



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 602 T2** 2006.05.04

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 365 923 B1**

(51) Int Cl.⁸: **B41M 5/26** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 602.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/00862**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 702 503.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/068205**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.12.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2006**

(30) Unionspriorität:

0104959	28.02.2001	GB
0114977	19.06.2001	GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

Sherwood Technology Ltd., Widnes, Cheshire, GB

(72) Erfinder:

KHAN, Nazir, Nottingham NG7 2QJ, GB

(74) Vertreter:

Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München

(54) Bezeichnung: **LASERBESCHRIFTUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Lasercodierung insbesondere von essbaren Materialien.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Lasercodierung ist wohlbekannt, siehe z.B. die US-A-5783793, US-A-4906813 und auch die US-A-5340628, die anstrebt, die Teilchen zurückzuhalten, die durch Ablation erzeugt werden. Diese Verfahren bereiten vielfältige Probleme, einschließlich Schwierigkeiten bei der Wartung, der Anlagenausfallzeit, des Verderbens sowie des Erfordernisses für eine Extraktion. Allgemeiner sind die Vorrichtung und die Probleme des Druckens, d.h. Farbbänder, Druckfarben, Lösungsmittel, Wartung, Unzuverlässigkeit usw., besonders unerwünscht, wenn empfindliche Produkte, wie Nahrungsmittel und Pharmazeutika, abgepackt werden.

[0003] Es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, um ein wirksames Drucken ohne Ablation und ohne Auftragen von Druckfarbe am Punkt der Codierung zu erzielen, sondern vielmehr eine Farbänderung des Substrats zu bewirken, auf dem der Druck erscheinen soll. Es sind verschiedene Pigmente vorgeschlagen worden, die verwendet werden können, um ein Substrat bei der Anwendung von Laserenergie zu markieren. Einige dieser Vorschläge können z.B. in der WO-A-00/43456, JP-A-11001065, EP-A-0522370, EP-A-0797511, US-A-5053440, US-A-5350792 (eine Kunststoff-Formmasse, die ein Polyoxymethylen und Tierkohle umfasst), US-A-5928780, US-A-6017972, US-A-6019831, EP-A-0 327 508, EP-A-0 782 933, EP-A-0 708 147 und EP-A-0 841 187 gefunden werden.

[0004] Mitlaufende Codierungsverfahren, die üblicherweise für die pharmazeutische, Nahrungsmittel- und Süßwarenindustrie verwendet werden, sind Tintenstrahl und Thermotransfer (einschließlich Heißprägens).

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung beruht auf der Nützlichkeit spezieller Materialien, die bei der Anwendung von Laserenergie eine Farbänderung eingehen können, und der Vergegenwärtigung, dass diese essbaren Materialien einschließen können, die deshalb verwendet werden können, um Materialien zu markieren, die für einen Verzehr gedacht sind.

[0006] Gemäß dieser Erfindung umfasst ein Verfahren zur Markierung eines Gegenstandes, wobei der Gegenstand ein Material umfasst, das eine funktionelle Gruppe und eine Metallverbindung oder Säure umfasst, die bei Bestrahlung mit einem Laser eine Eliminierungsreaktion bewirkt, um ein Reaktionsprodukt mit kontrastierender Farbe zu bilden, welches das Richten eines Laserstrahls auf die zu markierenden Flächen des Gegenstands umfasst, wie durch Anspruch 1 definiert.

[0007] Abhängig von der Natur der Komponenten, die verwendet werden, und dem Reaktionsprodukt können diese physiologisch annehmbar sein. Dies bedeutet, dass die Erfindung bei der Herstellung von Nahrungsmitteln und pharmazeutischen Produkten, wie Tabletten und Pillen, verwendet werden kann.

[0008] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung überwindet die Probleme, die mit einem Bedrucken verbunden sind, wie oben beschrieben. Es ermöglicht bei den meisten normalen Produktionslinien Kosteneinsparungen und die Möglichkeit, die Qualität der Codierung zu verbessern, die auf Nahrungsmitteln und anderen Produkten erzeugt wird. Weitere Vorteile der Erfindung sind, dass sie hoch zuverlässig sein kann, geringe Wartungskosten beinhaltet und Lösungsmittel, Emissionen, Abfall und Extraktion vermeidet. Die Erfindung liefert eine mitlaufende Nicht-Kontakt-Codierung mit verringerter Anlagenausfallzeit. Das Verfahren der Erfindung kann verwendet werden, um alle derzeitigen Codierungssysteme mit den höchsten Liniengeschwindigkeiten zu ersetzen. Der Erwerb und die Lagerung von mit Drucken verbundenen Materialien ist nicht erforderlich, und doch kann die Druckqualität verbessert werden. Haftungsprobleme und ein Abfärben können vermieden werden. Es gibt keine Notwendigkeit, Einwickelfolie zu durchstechen. Weiter ist es möglich, unter feuchten Bedingungen zu codieren.

