03.2012 US 201261605387 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2018

73 Titular/es:

FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard
Mayfield Heights, OH 44134, US

72 Inventor/es:

SARVER, JOSEPH, E;
ROZWOOD, STEPHEN;
SAKOSKE, GEORGE E. y
DETRIE, TERRY, J.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 655 965 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

Compuestos absorbentes de láser

5 **Campo**

La presente materia se refiere a compuestos para su uso en operaciones de marcación con láser y a diversos métodos de marcación con láser que usan dichos compuestos. La presente materia también se refiere a artículos marcados usando las composiciones y/o métodos indicados.

10

Antecedentes

El marcado con láser es una técnica de marcado que utiliza láseres y otras formas de energía radiante para unir una sustancia marcadora a una amplia gama de sustratos. El marcado por láser forma marcas permanentes en metales, vidrio y piezas de cerámica y se utiliza en muchas aplicaciones, que van desde la industria aeroespacial hasta en premios y la industria del grabado. El marcado con láser difiere de las técnicas más conocidas de grabado por láser y ablación con láser en que el marcado con láser es un proceso aditivo, que agrega material al sustrato para formar el marcado en lugar de eliminar el material como en las técnicas de grabado y ablación.

15

20

Para sustratos metálicos, las piezas pueden marcarse permanentemente con marcas de alto contraste y alta resolución para logotipos, codificación de barras e identificación y serialización sin dañar el sustrato. Con vidrio y cerámica, el proceso de cocción tradicional se reemplaza con una composición marcadora y láser. Las superficies de vidrio y cerámica complejas se pueden decorar o marcar en segundos para formar una unión permanente entre la composición y la superficie.

25

Sigue existiendo la necesidad de marcas que exhiban un mayor contraste y marcas que sean más fácilmente visibles. Además, para marcas sujetas a desgaste de la superficie, rayaduras o exposición a factores ambientales, también sería beneficioso mejorar la unión entre la marca y el sustrato subyacente para prevenir o reducir el potencial de abrasión o de eliminación de la marca. En consecuencia, a la vista de estas y otras preocupaciones, existe la necesidad de composiciones y métodos de marcación mejorados que usen dichos materiales. El documento WO2007012578 describe una composición marcadora para formar una marca sobre un sustrato de vidrio o cerámica al ser irradiada con un láser. Esta composición marcadora comprende un disolvente de base acuosa y un absorbente de láser que es un compuesto de metal de transición que contiene oxígeno que puede ser un compuesto de molibdeno o wolframio que contiene oxígeno que puede ser un molibdato o wolframato de metal alcalino.

30

35

Sumario

Las dificultades y los inconvenientes asociados a los materiales y las prácticas anteriormente conocidos se abordan en las presentes composiciones y métodos para el marcado con láser.

40

En un aspecto de la presente materia, se proporcionan composiciones marcadoras por láser que producen marcas de alto contraste y comprenden un vehículo y un absorbente de láser. El absorbente de láser se especifica en la reivindicación 1.

45

En otro aspecto de la presente materia, se proporciona un método para formar una marca sobre un sustrato de vidrio o cerámica. El método comprende aplicar una composición marcadora a un sustrato de vidrio o cerámica. Las composiciones marcadoras incluyen un vehículo y un absorbente de láser. El absorbente de láser se especifica en la reivindicación 1. El método además comprende exponer la composición marcadora a un láser de manera que al menos una porción de la composición marcadora aumenta en temperatura, se adhiere al sustrato y forma una marca en el sustrato que tiene una luminancia, color y/o grado de opacidad que contrasta con el sustrato.

50

Mediante dicho método, se proporciona un sustrato que tiene una marca. La marca en el sustrato se forma al aplicar una composición marcadora dispuesta sobre el sustrato. La composición marcadora comprende un vehículo y un absorbente de láser. El absorbente de láser se especifica en la reivindicación 1.

55

Como se comprenderá, la presente materia permite otras realizaciones diferentes y sus diversos detalles son susceptibles de modificaciones en varios aspectos, todo ello sin apartarse de las presentes reivindicaciones. En consecuencia, los dibujos y la descripción deben considerarse como ilustrativos y no restrictivos.

60 **Descripción detallada de las formas de realización**

La presente materia proporciona diversas composiciones marcadoras, métodos y artículos marcados usando los compuestos y métodos indicados. Las composiciones marcadoras comprenden un absorbente de láser que comprende uno o más compuestos específicos. De acuerdo con la presente materia, se ha descubierto que ciertos aspectos de las marcas resultantes se pueden mejorar o mejorar significativamente mediante la selección y el uso de estos compuestos específicos.

65

La presente invención proporciona una clase de compuestos que se pueden usar para formular sistemas de materiales de marcado por láser que muestran propiedades mejoradas de absorción de láser y capacidades de marcado. El uso de los compuestos en los sistemas de materiales de marcado produce marcas de contraste más altas en varias superficies. Tras la exposición a la energía del láser, los sistemas de material marcador fabricados de acuerdo con la presente invención forman una marca permanente sobre el sustrato al que se han aplicado. Estas y otras ventajas y beneficios se describen con mayor detalle en este documento.

Marcado de composiciones

Como se usa en el presente documento, el término "composición marcadora" significa una composición que puede disponerse sobre una porción de un sustrato y después de que la composición haya sido irradiada por un láser, proporciona una marca de alto contraste sobre el sustrato. La marca resultante contrasta con la región no irradiada del sustrato, por ejemplo, la marca puede tener un valor de luminancia/luminosidad y/o un índice de color diferente en la escala de Hunter Lab en comparación con la región no irradiada.

En la escala de Hunter Lab, también escala CIELAB (denominada así por las variables L, a y b), L mide la luminancia o luminosidad y varía de 100 para el blanco perfecto a cero para el negro, aproximadamente como lo evaluaría el ojo, donde $DL = L \text{ (muestra)} - L \text{ (patrón)}$. Si DL (o ΔL) es positivo, la muestra es más clara que el patrón. Si DL es negativo, la muestra es más oscura que el patrón.

Las dimensiones de cromaticidad (a y b) dan designaciones comprensibles de color. La dimensión a mide el enrojecimiento cuando es positivo, el gris cuando es cero y el verdor cuando es negativo, donde $Da = a \text{ (muestra)} - a \text{ (patrón)}$. Si Da (o Δa) es positivo, la muestra es más roja que el patrón. Si Da es negativo, la muestra es más verde que el patrón.

La dimensión b mide la amarillez cuando es positivo, el gris cuando es cero y el tono azul cuando es negativo, donde $Db = b \text{ (muestra)} - b \text{ (patrón)}$. Si Db (o Δb) es positivo, la muestra es más amarilla que el patrón. Si Db es negativo, la muestra es más azul que el patrón.

La diferencia de color total de Hunter (DE o ΔE) para cualquier iluminante u observador se calcula como $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$.

En una realización de la presente materia, la composición marcadora proporciona preferentemente marcas de contraste que tienen diferentes valores de luminosidad (L) en comparación con el valor de luminosidad del sustrato (L), proporcionando una diferencia de valor de luminosidad (ΔL) entre la del sustrato y la de la composición marcadora irradiada según lo determinado por la escala patrón CIELAB. En otra realización, las composiciones marcadoras preferentemente proporcionan marcas contrastantes que tienen diferentes índices de color (a y b) que el sustrato. En otra realización más, las composiciones marcadoras preferentemente proporcionan características de color óptimas que tienen ciertos grados de opacidad para cubrir la porción marcada del sustrato y proporcionan un contraste con la parte restante no marcada del sustrato. En aún otra realización, las composiciones marcadoras proporcionan valores de luminosidad, índices de color, grados de transparencia, translucidez, opacidad y combinaciones de los mismos para proporcionar contraste de la parte no marcada del sustrato.

