

Tentamen Octrooigemachtigden

Tentamen “Opstellen van een octrooiaanvraag” (deel A)

chemie

2 oktober 2017

13.30 – 17.30 uur

TENTAMENOPGAVE “OPSTELLEN VAN EEN OCTROOIAANVRAGE” (A) CHEMIE 2017

Beste Octrooigemachtigde,

Ons bedrijf maakt composietmaterialen en specialiseert zich met name in het produceren en verwerken van polypropreen en polyetheen en op deze kunststoffen gebaseerde producten.

- 5 Niet-geweven weefsels, die onze hele beroepstak aanduidt als non-wovens, zijn weefselachtige materialen die worden gemaakt uit lange vezels die aaneen worden gebonden door chemische, fysische, mechanische, hitte- en/of oplosmiddelbehandelingen. Zulke non-wovens hebben typerend een goede permeabiliteit voor vloeistofdampen, maar houden als zodanig vloeistoffen niet goed tegen. Dat laatste noemen wij “matige vloeistofbarrière-eigenschappen”.
- 10 In veel toepassingsgebieden en dan vooral op het gebied van hygiëneproducten bestaat behoefte aan ademende materialen, dat wil zeggen materialen met een goede damppermeabiliteit, die vloeistof goed tegenhouden. Belangrijke afnemers voor deze producten zijn producenten van wegwerpluiers, incontinentieproducten, damesverbandmiddelen en wegwerpkleding die industrieel en ook medisch wordt gebruikt.
- 15 Op dit gebied worden non-wovens al lange tijd toegepast in de vorm van een laminaat. Zo’n laminaat bestaat uit een non-woven in combinatie met een vloeistofbarrièrelaag. Zo’n laminaat wordt vooral als buitenlaag in genoemd type toepassing gebruikt en zorgt ervoor dat de hygiëneproducten wel ademend zijn maar niet doorlekken.

De kunststoflaag dient dus wel gas- en dampmoleculen door te laten, maar geen vloeistof.

- 20 Een wijze om dit te bewerkstelligen is om een non-woven te voorzien van een polymeerfilm aangebracht door extrusiecoating, waarbij de film micro-poriën bevat. Met de toegepaste kunststofmaterialen lukt dit alleen door de kunststoflaag voldoende dik te maken. Bij dunne lagen is de kans op macro-poriën en nog grotere openingen, en dus vloeistoflekken veel te groot. Een nadeel van het toepassen van dit type polymeerfilms is dat deze niet alleen relatief dik zijn, maar dat daar
- 25 ook een stijfheid bijkomt die het draag- of gebruiksgemak van het eindproduct niet ten goede komt.

- Een andere veel toegepaste wijze om micro-poriën in een kunststoffilm te krijgen, is het gebruik van een polymeertype waarmee gas- en vloeistofdichte films kunnen worden vervaardigd, zelfs in heel dunne lagen. In deze polymeertypen worden vulstoffen opgenomen die micro-poriën hebben die vervolgens voor de ademende eigenschappen zorgen. Zulke kunststoffilms met vulstoffen zijn echter
- 30 weer lastig te produceren, met name ook omdat er dure droogstappen in dit proces nodig zijn om de vulstoffen ademend te houden en omdat er strekstappen nodig zijn om de gewenste filmdikte te krijgen, welke strekstappen – tenzij deze zeer gecontroleerd worden uitgevoerd – tot scheurvorming rond de vulstofdeeltjes kunnen leiden.

- Wij hebben nu gevonden dat een non-woven weefsel gecoat kan worden met een laag van een
- 35 speciaal polymeer, wat resulteert in een composiet met een goede gasdoorlaatbaarheid, die tegelijkertijd een goede vloeistofbarrière vormt.

De composiet die wij hebben gevonden heeft een coatinglaag van een speciale polypropreen of een speciale polyetheen, aangebracht op een substraat van een non-woven weefsel. Het non-woven weefsel is vervaardigd uit polyetheen, polypropreen, polyetheentereftalaat en/of polyamide.

De coatinglaag bestaat ofwel uit een speciaal polypropeen ofwel uit een speciaal polyetheen, waarbij het speciale zit in vertakkingen van die polymeren. Polypropeen- en polyetheen-homo- en -copolymeren kunnen als bekend ofwel lineair ofwel vertakt zijn. Lineaire etheen – en propeenpolymeren bestaan uit lange ketens van etheen- of propeenmonomeren en als er
5 comonomeren zijn ook af en toe zo'n comonomer. Bij vertakte etheen- en propeenpolymeren vormen zich lange vertakkingen aan de hoofdketen. Deze vertakkingen zijn tenminste 10 monomeereenheden lang en kunnen net zo lang zijn als de hoofdketen. Zij worden door iedere polymeertechnicus aangeduid als "long chain branch". Dit in tegenstelling tot zogenaamde "short chain branches", die bij etheenhomopolymeren niet bestaan, maar bij ieder ander alkeenmonomeer
10 gevormd worden door de alkylgroep die niet in de hoofdketen van het polymeer wordt opgenomen. Zo heeft een propeenpolymeer steeds methylgroepen als korte zijketen; een poly-1-buteen steeds ethylgroepen als korte zijketen etc.

