

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 412 710 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1079/2002
(22) Anmeldetag: 17.07.2002
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2004
(45) Ausgabetag: 27.06.2005

(51) Int. Cl.⁷: **B41M 5/28**

(56) Entgegenhaltungen:
DE 4143258A1 EP 947352A1

(73) Patentinhaber:
"P1" HANDELS GMBH
A-2500 BADEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) PFROPFEN AUS GESCHÄUMTEM, THERMOPLASTISCHEN KUNSTSTOFF

AT 412 710 B

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Propfen aus geschäumtem, thermoplastischen Kunststoff mit einem Korkbrand mittels eines Laserstrahls.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Fokuspunkt des verwendeten Laserstrahls in einer von der Oberfläche des Propfens unterschiedlichen Ebene liegt.

Grundidee ist, dass zur Vermeidung von Beschädigungen der dünnen Kunststoffhäutchen die zum Farbumschlag der Pigmente notwendige Energie in geringerer Dichte dafür über größere Zeitdauer aufgebracht wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Propfens aus geschäumtem, thermoplastischen Kunststoff, der mit einem Korkbrand versehen ist.

Ein derartiger Propfen ist aus der EP 1 022 226 A der Anmelderin bekannt.

Es soll zuerst darauf hingewiesen werden, dass einerseits die Bezeichnung „Propfen“ gewählt wurde, um Mißverständnisse hinsichtlich des Materials, aus dem der Propfen oder Stoppel besteht, zu vermeiden, dass aber andererseits die Bezeichnung „Korkbrand“ beibehalten wurde, die insbesondere bei Verschlüssen von Weinflaschen aus Kork vielfach üblich ist. Insbesondere im Segment der Weine gehobener Qualität werden fast ausschließlich Korken mit Korkbrand verwendet. Die Gründe, warum seit einiger Zeit Pfropfen aus Kunststoff vermehrt verwendet werden, liegen einerseits in der zunehmenden Schwierigkeit, Kork, in der notwendigen Qualität in ausreichender Menge und zu vertretbaren Preisen zu erhalten, andererseits im Wunsch, Propfen mit genau definierten und auch bei hohen Stückzahlen stets gleichbleibenden Qualitäten zu verwenden. Darüber hinaus ist es aber auch aus verschiedenen Gründen, hauptsächlich, aber nicht ausschließlich psychologischer Natur, wünschenswert, auch Propfen aus Kunststoff mit einem Korkbrand zu versehen.

Für den Propfen selbst kommt aus lebensmitteltechnischen und kaufmännischen Erwägungen praktisch ausschließlich geschäumtes Polyethylen in Frage, die Herstellung des Korkbrands erreicht man ähnlich wie beim ursprünglichen Korkbrand bei einem Propfen aus Kork durch Hitzeeinwirkung, wobei aber die Verfärbung nicht durch partielle Verkohlung des Korkmaterials erzielt werden kann, sondern nur durch die Verfärbung von anorganischen, lebensmitteltauglichen Pigmenten, die bei Hitzeeinwirkung ihre Farbe ändern. In der Praxis hat sich dabei als Pigment Iriodin®, das sind Perlglanz-Pigmente auf der Basis von Glimmer und Titanoxid bzw. Eisen(III)-oxid, durchgesetzt, obwohl dieses Material expressis verbis in der oben angegebenen EP 1 022 226 A nicht erwähnt wird.

Die Erwärmung des Propfens erfolgt mittels Lasers, da sich die Verwendung der bei Propfen aus Kork üblicherweise verwendeten Brenneisen als nicht gangbar herausgestellt hat. Es kommt dabei nämlich immer zum Zusammenbrechen des geschäumten Materials, sodass die Propfen einerseits optisch unansehnlich und andererseits in ihrer Dichtwirkung beeinträchtigt sind.

Als weiteren Stand der Technik sei auf die EP 0 754 562 A verwiesen, die sich mit der Beschriftung von Formplatten, Folien und dgl. aus Polyolefinen mittels Laser beschäftigt und die Glimmerpigmente, explizit dasjenige unter der Bezeichnung Iriodin®, als thermisch verfärbbare Pigmente offenbart.

