

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1003622

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1003622

51 Int.Cl.⁶
C09J103/02

22 Ingediend: 17.07.96

41 Ingeschreven:
21.01.98

47 Dagtekening:
21.01.98

45 Uitgegeven:
01.04.98 I.E. 98/04

73 Octrooihouder(s):
Instituut voor Agrotechnologisch Onderzoek
(ATO-DLO) te Wageningen.

72 Uitvinder(s):
Stephan Henrick Dick Hulleman te Utrecht
Remigius Oene Jules Jongboom te Zetten
Herman Feil te Ede

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Lijm op basis van zetmeel.

57 Beschreven wordt een werkwijze voor de bereiding van een lijm op basis van zetmeel, waarbij men een biopolymeer dat voor ten minste 70% uit zetmeel bestaat, en 1-40 gew.% water (ten opzichte van zetmeel) mengt met een hydrolyse-katalysator, het mengsel bij een zodanige temperatuur mechanisch vormgeeft dat de hydrolysetemperatuur niet wordt overschreden, en men het vormgegeven zetmeel vóór toepassing verwarmt op ten minste de hydrolysetemperatuur. Daarbij ontstaat een laag-viskeuze lijm verkregen die op het te lijmen substraat zoals papier, glas, polyetheen en polypropreen kan worden aangebracht.

NL C 1003622

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Lijm op basis van zetmeel

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een biologisch afbreekbare thermoplastische lijm op basis van zetmeel.

Thermoplastische, d.w.z. onder invloed van hitte verwerkbare, lijmen of "hot melts" worden in grote hoeveelheden gebruikt in de verpakking- en etiketterings-industrie voor het snel hechten van karton, papier en etiketten. Deze thermoplastische lijmen bestaan in het algemeen uit polymeren op basis van synthetische monomeren zoals polyethylvinylacetaat (PEVA), polyurethaan (PUR) of polyamiden (PA). Dergelijke polymeren zijn niet biologisch afbreekbaar. Een groot deel van de geproduceerde thermoplastische lijmen vindt toepassing in producten met een korte levenscyclus zoals verpakkingen. Het volume-aandeel van deze producten in de afvalstroom die door compostering, stort, verbranding of recycling moet worden verwerkt, is groot. De extra belasting van deze afvalstroom met de niet afbreekbare lijmen is zeer ongewenst. Er is derhalve behoefte aan thermoplastische lijmen die biologisch afbreekbaar zijn, omdat die een gunstig effect hebben zowel op de biologische afbraak van het afval, als op het hergebruik daarvan.

Zetmeel is een polymeer dat zowel biologisch afbreekbaar is als hechtende eigenschappen heeft. Bekend zijn werkwijzen voor de bereiding van lijm op basis van zetmeel door middel van hydrolyse met enzymen of basische of zure additieven, bij voorbeeld uit WO 95/02646 en EP-A-511916. Daarbij vindt tijdens de bereiding hydrolyse plaats, waarbij een laag-viskeuze vloeistof wordt verkregen. Thermoplastische verwerking van deze bekende zetmeel-lijmen is niet mogelijk.

Anderzijds zijn thermoplastische lijmen op basis van gederivatiseerde zetmelen, zoals zetmeel-acetaat (US-A-5434201), of andere zetmeelesters (zoals propionaat, US-A-5360845) bekend. Dergelijke zetmeelderivaten zijn thermoplastisch verwerkbaar, maar deze zijn weer niet of slecht biologisch afbreekbaar.

Gevonden is nu een werkwijze voor het bereiden van een biologisch afbreekbare thermoplastische lijm op basis van zetmeel, waarbij men een biopolymeer, dat voor ten minste 70 gew.% uit zetmeel bestaat, in aanwezigheid van 1-40 gew.% water (ten opzichte van het gewicht aan zetmeel) mengt met een hydrolysekatalysator en het

mengsel vorm geeft bij een temperatuur beneden de hydrolysetemperatuur van het zetmeel. Dit vormgegeven voorproduct kan vervolgens worden gebruikt als lijm, doordat het op een temperatuur van ten minste de hydrolysetemperatuur wordt verwarmd, waarna een laag-viskeuze lijm wordt verkregen die op het te lijmen substraat kan worden aan-
 5 gebracht.

Voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding ten opzichte van de bereiding van zetmeellijmen volgens de stand van de techniek is dat de lijm zowel thermoplastisch verwerkbaar als biologisch afbreekbaar is. Het voorproduct kan als vast materiaal (bij voorbeeld als granulaat) worden verhandeld en bewerkt en pas tijdens toepassing gaat
 10 het over in de afbreekbare, laag-viskeuze lijm. Het voorproduct kan continu worden geproduceerd.

