

Q.P.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

[Handwritten signature]

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

05-42340

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

COMPOSICION ADHESIVA ACUOSA CON BASE EN ALMIDON DE LEGUMINOSAS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

ROQUETTE FRERES

DOMICILIO

Lestre, Francia.

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén.

22. BOGOTA, D.C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 85042340 03000000

Folios: 116

Fecha (MDD): 2005-05-03 17:11:12

clón

Tramite : 811 PCT-PATENT 379 FASE NAC: 411 PRESENTA
Dependencia: 2023 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:**1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.**2****S LICITANTE**
(71)Nombre: **ROQUETTE FRERES**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Francia.Dirección: F-62136 Lestrem,
Francia.Domicilio: Lestrem,
Francia.**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número

3**REPRESENTANTE**
O APODERADONombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: **Carraera 4ª. No. 72-35**
Teléfono: **347 36 11**
Fax: **217 92 11**
E-mail: **clientes@camvp.com.**
Domicilio: **Bogotá, Colombia.****IDENTIFICACIÓN**C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

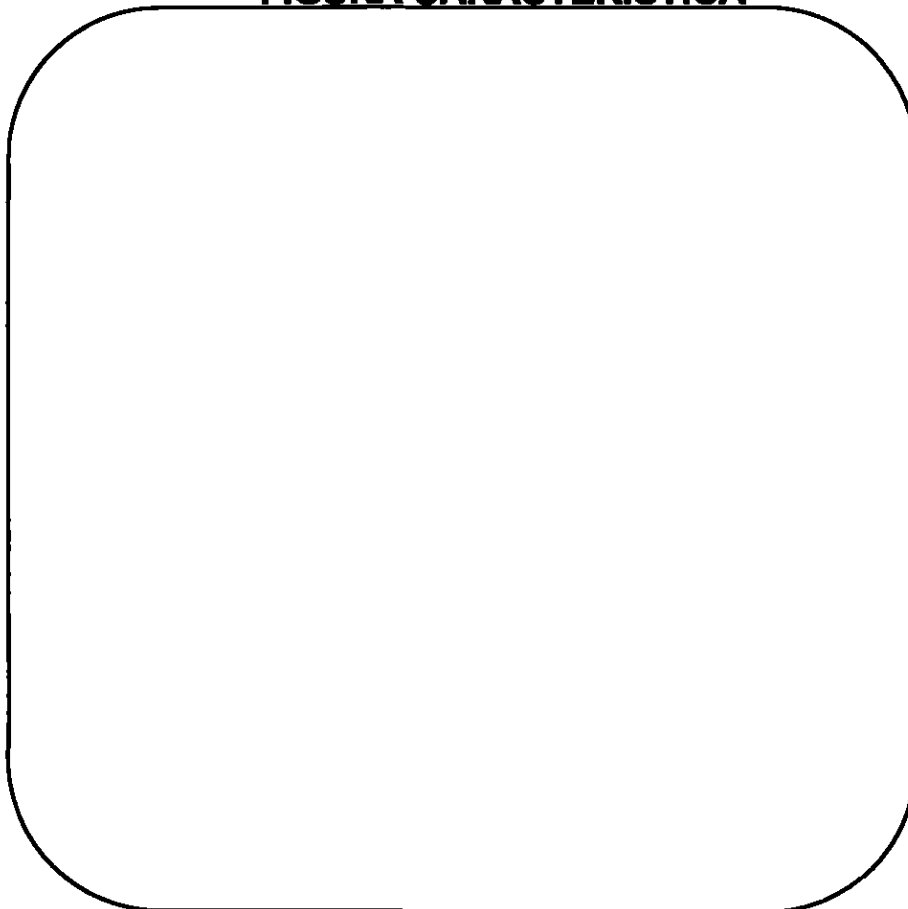
Número **438.019** T.P **31.929****4****INVENTOR (ES)**
(72)**1. Hervé GOMBERT**
478, rue Froide, F-62232 Hinges,
Francia.**3- Pascal CORRIETTE**
33, rue Boumville,
F-59680 Merville,
Francia.**5. Christian BOUXIN**
98, rue de l'arbre de Paradis,
F-59274 Marquillies,
Francia.**2. Marika LADRET**
2, rue de la Chapelle,
F-59840 Lompret,
Francia.**4. Régis HOUZE**
3, Chemin Madame,
F-59551 Tourmignies,
Francia.**5****PCT (86)**Solicitud Internacional No. **PCT/FR2003/003158**Fecha: **24 de octubre de 2003**Publicación Internacional No. **WO 2004/044082 A1**Fecha: **27 de mayo de 2004****6****Título (54)****COMPOSICIÓN ADHESIVA ACUOSA CON BASE EN**
ALMIDON DE LEGUMINOSAS**7****Clasificación Internacional (51) C09J 103/02****8****Prioridad****(33) País de Origen****(32) Fecha****(31) Número de Solicitud**SI ☒ NO ☐**FR.****6 de noviembre de 2002****02/13910****9****Comprobante de pago No.: 05 - 31.622 Fecha: 2 de mayo de 2005**

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA:

Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/044082 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C09J 103/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003158

(22) Date de dépôt international :
24 octobre 2003 (24.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/13910 6 novembre 2002 (06.11.2002) FR

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROQUETTE, Freres [FR/TR]; f-62136 LESTREIM (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GOMBERT, Hervé [FR/FR]; 476, rue Froide,
F-62232 HINGIS (FR). LADRET, Marlène [FR/FR];
2, rue de la Chapelle, F-59840 Lompret (FR). CORRI-
ETTE, Pascal [FR/FR]; 33 rue Bournoville, f-59660
Merville (FR). HOUZE, Régis [FR/FR]; 3, Chemin
Madame, f-59551 Tournignies (FR). BOUXIN, Chris-
tian [FR/FR]; 98, rue de L'arbo de Paradis, f-59274
Marquillies (FR).

(74) Mandataire : BOULINGUIEZ, Didier; Cabinet Plasse-
aud, 65,67 rue de la victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: .AQUEOUS ADHESIVE COMPOSITION BASED ON LEGUME STARCH

(54) Titre : COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE LEGUMINEUSES.

