



(11) **MX 2013008508 A**

(12)

## SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **22/01/2015** (51) Int. Cl: **B22F 1/02** (2006.01)  
**B22F 1/00** (2006.01)  
(22) Fecha de presentación: **23/07/2013**  
(21) Número de solicitud: **2013008508**

(71) Solicitante:  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C  
Parque Tecnológico Querétaro 76703 PEDRO  
ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):  
**RUBÉN VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ  
Parque Tecnológico Querétaro S/N PEDRO  
ESCOBEDO Queretaro 76703 MX  
LORENA MAGALLÓN CACHO  
JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO**

(74) Representante:  
**CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ  
Camino a los Olvera No.44 Corregidora Queretaro  
76904 MX**

(54) Título: **FOTO-MARCADO SOBRE SUPERFICIES DE POLÍMEROS SENSIBILIZADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS A BAJAS POTENCIAS.**

(54) Title: **PHOTO-MARKING OVER POLYMER SURFACES SENSITIZED WITH METALLIC NANOPARTICLES AT LOW POWER.**

(57) Resumen

La presente invención propone un método para la obtención de marcado selectivo de materiales no conductores a bajas potencias a través de un proceso de sensibilización de las superficies con soluciones de partículas metálicas entre 1 y 1000 nm, seguidas por la iluminación de las áreas seleccionadas denominado, tratamiento optotérmico. Dicho tratamiento se llevara a cabo optimizando el nivel de exposición en tiempo y potencia de las superficies expuestas a la iluminación que llevara a cabo el marcado optotérmico.

(57) Abstract

The present invention proposes a method for obtaining a selective marking of non-conducting materials at low power through a process intended to sensitize the surfaces with solutions of metallic particles of from about 1 to about 1000 nm, followed by the illumination of the selected areas, which is best known as optothermal treatment. Said treatment may be carried out by optimizing the exposure level in time and power in the surfaces exposed to the illumination intended to perform the optothermal marking.

# FOTO-MARCADO SOBRE SUPERFICIES DE POLÍMEROS SENSIBILIZADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS A BAJAS POTENCIAS

5

## DESCRIPCIÓN

### 10 CAMPO DE LA INVENCION

El campo de la presente invención se relaciona con la industria en donde es importante el marcado de piezas tanto de manera decorativa para agregar una característica distintiva, como asociado a caracteres que comuniquen o guarden información. Esta invención puede aplicarse en industria automotriz, industria de la fabricación de piezas de plomería, industria de fabricación de enseres domésticos, industria de la fabricación de línea blanca, la industria de fabricación de electrodomésticos.

20

### OBJETIVO DE LA INVENCION

El principal objetivo de la presente invención es el hacer posible un proceso para realizar marcados selectivos sobre materiales poliméricos, principalmente ABS, a través de un método de sensibilización de superficies seguidas del uso de iluminación sobre las áreas específicas a marcar.

30

## ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La utilización de fuentes de iluminación para modificar las superficies en materiales, principalmente polímeros, ofrece ventajas sobre métodos  
5 convencionales, como los físicos o químicos debido a que las modificaciones que se obtiene por este método suelen ser precisas, sobre todo si la fuente de iluminación es enfocada o si la fuente es un láser tal como lo presenta Ozdemir y Sadikoglu en “A new and emerging technology: Laser-induced Surface modification of polymers”, Trends in  
10 food Science and Technology, 9, 1998.

La modificación de las superficies está relacionada en la industria de los recubrimientos al punto importante donde es un problema la adhesión de diferentes recubrimientos. Zeng, y colaboradores, mostraron en  
15 “Laser ablation of polymer-based silver nanocomposites”, Applied Surface Science, 187, 2002, que las modificaciones por medio de ablación láser contribuyen a la mejora de la adhesión debido a las modificaciones químicas y morfológicas sobre las superficies de los polímeros relacionadas con este método. Entre las ventajas de la aplicación de  
20 ablación láser está el hecho de que la técnica es de fácil control, segura y ambientalmente aceptable.

