

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02808569.8

[51] Int. Cl.

C03C 21/00 (2006.01)

C03C 23/00 (2006.01)

B41M 5/26 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 29 日

[11] 公开号 CN 1871182A

[22] 申请日 2002.4.18 [21] 申请号 02808569.8

[30] 优先权

[32] 2001.4.19 [33] DE [31] 10119302.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004284 2002.4.18

[87] 国际公布 WO2002/085807 德 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.20

[71] 申请人 博拉玻璃有限责任公司

地址 德国哈雷/萨勒

[72] 发明人 R·博雷克 K·-J·伯格

T·赖纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏娟 赵辛

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

将金属离子借激光辅助地引入玻璃产生无色和有色标识的方法

[57] 摘要

一种方法,用于借激光辅助地通过离子交换和扩散将金属离子引入玻璃中,以达到玻璃获得有色的内标识的目的。采用这种方法,即可在玻璃中产生具有相对于四周而改变的折射率的无色标识,也可产生例如银黄色或者铜红色的有色标识。为了产生引起玻璃着色的金属颗粒所需的过程即离子交换和金属离子在玻璃中的扩散、金属离子还原成原子和原子聚集成金属颗粒、是限于局部加热实现的。为此,例如待赋予有色标识的玻璃粘贴上一个薄膜,该薄膜平面地印刷上可印刷的扩散色素,被粘贴了薄膜的玻璃表面使用聚焦的激光辐射加以局部加热。在加热过的区域内产生金属颗粒,从而在玻璃中出现有色的标识,不会损坏玻璃和产生熔化层。激光辐射也可控制只在局部产生离子交换和

引入离子扩散到玻璃中,并产生无色的标识。这些标识可用于玻璃的标记、标识和装饰,但也可用于生产无源光学元件例如传输光栅。

1. 一种方法，用于将金属离子借激光辅助地引入玻璃中，并在玻璃中产生有色的标记点，而不会损伤玻璃和出现熔化层，

其特征在于：为了借激光辅助地引入金属离子，在用于合适的金属离子的一种施与介质和一个与此施与介质相接触的玻璃表面之间的离子交换，以及合适的离子在玻璃中的扩散，都是局限在聚焦在玻璃表面上的激光辐射的聚焦区域上，在低于玻璃软化点的温度条件下，在不到一秒钟的时间内加以实现的；为了在玻璃中产生出有色标识，为产生引起着色的金属颗粒，除离子交换和扩散之外还需要的处理过程是扩散进去的离子还原成原子和原子聚集成金属颗粒，同时在高于离子交换和扩散所需的和低于玻璃软化点的温度条件下，在不到一秒钟的时间内完成上述过程。

2. 按权利要求1所述的方法，其特征在于：和一种用于合适金属离子的施与介质相接触的玻璃表面使用一种聚焦的和以确定的速度相对于玻璃表面移动的激光束进行点式加热，其中，激光束感应的加热是按照预定主题进行的，该主题作为确定的分辨率上的数据块是当作激光控制用的控制参数而存在的，而在玻璃表面中的主题的产生是根据预定的控制参数在玻璃表面上通过计算机控制的激光束导引而实现的。

将金属离子借激光辅助地引入玻璃 产生无色和有色标识的方法

本发明涉及一种方法，用于将金属离子借激光辅助地引入玻璃中，通过离子交换和扩散，使玻璃着色（例如见参考文献/1/，/2/）。利用本方法，既可在玻璃中产生具有相对于四周而改变的折射率的无色标志，也可产生有色标志，例如银黄或者说铜红标志。

迄今，玻璃为了标志目的或广告目的大多是外表标识。已知的做法是在玻璃的表面上做标识更确切地说是通过对玻璃表面的加工处理来实现上述目的的。

在这方面常用的方法是，将预先剪裁的塑料膜粘贴在玻璃表面上；另一种方法是通过丝网印刷从外面将标识印在玻璃表面上。粘贴上去的薄膜及丝网印刷的标识都会受到外部各种气候影响及机械影响。

已知的用于玻璃表面标识成型的方法是通过玻璃表面深加工实施的，所介绍的方法例如有玻璃表面腐蚀法更确切地说是蚀刻法。

上述这些方法的缺点是玻璃表面的损坏。

因此，较长时期以来人们就致力于研究激光辅助的方法以用于玻璃的内标识成形。

利用这种已知的内标识成型法，可以在玻璃中产生有色标识，例如银黄或者说铜红色标识。

这样一种方法例如在 DD 215 776 中做了介绍-“在玻璃上制取有色图案的方法”。

根据该方法，涂有扩散色素的玻璃表面利用红外激光辐射加以局部熔化，于此，扩散色素便对流地混合到被熔化开的玻璃部位中。只要玻璃是足够热的话，色素离子便从混合的扩散色素中扩散到周围的玻璃中，“...从而它便留下一对正常视力的眼睛来说均匀的和持久地色彩迹象”...

其缺点是，在局部熔化之后在玻璃中的色迹的部位上总残留着应力，特别是在激光痕迹区域中还有同玻璃表面熔化始终相关连的玻璃表面隆起现象，这些缺点都严重地限制了玻璃的应用目的。

根据其它已知方法，总是依次实施两个工艺步骤。

在第一个工艺步骤中，通过盐熔体和玻璃表面之间的离子交换，将 Ag^+ 离子或者 Cu^+ 离子引入到玻璃中。单是离子交换还不能促成玻璃着色。在方法的第二个工艺步骤中，对玻璃或者对玻璃某些表面部分进行加热，由此通过对聚焦到玻璃表面上的激光辐射的吸收，从而通过玻璃固有的还原剂使 Ag^+ 离子或者 Cu^+ 离子还原成原子，并聚集成金属颗粒，以引起玻璃着色。

由于用作材料加工处理工具的激光器所表现的典型优越性质如多方面的应用可能性和快速性，根据现有技术的解决方案，第二个工艺步骤能以较小费用予以实现，而且能很好地与各生产工序相整合。不过，第一个工艺步骤离子交换，由于工艺复杂，与第二个工艺步骤相比工艺时间长得多，所以实现起来费用高得多。此外，第二个工艺步骤只能很困难地与生产工序相整合。在大型工艺离子交换设备上，技术费用是很高的，这是因为对盐熔体和温度场的均一性有很高的质量要求。

另外，采用这种离子交换不可能只将所需要的金属离子引入应加以着色的玻璃部位中。由于在通常的应用场合这些玻璃部位与玻璃的总面积比较是很小的，所以这种限制往往表明是一个明显的经济上的缺点。

另一种产生标记、标志、装饰作用的方法，直接在玻璃表面下利用扩散色素，是使用薄膜，这些薄膜按照文字、符号或图案的形式，用扩散色素加以印刷，并如拓印图片那样粘贴到待标志的玻璃上。

如此被印刷的薄膜因此也称之为拓印图片。在技术资料/3/中介绍了扩散色素和拓印图片的情形：“扩散色素，也称之为黄色或银色腐蚀剂，是含银的制剂，它们赋予被装饰的玻璃一种黄色至深棕色的透明色调，...扩散色素可以利用拓印图片的方法转移到被装饰的对象物上”。另一个产品例子是 H. Albert Ohg 提出的“转移色 TRANSCO. LOR”拓印图片（技术资料/4/）在粘贴薄膜之后，玻璃被加热到其转变点 T_g 的温度，以使金属离子扩散到玻璃中，随即还原成原子，最终促使原子聚集成被着色的金属颗粒，从而在玻璃中形成标记或者说装饰效应。为了产生牢固的色，还须进行几个小时的退火处理过程。

在这种退火处理条件下，一个很大的缺点是：除了退火处理时间

很长之外，整个玻璃被加热到它可能变软乃至失去其形状的温度。为了防止上述现象，退火处理过程往往分在几个较短的依次的退火步骤，其间有玻璃的冷却。由于受扩散过程的限制，在退火时和印刷过程的工艺限度内，采用这种标志方法与采用借激光辅助的内标志法所能获得分辨率相比，只能达到较小的标志分辨率，更确切地说较小的装饰分辨率。

已知的方法的另一缺点是：在使用粘贴薄膜条件下，薄膜的形状和大小决定着待产生的图案，而且也不能产生不同的色度强度。

借激光辅助的有色内标志方法和粘贴有拓印图案的玻璃的退火方法，在基本工艺步骤上都是有所不同的，如离子交换、金属离子的还原以及金属颗粒的形成、最后还有玻璃局部所需的加热。

按第一个工艺步骤，即在第一个全面加热步骤中在大大低于玻璃的转变点 T_g 的温度上，产生一个所谓的全面低温离子交换；在第二个局部限制的加热步骤中也产生局部限制的金属离子还原和金属颗粒形成。

按粘贴有拓印图案的玻璃的退火方法，在全面加热到玻璃转变点 T_g 的温度的加热步骤中，所发生的离子交换、金属离子还原和金属颗粒形成都受到所粘贴的薄膜形状和大小的局限。

本发明的任务是开发一种方法，用于金属离子借激光辅助地引入到玻璃中以产生有色的内标志，该方法可克服现有技术的各缺点。

上述任务是通过权利要求 1 至 14 所述的发明加以解决的，依此，在唯一的局部加热步骤中，在工艺上相应较短时间内发生离子交换、扩散，更确切地说，限制在激光束焦点中发生离子交换和扩散、金属离子还原和金属颗粒形成，从而产生一种无色的或者一种有色的标识。

最好可通过使用薄膜来实现这一目的，这些薄膜平面地用扩散色素加以印刷，并如拓印图案一样粘贴到待标志的玻璃上，其措施是：利用聚焦的激光辐射对贴有拓印图案的玻璃的表面进行局部加热，从而在很短时间内产生标识，而又不损害和熔化玻璃。

本发明提出的方法的一项特别改进在于：通过利用聚焦到玻璃表面上的激光辐射对玻璃进行局部加热，使得只发生离子交换和扩散，而不发生继后的金属离子还原及其聚集成金属颗粒。这可以生产出具

