

KONINKRIJK BELGIE



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

UI



BE 1008068A

PUBLIKATIENUMMER : 1008068A3

INDIENINGSNUMMER : 09400144

Internat. klassif. : C08K C09D

Datum van verlening : 09 Januari 1996

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;
Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
08 Februari 1994 te 10u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : DSM N.V.
Het Overloon 1, NL-6411 TE HEERLEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : HOOGSTRATEN Willem, OCTROOIBUREAU DSM, Postbus 9 - 6160 MA
Geleen NEDERLAND.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van
de jaartaksen voor : GEBRUIK VAN LAGE-DICHTHEIDPOLYETHEEN VOOR EXTRUSIECOATEN.

UITVINDER(S) : Kuijk Egbert Willem, Hassel, Beverzakstraat 240, B-3500 Hasselt
(BE); Tabaksblat Ronald, Rozerye 202C, NL-6228 DP Maastricht (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 09 Januari 1996
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L
Directeur.

GEBRUIK VAN LAGE-DICHTHEIDPOLYETHEEN VOOR EXTRUSIECOATEN

5 De uitvinding heeft betrekking op het gebruik van lage-dichtheidpolyetheen (LDPE) voor extrusicoaten.

Het is reeds lang bekend dat LDPE geschikt is voor het extrusiecoaten. Extrusiecoaten is een werkwijze waarbij een polymeerlaag op een substraat wordt

10 aangebracht met behulp van een extruder. De polymeerlaag is in veel gevallen LDPE. Als substraat kan bijvoorbeeld papier of metaal, zoals aluminium, fungeren. Deze werkwijze staat verder verduidelijkt in 'Extrusion Coating of Paper and Paperboard: Equipment and Materials', 3^e

15 editie 1990, TAPPI. Extrusiecoaten wordt toegepast voor de vervaardiging van verpakking van zepen, oliën en wasverzachters maar met name in de voedselverpakkings-industrie, voor de vervaardiging van verpakking voor bijvoorbeeld melk, vruchtensappen, water etc. Om het LDPE

20 goed te laten hechten aan het substraat is het noodzakelijk om bij zeer hoge temperaturen, 280°C - 340°C te extruderen. De verwerking bij dergelijke hoge temperaturen heeft tot gevolg dat er oxidatie van het LDPE optreedt waarbij tevens oxidatieve afbraakproducten

25 ontstaan. Enerzijds is de oxidatie van het LDPE noodzakelijk om een goede hechting van het LDPE op het substraat te kunnen verkrijgen, anderzijds beïnvloeden de oxidatieve afbraakproducten de geur en smaak van de inhoud van de verpakking. De problematiek van geur- en

30 smaakbeïnvloeding wordt ook wel organoleptiek genoemd. Men wil uiteraard te allen tijde voorkomen dat dit effect optreedt.

Doel van de uitvinding is nu om te voorkomen dat oxidatieve afbraakproducten ontstaan die de organoleptiek

35 van het LDPE verslechteren.

Dit doel wordt bereikt doordat aan het LDPE 50-1000 ppm vitamine E is toegevoegd.

Met deze toevoeging wordt bereikt dat de organoleptiek van het geëxtrusiecoate LDPE verbetert en dat hierbij de hechting op het substraat niet verslechtert.

5 In het Journal of Plastic Film and Sheeting, Vol. 8, July 1992, pag. 228-248 staat weliswaar beschreven dat vitamine E aan LDPE toegevoegd wordt. Het extrusiecoaten van LDPE staat hierin niet beschreven. De verwerking van het LDPE beschreven in dit artikel vindt
10 slechts bij relatief lage temperaturen plaats, nl. 160-165°C. Het probleem bij het verwerken van LDPE is dat de hoeveelheid oxidatieve afbraakproducten zeer sterk toeneemt bij toenemende temperatuur. De verwerkingstemperatuur voor extrusiecoaten ligt zoals
15 hierboven reeds vermeld tussen 280°C en 340°C. Bij dergelijke hoge verwerkingstemperaturen ontstaan er vluchtige verbindingen zoals organische zuren en aldehydes. Het is zelfs zo dat bij een temperatuursverhoging van 280°C naar 300°C 20x zoveel
20 vluchtige verbindingen ontstaan. Deze verbindingen beïnvloeden de geur en smaak van het verpakte voedingsmiddel. Dit staat verder uitgewerkt in TAPPI Press, 1993 Polymers, Laminations & Coatings Conference, p.359-368.

25 Verrassenderwijs is nu gebleken dat zelfs bij zeer hoge verwerkingstemperaturen, waarbij grote hoeveelheden oxidatieve afbraakproducten ontstaan slechts een zeer kleine hoeveelheid vitamine E volstaat. Zeker gezien het feit dat vitamine E boven 300°C begint te
30 vervluchtigen.