Beschreibung der Erfindung

[0009] Gemäß der Erfindung werden geeignete Additive in einer Beschichtung auf einem festen Substrat, z.B. einem Nahrungsmittel, einschließlich Süßwaren, oder auf pharmazeutischen Dosierungseinheiten, wie einer

Tablette oder Pille, bereitgestellt. Derartige Beschichtungen sind bekannt und können einfach gemäß der Erfindung durch Einschluss von Materialien modifiziert werden, die im Wesentlichen unter Bildung eines Farbstoffs oder Chromophors in situ miteinander reagieren. Das Produkt ist zum Verzehr oder (falls pharmazeutisch) zur oralen Verabreichung gedacht, in welchem Fall das oder die Additiv(e) und jegliches Reaktionsprodukt essbar sind.

[0010] In einer Ausführungsform dieser Erfindung sind die Additive eine Polyhydroxy-Verbindung und ein Dehydratisierungsmittel. Das Letztgenannte ist typisch ein Metallsalz der Art, die, wie es bekannt ist, verwendet werden kann, um OH-Gruppen (die für die Zwecke dieser Beschreibung funktionelle Gruppen sind), aus Zuckern, z.B. Saccharose, Stärken, modifizierten Stärken, Cellulosen, modifizierten Cellulosen usw. zu entfernen. Beispiele für geeignete Metallsalze sind Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Eisenoxid/salze und organometallische Verbindungen. So verkohlt z.B., wenn sie durch die Anwendung von Laserenergie erwärmt wird, Saccharose in Anwesenheit von MgO oder FeO usw. Andere Beispiele für Materialien, die durch Dehydratisierung (Eliminierung von Wasser) in Anwesenheit eines Metallsalzes eine Farbänderung ergeben, umfassen:

Hydroxypropylcellulose
Methylhydroxypropylcellulose
Natriumcarboxymethylcellulose
Polyvinylalkohol.

[0011] Geeignete Metallsalze für diesen Zweck umfassen: MgCl_2 Mg(OH)_2

CaO
FeO
 Fe_2O_3
 CaSiO_3
Zn-Acetat
ZnO
Aluminiumsilicate.

[0012] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Eliminierungsreaktion eine Dehalogenierung, Dehydrohalogenierung oder Deacetylierung umfassen, in welchem Fall die relevante funktionelle Gruppe ein Halogenatom oder eine Carboxylgruppe ist. Beispiele für Additive für diesen Zweck sind Vinyl-Polymere, typisch in Anwesenheit eines Metallsalzes. Geeignete Polymere umfassen:

Polyvinylchlorid (PVC)
Polyvinylacetat
Vinylester
Vinylchlorid/Acetat-Copolymer
Vinylchlorid/Maleat-Copolymer

[0013] Geeignete Metallverbindungen für diesen Zweck umfassen:

ZnO
Zn-Salicylat
Kaolin
 CaSiO_3

[0014] Noch eine weitere Ausführungsform der Erfindung verwendet Additive, die eine Entetherung eingehen. So ergeben z.B. Ethylcellulose und ein Metallsalz beim Bestrahlen eine Farbe.

[0015] Die oben angegebenen Beispiele sind hauptsächlich solche für eine Metallsalz-induzierte Eliminierung. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist eine Säuren- oder Basen-induzierte Dehydratation/Dehalogenierung/Dehydrohalogenierung/Deacetylierung/Entetherung. So wird z.B. unter Verwendung von p-Toluolsulfonsäure mit PVOH (Polyvinylalkohol) eine Farbe erzeugt.

[0016] Auf der Grundlage dieser Information werden dem Fachmann andere geeignete Materialien bekannt sein oder können leicht bezüglich ihrer Eignung ausgewählt oder getestet werden.

