

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 508**

51 Int. Cl.:

<b>B41M 5/26</b>	(2006.01)	<b>B23K 26/00</b>	(2014.01)
<b>C03C 17/22</b>	(2006.01)	<b>B23K 103/00</b>	(2006.01)
<b>C04B 41/85</b>	(2006.01)	<b>B23K 101/00</b>	(2006.01)
<b>B23K 26/18</b>	(2006.01)		
<b>C23C 18/14</b>	(2006.01)		
<b>C23C 18/12</b>	(2006.01)		
<b>C23C 18/08</b>	(2006.01)		
<b>C23C 18/06</b>	(2006.01)		
<b>B23K 26/342</b>	(2014.01)		
<b>B23K 26/06</b>	(2014.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2013 PCT/US2013/051927**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14025539**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13827708 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2882595**

54 Título: **Composiciones de marcado con láser y métodos relacionados**

30 Prioridad:

**08.08.2012 US 201261680793 P**

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

**23.02.2021**

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)  
6060 Parkland Blvd.  
Mayfield Heights, OH 44124, US**

72 Inventor/es:

**SAKOSKE, GEORGE, E.;  
SARVER, JOSEPH, E.;  
GILMORE, DENNIS, R.;  
ROZWOOD, STEPHEN y  
WEIR, SEAN, T.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 807 508 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

Composiciones de marcado con láser y métodos relacionados

### 5 **Campo**

La presente materia se refiere a composiciones para su uso en operaciones de marcado con láser y a varios métodos de marcado con láser que emplean tales composiciones. La presente materia se refiere también a artículos marcados usando las composiciones y/o métodos indicados.

10

### **Antecedentes**

El marcado con láser es una técnica de marcado que usa láseres y otras formas de energía radiante para unir una sustancia de marcado aditiva a una amplia variedad de sustratos. El marcado con láser forma marcas permanentes sobre piezas de metal, vidrio y material cerámico usadas en muchas aplicaciones, que van de la industria aeroespacial a las industrias del grabado y la fabricación de trofeos. El marcado con láser se diferencia de las técnicas ampliamente conocidas de grabado con láser y ablación con láser en que el marcado con láser es un procedimiento aditivo que añade material al sustrato para formar el marcado en lugar de eliminar material, como ocurre en esas técnicas.

15

20

Para sustratos metálicos, las piezas se pueden marcar de forma permanente con marcas de alto contraste y alta resolución para logotipos, códigos de barras y con fines de identificación y marcado en serie sin dañar el sustrato. Con vidrio y cerámica, se pueden decorar o marcar superficies complejas y se puede remplazar el procedimiento de cocción convencional por un láser y una composición de marcado con una unión permanente de la composición y la superficie que se forma en segundos.

25

Aunque satisfactorias en muchos aspectos, sigue existiendo la necesidad de marcas que exhiban un mayor contraste y de marcas que sean visibles más fácilmente. Además, para marcas sometidas a un desgaste de la superficie, una abrasión o una exposición a factores medioambientales, sería ventajoso también mejorar la unión entre la marca y el sustrato subyacente a fin de prevenir o reducir el potencial de desgaste o eliminación de la marca. Asimismo, determinadas composiciones de marcado, cuando se proporcionan en forma líquida, exhiben una estabilidad baja y tienden a separarse en múltiples fases. Así, es necesaria la mezcla y agitación frecuente de la composición y, en particular, antes y durante la aplicación. De acuerdo con esto, en vista de estas y otras preocupaciones, existe la necesidad de composiciones de marcado mejoradas y de métodos que usen tales materiales.

30

35

El documento WO 00/78554 A1 divulga composiciones de marcado con láser y métodos para el mismo.

### **Sumario**

40

Las dificultades y desventajas asociadas a las prácticas y materiales previamente conocidos se tratan en las presentes composiciones y métodos para el marcado con láser.

45

En un aspecto de la presente materia, se proporcionan composiciones de marcado con láser para su uso sobre sustratos de vidrio que producen marcados, es decir, marcas o signos, de alto contraste. La composición y el método se definen en las reivindicaciones adjuntas.

50

En otro aspecto, se proporcionan composiciones de marcado con láser para su uso sobre sustratos cerámicos que producen marcados de alto contraste. La composición comprende al menos un disolvente o vehículo, al menos un compuesto absorbente seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos complejos inorgánicos, compuestos de zirconio, compuestos de silicio y combinaciones de los mismos. Compuestos absorbentes adicionales de la presente materia para sustratos cerámicos incluyen óxidos de metales (por ej. óxido de cobalto, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cromo, óxido de plomo, óxido de plomo y cromo, óxido de plomo y azufre, óxido de bismuto y vanadio, óxido de manganeso y hierro, óxido de titanio, etc.), compuestos de metal (por ej. de cobre, plata, oro, etc.), pigmentos inorgánicos (por ej. aluminatos de cobalto, negro de carbón, sulfuro estannico, seleniuro de cadmio, etc.), precursores de pigmentos inorgánicos y combinaciones de los mismos. El al menos un compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre 0,1 micrómetros y 10,0 micrómetros.

55

60

En otro aspecto, se proporcionan composiciones de marcado con láser para su uso sobre sustratos metálicos que producen marcados de alto contraste. La composición comprende al menos un disolvente o vehículo, al menos un compuesto absorbente seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio, compuestos de silicio y combinaciones de los mismos. El al menos un compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre 0,1 micrómetros y 10,0 micrómetros.

65

En otro aspecto adicional, se proporciona un método de uso de composiciones de marcado con láser para producir

5 marcados de alto contraste sobre sustratos. El método comprende proporcionar un sustrato. El método comprende también proporcionar una composición que incluye al menos un disolvente o vehículo y al menos un compuesto absorbente seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos complejos inorgánicos, compuestos de zirconio, compuestos de silicio, compuestos de calcio, compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio y combinaciones de los mismos; en el que el al menos un compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre aproximadamente 0,1 micrómetros y aproximadamente 10,0 micrómetros. El método comprende también disponer la composición sobre al menos una porción del sustrato para formar un revestimiento sobre el sustrato. El método comprende también irradiar al menos una porción del revestimiento con luz láser de modo que aumente la temperatura de regiones del revestimiento, adherir la misma al menos parcialmente al sustrato y formar un marcado sobre el sustrato que tenga una luminancia diferente de la luminancia del sustrato. Y el método comprende además eliminar del sustrato cualquier composición remanente tras la irradiación.

### Descripción detallada de las realizaciones

15 La presente materia proporciona varias composiciones, métodos y artículos marcados que emplean las composiciones y métodos indicados. Las composiciones comprenden una o más poblaciones de partículas absorbentes que tienen tamaños particulares. De acuerdo con la presente materia, se ha descubierto que determinados aspectos de las marcas resultantes se pueden mejorar o potenciar significativamente mediante la selección y el uso de composiciones de marcado que tienen partículas con determinadas características de tamaño.

20 Por ejemplo, la unión superficial entre las partículas y el sustrato se puede potenciar mediante el uso de composiciones que tienen partículas con características de tamaño particulares. Por lo general, se obtiene una unión más fuerte si se usan partículas de un tamaño particular para un sustrato particular. Además, el uso de partículas con las características de tamaño descritas en el presente documento da como resultado composiciones de marcado con propiedades de dispersión mejoradas, es decir, las partículas tienden a permanecer dispersas en un vehículo líquido durante periodos de tiempo relativamente largos. Asimismo, el uso de las composiciones de acuerdo con la presente materia con las características de tamaño de partícula descritas en el presente documento, aumenta el contraste de las marcas producidas por el marcado con láser. Esto es, usando las características de tamaño de partícula descritas se puede conseguir un aumento del contraste de las marcas formadas con láser y generalmente a menores energías de láser. Estas y otras ventajas y beneficios se describen con más detalle en el presente documento.

#### Composiciones de marcado

35 Tal como se usa en el presente documento, el término "composición de marcado" significa un compuesto que se puede disponer sobre un sustrato y que proporciona una marca de contraste sobre el sustrato después de haber irradiado la región con un láser. La región marcada resultante contrasta con la región no irradiada del sustrato, por ejemplo, el marcado puede tener un valor diferente de luminancia/luminosidad y/o un valor diferente de color en la escala de Hunter Lab en comparación con la región no irradiada.

40 En la escala de Hunter Lab, conocida también como escala CIELAB (denominada así por las variables L, a, y b), se mide la luminancia o luminosidad y varía de 100, para un blanco perfecto, a cero, para el negro, aproximadamente tal como lo evaluaría el ojo humano. Siendo  $DL = L$  (muestra) -  $L$  (patrón). Si  $DL$  (que se puede expresar también como  $\Delta L$ ) es positiva, la muestra es más clara que el patrón. Si  $DL$  es negativa, la muestra es más oscura que el patrón.

45 Las dimensiones de la cromaticidad (a y b) proporcionan designaciones comprensibles de color. La dimensión a mide el grado de rojo cuando es positiva, el gris cuando es cero y el grado de verde cuando es negativa. Siendo  $Da = a$  (muestra) -  $a$  (patrón). Si  $Da$  (o  $\Delta a$ ) es positiva, la muestra es más roja que el patrón. Si  $Da$  es negativa, la muestra es más verde que el patrón.

