

TENTAMEN PRAKTISCHE VAARDIGHEDEN CHEMIE B – 2011

Geachte octrooigemachtigde:

5 Ons bedrijf importeert bananen (en ook citroenen en sinaasappelen) uit Honduras. De bananen worden direct na de pluk in dozen verpakt en in gekoelde containers verscheept naar Nederland. Hier komen de bananen na twee weken op de veiling waarna ze via de groothandel en supermarkt bij de consument terechtkomen. Bananen hebben de eigenschap dat ze gemakkelijk verkleuren en bruine vlekken gaan vertonen. Dergelijke bananen zijn in principe onverkoopbaar. Er zijn middelen die deze verkleuring kunnen tegengaan maar deze 10 voldoen slecht. Na twee jaar onderzoek hebben wij een beter middel gevonden tegen verkleuring van bananen en citrusfruit (wat voor ons slechts een kleine nichemarkt is). Toen wij dit onderzoek hadden afgerond spraken wij op een beurs voor importeurs en exporteurs onze grootste Nederlandse concurrent en kregen toen sterk de indruk dat ook zij met een dergelijk middel bezig waren. Wij hebben toen besloten zo snel mogelijk een octrooiaanvraag 15 in te dienen (zie de bijlage). In de snelheid van toen hebben we misschien niet een optimaal goede octrooiaanvraag geschreven.

Het onderzoek naar de stand van de techniek van NL Octrooi Centrum maakte duidelijk dat onze vrees niet onterecht was. NL Octrooi Centrum vond een Nederlands octrooi van onze concurrent. Dit octrooi is jammer genoeg al gepubliceerd op de dag dat wij onze aanvraag nog 20 moesten indienen (dat gebeurde 's avonds dus na de publicatie van onze concurrent). Dit document is bijgevoegd als D1. NL Octrooi Centrum vond ook een ouder wetenschappelijk artikel uit het Journal of Bananas and Citrus Fruits (bijgevoegd als D2). Hoewel wij geabonneerd zijn op dit tijdschrift hadden we dit artikel gemist, en kenden we de inhoud dus niet.

25 Ik verzoek u zo nodig nieuwe conclusies te maken en mij te informeren waarom bestaande conclusies niet gehandhaafd kunnen worden en op grond waarvan eventuele nieuwe conclusies wel mogelijk zijn. In elk geval willen we een octrooi dat geldig is, zo mogelijk vollediger is dan de oorspronkelijke indiening, en stand kan houden als onze concurrent bezwaar zou maken tegen de verlening ervan. Omdat ik eerst akkoord wil gaan met uw 30 nieuwe conclusies en uw argumenten verzoek ik u de beschrijving van deze aanvraag vooralsnog niet te wijzigen.

Met vriendelijke groet,

B. Naantjes

Citrunaan Corp. B.V.

Octrooiaanvraag, indieningsdatum 1 september 2011, geen voorrang ingeroepen

SAMENSTELLING TER VOORKOMING VAN VERKLEURING VAN FRUIT EN GROENTEN MET ONEETBARE SCHIL

5

Deze uitvinding heeft betrekking op een nieuwe samenstelling die bedoeld is voor de behandeling van fruit en groenten met oneetbare schil, in het bijzonder citrusfruit en bananen. Deze uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor de bereiding van deze samenstelling.

10

Tijdens het transport en de opslag van fruit en groenten met oneetbare schil kunnen donkere plekken op de schil ontstaan als gevolg van verschillende fungoïde ziekten. Deze verkleuring duidt men ook wel aan met de termen "spotting" en "specking". Zulke verkleurde producten zijn niet meer te verkopen aan de consument.

15

In het verleden heeft men geprobeerd verkleuring tegen te gaan door het product, bijvoorbeeld bananentrossen, volledig onder te dompelen in een oplossing met het fungicide salicylanilide. Deze methode heeft echter slechts een beperkt effect op de verkleuring omdat enkel de schimmel *nigrospora spherica* wordt vernietigd en andere schimmels, die verkleuring

20

veroorzaken, niet.

Het doel van deze uitvinding is om verkleuring van fruit en groenten met oneetbare schil beter te bestrijden en zo de economische schade door het verlies aan product tijdens het transport en opslag te beperken.

