



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **215 776 A1**

3(51) C 03 C 21/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 C / 251 454 0	(22)	31.05.83	(44)	21.11.84
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Thermometerwerk Geraberg, 6306 Geraberg, Elgersburger Straße 1, DD
(72)	Müller, Stephan, Dr. rer. nat.; Geiling, Ines, Dipl.-Ing.; Müller, Hartmut, Dr.-Ing.; Ziermann, Roland, Dr.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder auf Glas

(57) Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines hocheffektiven variablen Verfahrens zur Herstellung resistenter farbiger Bilder auf Glasunterlagen. Die Aufgabe besteht in der Entwicklung eines Verfahrens, mit dem Skalen, Dekors und Beschriftungen unterschiedlichster Abmessungen für verschiedene Kombinationen von Gläsern und Diffusionsfarben hergestellt werden können. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Diffusionsfarben mittels energiereicher Strahlung, vorzugsweise mittels eines schwachen infraroten Laserstrahles entsprechend den vorgesehenen Konturen des Bildes gleichzeitig mit der Glasoberfläche erhitzt und konvektiv und durch Diffusion in die Glasoberfläche eingebracht werden, wobei eine dauerhafte säure- und laugenfeste, für normalsichtige Augen gleichmäßige Farbspur entsteht.

Erfinder: Dr. R. Ziermann, Jena
Dr. H. Müller, Neulobeda-Ost
I. Geiling, Naumburg
Dr. St. Müller, Ilmenau

Zustellungsbevollmächtigter:

VEB Kombinat Technisches Glas Ilmenau
- Zentrales Büro für Schutzrechte -

6300 Ilmenau

Postfach 303,

IPK: C 03 C, 21/00

Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder auf Glas

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder auf Glas unter Verwendung von Diffusionsfarben, vorzugsweise zur Herstellung von Skalen auf Thermometern und anderen Meßgeräten aus Glas sowie von Dekors und Beschriftungen auf Glasartikeln und Glasteilen, die insbesondere in der chemischen Industrie, Nahrungsgüterindustrie u.a. Industriezweigen Anwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die Forderung, haltbare Bilder auf Glasunterlagen herzustellen, stellt seit langem ein Problem dar. Für die Herstellung haltbarer Bilder auf Glasunterlagen sind nach den DD-WP 100 928 und DD-WP 5 101 376 Verfahren bekannt, bei denen durch in die Oberfläche eindiffundierende Ionen, z. B. Silber (gelbbraun, braun) oder Kupfer (rot, schwarz) eine Färbung erreicht wird. Die so erzeugten Kontraststreifen und vorlagegetreuen Bilder können erst durch das Entfernen der von der Diffusion erfaßten Oberflächenschicht beseitigt werden. Sie sind also gegen normale Umweltbedingungen, gegen Öle und organische Lösungsmittel, aber auch gegen Laugen und Säuren, die das Glas nicht angreifen, resistent.

Diese Verfahren besitzen jedoch verschiedene Nachteile:

Die Diffusion der Ionen in die Glasoberfläche ist ein temperatur- und zeitabhängiger Prozeß. Außerdem sind Farbe bzw. Tönung und Kontrast der Bilder von der Ladung und Koordination der diffundierenden Ionen abhängig. Somit macht sich neben der Auswahl einer geeigneten Glasmatrix ein meist komplizierter und energieintensiver Prozeß notwendig, dem das gesamte Glasteil unterworfen wird. So erfolgt z.B. bei silberhaltigen Farben ein Einbrennen bei ca. 480°C (Diffusion) und wenn die Glasmatrix nicht die kontrastverbessernden Arsen- oder Antimon-Ionen beinhaltet, ist gewöhnlich eine reduzierende Nachbehandlung des Glasgerätes oder -teiles bei ca. 450°C ("Entwicklung") notwendig. Bei Kupfer sind je nach zu erzielender Farbe bis zu drei thermische Behandlungen bei noch höheren Temperaturen erforderlich. Damit werden beim Einbrennen bzw. thermischen Nachbehandeln hohe Forderungen an die Ofenführung gestellt. Die Temperaturen für eine ausreichende Diffusion liegen im Bereich der Transformationstemperaturen bzw. sogar der Erweichungstemperaturen der Gläser. Für "normale" Gläser mit t_g von 450 ... 550°C und E_b 600°C kommen nur relativ teure Farben auf Basis des färbenden Silber-Ions in Betracht.