(57) Abstract: The invention concerns an adhesive composition characterized in that it comprises an aqueous dispersion having a primary part, consisting essentially of a gelatinized starch, and a secondary part, comprising essentially a non-gelatinized starch and/or a swollen starch, wherein the starch of the secondary part is a native legume starch, and the starch of the primary part is optionally a native or modified legume starch, said legume starches having an amylose content ranging between 30 and 52 %. The invention also concerns the method for preparing such a composition, comprising its use, assembling the parts and drying and satisfying the requirements of modern fast machinery.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition adhésive caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un amidon non gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans laquelle l'amidon de la partie secondaire est un amidon de légumineuses natif, et l'amidon de la partie primaire est éventuellement un amidon de légumineuses natif ou modifié, ledits amidons de légumineuses ayant une teneur en amylose comprise entre 30 et 52%. L'invention a également pour objet le procédé de mise en oeuvre d'une telle composition, comprenant son application, l'assemblage des parties et le séchage et satisfaisant aux exigences des machines modernes et rapides.



WO 2004/044082 A1

COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE
LEGUMINEUSES

La présente invention concerne de nouvelles
5 compositions adhésives aqueuses élaborées
essentiellement à partir d'amidons de légumineuses.

L'invention concerne plus particulièrement de
nouvelles compositions adhésives aqueuses à base
d'amidon de légumineuses conçues notamment pour la
10 fabrication de cartons ondulés.

Elle vise aussi un procédé de préparation de
carton ondulé faisant appel à de telles compositions
constituées essentiellement d'amidon de légumineuses, en
partie primaire et / ou secondaire.

15 Elle concerne encore le carton ondulé ainsi
obtenu.

Par « amidon » au sens de la présente invention,
on entend toute sorte d'amidon, en particulier de toute
origine, y compris les amidons de céréales comme celui
20 de blé, les amidons de tubercules. Les amidons selon
l'invention peuvent avoir différents degrés de pureté,
notamment des amidons présentant une richesse en amidon
élevée, en particulier supérieure à 90% (sec/sec),
parallèlement à une teneur très faible, par exemple
25 inférieure à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et en
résidus fibreux.

De manière préférentielle, la richesse en amidon
est supérieure à 95%, de préférence encore supérieure à
98% (sec/sec).

30 Parallèlement, la teneur en protéines est faible,
soit inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%,
préférentiellement encore comprise entre 0,1 et 0,35%
(sec/sec).

Les amidons utilisés selon l'invention peuvent être soit à l'état natif, soit à l'état modifié.

Par « légumineuses » au sens de la présente invention, on entend plus particulièrement la famille
5 des papilionacées, dont les représentants les plus importants sont le haricot, le pois, la lentille, la fève, la luzerne, le trèfle, le ^{grain de} lupin. ^{habes}

Par « amidon de légumineuses » ^{et l'amidon} au sens de la présente invention, on entend les amidons extraits de
10 légumineuses et, en particulier, de pois, présentant notamment une richesse en amidon élevée, en particulier, supérieure à 90% (sec/sec), parallèlement à une teneur très faible, par exemple inférieure à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et en résidus fibreux.

15 De manière préférentielle, la richesse en amidon est supérieure à 95%, de préférence encore supérieure à 98% (sec/sec).

Parallèlement, la teneur en protéines est faible, soit inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%,
20 préférentiellement encore comprise entre 0,1 et 0,35% (sec/sec).

Par « compositions adhésives aqueuses » au sens de la présente invention, on entend toute composition adhésive aqueuse, destinée notamment à la confection de
25 cartons ondulés, comportant une partie d'amidon solubilisé, dite support ou primaire, présentant des propriétés suspensives suffisantes, notamment vis-à-vis d'amidon granulaire, et une partie d'amidon non solubilisé et / ou seulement hydraté, soit se trouvant à
30 l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, également appelée partie secondaire.

Par exemple, de telles compositions faisant appel, en partie secondaire, à un amidon à l'état de granules

insolubles, sont le plus souvent élaborées selon les principes connus de l'homme de l'art sous le nom de « procédé Stein-Hall ».

En vertu des règles qui caractérisent ledit procédé, on met en présence au moins un amidon, de l'eau et un agent alcalin. On chauffe le tout, par exemple, modérément en cuve ouverte et à la vapeur vive ou, plus violemment au moyen d'un cuiseur continu, de façon à obtenir une solution colloïdale alcaline présentant notamment des caractéristiques rhéologiques et de capacité de maintien en suspension de particules insolubles et / ou seulement hydratées, adaptées.

Cette procédure constitue un mode de préparation de la partie dite « primaire » ou « support ».

Selon d'autres règles du procédé « Stein-Hall », on prépare, à la température d'alimentation de l'eau, une dispersion rassemblant au moins eau et amidon granulaire. Le plus souvent, on leur associe un dérivé du bore, couramment, le borax. Le lait obtenu constitue la partie « secondaire ».

On procède à un mélange soigneux des parties primaire et secondaire selon diverses modalités, par exemple, de procédures continues ou discontinues.

Selon une procédure voisine, il est possible d'ajouter successivement, à la partie primaire, eau et amidon granulaire et, le plus fréquemment, le borax.

Ce procédé « Stein-Hall » est le plus ancien. Encore très répandu, il permet la préparation de compositions aqueuses d'adhésifs dont l'extrait sec final, paramètre essentiel, varie, dans la pratique courante, entre 20 et plus de 30%.

Un autre procédé, comportant une partie primaire avec amidon solubilisé, et une partie secondaire avec un amidon sous forme de granules insolubles, est connu sous

le nom de procédé « PRISTIMO » (brevet européen EP 0 229 741, au nom de la Demanderesse). Dans le cadre de ce procédé, la partie primaire, ou support, est préparée par augmentation sensible de la température et sans agent alcalin.

Selon un autre procédé encore, connu sous le nom de procédé « Minocar », la partie primaire est associée à une dispersion d'amidon partiellement gonflé (brevet européen EP 0 038 627).

Quelque soit le moyen choisi permettant d'accéder à l'existence de parties primaire et secondaire, l'évolution technologique des matériels a conduit l'homme de l'art à s'orienter vers des compositions adhésives aqueuses à extraits secs élevés.

Une telle démarche offre l'intérêt de diminuer la quantité d'eau à évaporer et de parvenir à un bilan calorique plus favorable.