25

Daartoe verschaft de uitvinding een samenstelling omvattende een fungicide met het kenmerk dat de samenstelling omvat:

- 1) een fungicide gekozen uit de groep ethyleen-bis-dithio-carbamaat fungiciden
- 2) een fysiologisch actief complex omvattende:

30

a. een vloeibaar paraffinisch petroleumdestillaat met de volgende eigenschappen:

Dichtheid bij 15.6 °C:	0.87 tot 0.89
Cleveland 'open cup' vlampunt:	149 tot 204 °C
A.S.T.M. kleur:	1
Vloeipunt:	-40 tot -1.2 °C

S.U.S. Viscositeit (Saybolt) bij 38 °C:	65 tot 100
Destillatietraject:	121 tot 371 °C
Neutralisatiewaarde:	0.01 tot 0.02
As:	0.0001 %
5 Aromaten:	15 tot 25 %
Niet-gesulfoneerd residu:	80-95 %

b. een in koolwaterstof en in water oplosbaar niet-ionogeen emulsiemiddel.

c. een zout van ten minste één van de volgende organische zuren: 2,4-dichloorfenoxyazijnzuur, alfa-naftylazijnzuur, 2,4,5-trichloorfenoxyazijnzuur of gibberellinezuur met
10 een amine of met een alkalimetaal.

Voorbeelden van ethyleen-bis-dithio-carbamaat fungiciden zijn zink ethyleen-bis-dithio-carbamaat (zineb) en mangaan ethyleen-bis-dithiocarbamaat (maneb). Natuurlijk is het ook mogelijk een mengsel van deze twee zouten te gebruiken.

15 Het niet-ionogene emulsiemiddel wordt bij voorkeur gekozen uit de groep aryl-alkyl-polyether alcoholen, bijvoorbeeld sorbitol. Het heeft de voorkeur de amine- of natriumzouten van 2,4-dichloorfenoxyazijnzuur, het natriumzout van alfa-naftylazijnzuur, of het kaliumzout van gibberellinezuur te gebruiken. Het paraffinische petroleumdestillaat dat in de
20 samenstelling van het fysiologisch actieve complex wordt gebruikt is bijvoorbeeld Canolus 845.

Een basis-samenstelling wordt verkregen door het fungicide te mengen met water en dit mengsel te combineren met het fysiologisch actieve complex. De basis-samenstelling is een
25 stabiele viskeuze pasta die voor gebruik wordt verdund met een grote hoeveelheid water om zo een oplossing te verkrijgen waarin het product gemakkelijk ondergedompeld kan worden. De hoeveelheid fungicide in de basis-samenstelling kan variëren in het bereik van 5 en 15 gew.%. Voor de bereiding van de basis-samenstelling wordt het fungicide gemengd met water in de verhouding van 1 liter tot 1.7 liter water per kilogram fungicide. Het fysiologisch
30 actieve complex bevat 2 tot 5 gew.% van het zout en 5 tot 15 % volumedelen emulsiemiddel.

De basis-samenstelling moet voor de behandeling van het fruit of de groenten eerst worden verdund met water tot een concentratie van 2-10 %. Voor een effectieve behandeling moet het fruit of de groente volledig worden ondergedompeld in de vloeistof.

De uitvinding betreft ook een werkwijze voor het maken van de basis-samenstelling. Volgens deze werkwijze wordt het paraffinische petroleumdestillaat onder verwarming bij een temperatuur tussen 40 en 90 °C, onder krachtig roeren gemengd met het niet-ionogene emulsiemiddel om het mengsel te homogeniseren, gevolgd door het toevoegen van zout
5 gekozen uit de amine-zouten en de alkalimetaalzouten van één van de volgende zuren: 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur, alfa-naftylazijnzuur, trichloorfenoxiazijnzuur, en gibberellinezuur, waarna tenslotte aan het aldus verkregen mengsel het fungicide in een waterige oplossing wordt toegevoegd.

- 10 Er zijn talrijke experimenten uitgevoerd met de samenstelling volgens de uitvinding. In het bijzonder zijn testen uitgevoerd op bananentrossen waarvan het totaal gewicht varieerde tussen 200 en 500 Kg. In het geval van bananen werden de experimenten uitgevoerd volgens de werkwijze van R. Coutant en C. Jean-Louis, pp. 5-7 van het rapport getiteld:
15 “Resultats preliminaires sur les ameliorations des techniques de traitement des bananas destinees a l'exportion”. (Ministerie van Landbouw van Frankrijk).