50 La dimensión b mide el grado de amarillo cuando es positiva, el gris cuando es cero y el grado de azul cuando es negativa. Siendo  $Db = b$  (muestra) -  $b$  (patrón). Si  $Db$  (o  $\Delta b$ ) es positiva, la muestra es más amarilla que el patrón. Si  $Db$  es negativa, la muestra es más azul que el patrón.

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

60 En una realización de la presente materia, la composición de marcado proporciona marcas de contraste que tienen diferentes valores de luminosidad (L) en comparación con el valor de luminosidad (L) del sustrato, proporcionando una diferencia de valores de luminosidad  $\Delta L$  entre la del sustrato y la de la composición de marcado irradiada tal como se determina mediante la escala patrón CIELAB. En otra realización, las composiciones de marcado de metal proporcionan marcas de contraste que tienen diferentes valores de color (a y b) que el sustrato. En otra realización adicional, las composiciones de marcado de material cerámico proporcionan características de color óptimas con determinados grados de opacidad para cubrir la porción marcada del sustrato y proporcionar un contraste con la porción restante del sustrato. En otra realización adicional, las composiciones de marcado de vidrio proporcionan

## ES 2 807 508 T3

valores de luminosidad, valores de color, grados de transparencia, translucidez, opacidad y combinaciones de los mismos para proporcionar un contraste con la parte no marcada del sustrato.

5 Puede ser necesario que los marcados con láser resultantes, efectuados de acuerdo con la presente materia, sean opacos para una aplicación (tal como en aplicaciones cerámicas), mientras que en otra aplicación puede ser necesaria una transparencia o una translucidez a fin de mostrar determinados efectos sobre el sustrato. La diferencia de los valores de luminosidad ( $\Delta L$ ) entre las regiones marcadas y las no marcadas normalmente tiene un valor absoluto superior a aproximadamente 10 tal como se mide con un iluminante CIE D65 a 10 grados. El valor absoluto de  $\Delta L$  es superior a aproximadamente 20 en una realización, o superior a aproximadamente 25 en otra realización. En una realización particular, el valor absoluto de  $\Delta L$  es de aproximadamente 30 o superior. Los marcados con láser efectuados de acuerdo con la presente materia, y que corresponden a los valores L, a, y b para esos marcados, se miden con un espectrofotómetro usando un iluminante CIE D65 a 10 grados.

15 La opacidad o calidad de opaco de una composición de marcado para vidrio se puede medir con un espectrofotómetro sobre una cartulina Leneta en blanco y negro. En una realización, el contraste medido sobre fondos Leneta negros y después blancos para determinar la opacidad de una composición de marcado es de aproximadamente  $1 \Delta E$  a aproximadamente  $5 \Delta E$  y, en otro aspecto, de aproximadamente  $0,5 \Delta E$  a aproximadamente  $2 \Delta E$ .

20 Las composiciones de marcado de la presente materia comprenden en general (i) una o más poblaciones de partículas absorbentes con características de tamaño particulares, (ii) un vehículo o disolvente y (iii) uno o más aditivos opcionales. Las composiciones no se limitan a (i), (ii) y (iii) y pueden incluir componentes adicionales de acuerdo con la presente materia.

25 Las composiciones de marcado preparadas de acuerdo con la presente materia se pueden formular de modo que sean adecuadas para una de las muchas técnicas de aplicación, dependiendo de los requisitos particulares del procedimiento de marcado final. Por ejemplo, las composiciones de marcado se pueden incorporar en un polvo, en una cinta o en un medio líquido. Las composiciones de marcado se pueden aplicar mediante varios medios que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, serigrafía, pulverización y deposición electrónica usando técnicas de aplicación tales como aplicación de chorro de tinta y chorro de válvula.

30 La preparación de la composición de marcado en forma líquida puede tener lugar, por ejemplo, mediante mezclado mecánico de bajo cizallamiento, mezclado mecánico de alto cizallamiento, mezclado ultrasónico y/o molienda o similares.

35 Dependiendo del tipo de aplicación técnica, los componentes de las composiciones de marcado variarán. En la tabla 1 siguiente se dan ejemplos ilustrativos de la variedad de componentes empleados para una composición de marcado de acuerdo con la presente materia.

40 Tabla 1 - Variedad de componentes y porcentajes en peso normales.

Componente	Porcentaje en peso normal
Vehículo o disolvente (normalmente agua y/o alcohol)	30-60 %
Frita de vidrio o precursor de frita	15-45 %
Aglutinante de resina	0,25 % a 5 %
Partículas absorbentes	1 % a 25 %
Dispersante/Tensioactivo	0 % a 5 %
Minerales de silicato	0 % a 10 %

Variaciones de estos porcentajes en peso normales están dentro del alcance de la presente materia. Por ejemplo, si se produce una cinta, la composición de marcado puede comprender una cantidad considerable de aglutinante, por ejemplo del 50 % en peso. Sin embargo, si se forma un polvo, este polvo puede carecer de aglutinante. Análogamente, si se usa una técnica de aplicación líquida, se puede usar una cantidad considerable de vehículo, mientras que con un polvo se emplearía poco o nada de vehículo. En una realización alternativa, se puede usar de un 25 a un 45 % en peso de al menos un vehículo.

50 La durabilidad de las marcas de láser se ensayó para aplicaciones de metal, vidrio y cerámica. Se aplicaron las composiciones de marcado a un sustrato, se dejaron secar y se irradiaron con un láser. El material de marcado en exceso, no unido al sustrato, se eliminó del sustrato mediante lavado. Se humedeció con agua un estropajo de alta resistencia Scotch-Brite con una cara de esponja amarilla y otra cara de estropajo verde, proporcionado por 3M Corporation, 3M Center, St. Paul, MN 55144-4000. La cara de estropajo verde se usó para restregar las marcas y estas se compararon después con una marca láser convencional. Se usaron la misma presión y el mismo tiempo

para restregar todas las marcas y después se compararon visualmente para efectuar un análisis de "pasa/no pasa".

#### Disolvente o vehículo

5 De acuerdo con la presente materia, se incorporan uno o más disolventes o vehículos para transferir las partículas absorbentes. Los disolventes o vehículos comprenden agua u otros líquidos basados en agua, o uno o más disolventes orgánicos. Si selecciona agua como vehículo, el agua puede ser agua purificada. Ejemplos de agua purificada incluyen, si bien no se limitan a los mismos, agua destilada y agua desionizada (DI).

10 Ejemplos no limitantes de otros disolventes o vehículos incluyen alcoholes tales como el etanol. Ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos incluyen cetonas, alcanos tales como butano (tal como en forma líquida como resultado de una presurización que se puede usar para aplicaciones de pulverización) y disolventes orgánicos aromáticos tales como xilenos.

15 De acuerdo con la presente materia, las composiciones de marcado pueden incluir vehículos tales como agua, alcoholes, polioles, disolventes clorados, aminas, ésteres, glicol éteres, cetonas, terpenos, naftas de petróleo, hidrocarburos aromáticos y aceites naturales. Otros vehículos adecuados incluyen furanos, isoparafinas, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido y tributilfosfina.

#### 20 Frita de vidrio o precursor de frita

De acuerdo con la presente materia, se aplica una composición de marcado a la superficie de un sustrato. La composición de marcado aplicada puede comprender una frita de vidrio tal como una frita de vidrio con plomo o sin plomo. Tal como se usa en el presente documento, el término "frita de vidrio" significa un material de vidrio prefusionado que se produce normalmente mediante una solidificación rápida de material fundido seguida de una trituración o molienda hasta el tamaño de polvo deseado. Los materiales de vidrio finamente molidos son adecuados para marcar sustratos de vidrio o cerámicos. Las fritas de vidrio están compuestas por lo general de óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, sílice, óxido de boro y óxidos de metales de transición.

30 De acuerdo con la presente materia, las fritas de vidrio están compuestas por lo general de óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, sílice, óxido de boro y óxidos de metales de transición. En una realización, las fritas de vidrio pueden comprender de un 0 a aproximadamente un 75 por ciento en peso de óxido de plomo, de un 0 a aproximadamente un 75 por ciento en peso de óxido de bismuto, de un 0 a aproximadamente un 75 por ciento en peso de sílice, de un 0 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de óxido de zinc, de un 0 a aproximadamente un 40 por ciento de óxido de boro, de un 0 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de óxido de aluminio, de un 0 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de óxido de zirconio, de un 0 a aproximadamente un 8 por ciento en peso de óxido de titanio, de un 0 a aproximadamente un 20 por ciento en peso de óxido fosforoso, de un 0 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de óxido de calcio, de un 0 a aproximadamente un 10 por ciento en peso de óxido de manganeso, de un 0 a aproximadamente un 7 por ciento en peso de óxido de cobre, de un 0 a aproximadamente un 5 por ciento en peso de óxido de cobalto, de un 0 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de óxido de hierro, de un 0 a aproximadamente un 20 por ciento en peso de óxido de sodio, de un 0 a aproximadamente un 20 por ciento de óxido de potasio, de un 0 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de óxido de litio y de un 0 a aproximadamente un 7 por ciento en peso de fluoruro, así como otros óxidos usados convencionalmente en composiciones de fritas de vidrio.