Le procédé « Stein-Hall » a notamment été décliné de cette façon dans de nombreux brevets. On peut citer :

- Le brevet français FR 2,386,593 qui revendique des compositions adhésives présentant un extrait sec compris entre 10 et 40% en poids,

- Le brevet européen EP 0,376,301 qui revendique des compositions particulières dont les matières sèches peuvent aller jusque 60%,

- Le brevet US 4,787,937 qui revendique une composition adhésive où un amidon riche en amylose participe au support, et une fécule de manioc à la partie secondaire.

On constate que de nombreuses démarches basées sur l'augmentation de l'extrait sec de la composition adhésive, s'appuient sur l'utilisation majeure d'amidon de maïs, éventuellement d'amidon de blé.

Dans le cadre de ces différentes solutions, la richesse en amylose de l'amidon de la partie primaire peut être très variable soit, conventionnelle, avec 20 à 28% d'amylose, ou beaucoup plus élevée et pouvant
5 atteindre 70% et plus.

Par contre, seuls les brevets européens EP 0 627 477 et EP 0 849 342 prévoient l'usage d'un amidon présentant une teneur en amylose élevée pour la partie secondaire.

10 Pour le premier, l'amidon, modifié, contient au moins 40%, de préférence 50%, d'amylose. Dans le second, l'amidon contient plus de 60% d'amylose.

Une autre solution attrayante consiste à utiliser la fécule de pomme de terre dans la partie secondaire,
15 qu'elle soit modifiée ou non.

Si de telles formulations présentent l'intérêt du « double kiss » (faculté de décollage / recollage), il est absolument impératif de prévoir, pour la partie primaire ou support, une matière amylacée autre que
20 celles issues de fécule de pomme de terre.

En effet, la fécule de pomme de terre solubilisée ne possède pas, aux extraits secs considérés, qu'elle soit modifiée ou non, chimiquement ou physiquement, une capacité suffisante de maintien en suspension des
25 granules de matière amylacée de la partie secondaire, quelle qu'en soit la nature, notamment si celle-ci est, elle-même, de la fécule de pomme terre native.

Cet aspect a pour conséquence directe la nécessité, pour ces compositions, de la fourniture d'au
30 moins deux matières amylacées différentes ce qui, dans le cadre des installations actuelles de réception et de préparation, notamment continue, constitue un inconvénient important à leur utilisation.

Sur un autre plan, on constate que les approvisionnements en fécule de pomme de terre deviennent difficiles, essentiellement, de par les coûts d'extraction ainsi que par la réglementation qui lui est appliquée.

Comparativement, parmi les diverses sources de matières amylacées, celles constituées par les amidons de légumineuses, notamment de pois, peuvent être considérées comme facilement accessibles dans de bonnes conditions, en particulier économiques.

Le brevet US 4,942,191 s'intéressait déjà à la participation de farines de pois dans la formulation de colles industrielles comportant des résines formolées, notamment destinées à la fabrication de matériaux contreplaqués.

Le brevet US 4,587,332 revendique essentiellement un amidon de blé, dit « B », connu aussi de l'homme de l'art sous l'appellation d'« amidon second », de viscosité réduite, notamment obtenue par hydrolyse, mais décrit aussi un amidon de pois modifié, sujet aux mêmes contraintes de viscosité. L'amidon de pois préconisé présente une certaine richesse en substances colloïdales et en protéines.

Sont ensuite revendiqués, dans ce brevet, la contribution de l'amidon de blé second (fraction B), modifié, préféré ou de l'amidon de pois modifié dans la partie primaire d'une composition adhésive pour cartons ondulés, ainsi que les cartons ondulés obtenus.

Sur des bases relativement similaires, le brevet européen EP 0 627 478 envisage, dans sa description, la participation, entre autres amidons, d'amidons de pois dans la partie primaire, ou support, mais seuls, sont considérés des amidons présentant une richesse en

amylose très élevée, supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70%.

Dans un esprit voisin, le brevet européen EP 0 849 342 revendique l'intervention, cette fois dans la partie secondaire, d'un amidon dont la richesse en amylose est supérieure à 60%, et de façon telle que la teneur en amylose, calculée par rapport à l'amidon total, soit au moins de 15%. Il évoque aussi, dans un tel contexte, la source de tels amidons que peut constituer le pois.

Le brevet EP 0 627 477 revendique, lui, la participation, dans la partie secondaire, d'un amidon dont la richesse en amylose reste élevée, soit supérieure à 40%, de préférence 50%, amidon pour lequel une modification chimique est obligatoirement requise, notamment par oxydation, hydrolyse, estérification ou autre pour autoriser un collage à vert ou « tack » convenable, ainsi qu'une vitesse de machine susceptible d'être augmentée. Il y est notamment précisé, par la citation des enseignements du brevet US 3,532,648, qu'un apport, même partiel, dans la partie secondaire, d'un amidon, non transformé, dont la richesse en amylose est supérieure à 35%, permet d'améliorer la résistance à l'eau mais est accompagné d'une réduction de la vitesse de la machine, incompatible avec les exigences actuelles.

Sur les différentes bases énoncées ci-dessus, on a pu constater que l'augmentation de la matière sèche constitue un moyen qui a montré ses limites lors des opérations d'assemblage sur des matériels modernes. Si ces limites, révélées, sont variables selon les matières utilisées, elles n'en sont pas moins réelles, et constituent autant d'inconvénients, qu'il s'agisse de manifestations à la réalisation de la partie support, à

la préparation de la composition adhésive dans son ensemble, de ses caractéristiques rhéologiques, de son comportement sur machine, critère d'autant plus important que ladite machine est rapide, ou des performances qu'elle autorise.

Il faut en effet considérer que la qualité des collages est tributaire, à la fois, des vitesses des machines, et des caractéristiques et propriétés de la composition adhésive.

Les critères relatifs à la viscosité ou à la rhéologie devenant sévères, les caractéristiques des compositions s'y rapportant doivent évoluer de façon étroite pour une circulation satisfaisante de la composition adhésive, dans les différents éléments matériels, opérationnels ou de stockage.