Het basis-samenstelling kan als stabiele viskeuze pasta gemakkelijk opgeslagen en getransporteerd worden.

20 Experimenteel deel

De volgende proeven werden op bananen uitgevoerd:

Bananen werden gedompeld in een 3 % waterige oplossing van de samenstelling volgens de voorbeelden.

25 Voorbeeld 1

De volgende basis-samenstelling werd gebruikt

- Zineb 6 gram in 6 ml water

- 950 ml Canolus 845

- 50 ml sorbitol

- 30 - 3 mg 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur natriumzout

Voorbeeld 2

De volgende basis-samenstelling werd gebruikt

- Zineb 12 gram in 12 ml water
- 850 ml Canolus 845
- 5 - 150 ml sorbitol
- 3 mg 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur aminezout

Voorbeeld 3

De volgende basis-samenstelling werd gebruikt

- 10 - Maneb 6 gram in 6 ml water
- 1500 ml Canolus 845
- 150 ml sorbitol
- 3 mg alfa-naftylazijnzuur natriumzout

15 Voorbeeld 4

De volgende basis-samenstelling werd gebruikt

- Zineb 12 gram in 12 ml water
- 950 ml Canolus 845
- 50 ml sorbitol
- 20 - 4 mg gibberellinezuur kaliumzout

Voorbeeld 5

De volgende basis-samenstelling werd gebruikt

- 950 ml Canolus 845
- 25 - 50 ml sorbitol

Voorbeeld 6

De volgende basis-samenstelling werd gebruikt

- Zineb 6 gram in 6 ml water
- 30 - 950 ml Canolus 845
- 50 ml sorbitol

Gekeken werd naar het voorkomen van “spotting” en “specking”, d.w.z. het voorkomen van bruine verkleuringen op de bananenschil, waardoor de commerciële waarde van de bananen ernstig vermindert.

35

In de tabel is dit aangegeven met **** = uitstekend (geen verkleuring); *** = goed (enkele lichte verkleuringen); ** = matig (veel lichte en enkele ernstige verkleuringen); * = slecht (veel ernstige verkleuringen).

	voorkomen van verkleuring na 10 dagen
Voorbeeld 1	****
Voorbeeld 2	****
Voorbeeld 3	****
Voorbeeld 4	****
Voorbeeld 5	*
Voorbeeld 6	**

5

Deze experimenten tonen aan dat de behandeling met de geclaimde combinaties van ingrediënten op uitstekende wijze “spotting” en “specking” bij bananen tegengaan.

De experimenten werden herhaald met citroenen in plaats van bananen. Hoewel andere
 10 resultaten dan voor bananen denkbaar zijn en misschien ook te verwachten waren, werden met citroenen vergelijkbare resultaten bij het voorkomen van verkleuring verkregen.

Bij de experimenten met de bananen werd overigens tot grote verrassing geconstateerd dat de
 15 behandeling met de geclaimde samenstelling ook effect had op de rijpingstijd. Gevonden werd dat het 7 tot 8 dagen langer duurde voordat groene bananen geel werden, in vergelijking met onbehandelde of met de samenstelling volgens voorbeelden 5 of 6 behandelde bananen. Dit is van groot voordeel omdat tussen de pluk van de onrijpe bananen tot het moment dat de consument de bananen koopt 3 tot 4 weken kan zitten. Dit verschijnsel werd alleen bij bananen geconstateerd, niet bij andere soorten fruit of groenten met oneetbare schil.

20

25

Conclusies

1. Samenstelling voor het behandelen van fruit en groenten met oneetbare schil omvattende een fungicide met het kenmerk dat de samenstelling omvat:

- 5 1) een fungicide gekozen uit de groep ethyleen-bis-dithio-carbamaat fungiciden
- 2) een fysiologisch actief complex omvattende:
- a. een vloeibaar paraffinisch met de volgende eigenschappen:
- | | |
|---|-----------------|
| Dichtheid bij 15.6°C: | 0.87 tot 0.89 |
| Cleveland 'open cup' vlampunt: | 149 tot 204 °C |
| A.S.T.M. kleur: | 1 |
| 10 Vloeipunt: | -40 tot -1.2 °C |
| S.U.S. Viscositeit (Saybolt) bij 38 °C: | 65 tot 100 |
| Destillatietraject: | 121 tot 371 °C |
| Neutralisatiewaarde: | 0.01 tot 0.02 |
| As: | 0.0001 % |
| 15 Aromaten: | 15 tot 25 % |
| Niet-gesulfoneerd residu: | 80-95 % |
- b. een in koolwaterstof en in water oplosbaar niet-ionogeen emulsiemiddel.
- c. een zout van ten minste één van de volgende organische zuren:
2,4-dichloorfenoxiazijnzuur, alfa-naftylazijnzuur, 2,4,5-trichloorfenoxiazijnzuur of
20 gibberellinezuur met een amine of met een alkalmetaal.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het fungicide zineb of maneb of een mengsel van deze twee zouten is.