Afhankelijk van hoe het polyetheenpolymeer of polypropeenpolymeer wordt gemaakt kunnen er geen, weinig of heel veel lange zijketens ingebouwd zijn. Met bijvoorbeeld radicaalpolymerisatie
15 worden zeer veel lange zijketens ingebouwd; bij toepassing van Ziegler/Natta-katalysatoren juist weer geen.

De speciale polymeren die wij toepassen hebben een beperkte mate van lange vertakkingen. Radicaalgepolymeriseerde polyethenen en polypropenen gedragen zich min of meer als bolletjes, waardoor de gewenste eigenschappen niet worden verkregen. Lineaire ketens anderzijds richten zich
20 onderling zodanig dat ook geen geschikt systeem wordt gevormd. De door ons toegepaste speciale polyetheen- en polypropeen-homo- en -copolymeren hebben een zodanig aantal lange zijketens dat een structuur in de coatingfilmlaag ontstaat waarbij de plaatsen waar een lange zijketen aan de hoofdketen bevestigd is zorgen voor een voldoende mate van zeer kleine openingen waardoor wel individuele, gasvormige moleculen de laag kunnen passeren, maar niet een vloeistoffase.

De mate van vertakking die het gewenste resultaat geeft kan worden uitgedrukt met de op zich bekende g' parameter. De g' parameter is gedefinieerd door Zimm en Stockmeyer als de ratio tussen de intrinsieke viscositeit (bij 25°C gemeten) van het vertakte polymeer en de intrinsieke viscositeit (ook bij 25°C gemeten) van een soortgelijk lineair polymeer dat hetzelfde gemiddelde
25 molecuulgewicht heeft: $[IV]_{br}/[IV]_{lin}$.

Wij hebben gevonden dat de toe te passen polypropeen- en polyetheenpolymeren een g' tussen 0,50 en 0,90 en bij voorkeur tussen 0,55 en 0,85 moeten hebben, waarbij een lagere waarde dus een
30 hoger aantal lange vertakkingen bezit.

Bovendien moet het speciale polypropeen of polyetheen een Verkaart-Van Essen Index hebben tussen 0,30 en 0,70. Deze op zich bekende Index kan worden bepaald met ASTM methode 4112 en
35 volgens DIN Norm 546. De methoden geven onderling licht afwijkende resultaten ($\pm 10\%$). In ons lab gebruiken we overigens bij de bepaling van de Verkaart-Van Essen Index de DIN Norm. Het traject 0,30 tot 0,70 is dus bepaald op basis van de DIN Norm 546 Alleen polymeren met een Verkaart-Van Essen Index in dit traject kunnen een geschikte coatingfilm vormen.

Geschikte polypropeenpolymeren kunnen worden bereid als aangegeven in de voorbeelden 3 en 4
40 van EP-A-0 989 885. Deze publicatie beschrijft een continu buisproces voor het bereiden van een polypropeen, waarbij propeen en comonomeren gekozen uit etheen en C_{4-8} α -olefinen in een hoeveelheid van 0-6 gew.% betrokken op het gewicht van het propeen, in een C_4 - C_{20} alkaan als

oplosmiddel worden gepolymeriseerd bij een temperatuur tussen 150 en 210°C en drukken tussen 1100 en 1500 bar, waarbij een Ziegler-Natta katalysator in combinatie met een metalloceen katalysator wordt gebruikt.

5 PolyPROP B.V., de aanvrager van EP-A-0 989 885, heeft uitsluitend voor ons en in onze opdracht, een aantal batches polypropeen gemaakt met steeds een g' tussen 0,68 en 0,73 en een Verkaart-Van Essen Index tussen 0,40 en 0,48, door genoemd proces, anders dan in genoemde voorbeelden 3 en 4 van EP-A-0 989 885, uit te voeren in propaan. Deze polypropenen hebben wij hieronder als EXP1-EXP3 in de voorbeelden gebruikt.

10 Geschikte polyetheenpolymeren kunnen worden verkregen door etheen eventueel samen met andere alkeenmonomeren te polymeriseren in een continu proces onder toepassing van een metalloceenkatalysator. Dit kan zowel in een autoclaaf als in een buisreactor plaatsvinden bij temperaturen tussen 120 en 180°C en drukken tussen 900 en 1300 bar. Aldus verkregen polymeren zijn commercieel verkrijgbaar, onder meer bij PolyET N.V. onder de handelsnamen PT700 en PT800; deze etheenpolymeren leiden overigens wel tot een wat grotere stijfheid van het uiteindelijke
15 composietmateriaal.

