# (12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

### (19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual

Oficina internacional



# TERETAK KANDE DIK TOKA DIKA BIKA KANDA KANDA KANDA KANDA KANDA KANDA BIKA KANDA BIKA KANDA BIKA DI DA KANDA BI

# (43) Fecha de publicación internacional 15 de Febrero de 2001 (15.02.2001)

#### PCT

# (10) Número de Publicación Internacional WO 01/10651 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: B41M 5/24, B23K 26/08, 26/36
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES00/00290
- (22) Fecha de presentación internacional:

28 de Julio de 2000 (28.07.2000)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

- (30) Datos relativos a la prioridad:
  P 9901812 6 de Agosto de 1999 (06.08.1999) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD DE VALENCIA [ES/ES]; L'Antigua Senda de Senent, 11, (Edif. Alameda), E-46023 Valencia (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): ESTEPA MILLAN, Luis Carlos [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Aragón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Pl. de San Francisco, E-50009 Zaragoza (ES). de la FUENTE LEIS, Germán Francisco [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Aragón, Consejo Superior de

Investigaciones Científicas, Pl. de San Francisco, E-50009 Zaragoza (ES). **BELTRAN PORTER, Daniel** [ES/ES]; Universidad de Valencia, L'Antigua Senda de Senent, 11, (Edif. Alameda), E-46023 Valencia (ES). **IBAÑEZ PUCHADES, Rafael** [ES/ES]; Universidad de Valencia, L'Antigua Senda de Senent, 11, (Edif. Alameda), E-46023 Valencia (ES).

- (74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Calle Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

### Publicada:

Con informe de búsqueda internacional.

[Continúa en la página siguiente]

- (54) Title: TOTAL OR PARTIAL MODIFICATION OF CERAMIC SURFACES WITH THE USE OF LASER RADIATION WITHOUT AFFECTING THE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS
- (54) Título: MODIFICACION TOTAL O PARCIAL DE SUPERFICIES CERAMICAS, SIN VARIAR SUS CARACTERISTICAS FUNCIONALES, MEDIANTE RADIACION LASER
- (57) Abstract: The invention relates essentially to the use of a laser of the switched or pulsed Nd:YAG type, continuous or pulsed  $CO_2$  type, excimer type, or any other type of pulsed laser, which is frequency doubled or tripled, in order to perform modifications on a ceramic surface with a xy movement system, either with galvanometric mirrors or with a mechanical system of coordinates of the movement of the part or with combined systems of movement. Thereby, marks can be made with a design obtained by computer with conventional programs, resulting in the production of logo-types and bar-codes, or any other type of marking which is permanently integrated into the part without affecting its functional characteristics, e.g. without modifying the mechanical characteristics of said parts which could negatively affect the use of said parts in construction or decoration.
- (57) Resumen: La invención consiste, fundamentalmente, en la utilización de un láser de Nd:YAG conmutado o pulsado, de CO<sub>2</sub> continuo o pulsado, de excímero, o cualquier otro láser pulsado, doblado o triplicado en frecuencia, para realizar con un sistema de movimiento xy, tanto con espejos galvanométricos como con un sistema mecánico de coordenadas de movimiento de la pieza, como con sistemas combinados de movimiento, modificaciones en una superficie cerámica, lo que se traduce en marcas con diseño realizado por ordenador con programas habituales, que dan lugar a la producción de logotipos y códigos de barras, o de cualquier otro tipo de marcaje, permanentemente integrado sobre la pieza sin afectar sus características funcionales, esto es, sin modificar las características mecánicas de dichas piezas que pudieran afectar negativamente su utilización en su utilización en construcción o en ornamentación.



## WO 01/10651 A1



 Antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones. Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

1

#### Título:

Modificación total o parcial de superficies cerámicas, sin variar sus características funcionales, mediante radiación láser.

### 5 Campo de la técnica

La presente invención está relacionada principalmente con el marcaje de elementos cerámicos, tales como baldosas, para conseguir, tanto la fijación de logotipos de la empresa, como de cualquier tipo de símbolos tales como códigos de barra para la identificación y clasificación de las baldosas según partida y calidad u otros criterios desarrollados por la industria del sector.

La invención está relacionada con el sector industrial de la cerámica en general, y en particular al de pavimentos y productos de recubrimiento interior o exterior, así como aquellos que cumplen una función estructural o decorativa.