- 25 3. Werkwijze voor de bereiding van de samenstelling van conclusie 1, met het kenmerk dat het petroleumdestillaat bij een temperatuur tussen 40 en 90 °C onder krachtig roeren wordt gemengd met het niet-ionogene emulsiemiddel om het mengsel te homogeniseren, gevolgd door het toevoegen van zout gekozen uit de aminezouten en de alkalmetaalzouten van één van de volgende zuren: 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur, alfa-naftylazijnzuur,
30 trichloorfenoxiazijnzuur, en gibberellinezuur, waarna tenslotte aan het aldus verkregen mengsel het fungicide in een waterige oplossing wordt toegevoegd.

D1 (NL octrooi gepubliceerd 1 september 2011, indieningsdatum 1 maart 2010, geen voorrang ingeroepen)

5 Deze uitvinding betreft een samenstelling voor de behandeling van fruit en groenten met oneetbare schil, in het bijzonder citrusfruit en bananen, voor het voorkomen en tegengaan van schimmelinfecties die zich manifesteren als verkleuring van de schil, ook wel bekend als “specking” en “spotting”, tijdens transport en opslag.

10 De samenstelling volgens deze uitvinding bestaat uit het fungicide mangaan ethyleen-bis-dithio-carbamaat zink complex (mancozeb), een fungicide behorende tot de groep van ethyleen-bis-dithio-carbamaat fungiciden, tezamen met een fysiologisch actief complex. Het fysiologisch actieve complex omvat de volgende middelen:

a. een vloeibaar paraffinisch petroleumdestillaat met de volgende eigenschappen:

	Dichtheid bij 15.6 °C:	0.87 tot 0.89
15	Cleveland 'open cup' vlampunt:	149 tot 204 °C
	A.S.T.M. kleur:	1
	Vloeipunt:	-40 tot -1.2 °C
	S.U.S. Viscositeit (Saybolt) bij 38 °C:	65 tot 100
	Destillatietraject:	121 tot 371 °C
20	Neutralisatiewaarde:	0.01 tot 0.02
	As:	0.0001 %
	Aromaten:	15 tot 25 %
	Niet-gesulfoneerd residu:	80-95 %

b. een in koolwaterstof en in water oplosbaar niet-ionogeen emulsiemiddel.

25 c. een zout van ten minste één van de volgende organische zuren: 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur, alfa-naftylazijnzuur, 2,4,5-trichloorfenoxiazijnzuur of gibberellinezuur met een amine of met een alkalimetaal.

30 De samenstelling verkregen door de combinatie van de bovengenoemde bestanddelen wordt “de basis-samenstelling” genoemd. De basis-samenstelling wordt voor gebruik verdund met een grote hoeveelheid water om zo een oplossing te verkrijgen waarin het fruit gemakkelijk volledig ondergedompeld kan worden. Gebruikelijke concentraties zijn 2-10 %.

Het niet-ionogene emulsiemiddel wordt bij voorkeur gekozen uit de groep aryl-alkyl-polyether alcoholen. Het heeft de voorkeur de amine- of natriumzouten van 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur, het natriumzout van alfa-naftylazijnzuur, of het kaliumzout van gibberellinezuur te gebruiken. Het paraffinische petroleumdestillaat is bij voorkeur Canolus 845.

De hoeveelheid fungicide in de basis-samenstelling kan breed variëren. In het algemeen omvat de basis-samenstelling tussen 5 en 15 gew.% mancozeb. Het fysiologisch actieve complex bevat 3 tot 5 gew.% zout en 5 tot 15 % volumedelen emulsiemiddel. Voor de bereiding van de basis-samenstelling wordt het fungicide gemengd met water in de verhouding van 1 liter tot 1.7 liter water per kilogram mancozeb.

