



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8503546

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 Gelamineerd substraat en daaruit vervaardigd voorwerp, waarin gefluoreerd polyethyleen is opgenomen.
- ⑤1 Int.Cl.: B32B 15/08, B65D 65/40.
- ⑦1 Aanvrager: Colgate-Palmolive Company te New York, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8503546.
- ②2 Ingediend 23 december 1985.
- ③2 Voorrang vanaf 28 december 1984.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 687561 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juli 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Gelamineerd substraat en daaruit vervaardigd voorwerp, waarin gefluoreerd polyethyleen is opgenomen.

De onderhavige uitvinding heeft in algemene zin betrekking op de techniek van het vervaardigen van houders en betreft meer in het bijzonder een samenvouwbare toedieningshouder met een gelamineerde wand-constructie in het lichaamsgedeelte ervan, waarbij permeatie en absorptie van produkt, alsmede zuurstofabsorptie in alle, daarvoor gevoelige gebieden van de houderstructuur in hoofdzaak verhinderd worden.

Samenvouwbare tubes van uit metaal en kunststof bestaande materialen zijn sedert lange tijd bekend op het gebied van verpakking. Geëxtrudeerde metalen tubes zijn van nature bros en herhaald gebruik resulteert niet zelden in wandscheuren, zodat vanuit een andere plaats dan de in wezen stijve toedieningsopening produkt wordt afgescheiden. Van de uit de stand der techniek bekende metalen tubes zijn aluminium tubes, hoewel deze waarschijnlijk het minst bros zijn, in hun toepassingen enigszins beperkt, daar het tot nu toe niet mogelijk is geweest op de inwendige oppervlakken ervan een geheel bevredigende bekledingslaag aan te brengen wanneer dit vereist is om aantasting en corrosie van het metaal door een alkalische of zure inhoud en contaminatie van de inhoud door de reactieproducten te verhinderen. Ondanks de betrekkelijk brosse aard van een metalen tube, maakt de genoemde verichting van het inwendig bekleden een extra bewerkingsstap noodzakelijk, die de prijs van het eind-voorwerp noodzakelijkerwijze hoger maakt.

Uit polyethyleen en andere kunststoffen gevormde tubes hebben bij het verpakken van vele produkten een wijdverbreid commercieel succes ondervonden; wanneer echter daarin bepaalde andere produkten aanwezig waren, bleken deze na een zekere tijd in kwaliteit achteruit te gaan. Kunststoffen, zoals bijvoorbeeld polyethyleen, zijn in zekere mate doorlatend wanneer zij gebruikt worden in de wanddikten die voor tubulaire houders worden toegepast en van de etherische oliën, die in de meeste tandreinigingsmiddelen voor het op smaak brengen aanwezig zijn, wordt het volume tijdens opslag van de houder kleiner, waardoor het

tandreinigingsmiddel minder aangenaam van smaak wordt. Ook absorbeert de uit kunststof bestaande houderwand gedurende een bepaalde tijdsperiode zuurstof en kan hij tenslotte het produkt doen ontleden, hetgeen werkelijk het geval bleek te zijn met fluoride-bevattende tandpasta's.

- 5 Een ander nadeel van de kunststof-tube is gelegen in het onvermogen van het oppervlak om drukmateriaal of decoratief materiaal gemakkelijk op te nemen. Bovendien bezitten kunststof-tubes bijvoorbeeld diè, welke uit polyethyleen zijn vervaardigd, een geheugen-effect; d.w.z., dat zij, wanneer zij samengeknepen zijn, niet samengeperst blijven, hetgeen
- 10 voor tandreinigingsmiddel-tubes een bijzonder nadeel betekent.

Om de bovenvermelde problemen tegen te gaan, heeft men bijgevolg voorgesteld een metalen folie als versperring tussen het produkt en het uit polyethyleen bestaande tube-lichaam aan te brengen. Dit zou het comprimeerbaarheidsprobleem in zoverre tegengaan, dat de metaal-laag

15 haar comprimeerbaarheid op de kunststof zou opleggen. Bovendien zou de uit metaalfolie bestaande versperring tussen het produkt en het uit polyethyleen bestaande tube-lichaam het genoemde verlies aan etherische oliën en de absorptie van zuurstof verhinderen. Voorgesteld is, de metalen versperring als een tussenlaag tussen bekledingslagen van

20 polyethyleen uit te voeren en daarvan door middel van warmte met of zonder geschikte lijmen een laminaat te vormen. Ofschoon echter een structuur van dit algemene karakter effectief is voor het verhinderen van enige produkt-permeatie en zuurstofabsorptie door het tube-lichaam heen, en in het bijzonder wanneer de binnenste thermoplastische laag

25 een copolymeer is van ethyleen en een daarmee copolymeriseerbaar monomeer met een polaire groep, blijft de mogelijkheid van produktachteruitgang bestaan, hoewel in een veel geringere mate.