En particulier, l'évolution des caractéristiques rhéologiques doit être suffisamment faible pour que la composition adhésive conserve une viscosité convenable, nécessaire à son bon positionnement sur le sommet de la cannelure, ainsi qu'à un accrochage adéquat sur le papier, notamment par une pénétration adaptée.

Au-delà, pour l'homme de l'art, les nécessités de collage dit « à vert », ou « instantané », ou encore de « tack », sont particulièrement impérieuses du fait de l'augmentation des vitesses et de la réduction des temps de maintien de température et de pression.

L'homme de l'art est d'autant plus sensible à ces aspects qu'il souhaite aussi réduire les coûts énergétiques.

Ces considérations acquièrent un caractère plus aigu quand la fabrication concernée s'avère difficile. On peut en effet considérer, en toute généralité, que la fabrication de carton dit « simple face » (SF) ou « double face » (DF) ne recèle pas de difficulté majeure

et, qu'en revanche, celle de cartons « double-double » (DD) ou « triple cannelure », de micro-cannelures et / ou de cartons lourds, comporte de nombreuses difficultés.

5 De cet examen, on peut conclure que l'homme de l'art ne dispose pas aujourd'hui de moyens conduisant à des compositions adhésives capables de satisfaire à toutes les exigences engendrées par les nécessités d'un bon fonctionnement sur les machines modernes
10 d'assemblage, notamment de grande rapidité, qui soient à la fois :

- simples, en regard de l'importance accordée à la réduction du nombre des matières, voire l'unicité de la matière amylacée, notamment dans le cadre
15 d'installations de préparation automatiques et / ou continues,

- peu onéreux ou, pour le moins, de coûts réduits, par comparaison à ceux inhérents, par exemple, à l'utilisation de la fécule de pomme de terre,

20 - libres en termes d'approvisionnement et de réglementation,

- performants, au constat des limites révélées par l'amidon de maïs, même riche en amylose, en particulier à l'élévation de matière sèche.

25 Au-delà, les fabricants de cartons ondulés sont confrontés, de manière courante, à des commandes relatives à des cartons ondulés présentant une résistance à l'eau. Ils disposent, pour ces cahiers de charges particuliers, de formules adaptées, comprenant
30 des résines et des matières amylacées particulières, approvisionnées à cette seule fin, multipliant le nombre de produits amylacés.

Cet aspect revêt un caractère d'incohérence dans la mesure où l'approvisionnement multiple est à

confronter à une production de cartons ondulés résistants à l'eau souvent mineure, en termes de quantités et de proportions, face aux productions traditionnelles largement majoritaires.

5 Un problème technique majeur et prioritaire vient s'y ajouter, consistant à intégrer les nécessités de salubrité et de santé publique à la performance globale des cartons résistants à l'eau. La problématique est
10 aiguë par le fait que cette propriété est couramment garantie par l'usage de résines formolées. Elle est heureusement acquise grâce à des résines formolées présentant des quantités de formol libre de plus en plus faibles, permettant de limiter sensiblement les émanations.

15 On constate que, dans cette optique, les résines pauvres en formol libre sont relativement nombreuses sur le marché. Le choix peut être notamment guidé par la nature de la matière première, sans que l'on puisse espérer en gommer les inconvénients.

20 Si le soin permanent apporté a permis de réduire très sensiblement le niveau d'émanations, l'importance et la gravité des atteintes à la santé sont telles que chacun souhaite leur disparition pure et simple.

De ce point de vue, et d'une manière assez
25 générale, l'homme de l'art n'a pas encore appris à se passer de ces résines dans la mesure où les solutions qui lui ont été proposées sont peu nombreuses.

Dans cet esprit de suppression, on retient les brevets européens EP 0 627 477, EP 0 627 478 et
30 EP 0 849 342, déjà cités, qui proposent l'élaboration de compositions adhésives ne comportant pas de dérivés formolés.

Mais, bien qu'ayant le mérite de propositions soucieuses de la santé des manipulateurs et des

consommateurs, ils n'y parviennent qu'au prix d'inconvénients majeurs :

- Celui du coût : en effet, le brevet européen EP 0 627 477 propose l'utilisation d'un amidon riche en amylose (teneur au moins égale à 40%), pour lequel la modification chimique, passage obligé, est onéreuse. Les exemples considèrent en outre, essentiellement, un amidon de maïs dont la richesse en amylose est d'environ 50%, matière première renforçant le coût, ceci dans le cadre de l'amidon secondaire, fraction largement majoritaire de la totalité de l'amidon.

Les brevets EP 0 627 478 et EP 0 849 342, décrivent l'utilisation d'amidons dont la richesse en amylose est supérieure à 60%, issus de plantes particulières renfermant un génotype favorable à la production d'amylose. Ces plantes, maïs, pois, orge ou riz demandent une culture particulière, lourde, complexe et coûteuse.

- Celui de l'approvisionnement: les brevets européens concernés ne décrivent pas expressément l'unicité de la matière première. En effet, les différentes revendications principales portent sur l'un ou l'autre des composants, de la partie primaire ou de la partie secondaire, participant à l'hétérogénéité des matières, ou l'encourageant.

- Celui des performances : le critère exposé pour conclure à la conformité de la composition adhésive vis-à-vis de la résistance à l'eau, est constitué par le test dit de « Pin Adhesion » humide, test ne correspondant pas forcément aux critères utilisés dans d'autres régions du monde, notamment en Europe, où une norme européenne existe, est appliquée et exprimée sous la forme du test « FEFCO n°9 », ni à leur sévérité.

Au vu de ces aspects, la société demanderesse considère que lesdits brevets ne sont l'expression que de solutions partielles et imparfaites au problème posé.

De façon synthétique, on peut affirmer qu'il
5 existe une première nécessité à mettre en place des compositions aqueuses adhésives qui puissent satisfaire à toutes les exigences, présentées par les matériels modernes, notamment en termes de rhéologie et de performances, qui soient simples de mise en œuvre, qui
10 soient d'un coût raisonnable et, parallèlement, faciles d'accès en termes d'approvisionnement et de réglementation.

Il existe une seconde nécessité à élaborer des compositions adhésives susceptibles de développer des
15 joints de colle résistants à l'eau qui fassent appel à la même matière première, avec l'espoir de l'unicité totale de l'approvisionnement et, parallèlement, soucieuse de l'environnement et de la santé publique.