Een voorbeeld van een samenstelling volgens de uitvinding is:

- Mancozeb 6 gram in 6 ml water
- 15 - 950 ml Canolus 845
- 50 ml sorbitol (emulsiemiddel)
- 3 mg 2,4-dichloorfenoxiazijnzuur natriumzout

De basis-samenstelling is geconcentreerde pasta die als volgt wordt bereid: Het paraffinische petroleumdestillaat wordt bij een temperatuur tussen 40 en 90 °C onder krachtig roeren gemengd met het zout gekozen uit de amine-zouten en de alkalimetaalzouten van één van de volgende zuren: 2,4 dichloorfenoxiazijnzuur, alfa-naftylazijnzuur, trichloorfenoxiazijnzuur, en gibberellinezuur en het niet-ionogene emulsiemiddel om het mengsel te homogeniseren. Daarna wordt aan het aldus verkregen mengsel het mancozeb in een waterige oplossing toegevoegd.

De uitvinders hebben talrijke experimenten uitgevoerd met de samenstelling van de uitvinding. In het bijzonder zijn testen uitgevoerd op banantrossen waarvan het totaal gewicht varieerde tussen 200 en 500 Kg. In het geval bananen werden de experimenten uitgevoerd volgens de werkwijze van R. Coutant en C. Jean-Louis, pp. 5-7 van het rapport getiteld: “Resultats preliminaires sur les ameliorations des techniques de traitement des bananas destinees a l'exportion”. (Ministerie van Landbouw van Frankrijk). Het middel bleek uitstekend “specking” en “spotting” tegen te gaan.

Het commerciële product bestaat uit een stabiele viskeuze pasta die gemakkelijk opgeslagen en getransporteerd kan worden.

Conclusie

- 5 1. Samenstelling voor de behandeling van fruit en groenten met oneetbare schil, met het kenmerk dat de samenstelling bestaat uit het fungicide mancozeb tezamen met een fysiologisch actief complex.

D2 (gepubliceerd 1 januari 2011 in J. of Bananas and Citrus Fruits)

Fungoid diseases attack lemon and lime fruit during transport and storage. They manifest themselves as “spotting” and “specking” on the skin of the lemon or lime. The economic losses due to this deterioration of the product are severe.

We have found a useful composition against these diseases consisting of a fungicide in association with a physiologically active complex comprising the following agents:

a. a liquid paraffinic petroleum distillate having the following characteristics

10	Density at 15.6°C:	0.87 tot 0.89
	Cleveland open cup flash point:	149 tot 204 °C
	A.S.T.M. color:	1
	Setting point:	-40 tot -1.2 °C
	S.U.S. Viscosity (Saybolt) at 38 °C:	65 tot 100
15	Distillation range:	121 tot 371 °C
	Neutralization value:	0.01 tot 0.02
	Ash:	0.0001 %
	Aromatics:	15 tot 25 %
	Unsulphonated residue:	80-95 %

20 b. A non-ionic emulsifying agent soluble in hydrocarbons and in water.

Preferably, the fungicide is selected from the group consisting of ethylene bis-dithiocarbamate of zinc and ethylene bis-dithiocarbamate of manganese. Of course it is also possible to use a mixture of these two salts. The non-ionic emulsifying agent is preferably selected from the group of aryl-alkyl polyether alcohols, e.g. sorbitol. A liquid paraffinic petroleum distillate with the aforementioned characteristics is sold under the trade name Canolus 845.

For the preparation of the composition the fungicide is mixed in water in the proportion of 1 litre to 1.7 litres of water per kilo of the said fungicide. To said aqueous fungicide mixture is added at 40-90 °C under vigorously stirring the non-ionic emulsifying agent and the paraffinic petroleum distillate to homogenize the mixture. Thereafter, water is added to obtain a concentration of the total of ingredients of about 3 % in water. The mixture is cooled down to room temperature, after which a ready-to-use mixture is obtained, which can directly be used as solution in which the lemon or lime is completely immersed.

When used for lemon and lime the amount of “spotting” and “specking” is significantly reduced in comparison with untreated lemon and lime.

The following composition is advised for the immersion of lemon and lime.

- 5 - Mancozeb 6 grams in 6 ml water
- 950 ml Canolus 845
- 50 ml sorbitol

Diluted in water to a concentration of 3 %.