Las marcas de láser resultantes hechas de acuerdo con la presente materia es posible que deban ser opacas para una aplicación, mientras que para otra aplicación pueden requerir transparencia o translucidez para mostrar un cierto efecto sobre el sustrato. La diferencia en los valores de luminosidad (ΔL) entre las regiones marcadas y no marcadas normalmente tiene un valor absoluto mayor que aproximadamente 10. Preferentemente, el valor absoluto de ΔL es mayor que aproximadamente 20, más preferentemente mayor que aproximadamente 25. En una realización particularmente preferida, el valor absoluto de ΔL es de aproximadamente 30 o mayor. Las marcas de láser hechas de acuerdo con la presente materia y los correspondientes valores L, a y b para esas marcas se miden con un espectrofotómetro.

La opacidad de una composición marcadora se puede medir con un espectrofotómetro sobre una tarjeta Leneta en blanco y negro. Preferentemente, el contraste medido sobre fondos Leneta negros y luego blancos para la opacidad de las composiciones marcadoras es de aproximadamente 1 ΔE a aproximadamente 5 ΔE y lo más preferentemente de aproximadamente 0,5 ΔE a aproximadamente 2 ΔE .

Las composiciones marcadoras de la realización preferida generalmente comprenden (i) partículas de uno o más absorbentes de láser, (ii) un vehículo o disolvente, y (iii) uno o más aditivos opcionales. Las composiciones de la realización preferida no están limitadas a (i), (ii) y (iii), y pueden incluir componentes adicionales.

Las composiciones marcadoras hechas de acuerdo con la presente materia pueden formularse de manera que las haga adecuadas para una de muchas técnicas de aplicación dependiendo de los requisitos particulares del proceso de marcado final. Por ejemplo, las composiciones marcadoras se pueden formular en un polvo, una cinta o un medio líquido. Las composiciones marcadoras se pueden aplicar a través de varios medios que incluyen, pero no se limitan a serigrafía, pulverización y deposición electrónica usando técnicas de aplicación tales como inyección de tinta y

aplicación de chorro de válvula.

La preparación de la composición marcadora en forma líquida puede tener lugar, por ejemplo, mediante mezclado mecánico de bajo cizallamiento, mezclado mecánico de alto cizallamiento, mezclado ultrasónico, y/o trituración, o similar.

Dependiendo del tipo de técnica de aplicación, los componentes de las composiciones marcadoras variarán. A continuación en la Tabla 1 hay ejemplos ilustrativos del intervalo de componentes empleados para una composición marcadora de acuerdo con la presente materia.

Tabla 1 - Intervalo de componentes y porcentajes de peso típicos para composiciones marcadoras

Componente	Porcentaje de peso típico
Vehículo (normalmente agua y/o alcohol)	30 % a 60 %
Frita de vidrio o precursor de frita	5 % a 45 %
Aglutinante de resina	0,25 % a 5 %
Absorbente de láser	1 % a 25 %
Dispersante/tensioactivo	0 % a 5 %
Minerales de silicato	0 % a 10 %

Las variaciones de estos porcentajes de peso típicos están dentro del alcance de la presente materia. Por ejemplo, si se produce una cinta, la composición marcadora puede comprender una cantidad considerable de aglutinante, por ejemplo, del 50 % en peso. Sin embargo, si se está formando un polvo, dicho polvo puede estar libre de aglutinante. De forma similar, si se usa una técnica de aplicación de líquido, se puede utilizar una cantidad considerable de vehículo, mientras que con un polvo, se emplearía poco o ningún vehículo. También surgirán variaciones del porcentaje en peso típico de los componentes según el sustrato al que se aplica la composición marcadora. Esto se describe con más detalle en este documento en el que se describen composiciones marcadoras por tipo de sustrato.

Vehículo

De acuerdo con la presente materia, las composiciones marcadoras comprenden un vehículo para transferir el absorbente de láser a un sustrato. Preferentemente, el vehículo comprende agua u otros líquidos a base de agua, y/o uno o más disolventes orgánicos. En una realización, el vehículo comprende agua. En un aspecto, el agua es agua purificada. Los ejemplos de tipos adecuados de agua purificada incluyen, pero sin limitación, agua destilada y agua desionizada.

En otra realización, el vehículo comprende uno o varios disolventes orgánicos. Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos usados en el vehículo de acuerdo con la presente materia incluyen etanol, cetonas, alcanos tales como butano (en forma líquida que resulta de la presurización y se usa para aplicaciones de pulverización), y disolventes orgánicos aromáticos tales como xilenos.

De acuerdo con la presente materia, las composiciones marcadoras también pueden incluir vehículos tales como polioles, disolventes clorados, aminas, ésteres, éteres de glicol, terpenos, naftas de petróleo, hidrocarburos aromáticos y aceites naturales. Por aceites naturales se entiende los aceites derivados de plantas. Otros vehículos adecuados incluyen furanos, isoparafinas, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y tributilfosfina.

Frita de vidrio o precursor de frita

De acuerdo con la presente materia, la composición marcadora puede comprender frita de vidrio tal como frita de plomo o frita sin plomo. Como se usa en el presente documento, el término "frita de vidrio" significa un material de vidrio pre-fusionado que normalmente se produce por solidificación rápida de material fundido seguido de trituración o molienda hasta el tamaño de polvo deseado. Los materiales de vidrio finamente molido son adecuados para marcar sustratos de vidrio o cerámica.

De acuerdo con la presente materia, las fritas de vidrio generalmente están compuestas de óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, sílice, óxido de boro y óxidos de metales de transición. Las fritas de vidrio preferidas pueden comprender del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de óxido de plomo, del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de óxido de bismuto, del 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de sílice, del 0 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de óxido de cinc, del 0 a aproximadamente el 40 por ciento de óxido de boro, del 0 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de óxido de aluminio, del 0 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de óxido de circonio, del 0 a aproximadamente el 8 por ciento en peso de óxido de titanio, del 0 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de óxido de fósforo, del 0 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de óxido de calcio, del 0 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de óxido de manganeso, del 0 a aproximadamente el 7 por ciento en peso de óxido de cobre, del 0 a aproximadamente el 5 por ciento en peso de óxido de cobalto, del 0 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de óxido de hierro, del 0 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de óxido de sodio, del 0 a aproximadamente el 20 por ciento de óxido de

potasio, del 0 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de óxido de litio y del 0 a aproximadamente el 7 por ciento en peso de fluoruro, así como otros óxidos usados convencionalmente en composiciones de fritas de vidrio.

Además de la fritas de vidrio, se pueden usar precursores de dichos materiales de fritas de vidrio para las composiciones marcadoras. Los ejemplos de precursores de fritas de vidrio incluyen óxidos de metal con formadores de vidrio, tales como sílice, óxido de cinc, óxido de bismuto, borato de sodio, carbonato de sodio, feldespatos, fluoruros y similares.

Aglutinante de resina

Las composiciones marcadoras de la presente materia pueden comprender una cantidad de materiales aglutinantes para mejorar las propiedades reológicas, la resistencia en verde o la estabilidad del paquete para las composiciones. Los aglutinantes pueden incluir epoxis, poliésteres, acrílicos, metacrílicos, celulósicos, vinilos, proteínas naturales, estirenos, polialquilos, carbonatos, colofonias, ésteres de colofonia, alquilos, aceites secantes y polisacáridos tales como almidones, guar, dextrinas y alginatos, y similares.