45 Además de la frita de vidrio, se pueden usar precursores de tales materiales de frita de vidrio para las composiciones de marcado. Ejemplos de precursores de frita de vidrio incluyen óxidos de metal con formadores de vidrio, tales como sílice, óxido de zinc, óxido de bismuto, borato de sodio, carbonato de sodio, feldespatos, fluoruros y similares.

#### 50 Aglutinante de resina

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

#### Partículas absorbentes

60 Las partículas absorbentes, tal como se usan en el presente documento, se refieren a partículas que absorben energía radiante y se unen al sustrato para formar un marcado sobre el sustrato que tiene una luminancia, unos valores de color o unos grados de opacidad que proporcionan un contraste visual con el sustrato.

65 De acuerdo con la presente descripción, las composiciones comprenden cualquiera de una serie de partículas absorbentes. Las composiciones de partículas absorbentes comprenden, si bien no se limitan a los mismos, compuestos complejos inorgánicos, compuestos de zirconio, compuestos de silicio, compuestos de calcio,

compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio, compuestos de óxido que contienen bismuto y combinaciones de los mismos. Partículas absorbentes adicionales incluyen óxidos de metal, compuestos de metal, pigmentos inorgánicos, precursores de pigmentos inorgánicos y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de partículas absorbentes de óxido de metal incluyen óxido de cobalto, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cromo, óxido de plomo, óxido de plomo y cromo, óxido de plomo y azufre, óxido de bismuto y vanadio, óxido de molibdeno, óxido de manganeso y hierro, óxido de titanio, etc. Ejemplos no limitantes de compuestos de metal incluyen compuestos de cobre, compuestos de plata, compuestos de oro, etc. Ejemplos no limitantes de pigmentos inorgánicos incluyen aluminatos de cobalto, negro de carbón, sulfuro estánnico, seleniuro de cadmio, etc. Ejemplos no limitantes de compuestos complejos inorgánicos incluyen óxidos y pigmentos inorgánicos. Ejemplos no limitantes de compuestos de zirconio incluyen óxidos-silicatos de zirconio. Ejemplos no limitantes de compuestos de silicio incluyen minerales de filosilicato.

Las partículas absorbentes de la presente materia tienen características de tamaño particulares. Más específicamente, se indican varios intervalos de tamaños para el tamaño de partícula promedio de las partículas en las composiciones. El tamaño de una partícula es la amplitud máxima de la partícula. Al describir las características de tamaño, las partículas se describen en términos de tamaño medio o promedio. Cuando se hace referencia al tamaño medio o promedio, significa el valor  $D_{50}$  en volumen, donde las partículas que tienen un tamaño superior al valor  $D_{50}$  comprenden la mitad del volumen de las partículas totales; y las partículas que tienen un tamaño inferior al valor  $D_{50}$  constituyen la otra mitad de del volumen de las partículas totales. Para partículas de forma esférica, la amplitud máxima es el diámetro de la partícula. Sin embargo, se entenderá que las partículas pueden estar en diversas formas diferentes además de la esférica. Ejemplos no limitantes de formas de partícula incluyen la forma de copo o de hoja, las formas oblonga, triclinica, monoclinica, isomérica, tetragonal, hexagonal, trigonal, cúbica, polimórfica u otras formas. En consecuencia, para partículas no esféricas, su amplitud máxima es la distancia máxima desde una localización en la partícula. La distancia máxima normalmente se mide a lo largo de la partícula ya que ésta es una distancia en línea recta.

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

La presente materia proporciona tamaños de partícula que se optimizan para proporcionar un alto contraste con el sustrato al que se aplican. También se proporcionan tamaños de partícula para optimizar la unión superficial entre las partículas y el sustrato. Esta optimización da como resultado una unión más duradera entre las composiciones de marcado y el sustrato después de haber irradiado con un láser las composiciones de marcado. Se proporciona un beneficio adicional de optimización del tamaño de partícula para mejorar las características de dispersión de las partículas en las composiciones de marcado. Esto proporciona una vida útil más larga de una composición de marcado 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, molienda y similares, que se pueden llevar a cabo con molinos horizontales, agitadores de pintura, molinos de bolas y similares.

En una realización, la presente materia proporciona composiciones de marcado para su uso en el marcado de sustratos de vidrio con compuestos absorbentes que comprenden partículas de compuestos complejos inorgánicos, compuestos de zirconio, compuestos de silicio, compuestos de calcio o combinaciones de los mismos. En un aspecto, las partículas tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10,0 micrómetros; en otro aspecto, de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 micrómetros. Se proporcionan partículas absorbentes adicionales que incluyen óxidos de metal, compuestos de metal, pigmentos inorgánicos, precursores de pigmentos inorgánicos, o combinaciones de los mismos, con un tamaño de partícula promedio, en un aspecto, de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10,0 micrómetros y, en otro aspecto, de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 6 micrómetros.

Otra descripción proporciona composiciones de marcado para su uso en el marcado de sustratos cerámicos con compuestos absorbentes que comprenden partículas de compuestos complejos inorgánicos, compuestos de zirconio, compuestos de silicio, óxidos de metal, compuestos de metal, pigmentos inorgánicos, precursores de pigmentos inorgánicos, o combinaciones de los mismos; en un aspecto, con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10,0 micrómetros y, en otro aspecto, de aproximadamente 3 micrómetros a aproximadamente 5 micrómetros, o de aproximadamente 0,8 micrómetros a aproximadamente 4 micrómetros, dependiendo del procedimiento de aplicación.

Otra descripción proporciona composiciones de marcado para su uso en el marcado de sustratos de metal con compuestos absorbentes que comprenden partículas de compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio, compuestos de silicio o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el tamaño de partícula promedio de los compuestos absorbentes es de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10,0 micrómetros; y, en otro aspecto, de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros, o de aproximadamente 5

micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros, dependiendo del procedimiento de aplicación.

#### Dispersante/Tensioactivo

- 5 Los agentes tensioactivos o dispersantes ayudan al revestimiento de las partículas absorbentes y, en combinación con la optimización del tamaño de partícula, inhiben la coalescencia o aglomeración de las partículas. Si las partículas se someten a una operación de reducción del tamaño de partícula, se puede añadir el dispersante durante la reducción del tamaño a fin de inhibir la agregación de las partículas entre sí para formar masas más grandes.
- 10 Ejemplos de tensioactivos/dispersantes adecuados incluyen, si bien no se limitan al mismo, Nuosperse AQ-200 suministrado por Elementis Specialties, Inc., 469 Old Trenton Road, East Windsor, NJ 08512 o se pueden usar otros humectantes hidrófobos con propiedades de resistencia al agua y resistencia al restregado. En general, puede ser adecuado cualquier dispersante tensioactivo, dispersante de silicio, etc. para su uso en las composiciones. En la fórmula se pueden incorporar dispersantes, tensioactivos o agentes de superficie activa poliméricos y no poliméricos.
- 15

#### Mineral de silicato

- 20 Además de otros componentes, se añade opcionalmente un mineral o minerales de silicato a las composiciones de marcado para ajustar las propiedades reológicas de las composiciones de marcado y proporcionar durabilidad a los marcados con láser. Ejemplos no limitantes de los minerales de silicato que se pueden usar de acuerdo con la presente materia incluyen filosilicatos seleccionados entre el grupo de la serpentina, el grupo de los minerales de arcilla, el grupo de la mica y el grupo de la clorita.

#### 25 Componentes adicionales

Las composiciones de marcado pueden incluir opcionalmente aditivos conocidos generalmente en la técnica para la mejora de la dispersabilidad, la humectación, el flujo y la reología, y para aliviar los defectos del relieve de la superficie.

- 30 Las composiciones de marcado de la presente materia incorporan estos componentes adicionales dependiendo de la aplicación prevista. Ejemplos no limitantes de aditivos habituales incluyen filosilicatos, aglutinantes de resina, fritas de vidrio, precursores de frita de vidrio, óxidos de metal, metales, fundentes, oxidantes, reductores, dispersantes, tensioactivos, agentes colorantes, agentes de ajuste de la viscosidad, controladores de flujo, estabilizantes, codisolventes tales como alcoholes y promotores de transparencia para promover el mantenimiento de las características ópticas de las composiciones de marcado. Como se ha indicado, el uso de uno o más aditivos en la composición o composiciones de marcado es opcional.
- 35

#### Composiciones de marcado específicas

- 40 Las composiciones de marcado se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de sustrato que va a ser marcado con láser. Es decir, un tipo de composición es una composición de marcado para vidrio. Otra composición es una composición de marcado para material cerámico. Igualmente, otra composición es una composición de marcado para metal. En el presente documento se discuten cada una de estas composiciones.