15

10

Finalmente, la invención está relacionada con la utilización de la radiación láser para realizar las aplicaciones expuestas.

### Introducción

20

25

30

La naturaleza de los productos cerámicos, debido a su elevada dureza y fragilidad, dificulta su mecanización con herramientas convencionales, dando lugar a fallos catastróficos de ruptura o a velocidades muy lentas de marcaje que hacen que este tipo de técnicas no sea el utilizado en la industria. Además, la mecanización convencional produce grandes cantidades de partículas de polvo muy nocivo en suspensión en el aire, que afecta directamente la atmósfera local de trabajo y deteriora la calidad del medio ambiente de forma significativa, incluso a pesar de la utilización de agua u otros líquidos como medio de arrastre de material y de refrigeración de la herramienta. De hecho, la generación de residuos indeseados aumenta considerablemente al usar líquidos, aunque no evita la formación de partículas en suspensión en aire y, en cualquier caso, no hace más que aumentar los niveles de contaminación e incrementar el deterioro medioambiental.

2

Puede ser muy conveniente en la actualidad, para las empresas del sector, cambiar frecuentemente de serie de producción para atender un mercado cada vez más personalizado, de diversidad de calidades según aplicaciones de los productos, y según el destino geográfico de los mismos (mercado). Es muy importante, desde el punto de vista estratégico, mantener una adecuada identificación de la calidad del producto para que éste sea identificado en relación a una marca comercial. Por todo esto, la identificación de cada producto según la serie de fabricación sería aconsejable, ya que permitiría al fabricante trazar la evolución de los productos y reproducir series con idénticas características de una forma flexible y eficaz.

10

15

20

25

30

5

Entre las grandes ventajas de la utilización del láser como herramienta destaca su extrema localización en puntos muy pequeños, lo que permite realizar una extracción eficaz y posterior filtrado del material evaporado durante el procesado. El láser puede considerarse como una herramienta limpia desde el punto de vista medioambiental, y su utilización industrial mejora sustancialmente la calidad del ambiente que rodea al trabajador, al mismo tiempo que reduce de la misma manera las emisiones producidas durante el proceso de transformación o mecanización industrial al que se aplica. En el caso del marcaje de cerámicas por láser, es necesario evitar el daño que puede inducir la intensa localización del haz sobre una zona muy pequeña, generando elevados gradientes térmicos que desembocan en la formación de grietas en la pieza. A pesar de éste potencial problema, fácilmente resuelto con adecuados parámetros de procesado, el marcaje por láser ofrece grandes ventajas sobre las técnicas habitualmente utilizadas hoy en día en la industria. Sobre el marcaje con punzón, aplicado durante el prensado y técnica más común en el sector de pavimentos, la flexibilidad de cambio de marca y posicionamiento en tiempo real y en línea, ausencia de interacción mecánica, contraste mucho más elevado, precisión, variedad de tamaños, producción automática de códigos de barras en línea para la identificación de partidas, etc. Frente al marcaje por chorro de tinta, el láser produce marcas permanentes y evita paradas para la realización de recambios o rellenado de tinta de forma periódica, cuyo coste es significativo, así como del mantenimiento de cabezales, entre otros. Es conveniente destacar la problemática del marcaje con tinta en cerámicas, tanto por la porosidad de la base, como por la falta de adherencia sobre superficies esmaltadas; en ambos casos condiciones que provocan la desaparición del marcaje con el

3

tiempo, debido a los procesos de erosión mecánica y la acción de líquidos como el agua u otros disolventes utilizados en su limpieza en uso.

### Breve descripción de la invención

5

10

15

20

25

30

La invención consiste, fundamentalmente, en la utilización de un láser de Nd:YAG conmutado o pulsado, de CO<sub>2</sub> continuo o pulsado, de excímero, o cualquier otro láser pulsado, doblado o triplicado en frecuencia, para realizar con un sistema de movimiento xy, tanto con espejos galvanométricos como con un sistema mecánico de coordenadas de movimiento de la pieza, como con sistemas combinados de movimiento, modificaciones en una superficie cerámica, lo que se traduce en marcas con diseño realizado por ordenador con programas habituales, que dan lugar a la producción de logotipos y códigos de barras, o de cualquier otro tipo de marcaje, permanentemente integrado sobre la pieza sin afectar sus características funcionales, esto es, sin afectar a las características mecánicas de dichas piezas que pudieran afectar a su utilización en construcción o en ornamentación.