Absorbente de láser

El absorbente de láser, como se usa en el presente documento, se refiere a una composición que absorbe energía radiante y se une al sustrato para formar una marca que tiene una luminancia, índice de color o grados de opacidad que proporcionan un contraste visual con el sustrato. En una realización, el absorbente de láser está en forma de partículas y se combina con los otros componentes para formar los compuestos de marcado.

El absorbente de láser de la presente materia es una composición eutéctica como se especifica en la reivindicación 1.

En una realización, los complejos de óxidos de metales mixtos se usan para formar composiciones absorbentes de láser estables que producen marcas permanentes de láser de alto contraste en sustratos de metales (en particular), vidrio, cerámica y plástico. En un aspecto, el absorbente de láser comprende uno o una combinación de los siguientes complejos de óxidos de metal mixto de molibdeno-wolframio:

Tabla 2 - Complejos mixtos de óxido de metal de molibdeno y wolframio

Compuesto	Fórmula	Estructura cristalina	Referencia
Óxido de wolframio y molibdeno	$(\text{Mo}_{0,86}\text{W}_{0,14})_{10}\text{O}_{29}$	Monoclínica	ACSAA4, Vol 9, página 1382, (1955) referencia principal: Magnelli et al.
Óxido de wolframio y molibdeno	$(\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32})_{12}\text{O}_{35}$	Monoclínica	ACSAA4, Vol 9, página 1382, (1955) referencia principal: Magnelli et al.
Óxido de wolframio y molibdeno	$(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$ en la que $x = 0,35$ a $0,85$	No asignada	CHDCAQ, Vol 276, página 499, (1973) referencia principal: Gloeikler, Gleitzer
Óxido de molibdeno de wolframio	$(\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6})\text{O}_3$	Ortorrómbica	JSSCBI, volumen 25, página 239, (1978) referencia principal: Salje, E. et al.
Óxido de molibdeno de wolframio	$(\text{W}_{0,53}\text{Mo}_{0,47})\text{O}_3$	Monoclínica	JSSCBI, volumen 25, página 239, (1978) referencia principal: Salje, E. et al.
Óxido de wolframio y molibdeno	$(\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7})\text{O}_{2,765}$	Ortorrómbica	JSSCBI, Vol 40, página 75, (1981) referencia principal: Ekstrom, T. et al.

El absorbente de láser es una composición eutéctica como se especifica en la reivindicación 1. Una composición eutéctica es una composición de dos o más componentes en una relación particular que tiene una temperatura de fusión más baja que cualquier otra combinación de relación de esos componentes. En la presente materia, una composición eutéctica de MoO_3 y WO_3 tiene una temperatura de fusión más baja que cualquier otra combinación de relación de MoO_3 y WO_3 . Cualquier otra composición que tiene una relación diferente de MoO_3 a WO_3 por lo tanto, por definición, tiene una temperatura de fusión superior a la composición eutéctica de MoO_3 y WO_3 . En este aspecto, el absorbente de láser incluye la composición eutéctica de MoO_3 y WO_3 para su uso en una composición marcadora con láser. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la emisión láser de una composición marcadora que tiene un absorbente de láser que comprende una composición eutéctica crea una marca más duradera, con mucho mayor contraste sobre un sustrato que cuando se usa una composición no eutéctica.

El absorbente de láser se especifica en la reivindicación 1 y es una composición eutéctica de MoO_3 y WO_3 combinada con Li_2O , Na_2O y/o K_2O . La adición de Li_2O , Na_2O y/o K_2O a cualquiera de MoO_3 y WO_3 se utiliza para crear una composición eutéctica para mejorar la durabilidad y el contraste de una marca de láser en sustratos de metal, cerámica, vidrio, y plástico.

Los compuestos eutécticos MoO_3 y WO_3 separados se pueden combinar para formar composiciones eutécticas de complejos metálicos mixtos de molibdeno y wolframio. Por ejemplo, Li_2MoO_4 se puede combinar con K_2MoO_4 a

proporciones específicas para producir un absorbente de láser que tenga una temperatura eutéctica.

El absorbente de láser de partículas que es una composición eutéctica tal como se especifica en la reivindicación 1 comprende óxido de wolframio combinado con SrO y/o Nb_2O_5 . Por ejemplo, el absorbente de láser puede comprender combinaciones de $\text{SrO} + \text{Sr}_3\text{WO}_6$, $\text{Sr}_3\text{WO}_6 + \text{SrWO}_4$, $\text{SrWO}_4 + \text{WO}_3$, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$. A una cierta relación molar, estas modificaciones al óxido de wolframio pueden aumentar la temperatura de fusión de la composición resultante con respecto a la del óxido de wolframio solo. Este ajuste al óxido de wolframio puede ser de interés en el marcaje del sustrato de aleación especial y alta temperatura que requiere un absorbente de láser que tiene un punto de fusión más alto.

De acuerdo con la presente materia, los absorbentes de láser pueden comprender cualquiera de una serie de complejos metálicos de molibdeno y de wolframio como se especifica en la reivindicación 1, ya sea individualmente o en combinación. El absorbente de láser además puede comprender otros componentes adicionales que incluyen compuestos inorgánicos complejos, compuestos de circonio, compuestos de silicio, compuestos de calcio, otros compuestos de molibdeno, otros compuestos de wolframio, compuestos de vanadio, compuestos de óxido que contienen bismuto, óxidos metálicos, compuestos metálicos, pigmentos inorgánicos, precursores de pigmentos inorgánicos y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de óxidos metálicos incluyen óxido de cobalto, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cromo, óxido de plomo, óxido de cromo y plomo, óxido de azufre y plomo, óxido de bismuto y vanadio, óxido de hierro y manganeso, óxido de titanio y similares. Los ejemplos no limitantes de compuestos metálicos incluyen compuestos de cobre, compuestos de plata, compuestos de oro y similares. Los ejemplos no limitantes de pigmentos inorgánicos incluyen aluminatos de cobalto, negro de humo, sulfuro de estaño, seleniuro de cadmio y similares. Los ejemplos no limitantes de compuestos inorgánicos complejos incluyen pigmentos y óxidos inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de compuestos de circonio incluyen silicatos-óxidos de circonio. Los ejemplos no limitantes de compuestos de silicio incluyen minerales de filosilicatos.

Las partículas absorbentes de láser de la presente materia tienen características de tamaño particulares. Más específicamente, se observan diversos intervalos de tamaño para el tamaño medio de partícula de las partículas en las diversas realizaciones. Al describir las características de tamaño, las partículas se describen en términos de tamaño medio o promedio (es decir, D_{50}). El tamaño de una partícula es la anchura máxima de una partícula. Para las partículas que tienen forma esférica, la anchura máxima es el diámetro de la partícula. Sin embargo, se entenderá que las partículas pueden estar en varias formas diferentes además de esféricas. Los ejemplos no limitantes de formas de partículas incluyen en forma de copo o forma de hoja, oblonga, triclinica, monoclinica, isomérica, tetragonal, hexagonal, trigonal, cúbica, polimórfica u otras formas. Y así, para partículas no esféricas, su anchura máxima es la distancia máxima desde una ubicación en la partícula. La distancia máxima normalmente se mide a través de la partícula ya que ésta es una distancia en línea recta.

En muchas de las composiciones descritas en este documento, se proporcionan múltiples poblaciones de partículas absorbentes de láser. Por ejemplo, una composición marcadora puede incluir un primer material en partículas, un segundo material en partículas y todavía materiales en partículas adicionales. En los ejemplos descritos en este documento, se hace referencia a un tamaño de partícula medio o promedio de múltiples poblaciones de partículas.