De in onze uitvinding toe te passen non-wovens zijn commercieel verkrijgbaar.

Op dergelijke non-wovens kan een coatinglaag van de speciale polypropeen- en polyetheenpolymeren door extrusiecoating of gietcoating worden aangebracht. Geschikte coatinglagen zijn in de regel 2 tot 25 micrometer dik, en liever 4 tot 20 micrometer dik.

20 Hoewel het mogelijk is de coatinglaag ook op andere non-wovens aan te brengen dan die die wij bovenaan pagina 2 expliciet noemen, dient voor voldoende hechting dan steeds een compatibiliserende laag aangebracht te worden. Wij hebben echter nog geen compatibiliserende laag kunnen vinden die niet de barrière-eigenschappen nadelig beïnvloedt.

Onze vinding wordt verder beschreven aan de hand van de volgende voorbeelden.

25 In deze voorbeelden worden de volgende non-wovens gebruikt:
Polyetheen PE1; Polypropeen PP1; Polyetheentereftalaat PET1; Polystyreen PS1; en Polyamide PA1.
Deze hebben we allemaal gekocht bij Chemiehandel Opdehoek BV.

Verder hebben we de volgende polymeren voor de coatinglaag gebruikt:

als polyetheenpolymeren:
30 PT700 en PT800 van PolyET N.V.;

als polypropeenpolymeren:
het polymeer verkregen volgens voorbeeld 3 van EP-A-0 989 885, hieronder VB3;
het polymeer verkregen volgens voorbeeld 4 van EP-A-0 989 885, hieronder VB4;
het polymeer dat als vergelijkingsvoorbeeld in EP-A-0 989 885 is gebruikt, hieronder VergVB, en dat
35 het best presterende voorbeeld van D1, een van de drie bijgevoegde documenten is;
EXP1, EXP2 en EXP3 voor ons gemaakt door PolyPROP B.V.

Via ons gebruikelijke extrusiecoatingproces hebben wij een laag van 18 micrometer van het coating polymeer op een non-woven aangebracht. Vervolgens hebben we met onze standaardmethoden de gasdoorlaatbaarheid en de vloeistofdoorlaatbaarheid van de verkregen composieten bepaald.

40 Verdere details en meetgegevens staan in de volgende tabel (VVEI staat voor Verkaart-Van Essen

Index). Een gasdoorlaatbaarheid van ++ is uitstekend en + is goed voor onze toepassing; een vloeistofdoorlaatbaarheid van - - is uitstekend en – is goed voor onze toepassing; een gasdoorlaatbaarheid van +/-, - en - - is niet voldoende.

TABEL

	Non-woven	Coatinglaag	g'	VVEI	gasdoorlaatbaarheid	vloeistofdoorlaatbaarheid
5	PE1	PT700	0,80	0,60	++	--
	PE1	VB3	0,78	0,66	++	-
	PA1	PT800	0,76	0,38	+	--
	PA1	PT700	0,80	0,60	++	--
10	PA1	EXP1	0,68	0,48	++	--
	PET1	VB4	0,60	0,56	++	-
	PET1	PT800	0,76	0,38	++	-
	PS1	PT700	0,80	0,60	+/-	NB
	PS1	EXP1	0,68	0,48	+	NB
15	PP1	EXP1	0,68	0,48	++	--
	PP1	PT700	0,80	0,60	+	--
	PP1	VB3	0,78	0,66	+	--
	PP1	VergVB	0,93	0,70	+/-	--
	PP1	EXP2	0,70	0,40	++	--
20	PP1	EXP3	0,73	0,43	++	--

NB betekent dat de waarde niet kon worden bepaald omdat de composiet tijdens de meting uiteen viel.

25 Wij willen graag dat u een set conclusies opstelt en een beschrijvingsinleiding maakt. Hierbij kunt u mogelijk rekening houden met de volgende documenten uit de stand van de techniek.

Composite with a textile character

5 The document describes composites with a textile character, which have a high water vapor permeability and a high waterproofness and consist of textile fabrics, a film coating and/or an extrusion coating of polyolefins. The composites are suitable for use in the hygiene sector, in the medical area, in the textile and clothing industry, in the automobile industry, as well as in construction.

We have developed composites with a textile character, which are highly permeable to water vapor and very waterproof and consist of fabrics, which are based on polypropylene.

