

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 30/92	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07459 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 1995 (16.03.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02871 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 1994 (30.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 30 564.4 9. September 1993 (09.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNKER-BUCHHEIT, Andrea [DE/DE]; Am Steinbruch 22, D-64732 Bad König (DE). HAUCK, Heinz, Emil [DE/DE]; Am Martinsrain 15, D-64823 Groß-Umstadt (DE). JOST, Willi [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Strasse 38, D-63225 Langen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: CODE-MARKED SUPPORT MATERIAL FOR THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY (54) Bezeichnung: CODIERTER TRÄGER FÜR DIE DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE (57) Abstract The invention concerns support materials for thin-layer chromatography, characterized by a marker code applied using laser light. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft Träger für die Dünnschichtchromatographie, gekennzeichnet durch eine mit Hilfe von Laserlicht aufgebrachte Codierung.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Codierter Träger für die Dünnschichtchromatographie

5 Die Erfindung betrifft einen codierten Träger für die Dünnschichtchromatographie ("DC") sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

10 Die Anforderungen an moderne Analysenmethoden steigen stetig, z.B. im Hinblick auf die Richtigkeit, die Reproduzierbarkeit, die eindeutige Zuordnung und die Dokumentation von Analysenergebnissen. So haben die steigenden Anforderungen an die Dokumentation beispielsweise ihren Niederschlag gefunden in Richtlinien wie DIN-ISO 9000, Good Manufacturing Practice (GMP) oder Good Laboratory Practice (GLP).

15 Dementsprechend ist es notwendig, daß auch Fertigschichten in der DC während und nach ihrem chromatographischen Einsatz individuell markiert bzw. codiert und damit unverwechselbar gemacht werden.

20 Eine solche Markierung sollte eine möglichst hohe Informationsdichte aufweisen und schnell auf bzw. in die jeweilige Schicht aufzubringen sein. Vor allem sollte sie aber resistent sein gegenüber allen in der DC üblicherweise eingesetzten organischen und anorganischen Lösungsmitteln, Basen und Säuren (nicht nur in flüssiger Form, sondern auch bei gasförmiger Einwirkung durch Bedampfung) und damit weder die chromatographische Entwicklung noch das Ergebnis der Auftrennung
25 stört oder beeinflußt. Darüber hinaus sollte die Markierung nicht nur bei Tageslicht, sondern auch bei UV-Bestrahlung (z.B. 254 und 366 nm) lesbar sein.

30 Die bisher üblichen Markierungen, z.B. durch Aufkleben von Etiketten oder durch Einritzen in die Trägerschicht, erfüllen diese Forderungen nur teilweise oder gar nicht und sind überdies umständlich. Wegen der manuellen Übertragung von Daten können Übertragungsfehler die Einträge unbrauchbar machen. Etiketten können sich ablösen und
35 verlorengehen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, markierte (codierte) DC-Träger bereitzustellen, die die angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der angestrebte Erfolg durch Bestrahlung der Träger mit Laserlicht erzielt werden kann, wobei man eine entsprechende Schablone verwendet (z.B. Zahlen und/oder Buchstaben bzw. Linien für Strichcodierung) oder den Laser über einen Computer steuert. Es entsteht dabei eine bleibende Kennzeichnung, die
10 bei Tageslicht und im UV-Licht gut lesbar ist. Bei der Steuerung des Lasers mittels eines Computers werden keine Schablonen benötigt.

- 15 Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend ein Träger für die DC, gekennzeichnet durch eine mit Hilfe von Laserlicht aufgebrachte Codierung sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, dadurch gekennzeichnet, daß man einen üblichen Träger für die DC mit Laserlicht bestrahlt.

- 20 Als Träger kommen in erster Linie Glasplatten und Folien (z.B. Aluminium- oder Kunststoff-Folien, z.B. solche aus Polyterephthalat) in Betracht, die mit Sorbens beschichtet sind und einen Binder sowie gegebenenfalls einen Fluoreszenzindikator und/oder weitere Zusätze enthalten.

- 25 Als Sorbens eignen sich alle in der DC üblicherweise eingesetzten stationären Phasen, vorzugsweise modifizierte oder nicht modifizierte Kieselgele, ferner z.B. Cellulose, Polyamide, Kieselgur, Aluminiumoxide.

- 30 Als Binder werden bevorzugt polymere organische Substanzen verwendet, z.B. Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure sowie deren Amide.

- 35 Als Laserquelle wird vorzugsweise ein gepulster oder ungepulster CO₂-Laser (Wellenlänge 1,06 µm) oder ein Yag-Laser (Festkörperlaser, Wellenlänge 10,6 µm) verwendet. Typischerweise beträgt die Bestrahlungszeit 5-50 Nanosekunden pro Zeichen.

Die erzielte Codierung kann beliebige Daten enthalten, z.B. Schriftzug der Herstellerfirma, Artikelnummer, Chargennummer, Herstellungsdatum, individuelle unverwechselbare Numerierung (fortlaufende Ziffern).

5

Die Codierung erfolgt vorzugsweise, indem man die Sorbensschicht, die einen Binder enthält, bestrahlt. Es ist aber auch möglich, die nicht beschichtete Rückseite einer Trägerglasplatte oder einer beschichteten Plastikfolie mit dem Laser zu beschriften. Im Fall der Glasplatte entstehen bei der Bestrahlung feine thermische Spannungsrisse, die eine im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes erkennbare Trübung der Glasoberfläche bewirken.