Uitgangsmateriaal van de werkwijze volgens de uitvinding is een biopolymeer dat voor ten minste 70 gew.%, in het bijzonder voor ten minste 80 gew.% (op basis van droge stof) uit zetmeel bestaat. Het gaat hierbij om zetmeel dat niet of slechts licht
 15 chemisch gemodificeerd is. Het biopolymeer kan daarnaast andere, grotendeels ook biologisch afbreekbare polymeren bevatten, in het bijzonder eiwitten of andere polysachariden. Deze andere biopolymeren, zoals de in tarwe- of rijstbloem aanwezige eiwitten, caseïnat, of pectine, kunnen hierbij dienen als bindmiddel. Indien het biopolymeer licht gemodificeerd is, bevat het niet meer dan 10 gew.%, in het bijzonder niet
 20 meer dan 5 gew.%, liefst niet meer dan 2 gew.% aan chemisch gemodificeerde eenheden van biopolymeren.

Het te gebruiken zetmeel is bijvoorbeeld afkomstig van aardappel, maïs, tarwe, rijst, tapioca, gerst en/of erwten. Het kan ook afkomstig zijn van genetisch gemodificeerde gewassen zoals wasmaïs en hoog-amylose-maïs.

Aan het biopolymeer wordt water toegevoegd tot een hoeveelheid (ten opzichte van het gewicht aan zetmeel) van 1-40 gew.%, in het bijzonder van 5-35 gew.%, en verder een hydrolysekatalysator. Deze hydrolysekatalysator is in het algemeen een zuur of een base. Voorbeelden daarvan zijn anorganische of organische zuren zoals zoutzuur, fosforzuur, zwavelzuur, oxaalzuur, citroenzuur, mierzuur, e.d. en basen zoals natrium-
 30 hydroxide. De hoeveelheid katalysator is mede afhankelijk van de sterkte ervan, en van de gewenste verwerkingstemperatuur, en zal in het algemeen in het gebied van 0,005 tot 0,2 mol per kg zetmeel liggen.

Vervolgens wordt het mengsel bij een temperatuur beneden de hydrolyse-temperatuur thermoplastisch verwerkt en vormgegeven. De hydrolysetemperatuur, of depolymerisatietemperatuur, is de temperatuur waarbij het zetmeel in het mengsel in aanzienlijk mate wordt gehydrolyseerd, d.w.z. ketenafbraak vertoont. Deze kan op de beschreven wijze worden ingesteld, bij voorbeeld tussen 80 en 165°C, in het bijzonder tussen 90 en 150°C. Het vormgeven kan bij voorbeeld geschieden door extrusie in een gebruikelijke extrusie-inrichting of pelleteren. Daarbij kan een granulaat of een andere vorm zoals strengen, vellen e.d. worden verkregen. Het vormgeven kan plaats vinden bij een temperatuur van 20-160°C, afhankelijk van de depolymerisatietemperatuur.

Indien gewenst kan bij de bereiding van de lijm ook een weekmaker zoals een polyol worden gebruikt. Geschikte weekmakers zijn polyolen, polyethers, polyesters en verbindingen met gemengde functies. Voorbeelden zijn glycol, propyleenglycol, butyleenglycol, glycerol, neopentylglycol, erytritol, pentaerytritol, sorbitol, polyalkyleenglycolen zoals di- en polyethyleenglycol, di- en polypropyleenglycol en di- en polyhydroxypropyleenglycol, glycol- en glycerol-mono- en diësters, citroenzuuresters en mengsels daarvan. Een hoeveelheid van 1-50 gew.%, in het bijzonder van 5-35 gew.% weekmaker ten opzicht van het zetmeel heeft de voorkeur. De weekmaker kan voor of na de vormgevingsstap worden toegevoegd. Ook kan zo nodig een vloeiverbeteraar zoals ricinusolie worden toegevoegd.

De hydrolysetemperatuur wordt bepaald door de hoeveelheid water, de gebruikte katalysator, de aanwezigheid van een weekmaker en de duur en de omstandigheden van de voorbehandeling en van de vormgeving. De exacte ligging van de hydrolysetemperatuur kan worden bepaald met behulp van thermische analysemethoden zoals "Differential Scanning Calorimetry" (DSC). In samenhang met een bepaling van de molecuulgrootte (HPSEC-MALLS: High Pressure Size Exclusion Chromatography met Multi Angle Laser Light Detection) kan hierdoor inzicht worden verkregen in de molecuulafbraak als gevolg van de hydrolyse en kan een verband met de fysische eigenschappen zoals adhesie aan papier, glas en polyolefinen zoals polyetheen worden gelegd.