- 45 En aplicaciones para vidrio de acuerdo con la presente materia, la opacidad, los valores de color (a y b) y el contraste (valor de L) de la marca respecto al 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 o combinaciones de estas propiedades son importantes.

- 50 Por "vidrio" se entienden vidrios con plomo o sin plomo tales como silicatos sódicos-cálcicos, borosilicatos, silicatos de aluminio, sílice fundida y similares. La transparencia, la translucidez y la opacidad de las composiciones de marcado dependen del tamaño de partícula óptimo para las partículas absorbentes. Para el marcado con láser de determinados sustratos de vidrio, puede ser necesario que la marca resultante sea opaca para una aplicación, mientras que otra aplicación para vidrio puede requerir una transparencia o una translucidez cuando se marca con láser para mostrar cierto efecto a través del vidrio. La optimización de la distribución del tamaño de partícula de las composiciones influye en la transparencia, la translucidez y la opacidad de la muestra marcada con láser terminada.
- 55

- 60 En una descripción, las composiciones de marcado para vidrio usan (i) una o más poblaciones de partículas absorbentes, (ii) un vehículo y (iii) uno o más aditivos opcionales. Con respecto a las partículas absorbentes, ejemplos no limitantes de materiales y concentraciones incluyen de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 50 % de compuestos complejos inorgánicos, de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 25 % de un compuesto o compuestos de zirconio, de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 10 % de compuestos de silicio y/o de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 12 % de compuestos de calcio. Compuestos complejos inorgánicos adecuados incluyen pigmentos inorgánicos y óxidos. Compuestos de zirconio adecuados incluyen óxidos y silicatos de zirconio. Compuestos de silicio adecuados incluyen minerales de filosilicato.
- 65

Compuestos de calcio adecuados incluyen óxidos y carbonatos de calcio.

5 En otra descripción, el compuesto absorbente comprende de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de los compuestos complejos inorgánicos; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 30 % en peso de compuestos de zirconio; de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso de compuestos de silicio; y de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso de compuestos de calcio.

10 Normalmente, el tamaño de las partículas absorbentes en la composición de marcado para vidrio varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 micrómetros, y, opcionalmente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 micrómetros. En una realización, la forma de las partículas absorbentes en las composiciones de marcado para vidrio tiene estructura de espínula; sin embargo, la presente materia incluye formas adicionales tales como la espínula inversa. Las partículas absorbentes tales como pigmentos inorgánicos y precursores de pigmentos pueden ser triclínicas, monoclinicas, cúbicas, isoméricas, tetragonales, hexagonales, trigonales y, en algunos casos, polimórficas.

15 En una realización, el vehículo para las composiciones de marcado para vidrio es etanol, agua, acetona, metil etil cetona y combinaciones de los mismos.

20 Composiciones de marcado para material cerámico

En aplicaciones cerámicas de acuerdo con la presente materia, la opacidad y los valores de color (a y b) tienen un efecto mayor sobre el contraste de la marca con respecto al sustrato que el valor de la luminosidad (L) de la marca. Esto es debido a que la marca se hace más opaca y enmascara la baldosa cerámica.

25 Por "materiales cerámicos" se entiende materiales inorgánicos, no metálicos, de alto punto de fusión que son denominadas comúnmente en la bibliografía como cerámicas de arcilla y cerámicas especiales. Ejemplos de los mismos son óxidos en forma cristalina o vítrea, por ejemplo, aluminosilicatos o aluminoboratos de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como no óxidos tales como carburos, nitruros y siliciuros. Sustratos cerámicos normales incluyen baldosas, aparatos sanitarios, cuerpos de gres, cuerpos de porcelana y ladrillos, así como sustratos cerámicos de calidad electrónica tales como sílice, alúmina, nitruro de aluminio, etc.

30 En una descripción, las composiciones de marcado para material cerámico usan (i) una o más poblaciones de partículas absorbentes, (ii) un vehículo y (iii) uno o más aditivos opcionales. Con respecto a las partículas absorbentes, ejemplos no limitantes de materiales y concentraciones incluyen de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 50 % de compuestos complejos inorgánicos, de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 30 % de un compuesto o compuestos de zirconio y/o de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 25 % de un compuesto o compuestos de silicio. En una realización, los compuestos complejos inorgánicos son pigmentos inorgánicos y óxidos. En una realización, los compuestos de zirconio adecuados son óxidos y silicatos de zirconio.

40 En una realización, los compuestos de silicio son minerales de filosilicato.

45 Grupos absorbentes adicionales incluyen óxidos de metal, pigmentos inorgánicos, precursores de pigmentos inorgánicos y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de partículas absorbentes de óxido de metal incluyen compuestos complejos inorgánicos, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de aluminio, óxido de cromo, óxido de plomo, óxido de plomo y cromo, óxido de plomo y azufre, óxido de bismuto y vanadio, óxidos de molibdeno, óxido de manganeso y hierro, óxido de titanio, etc. Ejemplos no limitantes de compuestos de metal incluyen compuestos de cobre, compuestos de plata, compuestos de oro, etc. Ejemplos no limitantes de compuestos de pigmentos inorgánicos incluyen aluminatos de cobalto, negro de carbón, sulfuro estánnico, seleniuro de cadmio, etc.

50 En una realización, las composiciones de marcado para material cerámico comprenden también una frita de vidrio; uno o más óxidos metálicos de complejos inorgánicos tales como óxidos metálicos azules, negros, rojos, amarillos, verdes, marrones y naranjas de complejos inorgánicos, un opacificante de óxido metálico; y agua como vehículo. La frita de vidrio se usa en una concentración de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso y, como alternativa, de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso. El componente de óxidos metálicos de complejos inorgánicos se usa en una concentración de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 40 % en peso y, más opcionalmente de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 30 % en peso. El opacificante de óxido metálico se usa en una concentración de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 30 % en peso y, como alternativa, de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso. Ejemplos no limitantes de opacificantes de óxido metálico son

55 CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y compuestos de zirconio. El vehículo se usa en una concentración de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 65 % en peso y, como alternativa, de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 60 % en peso.

65 Normalmente, el tamaño de las partículas absorbentes en las composiciones de marcado para material cerámico varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10,0 micrómetros, y, como alternativa, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 5 micrómetros. El tamaño de partícula depende del tipo y/o la composición de marcado usada

- para el marcado. Por ejemplo, en una realización, cuando se usa un láser de fibra no pulsado de 10 vatios, se usan partículas que tienen un tamaño de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 5 micrómetros. Y en otra realización, cuando se usa un láser de CO<sub>2</sub> de 30 vatios, se usan partículas que tienen un tamaño de aproximadamente 0,08 micrómetros a aproximadamente 4 micrómetros. La forma de las partículas absorbentes en las composiciones de marcado para material cerámico es de espinela en una realización, sin embargo, la presente materia incluye formas adicionales tales como la espinela inversa. Las partículas absorbentes tales como pigmentos inorgánicos y precursores de pigmentos pueden ser triclinicas, monoclinicas, cúbicas, isoméricas, tetragonales, hexagonales, trigonales, etc. y, en algunos casos, polimórficas.
- 5
- 10 Composiciones de marcado para metal
- Por "metales" se entiende metales, ferrosos y no ferrosos, que pueden ser metales elementales puros o aleaciones y que incluyen revestimientos o capas de metalización con propiedades similares.
- 15 En una descripción, las composiciones de marcado para metal usan (i) una o más poblaciones de partículas absorbentes, (ii) un vehículo y (iii) uno o más aditivos opcionales. Las partículas absorbentes comprenden un compuesto o compuestos de molibdeno, un compuesto o compuestos de vanadio, un compuesto o compuestos de silicio y combinaciones de los mismos.
- 20 Normalmente, el tamaño de las partículas absorbentes en la composición de marcado para metal varía de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10,0 micrómetros. Las partículas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros se usan para el marcado con un láser de fibra no pulsado de 10 vatios y de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 10 micrómetros para su uso con un láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios.
- 25 Las composiciones de marcado para metal comprenden compuestos de molibdeno, compuestos de silicio y compuestos de vanadio. Las partículas del componente absorbente se usan en las siguientes concentraciones: de un 10 % en peso a un 50 % en peso de compuestos de molibdeno, de un 5 % en peso a un 25 % en peso de compuestos de vanadio y de un 3 % en peso a un 20 % en peso de compuestos de silicio. En una realización, un compuesto de silicio es un mineral de filosilicato. Ejemplos de minerales de filosilicato son los del grupo de la serpiente, el grupo de los minerales de arcilla, el grupo de la mica y el grupo de la clorita.
- 30 En una realización, las composiciones de marcado para metal comprenden adicionalmente uno o más óxidos metálicos en una concentración de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso y, como alternativa, de aproximadamente un 15 % en peso a aproximadamente un 35 % en peso; compuestos de silicio en una concentración de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso; y sales de metal en una concentración de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso, como alternativa, de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 7 % en peso.
- 35 El vehículo comprende uno o más alcoholes y/o agua. En un aspecto, las partículas absorbentes se combinan con de aproximadamente un 20 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso de etanol como vehículo.
- 45 Independientemente del tipo de composición o uso final previsto para la composición, las composiciones se pueden preparar mediante técnicas convencionales de combinación y mezcla. Las partículas absorbentes se pueden someter a una o más operaciones de reducción del tamaño para obtener un tamaño de partícula promedio, o un intervalo de tamaños de partícula promedio, deseado.
- 50 En las composiciones de marcado para vidrio, las composiciones de marcado para material cerámico y las composiciones de marcado para metal previamente descritas, se usan una o más poblaciones de partículas absorbentes.
- Métodos
- 55 En general, la calidad de la marca depende de una serie de factores que incluyen el sustrato usado, la velocidad de marcado, el tamaño del punto de láser, la superposición de haces, el espesor de los materiales y los parámetros del láser. Las composiciones de marcado se pueden aplicar al sustrato mediante varios métodos que incluyen una técnica con pincel, enmascaramiento, dosificación, deposición, dispensación, revestimiento, medición, pintura, pulverización, impresión con tampón, serigrafía, revestimiento con rodillo, cinta y otros.
- 60 Los procedimientos de marcado comprenden generalmente tres operaciones. Una operación implica la aplicación de la composición de marcado a un sustrato. Otra operación implica la unión de la composición de marcado al sustrato con un láser. Y la otra operación implica la eliminación del material en exceso no unido del sustrato.
- 65 De acuerdo con la presente materia, una porción seleccionada del material de marcado se adhiere de forma permanente al sustrato tras la irradiación. Tal como se usa en el presente documento, el término "adherir" se usa para designar cualquier medio permanente de unión del material de marcado irradiado al sustrato. Por ejemplo, el

material de marcado irradiado se puede adherir a la superficie del sustrato mediante sinterización del material de marcado al sustrato, fusión del material de marcado a la superficie del sustrato, difusión de al menos una porción del material de marcado en el sustrato, reacción del material de marcado con el sustrato y similares.

5 Tal como se usa en el presente documento, el término "marcado permanente" significa un marcado no temporal que posee, por ejemplo, una resistencia al desgaste, una resistencia a la corrosión y/o una resistencia a la decoloración relativamente elevadas. Aunque no se desea quedar ligado a una teoría particular, se cree que la interacción de la energía radiante y el material de marcado da como resultado un revestimiento inerte unido mecánicamente y químicamente al material del sustrato. Se cree que la capa de marcado forma enlaces covalentes con el material del sustrato y que este enlace químico supera la fuerza de la unión mecánica.

10 Tras la unión de la composición de marcado al sustrato por exposición o irradiación con láser, la composición de marcado resultante se fusiona con el sustrato y, en la mayoría de los casos, la composición de marcado es tan duradera como el propio sustrato.

15 El uso y/o la combinación de diferentes composiciones de la composición de marcado, la segunda aplicación y/o posteriores aplicaciones de la composición de marcado y/o el ajuste de los parámetros del láser conllevarán variaciones de la durabilidad, el aspecto y la forma estructural de la marca resultante y forman parte de la presente materia. Todas estas características de marcado se pueden conseguir con el uso de un láser de diodo refrigerado por aire de baja potencia y bajo coste. Además, se puede obtener una variedad infinita de colores.

#### Aplicación

25 En un aspecto particular, la presente materia proporciona un medio de transferencia de marcado para su uso en procedimientos de marcado con láser. Estos medios incluyen un vehículo al que se aplica, o en el que se incorpora, la composición de marcado necesaria.

30 El espesor del revestimiento resultante se puede ajustar y/o controlar mediante el uso de agentes de viscosidad en la composición, mediante el control de la temperatura y mediante tratamientos opcionales o revestimientos previos sobre la superficie que se va marcar. Dependiendo de la concentración del agente o agentes colorantes en la composición y otros factores, el ajuste del espesor del revestimiento se puede usar para controlar, al menos parcialmente, el contraste u oscuridad de los marcados. Normalmente, el espesor del revestimiento variará dependiendo de la química del revestimiento y de la estabilidad térmica.

35 Las composiciones de marcado se aplican normalmente al sustrato con un espesor de al menos aproximadamente 0,1 micrómetros, como alternativa de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 micrómetros, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 micrómetros, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 micrómetros.

40 Las composiciones de marcado de la presente materia se pueden disponer sobre un sustrato empleando diferentes medios según los requerimientos de las diferentes aplicaciones. Las características de los marcados con láser se pueden adecuar en parte modificando los componentes de las composiciones de marcado y, en parte, seleccionando los medios o modos apropiados para aplicar las composiciones de marcado a un sustrato.

45 De acuerdo con la presente materia, las composiciones de marcado están en forma sólida y en forma líquida.

50 En un aspecto, la presente materia comprende una composición de marcado sólida en forma de un polvo. Las composiciones de marcado en forma de polvo se pueden poner en contacto con la superficie del sustrato con el espesor deseado mediante deposición, dispensación, revestimiento, medición, dosificación, enmascaramiento, pintura o similares del polvo sin disolvente.

55 En un aspecto, la presente materia comprende una composición de marcado en forma de un líquido. Se usan medios basados en agua debido a su mínimo impacto ambiental, aunque también se pueden usar medios basados en disolventes para controlar la velocidad de secado, la dispersión o la sensibilidad a la humedad de determinados materiales de marcado. De acuerdo con una realización, se pueden usar materiales sol-gel para aplicar el material de marcado al sustrato. Cuando se usan dispersiones, la capa depositada se puede secar antes de la etapa de irradiación, aunque esto no es necesario. El material de marcado en forma líquida se puede aplicar sobre la superficie del sustrato mediante diversos métodos tales como la serigrafía, pintura, revestimiento de inundación, aplicación con pincel, pulverización, revestimiento con rodillo, inmersión, revestimiento de flujo, aplicación electrostática y aplicación con raqueta.

65 En un aspecto de la presente materia, se formulan composiciones de marcado en forma líquida en una composición de revestimiento que se deposita sobre una superficie portadora. La composición puede estar, por ejemplo, en forma de una formulación adhesiva sensible a la presión. Como alternativa, la composición de marcado se puede incorporar, por ejemplo, a una película polimérica flexible del portador tal como de poliéster, polietileno o polipropileno.

Estas composiciones se pueden incorporar entonces a una cinta y/o una etiqueta para disponerlas sobre una porción de un sustrato. Esta cinta puede estar en forma de etiquetas ligeramente autoadhesivas sensibles a la presión o una cinta no adhesiva presionada sobre la superficie del sustrato. La cinta puede ser transparente, opaca o translúcida. La fabricación de la etiqueta y la cinta aseguran un espesor adecuado y uniforme y la composición de la composición de marcado se pone en contacto después con la superficie del sustrato. Portadores adecuados para este tipo de estrategia de aplicación son, por ejemplo, papel y películas de plástico flexibles tales como películas de poliéster, polietileno y polipropileno. No es necesario usar una cinta o una película con adhesivo. Se contempla también que se pueda usar prácticamente cualquier película sencilla o múltiple como portador para una composición de marcado siempre que la película no interfiera con la composición de marcado tras la aplicación a la misma y que la energía del láser pueda penetrar el espesor de la película para llegar a la composición de marcado y efectuar el marcado sobre la superficie de interés.

Los materiales adicionales usados en la aplicación de la composición de marcado en forma líquida o en la fabricación de la cinta y/o etiquetas se vaporizan esencialmente y los vapores se ventilan del sustrato. Se puede crear un flujo laminar de aire a lo largo de la superficie del sustrato mediante un equipo de ventilación y/o de evacuación para asegurar un entorno localizado consistente en el que se pueda efectuar el procedimiento.

En otro aspecto, se dispersan materiales de marcado en polímeros o ceras de alta temperatura y se aplican a una porción de un sustrato a partir de una mezcla fundida caliente o mediante frotado de la superficie del sustrato con tal material.

#### Unión

Una vez que se ha aplicado el material de marcado a la superficie del sustrato, se irradia una porción seleccionada del material de marcado con un haz para adherir el material de marcado irradiado al sustrato y formar un marcado permanente sobre el mismo. Para muchos tipos de marcados, la porción seleccionada del material de marcado que se va a irradiar puede comprender de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 99 por ciento del área superficial total de la capa del material de marcado, normalmente de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 95 por ciento. En una realización, se usa un láser para irradiar de forma selectiva el material de marcado. Sin embargo, se pueden usar otras formas de energía focalizada de acuerdo con la presente materia. La irradiación se puede lograr moviendo un haz de láser sobre un sustrato estacionario usando métodos convencionales de orientación del haz, moviendo el sustrato con respecto al haz de láser y/o enmascarando el sustrato. La irradiación con láser normalmente se logra dirigiendo el haz directamente a la capa de material de marcado, aunque también se puede conseguir dirigiendo el haz a través de un sustrato suficientemente transparente.

Se puede usar una amplia gama de láseres para la presente materia. Los láseres útiles para su uso en los presentes métodos son los conocidos como láseres de CO<sub>2</sub> y láseres de fibra.

Un láser de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> están disponibles en el mercado procedentes de numerosas fuentes. Una láser de CO<sub>2</sub> adecuado es un láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios con una longitud de onda de aproximadamente 9,2 a aproximadamente 11,4 micrómetros.

Un láser de fibra en el que el medio de ganancia activa es una fibra óptica dopada con elementos de las tierras raras tales como erbio, iterbio, neodimio, disprosio, praseodimio y tulio. Están relacionados con amplificadores de fibra dopada, que proporcionan una amplificación de la luz sin aplicación de láser. Los láseres de fibra también están disponibles en el mercado procedentes de numerosas fuentes. Un láser de fibra adecuado es un láser de fibra no pulsado 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 que se va a marcar con láser. Ajustes típicos para un láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios para marcados con láser universales es de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 100 % de potencia máxima a velocidades de aproximadamente 12,5 a aproximadamente 250 centímetros por segundo (de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 pulgadas por segundo). Para la mayoría de revestimientos, se usa un nivel de potencia de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 35 % de potencia máxima a velocidades de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 250 centímetros por segundo (de 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 centímetros por segundo (de aproximadamente de 3 a 100 pulgadas por segundo) y la potencia puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 vatios. El término "velocidad", tal 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 el láser. Las condiciones de marcado variarán de un láser a otro y la producción de una marca no se limita a un láser particular. El cambio a un láser de una potencia más alta o más baja cambiaría los parámetros de marcado, y de este modo se podría marcar a un menor % de potencia y a una velocidad mayor o viceversa. La combinación particular del ajuste de potencia, velocidad de marcado y otros parámetros para el láser de interés se puede determinar mediante un ensayo empírico a fin de identificar los ajustes óptimos.

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

5 De acuerdo con la presente materia, el tamaño del punto de láser que incide en el material de marcado normalmente tiene un diámetro superior a 0,1 micrómetros, como alternativa de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 micrómetros, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 micrómetros. La velocidad con la que el haz del láser se mueve a través de la superficie del material de marcado puede variar de 2,5 a aproximadamente 250 cm/min (de 1 a aproximadamente 100 pulgadas/minuto) (hasta aproximadamente 250 cm/min), como alternativa de aproximadamente 2,5 o 5 a aproximadamente 50 cm/min (de aproximadamente 1 o 2 a aproximadamente 20 pulgadas/minuto) para la mayor parte de espesores y composiciones de material de marcado. El haz de láser se puede proyectar con una superposición de haz de un 1 a un 100 por ciento, como alternativa de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 por ciento para muchas aplicaciones. Se controlan los parámetros del láser a fin de proporcionar un calentamiento localizado suficiente del material de marcado evitando a la vez daños no deseados al sustrato.

20 Una vez dispuesta la composición de marcado sobre una porción del sustrato, el haz que sale de la fuente de energía radiante incide sobre el material de marcado, que absorbe la energía radiante y aumenta su temperatura hasta la requerida. Al absorber la energía radiante, al menos una porción de la composición de marcado se excita, es decir, sus átomos o moléculas pasan 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 de marcado con respecto al 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, el material de marcado y el sustrato se mantendrán unidos permanentemente para formar una nueva capa de marcado sobre el sustrato. Los materiales de marcado se pueden formular para que absorban cantidades específicas de una longitud de onda determinada de la energía radiante.

30 Los marcados permanentes producidos de acuerdo con la presente materia tienen un espesor de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 micrómetros medido desde la superficie del sustrato. En otro aspecto, el espesor es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 30 micrómetros. En un aspecto, no se observa esencialmente ninguna indentación 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.

35 Tras la irradiación, se pueden obtener muchos tipos diferentes de composiciones de marcado permanentes de acuerdo con la presente materia. Ejemplos de composiciones de marcado permanente incluyen fritas de vidrio sinterizadas, coloreadas o incoloras, cromóforos inorgánicos fusionados en la superficie del sustrato de vidrio o de metal, una combinación de los dos y un óxido metálico fusionado en la superficie de vidrio o de metal o reaccionado con el material del sustrato. Debido a la interacción con el material de marcado, la composición del marcado puede depender de la composición del sustrato.

45 Para el marcado con láser son adecuados varios métodos diferentes, por ejemplo: a) el método de máscara mediante el cual el área que se va a marcar se recubre de manera uniforme con la composición de marcado y la energía radiante pasa a través de una máscara fija específica de datos e incide sobre la composición de marcado para producir la marca deseada; y b) el método de matriz de puntos mediante el cual el área que se va a marcar se recubre de manera uniforme con la composición de marcado y la energía radiante pasa a través de una máscara de matriz de puntos, de datos intercambiables controlada por ordenador e incide sobre la composición de marcado para producir la marca deseada; y c) el método de desviación del haz mediante el cual el área que se va a marcar se recubre de manera uniforme con la composición de marcado y la energía radiante pasa a través de un cabezal de orientación del haz e incide sobre la composición de marcado para producir la marca deseada; y d) el método del trazador X-Y mediante el cual el área que se va a marcar se recubre de manera uniforme con la composición de marcado y la energía radiante se mueve sobre un mecanismo de tipo plataforma X-Y que utiliza espejos y/u óptica de fibra e incide sobre la composición de marcado para producir la marca deseada; y e) el método de partes móviles mediante el cual el área que se va a marcar se recubre de manera uniforme con la composición de marcado y la pieza de trabajo que se va a marcar se mueve usando una fase X-Y accionada por motor bajo un haz estacionario que incide sobre la composición de marcado para producir la marca deseada; y f) el método de irradiación de área con el que la composición de marcado específica de datos se aplica de manera uniforme a la superficie de la pieza de trabajo y el área de marcado específica de datos se irradia por medio de un mecanismo de orientación del haz o moviendo la pieza de trabajo bajo un haz estacionario. En los métodos b), c), d), e) y f), el láser se puede combinar con un sistema de marcado con láser de modo que la composición de marcado se puede irradiar con cualquier dígito, letra y símbolo especial programado por ordenador donde el haz de láser incide en la composición de marcado de la manera más eficiente posible.

65 El haz de láser, cuyo movimiento se puede controlar mediante un ordenador, se puede usar para crear símbolos o diseños discretos o, como alternativa, se puede indexar en serie a través de la superficie del material de marcado

para crear al mismo tiempo múltiples símbolos o diseños. Por ejemplo, se puede crear una palabra produciendo con el láser cada letra de la palabra por separado, o barriendo el láser por toda la palabra para formar todas las letras al mismo tiempo.

5 Durante la etapa de irradiación, la superficie del sustrato se puede exponer a cualquier tipo de atmósfera deseado. 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.

10 Se pueden usar gases oxidantes o reductores en combinación con gases inertes. También es posible controlar la atmósfera sobre la superficie del sustrato según el tipo de medio en el que se dispersa el material de marcado. La atmósfera a la que está expuesta la superficie del sustrato puede influir en el color y la calidad de la marca. De acuerdo con la presente materia, se puede usar para el marcado un único haz de láser. Como alternativa, se pueden usar dos o más haces de láser. Por ejemplo, se puede usar un primer haz de láser para precalentar el material de marcado y el sustrato, seguido de un segundo láser que se usa para adherir el material de marcado al sustrato precalentado. Esto es particularmente ventajoso para marcar vidrio ya que el precalentamiento puede ayudar a reducir el estrés interno y las microfisuras que pueden resultar de la operación de marcado con láser.

20 Eliminación del exceso

Los métodos de la presente materia implican eliminar el exceso de la composición de marcado del sustrato. El exceso de material no unido a la superficie del sustrato se puede eliminar mediante procedimientos de limpieza convencionales. En aplicaciones de gran volumen, la composición de marcado no usada se puede recuperar del procedimiento de limpieza y se puede reutilizar.

30 La eliminación del exceso de material de marcado se lleva a cabo dependiendo de la forma y la técnica de aplicación empleadas para administrar y aplicar la composición de marcado. Por ejemplo, si la composición de marcado estaba en forma de polvo, el exceso de polvo no sometido a la irradiación con láser se puede eliminar mediante barrido, desempolvado, lavado, eliminación con cepillo, aspirado, sublimado, soplado del sustrato o similar. Por otro lado, si el artículo utilizado para aplicar la composición de marcado era un soporte de cinta, la porción de la cinta no irradiada por el láser se puede despegar del sustrato. La porción irradiada de las composiciones de marcado permanece adherida al sustrato formando una marca permanente.

35 Los métodos de la presente materia permiten la formación de marcas oscuras o de alto contraste sobre una porción de un sustrato. Las marcas de alto contraste o marcas oscuras, para los fines de la presente 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 sobre un sustrato transparente como una marca negra, marrón, morada, azul, verde u otra marca de alto contraste, oscura o coloreada.