Or, il est du mérite de la Demanderesse d'avoir
20 établi que de telles compositions, répondant à l'ensemble de ces contraintes, peuvent être élaborées à partir d'amidons de légumineuses, notamment d'amidons de pois, au sens de la présente invention.

En d'autres termes, la présente invention concerne
25 de nouvelles compositions aqueuses adhésives parfaitement adaptées aux machines prévoyant un développement rapide du collage.

Elle vise aussi l'amélioration des caractéristiques dites de collage à vert, de
30 développement du collage sur les dites machines réputées rapides, de qualité de l'assemblage, notamment en termes de résistance du joint de collage, ainsi que d'autres liées, par exemple, au comportement du carton ondulé réalisé à la coupe en bout de machine d'assemblage, à la

facilité de mise en forme, ou encore à la pérennité des collages et des formes.

Elle concerne encore des compositions adhésives particulières, aptes à la réalisation d'assemblages résistants à l'eau.

Plus précisément, une composition adhésive selon l'invention, satisfaisant à la première série de contraintes, relatives aux exigences des matériels modernes, notamment en termes de rhéologie et de performances, est caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon solubilisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un amidon se trouvant à l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, dans laquelle l'amidon de la partie primaire comprend un amidon choisi dans le groupe constitué par les amidons de légumineuses natifs et modifiés, les amidons de céréales natifs et modifiés, et les amidons de tubercules natifs et modifiés, seuls ou en mélange entre eux.

Avantageusement selon l'invention, lorsque l'amidon de la partie primaire comprend un amidon de légumineuses, l'amidon de la partie secondaire est alors choisi dans le groupe constitué par les amidons de légumineuses natifs, les amidons de céréales et de tubercules natifs et modifiés ayant de préférence une teneur en amylose inférieure à 35% (préférentiellement 30%, plus préférentiellement 27%, plus préférentiellement encore 25%), seuls ou en mélange entre eux.

Egalement avantageusement selon l'invention, lorsque l'amidon de la partie primaire est un amidon de céréales ou de tubercules natif ou modifié, l'amidon de

la partie secondaire comprend au moins un amidon de légumineuses natif.

Avantageusement selon l'invention, lesdits amidons de légumineuses présentent par ailleurs une pureté supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, et plus préférentiellement encore supérieure à 98%, parallèlement à des teneurs inférieures à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et / ou résidus fibreux, et inférieures à 1% (sec/sec) en protéines, et une teneur en amylose comprise entre 30 et 52% (sec/sec).

Cette teneur est notamment supérieure à 30,5%, de préférence supérieure à 31%, et notamment inférieure à 45%, de préférence inférieure à 40%. Elle est avantageusement comprise entre 31,5 et 39,5%.

L'invention concerne également une composition adhésive caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant une partie primaire, constituée essentiellement d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire, comportant essentiellement un amidon non gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans laquelle l'amidon de la partie secondaire est un amidon de légumineuses natif, et l'amidon de la partie primaire est éventuellement un amidon de légumineuses natif ou modifié.

Avantageusement selon l'invention, lesdits amidons présentent une pureté élevée, supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, plus avantageusement encore supérieure à 98%, parallèlement à des teneurs faibles, par exemple et respectivement, inférieure à 1% (sec/sec) en matières colloïdales et en résidus fibreux, et inférieure à 1% en protéines, et une teneur en amylose comprise entre 30 et 52%.

Cette teneur est notamment supérieure à 30,5%, de préférence supérieure à 31%, et notamment inférieure à

45%, de préférence inférieure à 40%. Elle est avantageusement comprise entre 31,5 et 39,5%.

De préférence, ladite composition comprend entre 10 et 40%, en poids, d'amidon de légumineuses, entre 0,3 à 5%, en poids, d'une substance alcaline, ces pourcentages étant exprimés par rapport à la totalité de ladite composition. Elle comprend en outre, avantageusement, entre 0,01 à 5%, en poids par rapport à l'amidon total, de borax ou de tout autre composé chimique porteur de bore.

Au-delà, une composition adhésive selon l'invention et répondant à un ensemble de contraintes, tant en termes d'exigences élevées liées aux matériels modernes qu'en termes de résistance à l'eau, est caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'une résine choisie dans le groupe constitué des résines formolées et des résines synthétiques non formolées.

Selon une autre variante, une composition adhésive selon l'invention, satisfaisant les critères de résistance à l'eau, mais aussi d'hygiène et de salubrité publique, est caractérisée en ce qu'elle est, de préférence, exempte de résine formolée ou même de résine synthétique, et comprend une quantité efficace d'un agent chimique choisi parmi les sulfates, notamment, de zinc, d'alumine ou de cuivre, les composés porteurs de zirconium ou le phosphate de diammonium.

Par « quantité efficace », on entend ici une quantité de résine ou d'agent chimique au moins égale à celle permettant à ladite composition adhésive de conférer au carton ondulé final de bonnes propriétés de résistance à l'eau selon le test FEFCO n°9.

Il est encore du mérite de la demanderesse de proposer un procédé de préparation de carton ondulé

adapté aux dites compositions, caractérisé en ce qu'il comprend, au moins une fois, les étapes consistant à distribuer la composition adhésive selon l'invention sur les sommets des cannelures d'une bande de papier préformée, à appliquer un papier ou carton plat sur les sommets de cannelures ainsi revêtus et à procéder à un séchage.

Il est ainsi aisé, par l'usage de compositions selon l'invention et par des moyens adaptés, de confectionner des cartons ondulés satisfaisant aux exigences de la technique, y compris pour la préparation de cartons souvent définis et connus de l'homme de l'art sous les appellations de cartons « double face », « triple cannelure », ou de cartons dits lourds, soit de grammage (masse au mètre carré) élevé, ou encore présentant un nombre de cannelures supérieur à 3, et / ou des micro-cannelures.

En d'autres termes, l'amidon de légumineuses, plus particulièrement de pois, au sens de l'invention, constitue, comme il est souhaité, un moyen simple, notamment, de par l'unicité autorisée de la matière amylacée, peu onéreux, aisément approvisionné, exempt de réglementation sévère, performant, dès lors que, dans le cadre de formulations adaptées, ledit amidon de légumineuses, et plus particulièrement, de pois représente une proportion significative de la matière amylacée présente dans la composition adhésive.