De aandacht wordt gevestigd op de volgende stand van de techniek:

- In het U.S. octrooischrift 3.295.725 is een tube beschreven,
- 30 waarbij de voordelen van een aluminium-tube gecombineerd worden met de voordelen van een kunststof-tube. Deze tube is een gelamineerde samenvouwbare toedienings-houder, die zowel een metalen versperring als een uit polyethyleen bestaande binnenwand bevat. De thermoplastische laag wordt in algemene zin omschreven als bestaande uit polyalkeen en een
- 35 copolymeer van een alkeen en een polaire groep bevattend monomeer, dat daarmee copolymeriseerbaar is. Dit laminaat overwint de bovenbeschreven

beperkingen, behalve voor wat betreft de absorptie van de etherische oliën uit de tandreinigingsmiddelen.

In het Canadese octrooischrift 728.525 is ook de ontwikkeling beschreven van een gelamineerde tube, die een binnenlaag van poly-
5 ethyleen bevat. Hierbij werd het probleem van de absorptie van smaakstof-olie door de thermoplastische wand ingezien.

Volgens een andere octrooi-publicatie zijn polymeren, die een oppervlaktebehandeling hebben ondergaan, onderzocht voor wat betreft de daaruit vervaardigde voorwerpen. Met betrekking tot het onderzoek
10 van films en houders heeft men volgens het U.S. octrooischrift 4.142.032 opgemerkt, dat de eigenschappen van de versperring verbeterd worden door oppervlaktebehandeling met zowel fluor als broom. Hierbij werd echter geen tube vervaardigd; het voorwerp bezat geen aluminium; en de eigenschappen van dit polymeer als smaakstof-versperring
15 werden niet onderkend.

Bij de U.S. octrooischriften 4.2926.151, 4.110.518, 4.020.223, 3.647.613 en 4.404.256 betrof het ook vervaardigde voorwerpen, waarbij polymeren waren betrokken, waarvan het oppervlak met fluor was behandeld. In het eerstgenoemde van deze octrooischriften wordt aangetoond, dat de
20 behandeling de oppervlakken ontvankelijk maakte voor lijmen, bekledingslagen, verven, inkten, decoraties en dergelijke; in het U.S. octrooischrift 4.110.518 wordt getoond, dat het oppervlak zich gedraagt als een elektrische isolator; bij de behandeling volgens het U.S. octrooischrift 4.020.223 werden eigenschappen verleend met betrekking tot het los-
25 laten van olievlekken; de behandeling volgens U.S. octrooischrift 3.647.613 verschaftte bestandheid tegen oplosmiddelen. Geen van deze voorwerpen waren echter tubes; geen van deze voorwerpen bevatten een aluminium-laag; en in geen van deze octrooischriften wordt melding gemaakt van de bestandheid van deze voorwerpen tegen smaakstof.

30 Het is daarom een belangrijk oogmerk van de onderhavige uitvinding een samenvouwbare toedieningshouder te verschaffen met een gelamineerde wandconstructie in het lichaamsgedeelte.

Een ander oogmerk van de uitvinding is gelegen in het verschaffen van een tubulaire houder, waarbij in het lichaamsgedeelte ervan een
35 veelvoud aan vasthechtende lagen aanwezig is, waarvan één der genoemde lagen een versperring tegen produktmigratie en zuurstofabsorptie

verschafft, zoals een metalen folie, en een andere van de genoemde lagen bestaat uit een gefluoreerd polyethyleen of mengsel daarvan, dat varieert in dichtheid en kristalliniteit. De laatstgenoemde laag wordt toegepast als binnenste laag en bij voorkeur ook als buitenste laag
5 waarbij daartussenin verschillende extra laminae zijn aangebracht.

Dergelijke extra lagen omvatten papier en geschikte hecht- en lijm-middelen zoals een copolymeer van ethyleen en acrylzuur.

De samenvouwbare toedieningshouder volgens de onderhavige uitvinding kan geconstrueerd worden uit het gelamineerde substraat
10 volgens de onderhavige uitvinding door middel van gebruikelijke en bekende apparaten. Voorbeelden van een dergelijke installatie en methode kunnen gevonden worden in U.S. octrooischrift 3.832.964.