 In het algemeen worden additieven in de extrusiecoatingmarkt geweerd vanwege het innige contact met het voedingsmiddel. Dit speelt vooral een belangrijke rol in de vloeistofverpakingsindustrie. Andere additieven
35 zoals fosfieten, de gebruikelijke fenolische antioxidanten, etc. zijn voor dergelijke verwerkers ontoelaatbaar in verband met migratie van deze

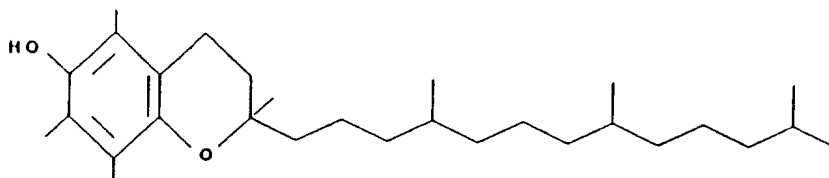
verbindingen vanuit de verpakking naar de inhoud. Een verbinding als vitamine E heeft het grote voordeel dat het een natuurlijk voorkomende verbinding is die in tal van voedingsmiddelen wordt toegepast c.q. al voorkomt.

5 Het LDPE is een materiaal dat middels hoge-drukpolymerisatie met behulp van radicaalinitiatoren wordt vervaardigd. Een dergelijke hoge-drukpolymerisatie kan worden uitgevoerd bij drukken tussen 500 en 3500 atmosfeer en temperaturen tussen 100 en 400°C in een buis- of een
10 autoclaafreactor of een serieschakeling van dergelijke reactoren.

 Het LDPE heeft een dichtheid gemeten volgens ASTM-norm D792-66 tussen 915 en 935 g/cm³. Voor extrusiecoaten ligt de dichtheid bij voorkeur tussen 917
15 en 930 g/cm³. De smeltindex, gemeten volgens ASTM-norm D 1238 conditie E, van LDPE ligt tussen 1 en 25 dg/min, bij voorkeur tussen 3 en 10 dg/min.

 Vitamine E is een verbinding met de volgende structuurformule:

20



25

 De hoeveelheid vitamine E die wordt toegevoegd aan het LDPE ligt tussen 50 en 1000 ppm, bij voorkeur tussen 100 en 500 ppm en in het bijzonder tussen 150 en
30 300 ppm, dan worden de beste geur- en smaakeigenschappen bereikt.

 Het vitamine E kan het beste in-line bij het productieproces van het LDPE aan het LDPE worden toegevoegd. Er wordt dan in het algemeen gebruik gemaakt
35 van een extruder.

 Extrusiecoaten is een werkwijze waarbij een gesmolten polymeer continu geëxtrudeerd wordt op een

bewegend substraat. Dit gaat als volgt te werk. Een polymeer, in het onderhavige geval polyetheen wordt gesmolten met behulp van een extruder en door de extruderkop gevormd tot een (dunne) laag of film. Deze film wordt vervolgens in contact gebracht met een substraat. Het substraat kan papier, karton, aluminiumfolie of een (textiel) weefsel zijn. De polyetheenfilm kan evt. nog worden verstrekt voordat deze in contact gebracht wordt met het substraat. Het substraat en de polyetheenfilm worden tussen twee rollen samengedrukt. Deze twee rollen zijn de zgn. aandrukrol en de koelrol. De polyetheenfilm wordt direct over de koelrol geleid zodat de film tegelijkertijd kan afkoelen en stollen.

Het spreekt voor zich dat zich in een extrusiecoatinglijn twee of meer extruders kunnen bevinden om bijvoorbeeld beide zijden van het substraat te coaten. De opsmeltcapaciteit van de gebruikte extruder speelt een zeer belangrijke rol gezien het feit dat het polyetheen tot zeer hoge temperaturen verhit dient te worden. In de regel zijn dit temperaturen tussen 280°C en 340°C. Bij voorkeur vindt extrusiecoating van het polyetheen plaats bij een temperatuur tussen 290 en 330°C. In dat geval wordt ook nog een voldoende hoge productiesnelheid bereikt.

Het polyetheen, LDPE met het vitamine E wordt tijdens het extrusiecoaten aangebracht in een laag met een dikte tussen 2 en 100 μm , bij voorkeur tussen 10 en 40 μm , in het bijzonder tussen 15 en 30 μm .

De uitvinding zal verder worden toegelicht aan de hand van onderstaande voorbeelden. Hiertoe werd een vlakfolie van LDPE geproduceerd, zoals beschreven in vergelijkend experiment A, dit om invloeden op de meetresultaten van evt. interacties met substraat uit te sluiten.