Dependiendo el propósito para el cual se requiera la modificación de las superficies, de las condiciones ambientales y del material al cual se  
25 le va a realizar la modificación superficial se tomaran las consideraciones necesarias para determinar cuáles son las características adecuadas en la elección de la fuente de iluminación. Las características más importantes que se deben de tomar en cuenta son: la longitud de onda (en el caso de que la fuente sea un láser), la potencia de salida y

los modos de operación (continua y pulsada). Las energías de fotones emitidos por diferentes láseres dependen principalmente de la intensidad y longitud de onda del láser.

5

Uno de los usos más comunes de la utilización de la modificación de las superficies es para la creación de marcas que contengan información relevante de productos como: un código de barras, el número de lote, número de serie, fechas de fabricación, el logotipo de la empresa.

10

El uso de fuentes de iluminación enfocadas o el uso de láseres para este propósito tiene ventajas sobre métodos convencionales como impresión, grabado en relieve, etiquetado. Entre las principales ventajas están que son métodos de no contacto que se pueden realizar a alta velocidad. Además, ya que la inscripción se realiza dentro del polímero ésta es durable y resistente a la abrasión.

15

La patente MX PA01003758 A, destaca la existencia de diferentes tipos de plásticos en los que la marcación por medio de láseres o iluminación enfocada es difícil, como es el caso del polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamidas (PA), polimetilmetaacrilato (PMMA), poliuretano (PUR). Siendo necesaria para poder realizar el marcado el uso de altas potencias en las fuentes de iluminación (láser o lámpara), con la posibilidad de que la energía de estas fuentes no solo afecte al área de marcado sino a áreas más grandes, además de las desventajas de seguridad en el manejo de fuentes de alta energía.

20

25

Para optimizar el proceso de marcado, en diferentes investigaciones han propuesto la adición de absorbentes en la matriz de polímeros. Por ejemplo, en la patente alemana DE 2936926 A se adiciona negro de

carbono o grafito sobre la matriz polimérica, el cual se decolora con la exposición a la luz. En la patente europea EP 0 190 997 se agrega al material orgánico de alta masa molecular polietileno (PE) o poliestireno (PS) un pigmento inorgánico. La desventaja de la adición de estos  
5 absorbedores es que crean una decoloración permanente la cual no tiene un contraste suficiente en las superficies de los polímeros.

La patente EP 98 03 250 presenta un proceso en el cual se agregan diferentes absorbedores a las matrices de polímeros teniendo en cuenta el  
10 contraste que dejarán las marcas al decolorarse por acción de la exposición a la iluminación. Cuando el proceso es controlado térmicamente, la radiación es absorbida fuertemente por el sustrato, de modo que la temperatura inducida se incrementa lo suficiente para que el grabado pueda realizarse. En otras palabras, el efecto térmico de calentamiento  
15 del láser es responsable por iniciar las reacciones que lleva a la modificación de la superficie. Al absorberse el material la energía.

Un punto importante es la sensibilización de la superficie del polímero que se da por diferentes procesos, uno es el proceso fotoquímico, el  
20 fenómeno está basado en el rompimiento de los enlaces químicos con fotones de alta energía para desencadenar o activar muchas reacciones químicas, tales como reticulación, cadenas de escisión y formación de radicales en el material. La absorción de un fotón por la molécula del polímero resulta en el aumento de su energía de un estado inferior a un  
25 estado excitado. La energía de excitación obtenida por la molécula provoca el rompimiento de muchos enlaces particularmente los enlaces C-H (3.5 eV), los cuales son cruciales para todos los polímeros y de esta manera se crean sitios activos los cuales reaccionan con especies moleculares presentes en el gas del medio atmosférico o, si un injerto

de monómeros se presenta en el medio, el monómero se puede unir a estos sitios activos.