Een ander oogmerk van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een methode voor de produktie van gelamineerde tubes,
15 waarbij van een versperringslaag en een daaraan gelamineerd gefluoreerd polyethyleen een tubulair lichaam wordt gevormd; het gelamineerde tube-lichaam wordt dan op een vormgevend element naast een zich ook daarop bevindend versperringselement geplaatst.

Andere oogmerken en voordelen van de uitvinding zullen duidelijker
20 worden naarmate de beschrijving vordert.

In de tekeningen, waarin steeds dezelfde getallen worden gebruikt om dezelfde delen aan te duiden:

fig. 1 is een dwarsdoorsnede van een fragmentarisch gedeelte van een gelamineerd substraat volgens de onderhavige uitvinding;

25 fig. 2 is een zijaanzicht van een samenvouwbare toedieningshouder, waarin de nieuwe opvattingen volgens deze uitvinding belichaamd zijn, waarbij de delen van de lichaamswanden weggebroken zijn om de gelamineerde structuur vollediger te illustreren.

De thermoplastische stof volgens de onderhavige uitvinding
30 is gefluoreerd polyethyleen.

Thans wordt eerst verwezen naar fig. 1 van de tekeningen waarin een substraat 10 in dwarsdoorsnede wordt getoond, waarbij de componenten onthuld worden van de sandwich, die de gelamineerde configuratie gaat samenstellen.

35 Men zal begrijpen dat de onderste laag 11 uit een gefluoreerd polyethyleen bestaat. De daarbovenop liggende tweede laag 12 is een hechtende laag, die de gefluoreerd-polyethyleen-laag 11 ver-

bindt met de derde laag 13, die een metalen folie, zoals aluminium-folie-is. De vierde laag 14 bestaat weer uit een lijm, die het andere oppervlak van de metaalfolielaag 13 hechtend aan een papierlaag 15 vastmaakt. De bovenste laag 16 bestaat uit gefluoreerd polyethyleen.

5 De gefluoreerde polyethylenen zijn bijzonder geschikt, omdat zij zeer zwakke smaakstof-absorptie-kenmerken hebben, zoals blijkt uit de volgende tabellen, waarin gefluoreerde polyethylenen vergeleken worden met polyethyleen, waarbij de dikten van de lagen of bekleding dezelfde zijn:

TABEL A

10 Relatieve smaakstofabsorptie in polymeren uit smaakstof bevattend tandreinigingsmiddel *

	<u>22,2°C</u>	<u>32,2°C</u>	<u>48,9°C</u>
Aluminium	0,4	0	0,4
15 Polyethyleen met hoge dichtheid, dat een oppervlaktebehandeling met fluor had ondergaan	22	37	90
HD-3 (Air Products)			
Polyethyleen met hoge dichtheid			
20 HD-O (Air Products)	98	94	100
Polyethyleen met lage dichtheid			
LD-O (Air Products)	100	94	111

* Alle getallen ten opzichte van polyethyleen met lage dichtheid bij 22,2°C arbitrair op 100 gesteld; hoe lager het getal des te minder smaakstof geabsorbeerd is.

25

TABEL B

Polymeer-absorptie van onversneden smaakstofolie

	<u>Absorptie (%)</u>
Aluminium	0
Polyethyleen met hoge dichtheid, waarvan het oppervlak met fluor was behandeld	
HD-3 (Air Products)	3,3
5 Polyethyleen met hoge dichtheid	
HD-0 (Air Products)	4,8
Polyethyleen met lage dichtheid	
LD-0 (Air Products)	7,9
Polyethyleen met lage dichtheid	
10 NA (USI)	10,0
Ionomeer	
Surlyn 1707 (DuPont)	15,7
Ionomeer	
Surlyn 1605 (DuPont)	19,0
15 Ionomeer	
Surlyn 1706 (DuPont)	24,3

8305340

TABEL C

Polymeër-absorptie van onversneden smaakstofolie

	<u>% geabsorbeerde smaakstof</u>
5 Polyethyleen met lage dichtheid ^(a) , waarvan het oppervlak met fluor is behandeld, No. 74	2,6
Polyethyleen met lage dichtheid ^(a) , waarvan het oppervlak met fluor is behandeld, No. 76	2,6
Polyethyleen met lage dichtheid ^(b)	5,5
10 Polyethyleen met lage dichtheid (controle) ^(a)	5,6 ± 0,14 ^(e)
Ionomeer ^(c)	7,4
Ionomeer ^(d)	12,2
(a) Het polyethyleen met lage dichtheid is Lupolen 1804H (BASF)	
(b) Tenite 154 (Eastman)	
15 (c) Surlyn 8940 (DuPont)	
(d) Surlyn 8920 (DuPont)	
(e) n=3	