[0017] Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass der zu markierende Gegenstand vorumwickelt sein kann, vorausgesetzt, dass die Umwicklung für die angewendete Energie transparent ist; mit anderen Worten, folienumwickelte Tabletten oder andere derartige Produkte können mittels der vorliegenden Erfindung bedruckt werden. Es wurde gefunden, dass viele allgemein erhältliche Umwickelfolien gegenüber IR-Laserenergie transparent sind, einschließlich PE, PP, PET, PVC, Cellulose und Celluloseacetat.

[0018] Wie oben angegeben, kann das oder jedes Additiv auf UV- oder IR-Strahlung ansprechen, und alle geeigneten Materialien können verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie eine Farbänderung erzeugen können. Die Änderung kann darauf beruhen, dass das Material als Ergebnis der Absorption von Laserenergie oder als Ergebnis davon, dass Energie in Wärmeenergie überführt wird, eine chemische oder physikalische Änderung eingeht. So ist z.B. Polyvinylalkohol als Beschichtungsbestandteil bekannt; wenn ein Dehydratisierungsmittel, wie p-Toluolsulfonsäure, in die Beschichtung eingeschlossen wird, kann die Anwendung von Energie zu einer Konjugation und einer Farbänderung führen. Weitere Beispiele für geeignete Materialien umfassen Kohlehydrate, die karamellisiert werden können, und eine Kombination von Ethylcellulose mit Calciumhydroxid. Bevorzugt absorbiert das Additiv oder eine vorliegende Komponente die Strahlung stark.

[0019] Der Platz, der auf einer Packung dem Chargencode, dem Mindesthaltbarkeitsdatum usw. zugeordnet ist, ist normalerweise ein kleiner Fleck, der in einer hellen Farbe gedruckt ist, um einen guten Kontrast zum (normalerweise) schwarzen Druck zu ergeben. Unter Verwendung des Systems der Erfindung kann dies ein weißer oder leicht gefärbter Fleck sein, der mit einer Laser-empfindlichen Druckfarbe bedruckt ist. Beim Einwirken einer Schwellendosis von Laserenergie ändert die Druckfarbe ihre Farbe, um den Code zu ergeben. Der Fleck kann durch eine bekannte Drucktechnik, z.B. durch Flexodruck oder Tiefdruck, bedruckt werden, wenn die Verpackung hergestellt wird.

[0020] Der zu markierende Gegenstand kann mit den zusätzlichen Komponenten formuliert werden, die eine Markierung erlauben. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Komponenten formuliert und verwendet, um ein Substrat zu beschichten. Für das Auftragen auf das Substrat kann bzw. können das oder die Material(ien), die in dieser Erfindung verwendet werden, in einem wässrigen oder nicht-wässrigen System als Lösung oder Dispersion formuliert werden. Bei einem Überzug auf Pillen ist die Transparenz des Überzugs gewöhnlich nicht von Belang, aber die Verwendung einer Lösung von Komponenten kann bevorzugt sein, um auf gewissen Substraten einen klaren Überzug bereitzustellen. Da es die Klarheit der Markierung festlegen kann, die erzielt werden kann, kann das Beschichten mehr als einmal vorgenommen werden, falls gewünscht.

[0021] Die Mengen der Komponenten, die in der Erfindung verwendet werden, können vom gewöhnlichen Fachmann im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung leicht gewählt werden. Zum Beispiel kann eine Beschichtungszusammensetzung 0,1 bis 20% Gew./Vol. jeder Komponente umfassen.

[0022] Es wurde demonstriert, dass gemäß der Erfindung durch ein herkömmliches Tablettenbeschichtungsverfahren eine einzige oder mehrere Schichten von essbaren, mit Laser beschreibbaren Beschichtungsmitteln auf Wasser-Basis auf unpolierte oder polierte Tabletten aufgebracht werden können. Auf dem Überzug kann mittels eines herkömmlichen Beschichtungsverfahrens ohne jegliche Schwierigkeit eine Schicht aus Carnaubawachs aufgebracht werden.

[0023] Tabletten, die mit drei oder mehr Schichten der essbaren Beschichtungsmittel auf Wasser-Basis beschichtet sind, sind mit einem CO₂-Laser markierbar und liefern eine grau-grüne Lasermarkierung guter Qualität. Die Überzüge sind durch die Schicht aus Carnaubawachs hindurch Laser-markierbar.