Sin embargo, los polímeros que demuestran un comportamiento fotoquímico de ablación a la longitud de onda de la irradiación son preferibles para su estructuración, ya que el daño al material circundante por procesos térmicos se reduce al mínimo en el área irradiada. La irradiación con la longitud de onda apropiada no solo puede conducir a la descomposición fotoquímica o rompimiento de los enlaces, sino también a la liberación de energía en el polímero [Urech et al. Applied Surface Science 253, 2007].

El uso de nanopartículas relacionado en áreas en las que la diferenciación de zonas es importante, como el caso de la litografía. También se han desarrollado como alternativas a la sensibilización de las superficies. El documento de patente WO 2009109685 utiliza nanocompositos de metales nobles sobre las superficies a sensibilizar aplicando a través de nanopelículas.

La incorporación de cromóforos activos fotoquímicamente dentro de la cadena principal del polímero producirá que el polímero absorba fuertemente a la longitud de onda de la irradiación (308 nm) y es posible descomponer exotermicamente posiciones bien definidas de la cadena del polímero en productos gaseosos. Los gases actúan como productos de conducción de gas de la ablación, llevándose de esta manera los fragmentos más grandes que de otra manera, podrían contaminar la superficie [Wei et al. J. Phys. Chem 105, 2001].

La ablación comienza al superar el umbral de flujo radiativo, donde la profundidad de ablación por pulso varía logarítmicamente con la incidencia del láser. Esta ecuación es similar a la ley de Lambert-Beer, la cual describe la atenuación exponencial de la intensidad del láser asumiendo que hay un límite del flujo radiativo requerido para excitar un número crítico de cromóforos por la subsecuente ablación.

Zhang y colaboradores centraron su investigación en el estudio de compositos poliméricos con nanopartículas de plata en matrices de ABS (entre otros polímeros) estudiando el fenómeno que se presentaba por la interacción interfacial entre las nanopartículas de plata y el polímero, y el efecto de la nanopartícula de plata con las propiedades de la ablación láser de las matrices poliméricas. Los polímeros basados en nanocompositos reciben mayor atención debido al potencial de aplicación en el campo eléctrico, magnético y óptico. Las matrices poliméricas son capaces de prevenir la coalescencia y oxidación de las nanopartículas y proporcionar un largo tiempo de estabilidad. Como resultado, las nanopartículas pueden mostrar plenamente su desempeño óptico y eléctrico, mientras tanto los compositos presentan propiedades típicas de polímeros orgánicos, tales como elasticidad, transparencia, o propiedades ópticas, eléctricas y dieléctricas específicas.

Para su estudio, emplearon nanopartículas de plata de entre 13.9 nm a 4.3 nm y para la ablación emplearon un láser de N<sub>2</sub> con un pulso de 3 ns y una radiación de 337 nm la cual se realizó en vacío. Para mejorar las señales de la interfase, de las películas de nanocomposito Ag/polímero con alto contenido de plata fueron preparadas por Spin Coating. La absorción óptica de las películas de polímero es afectada por la incorporación de nanopartículas de Ag y la interacción interfacial de la matriz. Los resultados obtenidos por este grupo de trabajo

sugieren que existe interacción de transferencia de carga entre las nanopartículas de Ag y segmentos del acrilonitrilo si bien no hay una interacción obvia entre las nanopartículas metálicas y segmentos de estireno. Las nanopartículas de Ag cambian ampliamente el mecanismo de ablación láser y la composición de los productos de las películas de composito. No solo los aglomerados con Ag pero también series de iones negativos de aglomerados de carbono son generados en el curso de la ablación láser. La carbonización inducida por las nanopartículas domina la ablación láser de las matrices poliméricas, contrario a la descomposición ocasionada por el láser, al aplicarse de manera directa (sin nanopartículas) sobre el polímero.

#### **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

La figura 1 muestra el esquema del proceso de marcado opto térmico por inclusión de las partículas en el material. Donde (1) representa el haz de iluminación, (2) las partículas colocadas sobre la superficie del material a marcar, (3) las partículas que son específicamente afectadas, (4) el sustrato a marcar y (5) la zona de afectación o marcado.

20

La figura 2 muestra el esquema del proceso de marcado optotérmico por alteración de la superficie del material. Donde (1) representa el haz de iluminación, (2) las partículas colocadas sobre la superficie del material a marcar, (3) las partículas que son específicamente afectadas, (4) el sustrato a marcar y (5) la zona de afectación o marcado.

25

La figura 3 muestra el proceso a seguir para el marcado optotérmico. Donde (1) representa la luz enfocada, (2) el material o sustrato sensibi-



lizado y (3) la marca que deja la luz enfocada sobre la superficie del material no conductor.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

5

La presente invención presenta un método que permite la marcación o activación de áreas seleccionadas mediante del uso de un tratamiento optotérmico (exposición de superficies a fuentes de iluminación de diferentes potencias de salida y diferentes longitudes de onda) para la  
10 sensibilización de sustratos no conductores con partículas metálicas del orden de 1 a 1000 nm.

El término “optotérmico” se refiere al efecto que en esta patente se utiliza para eliminar de manera selectiva la activación en superficie a  
15 marcar. En la figura 1 se muestra el efecto, pequeñas partículas con alta conductividad térmica (por ejemplo, metales) (2) colocadas sobre un sustrato (4) absorben fotones (1) y, con tal energía, en un corto periodo de tiempo son eliminadas de superficie (3), dejando una marca donde estaba presente la partícula (5). Con el termino opto-térmico, se  
20 resalta que el calentamiento fototérmico de las partículas se lleva a cabo tanto a una velocidad mucho mayor que el de su entorno en el material de la superficie, como a alcanzar una elevada temperatura.

Debido a que las energías utilizadas en determinadas superficies tiende  
25 a ser elevada para poder hacer alguna marcación o incluso no realizar marcación, antes de que la potencia llegue al nivel de destrucción, carbonización de los sustratos. La presente invención realiza un proceso que permite disminuir la potencia de las fuentes de iluminación empleadas en el proceso optotérmico.

Para llevar a cabo la sensibilización de la superficie de los sustratos se realiza a través de dos diferentes medios:

- Por inmersión en solución activadoras
- 5 • Por aspersion de soluciones activadoras

Las soluciones activadoras contienen micro o nanopartículas o precursores de metales, tales como: nitratos, cloruros, complejos (e.g., acetatos), fluoruros, bromuros, yoduros, sulfatos. Las cuales son soluciones  
10 acuosas o orgánicas de tipo alcohol, cetona, aromático. El uso de aditivos puede emplearse tanto en las soluciones activadoras.

Después de la sensibilización se pueden emplear diferentes fuentes de iluminación: láseres, con longitudes de onda entre 266 nm y 1064 nm,  
15 o lámparas de luz blanca, UV o Infrarroja con potencias iguales o superiores a 1 mW. Alternativamente, puede la iluminación ser concentrada pero con potencias que solo afecten zonas específicas del polímero en superficie, ya sea por reblandecimiento (temperaturas por arriba de la  $T_g$  del polímero) o carbonización. Destaca en el proceso de  
20 que trata la presente invención, que la sola iluminación empleada no altera al polímero en su totalidad y que ésta no causaría afecto alguno sobre zonas sin activación.

La figura 2 muestra el proceso de marcación mediante un haz de una  
25 fuente de iluminación concentrada (1) sobre la superficie de material polimérico (2) previamente inmerso en una solución de sensibilización. Al hacer que el haz de luz cambie de posición sobre la superficie crea una marca (3) que no se lograría si la superficie no estuviera activada.

La presente invención también permite realizar diseños previamente elaborados en una plantilla para marcar solo áreas específicas.

- 5 El objetivo de la invención es que por medio de la iluminación de áreas específicas, cubriendo aquellas que se desea mantener con activación, se lleve a cabo la desactivación selectiva. Esto debido a que solo en las partes que son iluminadas, por la absorción de energía, los agentes que constituyen la activación son eliminados de la superficie.

10

15

20

25

## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito el proceso de la invención detalladamente, se reclaman las siguientes reivindicaciones, por considerarlas novedosas:

1. Un proceso para realizar marcado sobre las superficies de polímeros orgánicos caracterizado por la colocación o formación in situ de partículas metálicas de entre 1 y 1000 nm sobre superficies, seguida de la iluminación de las áreas específicas seleccionadas, lo cual causa un calentamiento puntual y por consiguiente el marcado de tales zonas.
2. El proceso de marcado optotérmico de polímeros de acuerdo a la reivindicación 1, donde se utilicen: a) Fuentes de iluminación policromáticas con las características de potencias entre 0.1 W y 1000 W (lámparas). b) Fuentes de iluminación monocromáticas, con longitud de onda de 266 a 1064 nm y potencias entre 0.1 a 1.0 W (láseres).
3. El uso de las superficies mencionadas en la reivindicación 1, las cuales deben ser superficies no conductoras susceptibles a los procesos de marcado que comprenden: polímeros de marcado fácil o de no marcado fácil.
4. El proceso de marcado optotérmico de polímeros de acuerdo a la reivindicación 1, donde se utilicen soluciones sensibilizadoras coloidales y precursoras caracterizadas por ser: A) soluciones de nanopartículas metálicas con tamaños de partícula promedio que

caigan en el rango de 1 a 1000 nm. B) soluciones que contienen precursores de metales, tales como: nitratos, cloruros, complejos, fluoruros, bromuros, yoduros, sulfatos. Las cuales son soluciones acuosas u orgánicas de tipo alcohol, cetona, aromático. Dichas nanopartículas pueden ser de un solo tipo de metal o combinación de dos hasta seis metales.

5

5. El proceso de marcado optotérmico de polímeros de acuerdo a la reivindicación 1, donde la colocación de la partícula sobre la superficie se caracterice por dar lugar a homogeneidad y control de concentración de capas delgadas, y que involucren la inmersión en solución o aspersión.

10

6. El proceso de marcado optotérmico de polímeros de acuerdo a la reivindicación 1 donde se utilicen sistemas de movimiento caracterizados por realizar el desplazamiento ya sea de la fuente de iluminación, o de las superficies a marcar, o de ambos, para que la iluminación este sobre las áreas seleccionadas.

15

20

25

## RESUMEN

La presente invención propone un método para la obtención de marca-  
do selectivo de materiales no conductores a bajas potencias a través de  
5 un proceso de sensibilización de las superficies con soluciones de par-  
tículas metálicas entre 1 y 1000 nm, seguidas por la iluminación de las  
áreas seleccionadas denominado, tratamiento optotérmico. Dicho tra-  
tamiento se llevara a cabo optimizando el nivel de exposición en tiem-  
10 po y potencia de las superficies expuestas a la iluminación que llevara  
a cabo el marcado optotérmico.