有无色标识的玻璃，这些标识含有比其周围更高的例如 Ag^+ 离子或者 Cu^+ 离子含量。被引入的金属离子赋予该标识一较高的折射率。这种折射率变化只有利用光学辅助手段例如利用相位对比显微镜才能使之成为可见的。玻璃的不可见标志或者说标记的实现可能性只有在采用本发明提出的方法条件下才能达到。此外，通过激光束的强度曲线的改变就能承受对引入的金属离子径向浓度曲线的影响，从而承受对被激光辐射的玻璃区域中径向折射率曲线的影响。例如当一个玻璃区域作为梯度折射率-透镜即一种所谓的 Grin-透镜起作用时，就必然存在一种完全特殊的径向折射率曲线。

当人们注意到采用已知的通常的拓印图案条件下长的工艺处理时间，则在非常短的时间内局部加热的区域中发生离子交换、金属离子还原及其聚集成金属颗粒这一点就越显得有价值。

此外，本发明提供的标志方法还避免了那种有缺点的对玻璃的全面加热。由于避免了那种全面的加热处理，所以采用新的方法比采用另两种标志方法可以大大节约能源。

新方法的特征在于：工艺上实现简单，能很好地与生产过程相整合。它的高度灵活性的特征在于：在采用计算机控制激光辐射的条件下，便可再现任何的常变换的电子的文字和图案样稿。

须配一种有色内标识的玻璃的表面也可以不用拓印图案，而采用常规方法如用腐蚀膏浆或者用扩散色素进行涂刷或喷射加以处理。

标识方法的另一个变体在于：实现多个依次标识，其中，玻璃表面粘贴拓印图案，这些图案平面地以含有不同金属离子的腐蚀膏浆或者扩散色素加以印刷。这样就可产生多色标识或者说装饰。

新的标识方法是最好借助 CO_2 -激光辐射加以实现。在采用所实施的 CO_2 -激光辐射的条件下，标识所具有最小直径约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ ，直接在玻璃表面下的深度扩张小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。电子的文字和图案样稿能以高分辨率在玻璃中再现。由于标识在玻璃中，所以依这种方法制作出来的标识或者标记是绝对抗刮伤的，如同玻璃本身一样耐化学侵蚀，耐高温直至接近玻璃的转变点 T_g 。此外，标识或者标记对紫外线（UV-辐射）也是稳定的。

还有个优点就是，采用本发明提出的方法不会出现玻璃损坏或熔化层。

下面将参照一个实施例对本发明的解决方案做较详细的说明。

在商业上用的浮法玻璃上粘贴一个不决定拓印图案的形状和/或大小的薄膜，该薄膜平面地印上扩散色素 Transcolor Rubin Amber 2000(转化色素宝石红琥珀色 2000)。这种扩散色素促使形成玻璃的一种由银颗粒引起的显色。

粘贴了这种薄膜的玻璃表面使用聚焦的 CO₂-激光束点式地加热。其中，这种激光束感应的加热是按照预定主题实施的，这种主题就是作为其分辨率达 600 dpi 的黑-白位图数据 (Bitmap-Data) 而存在的。玻璃表面中该主题的产生是线性地利用一种商业性激光扫描器在玻璃表面上通过计算机控制的激光束导引而实现的，为此分别在主题的黑色标出的点上实施局部的玻璃表面加热。

为了引入金属离子，如此地进行这些点的受激光束支持的局部加热：只使银离子在玻璃中的扩散得到感应，而且在玻璃中的该处产生无色的标记点。在激光辐射之后，将薄膜残留物从玻璃表面上加以清除。作为处理的结果是，玻璃在其表面中获得其分辨率为 600 dpi 的主题，这只有利用光学辅助手段才能看得见。利用小于 10 瓦的激光功率便可成功地产生不可见的标记。

为了实现一种有色的内标识，可如下地在薄膜上对主题的黑色标记点进行局部加热，使得在玻璃中感应形成银颗粒，并使这些点上的玻璃被着色成黄色至棕色。作为这一处理的结果，玻璃在其表面中获得其分辨为 600 dpi 的主题。利用小于 20 瓦的激光功率便能成功地产生着色。

/1/ T.Rainer, K-J.Berg, G.Berg: 《通过 CO₂-激光辐射实现浮法玻璃的有色内标识 (Farbige Innenbeschriftung von Floatglas durch CO₂-Laserbestrahlung Kurzreferate) 》 (专题报告) der 73. Glastechnischen Tagung Halle (saale), 德国玻璃技术协会 (DGG), 第 127-130 页

/2/ T.Rainer: 《窗玻璃能成为高科技材料吗? 小颗粒, 大作用 (Wird Fensterglas zum High-Tech-Material? Kleine Teilchen, große Wirkung) 》, Glaswelt 6/2000, 第 46-51 页

/3/ Technische Info-Nr. 3.22/Rev.2/11.03.1998, Heraeus, WWW.heraeus.de

/4/ Z.B. TRANSCOLOR Abgießbilder der Firma H. Alberth OHG, Transfertechnik, Elpersheim