[0024] Typisch handelt es sich bei der notwendigen Energie um einen Laserstrahl. Beispielsweise umfasst eine Druckmaschine für ein IR-Codierungssystem einen robusten CO₂-Laser mit geringer Leistung, der z. B. bei 10600 nm arbeitet. Der Laser kann entweder im Punktmatrix-Modus oder im Schreibmodus mit kontinuierlicher Welle arbeiten. In diesem letztgenannten Modus kann eine verbesserte Druckqualität erhalten werden. Wegen der geringen Leistung des Lasers wird ein hoch zuverlässiger, nahezu wartungsfreier Betrieb geboten. Das System kann in einem Schreibmodus arbeiten, und eine Codierung auf Zeilen, die sich mit bis zu 3,33 mms⁻¹ (200 m/min) bewegen, ist möglich. Für höhere Geschwindigkeiten als diese ist ein Punktmatrix-Drucken geeignet.

[0025] Das System kann für die Codierung durch Verpackungsfolie oder die Codierung in Folienlamine verwendet werden. Ein Laser mit geringer Leistung stellt sicher, dass keine Durchstoßung stattfindet.

[0026] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1 bis 12

[0027] Materialien usw. sind in der folgenden Tabelle gezeigt. Jene der Beispiele 9 bis 12 sind besonders zur Verwendung als essbare Zusammensetzung geeignet.

[0028] In jedem Fall wurde ein Lack gemischt, aufgetragen und getrocknet, bevor er mit einem CO₂-Laser unter Verwendung eines Strahls mit 0,3 mm Durchmesser und einer Abtastgeschwindigkeit von 1000 mms⁻¹ markiert wurde. Vinnol ist ein Vinylchlorid/Acetat-Copolymer, das von Stort Chemicals geliefert wird. Vycar ist ein Copolymer von Vinylchlorid und einer Acrylsäure, das von Goodrich geliefert wird.

Beispiel	Bindemittel	Menge (g)	Additiv	Menge (g)	Lösungsmittel	Menge (g)	Laserleistung (W)	Bildfarbe
1	Vinnol 14/36	5	Zinkchlorid	0,5	MEK	8	5	schwarz
2	Vinnol 14/36	5	Zinkoxid	1	MEK	10	6 – 7	schwarz
3	Vinnol 14/36	3	Zinkoxid Calciumsilicat	0,3 0,2	MEK	6	5 – 6	schwarz
4	Vinnol 14/36	3	Zinkoxid Kaolin	0,3 0,3	MEK	6	5 – 6	schwarz
5	Vinnol 14/36	2	Calciumsilicat	0,3	MEK	5	5 – 6	gelb
6	Vinnol 14/36	4	Zink-3,5-di-tert- butylsalicylat	1	MEK	10	5 – 6	schwarz
7	Vinnol 14/36	3	Irgacure 261	1	MEK	6	5 – 6	schwarz
8	Vycar 577-E	10	Zinkoxid	1	Wasser	4,8	3	gelb
9	Klucel (Hydroxy- propylcellulose)	2	Magnesiumchlorid	1	Wasser	15	5 – 6	gelb
10	Culminal (Methyl- hydroxypropyl- cellulose)	1	Magnesiumchlorid	1	Wasser	10	5 – 6	gelb
11	Ethylcellulose	2	Calciumhydroxid	1	Ethanol	15	6 – 7	gelb
12	Blanose (Natrium- carboxymethyl- cellulose)	1,5	Calciumhydroxid	1	Wasser	10	6	gelb

Beispiel 13

[0029] 100 g Natriumcarboxymethylcellulose wurden portionsweise unter Rühren zu 2000 g Wasser gegeben. Als die Zugabe beendet war, wurde das Rühren fortgesetzt, bis eine vollständige Lösung des Polymers erzielt war.

[0030] 100 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden portionsweise zu der Polymerlösung gegeben. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Mischung etwa 10 min gerührt, um eine Beschichtungslösung zu ergeben.

[0031] 2 kg Tabletten wurden in einen Dragierkessel gegeben. Der Dragierkessel, der die Tabletten enthielt, wurde mit konstanter Geschwindigkeit gedreht, und dann wurden die Tabletten unter Verwendung eines Heißlufttrockners auf 50°C erwärmt.

[0032] Für eine erste Überzugsschicht wurden 10 ml der Beschichtungslösung dazugegeben, und man ließ den Dragierkessel sich bei konstanter Geschwindigkeit und Umgebungstemperatur etwa 10–15 Minuten lang drehen. Die beschichteten Tabletten wurden mit einem Heißlufttrockner auf etwa 50°C erwärmt, während der Kessel mit konstanter Geschwindigkeit gedreht wurde. Eine 200 g-Probe der beschichteten Tablette wurde entnommen. Unter Verwendung von zwei weiteren 10 ml-Volumina der Beschichtungslösung wurde das Beschichtungsverfahren zweimal wiederholt.