De dichtheid werd aan het LDPE bepaald volgens ASTM-norm D 1238, conditie E.

De smeltindex werd aan het LDPE bepaald volgens ASTM-norm D792-66.

Om de oxidatieve afbraak van het LDPE te kunnen bepalen werd de oxidatie index van de vlakfolie gemeten als maat voor de totale hoeveelheid oxidatieve afbraakproducten. Daartoe werden monsters uit het midden van de vlakfolie genomen en tot een folie met een dikte van 100 μm geperst, met behulp van infrarood spectrometrie werd de oxidatieindex bepaald. Er werd gebruik gemaakt van een Perkin-Elmer 1760X-spectrometer. De oxidatieindex werd uitgerekend aan de hand van de verkregen spectra en wel door het quotiënt te nemen van de extinctiewaarden bij 1720 cm^{-1} en 2660 cm^{-1} .

$$\text{oxidatieindex} = E(1720 \text{ cm}^{-1})/E(2660 \text{ cm}^{-1})$$

Om de hoeveelheid vluchtige verbindingen in de vlakfolies te kunnen bepalen werd 35 g van een folie versnipperd en in een 250 ml kolf gedaan. Deze fles werd in een oven geplaatst en de vluchtige verbindingen werden vacuum gedestilleerd bij 105°C gedurende 3 uur bij een druk van 10^{-6} mbar. De gedestilleerde fractie werd opgevangen m.b.v. een vloeibare-stikstofval en opgelost in 0,1 ml aceton; 1 μl van deze oplossing werd geanalyseerd met behulp van een GC-MS, gaschromatograaf-massaspectrometer, Finnigan 4610.

In de gaschromatograaf werd gebruik gemaakt van een 25 m CP Sil5CB-kolom met een diameter van 0,22 mm en een filmdikte van 1,2 μm .

Geur- en smaakbeïnvloeding werd aan de hand van een vlakfolie met een dikte van 20 μm getest. Van deze vlakfolie werd 2 g in stukjes gesneden van 1x1 cm. Deze stukjes werden in een glazen fles gedaan met 1 liter mineraalwater. Gedurende 24 uur werd zachtjes geroerd bij een temperatuur van 23°C. De watermonsters werden geproefd door een geur- en smaakpanel bestaande uit 15 getrainde leden. Er werd gebruik gemaakt van gepaarde

vergelijkingstests waarbij de panelleden steeds een keuze moesten maken tussen twee watermonsters. De smaakscores werden statistisch geëvalueerd. Er werd een significantie van 95% aangehouden.

5

Vergelijkend Experiment A

Productie van vlakfolie

De vlakfolies werden gemaakt van Stamylan LD 1808AN00^o van DSM op een laboratorium Göttfert vlakfolielijn. De enkelschroefsextruder had een diameter van 30 mm, een lengte/diameter (L/D)-verhouding van 20, een kopbreedte van 320 mm en een spleetbreedte van 0,5 mm. In de uitstroomopening van de kop, bevinden zich de zgn. lippen, die dienen om de filmdikte te regelen. Deze lippen werden 15 verwarmd op extrusietemperatuur. De koelrol was 320 mm breed, de filmbreedte was 280 mm en de lijnsnelheid was 30 m/min. De vlakfolies werden geproduceerd bij een extrusietemperatuur van 280°C en 300°C. De dikte van de geproduceerde vlakfolies bedroeg 20 µm bij een extruderopbrengst van 135 g/min. Van de geproduceerde folies 20 werden monsters genomen en werd middels GC-MS als hierboven beschreven, de hoeveelheden vluchtige oxidatieve afbraakproducten bepaald.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

25

Tabel 1

Verg. Exp. A	GC-metingen		
temp. (°C)	organische zuren (ppm)	aldehydes (ppm)	2-ketonen (ppm)
280	0,23	0,085	0,13
300	6,0	1,8	0,37

30 Uit deze tabel blijkt duidelijk de enorme toename van de hoeveelheid oxidatieve afbraakproducten bij een toename in 35 verwerkingstemperatuur van 20°C.

Voorbeeld I en vergelijkend experiment B

Werkwijze volgens vergelijkend experiment A waarbij de extrusietemperatuur 290°C is. Aan het LDPE werd zowel vitamine E als, ter vergelijking, een andere, 5 commercieel verkrijgbare en voor polyetheen gebruikelijke, stabilisator toegevoegd. Deze stabilisator was Irganox B900*, van de firma Ciba Geigy. Van deze folies werd de oxidatieindex bepaald. De resultaten staan weergegeven in tabel 2.

