

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18.04.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.04.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10119302**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.09.2004**
(Věstník č. 9/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/004284**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/085807**

(21) Číslo dokumentu:

2003-2686

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :
C 03 C 21/00

(71) Přihlašovatel:
BORA GLAS GMBH, Halle/Saale, DE

(72) Původce:
Borek Reinhard, Halle/Saale, DE
Berg Klaus-Jürgen, Halle/Salle, DE
Rainer Thomas, Wernigerode, DE

(74) Zástupce:
Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob k laserově podporované implantaci
kovových iontů do skla k vytváření bezbarvých
a barevných pixelů**

(57) Anotace:
Laserově podporovaná implantace kovových iontů se provádí iontovou výměnou mezi dárcovským médiem vhodných kovových iontů a s ním se stýkajícím povrchem skla, přičemž difuze vhodných iontů do skla je místně omezená na rozsah zaostření laserového paprsku zaostřeného na povrch skla při teplotách pod teplotou měknutí skla a provede se během méně než jedné sekundy a že ke zhotovení barevných pixelů ve skle se přidají současně kovové částice způsobující zabarvení a procesy redukce difundujících iontů na atomy a agregace atomů na kovové částice potřebné k iontové výměně a difusi probíhají současně s nimi při teplotách, které jsou vyšší než potřebné k iontové výměně a difusi a leží pod teplotou měknutí skla, v čase kratším než jedna sekunda.

CZ 2003 - 2686 A3

Způsob k laserově podporované implantaci kovových iontů do skla k vytváření bezbarvých a barevných pixelů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu k laserově podporované implantaci kovových iontů pomocí iontové výměny, difuze a k barvení skla (viz např. /1/, /2/).

Pomocí tohoto způsobu je možné vytvářet ve skle jak bezbarvé pixely se změněným indexem lomu oproti okolí, tak rovněž barevné pixely, například stříbrně žluté nebo měděné rubínové.

Dosavadní stav techniky

Dosud se popisuje sklo pro identifikační nebo průmyslové účely většinou zevně. Jak známo, provádí se to popisem povrchu skla nebo opracováním povrchu skla.

Běžně se přitom na povrch skla nalepují folie z umělých hmot, které jsou předem nastříhány; další metodou k vnějšímu nanášení popisů na skleněné povrchy je síťotisk. Nalepené folie, jak rovněž nanesený síťotisk podléhají všem vnějším povětrnostním, jakož i mechanickým vlivům.

Známé způsoby popisu skleněných povrchů opracováním povrchu skla popisují způsoby pomocí leptání nebo rytí.

Nedostatkem těchto způsobů je poškození povrchů skla.

Proto se už delší dobu pracuje na způsobu laserově podporovaného vnitřního popisu skla. Těmito známými způsoby vnitřního popisu je možné ve skle vytvářet barevné značky, například ve stříbrně žlutí nebo měděné červení.

takový způsob byl například popsán v DD 215 776 „Způsob zhotovení barevných obrazů na skle“.

Podle tohoto způsobu se povrch skla natřený difusní barvou místně nataví pomocí infračerveného laserového záření a přitom difusní barva se konvekci vmísí do natavených oblastí skla. Pokud je sklo dostatečně horké, difundují barevné ionty z vmísené difusní barvy obklopující sklo: „...zanechají pro normální oko rovnoměrnou a trvalou stopu...“

Nedostatkem přitom jsou po místním natavení ve skle stále přetrvávající napětí v oblasti barevných stop a zvláště vyklenutí povrchu skla spojené s natavením

povrchu v oblasti laserové stopy, které použitelnost skla rozhodujícím způsobem omezují.

Podle dalšího známého způsobu se provádí vždy dva kroky tohoto způsobu po sobě.

V prvním kroku tohoto způsobu se implantují do skla vlivem iontové výměny mezi solnou taveninou a povrchem skla ionty Ag^+ nebo Cu^+ . Výměna iontů sama o sobě přitom ještě neovlivňuje žádné zabarvení skla. V druhém kroku tohoto způsobu následuje ohřev skla nebo určitých dílčích ploch absorpcí laserového záření soustředěného na povrch skla a tím k dojde k redukci iontů Ag^+ nebo Cu^+ do atomů redukčními prostředky vlastními pro sklo a k agregaci do kovových částic, které způsobují zabarvení skla.

Vlivem výhodných vlastností typických pro laserový nástroj opracování materiálu, jako je mnohostranná upotřebitelnost a rychlost, dá se druhý procesní krok zmíněných řešení podle stavu techniky provést malým nákladem a je možné ho velmi dobře do výrobních procesů integrovat. Naproti tomu je první procesní krok iontové výměny vlivem komplikované technologie a ve srovnání s druhým procesním krokem s podstatně delšími procesními časy při realizaci značně nákladnější. Tento druhý procesní krok se dá navíc k tomu ještě obtížně do výrobních procesů integrovat.

Technologické náklady jsou u velkých technických zařízení na iontovou výměnu značně vysoké, protože na homogenitu solných tavenin a teplotní pole jsou kladeny vysoké požadavky na jakost.

Kromě toho není možné tímto druhem iontové výměny zavést kovové ionty jen do dílčích oblastí, které se mají obarvit. Protože tyto dílčí oblasti v typických případech použití jsou oproti celkové ploše skel malé, vytváří toto omezení často podstatný ekonomický nedostatek.

Dalším způsobem vytváření značek, popisů a dekorací přímo pod povrchem skla pomocí difusních barev je použití folií, které jsou potištěny difusní barvou ve tvaru nápisů, symbolů nebo obrázků a lepí se na sklo, které má být popsáno jako „obtisky“.

Takto potištěné folie se proto označují také jako obtisky. V technické informaci /3/ se difusní barvy a obtisky popisují jako „difusní barvy“ – také nazývané žluté nebo stříbrné leptání – jsou to stříbro obsahující preparáty, které zdobenému sklu propůjčují žluté až tmavě hnědé transparentní zabarvení. „...difusní barvy mohou

být...pomocí obtisku přeneseny na dekorovaný předmět.“ Dalším výrobním příkladem jsou stahovací obrázky TRANSCOLOR od H. Albert OHG /4/.

Po jejich nalepení se skla ohřejí na teploty blízké transformační teplotě skla T_g , aby se umožnila difuze kovových iontů do skla, jejich následná redukce na atomy a nakonec agregace atomů tvořící barvicí kovové částice a aby se tak ve skle vytvořily značky nebo dekorace.

Vytvoření intenzivnějších barev vyžaduje teplotní proces trvající více hodin.

Velkým nedostatkem u těchto procesů kromě dlouhých procesních časů je, že se celé sklo musí ohřát na teploty, při kterých měkne tak, že ztrácí svůj tvar.

Aby se tomu zabránilo, rozděluje se často termický proces na více kratších na sebe navazujících termických kroků s ochlazením skla mezi jednotlivými kroky.

Následkem difusních procesů během temperování a technologických mezí tiskového procesu je možné dosáhnout tímto způsobem u popisů nebo dekorací jen menších rozlišení ve srovnání s rozlišeními, která jsou dosažitelná pomocí iontového popisu podporovaného laserem.

Dalším nedostatkem známého způsobu s použitím nalepovaných folií je, že tvar a velikost folie předurčuje vytvářený obraz a také není možné vytvářet různé intenzity barev.

Způsob barevného vnitřního popisu podporovaný laserem a způsob temperování skel polepených stahovacími obrázky se liší v zásadních krocích způsobu výměny iontů, redukce kovových iontů a vytváření kovových částic a konečně i v nutném místním ohřevu skla.

U prvního způsobu dochází v prvním kroku k úplnému ohřátí na teploty značně pod transformační teplotou T_g skla k tak zvané celkové nízkoteplotní iontové výměně, ve druhém místně omezeném kroku ohřevu vzniká rovněž místně omezená redukce kovových iontů a dochází k vytváření kovových částic.

U způsobu temperování skel polepených stahovacími obrázky dochází při kroku celkového ohřevu na teploty až k transformační teplotě T_g skla k lokálně omezené iontové výměně, redukcí kovových iontů a vytváření kovových částic podle tvaru a velikosti nalepené folie.