Il est aussi du mérite de la demanderesse d'avoir constaté que, de façon surprenante et inattendue, les objectifs de résistance à l'eau des joints de colle liés à l'utilisation de résines pauvres en formol libre, ou à l'absence totale de résine formolée, et même, de toute résine de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe, peuvent être atteints de façon satisfaisante par l'usage

de compositions adhésives conçues sur la base essentielle d'amidons de légumineuses, plus particulièrement, d'amidons de pois.

5 Plus particulièrement, selon qu'elles contiennent une résine formolée ou non, un agent de résistance à l'eau non synthétique et non formolé judicieusement choisi, elles sont susceptibles de répondre aux exigences particulières de résistance et de ne pas nuire à l'environnement, ni desservir les conditions d'hygiène
10 et de salubrité.

Il a été en outre constaté que tous les amidons de légumineuses utilisables selon l'invention pouvaient convenir pour de telles formulations.

15 Plus spécifiquement, on a pu noter qu'un amidon de pois, dont la richesse en amylose est inférieure à 52%, de préférence inférieure à 45%, utilisé dans la partie primaire contribuait à améliorer sensiblement les propriétés rhéologiques de la composition adhésive.

20 De la même manière, l'usage d'un amidon de pois, dont la richesse en amylose est inférieure à 52%, de préférence inférieure à 45%, dans la partie secondaire, en tout ou partie, permet d'améliorer sensiblement le « tack », le collage dit « à vert », la vitesse de développement du collage et la qualité dudit collage.

25 Il est ainsi constaté que le fait de prévoir un amidon de légumineuses, plus particulièrement un amidon de pois, tant en partie primaire que secondaire de la composition adhésive selon l'invention, a pour effet d'agir de façon très positive sur l'ensemble des
30 critères énoncés plus haut, soit d'améliorer l'ensemble des paramètres de fonctionnement ainsi que toutes les caractéristiques utiles aux cartons ondulés.

La Demanderesse considère par ailleurs qu'il est tout à fait possible, à la plus grande satisfaction de

l'utilisateur, de se satisfaire, pour la préparation de compositions adhésives selon l'invention, de l'utilisation d'amidons de pois non modifiés, en particulier, chimiquement...

5 Il est toutefois bien clair que des amidons de légumineuses modifiés, éthérifiés, estérifiés ou réticulés notamment, peuvent être utilisés en partie primaire, tout en sachant que leur emploi n'est pas justifié en partie secondaire.

10 En effet, ces matières, qui sont normalement d'un coût plus élevé, sont, contrairement aux enseignements du brevet US 5 454 863, difficilement justifiables en partie secondaire, en regard de l'absence d'intérêt technique face aux amidons de légumineuses natifs. Par
15 contre, elles trouvent leur justification, au sein de la partie primaire, dans une amélioration supplémentaire des propriétés rhéologiques et dans la stabilité des colles (mais un gain en termes de collage « à vert », de développement de ce collage, de qualité du collage fini
20 et de sa résistance, comparativement aux caractéristiques développées par des amidons non modifiés.

Il est aussi tout à fait possible d'utiliser des amidons de pois partiellement oxydés ou hydrolysés par
25 l'action d'au moins un acide ou d'une enzyme, en particulier pour l'élaboration de la partie primaire, de façon à en adapter la viscosité ou à en augmenter la concentration à la préparation. Une autre solution avantageuse visant le même objectif d'ajustement de la
30 viscosité du primaire, ou d'augmentation de sa concentration à la préparation, et permettant par ailleurs de conserver la même matière pour les parties primaire et secondaire, consiste à préparer le support en utilisant un dispositif de cuisson dit « à vapeur

directe » pour la mise en solution de l'amidon de la partie primaire, notamment en continu.

De telles dispositions visant la réduction de la viscosité ont le mérite de permettre une augmentation de la matière sèche qui, dans le cadre de la mise en place de l'amidon de pois, conduit à une capacité de développement du collage plus rapide, sans que cela nuise aux caractéristiques rhéologiques des compositions adhésives concernées.

D'autres opérations de modifications sont possibles, telles que physiques comme, par exemple, les opérations thermiques connues de l'homme de l'art sous le nom d' « Annealing ou de « Hot Moisture Treatment (HMT) », thermomécaniques comme la prégélatinisation sur tambours sécheurs ou l'extrusion.

De manière particulièrement avantageuse, il peut être envisagé d'associer à l'amidon de légumineuses, natif ou modifié, au moins un agent plastifiant choisi parmi les acides hydroxycarboxyliques, leurs sels et dérivés, notamment parmi les lactates et les gluconates, la glycérine, l'éthylène glycol, le propylène glycol, les polyéthylène glycols (PEG), les polypropylène glycols (PPG) et en particulier les représentants de ces deux familles ayant une masse moléculaire inférieure à 3000, l'urée et / ou les nitrates.

Les taux de plastifiant introduits sont préférentiellement compris entre 0,1 et 20%, comptés par rapport à l'amidon, de préférence compris entre 1 et 15%, de préférence encore compris entre 2 et 10%.

Un certain nombre de matières polymères polyhydroxylées, présentant généralement de fortes viscosités, connues pour de tels usages comme les dérivés de la cellulose, des alcools de polyvinyle, des acétates de polyvinyle ou de la polyvinyl-pyrrolidone

peuvent constituer un apport complémentaire, notamment à la partie primaire.

Les différents aspects de la présente invention, relatifs à la formulation et à l'élaboration de compositions adhésives usuelles, vont être décrits de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent, qui ne sont aucunement limitatifs.

Sur un autre plan, mais conséquemment aux constatations particulièrement encourageantes faites à partir de l'élaboration de telles compositions adhésives entièrement formulées avec différentes qualités d'amidons de pois, présentant des taux d'amylose variables, notamment compris entre 30 et 52%, les travaux menés ont trouvé, toujours dans le souci majeur de l'unicité de la matière première et de l'approvisionnement, une suite dans l'étude et la mise au point de formules spécifiquement destinées à la résistance à l'eau.