### Estado de la técnica

Existen publicaciones [J. Heitz y otros, *Appl. Phys.* **A65** (1997) 259: J. K. Lumpp y S.D. Allen. *IEEE Trans. Comp. Packag. & Manufact. Technol.* **B20** (1997) 241] sobre el marcaje de cerámicas, casi todas ellas se basan en SiC, Si3N4, Al2O3, Mullita y similares, así como sobre el corte de pavimentos [I. Black y K.L. Chua, *Optics & Láser Technol.* **29** (1997) 193].

Existen, sin embargo, numerosos estudios sobre el marcaje en otro tipo de materiales [B.S. Yilbas, *Heat & Mass Transfer* **32** (1997) 175; B.S. Yilbas y otros, *Japn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 2689; S.L. Chen y W. O'neil, *Optics & Láser Technol.* **29** (1997) 125; B.S. Yilbas, *Proc. Inst. Mechenical Eng.* **B211** (1997) 223], especialmente en metales y plásticos, donde incluso la modelización del fenómeno permite aproximar las condiciones de trabajo teniendo en cuenta el tipo y características del láser y las propiedades del material [R.K. Ganesh y otros, *J. Heat & Mass Transfer* **40** (1997) 3351 y 3361; B.S. Yilbas y M. Sami, *J. Phys.* **D30** (1997) 1996].

4

Hasta el momento, tanto el uso de láseres de Nd:YAG conmutados (Q-switch), como la aplicación de gases refrigerantes como el oxígeno o nitrógeno han demostrado una reducción sustancial o eliminación total de la formación de grietas en las piezas cerámicas [H.K. Tünshoff y otros, en *Láser Treatment of Materials*, editor B.L. Mordike. DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel (1992) p. 21].

5

10

15

20

25

30

Toda la bibliografía consultada, tanto de publicaciones científicas como de patentes, que acabamos de exponer, podemos dividirla en tres grupos:

En el primer grupo, que comprende principalmente las publicaciones, se describe el proceso del marcaje con láser, pero no se refieren al caso general de un material cerámico, o cuando se refiere a él, como ocurre con la patente francesa FR 2715750 [Patente francesa FR2715750 Secure indestructible marking to identify object or person (Marcaje indestructible de seguridad para identificar un objeto o persona)], se limita a reivindicar que puede hacerse un marcaje seguro e indeleble de un código barras sobre objetos de distintos materiales (entre los que incluye los cerámicos) mediante láser sin que se reivindique cómo hacerlo.

Existe un segundo grupo, especialmente de patentes, en las que el marcaje se hace sobre cerámica con láser se hace empleando la energía de éste para "incrustar" una marca determinada, previamente realizada con otra técnica, sobre el material cerámico.

Existe un último grupo en el que el marcaje se hace directamente sobre un material cerámico mediante láser pero este debe ser de una composición predeterminada (circón con diferentes aditivos).

El único documento que hemos encontrado que utiliza el láser para grabar una marca sobre un material cerámico es la mencionada patente US 5554335 [Patente USA US5554335 Process for engraving ceramic surfaces using local láser vitrification (Proceso para grabar superficies cerámicas usando vitrificación por láser local)]que se diferencia, entre otros detalles, de la presente invención en que la operación de marcaje se lleva a cabo en tres etapas: 1) creación de una profundidad en la superficie del ladrillo, 2) fusión

5

del fondo marcado para su vitrificación y 3) eliminación del residuo por ablación láser para producir la marca vitrificada acabada.

### Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención se centra en la posibilidad de realizar sobre la superficie de una pieza cerámica una modificación física que se traduce ópticamente en la aparición de una determinada marca sin afectar a las características funcionales de la pieza. Esta operación es muy diferente de la que se utiliza para marcar otro tipo de material tal como los metales o el papel en los que lo que se hace es una *ablación*, es decir, el arranque el material por volatilización.

El procedimiento de modificación total o parcial de superficies cerámicas según la presente invención incluye diferentes variedades de dichas superficies según el estado que se encuentren al aplicar la invención:

- 15 (a) verde, denominado bizcocho, sin aditivos,
  - (b) sinterizado parcialmente o totalmente como producto final, sin aditivos,
  - (c) igual que a y b, con aditivos convencionales (colorantes, fritas y esmaltes comerciales), tanto en la masa como aplicados en su superficie,
  - (d) igual que a y b, con aditivos refractarios cuya temperatura de disolución o fusión es inalcanzable utilizando la tecnología actual del sector.