La presente materia proporciona tamaños de partículas de absorbentes láser que están optimizados para proporcionar un alto contraste con el sustrato al que se aplican. También se proporcionan tamaños de partícula para optimizar la unión superficial entre la composición marcadora y el sustrato. Esta optimización da como resultado una unión más duradera entre las composiciones marcadoras y el sustrato después de que las composiciones marcadoras se irradian con un láser. Se proporciona un beneficio adicional al optimizar el tamaño de partícula para mejorar las características de dispersión de las partículas en las composiciones marcadoras. Esto proporciona una vida útil más larga de una composición marcadora y reduce la aglomeración, la sedimentación, la agregación, la floculación o similares.

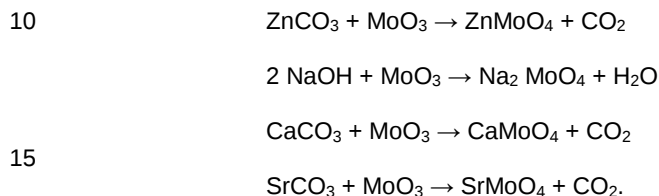
El tamaño de las partículas absorbentes se puede ajustar de varias maneras bien conocidas en la técnica, que incluyen trituración, pulverización, martilleo, fresado y similares que se pueden lograr con molinos horizontales, agitadores de pintura, molinos de bolas y similares.

En una realización, el presente objeto proporciona el marcado de las composiciones con el absorbente de láser que comprende partículas con un tamaño medio de partícula (D_{50}) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 55 μm (micrómetros). Es decir, para $D_{50} = 55 \mu\text{m}$ (micrómetros), la mitad de las partículas son más grandes que 55 μm (micrómetros) y la mitad son más pequeñas que 55 μm (micrómetros). El tamaño de partícula óptimo varía de un compuesto a otro. La formulación, ya sea para metal, vidrio o cerámica, tiene un efecto sobre el tamaño de partícula óptimo. El láser en sí tiene un efecto sobre el tamaño de partícula óptimo debido a las propiedades de absorción de cada compuesto.

En otra realización la presente materia proporciona el marcado de composiciones con el absorbente de láser que comprende partículas con un tamaño medio de partícula (D_{50}) de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 μm (micrómetros).

Los complejos metálicos utilizados en el absorbente de láser pueden producirse de varias maneras, incluida la calcinación o los métodos de reacción en húmedo. Los complejos metálicos producidos por estos dos métodos proporcionan marcas de láser de alto contraste sobre diversos sustratos, en particular sustratos metálicos, cuando se usan en una composición marcadora de la presente materia.

5 Los ejemplos no limitantes de complejos metálicos específicos que pueden prepararse por calcinación o reacciones de química húmeda, y utilizados en el absorbente de láser, son los siguientes:



Dispersante/tensioactivo

20 Los agentes tensioactivos o dispersantes recubren las partículas absorbentes de láser para ayudar a producir tamaños de partícula específicos e inhibir la aglomeración o aglutinación de las partículas en las composiciones marcadoras. Si las partículas se someten a una operación de reducción del tamaño de partícula, el dispersante puede añadirse durante la operación para inhibir que las partículas se agreguen para formar cuerpos más grandes.

25 Los ejemplos de tensioactivo/dispersantes incluyen, pero sin limitación, Nuosperse AQ-200 suministrado por Elementis Specialties, Inc., 469 Old Trenton Road, East Windsor, NJ 08512 u otro humectante hidrófobo con propiedades resistentes al agua y resistentes al lavado. Generalmente, puede ser adecuado cualquier dispersante de superficie activa, dispersante basado en silicio, etc., para usar en las composiciones marcadoras. Los dispersantes, tensioactivos o agentes de superficie activa poliméricos y no poliméricos se pueden incorporar en la

30 fórmula.

Mineral de silicato

Además de otros componentes, opcionalmente se añade uno o varios minerales de silicato a las composiciones marcadoras para ajustar las propiedades reológicas de las composiciones marcadoras y para proporcionar durabilidad para las marcas de láser. Los ejemplos no limitantes de minerales de silicato que se pueden usar de acuerdo con la presente materia incluyen filosilicatos seleccionados del grupo serpentina (es decir, Antigorita, Crisotilo, Lizardita y similares), el grupo mineral de arcilla (es decir, Halloysita, Kaolinita, Illita, Montmorillonita, Vermiculita, Talco, Palygorskita, Sepiolita, Pirofilita y similares), el grupo de la mica (es decir, Biotita, Moscovita, Flogopita, Lepidolita, Margarita, Glauconita y similares) y el grupo del clorito (es decir, Baileycloro, Chamosita, Clinocloro, Cookeita, Donbassita, Gonyerita, Nimita, Odinita, Ortochamosita, Pennantita, Ripidolita, Sudoita). Otros minerales de silicato adecuados que se pueden usar incluyen sorosilicatos, ciclosilicatos, nesosilicatos u ortosilicatos, inosilicatos y tectosilicatos.

45 Componentes adicionales

Las composiciones marcadoras opcionalmente pueden incluir aditivos para mejorar diversas características de las composiciones marcadoras antes o después del láser. Por ejemplo, se pueden añadir aditivos para mejorar la unión, la dispersabilidad, la humectación, el flujo, la reología y la apariencia de la marca. También se pueden añadir

50 aditivos para aliviar los defectos superficiales y las tensiones térmicas de la marca.

Las composiciones marcadoras de la presente materia incorporan estos componentes adicionales dependiendo de la aplicación prevista. Los ejemplos no limitantes de aditivos típicos incluyen agentes colorantes, agentes de ajuste de la viscosidad, modificadores de la expansión térmica, controladores de flujo, estabilizantes, codisolventes tales

55 como alcoholes y promotores de la claridad para promover el mantenimiento de las características ópticas de las composiciones marcadoras. Como se ha indicado, el uso de uno o más aditivos en la composición o composiciones marcadoras es opcional.

En una realización, se puede añadir polvo metálico a las composiciones marcadoras para reducir las diferencias de expansión térmica entre la marca láser y el sustrato. Normalmente, las diferencias en la expansión térmica de la marca láser y el sustrato crean un nivel de tensión residual en la interfaz sustrato/marca. Este estrés puede provocar agrietamiento y fallas o reducción de la vida de la marca. En una realización, una composición marcadora con láser que comprende polvo de metal se puede adaptar para que tenga un coeficiente de expansión/contracción térmica más estrechamente adaptado al del sustrato. El polvo de metal puede comprender aleaciones con cierta relación

60 molar de diferentes metales, adaptadas específicamente para el tipo y la composición del sustrato, y el intervalo de temperaturas esperadas a las que estará expuesto el sustrato durante su vida útil.

65

En una realización, la composición marcadora comprende una aleación en polvo de metal de molibdeno y metal de wolframio. La aleación es capaz de crear soluciones estables que, cuando se incorporan en la composición marcadora, producen marcas de láser con contraste mejorado y marcas que se adaptan mejor a las expansiones térmicas diferenciales en diversos sustratos. Dichos polvos de metal de aleación se pueden mezclar con el absorbente de láser o los complejos mencionados anteriormente, y junto con otros compuestos, ayudan a inhibir la oxidación durante el proceso de láser. El coeficiente de expansión de las marcas resultantes coincide más estrechamente con la velocidad de expansión del sustrato que sin la aleación. Dado que cada sustrato tiene una tasa de expansión/contracción térmica e historial térmico individuales, la relación de molibdeno y wolframio se puede adaptar para aproximarse mucho al sustrato particular. Por ejemplo, un mayor porcentaje de wolframio reducirá la tasa de expansión térmica de la aleación. Por lo tanto, el estrés resultante de las variaciones en las tasas de expansión/contracción térmica entre estos materiales se minimiza y se produce una marca de mayor duración.