Aus der WO 94/25513 A ist es bekannt, Propfen, insbesondere auch für Weinflaschen, aus verschiedenen Styrol-Copolymeren herzustellen, deren Mantelflächen bedruckbar sind, nachdem eine Vorbereitung der Oberfläche durch Einwirken elektromagnetischer Strahlung erfolgt ist. Ohne eine derartige Vorbereitung könnten die beim Drucken aufzubringenden Pigmente an der allzu glatten Oberfläche nicht dauerhaft aufgebracht werden.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Propfen gemäß der erstgenannten Druckschrift die an sie gestellten Anforderungen an sich zufriedenstellend erfüllen, dass aber ihre Herstellung mit einer Reihe von Problemen verbunden ist, die bis jetzt nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten. Diese Probleme betreffen die Auswirkungen des Lasers auf den geschäumten Kunststoff, der sich gänzlich anders verhält, als der selbe Kunststoff in dicht vergossener Form. Insbesondere kommt es zu Aufrauhungen der Oberfläche durch Zerstören der obersten (äußersten) Schichte und damit zu Dichtigkeitsproblemen, zumindest aber zu einer optisch unattraktiven Erscheinung, die insbesondere bei der Verwendung zum Verkorken von Weinflaschen unerwünscht ist und in vielen Fällen nicht akzeptiert werden kann.

In anderen Fällen wieder kommt es zu einer ungenügenden Umfärbung des Pigments, sodass der erhaltene Korkbrand optisch unansehnlich, löchrig, streifig oder überhaupt unkenntlich ist. Auch diese Fehler führen dazu, dass die so ausgebildeten Propfen als Ausschuß betrachtet werden müssen.

Es besteht somit ein Bedarf an einem Verfahren zu Herstellung eines Korkbrandes auf einem Propfen aus geschäumtem thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise Polyethylen, durch das zuverlässig und mit hoher Reproduzierbarkeit Propfen mit Korkbrand geschaffen werden, die sowohl von ihrer Funktionsfähigkeit als auch von ihrem Erscheinungsbild her zufriedenstellende Eigenschaften aufweisen. Dabei sollen diese Resultate zuverlässig reproduzierbar und mit geringem

Ausschuß an Propfen durchzuführen sein.

Erfindungsgemäß werden diese Ziele dadurch erreicht, dass der verwendete Laserstrahl nicht auf die Oberfläche des Propfens fokussiert wird, sondern defokussiert eingesetzt wird, wodurch eine größere Fläche mit geringerer Energiedichte als beim fokussierten Strahl getroffen wird. Nach einer Ausgestaltung der Erfindung liegt der Fokuspunkt in einer Ebene, in Richtung des Laserstrahls gesehen, vor der Oberfläche des Propfens. Diese geringere Dichte erlaubt es, den Laser mit einer geringeren Wobelfrequenz als sie beim fokussierten Betrieb üblich ist, einzusetzen, wodurch man, über die Zeit integriert betrachtet, an jedem Ort der Belaserung in Summe zumindest in etwa wieder die gleiche Energiezufuhr erhält wie beim üblichen, fokussierten, Verwenden des Lasers mit hoher Wobelfrequenz, aber mit dem Unterschied, dass die empfindliche, über keine namhafte Wärmekapazität verfügenden Häutchen der Schaumbläschen des geschäumten Kunststoffes nicht punktuell überhitzt und aufgeschmolzen werden. Trotzdem ist sichergestellt, dass die Pigmente, deren Verfärbung erst bei einer bestimmten Energiezufuhr bzw. Temperaturerhöhung erfolgt, die notwendige Energie zugeführt erhalten bzw. die notwendige Temperatur erreichen und sich zuverlässig verfärben.