TABEL D

Verlies van smaakstof uit smaakstof bevattend tandreinigingsmiddel door
absorptie in de polymeren

	<u>Smaakstofverlies</u> *
20 Polyethyleen met lage dichtheid ^(a) , waarvan het oppervlak met fluor is be- handeld, No. 76	56
25 Polyethyleen met lage dichtheid ^(a) , waarvan het oppervlak met fluor is behandeld, No. 74	64
Ionomeer ^(b)	88
Ionomeer ^(c)	96
Polyethyleen met lage dichtheid (controle) ^(a)	100
Polyethyleen met lage dichtheid ^(d)	136
30 * Ten opzichte van polyethyleen met lage dichtheid (BASF) (controle), waarvan het verlies arbitrair op 100 is gesteld; hoe lager het getal, des te minder smaakstof-verlies uit het tandreinigingsmiddel.	

- (a) LDPE is Lupolen 1804 (BASF)
- (b) Surllyn 8920 (DuPont)
- (c) Surllyn 8940 (DuPont)
- (d) Tenite 154 (Eastman)

5 Er is rekening mee gehouden, dat in het kader van de uitvinding de lijmen een copolymeer van ethyleen en acrylzuur of methacrylzuur, of natrium- of zinkzouten daarvan in een verdunningsmiddelsysteem kunnen zijn.

De metaalfolie is bij voorkeur aluminium-folie.

10 Het is wenselijk, dat de papierlaag uit kraft-papier bestaat. Het diktebereik van elk van de lagen is als volgt:

Gefluoreerd-polyethyleen-laag 11: 0,0127 mm tot 0,0762 mm, bij voorkeur 0,0254 mm.

Hechtingslaag 12: voldoende om hechting te garanderen. Metaalfolie-

15 laag 13: 0,0127 mm tot 0,0508 mm, bij voorkeur 0,0254 mm .

Hechtingslaag 14 : voldoende om hechting te garanderen

Papierlaag 15 : 0,0381 mm tot 0,0635 mm, bij voorkeur 0,0508 mm.

Gefluoreerd-polyethyleen-laag 16: 0,0889 mm tot 0,1270 mm, bij voorkeur 0,1016 mm.

20 De bovenste gefluoreerd-polyethyleen-laag 16 is aan de papierlaag 15 vastgehecht door aan het substraat voldoende warmte en druk toe te dienen. Voor het geval, dat toediening van warmte en druk niet geschikt is moet een geschikte lijm worden gebruikt.

Fig. 2 is een voorbeeld van de gelamineerde structuur van een
25 samenvouwbare houder, waarbij de lagen zijn weergegeven als in fig. 1 met laag 11 als de binnenste en waarbij de andere lagen uit dezelfde materialen bestaan en zich in dezelfde volgorde bevinden als hierin getoond wordt.

Aangenomen wordt, dat uit het voorafgaande duidelijk blijkt,
30 dat aanvraagster een samenvouwbare houder-structuur heeft verschaft, die de tot dusverre volgens de stand van de techniek onopgeloste problemen aanzienlijk verkleint. Het gelamineerde substraat en het gelamineerde schouderstuk 20 elimineert produkt-permeatie en zuurstof-absorptie in aanzienlijke mate.

83 155 40

De buitenlaag, bestaande uit een gefluoreerd-polyethyleen is een thermoplastische laag, die tijdens een kant-zomingsstap kan smelten en een adequate bescherming aan de tussenlaag van papier en de tussenlaag van metaalfolie kan bieden. De zoomtechniek bij een
5 samenvouwbare tandreinigingsmiddel-tube van het hierin beschreven algemene type kan aan het U.S. octrooischrift 3.295.725 worden ontleend.

De buitenlaag van gefluoreerd polyethyleen en papier kan echter worden geëlimineerd, indien defolieversperring voldoende dikte heeft om weerstand te bieden aan beschadiging, en door een thermoplastisch
10 materiaal in de overslag-kantzoom te laten vloeien tijdens het lassen daarvan wanneer een dergelijk systeem wordt gebruikt.