10 The inventive object was accomplished by composites with a textile character, which consist of A) textile fabrics, B) film coatings and/or extrusion coatings and optionally C) of an intermediate layer of bonding agent between the textile fabric and the film coating and/or the extrusion coating,

A) the textile fabrics representing woven, knitted or nonwoven fabrics based on polyethylene, polypropylenes, polyethylene terephthalate and polyamide,

15 B) the film coatings and/or extrusion coatings having a thickness of 3 to 200 μm and preferably of 5 to 70 μm and consisting of polypropylenes, and

C) the intermediate layer of bonding agent between the textile fabric and the film coating and/or extrusion coating having a thickness of 0.5 to 20 μm and preferably of 1 to 10 μm and consisting of polar olefin copolymers and/or olefin grafted copolymers.

20 Our best products are described in Embodiments 1 and 2.

Embodiment 1

On a polypropylene non-woven (PP1 bought by Opdehoek B.V.) a layer of a polypropylene described in Comparative Example of EP-A-0 989 885 was applied using extrusion coating. Excellent vapour barrier properties and waterproofness were obtained.

25 Embodiment 2

On the polypropylene non-woven also used in Embodiment 1, a layer of polypropylene XA5 was applied using extrusion coating. The results were just a little less than for Embodiment 1.

Disposable articles having a continuous thermoplastic coating comprising a metallocene polyolefin

5 This invention relates to a coating method for producing a continuous coating and articles constructed therefrom. This invention further relates to a method for producing a textile material with a moisture-impermeable barrier layer and to a method for producing a moisture-absorbing article of hygiene which has such a barrier layer. This invention particularly relates to a textile material and hygienic disposable articles comprising a body fluid impermeable barrier layer which can be produced from a non-contact coating method.

10 There is a need for a non-contact, low temperature method capable of producing a continuous coating layer having low coating weights.

The applicants have found a coating method that overcomes the aforementioned problems. The coating method employs a noncontact application wherein a thermoplastic composition is thermally made flowable and released from a coating device onto a substrate. The thermoplastic composition is thus coated onto the substrate without contact between said coating device and said substrate.

15 This method is illustrated using a Polyethylene Nonwoven and a Polypropylene Nonwoven on which PT700 is applied.

20 Particularly, a hot melt of PT700 (*ex PolyET N .V.*) was placed in a customary processing machine provided with a slot nozzle EP51. The slot nozzle was provided horizontally facing a roller over with in the first embodiment Polyethylene Nonwoven was led in an upward direction and in the second embodiment Polypropylene Nonwoven. The hot melt was coated on the Nonwoven. Processing was in both cases without problem.

Laminate material, a process for manufacturing the same and use of the laminate

Field of the invention

5 This invention relates to a liquid impermeable laminated material, to a process for its production and to the use of this material. More precisely, the laminate contains at least one layer of a thermobonded nonwoven fabric of polyolefin fibers and, laminated thereto, at least one layer of a thermoplastic polymeric film.

Background of the invention

10 It is known technology to coat a substrate with a polymeric film to make a laminate. The substrates of the laminates can be made by any available nonwoven manufacturing method. The substrate can be, for example, thermobonded, spunlaced, spunbonded or melt blown. There are many laminating methods available. The substrate and the film can be bonded together, for example, by using adhesives, or by heat and pressure, or by a combination of these two. Ultrasonic bonding is one application of heat and pressure lamination.

15 Summary of the invention

The purpose of this invention is to provide an improved barrier laminate from a nonwoven fibrous substrate and a film, which laminate is soft, strong, noiseless, and cloth-like while still exhibiting excellent adhesion between the nonwoven substrate and the film.

20 The object of the invention is achieved by providing a laminate comprising at least one thermobonded nonwoven fabric layer made from polyolefin fibers, and, laminated thereto, at least one layer of a thermoplastic film, wherein the polyolefin fibers are skin-core fibers, *i.e.* they have an oxidatively degraded outer surface. By using skin-core fibers in the thermobonded nonwoven layer, the adhesion between the substrate and the film is at least 200%, preferably even 300% better than in laminates where the substrate is made from corresponding conventional oxidatively nondegraded
25 fibers.

The invention is also directed on a process to produce the laminate and as well as to the use of the laminate.

Detailed disclosure of the invention

30 The laminate according to this invention is made of at least one layer of a nonwoven fabric substrate and at least one layer of thermoplastic film. The nonwoven substrate is manufactured by thermal bonding of the fabric, which is made from fibers of a polyolefin, preferably polypropylene.

35 In order to make the laminate, the nonwoven fabric is extrusion coated or heat laminated with a thermoplastic polymeric film. The material used for extrusion coating is a polyolefin, preferably polyethylene, or a copolymer, such as ethylvinylacetate (EVA) or ethylmethacrylate (EMA). The film can also be in the form of a breathable monolithic film. When a heat lamination coating method is used, any suitable polymeric material can be used, for example breathable polymeric monolithic films, or a film material containing a filler, suitably an inorganic filler, such as calcium carbonate, talc or barium sulfate, which, when stretched, will provide for a microporous structure in the film.