En primer lugar, hemos de indicar que, dentro del objetivo de la presente invención, hay que distinguir, por ejemplo en el caso de las baldosas, que el marcaje se realice en el anverso (cara vista) o en el reverso (cara por la que se une al pavimento o a la pared); la razón está en que la estructura cristalina es fundamentalmente diferente. En el primer caso (cuando sobre la pieza lo que se quiere marcar es un logotipo o dibujo decorativo) lo normal es que la superficie de la pieza tenga una estructura vítrea, mientras que en segundo caso (que sería el empleado cuando se trata de marcar un código de identificación) la estructura sería de un aglomerado cristalino.

20

25

5

10

6

Esto hace que el tipo de láser a emplear en uno u otro caso sea diferente, aunque como se mostrará la técnica es prácticamente la misma. En el marcaje sobre vidrio debe emplearse un láser fotoquímico y en el marcaje sobre un aglomerado cristalino debe emplearse un láser de infrarrojo.

5

10

15

La realización de un determinado logotipo o código de barras se inicia con un dibujo del primero, o la generación del segundo mediante la utilización de un programa informático de diseño (CAD) o equivalente, o mediante la traducción de un fichero obtenido por digitalización de un dibujo previamente realizado en papel u otro medio impreso o fotográfico (negativo, por ejemplo). El fichero así obtenido, bien en mapa de bits o vectorizado, se envía desde un ordenador de control, al dispositivo láser que incluye los elementos necesarios para el trazado o la reproducción a escala del dibujo, logotipo o código de barras generado, texto añadido, etc., sobre cualquier pieza cerámica determinada, generalmente entre las ya mencionadas. La transferencia del dibujo o código de barras se realiza enfocando el haz sobre la superficie de la pieza y moviéndose a gran velocidad recorriendo el perímetro del mismo, o bien rellenando su interior de la manera deseada. El haz puede enfocarse mediante la utilización de una combinación de espejos galvanométricos con una lente de focal determinada, que puede variar según las exigencias de enfoque, resolución y tamaño de la pieza y del área de marcaje. Otra alternativa es el aporte de gas ó material líquido o sólido (moviendo el cabezal en xy); el gas se utiliza para provocar una atmósfera local oxidante, inerte o reductora, para estabilizar o inducir cambios en los estados de oxidación de los cationes metálicos que forman parte de determinados compuestos, principalmente óxidos, sulfuros. nitruros v/o sus combinaciones, con el fin de conservar o alterar su color inicial.

25

30

20

Finalmente, también se pueden realizar marcajes moviendo únicamente la pieza o, en combinación, en un eje el láser y en otro la pieza.

La utilización del mapa de bits al digitalizar el dibujo da lugar a un procedimiento de marcaje que gradualmente y selectivamente según las condiciones de trabajo fijadas (potencia o velocidad) puede incluir un efecto continuo desde lo que es una densificación siempre superficial, sin ningún tipo de fusión, hasta llega a dicha fusión. De esta manera es

7

posible generar un escala de grises, equivalente a la fotografía en blanco y negro.

5

10

15

20

En el sistema de marcaje por láser se utilizan indistintamente láseres de  $CO_2$  de al menos 5 w y una longitud de onda de 9 a 10.6  $\mu$ m, o cualquier múltiple de éstas correspondiente con su primer o segundo armónico, de Nd:YAG conmutado con una potencia mínima de 5 w y una longitud de onda de 1.06  $\mu$ m o cualquier múltiplo de ésta, correspondiente con sus armónicos, o cualquier otro láser de potencia (excímero en UV, Ti:zafiro en el IR cercano, Ar en el visible, etc.) para realizar éste procedimiento, incluidos también los de CO (= 5  $\mu$ m o sus armónicos), láseres de diodos, así como láseres de potencia en el rango visible y ultravioleta capaces de modificar las superficies cerámicas.