Eine weitere Einbegrenzung erfahren diese Techniken dadurch, daß die Farben direkt oder indirekt mittels Siebdruckverfahren aufgebracht werden müssen. Damit ist ihre Variabilität stark eingeschränkt. Für geringe Stückzahlen oder z.B. für Präzisionskalen,

die auf Basis von Mehrfachkalibrierungen aufgebaut sind, lassen sich diese Verfahren nicht wirtschaftlich einsetzen, da die Umspann- und Einstellarbeiten dominieren.

Deshalb wird für diese Einsatzfälle weiterhin die Ätztechnik bevorzugt, bestehend aus den Arbeitsschritten

- Einwachsen der Glasteile
 - Beschriften (Wachs mit Stichelwerkzeug entfernen)
 - Ätzen des freiliegenden Glases z.B. mit Flußsäure
 - Entwachsen
- 10 - Einbringen der Farbe in die geätzten Vertiefungen und Entfernen der überschüssigen Farbe
- Trocknen der Farbe

Das Ätzverfahren ist trotz Rationalisierung, vor allem des Beschriftens, sehr aufwendig und durch das Ätzen umweltgefährlich und deshalb mit hohen Sicherheitsvorschriften verbunden.

Diese Nachteile werden nach dem DD-WP 112 941 beträchtlich durch ein Verfahren der Lasergravur beseitigt. Durch Einsatz mikrorechnergesteuerter Bewegungseinrichtungen bei kommerziellen Beschriftungssystemen können die ersten vier Arbeitsschritte des Ätzverfahrens rationell zusammengefaßt werden.

Eine weitere Verbesserung erfahren letztgenannte Verfahren dadurch, daß entweder nach dem JA-PS 49-43 252 eine auf den Glaskörper vorher aufgebrachte Emailfarbe mit dem Laserstrahl unmittelbar nachgeführter Farbstoff-Strahl mit der flüssigen Laserspür verschmolzen wird.

Die letztgenannten Verfahren ermöglichen eine hohe Variabilität, die damit erzeugten Bilder sind jedoch im vorgenannten Sinne nicht resistent. Es können nur mechanisch und chemisch instabile lufttrocknende Farben bzw. Schmelzfarben der N-Reihe (N=nichtresistent) für die "normalen" Gläser verwendet werden.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem diese Nachteile beseitigt und mit höchster Effektivität farbige re-

sistente Bilder hergestellt werden, wobei ökonomisch günstige Farbkombinationen angewendet werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung resistenter farbiger Bilder auf Glas zu entwickeln, mit dem Skalen, Dekors und Beschriftungen unterschiedlicher, häufig wechselnder, extremer Abmessungen unter Verwendung verschiedener, auch für bestimmte Glasarten bisher nicht anwendbarer Diffusionsfarben hergestellt werden und mit dem außerdem unterschiedliche Farbgebungen möglich sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder auf Glas dadurch gekennzeichnet ist, daß gleichmäßig über die gesamte Fläche des Bildes auf das Glas aufgetragene Diffusionsfarbe mittels energiereicher fokussierter Strahlung, vorzugsweise mittels infraroter Laserstrahlen durch eine gesteuerte Relativbewegung von Laserstrahl zu Glasoberfläche entsprechend den vorgesehenen Konturen des Bildes, gleichzeitig mit der Glasoberfläche lokal erhitzt wird. Dabei wird die Glasoberfläche aufgeschmolzen und die Diffusionsfarbe konvektiv in das geschmolzene Glas eingemischt. Erfindungsgemäß werden durch die Erhitzung Farbionen sofort und auch nach dem Weiterlaufen des Laserstrahles bis zu Abkühlung des Glases im Bereich der thermischen Nachwirkung aus der Diffusionsfarbe in die Glasoberfläche diffundiert, so daß sie eine für normalsichtige Augen gleichmäßige und dauerhafte Farbspur ohne Gravuren oder sonstige Schädigungen des Glases hinterlassen.