Voorts kan in een uit drie lagen bestaand laminaat, dat uit papier, folie en gefluoreerd polyethyleen op de beschreven wijze is gevormd, de buitenlaag van papier zijn. Daar de buitenste en binnenste
15 laag bij voorkeur uit hetzelfde materiaal bestaat, worden de gevouwen randen van de uit het substraat vervaardigde tube gemakkelijk door hitte aan elkaar gehecht. Een geschikte lijm kan worden toegepast wanneer het aaneenhechten door hitte niet mogelijk is. Deze modificatie geldt als extra modificatie naast het eerder genoemde vier-laags-laminaat,
20 bestaande uit, van buiten naar binnen gefluoreerd polyethyleen, papier, folie en gefluoreerd polyethyleen.

Er is rekening mee gehouden, dat zo nodig tussen de laminae geschikte lijmen zullen worden gebruikt.

Gefluoreerd polyethyleen kan ook worden gebruikt voor het
25 schouderstuk, de dop, de hals, de zuiger en bij de constructie van toedieningskleppen voor andere tandreinigingsmiddel-toedieningsinrichtingen, in het bijzonder in samenhang met de inwendige delen, die aan het zich er in bevindende tandreinigingsmiddel zijn blootgesteld en, wederom, zullen natuurlijk, waar dit vereist is, verenigbare lijmen
30 worden gebruikt.

Wanneer het materiaal als een film wordt gegoten op de binnenoppervlakken van fiber drums, die voor opslag van een tandreinigingsmiddel, waaraan smaakstof is toegevoegd, worden toegepast, zal dat materiaal bovendien het verlies aan smaakstof binnenin de drums vertragen, waarbij
35 de opslagduur wordt verlengd.

Verscheidene modificaties van de uitvinding zijn hierin beschreven en deze en andere wijzigingen kunnen natuurlijk tot stand worden gebracht

zonder van de nieuwe opvattingen van de onderhavige bijdrage af
te wijken.

C O N C L U S I E S

1. Een substraat van lagen van materialen omvattend: een eerste laag van een gefluoreerd-polyethyleen, een tweede laag van metaalfolie, een derde laag van papier en een vierde laag van een gefluoreerd-polyethyleen.
- 5 2. Het substraat volgens conclusie 1, waarin de eerste laag van het gefluoreerd-polyethyleen aan de metaalfolie wordt bevestigd met een lijm.
3. Het substraat volgens conclusie 1 of 2, waarin de derde laag van papier aan de vierde laag van het gefluoreerde polyethyleen wordt
10 bevestigd met een lijm.
4. Het substraat volgens een der conclusies 1-3, waarin de eerste laag van het gefluoreerde polyethyleen aan de metaalfolie wordt bevestigd met een lijm en waarin de derde laag van papier aan de vierde laag van het gefluoreerde polyethyleen wordt bevestigd met een lijm.
- 15 5. Het substraat volgens conclusie 4, waarin de lijm een copolymeer is van ethyleen en acrylzuur.
6. Een samenvouwbare pasta-toedienings-houder, bestaande uit lagen van materialen en omvattend: een eerste, binnenste laag van gefluoreerd polyethyleen, een tweede laag van metaalfolie, een derde laag van
20 papier en een buitenste, vierde laag van een gefluoreerd-polyethyleen.
7. De houder volgens conclusie 6, waarin de eerste laag van het gefluoreerde polyethyleen aan de metaalfolie wordt bevestigd met een lijm.
8. De houder volgens conclusie 6 of 7, waarin de derde laag van papier
25 aan de vierde laag van het gefluoreerde polymeer wordt bevestigd met een lijm.
9. De houder volgens een der conclusies 6-8, waarin de eerste laag van het gefluoreerde polyethyleen aan de metaalfolie wordt bevestigd met een lijm, en waarin de derde laag van papier aan de vierde laag van het gefluoreerde polyethyleen wordt bevestigd met een lijm.
30
10. De houder volgens conclusie 9, waarin de lijm een copolymeer is van ethyleen en acrylzuur.

FIG. 1

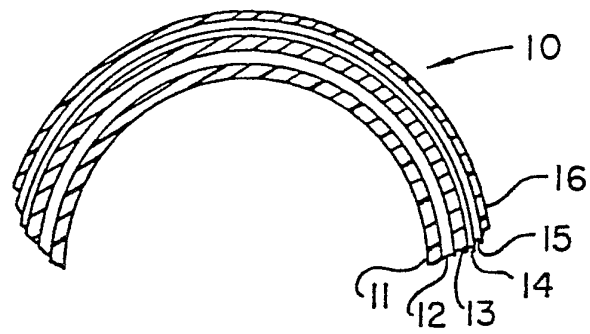


FIG. 2