Aunque la principal aplicación del presente invento es el marcaje de elementos cerámicas, como se ha venido describiendo, tal aplicación no es limitativa, ya que también puede emplearse el presente invento para cambiar otras características superficiales de un elemento cerámica. Tal es el caso en que se desea cerrar un poro por vitrificación de la zona o crear sobre dicho elemento una zona impermeable, también por vitrificación.

Otra utilidad del presente invento es, mediante el marcaje de las pieza, realizar operaciones de identificación de éstas, trazar su origen, determinar calidad, asociar calidad a la denominación del producto, identificar y seleccionar piezas rechazadas y clasificar el producto para embalaje según exigencias del cliente.

8

### Ejemplos

5

10

15

20

En las pruebas realizadas se utiliza un equipo láser de Nd:YAG conmutado (Q-switched) que puede funcionar en modo continuo o pulsante. Se distinguen dos procesos: el marcado de códigos de barras y el de logotipos. En ambos casos el material base empleado es *pasta blanca sinterizada (cocida)*.

### Ejemplo nº 1. Marcaje de un logotipo sobre una baldosa cerámica de gres

El logotipo a marcar se vectoriza utilizando un programa informática similar a AutoCAD o CorelDraw. El *dibujo vectorizado* se introduce en el ordenador controlador de un láser conmutado de Nd:YAG y se establecen parámetros de frecuencia (5-20 kHz), velocidad (100-2500 mm/s) e intensidad (12-22 A) según el acabado deseado y la velocidad requerida por el proceso. Se coloca la pieza a la distancia focal y se procede al marcaje. Finalmente, después de unos segundos, se obtiene la pieza con un logotipo incrustado en la misma de forma permanente, y con suficiente contraste óptico como para ser fácilmente visible.

### Ejemplo nº 2. Marcaje de una imagen sobre una baldosa cerámica de gres

La imagen a marcar se digitaliza y se guarda como una imagen en blanco y negro con extensión .pcx. El fichero .pcx se carga en el programa de dibujo del equipo láser y se puede marcar sobre el material como un conjunto de líneas que el propio programa de dibujo transforma a partir del fichero .pcx. Se establecen las condiciones de los parámetros de velocidad (100-2000 mm/s), frecuencia (2,5-25 KHz) e intensidad (12-22 A), en función del acabado que se desee conseguir y se ajusta la distancia focal de la lente. Se lanza el proceso y se obtiene el marcado de la imagen digitalizada.

### 25 Ejemplo nº 3. Marcaje de un código en color

En el caso de *pasta blanca cocida*, recubriendo la superficie con una suspensión determinada, utilizando técnicas convencionales de la industria cerámica, los parámetros de trabajo del proceso láser son:

9

SUSPENSIÓN	v(mm/s)	modo	I(A)
Óxido de titanio	125	continuo	12,5

### Ejemplo nº 4. Marcaje de un logotipo con color

En el caso de *pasta blanca cocida*, recubriendo la superficie con una suspensión determinada al igual que en el caso anterior, los parámetros de trabajo del proceso láser son:

SUSPENSIÓN	v(mm/s)	modo	I(A)
Óxido de titanio	125	continuo	12,5
CS-5211*	85	continuo	12,5

<sup>\*</sup> El CS-5211 es un colorante comercializado por la firma Ferbe.

10

### REIVINDICACIONES

5

10

15

20

- 1. Procedimiento de modificación total o parcial de superficies cerámicas, sin variar sus características funcionales, mediante radiación láser para la realización de logotipos, dibujos y/o códigos de barras, donde las superficies a modificar se encuentren en estado:

  (a) verde, denomidado bizcocho, sin aditivos, (b) sinterizado parcialmente o totalmente como producto final, sin aditivos, (c) igual que a y b, con aditivos convencionales (colorantes, fritas y esmaltes comerciales), tanto en la masa como aplicados en su superficie, (d) igual que a y b, con aditivos refractarios cuya temperatura de disolución o fusión es inalcanzable utilizando la tecnología actual del sector, **caracterizado** porque comprende las siguientes operaciones:
  - a) Digitalización de la marca a emplear en un sistema vectorial o mejor en un mapa de bits.
  - b) Utilización de un sistema computarizado para transmitir a un sistema galvanométrico de espejos la desviación del haz de rayos láser del tipo conveniente según la naturaleza de la superficie cerámica a marcar [sobre vidrio láser fotoquímico (ultravioleta o visible) y sobre un aglomerado cristalino un láser de infrarrojo].
  - c) Ajustar la potencia máxima del láser para no dañar la pieza y actuar mediante el sistema computarizado del láser de forma que la energía sea proporcional a la densidad de bits en el mapa correspondiente en la zona enfocada.
  - d) Completar la trayectoria del láser en un sistema compatible con el movimiento actual de las piezas en la cadena de producción, o en un sistema estático diseñado para este propósito y complementario a los sistemas existentes de producción.
- Procedimiento de modificación total o parcial de superficies cerámicas según la
   reivindicación 1 caracterizado porque la etapa b) puede cambiarse por movimientos de traslación mecánica xy del soporte de la pieza cerámica.