Für das Verfahren eignen sich nur Kompositionen mit diffusionsfähigen und färbenden Ionen, Schmelzfarben auf Glasurbasis sind ungeeignet. Es werden normalerweise die für den Siebdruck geeigneten Farben verdünnt und gleichmäßig auf die Glasoberfläche aufgetragen. Der Laserstrahl fährt die Konturen des zukünftigen Bildes ab. Die Bilddaten sind vorzugsweise in einem Mikrorechner gespeichert, der einen Kreuztisch plus eine Laserstrahl-Ausblendvorrichtung bzw. ein Spiegelablenksystem plus Ausblendung steuert.

Die teilweise mit der Farbe in die Laserspür konvektiv eingemischten organischen Farbbestandteile sorgen für reduzierende Bedingungen. Die Vorteile des Verfahrens bestehen auch darin, daß durch eine optimale Einstellung von Laserleistung und Vorschub garantiert wird, daß das Glas nicht verdampft, daß keine Bruchstücke aus der Glasoberfläche herausgerissen werden und daß keine Haarrisse ins Glasinnere auftreten. Das vom Laserstrahl aufgeheizte und geschmolzene Glas behält aufgrund seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit relativ lang eine hohe Temperatur bei. Die anfangs sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit der färbenden Ionen in der aufgeheizten Laserspür garantiert, daß die anfänglich durch Konvektion erzeugte ungleichmäßige Einmischung der Farbe am Ende des Prozesses eine für normalsichtige Augen gleichmäßige Farbspür ergibt. Diese erscheint in ihrer endgültigen Form nach dem Entfernen der überschüssigen Farbe.

Desweiteren ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Glasoberfläche durch den infraroten Laserstrahl lokal auf Temperaturen über der Erweichungstemperatur des Glases erhitzt wird und die Farbionen mit Temperaturen der merklichen Diffusion oberhalb des Transformationsbereiches des Glases in die Glasoberfläche eingebracht werden können. Damit ist es möglich, auch auf Gläser mit niedriger Transformations- und Erweichungstemperatur farbige, resistente Skalen, Beschriftungen oder dekors mit solchen Farben aufzubringen, die eine hohe Diffusionstemperatur besitzen, ohne dabei die Glasgeräte bzw. Gegenstände zu deformieren. Dadurch ist ein Ersatz des teuren Silbers gegeben. Desweiteren ist das Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung von mehrfarbigen Bildern in einem Hauptverfahrensschritt möglich ist, indem mehrere Diffusionsfarben gleicher oder unterschiedlicher Diffusionstemperaturen gleichzeitig auf die Glasoberfläche aufgetragen und mittels des infraroten Laserstrahls in einem Verfahrensschritt eingebracht werden.

Das Verfahren läßt sich sowohl auf Flachglas wie auch auf Rundmaterial durchführen. Bei geringer Strahldivergenz ist bei letzterem weder ein Abrollen wie beim Siebdruck noch eine Fokuspachführung

(z-Koordinaten-Einstellung) notwendig.

Außerdem ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß der Laserstrahl bei mit aufgebrannten Schmelzfarben, vorzugsweise mit bleihaltigen Schmelzfarben, beschichteten Glasunterlagen den Oxidationszustand der färbenden Ionen lokal ändert und dabei eine andersfarbige, aber nach o.g. Definition nichtresistente Spur erzeugt. Dabei werden Brennsuren durch Reduktion oder andere chemische Umsetzungen von meist Schwermetallen erhalten.