Podstata vynálezu

Úlohou vynálezu je vyvinout způsob k laserově podporované implantaci kovových iontů a k barevnému iontovému popisu skla, který odstraňuje nedostatky dosavadního stavu techniky.

Tato úloha je řešena podle vynálezu podle patentového nároku 1 až 14 2, kdy dochází v jediném místním kroku ohřevu k výměně iontů, difusi, nebo iontové výměně a difusi, redukci kovových iontů a tvoření kovových částic v místně omezené oblasti zaostřeného laserového paprsku během technologicky relevantních, krátkých časů, čímž se vytvoří bezbarvý nebo barevný pixel.

To je možné realizovat s výhodou při použití folií, které jsou plošně potištěny difusní barvou a nalepí se jako stahovací obrázky na popisované sklo tak, že se pomocí místně ohraničeného ohřevu povrchu skla polepeného stahovacím obrázkem pomocí zaostřeného laserového paprsku vytvoří ve velmi krátkém čase pixely a to bez poškození a natavení skla.

Zvláštní vytvoření způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se místní ohřev skla pomocí soustředěného laserového paprsku na povrch skla řídí tak, že následuje pouze iontová výměna a difuze bez následné redukce kovových iontů a jejich agregace na kovové částice.

To umožňuje zhotovení skel s bezbarvými pixely, které mají vzhledem k okolí zvýšený obsah například iontů Ag^+ nebo Cu^+ . Implantované kovové ionty propůjčují pixelu zvýšený index lomu. Tuto změnu indexu lomu je možné zviditelnit pomocí optických prostředků, například mikroskopu s fázovým kontrastem. Toto neviditelné označování skla umožňuje jen použití způsobu podle vynálezu.

Kromě toho je možné změnou profilu intenzity laserového paprsku ovlivnit radiální koncentrační průběh vyměněných kovových iontů a tím radiální průběh indexu lomu v ozářené oblasti skla. Zcela speciální radiální průběh indexu lomu je například třeba, má-li oblast skla působit jako čočka s gradientním indexem lomu, tak zvaná gr-in čočka.

Iontová výměna, redukce kovových iontů a jejich agregace na kovové částice v neobyčejně krátkých časech v místně ohřátých oblastech je velmi pozoruhodná, uvažujeme-li dlouhé procesní časy u známých běžných použití stahovacích obrázků.

Způsob popisování podle vynálezu zamezuje kromě toho nevýhodnému celkovému ohřevu skla. Zamezením jakýchkoli celkových termických procesů se

dosahuje pomocí nového způsobu podstatné úspory energie oproti oběma druhým způsobům popisu.

Nový způsob se vyznačuje jednoduchou technologickou realizovatelností a velmi dobrou možností integrace do výrobního procesu. Jeho vysoká pružnost se vyznačuje tím, že je možné při řízení laserového paprsku počítačem reprodukovat libovolné, často se měnící elektronické psané nebo obrazové předlohy.

Povrch skla, který má být barevně vnitřně popsán, může být alternativně bez použití stahovacích obrázků upraven běžnými způsoby, jako nátěrem nebo stříkáním mořicími pastami, nebo difusními barvami.

Další varianta způsobu popisu spočívá v tom, že následuje po sobě více popisů, u nichž je povrch skla polepen stahovacími obrázky, které jsou plošně potištěny mořicími pastami obsahujícími různé kovové ionty nebo difusními barvami. Tak je možné vytvářet vícebarevné popisy nebo dekorace.

Nový způsob popisování se dá výhodně uskutečnit laserovým zářením CO₂. Při použití laserového záření CO₂ je možno reprodukovat pixely o minimálním průměru 100 μm do hloubky méně jak 1 μm pod povrchem skla. Elektronické písemné a obrazové předlohy je v skle možné reprodukovat s velkým rozlišením. Protože se pixely nachází ve skle, jsou takto zhotovené popisy nebo značky absolutně odolné proti poškrábání, chemicky stálé jako sklo samo a teplotně odolné až těsně do transformační teploty T_g skla. Popis nebo značky jsou kromě toho odolné proti UV záření. Výhodně při použití způsobu podle vynálezu nedochází k žádným poškozením nebo natavením skla.

Příklad provedení vynálezu

V dalším bude řešení podle vynálezu blíže vysvětleno na příkladě provedení.

Běžném tabulové sklo se polepí folií, jejíž tvar a/nebo velikost neurčuje zobrazení. Folie je plošně potištěna difusní barvou TRANSCOLOR RUBIN AMBER 2000. Tato difusní barva ovlivní zabarvení způsobené částicemi stříbra.

Takto folií polepený povrch skla se bodově ohřeje zaostřeným laserovým paprskem CO₂. Laserem indukovaný ohřev nastává podle předlohy motivu, který je k dispozici jako černo-bílá bitová mapa s rozlišením 600 dpi. K vytváření motivu v povrchu skla dochází po řádcích počítačově řízeným laserovým paprskem pomocí běžného laserového skeneru nad povrchem skla, přičemž vždy v místech černě označených bodů dojde k místnímu ohřevu skleněného povrchu.

K implantaci kovových iontů je přitom řízeno laserově podporované místní ohřátí těchto bodů tak, že se indukuje pouze difuze stříbrných iontů ve skle a tam ve skle vznikají bezbarvé pixely. Po laserovém ozáření se zbytky folie z povrchu skla odstraní. Jako výsledek procesu je obsažen v povrchu skla motiv s rozlišením 600 dpi, který je viditelný pouze optickými prostředky.

Neviditelná označení mohla být vytvořena laserem o výkonu menším než 10 W.

K realizaci barevného vnitřního popisu se provede místní ohřev černě označených bodů motivu na folii tak, že ve skle indukuje vytvoření stříbrných částic a v těchto místech způsobí žluté až hnědé zabarvení.

Jako výsledek tohoto procesu se vytvoří v povrchu skla motiv s rozlišením 600 dpi. Úspěšně mohla být vytvořena zabarvení s výkonem laseru menším než 20 W.

/1/ T.Reiner, K.-J. Berg, G. Berg: „Farbige Innenbeschriftung von Floatglas durch CO₂ – Laserbestrahlung „(„Barevný vnitřní popis tabulového skla pomocí záření laseru CO₂ „), Krátké referáty (přednášky) na 73. zasedání o technickém skle, Halle (Saale), Deutsche Glastechnische Gesellschaft (DGG), str. 127-130

/2/ T. Reiner „ Wird Fensterglas zum High-Tech-Material? („Bude okenní sklo high-tech materiálem? Malé částice, velký účinek“), Glaswelt 6/2000, str. 46-51

/3/ Technische Info – Nr. 3.22/Rev. 2/11.03.1998, Heraeus, www.heraeus.de

/4/ např. stahovací obrázky TRANSCOLOR firmy H. Alberth OHG, Transfertechnik, Elpersheim.

Patentové nároky

1. Způsob k laserově podporované implantaci kovových iontů do skla a k vytváření barevných pixelů ve skle bez natavení a poškození skla, **v y z n a ě n ý t í m**, že k laserově podporované implantaci kovových iontů je iontová výměna mezi dárcovským médiem vhodných kovových iontů a s ním se stýkajícím povrchem skla jakož i difuze vhodných iontů do skla místně omezená na rozsah zaostření laserového paprsku zaostřeného na povrch skla při teplotách pod teplotou měknutí skla a provede se během méně než jedné sekundy a že ke zhotovení barevných pixelů ve skle se přidají současně kovové částice způsobující zabarvení a procesy redukce difundujících iontů na atomy a agregace atomů na kovové částice potřebné k iontové výměně a difusi probíhají současně s nimi při teplotách, které jsou vyšší než potřebné k iontové výměně a difusi a leží pod teplotou měknutí skla, v čase kratším než jedna sekunda.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se povrch skla ve styku s dárcovským médiem pro vhodné kovové ionty pomocí zaostřeného laserového paprsku a definovanou rychlostí se pohybujícího vůči povrchu skla bodově ohřeje a přitom následuje laserem indukovaný ohřev podle předlohy motivu, který je k dispozici jako soubor dat v definovaném rozlišení jako řídicí databáze k řízení laseru a přitom se vytváří motiv v povrchu skla pomocí počítačově řízeného vedení laserového paprsku po povrchu skla podle dané řídicí databáze.