10

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeine Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

15

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen, sowie der korrespondierenden Anmeldung DE 43 30 564, eingereicht am 09. September 1993, sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

20

25

Beispiele

Beispiel 1:

Eine HPTLC-Fertigplatte (E. Merck Kieselgel 60 F254, Art.-Nr. 5642, 100 x 200 mm) wird mit einem gepulsten CO₂-Laser, Wellenlänge 10,6 µm, Bestrahlungszeit jeweils 50 Nanosekunden für jedes einzelne Zeichen, bestrahlt. Dabei verwendet man eine Maske, die den größten Teil der Platte bis auf die Öffnungen für die gewünschten Zeichen abdeckt; die Platte wird dabei so bewegt, daß jede Einzelbestrahlung die Stelle für das jeweilige gewünschte Zeichen trifft.

30

35

Beispiel 2:

Eine HPTLC-Fertigplatte (E. Merck Kieselgel 60, Art. Nr. 5641, 100 x 200 mm) wird mit einem ungepulsten CO₂-Laser (Wellenlänge 10,6 µm, Leistungsaufnahme 10 Watt, Vorschubgeschwindigkeit 100 mm/sec) beschriftet. Dabei wird der Laser über einen Rechner gesteuert.

5
10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Träger für die Dünnschichtchromatographie, gekennzeichnet
durch eine mit Hilfe von Laserlicht aufgebrachte Codierung.
5
 2. Verfahren zur Herstellung eines Trägers nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß man einen üblichen Träger für die
Dünnschichtchromatographie mit Laserlicht bestrahlt.
10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N30/92

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 6 G01N B23K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUNSTSTOFFE, vol.79, no.6, June 1989, MUNCHEN DE pages L43 - L46, XP173023 PFEUFER ET AL. 'laserbeschrifteten von kunststoffformteilen' see the whole document ---	1,2
A	EP,A,0 343 651 (PU "PAISSII HILENDARSKI") 29 November 1989 see column 1, line 55 - column 2, line 9 see column 4, line 10-92; figure 1 see column 5, line 4-57 ---	1
A	GB,A,2 059 354 (RCA CORP.) 23 April 1981 see page 1, line 96-116 see page 2, line 17-51 see page 2, line 88-105 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "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
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered 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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 1994

Date of mailing of the international search report

28.10.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zinngrebe, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/EP 94/02871

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 207 873 (SANYO ELECTRIC) 15 February 1989 see page 2, paragraph 5; figure 1 see page 3, paragraph 4 ---	1,2
A	US,A,4 126 554 (RAININ) 21 November 1978 see column 2, line 7-18 see column 4, line 12-15; figure 1 see column 4, line 46 - column 5, line 15 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02871

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0343651	29-11-89	JP-A- 2205282 US-A- 4957529 US-A- 4997468	15-08-90 18-09-90 05-03-91
GB-A-2059354	23-04-81	US-A- 4323755 CA-A- 1147397 DE-A- 3035997 FR-A- 2466080 JP-C- 1169954 JP-A- 56057170 JP-B- 58001470	06-04-82 31-05-83 16-04-81 27-03-81 17-10-83 19-05-81 11-01-83
GB-A-2207873	15-02-89	JP-C- 1648420 JP-B- 3011084 JP-A- 63285930 US-A- 4874646	13-03-92 15-02-91 22-11-88 17-10-89
US-A-4126554	21-11-78	DE-A- 2837971	15-03-79

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02871

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G01N30/92

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N B23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KUNSTSTOFFE, Bd.79, Nr.6, Juni 1989, MUNCHEN DE Seiten L43 - L46, XP173023 PFEUFER ET AL. 'laserbeschrifteten von kunststoffformteilen' siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	EP,A,0 343 651 (PU "PAISSII HILENDARSKI") 29. November 1989 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 9 siehe Spalte 4, Zeile 10-92; Abbildung 1 siehe Spalte 5, Zeile 4-57 ---	1
A	GB,A,2 059 354 (RCA CORP.) 23. April 1981 siehe Seite 1, Zeile 96-116 siehe Seite 2, Zeile 17-51 siehe Seite 2, Zeile 88-105 ---	1
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Oktober 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. 10. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zinngrebe, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02871

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,2 207 873 (SANYO ELECTRIC) 15. Februar 1989 siehe Seite 2, Absatz 5; Abbildung 1 siehe Seite 3, Absatz 4 ---	1,2
A	US,A,4 126 554 (RAININ) 21. November 1978 siehe Spalte 2, Zeile 7-18 siehe Spalte 4, Zeile 12-15; Abbildung 1 siehe Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 5, Zeile 15 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02871

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0343651	29-11-89	JP-A-	2205282	15-08-90
		US-A-	4957529	18-09-90
		US-A-	4997468	05-03-91

GB-A-2059354	23-04-81	US-A-	4323755	06-04-82
		CA-A-	1147397	31-05-83
		DE-A-	3035997	16-04-81
		FR-A-	2466080	27-03-81
		JP-C-	1169954	17-10-83
		JP-A-	56057170	19-05-81
		JP-B-	58001470	11-01-83

GB-A-2207873	15-02-89	JP-C-	1648420	13-03-92
		JP-B-	3011084	15-02-91
		JP-A-	63285930	22-11-88
		US-A-	4874646	17-10-89

US-A-4126554	21-11-78	DE-A-	2837971	15-03-79