Vorzugsweise werden mit bleihaltigen Schmelzfarben der Reihe N-weiß schwarze Spuren erzeugt. Beim Einsatz derartiger beschichteter Gläser, den sogenannten Substitutionsgläsern, ist es mit Hilfe der Lasertechnologie möglich, bei Präzisionsskalen das teure Trübflachglas (Milchglas) zu ersetzen.

Desweiteren ist es mit dem erfindungsmäßigen Verfahren auch möglich, daß der Laserstrahl bei bereits eingefärbten Gläsern den Oxidationszustand, die Koordination oder Verteilung der Farbionen lokal ändert und eine andersfarbige Spur erzeugt, so daß farbige Bilder auf Farbglas hergestellt werden können.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung soll nachfolgend an mehreren Beispielen erläutert werden:

1. Die Herstellung einer Präzisionsskale auf Trübflachglas weiß, für ein Thermometer:

Der gereinigte Skalenträger aus Trübflachglas kommt entweder mit sämtlichen Kalibriermarken oder mit einer Basis- bzw. Startmarke und den Daten über die restlichen Marken zu einer Laseranlage. Der physikalische Zusammenhang, d.h. die Funktion der Teilstrichabstände ist als sogenannte "Mutterskale" für die jeweilige Geräte- bzw. Thermometerart in einem Rechner eingegeben. Mit Hilfe von Schnellwechsellmagazinen wird der zu bearbeitende Skalenträger nach dem Einjustieren des Basispunktes und dünnem

- Einstreichen mit verdünnter siebdruckfähiger Diffusionsfarbe, z. B. mit silberhaltiger "Gelbätze", auf einen x-y-Bearbeitungstisch gebracht. Anschließend werden die Abstände der Kalibriermarken in den Rechner eingegeben und das entsprechende Skalenprogramm gestartet.
- 5 Während der Laser einen Block von Skalen bearbeitet, wird das nächste Schnellwechsellmagazin vorbereitet und auch die Daten werden bereits eingespeichert. Damit werden die die Ökonomie des Verfahrens mitbestimmenden Leerlaufzeiten des Lasers minimiert. Wird für dieses Beispiel ein CO₂-Laser im c-w-Betrieb verwendet, so reicht für die üb-
- 10 liche Strichbreite eine Leistung unter 10 W an der Werkstückoberfläche aus. Dadurch werden eine Gravur des Glases oder andere Schädigungen, wie sie z. B. bei anderen Laserverfahren mit weitaus höheren Outputleistungen zu befürchten sind, nahezu ausgeschlossen. Wird ein Laser im Multimodenbetrieb verwendet, ist trotz der Leis-
- 15 tungsminderung durch die Fokussieroptik eine Laserausgangsleistung von ca. 10 W ausreichend. Damit wird die Glasoberfläche durch den Laserstrahl nur aufgeschmolzen, die Diffusionsfarbe wird mit dem aufgeschmolzenem Glas vermischt, gleichzeitig setzt die Diffusion der Farbionen ein, die infolge der Wärmespeicherung im aufgeschmolzenen
- 20 Glas auch nach dem Entfernen des Laserstrahles noch eine bestimmte Zeit anhält. Dadurch werden Diffusionswege erzielt, die zu einer gleichmäßigen Verteilung der Farbionen entlang der Laserspür führen. Statt des CO₂-Lasers mit einer Wellenlänge von ca. 10 µm kann z. B. auch ein Nd-YAG-Laser mit 1,06 µm angewendet werden.
- 25 Nach der Laserbearbeitung wird die überschüssige Diffusionsfarbe zurückgewonnen, z. B. durch Ablösen, Abstreifen oder Abwischen.