En un aspecto, la composición marcadora comprende una aleación de aproximadamente el 70 % en peso de molibdeno y aproximadamente el 30 % en peso de wolframio para usar como modificador de la expansión térmica para reducir el estrés térmico en la interfaz sustrato/marca.

Una ventaja adicional de la adición del modificador de expansión térmica de aleación de molibdeno y wolframio es la tendencia reducida a la oxidación de la marca. La oxidación de la marca puede tener un impacto negativo en la durabilidad y longevidad de la marca. El óxido de wolframio es más estable que el óxido de molibdeno y, por lo tanto, la adición de wolframio al molibdeno eleva la resistencia a la oxidación de toda la marca. Mediante esta adición, se inhibe la aparición de oxidación de la marca durante el corte y después de esto. Al inhibir la oxidación de la marca del láser y reducir la diferencia en la expansión térmica entre la marca y el sustrato, se produce una marca más duradera.

Composiciones marcadoras por tipo de sustrato

Las composiciones marcadoras se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de sustrato a marcar con láser. Es decir, un tipo preferido de composición es una composición marcadora de vidrio. Otra composición preferida es una composición marcadora de cerámica.

En las aplicaciones de marcado de vidrio de acuerdo con la presente materia, la opacidad, los índices de color (a y b) y el contraste en luminancia (valor L) de la marca del sustrato son todas propiedades de la marca que se consideran de acuerdo con la presente materia. La aplicación determinará si la opacidad, el color, el contraste de luminancia o las combinaciones de estas propiedades son importantes. Para marcar con láser ciertos sustratos de vidrio, puede que la marca resultante tenga que ser opaca para una aplicación, mientras que para otra aplicación de vidrio puede requerir transparencia o translucidez cuando el marcado con láser debe mostrar un cierto efecto a través del vidrio. Generalmente, las composiciones marcadoras de vidrio utilizan (i) un absorbente de láser que comprende una o más poblaciones de partículas, (ii) un vehículo y (iii) frita de vidrio. La composición marcadora de vidrio comprende un absorbente de láser de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso, frita de vidrio de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso, y un vehículo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso.

En las aplicaciones de marcado cerámico de acuerdo con la presente materia, la opacidad y los índices de color (a y b) tienen más efecto en el contraste de la marca del sustrato que el valor de luminosidad (L) de la marca. Esto se debe a que la marca se vuelve más opaca y enmascara el sustrato cerámico. Las composiciones marcadoras cerámicas generalmente utilizan (i) un absorbente de láser que comprende una o más poblaciones de partículas, (ii) un vehículo y (iii) frita de vidrio. La composición marcadora cerámica comprende un absorbente de láser de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso, frita de vidrio de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso, y un vehículo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso.

En las composiciones marcadoras de vidrio descritas anteriormente, y las composiciones marcadoras cerámico se usan una o más poblaciones de partículas absorbentes. Además, se pueden añadir otros componentes a cualquiera de las composiciones marcadoras según se desee.

Métodos

En la presente materia se incluyen métodos para marcar con láser un sustrato con las composiciones marcadoras como se describe en este documento. En general, el método comprende aplicar la composición marcadora a un sustrato, unir la composición marcadora al sustrato, y eliminar el exceso de composición marcadora no unida del sustrato.

De acuerdo con la presente materia, una porción seleccionada del material marcador se adhiere permanentemente al sustrato tras la irradiación con láser. Como se usa en el presente documento, el término "adherirse" se usa para designar cualquier medio permanente de unión del material marcador irradiado al sustrato. Por ejemplo, el material marcador irradiado se puede adherir a la superficie del sustrato usando el láser, en el que la irradiación con láser

sinteriza el material marcador al sustrato, fusiona el material marcador con la superficie del sustrato, difunde al menos una porción del material marcador en el sustrato, provoca una reacción química o física en el material marcador o entre el material marcador y el sustrato, o similar.

- 5 Como se usa en este documento, el término "marca permanente" significa una marca no temporal que, por ejemplo, posee una resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y/o resistencia a la decoloración relativamente alta. Aunque no se desea estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la interacción de la energía radiante y el material marcador da como resultado un revestimiento inerte que se une mecánicamente y químicamente al material de sustrato. Se cree que la capa marcadora forma enlaces covalentes con el material del sustrato, y se cree que este enlace químico excede la resistencia del enlace mecánico.

Tras la unión de la composición marcadora al sustrato por exposición a la irradiación láser, la composición marcadora se fusiona con el sustrato para producir una marca láser que, en la mayoría de los casos, es tan duradera como el mismo sustrato. En los métodos de marcado, la calidad de la marca depende de varios factores, incluidos el sustrato utilizado, la velocidad de marcado, el tamaño del punto del láser, la superposición del haz, el espesor del material marcador y los parámetros del láser.

El uso de combinaciones adicionales o combinaciones de diferentes marcas, las aplicaciones posteriores de la composición marcadora, y/o el ajuste de los parámetros del láser dará como resultado variaciones en la durabilidad, el aspecto y la forma estructural de la marca resultante. Por lo tanto, una persona experta en la técnica del marcado por láser puede crear una amplia variedad de características de marcado para satisfacer sus necesidades. Todas estas características de marcado se pueden lograr con el uso de un solo láser de diodo refrigerado por aire de baja potencia y bajo coste. Además, se puede lograr varios colores.

Los métodos de marcado láser de un sustrato utilizan composiciones marcadoras que incluyen un absorbente de láser como se describe en el presente documento.

Aplicación

Las técnicas de aplicación para revestir la composición marcadora al sustrato no están particularmente limitadas. Las composiciones marcadoras de la presente materia pueden estar dispuestas sobre un sustrato por diferentes medios dependiendo de los requisitos para diferentes aplicaciones. Las características de las marcas de láser se pueden adaptar en parte alterando los componentes de las composiciones marcadoras y en parte seleccionando el medio o medios apropiados para aplicar las composiciones marcadoras a un sustrato. Las composiciones marcadoras se pueden aplicar al sustrato mediante diversos métodos que incluyen técnicas de cepillado, enmascaramiento, dosificación, deposición, dispensación, revestimiento, medición, pintura, pulverización, impresión de almohadilla, impresión de pantalla, revestimiento con rodillo, cinta, y otros.

Las composiciones marcadoras normalmente se aplican al sustrato con un espesor promedio de al menos aproximadamente 0,1 μm (micrómetros). En un aspecto, las composiciones marcadoras se aplican en un espesor promedio de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 μm (micrómetros). En otro aspecto, las composiciones marcadoras se aplican en un espesor promedio de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 μm (micrómetros). En otro aspecto más, las composiciones marcadoras se aplican con un espesor promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 μm (micrómetros). En otra realización, el espesor promedio puede ser de 10 a 40, o de 30 a 70, o de 60 a 100 μm (micrómetros).

El espesor promedio del revestimiento resultante del material marcador puede ajustarse y/o controlarse mediante el uso de agentes de viscosidad en el material, mediante el control de la temperatura antes, durante y después de la aplicación, y mediante el uso de tratamientos opcionales o pre-revestimientos en la superficie a marcar. Dependiendo de la concentración del absorbente de láser en la composición marcadora, y de otros factores, se puede usar el ajuste del espesor promedio del revestimiento para controlar al menos parcialmente el contraste u oscuridad de las marcas de láser. Normalmente, el espesor promedio del revestimiento variará dependiendo de la química del revestimiento y la estabilidad térmica.