40 Después de la formación de un revestimiento de la composición sobre la superficie de interés, el revestimiento y la superficie subyacente se irradian selectivamente con la fuente de energía indicada que, en una realización, comprende un láser. El término "irradiado selectivamente" se refiere a dirigir la energía del láser solo a regiones particulares localizadas en el revestimiento y la superficie subyacente. Estas porciones se corresponden con la forma y/o el contorno de las marcas deseadas. El láser se opera tal como se ha descrito previamente, es decir, a los niveles de potencia y velocidades indicados. La distancia de la fuente de láser desde la superficie que se va a marcar varía dependiendo de la distancia focal del haz de láser. Normalmente, se pueden usar una o más lentes para enfocar el haz de láser a 3,8, 5 y 10 centímetros (1,5, 2 y 4 pulgadas) desde la superficie, por ejemplo. Para muchas aplicaciones de marcado, es apropiada una distancia de aproximadamente 3,8 centímetros (1,5 pulgadas) entre la lente y la superficie que se va a marcar para un láser de CO<sub>2</sub> tal como se describe en el presente documento.

55 Tal como se ha explicado previamente, y aunque no se desea quedar ligado a una teoría particular, se cree que la exposición a una energía del láser relativamente elevada da como resultado un aumento de la temperatura de la composición o composiciones de marcado. El uso de partículas relativamente pequeñas aumenta también el área superficial global de las partículas y aumenta, por tanto, el grado de absorción de energía. Asimismo, reduciendo el tamaño de partícula se incrementa la relación entre el área superficial y la masa para una partícula dada. Las partículas con una elevada relación entre el área superficial y la masa se pueden calentar más rápidamente y, por tanto, exhiben aumentos más rápidos de la temperatura al exponerlas a la energía del láser en comparación con partículas mayores que tienen una menor relación entre el área superficial y la masa.

60 El uso y/o la combinación de diferentes composiciones de la composición de marcado, la segunda aplicación y/o posteriores aplicaciones de la composición de marcado y/o el ajuste de los parámetros del láser conllevarán variaciones de la durabilidad, el aspecto y la forma estructural de la marca resultante. Así pues, el experto en la materia del marcado con láser puede crear una amplia variedad de características de marcado que se adecuen a sus requerimientos. Todas estas características de marcado se pueden conseguir con el uso de un láser de diodo

refrigerado por aire de baja potencia y bajo coste. Además, se puede obtener una variedad infinita de colores.

Se pueden producir varios tipos de marcas de acuerdo con la presente materia. Por ejemplo, las marcas pueden comprender símbolos alfanuméricos, gráficos, logotipos, diseños, decoraciones, marcados en serie, 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 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 de láser y el tamaño de partícula del material de marcado. El contraste de luminancia de la marca respecto al sustrato viene determinado normalmente por el tamaño de partícula junto con la energía del haz de láser, el material de marcado y la atmósfera en la que se lleva a cabo el marcado.

Asimismo, los marcados presentes tienen propiedades de desgaste, corrosión y resistencia a la decoloración favorables, que están determinadas por el material de marcado y los parámetros de marcado. Por ejemplo, las marcas creadas con fritas de vidrio tienen propiedades de resistencia al desgaste, a la corrosión y a la decoloración similares a la resistencia del vidrio a partir del cual se realizó la fritada.

Además, usando un hardware y un software convencionales de control de láser, las marcas de la presente materia se pueden modificar rápidamente de una operación a otra para aplicaciones tales como un marcado en serie, códigos de barras, control de calidad de fabricación y fabricación automatizada.

#### Evaluaciones

Se efectuaron una serie de investigaciones en las que se midió el contraste de las marcas formadas usando un método de marcado con láser a medida que variaba el tamaño de partícula de las composiciones de marcado.

#### Ejemplo 1

En una primera investigación, se prepararon varias composiciones de marcado que comprendían partículas absorbentes de un compuesto de molibdeno, un filosilicato y un compuesto de vanadio dispersadas en etanol. Se prepararon cinco composiciones, designadas como A-E, siendo todas las composiciones idénticas excepto por el tamaño de partícula medio del compuesto de molibdeno, del filosilicato y del compuesto de vanadio. El tamaño de partícula se redujo mediante molienda de las partículas en un molino de alta velocidad usando bolas de zirconio de 0,16 centímetros (1/16 pulgadas) durante periodos de tiempo progresivamente más largos y se midió con un analizador de la distribución de los tamaños de partícula de dispersión láser Horiba LA-910 de Horiba Scientific, 3880 Park Avenue, Edison, NJ 08820-3097. El tamaño de tamaño de partícula medio es el tamaño de partícula promedio de todas las partículas del compuesto de molibdeno, del filosilicato y del compuesto de vanadio. Específicamente, la tabla 2 enumera el tamaño de partícula medio y el tiempo de molienda correspondiente para cada composición:

Tabla 2 - Tamaños de partícula medios y tiempos de molienda de un sistema de metal

Composición	Tamaño de partícula medio (µm)	Tiempo de molienda (min)
A	8,4	--
B	6,2	20
C	3,8	60
D	2,2	80
E	1,2	120

Después de la reducción del tamaño de partícula, se prepararon las composiciones A-E y se usaron después en los métodos de marcado con láser. Específicamente, se marcó un sustrato de acero inoxidable usando las composiciones A-E y un láser de fibra no pulsado de 10 vatios. El contraste de las marcas resultantes se midió usando un colorímetro y se incluyó un iluminante CIE a 10 grados con brillo D65. La tabla 3 expuesta a continuación muestra el contraste medido para cada marca. Cuanto menor es el valor de L, mayor es el contraste.

Tabla 3 - Contraste de las marcas de sistemas de metal

Composición	Valor de L	ΔL de la composición A
A	30,4	
B	29,7	-0,70

(continuación)

Composición	Valor de L	$\Delta L$ de la composición A
C	40,9	10,5
D	43,2	12,8
E	38,3	7,9

Tal como se muestra en la tabla 3, la composición B exhibía el mayor contraste (marca más oscura) usando partículas absorbentes en la composición de marcado con láser que tenían un tamaño de partícula medio de 6,2 micrómetros. La composición A, con un tamaño de partícula medio de 8,4 micrómetros, proporcionaba también marcas con un contraste excelente. Basándose en estos datos y las descripciones proporcionadas en el presente documento, se cree que se pueden producir marcas con un excelente alto contraste usando un láser de fibra no pulsado de 10 vatios y composiciones de marcado con un tamaño de partícula absorbente medio de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros.

### Ejemplo 2

En otra investigación, se prepararon varias composiciones de marcado que comprendían partículas absorbentes de un compuesto de molibdeno, un filosilicato y un compuesto de vanadio dispersadas en etanol. Se prepararon cinco composiciones, designadas como F-J, siendo todas las composiciones idénticas excepto por el tamaño de partícula medio de las tres poblaciones de partículas absorbentes. El tamaño de partícula se redujo mediante molienda de las partículas en un molino de alta velocidad usando bolas de zirconio de 0,16 centímetros (1/16 pulgadas) durante periodos de tiempo progresivamente más largos. Específicamente, la tabla 4 enumera el tamaño de partícula medio y el tiempo de molienda correspondiente para cada una de las composiciones:

Tabla 4 - Tamaños de partícula medios y tiempos de molienda de un sistema de metal

Composición	Tamaño de partícula medio ( $\mu\text{m}$ )	Tiempo de molienda (min)
F	8,4	---
G	6,2	20
H	3,8	60
I	2,2	80
J	1,2	120

Después de la reducción del tamaño de partícula, se prepararon las composiciones F-J y se usaron después en los métodos de marcado con láser. Específicamente, se marcó un sustrato de acero inoxidable usando las composiciones F-J y un láser de  $\text{CO}_2$  de 40 vatios. El contraste de las marcas resultantes se midió usando un colorímetro y se incluyó un iluminante CIE a 10 grados con brillo D65. La tabla 5 expuesta a continuación muestra el contraste medido para cada marca. Cuanto menor es el valor de L, mayor es el contraste.

Tabla 5 - Contraste de las marcas de sistemas de metal

Composición	Valor de L	$\Delta L$ de la composición F
F	36,7	
G	37,8	1,1
H	39,3	2,6
I	37,0	0,3
J	36,8	0,1

Tal como se muestra en la tabla 5, la composición F exhibía el mayor contraste de marca usando partículas absorbentes en la composición de marcado con láser que tenían un tamaño de partícula medio de 8,4 micrómetros, cuando se usaba un láser de  $\text{CO}_2$  de 40 vatios. Sin embargo, basándose en estos datos y las descripciones del presente documento, se cree que se pueden producir marcas con un alto contraste usando un láser de  $\text{CO}_2$  de 40 vatios con composiciones de marcado con un tamaño de la partícula absorbente medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micrómetros.

### Ejemplo 3

En otra investigación, se dispersaron en un disolvente o un vehículo varias composiciones de marcado que comprendían partículas absorbentes de un compuesto complejo inorgánico, un compuesto de zirconio y un compuesto de silicio. Las composiciones eran idénticas excepto por el tamaño promedio de las partículas absorbentes de cada composición.

5

Tabla 6 - Tamaños de partícula medios de un sistema cerámico

Composición	Tamaño de partícula medio (µm)
K	4,51
L	0,82
M	1,18
N	2,2
O	3,67
P	4,51
Q	0,82
R	1,18
S	2,2
T	3,67

Se usó cada composición en un marcado con láser de un sustrato cerámico blanco usando un láser de fibra de 10 vatios o un láser de CO<sub>2</sub> de 30 vatios. Después de formar varias marcas, se midió el contraste mostrado en las tablas 7A y 7B siguientes.