Plus précisément, il a été observé que tous les amidons de légumineuses, et notamment les amidons de pois, au sens de la présente invention, pouvaient convenir pour ce rôle, notamment ceux dont le taux d'amylose est compris entre 30 et 52%, de préférence compris entre 30,5 et 45%, de préférence encore entre 31 et 40%. Ce taux est avantageusement compris entre 31,5 et 39,5%.

La demanderesse en conclut que ces constatations sont surprenantes et inattendues et s'opposent aux démarches poursuivies jusqu'à maintenant avec les amidons particulièrement riches en amylose, notamment les amidons de maïs riches en amylose, en particulier ceux dont la richesse est de l'ordre de 70%, voire davantage.

Hors la teneur en amylose, la matière sèche globale de la composition adhésive est un paramètre majeur pour le niveau de performances en termes de résistance à l'eau.

5 On a constaté que cette notion est d'autant plus importante dans le cas d'une composition adhésive selon l'invention, élaborée à partir des amidons de légumineuses, notamment, de l'amidon de pois et que, plus particulièrement dans ce cas, elle conditionne
10 fortement le degré de résistance à l'eau.

 Plus précisément, sans résine formolée, ni résine synthétique de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe, sans l'intervention, non plus, de tout autre agent améliorant la résistance à l'eau, la demanderesse
15 considère que, pour satisfaire aux exigences en termes de résistance à l'eau, en particulier, européennes traduites par le test FEFCO n°9, il est nécessaire d'utiliser, dans le cas de l'élaboration à partir d'amidon de légumineuses, plus particulièrement,
20 d'amidon de pois, une composition adhésive dont la matière sèche soit supérieure à 26% environ, de préférence d'au moins 28% environ.

 Par contre, et en comparaison, il a été aussi constaté qu'il existait des moyens aisément accessibles,
25 faciles à mettre en œuvre, pour passer outre ces recommandations, moyens qui consistent à utiliser, de façon complémentaire et en quantités faibles, au prix de modifications minimales des formules, des agents améliorant la résistance à l'eau. Ces agents sont
30 choisis, en particulier, parmi des sels comme les sulfates, en particulier, de zinc, de cuivre ou d'alumine, le phosphate de diammonium ou encore un composé porteur de zirconium.

Le sulfate d'alumine, notamment, est un produit facilement disponible. Souvent préconisé dans les brevets, largement utilisé tant en papeterie qu'en cartonnerie, son intervention est le plus souvent
5 justifiée par la nécessité de la présence d'ions Al^{+++} dans la partie humide de la machine à papier, pour des fonctions connues telles qu'une correction de pH permettant, notamment, l'arrêt d'une réaction enzymatique (brevet japonais JP 49.143) ou le gonflement
10 de l'amidon (brevet US 3,487,033, par exemple), pour le contrôle d'une viscosité (brevet US 3,622,388, par exemple), quelquefois, pour une fonction très particulière comme, par exemple, une action de nettoyage (brevet US 4,018,959). Parallèlement, son utilisation
15 n'a pourtant jamais été suggérée aux fins précises d'amélioration de la résistance à l'eau.

De façon plus précise encore, des ajouts en quantités tout à fait raisonnables de l'un de ces sels judicieusement choisis permettent d'accéder, pour de très
20 bons effets de résistance à l'eau respectant la norme européenne, à des compositions dont la matière sèche est seulement supérieure à 20% environ, de préférence égale ou supérieure à 22%.

Selon une variante préférée de l'invention,
25 l'agent améliorant la résistance à l'eau est le sulfate de zinc.

D'une autre façon encore, il reste possible d'utiliser, dans le cadre de la mise en place d'une composition adhésive selon l'invention, les résines
30 couramment ajoutées pour l'obtention d'une résistance à l'eau convenable, telles que les résines formolées, comme les résines urée-formol, cétone-formol, résorcine-formol, phénol-formol, ou non formolées, présentant

généralement une capacité de pontage et / ou un caractère hydrophobe intrinsèque.

Dans un tel contexte, on considère qu'il est possible de réduire sensiblement, et dans la plupart des cas, la quantité utile de ladite résine, quelle qu'en soit la nature et / ou de diminuer la matière sèche de la colle. On peut ainsi envisager, de façon raisonnable, des matières sèches d'environ 24%, de préférence supérieures à cette valeur, notamment égales ou supérieures à 26%.

Les différents aspects de la présente invention, relatifs aux moyens accessibles pour satisfaire aux exigences de résistance à l'eau, notamment européennes, vont être décrits de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui ne sont aucunement limitatifs.

Exemple 1 :

On élabore une composition adhésive selon l'invention, de type « Stein-Hall », à partir d'un amidon de pois présentant une richesse en amidon supérieure à 95%, une teneur en protéines de 0,38% et en substances colloïdales inférieure à 1%.

La richesse en amylose dudit amidon est de 36,7%.

On conduit son élaboration de façon similaire à celle pratiquée couramment pour l'utilisation unique d'amidon de blé, en parties primaire et secondaire.

On aboutit aux formules comparatives dont les paramètres essentiels sont les suivants :

	Amidon de pois	Amidon de blé
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
amidon	41 g	45 g
chauffage	45°C	45°C
Soude pure et eau	4,5g/10 ml	4,5g/10 ml
Agitation	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> :	675 ml	675 ml

eau		
amidon	332,5 g	330 g
borax	4 g	4 g
agitation	10 minutes	10 minutes
<u>Caractéristiques</u>		
Viscosité Lory	25 secondes	26 secondes
Viscosité Brookfield	370 mPa.s	360 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	104 secondes	109 secondes
Indice de réfraction	4,2	4,3
Viscosité Lory :		
après 2 min.	27,5 secondes	30 secondes
après 5 min.	30,5 secondes	34,5 secondes
Après 10 min.	35 secondes	43 secondes

On procède à un collage de type « Double face » :

Pt de gélatinisation -partie secondaire après assemblage	53°C	53,5°C
Collage à vert - 95°C sur appareil Strohlein		
temps ouvert O.T. 0	6,2 secondes	6,8 secondes
temps ouvert O.T. 5	4,4 secondes	4,2 secondes
« Pin Adhesion à sec »		
6,5 s. de chauffe à 95°C	41,1 daN	41,1 daN

On constate ainsi que le comportement, tant
5 rhéologique qu'en termes de point de gélatinisation et
de qualité des collages produits, de compositions
adhésives obtenues à partir d'amidon de pois conformes à
l'invention, est très proche de celui présenté par des
compositions élaborées avec l'amidon de blé.