10

Tabel 2

	100 ppm vit.E	500 ppm vit.E	500 ppm Irg.B900	referentie (geen stab.)
oxidatie- index	0,017	0,016	0,028	0,028

15

Uit de meetresultaten blijkt dat het gebruik van vitamine E tot veel geringere oxidatie leidt dan het gebruik van Irganox B900*.

20 Voorbeeld II

Aan het Stamylan LD 1808AN00* werd in de extruder 50, 100, 250 en 500 ppm vitamine E gedoseerd. Ook aan deze folies werd de oxidatieindex gemeten. Deze gegevens zijn weergegeven in tabel 3. Ook staat in deze 25 tabel weergegeven wat het restant aan vitamine E was in de folie na verwerking.

Tabel 3

	50 ppm vit. E	100 ppm vit. E	250 ppm vit.E	500 ppm vit. E	0 ppm vit. E
oxidatie index	0,043	0,017	0,017	0,017	0,032
5 rest vit.E (ppm)	0	<10	30	280	0

- 10 Uit deze tabel blijkt dat de optimale dosering van
vitamine E tussen de 100 en 500 ppm ligt.
In de test door het geur- en smaakpanel smaakte het water
dat in contact was gebracht met de folie waaraan 250 ppm
vitamine E was toegevoegd significant beter dan de
15 referentie zonder vitamine E.

C O N C L U S I E S

1. Gebruik van lage-dichtheidpolyetheen (LDPE) voor
5 extrusiecoaten met het kenmerk, dat 50-1000 ppm
vitamine E aan het LDPE is toegevoegd.
2. Gebruik volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat aan
het LDPE 100-500 ppm vitamine E is toegevoegd.
3. Gebruik volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat aan
10 het LDPE 150 en 300 ppm vitamine E is toegevoegd.
4. Gebruik volgens een der conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat het LDPE een dichtheid heeft tussen 915
en 935 g/cm³.
5. Gebruik volgens een der conclusies 1-4, met het
15 kenmerk, dat het LDPE een smeltindex heeft tussen 1
en 25 dg/min.
6. Polyetheenlaag van LDPE vervaardigd middels
extrusiecoating met een dikte tussen 2 en 100 μ m, met
het kenmerk, dat de laag tot 1000 ppm vitamine E
20 bevat.

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE	
		8044BE	
Belgische nationale aanvraag nr.		Datum van indiening	
9400144		8 februari 1994	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam)			
DSM N.V			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.	
16 mei 1994		SN 23569 BE	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB			
Int. Cl. ⁵ : C 08 K 5/15, C 09 D 123/06			
II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem		Classificatiesymbolen	
Int. Cl. ⁵		C 08 K, C 09 D	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)			

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9400144

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 5 C08K5/15 C09D123/06

Volgens de Internationale Classificatie van octrooiën (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 5 C08K C09D

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	EP,A,0 099 640 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 1 Februari 1984 zie bladzijde 5, regel 13 - regel 15 zie conclusie 1 ---	1-6
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 8, 23 Februari 1976, Columbus, Ohio, US; abstract no. 45278, TOKUUME, MUTSUO 'Vitamin heat stabilizers for polyolefins' zie samenvatting & JP,A,50 110 442 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 30 Augustus 1975 ---	1-6
A	EP,A,0 384 472 (FUJI PHOTO FILM) 29 Augustus 1990 --- -/--	1-3

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

E eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

L document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

O document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

P document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

T later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

X document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

Y document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

& document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

2

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid 30 September 1994	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	De bevoegde ambtenaar Andriollo, G

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

BE 9400144

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP,A,0 542 108 (F. HOFFMANN - LA ROCHE) 19 Mei 1993 ---	1-3
A	DATABASE WPI Week 8829, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-201284 & JP,A,63 137 941 (MITSUI TOATSU CHEM) 9 Juni 1988 zie samenvatting ---	1-3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 22, 31 Mei 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 214206, LAERMER, S.; ZAMBETTI, P. 'Alpha-tocopherol (vitamin E) - the natural antioxidant for polyolefins.' in de aanvraag genoemd zie samenvatting & J. PLAST. FILM SHEETING, deel8, nr.3, 1992 bladzijden 228 - 248 -----	1-3

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9400144

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP-A-0099640	01-02-84	JP-A- 58225504	27-12-83
		US-A- 5256482	26-10-93
JP-A-50110442	30-08-75	JP-C- 1010276	26-08-80
		JP-B- 53035582	28-09-78
EP-A-0384472	29-08-90	JP-A- 2221956	04-09-90
		JP-A- 2278255	14-11-90
		JP-A- 2278256	14-11-90
		US-A- 5234750	10-08-93
EP-A-0542108	19-05-93	US-A- 5308549	03-05-94