De acuerdo con la presente materia, las composiciones marcadoras pueden estar tanto en forma sólida como líquida. En un aspecto, la presente materia comprende una composición marcadora sólida en forma de un polvo. Las composiciones marcadoras en forma de polvo se pueden poner en contacto con la superficie del sustrato al espesor medio deseado mediante deposición de polvo sin disolvente, dispensación, revestimiento, dosificación, medición, enmascaramiento, pintura o similares.

En otra realización, la presente materia comprende una composición marcadora en forma de líquido. En un aspecto se utilizan medios basados en agua debido a su impacto ambiental mínimo. En otro aspecto, se usan medios basados en disolvente para controlar la velocidad de secado y la dispersión o la sensibilidad a la humedad de ciertos componentes del absorbente de láser. De acuerdo con otro aspecto, se pueden usar materiales de sol gel para aplicar el material marcador al sustrato. Cuando se usan dispersiones, la capa aplicada se puede secar antes de la etapa de irradiación; sin embargo, esto no es necesario. El material marcador en forma líquida se puede aplicar

sobre la superficie del sustrato por diversos métodos tales como serigrafía, pintura, revestimiento por inundación, cepillado, pulverización, revestimiento con rodillo, inmersión, revestimiento por flujo, aplicación electrostática y raspado con rasqueta.

- 5 En un aspecto de la presente materia, las composiciones marcadoras en forma líquida se formulan en una composición de revestimiento que se recubre sobre una superficie de soporte. El soporte transfiere la composición marcadora a la superficie de un vehículo para marcar con láser. En este aspecto, la composición marcadora puede estar, por ejemplo, en forma de una formulación adhesiva sensible a la presión. Como alternativa, la composición marcadora puede incorporarse en un soporte de película de polímero flexible, que puede ser poliéster, polietileno o polipropileno, por ejemplo.

Estas composiciones pueden incorporarse entonces en una cinta y/o etiqueta para disponerse en una parte de un vehículo. Esta cinta puede estar en forma de etiquetas autoadhesivas sensibles a la presión o una cinta no adhesiva presionada contra la superficie del vehículo. La cinta puede ser transparente, opaca o translúcida. La fabricación de la etiqueta y la cinta promueve el espesor medio adecuado y sustancialmente uniforme de la composición marcadora cuando se pone en contacto con la superficie del vehículo. Vehículos adecuados para este tipo de estrategia de aplicación son, por ejemplo, películas de papel y de plástico flexible tales como películas de poliéster, polietileno y polipropileno. No es necesario que se use una cinta o película adhesiva.

20 Los materiales adicionales utilizados en la aplicación de la composición marcadora en forma líquida o en la fabricación de cinta y/o etiquetas se vaporizan sustancialmente y se ventilan fuera del sustrato. Se puede crear un flujo de aire laminar a través de la superficie del sustrato al ventilar y/o agotar el equipo para asegurar un entorno localizado y consistente en el que pueda ocurrir el proceso.

25 En otro aspecto preferido, los materiales de marcado se dispersan en ceras o polímeros de alta temperatura y se aplican a una porción de un sustrato a partir de un fundido caliente o frotando la superficie del sustrato con dicho material.

Unión

30 Después de que el material marcador se aplique a la superficie del sustrato, se irradia una porción seleccionada del revestimiento de material marcador con un láser para adherir el material marcador irradiado al sustrato y formar una marca permanente sobre el mismo. Para muchos tipos de marcas, la porción seleccionada del material marcador a irradiar puede comprender de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 por ciento del área superficial total de la capa de revestimiento de material marcador, normalmente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 por ciento. Se usa preferentemente un láser para irradiar selectivamente el material marcador. Sin embargo, se pueden usar otras formas de energía enfocada de acuerdo con la presente materia. La irradiación se puede lograr moviendo un haz láser sobre un sustrato estacionario usando métodos convencionales de dirección del haz, moviendo el sustrato en relación con el haz láser y/o enmascarando el sustrato. La irradiación con láser normalmente se logra dirigiendo el haz directamente contra la capa de material marcador, pero también se puede lograr dirigiendo el haz a través de un sustrato suficientemente transparente.

Se puede usar una amplia gama de láseres para la presente materia. Los láseres adecuados son los conocidos como láseres de CO₂ y láseres de fibra.

45 Un láser de CO₂ produce un haz de luz infrarroja con las principales bandas de longitud de onda centradas alrededor de 9,4 y 10,6 micrómetros. Los láseres de CO₂ están disponibles en el mercado de numerosas fuentes. Una láser de CO₂ adecuado es un láser de CO₂ de 35 vatios con aproximadamente 9,2 a aproximadamente 11,4 m (micrómetros) de longitud de onda.

50 Un láser de fibra es un láser en el que el medio de ganancia activa es una fibra óptica dopada con elementos de las tierras raras como erbio, iterbio, neodimio, disprosio, praseodimio y tulio. Están relacionados con amplificadores de fibra dopada, que proporcionan amplificación de luz sin láser. Los láseres de fibra también están disponibles en el mercado de numerosas fuentes. Un láser de fibra adecuado para su uso en los presentes métodos de marcación con láser es un láser de fibra no pulsada de 10 vatios con una longitud de onda de aproximadamente 904 nm a aproximadamente 1065 nm.

En general, la intensidad del láser y la longitud de onda o intervalos de longitud de onda particulares se seleccionan basándose en las características de la composición y la superficie a marcar con láser. Ajustes típicos para un láser de CO₂ de 35 vatios para marcas láser universales es de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 100 % de potencia máxima a velocidades de aproximadamente 12,5 a aproximadamente 250 cm por segundo (aproximadamente 5 a aproximadamente 100 pulgadas por segundo). Para la mayoría de los revestimientos, se usa un nivel de potencia de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 35 % de potencia máxima a velocidades de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 250 cm por segundo (aproximadamente 3 a aproximadamente 100 pulgadas por segundo). Se puede usar un láser de fibra de 10 vatios a velocidades de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 250 cm por segundo (aproximadamente de 3 a 100 pulgadas por segundo) y la potencia puede

ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 vatios. El término "velocidad", como se usa en el presente documento, se refiere a la velocidad del cabezal de marcado a medida que se mueve a través de la superficie a la que se está aplicando. Las condiciones de marcado variarán de un láser a otro y lograr una marca no está limitado a un láser en particular. Cambiar a un láser de una potencia más alta o más baja cambiaría los parámetros de marcado, y así uno podría marcar a un menor % de potencia y una velocidad más rápida o viceversa.

Los niveles reales de potencia medidos en la superficie a marcar son ligeramente diferentes (más o menos) que la medición de potencia del láser como se entrega. Como se apreciará, esto se debe principalmente a la eficacia del tubo láser. Se puede usar una amplia gama de otros láseres tales como láseres pulsados YAG, láseres de diodo, láser de excímero, láser verde, láser rojo, láser UV y otros.

De acuerdo con la presente materia, en un aspecto el tamaño del punto láser que marca el material marcador generalmente es mayor que 0,1 μm (micrómetros) de diámetro, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 μm (micrómetros) en otro aspecto, y o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 μm (micrómetros) en otro aspecto más. La velocidad a la cual el haz láser viaja a través de la superficie del material marcador es de 1 a aproximadamente 100 pulgadas/minuto (hasta aproximadamente 250 cm/minuto) en un aspecto, de aproximadamente 1 o 2 a aproximadamente 20 pulgadas/minuto (aproximadamente 2,5 o 5 a 50 cm/minuto) en otro aspecto. El haz láser puede proyectarse con una superposición de sutura del 1 al 100 por ciento en un aspecto, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 por ciento en otro aspecto.