Es haben sich insbesondere folgende Verfahrensparameter bewährt, die in Kenntnis der Erfindung auf andere Anlagen und andere Zusammensetzungen des Propfens anhand einiger weniger einfacher Versuche angewandt werden können:

Verwendet wurde das erfindungsgemäße Verfahren, wie es im Folgenden beschrieben wird, mit einem Propfen aus Polyethylen (zu beziehen bei der Firma Borealis) das mit Farbe, Treibmittel und dem verfärbaren Pigment (Laserpatch) (alle von der Firma Gabriel Chemie) vermischt und in einer Spritzgußmaschine nach stufenweisen Erwärmen auf 185°C (Schwankung $\pm 3^\circ\text{C}$) in die Form gespritzt wird. Die eingespritzte Menge, eigentlich Masse, hängt vom gewünschten Propfenvolumen, tatsächlich von der gewünschten Propfenlänge ab, üblich sind für mittellange Propfen Werte von 8,5 g. Die Kühlung der Wand der Form ist bedeutsam, da bei einer Kühlwassertemperatur von etwa 12 °C eine „Außenhaut“ des Propfens entsteht, in der die Dichte des Propfens 5 bis 10 mal so hoch ist wie in seinem Inneren.

Diese Ausbildung eines in seinen Eigenschaften von den Eigenschaften im Kern des Propfens unterschiedlichen Außenbereiches, im folgenden „Außenhaut“ genannt, ist sowohl für die Dichteigenschaften des Propfens als auch für sein optisches Erscheinungsbild wesentlich, aber dies ist bereits aus dem Stand der Technik bekannt und wird vom Fachmann auf dem Gebiet des Spritzgießens von geschäumten Kunststoffen, insbesondere von geschäumten Polyethylen beherrscht.

Die Kühlzeit des Propfens hängt von der Art und Menge des verwendeten Treibgases ab, wesentlich ist, dass nach dem Ausstoßen aus der Form kein Nachtreiben des Produktes mehr erfolgt, da dadurch die Abmessungen und die Qualität der Außenhaut beeinträchtigt wären.

Einer derartig hergestellter Propfen wird nun mit einem lampengepumpten 30 Watt YAG Laser mit einem 254 mm Objektiv, das den Laserstrahl in einem Objektstand von 410 mm fokussiert, belasert. Dabei wird die Geschwindigkeit auf 700 bis 900 mm/sec eingerichtet. Diese Geschwindigkeit ist die Superposition der Wobbelbewegung und der Vorwärtsbewegung. Bei einer Pulslänge von 0,01 msec, einer QS-Frequenz (Frequenz, wie oft der Strahl pro Minute ein- bzw. ausgeschaltet wird) zwischen 2800 und 3500 min^{-1} und einem Lampenstrom zwischen 25 und 30 Ampere, wurden als Abstand zwischen der Oberfläche der Propfen nicht die 410 mm bis zum Fokuspunkt, sondern 420 mm eingehalten und die Wobelfrequenz bei 200 bis 500 Hertz gehalten. Es wurden Linienbreiten im Schriftbild zwischen 0,1 und 0,5 mm gelasert (breitere Linien sind problemlos zu erreichen) und der so erhaltene Korkbrand war einerseits optisch einwandfrei und andererseits ohne Beeinträchtigung der glatten Oberfläche entstanden.

In einem Vergleichsversuch wurde der Propfen im Fokusabstand von 410 mm geführt und die Wobelfrequenz wurde zwischen 200 und 600 Hertz variiert. Der erhaltene Korkbrand wies je nach Wobelfrequenz entweder eine raue bis geschmolzene Oberfläche auf oder er war wegen ungenügender Verfärbung des Pigments unbrauchbar.

In einem anderen erfindungsgemäßen Versuch, bei dem nicht auf eine Ausbildung einer Außenhaut geachtet wurde, bei dem aber Propfen geschaffen werden, die von vielen Anwendern, die einer anderen Anschauung über die Funktion und Wirkungsweise von Propfen anhängen, verwendet werden, wurde Material, wie das im obigen Versuch beschriebene, zu einer Endlosstange extrudiert, im Wasserbad abgekühlt und auf die gewünschte Länge geschnitten. Bei diesem Mate-

rial konnte mit dem Laser der oben genannten Art mit Leistungsreduktion von 30 Watt auf 22 bis 25 Watt und einer Erhöhung der Wobbelfrequenz auf 400 bis 550 Hertz ebenfalls ein befriedigender Korkbrand ohne Beschädigung der Oberfläche erreicht werden.