11

3. Procedimiento de modificación total o parcial de superficies cerámicas según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los tipos de láseres a emplear son:

5

10

15

20

- de  $CO_2$  de al menos 5 w y una longitud de onda de 9 a 10.6  $\mu m$ , o cualquier múltiple de éstas correspondiente con su primer o segundo armónico,
- de Nd:YAG conmutado con una potencia mínima de 5 w y una longitud de onda de 1.06 µm o cualquier múltiple de ésta correspondiente con sus armónicos, o
- cualquier otro láser de potencia (excímero en UV, Ti:zafiro en el IR cercano, Ar en el visible, etc.),
- de CO (5 μm o sus armónicos), láseres de diodos, así como láseres de potencia en el rango visible y ultravioleta.
- 4. Utilización del procedimiento de modificación total o parcial de superficies cerámicas según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizada porque dicha modificación puede emplearse para tapar poros o impermeabilizar una determinada zona de la pieza cerámica.
- 5. Utilización del procedimiento de modificación total o parcial de superficies cerámicas según la reivindicación 4 caracterizada porque mediante el marcaje se pueden realizar operaciones de identificación de éstas, trazar su origen, determinar calidad, asociar calidad a la denominación del producto, identificar y seleccionar piezas rechazadas y clasificar el producto para embalaje según exigencias del cliente.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/ES00/ 00290

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7: B41M 5/24, B23K 26/08,26/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7. B41M, B23K, B28B, B44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searche

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

### DWPI, EPODOC, CIBEPAT, ECLA, PAJ.

	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5206496 A (CLEMENT et al.) 27 April 1993 (27.04.93) The whole document.	1 2 3-5
Y A	US 5835385 A (BLAUWBLOMME, J-P.) 10 November 1998 (10.11.98) The whole document	2 1,3-5
A	US 5821497 A (YAMAZAKI et al.) 13 October 1998 (13.10.98) Column 1, Lines 39-67; Column 2, Line 11-Column 4, Line 34; Column 5, Lines 21-36; Figures 1, 2, 12, 13 and 18	1-3
A	GB 1560535 A (BEYRARD, N.; SOCIETE D'EXPLOITATION DES PROCEDES OPTOELECTRONIQUES S.E.P.O.) 06 February 1980 (06.02.80) Page 1, Line 52-Page 2, Line 17; Page 2, Lines 29-45; Page 3, Line 17-Page 4, Line 8; Page 6, Line 62- Page 7, Line 6; Figures 1 and 2	1

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot beconsidered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
03 January 2001 (03.01.01)	12 January 2001 (12.01.01)	
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer	
SPTO	Telephone No.	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/ES00/ 00290

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
4	GB 2249843 A (SUNMAN, R.P.) 20 May 1992 (20.05.92) The whole document.	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/ ES 00/00290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
US 5206496 A	27.04.1993	JP 3029045 B2 DE 4126626 A GB 2247677 A WO 9203297 A FR 2665855 A AU 8247091 A CA 2049079 A AU 8413591 A ZA 9106265 A FI 9300638 A EP 0543899 A1 NO 9300516 A CN 1064038 A PT 98686 A JP 6500275T T DE 4126626 C2 AU 654287 B GB 2247677 B EP 0543899 B1 DE 69125378E E IE 72960 B ES 2102401T T	04.04.2000 27.02.1992 11.03.1992 05.03.1992 21.02.1992 16.02.1992 17.03.1992 28.10.1992 12.02.1993 02.06.1993 12.02.1993 02.09.1992 31.08.1993 13.01.1994 04.08.1994 03.11.1994 19.04.1995 26.03.1997 30.04.1997 07.05.1997 01.08.1997
US 5835385 A	10.11.1998	DE 69519059E E EP 0690346 A1 FR 2721723 A1 JP 8150489 A CN 1115869 A EP 0690346 B1	16.11.2000 03.01.1996 29.12.1995 11.06.1996 31.01.1996 11.10.2000
US 5821497 A	13.10.1998	WO 9416858 A1 JP 6226475 A JP 6226476 A TW 245844 A GB 2290495 A GB 2290495 B SG 47455 A1	04.08.1994 16.08.1994 16.08.1994 21.04.1995 03.01.1996 28.08.1996 17.04.1998
GB 1560535 A	06.02.1980	DE 2634841 A FR 2320834 A FR 2358275 A FR 2358988 A	24.02.1977 15.04.1977 17.03.1978 24.03.1978
GB 2249843 A	20.05.1992	NONE	

### INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº PCT/ ES 00/00290

#### A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

 ${\rm CIP}^7$  B41M 5/24, B23K 26/08,26/36 De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

#### B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

### CIP<sup>7</sup> **B41M**, **B23K**, **B28B**, **B44**

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

DWPI, EPODOC, CIBEPAT, ECLA, PAJ.

#### C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X Y A	US 5206496 A (CLEMENT et al.) 27.04.1993 Todo el documento.	1 2 3-5
Y A	US 5835385 A (BLAUWBLOMME, J-P.) 10.11.1998 Todo el documento.	2 1,3-5
A	US 5821497 A (YAMAZAKI et al.) 13.10.1998 Col.1, lins. 39-67; col.2, lin. 11- col. 4, lin. 34; col. 5, lins. 21-36; figuras 1, 2, 12, 13 y 18.	1-3
A	GB 1560535 A (BEYRARD, N.; SOCIETE D'EXPLOITATION DES PROCEDES OPTOELECTRONIQUES S.E.P.O.) 06.02.1980 Pág. 1, lín. 52- pág. 2, lín. 17; pág. 2, líns. 29-45; pág. 3, lín.17- pág. 4, lín. 8; pág. 6, lín. 62- pág. 7, lín. 6; figuras 1 y 2.	1

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familia de patentes se indican en el

- Categorías especiales de documentos citados:
- "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
- solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
- "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
- "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
- documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
- "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
- "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
- documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
- "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 03.01.2001

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 1 2 ENE 2001 1 2. 01. 01

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

Óscar González Peñalba

nº de teléfono: + 34 913 495 393

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud .ernacional nº PCT/ ES 00/00290

		D.1
ategoría	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	GB 2249843 A (SUNMAN, R. P.) 20.05.1992 Todo el documento.	1

## INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 00/00290

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 5206496 A	27.04.1993	JP 3029045 B2 DE 4126626 A GB 2247677 A WO 9203297 A FR 2665855 A AU 8247091 A CA 2049079 A AU 8413591 A ZA 9106265 A FI 9300638 A EP 0543899 A1 NO 9300516 A CN 1064038 A PT 98686 A JP 6500275T T DE 4126626 C2 AU 654287 B GB 2247677 B EP 0543899 B1 DE 69125378E E IE 72960 B ES 2102401T T	04.04.2000 27.02.1992 11.03.1992 05.03.1992 21.02.1992 16.02.1992 17.03.1992 28.10.1992 12.02.1993 02.06.1993 12.02.1993 02.09.1992 31.08.1993 13.01.1994 04.08.1994 04.11.1994 19.04.1995 26.03.1997 30.04.1997 07.05.1997 01.08.1997
US 5835385 A	10.11.1998	DE 69519059E E EP 0690346 A1 FR 2721723 A1 JP 8150489 A CN 1115869 A EP 0690346 B1	16.11.2000 03.01.1996 29.12.1995 11.06.1996 31.01.1996 11.10.2000
US 5821497 A	13.10.1998	WO 9416858 A1 JP 6226475 A JP 6226476 A TW 245844 A GB 2290495 A GB 2290495 B SG 47455 A1	04.08.1994 16.08.1994 16.08.1994 21.04.1995 03.01.1996 28.08.1996 17.04.1998
GB 1560535 A	06.02.1980	DE 2634841 A FR 2320834 A FR 2358275 A FR 2358988 A	24.02.1977 15.04.1977 17.03.1978 24.03.1978
GB 2249843 A	20.05.1992	Ninguno	