2. Das Aufbringen einer Skale auf Rundmaterial aus Geräteglas mit niedriger Erweichungstemperatur mittels Kupfer-Diffusionsfarbe, vorzugsweise auf eine Meßküvette oder -pipette:

- 30 Das Verfahren wird mit den gleichen Verfahrensschritten wie unter Pkt. 1 durchgeführt. Voraussetzung für den Wegfall eines Drehmechanismus oder einer z-Koordinatenführung ist entweder die Anwendung eines YAG-Lasers oder eines CO₂-Lasers mit geringer Divergenz

(Monomodenbetrieb; Optik mit großer Brennweite o.ä.).

3. Das Aufbringen einer Präzisionsskale auf "Substitutionsglas", einem mit weißer bleihaltiger Emaille beschichtetem Glas:

Im Gegensatz zu den Ausführungsbeispielen 1. und 2. wird die Glas-
5 oberfläche nicht mit Diffusionsfarbe bestrichen. Durch das Auf-
schmelzen der Emailleschicht mit Hilfe des Laserstrahles treten die
Bleitionen lokal in der Laserspür mit der Atmosphäre in Wechselwir-
kung und werden dabei teilweise reduziert, wodurch die vom Laser-
strahl abgefahrene Spür gleichmäßig schwarz wird. Vorteilhafter
10 Weise wird ein YAG-Laser verwendet, mit dem hierbei feinste Spür
mit sehr gutem Kontrast erzielt werden. Ansonsten wird der Verfah-
rensablauf, wie unter Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder auf Glas, gekennzeichnet dadurch, daß
 - eine Diffusionsfarbe gleichmäßig über die gesamte Fläche des vor-
 - 5 gesehenen Bildes auf die Glasunterlage aufgetragen
 - mittels energiereicher fokussierter Strahlung, vorzugsweise
 - mittels eines infraroten kontinuierlichen Laserstrahles von
 - 1 bis 20 W durch eine gesteuerte Relativbewegung von Laserstrahl
 - zu Glasoberfläche entsprechend den vorgesehenen Konturen des Bil-
 - 10 des gleichzeitig mit der Glasoberfläche erhitzt
 - dabei konvektiv in die geschmolzene Glasoberfläche eingemischt,
 - wobei ihre Farbionen sofort und danach im Bereich der thermischen
 - Nachwirkung in das Glas diffundieren und
 - als für normalsichtige Augen gleichmäßige und dauerhafte Farbspur
 - 15 ohne Gravuren oder sonstige Schädigungen des Glases auf der Glas-
 - oberfläche sichtbar wird.

2. Verfahren nach /Punkt/ 1., dadurch gekennzeichnet, daß die Glas-
- oberfläche lokal auf Temperaturen über der Erweichungstemperatur
- des Glases erhitzt wird und die Farbionen mit Temperaturen der
- 20 merklichen Diffusion oberhalb des Transformationsbereiches des
- Glases in die Glasoberfläche eingebracht werden.

3. Verfahren nach /Punkt/ 1. und 2., dadurch gekennzeichnet, daß
- mehrere Diffusionsfarben gleicher oder unterschiedlicher Temperatu-
- ren der merklichen Diffusion gleichzeitig auf die Glasoberfläche
- 25 aufgetragen und mittels infraroten Laserstrahles bei gleichen
- Verfahrensparametern eingebracht werden.

4. Verfahren nach /Punkt/ 1., dadurch gekennzeichnet, daß auf mit
- eingebraunten Schmelzfarben vorzugsweise mit bleihaltigen Schmelz-
- 30 farben, beschichteten Glasunterlagen mittels infrarotem Laserstrah-
- les der Oxidationszustand der Farbionen lokal geändert und eine
- andersfarbige Spur erzeugt wird.

5. Verfahren nach /Punkt/ 1., dadurch gekennzeichnet, daß auf bereits eingefärbten Gläsern mittels infrarotem Laserstrahl der Oxidationszustand, die Koordination oder die Verteilung der Farbkationen lokal geändert und eine andersfarbige Spur erzeugt wird.