[0033] Die Lasermarkierung der beschichteten Tabletten wurde unter Verwendung eines 10 W Alltec CS Smart-Kohlendioxid-Lasers bestimmt. Die für die Markierung der Tabletten verwendeten Parameter sind nachstehend wiedergegeben.

Laserfrequenz	20 000 Hz
Leistung	7 Watt
Abtastgeschwindigkeit	500 mm/s
Linienbreite	50 μm
Linse	200 nm

[0034] Es wurde ein vernünftiges dunkles, grau-grünes Bild erhalten.

Beispiel 14

[0035] Das Verfahren von Beispiel 13 wurde wiederholt, außer dass die Tablette poliert wurde, d.h. ein Endüberzug aus Wachs durch die Zugabe von 805 mg einer 50%-igen ethanolischen Lösung von Carbaubawachs in den Dragierkessel aufgetragen wurde. Wiederum wurde ein vernünftiges dunkles, graues-grünes Bild erhalten. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als die Tablette darunter poliert war, d.h. als sich der Überzug mit Laser-empfindlichem Material über einem Überzug aus Carnaubawachs befand.

Beispiel 15

[0036] Das Verfahren von Beispiel 13 wurde wiederholt, aber unter Verwendung einer Lösung, die aus 30 g Natriumcarboxymethylcellulose, 30 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 400 g Wasser erhalten worden war. Mit oder ohne Polieren (wie in Beispiel 14 beschrieben) wurde ein gutes grau-grünes Bild erhalten.

Beispiel 16

[0037] Das Verfahren von Beispiel 13 wurde wiederholt, aber unter Verwendung einer Beschichtungslösung, die durch portionsweise Zugabe von 750 g Vinnol 14/36 zu 1500 g 2-Butanon (MEK) unter Rühren, bis die Zugabe beendet ist, gefolgt von Rühren, bis die Lösung des Polymers beendet ist, gefolgt von der portionsweisen Zugabe von 150 g Zinkoxid unter Rühren und 30 Minuten lang nach Beendigung der Zugabe, um das Zinkoxid gleichförmig zu dispergieren, erhalten wurde. Die Lasermarkierung ergab ein dunkles schwarzes Bild.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Markierung eines Gegenstandes, wobei der Gegenstand ein Material umfasst, das eine funktionelle Gruppe und eine Metallverbindung oder Säure umfasst, die bei Bestrahlung mit einem Laser mit der funktionellen Gruppe reagiert und eine Eliminierungsreaktion veranlasst, um ein Reaktionsprodukt mit kontrastierender Farbe zu bilden, welches umfasst, dass man einen Laserstrahl auf die zu markierenden Flächen des Gegenstandes richtet, wodurch diese Flächen durch die Anwesenheit des Reaktionsprodukts markiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Material polymer ist und in Anwesenheit eines Metallsalzes oder einer Säure eine Etherabspaltung, Dehalogenierung, Dehydrohalogenierung oder Deacetylierung eingeht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, in dem das Material eine Dehalogenierung eingeht.
4. Verfahren nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, in dem das Material ein Vinyl-Polymer ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, in dem das Vinyl-Polymer Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, ein Vinylester, ein Vinylchlorid/Acetat-Copolymer oder ein Vinylchlorid/Maleat-Copolymer ist.
6. Verfahren nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, in dem die Metallverbindung ein Salz, Oxid oder Silicat ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Material eine Polyhydroxyverbindung ist und die Eliminierung in Anwesenheit einer Säure oder eines Metallsalzes stattfindet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, in dem die Polyhydroxyverbindung ein Kohlehydrat ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, in dem die Polyhydroxyverbindung ein Cellulosematerial ist.
10. Verfahren nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, in dem der Gegenstand ein Pharmazeutikum oder ein Nahrungsmittel ist und das Reaktionsprodukt physiologisch verträglich ist.
11. Verfahren nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, in dem der Gegenstand ein Substrat und darauf aufgetragen einen Überzug umfasst, der das Material und die Metallverbindung umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 11, in dem der Gegenstand eine Tablette oder Pille ist und das Substrat ein pharmazeutisches Mittel umfasst.
13. Verfahren nach irgendeinem vorangehenden Anspruch, in dem der Gegenstand in einem Folienmaterial eingewickelt oder damit bedeckt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen