(19) **DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK**

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **1586 42**

Int.Cl.³ 3(51) **C 03 C 23/00**
C 03 C 21/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 03 C/ 2294 938 (22) 24.04.81 (44) 26.01.83

(71) VEB WISSENSCHAFTLICH-TECHN. BETRIEB WIRTSCHAFTSGLAS, BAD MUSKAU;DD;
(72) BODEN, GOTTFRIED,DR. DIPL.-CHEM.;KOLITSCH, ANDREAS,DR. DIPL.-CHEM.;
RICHTER, EDGAR,DR. DIPL.-CHEM.;SORG, DIETER;DD;
ULLMANN, ALFRED,DIPL.-ING.;POITZ, THILO,DIPL.-ING.;SCHULZ, HANSJUERGEN;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHER BETRIEB WIRTSCHAFTSGLAS, BFS, 7582 BAD MUSKAU, HEIDEWEG 2

(54) VERFAHREN ZUR FARBIGEN DEKORATION VON GLAS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur farbigen Dekoration von Glasgegenständen und betrifft vorrangig die Herstellung mechanisch resistenter farbiger Dekore sowohl bei Schmuck- als auch bei Gebrauchsgläsern. Ferner können mit diesem Verfahren dauerhafte farbige Markierungen, Skalen, Beschriftungen usw. an Stellen angebracht werden, die oberflächenmäßig stark beansprucht sind. Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung dauerhafter farbiger Dekore oder Markierungen an Glasgegenständen, wobei die Nachteile bisheriger technischer Lösungen vermieden werden sollen. Es lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Dekorieren und Markieren von Glasgegenständen zu finden, mit dem farbige Schmuckelemente, Skalen, Beschriftungen, Markierungen dauerhaft angebracht werden können. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß mittels eines Laserstrahls in die Oberfläche des zu dekorierenden Gegenstands ein vorgegebenes Muster eingebracht wird und daran anschließend die durch den Laserstrahl in der Glasoberfläche erzeugten Vertiefungen mit der Farbkomponente gefüllt und diese eingebrannt wird. Es wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, das zu dekorierende Glas vor der Laserbehandlung chemisch durch Tieftemperaturionenaustausch in Kaliumnitrat zu verfestigen und nach dem Eingravieren des Dekors den Gegenstand mit einer Lithiumnitratschmelze in Berührung zu bringen.

229493 8

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur farbigen Dekoration von Glasgegenständen. Es dient vorrangig zur Herstellung mechanisch resistenter farbiger Dekore sowohl bei Schmuck- als auch bei Gebrauchsgläsern. Weiterhin können mit diesem Verfahren dauerhafte farbige Markierungen, Skalen, Beschriftungen u. a. angebracht werden, die insbesondere durch mechanische Einwirkungen wie Reibung u. ä. an der Oberfläche des Glasgegenstandes in ihrer Haftfähigkeit gefährdet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gläser wurden bisher auf sehr unterschiedlichen Wegen dekoriert. So kann man beispielsweise durch Schleifen, Schneiden oder Ätzen farbig überfangener Gläser farbige Negativdrucke aufbringen. Für filigrane Schmuckelemente ist das Ätzen mittels Laserstrahl üblich (DD-PS 118251). Farbige Positivdekore konnten mit diesen Verfahren nicht realisiert werden, d. h. die mit dem Laserstrahl geätzten Linien und Flächen weisen die Farbe des Untergrundes auf. Weitere Dekorationsmöglichkeiten sind das Aufbringen von Lustern oder Metallschichten.

Weite Verbreitung zur Herstellung farbiger Dekore hat der Siebdruck gefunden. Der Nachteil der Siebdruckdekore liegt vor allem in ihrer geringen mechanischen Resistenz, zum Beispiel bei der Beanspruchung durch maschinelle Reinigungsverfahren der Gläser.
Zum Anbringen von Markierungen oder Skalen bedient man sich in der Regel des Sandstrahlens, des Ultraschalls oder des Säureätzens. Farbige Markierungen sind auf diese Weise nicht herstellbar. In der japanischen Patentschrift IA 49-4352 wird ein Verfahren zum Auftragen farbiger Bilder auf Glas und Keramik mittels Laserstrahlung vorgestellt, bei dem Farbschichten auf das zu dekorierende Glas aufgebracht und mittels Laser eingebrannt wurden. Von Nachteil ist dabei, daß die Farbschichten sehr gleichmäßig aufgebracht werden müssen und ein großer Teil der Farbkomponente durch den Laserstrahl verdampft wird und somit für die Dekoration verlorengeht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung dauerhafter farbiger Dekore und/oder Markierungen an Glasgegenständen, wobei die Nachteile bisheriger technischer Lösungen vermieden werden sollen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Dekoration und/oder Markierung von Gegenständen aus Glas zu finden, wodurch dauerhafte farbige Schmuckelemente, Skalen, Beschriftungen, Markierungen usw. angebracht werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß mit Hilfe eines Laserstrahls in die Oberfläche des zu dekorierenden oder zu markierenden Glasgegenstandes ein vorgegebenes Muster eingebracht wird und daran anschließend die durch den Laserstrahl in der Glasoberfläche erzeugten Vertiefungen mit der Farbkomponente gefüllt und diese eingebrannt wird. Das Auffüllen der lasergeätzten Vertiefungen kann durch Aufsprühen der Farbkomponente und anschließende Entfernung des Farbkörpers von der ungeätzten Oberfläche durch Abstreifung, Reibung oder Politur erfolgen oder die Farbkomponente wird direkt in die Vertiefungen eingerieben. Das infolge der Laserbearbeitung erzeugte Ritzmuster besitzt darüberhinaus aufgrund der relativ rauhen Oberfläche eine gute Haftfähigkeit der Farbkomponente.

Um eine gleichmäßige Verteilung der Farbe in den mittels Laserstrahl eingebrachten Vertiefungen zu erreichen, erweist es sich als vorteilhaft, das zu dekorierende Glas vor der Laserbehandlung chemisch durch Tieftemperaturionenaustausch in KNO_3 zu verfestigen.

Nach dem Eingravieren des aufzubringenden Dekors oder der Markierung wird das Glas mit einer $LiNO_3$-Schmelze in Berührung gebracht, wobei das vom Laser eingravierte Muster bzw. Markierung infolge Eukryptit oder Spodumenbildung oberflächlich auskristallisiert. Die anschließend in die kristallisierten Vertiefungen eingebrachten Farbkomponenten verteilen sich dort entlang der Korngrenzen sehr homogen, so daß nach dem Einbrennen die Farbe überall gleichmäßig erscheint und tiefer in die Glasmatrix eingedrungen ist.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1:
Auf ein Glasrohr von 20 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke wurde eine Skala aufgebracht. Dazu wurde das Rohr in einer Drehvorrichtung mit konstanter Geschwindigkeit um die Längsachse gedreht. Mit Hilfe eines CO_2-Lasers von 200 Watt Leistung wurden im Abstand von zwei Millimetern auf dem Glasrohrmantel Rillen von 0,5 mm Breite eingraviert. Nach der Lasergravur wurde das Glasrohr mit blauer Siebdruckfarbe besprüht und anschließend die überschüssige Farbe mittels eines Rakels aus Hartgummi abgerieben. Während die ursprüngliche Oberfläche wieder frei von Farbkomponenten war, befand sich in der durch den Laser gravierten Skala weiterhin die Einbrennfarbe. Bei 500 - 550°C wurde nun die Farbe zwei Stunden eingebrannt und dann langsam abgekühlt. Die eingravierte Skala war kräftig blau eingefärbt.

Beispiel 2:
Ein farbloses Stielglas wurde durch gleichmäßiges Drehen auf einem Drehteller bei gleichzeitigem langsamen Anheben mit einem Laser analog Beispiel 1 dekoriert. Nach der Laserdekoration wurde das Glas mit einer roten Einbrennfarbe besprüht und die überschüssige Farbe wie in Beispiel 1 abgerieben und die in der Gravur verbliebene Farbe eingebrannt. Das Glas zeigte ein rotes Streifendekor, das sich durch mechanische Einwirkungen, wie Kratzen und Reiben nicht entfernen ließ.

Beispiel 3:

Über ein Stangenglas wurde eine Metallschablone mit einem Weinlaub-Dekor geschoben und das Glas auf einem Drehteller bei gleichzeitiger Vertikalbewegung des Tellers gedreht. Während dieser Bewegung rasterte der Laserstrahl analog Beispiel 1 die gesamte Metallschablone ab und hinterließ auf dem Stangenglas das gewünschte Dekor. Anschließend wurde das Glas mit einer grünen Farbkomponente gewalzt und die überschüssige Farbe abgerieben, so daß nur noch in den durch den Laser erzeugten Vertiefungen der Glasoberfläche Farbstoff vorhanden war, der durch die entsprechende Temperaturbehandlung eingebrannt wurde. Das Glas zeigte ein kräftiges grünes Weinlaubmuster. Die Farbe wies eine hohe mechanische Abriebfestigkeit auf.

Beispiel 4:

Ein Natron-Kalk-Glas in Form eines Kelches wurde dem K/Na-Ionenaustausch in einer KNO_3-Salzschmelze über 4 Stunden bei 400°C unterworfen und anschließend gereinigt. Nun wurde gemäß Beispiel 2 der Glaskelch mit dem Laserstrahl dekoriert. Anschließend wurde das Glas dem Li/Na-Ionenaustausch in einer $LiNO_3/NaNO_3$-Salzschmelze (40 : 60) bei 350°C 20 Minuten unterzogen, wobei die mit Laserstrahl bearbeiteten Teile der Oberfläche auskristallisierten und weiß erschienen. Die Einfärbung dieser weißen Flächen erfolgt durch Aufwalzen eines gelben Farbkörpers und anschließendem Abrieb der überstehenden Farbkomponente. Das Einbrennen des farbigen Dekors erfolgt bei 500 - 550°C über zwei Stunden. Das Glas zeigte ein leuchtend gelbes Dekor, das eine hohe mechanische Abriebfestigkeit und Beständigkeit gegenüber Waschlösungen aufweist.

229493 8

Beispiel 5:

Ein farbloses Stielglas wurde auf einem Drehteller langsam gedreht. Mit Hilfe des unter Beispiel 1 beschriebenen Lasers wurde durch mechanische Auf- und Abbewegung der Linse ein sinuswellenartiges Muster in das Glas eingraviert. In die eingravierten Rillen wurde eine Mischung aus Titannitrid-Pulver der Körnung kleiner 1 um und einer farblosen Glasfritte, angemaischt mit Siebdrucköl, eingerieben. Nach dem Einbrennen bei 550°C zeigte sich ein goldfarbenes Muster auf dem Glas, das durch mechanische Wäsche nicht entfernt werden konnte.

12 JAN 1982 * 982817

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Dekoration oder Markierung von Gegenständen aus Glas dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe eines Laserstrahls hinreichender Energiedichte auf der Oberfläche des zu dekorierenden oder zu markierenden Glasgegenstandes das vorgesehene Muster eingraviert wird und in diese Gravur in einem nachfolgenden zweiten Prozeßschritt eine Farbkomponente eingesprüht, aufgewalzt oder eingerieben wird, wobei anschließend die auf der nichtdekorierten Oberfläche befindliche Farbe entfernt wird und somit nur in den vom Laserstrahl geätzten Mustern Farbkomponenten vorliegen, die entsprechend eingebrannt oder aufgeschmolzen werden.

2. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Farbkörper Siebdruckfarben, Emails oder Farbglasfritten einzeln oder im Gemisch verwendet werden.