De volgens de uitvinding te bereiden "hot melts" kunnen worden toegepast bij producten die geschikt zijn voor recycling of biologische afbraak. Dergelijke toepassingen liggen vooral binnen de verpakkings- en etiketteringsindustrie.

Voorbeeld 1

Een mengsel van 18,06 kg aardappelzetmeel (waarvan 3,06 kg water), 0,45 kg oxaalzuur, 151 kg glycerol en 0,9 kg ricinusolie werd bij 115°C geëxtrudeerd en tot strengen gevormd. Na verwarmen boven de depolymerisatietemperatuur gaan deze strengen over in een laag-viskeuze lijm. Deze lijm hecht aan papier, glas, polyetheen en polypropreen.

Voorbeeld 2

Dit voorbeeld illustreert het effect van water op de depolymerisatietemperatuur. Aardappelzetmeel, watergehalte 18%, werd bij 35°C 2 uur met 2M HCl behandeld. Het behandelde zetmeel werd gedroogd tot een watergehalte van 14 gew.% (t.o.v. droog zetmeel) en gemengd met 30 gew.% glycerol (t.o.v. droog zetmeel). Vervolgens werd het watergehalte op een waarde tussen 14 en 40 gew.% gebracht. De depolymerisatietemperatuur daalde met toenemende hoeveelheid water volgens onderstaand verband:

	$w_{\text{water}}/w_{\text{droog zetmeel}}$	0,14	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
15	$T_{\text{depolymerisatie}} (^{\circ}\text{C})$	158	151	142	134	127	121

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van een lijm op basis van zetmeel, met het kenmerk dat men een biopolymeer dat voor ten minste 70 % uit zetmeel bestaat, en 1–40 gew.% water (ten opzichte van zetmeel) mengt met een hydrolyse–katalysator, het mengsel bij een zodanige temperatuur mechanisch vormgeeft dat de hydrolyse–temperatuur niet wordt overschreden, en dat men het vormgegeven zetmeel vóór toepassing verwarmt op ten minste de hydrolysetemperatuur.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydrolysekatalysator een zuur is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij het zetmeel voor ten hoogste 5% chemisch gemodificeerd is ($ds < 0,05$).
4. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij men tevens 1–50 gew.%, in het bijzonder 5–35 gew.%, (ten opzichte van zetmeel) van een weekmaker, zoals een polyc¹, toepast.
5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij men het vormgeven uitvoert bij een temperatuur van 20–160°C.
6. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij men na het vormgeven het watergehalte verhoogt of verlaagt, teneinde de hydrolysetemperatuur te beïnvloeden.
7. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij men de hydrolyse–temperatuur instelt op een waarde tussen 80 en 165°C.
8. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, waarbij men het vormgeven uitvoert door extrusie.

===

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 40620 TM						
Nederlandse aanvrage nr. 1003622	Indieningsdatum 17 juli 1996						
	Ingeroepen voorrangsdatum						
Aanvrager (Naam) INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK (ATO-DLO)							
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. SN 27831 NL						
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 09 J 103/02							
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">Onderzochte minimum documentatie</th> </tr> <tr> <th style="width: 30%;">Classificatiesysteem</th> <th>Classificatiesymbolen</th> </tr> <tr> <td style="height: 100px; vertical-align: top;">Int. Cl.⁶</td> <td style="vertical-align: top;">C 09 J</td> </tr> </table>		Onderzochte minimum documentatie		Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen	Int. Cl. ⁶	C 09 J
Onderzochte minimum documentatie							
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen						
Int. Cl. ⁶	C 09 J						
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen 							
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)							
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)							

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1003622

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C09J103/02

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

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C09J

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 conclude nr.
A	EP 0 511 916 A (ROQUETTE FRÈRES) 4 November 1992 zie bladzijde 3, regel 18 - regel 20 zie bladzijde 3, regel 48 - regel 51 zie bladzijde 4, regel 51 - regel 58 ---	1,4,5,8
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 26, 26 December 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 214455, "Hot-melt adhesives for manufacture of cardboard" XP002026077 zie samenvatting & JP 58 108 273 A (OJI NATIONAL K.K.) 28 Juni 1983 -----	

☐ 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 publikatiedatum 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

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid 25 Februari 1997	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	De bevoegde ambtenaar Mazet, J-F

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1003622

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 511916 A	04-11-92	FR 2675811 A	30-10-92
		AU 1877392 A	21-12-92
		EP 0583428 A	23-02-94
		WO 9219690 A	12-11-92