Una vez que la composición marcadora se aplica a una porción de un sustrato, el haz que emana de la fuente de energía radiante quema la composición marcadora, que absorbe la energía radiante y aumenta a la temperatura requerida. Al absorber la energía radiante, se excita al menos una porción de la composición marcadora, es decir, sus átomos o moléculas se encuentran a un estado excitado. [Véase el Webster's Encyclopedic Unabridged Dictionary of the English Language (Portland House, Nueva York, 1989), página 497]. Normalmente, se alcanza una temperatura de 93 a 816 °C (200 °F a 1500 °F) en aproximadamente uno o dos microsegundos. Las temperaturas precisas están controladas por la potencia de salida de la fuente de energía radiante y la posición física del material marcador en relación con el plano focal del haz de energía radiante y la velocidad con la que se mueve el haz. Una vez que se alcanza la temperatura requerida, la composición marcadora se unirá permanentemente al sustrato para formar una marca láser en el sustrato. Las composiciones marcadoras se pueden formular para absorber cantidades específicas de una longitud de onda especificada de la energía radiante.

En un aspecto, las marcas permanentes producidas de acuerdo con la presente materia tienen un espesor promedio de 0 a aproximadamente 100 μm (micrómetros) medido desde la superficie del sustrato. En otro aspecto, las marcas de láser tienen un espesor promedio de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 30 μm (micrómetros). De acuerdo con la presente materia, sustancialmente no se observa ninguna adición o eliminación del sustrato. En el caso de sustratos de vidrio, es preferible evitar la eliminación del vidrio porque las indentaciones tienden a debilitar el sustrato de vidrio.

Debido a la interacción entre el sustrato y el material marcador al aplicar láser/irradiación, la composición de la marca láser final puede depender de la composición del sustrato. Tras la irradiación, las composiciones del marcado láser permanente pueden incluir fritada de vidrio sinterizado incolora o coloreada, cromóforos inorgánicos fundidos en la superficie del sustrato de vidrio o metal, una combinación de los dos u óxido metálico fusionado en la superficie de vidrio o metal o reaccionado con el material de sustrato.

Varias técnicas diferentes son adecuadas para marcar con láser, por ejemplo: a) el método de máscara mediante el cual el área a marcar se recubre de manera sustancialmente uniforme con la composición marcadora y la energía radiante pasa a través de una máscara fija específica de datos e incide sobre la composición marcadora para producir la marca deseada; b) el método de matriz de puntos mediante el cual el área a marcar se recubre de forma sustancialmente uniforme con la composición marcadora y la energía radiante pasa a través de una máscara de matriz de puntos intercambiable controlada por ordenador e incide sobre la composición marcadora para producir la marca deseada; c) el método de deflexión del haz por el cual el área a marcar se recubre de forma sustancialmente uniforme con la composición marcadora y la energía radiante pasa a través de un cabezal de dirección del haz e incide sobre la composición marcadora para producir la marca deseada; d) el método del trazador X-Y por el que el área a marcar se recubre de forma sustancialmente uniforme con la composición marcadora y la energía radiante se mueve sobre un mecanismo de tipo pórtico X-Y que utiliza espejos y/o fibra óptica e incide sobre la composición marcadora para producir la marca deseada; e) el método de partes móviles mediante el cual el área a marcar se recubre de forma sustancialmente uniforme con la composición marcadora y la pieza a marcar se mueve usando una etapa accionada por motor X-Y bajo un haz estacionario que incide sobre la composición marcadora para producir la marca deseada; o f) el método de irradiación de área con el que la composición de marcado específica se aplica de forma sustancialmente uniforme a la superficie de la pieza de trabajo y los datos del área de marcado específica se irradia por medio de un mecanismo de dirección del haz o moviendo la pieza de trabajo bajo un haz estacionario.

En un aspecto, los métodos de marcado láser b), c), d), e) y f) se combinan con un sistema de marcado por láser de manera que la composición marcadora se puede irradiar con cualquier dígito, letras y símbolos especiales

programados por ordenador donde el láser el haz ataca la composición marcadora de la manera más eficiente posible.

El haz láser, cuyo movimiento puede controlarse mediante un ordenador, se puede usar para crear símbolos o diseños discretos o, como alternativa, pueden indexarse en serie a través de la superficie del material marcador para crear al mismo tiempo múltiples símbolos o diseños. Por ejemplo, se puede crear una palabra produciendo cada letra de la palabra por separado con el láser, o barriendo el láser por toda la palabra para formar todas las letras al mismo tiempo.

También la presente materia contempla una técnica de marcación por láser donde la composición marcadora no se aplica como revestimiento uniforme a una superficie del sustrato, sino que la composición marcadora se aplica al sustrato en algún tipo de patrón o diseño. Este revestimiento pre-irradiado, que se aplica en un patrón o similar, a continuación se puede unir al sustrato tras la irradiación con láser de sustancialmente todo el revestimiento modelado. Por ejemplo, la composición marcadora puede imprimirse digitalmente, se puede serigrafiar, o aplicarse de otro modo a un sustrato en un patrón, donde la composición marcadora produce formas sobre el sustrato en forma de letras, imágenes, símbolos o similares antes de la aplicación del láser. Es decir, la composición marcadora se aplica para producir una imagen o marcas en el sustrato, incluso antes de estar permanentemente unido al sustrato con un láser. En esta realización, toda la composición marcadora modelada que recubre el sustrato puede estar unida al sustrato, sin dejar que se elimine ningún exceso de parte no unida.

Durante la etapa de irradiación, la superficie del sustrato puede exponerse a cualquier tipo de atmósfera deseada. Por ejemplo, la atmósfera puede comprender aire a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Además, la atmósfera puede comprender un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono, una atmósfera oxidante tal como aire u oxígeno, una atmósfera reductora tal como hidrógeno o monóxido de carbono, o vacío. Se pueden usar gases oxidantes o reductores en combinación con gases inertes.

También es posible controlar la atmósfera en la superficie del sustrato a través del tipo de medio en el que se dispersa la composición marcadora. La atmósfera a la que está expuesta la superficie del sustrato puede afectar al color y la calidad de la marca. De acuerdo con la presente materia, para marcar se puede usar un único haz láser. Como alternativa, se pueden usar dos o más haces láser. Por ejemplo, se puede usar un primer haz láser para precalentar el material marcador y el sustrato, seguido de un segundo láser que se usa para unir el material marcador al sustrato precalentado. Esto es particularmente ventajoso para marcar vidrio porque el precalentamiento puede ayudar a reducir el estrés interno y las microfisuras que pueden resultar de la operación de marcado con láser.

Eliminación del exceso

En una realización, los métodos de la presente materia implican eliminar el exceso de composición marcadora del sustrato. El exceso de material no unido a la superficie del sustrato se puede eliminar mediante procesos de limpieza convencionales. En aplicaciones de gran volumen, la composición marcadora no utilizada puede recuperarse del proceso de limpieza y puede reutilizarse.

La eliminación del exceso de material marcador se lleva a cabo dependiendo de la forma y la técnica de aplicación empleadas para administrar y aplicar la composición marcadora. Por ejemplo, si la composición marcadora estaba en forma de polvo, el exceso de polvo que no estaba sujeto a irradiación con láser puede eliminarse frotando, espolvoreando, lavando, cepillando, aspirando, sublimando, soplando desde el sustrato, o similar. Por otro lado, si el artículo utilizado para aplicar la composición marcadora era un soporte de cinta, entonces la porción de la cinta que no fue irradiada por el láser puede despegarse del sustrato. En cualquier caso, la porción irradiada de la composición marcadora permanece adherida al sustrato y forma una marca permanente.

Los métodos de la presente materia permiten la formación de marcas oscuras o de alto contraste sobre un sustrato. Las marcas de alto contraste o marcas oscuras, para los fines de esta descripción, significan marcas que son visibles para el ojo humano, y/o legibles por una máquina, y que son más oscuras que el material circundante. Por ejemplo, una marca oscura o de alto contraste puede aparecer en un sustrato transparente como marca negra, marrón, morada, azul, verde u otra marca de alto contraste, oscura o de color.

Después de la formación de un revestimiento de la composición marcadora sobre la superficie de interés, el revestimiento y la superficie subyacente se irradian selectivamente con la fuente de energía indicada, que es un láser. El término "irradiado selectivamente" se refiere a dirigir la energía del láser solo a porciones localizadas particulares del revestimiento y la superficie subyacente. Estas porciones corresponden a la forma y/o contorno de las marcas deseadas. En un aspecto como se ha descrito anteriormente en el que el material marcador no se aplica uniformemente como revestimiento a la superficie de un sustrato, se entenderá que las regiones irradiadas selectivamente del revestimiento pueden incluir la totalidad del revestimiento, sin dejar material marcador en exceso por eliminar.

El láser se opera preferentemente como se ha descrito previamente, es decir, a los niveles y velocidades de

potencia indicados. La distancia de la fuente de láser desde la superficie a marcar varía dependiendo de la distancia focal del haz láser. Normalmente, se pueden usar una o más lentes para enfocar el haz láser a 3,8, 5,1 y 10,2 cm (1,5, 2 y 4 pulgadas) desde la superficie, por ejemplo. Para muchas aplicaciones de marcado, es apropiada una distancia de unos 3,8 cm (1,5 pulgadas) entre la lente y la superficie a marcar para un láser de CO₂ como se describe en el presente documento.

En una realización, el método incluye combinaciones de composiciones marcadoras adicionales o diferentes, aplicaciones posteriores de composición marcadora sobre marcas de láser existentes, y/o el ajuste de parámetros láser entre los revestimientos adicionales. Es decir, se puede usar una composición marcadora para producir un color o efecto particular sobre un sustrato, y entonces o contemporáneamente, se puede usar otra composición marcadora para producir otro color o efecto sobre el sustrato.

De acuerdo con la presente materia, se pueden producir diversos tipos de marcas mediante marcado con láser. Por ejemplo, las marcas láser pueden comprender símbolos alfanuméricos, gráficos, logotipos, diseños, decoraciones, serializaciones, códigos de barras, matrices bidimensionales y similares. Además, las marcas pueden comprender líneas tridimensionales que forman patrones adecuados para su uso en pantallas de TV de visualización de plasma, lentes de fresnel, filtros de polarización, circuitos de conducción y similares.

De acuerdo con la presente materia, se forman marcas permanentes con un alto contraste y una alta resolución. La resolución de la marca está determinada por el tamaño del haz láser y la composición del material marcador. El contraste de luminancia de la marca del sustrato normalmente se determina por la composición del material marcador, junto con la energía del haz láser y la atmósfera en la que se lleva a cabo la marca.

Además, las presentes marcas tienen propiedades de desgaste, corrosión y resistencia al desvanecimiento favorables que están determinadas por el material marcador y los parámetros de marcado. Por ejemplo, las marcas creadas con fritas de vidrio tienen propiedades de desgaste, corrosión y resistencia al desvanecimiento similares a la resistencia del vidrio a partir del cual se hizo la fritita.

Además, al usar *hardware* y *software* controlados por láser convencionales, las marcas de la presente materia pueden variarse rápidamente de una operación a otra para aplicaciones tales como serialización, códigos de barras, control de calidad de fabricación y fabricación automatizada.

Sustratos marcados

Las composiciones marcadoras forman marcas permanentes en los sustratos al ser expuestos a un láser u otra radiación. Las composiciones marcadoras producen marcas de alto contraste en sustratos de vidrio y cerámica. Las marcas tienen una luminancia, un color y/o un grado de opacidad que contrasta con el sustrato.

Los sustratos marcados, que tienen marcas de láser duraderas sobre el mismo, son adecuados para cualquiera de una serie de usos. De acuerdo con la presente materia, las formas y usos de los sustratos marcados no están particularmente limitados. Para un ejemplo no limitante, los sustratos marcados se pueden usar en todo o en parte como contenedores, pantallas, carteles, objetos funcionales y combinaciones de los mismos.

Como se ha descrito anteriormente, la presente materia resuelve muchos problemas asociados con dispositivos del tipo anterior. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la técnica pueden realizar diversos cambios en los detalles, materiales y disposiciones de las partes, que se han descrito e ilustrado en este documento con el fin de explicar la naturaleza de la presente materia, sin apartarse del principio y el alcance de la presente materia, tal como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición marcadora para formar una marca sobre un sustrato de vidrio o cerámica cuando se irradia con un láser, comprendiendo la composición:

5 un vehículo; y
un absorbente de láser, en donde el absorbente de láser es una composición eutéctica que consiste en

10 (a) MoO_3 ,
(b) WO_3 y cualquiera seleccionado del grupo que consiste en SrO y Nb_2O_5 , y combinaciones de los mismos,
(c) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li_2O , Na_2O y K_2O .

2. La composición marcadora de la reivindicación 1, en la que el absorbente de láser incluye uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste de $\text{SrO} + \text{Sr}_3\text{WO}_6$, $\text{Sr}_3\text{WO}_6 + \text{SrWO}_4$, $\text{SrWO}_4 + \text{WO}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$.

15 3. La composición marcadora de la reivindicación 1, en la que el absorbente de láser incluye cualquiera seleccionado del grupo que consiste en

20 (a) $(\text{Mo}_{0,86}\text{W}_{0,14})_{10}\text{O}_{29}$,
(b) $(\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32})_{12}\text{O}_{35}$,
(c) $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$, en el que $x = 0,35$ a $0,85$,
(d) $(\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6})\text{O}_3$,
(e) $(\text{W}_{0,53}\text{Mo}_{0,47})\text{O}_3$,
(f) $(\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7})\text{O}_{2,765}$.

25 4. Un método para formar una marca sobre un sustrato de vidrio o cerámica, comprendiendo el método:

aplicar una composición marcadora a un sustrato de vidrio o cerámica, incluyendo la composición marcadora:

30 un vehículo; y
un absorbente de láser, en donde el absorbente de láser es una composición eutéctica que consiste en

35 (a) MoO_3 ,
(b) WO_3 y cualquiera seleccionado del grupo que consiste en SrO y Nb_2O_5 , y combinaciones de los mismos,
(c) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Li_2O , Na_2O y K_2O , exponiendo la composición marcadora a un láser de tal manera que al menos una porción de la composición marcadora aumenta su temperatura, se adhiere al sustrato y forma una marca en el sustrato que tiene una luminancia, un color y/o un grado de opacidad que contrasta con el sustrato.

40 5. El método de la reivindicación 4, en el que el absorbente de láser incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en $\text{SrO} + \text{Sr}_3\text{WO}_6$, $\text{Sr}_3\text{WO}_6 + \text{SrWO}_4$, $\text{SrWO}_4 + \text{WO}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$.

45 6. El método de la reivindicación 4, en el que el absorbente de láser incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

50 (g) $(\text{Mo}_{0,86}\text{W}_{0,14})_{10}\text{O}_{29}$,
(h) $(\text{Mo}_{0,68}\text{W}_{0,32})_{12}\text{O}_{35}$,
(i) $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3$, en el que $x = 0,35$ a $0,85$,
(j) $(\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6})\text{O}_3$,
(k) $(\text{W}_{0,53}\text{Mo}_{0,47})\text{O}_3$,
(l) $(\text{Mo}_{0,3}\text{W}_{0,7})\text{O}_{2,765}$.