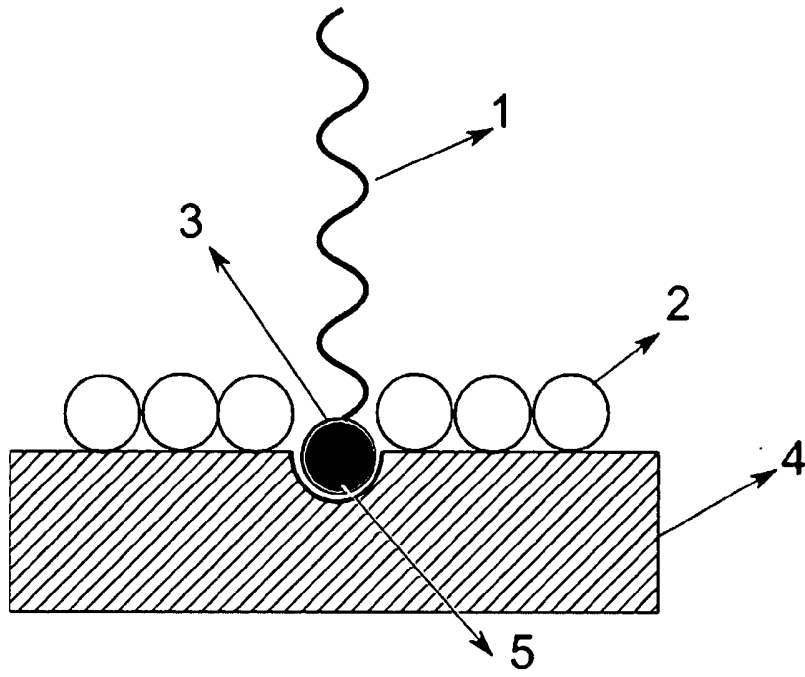


Figura 1

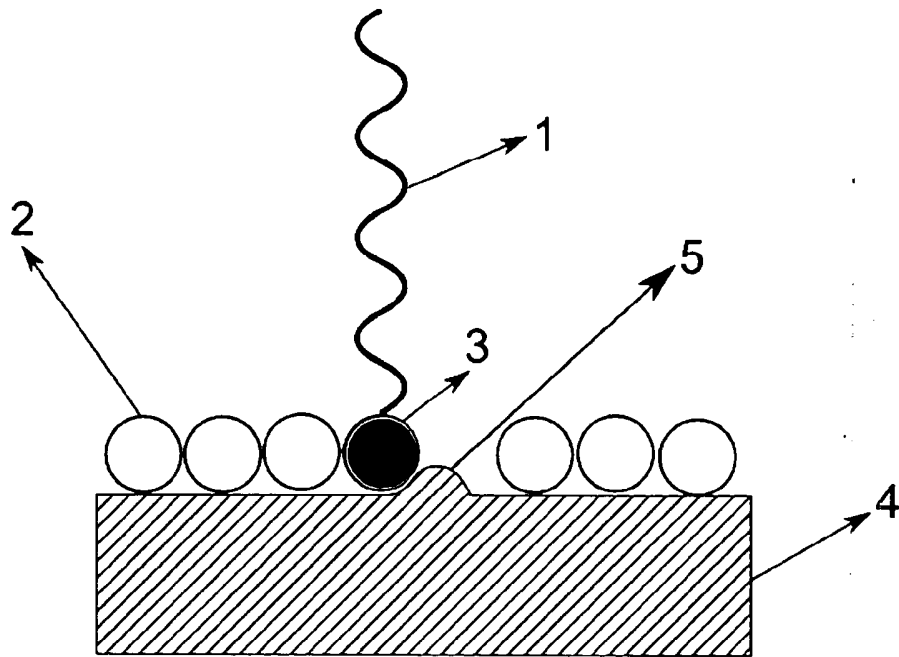


Figura 2

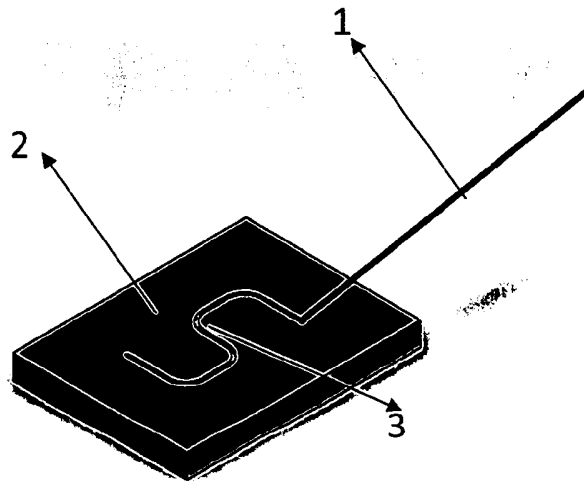


Figura 3