In einem weiteren erfindungsgemäßen Versuch wurde mittels Coextrusion eine Endlosstange aus Polyethylen mit einer Polymerfolie (im Versuch Polyethylen, aber Polyurethan ist ebenfalls möglich, notwendig ist die Lebensmitteltauglichkeit bzw. das Anpassen an das Einsatzgebiet des Pfropfens) umgeben, wobei das Pigment Iridin nur in diesem Folienbereich entlang des Mantels enthalten war. Für die Schaffung eines befriedigenden Korkbrandes bei diesem Propfen wurde die Energie des Lasers auf 15 Watt und die Wobbelfrequenz auf 280 Hertz gesenkt.

Die Erfindung ist nicht auf die erläuterten Beispiele beschränkt, sondern kann verschiedentlich abgewandelt werden. Diese Abwandlungen betreffen sowohl die Zusammensetzung des Propfens als auch die Art seiner Herstellung einerseits und die verwendeten Laservorrichtungen andererseits. Wesentlich ist, dass zufolge der Erkenntnis dass der geschäumte Kunststoff sich gegenüber der Bestrahlung mit Laser, Licht sei sichtbar oder unsichtbar, anders verhält, als der gleiche Kunststoff im ungeschäumten, vergossenen Zustand und dass daher erfindungsgemäß der Laser defokussiert verwendet wird, das heißt, dass die zu belasernde Oberfläche sich vor oder, bevorzugt, hinter dem Punkt befindet, an dem der Laserstrahl als fokussiert anzusehen ist. Um die so erreichte Verringerung der spezifischen Energie (bezogen auf die belaserte Oberfläche) auszugleichen und den Pigmenten genügend Energie zum Farbumschlag zuzuführen, wird die Wobbelfrequenz entsprechend verringert, sodass letztlich in etwa die gleiche Energie wie bisher üblich aber in „schonenderer“ Form zugeführt wird.

In Kenntnis der Erfindung und der Ausführungsbeispiele ist es für den Fachmann auf dem Gebiete der Herstellung von Propfen aus geschäumten Kunststoffmaterial und der Schaffung von Korkbrand auf solchen Propfen ein leichtes, bei anderer Zusammensetzung des Propfens und Ausrüstung mit einem anderen Laser durch einige wenige einfache Versuche die für seinen Anwendungszweck günstigsten Parameter herauszufinden.

Grundidee der Erfindung ist, dass zur Vermeidung von Beschädigungen der dünnen Kunststoffhäutchen die zum Farbumschlag der Pigmente notwendige Energie in geringerer Dichte dafür über größere Zeitdauer aufgebracht wird. Damit ist es in Kenntnis der Erfindung für den Fachmann auf dem Gebiete der Lasertechnik, zumindest in Absprache mit einem Fachmann für thermoplastische Kunststoffe und thermisch verfärbbare Pigmente, ein Leichtes, die für seinen Anwendungsfall günstigen Parameter zu ermitteln.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines Korkbrandes auf einem Pfropfen aus geschäumtem, thermoplastischen Kunststoff, bei dem mittels eines Laserstrahls thermisch verfärbbare Pigmente umgefärbt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Fokuspunkt des verwendeten Laserstrahls in einer von der Oberfläche des Propfens unterschiedlichen Ebene liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Fokuspunkt in einer Ebene, in Richtung des Laserstrahls gesehen, vor der Oberfläche des Propfens liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wobbelfrequenz kleiner ist als die Wobbelfrequenz für den gleichen, aber ungeschäumten Kunststoff.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die einem gegebenen Bereich des Korkbrandes über die Zeit der Belaserung integriert mit dem Laser zugeführte Energie im wesentlichen der Energie entspricht, die dem gleichen Kunststoff in ungeschäumter Form zugeführt wird.

KEINE ZEICHNUNG