10

Tabla 7A - Propiedades de color de las marcas de material cerámico usando un láser de fibra de 10 vatios

Composición	L	a	b	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
K	68,78	-1,7	-0,37				
L	67,75	-1,9	-0,57	-1,03	-0,2	-0,2	1,07
M	67,42	-1,83	-0,40	-1,36	-0,13	-0,03	1,37
N	69,17	-1,72	-0,13	0,39	-0,02	0,24	0,46
O	68,93	-1,65	-0,37	0,15	0,05	0	0,15

\* con respecto a la composición K.

Tabla 7B - Propiedades de color de las marcas de material cerámico usando un láser de CO<sub>2</sub> de 30 vatios

Composición	L	a	b	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
P	73,78	-1,60	-4,88				
Q	75,46	-1,49	-5,05	1,68	0,11	-0,17	1,69
R	74,47	-1,52	-5,03	0,69	0,08	-0,15	0,71
S	73,43	-1,55	-4,92	-0,35	0,05	-0,04	0,35
T	74,54	-1,52	-4,81	0,76	0,08	0,07	0,77

\* con respecto a la composición P

15

Tal como se demuestra en los resultados expuestos previamente en la tabla 7A, cuando se usa un láser de fibra no pulsado de 10 vatios, la composición de marcado se hace más oscura al reducir el tamaño de las partículas absorbentes mientras que los valores de color a y b permanecen constantes entre las diferentes composiciones en un intervalo de tamaños de partícula óptimo. El contraste es proporcionado por las marcas que se hacen cada vez más opacas y que enmascaran el sustrato de baldosa cerámica blanca. El tamaño medio óptimo de las partículas absorbentes es de aproximadamente 2,22 micrómetros a aproximadamente 3,67 micrómetros, para las composiciones N y O para este sistema de vidrioado cerámico.

20

Tal como se demuestra en los resultados expuestos previamente en la tabla 7B, cuando se usa un láser de CO<sub>2</sub> de 30 vatios, el tamaño medio óptimo de las partículas absorbentes es de aproximadamente 1,18 micrómetros a

25

aproximadamente 3,67 micrómetros para este sistema de vidrioado cerámico, ya que la opacidad y los valores de color son las variables más importantes cuando se mide el contraste con un sustrato cerámico. Este intervalo para el tamaño de las partículas absorbentes corresponde a las composiciones R, S y T para esta composición de marcado para material cerámico.

5

**Ejemplo 4**

En otra investigación adicional, se prepararon varias composiciones de marcado con partículas absorbentes que comprendían un compuesto complejo inorgánico, un compuesto de zirconio, un compuesto de silicio y un compuesto de calcio dispersadas en un disolvente o un vehículo. Las composiciones eran idénticas excepto por el tamaño promedio de las partículas absorbentes de cada composición. Las composiciones se aplicaron a un sustrato de vidrio y después se marcaron con láser usando un láser de fibra de 10 vatios o un láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios. Después del marcado, las muestras marcadas se leyeron en un espectrofotómetro sobre una cartulina Leneta blanca. Las tablas siguientes muestran que los marcados son más claros o más transparentes a medida que se reduce el tamaño de las partículas absorbentes mientras se usan los láseres de fibra y de CO<sub>2</sub>. La transparencia, la translucidez y la opacidad dependen de un tamaño óptimo de las partículas absorbentes. A medida que se reduce el tamaño de las partículas absorbentes, la superficie marcada con láser es más transparente y más clara.

10

15

Tabla 8A - Contraste de las marcas del sistema de vidrio usando un láser de fibra de 10 vatios

Tamaño de partícula medio (µm)	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
Patrón: 5,4				
4,4	-0,01	-0,10	-0,16	0,19
3,4	1,45	-0,33	-0,20	1,50
1,6	2,46	-0,25	0,40	2,50
* con respecto al patrón.				

20

Tabla 8B - Contraste de las marcas del sistema de vidrio usando un láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios

Tamaño de partícula medio (µm)	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
Patrón: 5,4				
4,4	-0,33	-0,02	-0,01	0,33
3,4	0,14	0,24	-0,30	0,41
1,6	1,36	0,36	0,84	1,64
* con respecto al patrón.				

25

30

Para el marcado con láser de determinados sustratos de vidrio, puede ser necesario que la marca resultante sea opaca para una aplicación, mientras que otra aplicación para vidrio puede requerir una transparencia o una translucidez cuando se marca con láser para mostrar cierto efecto a través del vidrio. La optimización del tamaño de las partículas absorbentes influye en la transparencia, la translucidez y la opacidad de la muestra marcada con láser terminada. Usando el láser de fibra no pulsado de 10 vatios, el tamaño medio óptimo de las partículas absorbentes para este sistema de vidrio es de aproximadamente 4,4 micrómetros a aproximadamente 5,4 micrómetros. Usando el láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios, el tamaño óptimo de las partículas para este sistema de vidrio es de aproximadamente 3,4 micrómetros a aproximadamente 5,4 micrómetros.

Sin duda, serán evidentes muchos otros beneficios para la aplicación y desarrollo futuros de esta tecnología.

35

Se entenderá que cualquiera de una o más características o componentes de una realización descrita en el presente documento se pueden combinar con una o más características o componentes diferentes de otra realización.

40

Tal como se describe anteriormente en el presente documento, la presente materia resuelve muchos problemas asociados a los dispositivos de tipos previos. Sin embargo, se entenderá que los expertos en la técnica pueden efectuar diversos cambios en los detalles, materiales y disposiciones de las partes, que se han descrito e ilustrado en el presente documento para explicar la naturaleza de la presente materia, sin apartarse del alcance de la presente materia, tal como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de formación de una marca, un signo, un texto o un diseño sobre un sustrato, comprendiendo el método:
- 5 proporcionar un sustrato;  
proporcionar una composición que incluye al menos un vehículo y al menos un compuesto absorbente seleccionado entre el grupo que consiste en pigmentos inorgánicos y óxidos, compuestos de zirconio, compuestos de silicio, compuestos de calcio, compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio, óxidos de metal, compuestos de metal, pigmentos inorgánicos, precursores de pigmentos inorgánicos y combinaciones de los mismos,  
10 en el que el al menos un compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre 0,1 micrómetros y 10,0 micrómetros;  
disponer la composición sobre al menos una porción del sustrato; y  
15 exponer al menos una porción de la composición a la luz láser de modo que aumente la temperatura de dicha al menos una porción de la composición, esta se adhiera al menos parcialmente al sustrato y forme un marcado sobre el sustrato que tiene una luminancia, un color y/o un grado de opacidad que contrastan con respecto al sustrato,  
en donde el sustrato comprende un metal; y  
20 el al menos un compuesto absorbente comprende de un 10 % en peso a un 50 % en peso de compuestos de molibdeno, de un 5 % en peso a un 25 % en peso de compuestos de vanadio y de un 3 % en peso a un 20 % en peso de compuestos de silicio.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
- 25 el tamaño de partícula promedio de el al menos un compuesto absorbente es de entre 5 micrómetros y 10 micrómetros; y  
dicha al menos una porción de la composición se expone a una luz láser de un láser de fibra no pulsado de 10 vatios.
- 30 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
- el tamaño de partícula promedio de el al menos un compuesto absorbente es de entre 1 micrómetro y 10 micrómetros; y  
35 dicha al menos una porción de la composición se expone a una luz láser de un láser de CO<sub>2</sub> de 35 vatios.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además eliminar del sustrato la composición no adherida.
- 40 5. Una composición para formar marcas o signos sobre un sustrato de metal tras la irradiación con láser de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la composición:
- al menos un vehículo;  
al menos un compuesto absorbente seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de molibdeno, compuestos de vanadio, compuestos de silicio y combinaciones de los mismos; y  
45 en donde el compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre 0,1 micrómetros y 10,0 micrómetros,  
en donde el al menos un compuesto absorbente comprende:
- 50 de un 10 % en peso a un 50 % en peso de compuestos de molibdeno;  
de un 5 % en peso a un 25 % en peso de compuestos de vanadio; y  
de un 3 % en peso a un 20 % en peso de compuestos de silicio.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre aproximadamente 5 micrómetros y aproximadamente 10 micrómetros.
- 55 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el compuesto absorbente tiene un tamaño de partícula promedio de entre 1 micrómetro y 10 micrómetros.
- 60 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el compuesto de silicio comprende un mineral de filosilicato seleccionado entre un grupo de serpentinas, un grupo de minerales de arcilla, un grupo de micas y un grupo de cloritas.
9. La composición de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente:
- 65 uno o más óxidos metálicos en una concentración de un 5 % en peso a un 50 % en peso,

compuestos de silicio en una concentración de un 3 % en peso a un 20 % en peso; y sales de metal en una concentración de un 2 % en peso a un 10 % en peso.

10. La composición de la reivindicación 5, en la que el vehículo comprende uno o más alcoholes y/o agua.