10 Les mises en œuvre sont en outre très voisines.

Exemple 2 :

On procède à une comparaison sur la base de
compositions traditionnelles de type « Stein-Hall ».

Plus précisément, une première composition comprend un amidon de maïs dans sa partie primaire, et une féculé de pomme de terre dans sa partie secondaire.

5 On établit, - comparativement, une formule permettant d'accéder à une composition ne contenant qu'un seul et même amidon de pois, tant en partie primaire que secondaire, en l'occurrence l'amidon de pois décrit dans l'exemple 1.

10 Les compositions réalisées correspondent ainsi aux mises en œuvre suivantes :

- Formule A : Amidon de maïs / Féculé de p. de terre,
- Formule B : Amidon de pois / Amidon de pois.

250

Matières : primaire secondaire	amidon de maïs féculé de pomme de terre	amidon de pois amidon de pois (invention)
<u>Partie primaire</u> : eau	116	132,4
amylacé	14	12,2
Chauffage	45°C	42°C
Soude (pure)	1,5	1,36
agitation	15 minutes	10 minutes
<u>secondaire</u> : eau	177	191,4
température	25°C	25°C
Borax	2 x 0,4	1,2
amylacé	108	106
agitation	15 minutes	10 minutes
<u>Total : eau</u>	296,6	328,6
<u>Total amylacé</u>	122	118,2
<u>Matière sèche globale</u>	29,25%	26,65%
<u>Viscosité Lory</u>	25 secondes	24 secondes
<u>température</u>	33°C	33°C

15 Les compositions, témoin à partir de la formule A d'une part, selon l'invention à partir de la formule B d'autre part, sont ensuite soumises à des essais comparatifs, à partir de différents papiers, dans le

cadre de la fabrication de cartons dits « Double face » (DF) et « Double - double » (DD).

On constate qu'il est tout à fait possible de maintenir, avec les deux types de formulation A ou B, les mêmes caractéristiques relatives à la dépose de colle et à l'épaisseur du film.

Un examen attentif, mais simple, effectué au sortir de la machine, montre un collage de meilleure qualité à l'utilisation de la composition adhésive selon l'invention, comparativement à la formule témoin. Il y apparaît d'ailleurs, aussi, visiblement plus sec.

Le sentiment d'un meilleur collage est confirmé par un examen en pile, appréciation confortée par le fait que les cartons assemblés avec l'amidon de pois ne « fument » pas en pile, au contraire des cartons confectionnés avec féculé de pomme de terre.

Exemple 3 :

On procède à la préparation de compositions adhésives, obtenues avec amidon de pois, conformément à l'invention, ou amidon de blé, selon l'exemple 1.

On recherche une bonne résistance à l'eau en ajoutant, en fin de préparation, à l'une et à l'autre de ces compositions, 7% de résine LYSPAC 1070 L, calculés par rapport à la quantité d'amidon.

Après ajout de la résine, les caractéristiques des colles sont les suivantes :

Caractéristiques des colles	Amidon de pois (invention)	Amidon de blé
Viscosité Lory	22 secondes	18 secondes
Viscosité Brookfield	280 mPa.s	320 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	97 secondes	100 secondes
Indice de réfraction	7,2	7,3
Viscosité Lory :		
Après 2 min.	30,5 secondes	35 secondes
Après 5 min.	41 secondes	47 secondes
Après 10 min.	64 secondes	77,5 secondes
Pt de gélatinisation -partie secondaire après assemblage	56,5°C	57,25°C
Collage à vert - 95°C sur appareil Strohlein OT. = 0	170 mJ	145 mJ
Energie humide (Strohlein)	215 mJ	135 mJ
Test FEFCO n°9 - après 24 h	100%	60%
Test FEFCO n°9 - après 48 h	100%	40%

On observe que les caractéristiques de viscosité de la composition adhésive obtenue à partir de l'amidon de pois sont, en présence de résine, tout à fait intéressantes, notamment quand on les compare à des compositions couramment utilisées, ici, élaborées avec l'amidon de blé.

La stabilité de la viscosité des compositions adhésives selon l'invention, après ajout de la résine, est remarquable.

Les performances de ces compositions, tant en énergie humide (« Pin Adhesion » humide) que dans le cadre des contraintes européennes du test FEFCO n°9, sont assez exceptionnelles.

Exemple 4 :

On procède à la préparation de compositions correspondant aux formules A et B de l'exemple 2.

On ajoute en fin de préparation, respectivement :

Pour la formule A, 1,66%, comptés en sec, d'une résine "cétone" - formol, pauvre en formol libre, à 40% de matières sèches, par rapport à la colle totale,

5 Pour la formule B, 0,77%, comptés en sec, de la même résine, soit une réduction de dose de plus de 50%.

On procède à la réalisation de collages dans les mêmes conditions expérimentales que dans l'exemple 1 puis, sur les cartons obtenus, à des mesures de « Pin Adhesion » à l'état humide, selon la norme TAPPI
10 Standard T-821 om-87.

On constate que la formulation de type B, caractérisée par la présence du seul amidon de pois et par une quantité de résine très sensiblement réduite, permet un gain de 19% de la résistance selon le Pin
15 Adhesion à l'état humide, gain exprimé comparativement à la formulation de type A, avec amidon de maïs et fécule de pomme de terre.

Exemple 5 :

On reprend, dans cet exemple, une démarche de
20 comparaison entre l'amidon de blé et l'amidon de pois.

Une première phase consiste à tenter de vérifier et confirmer les tendances observées dans l'exemple 1.

Une seconde phase consiste à trouver une formulation qui permette d'atteindre la résistance à
25 l'eau souhaitée et soit parallèlement exempte de toute résine formolée ou même de toute résine synthétique de réticulation ou intrinsèquement hydrophobe.

On choisit, pour tenter d'obtenir les meilleurs résultats, soit de satisfaire aux contraintes émises
30 dans le cadre du test FEFCO n°9, d'ajouter du sulfate d'alumine en quantités suffisantes.

Comme on constate (tableau ci-après), il est alors préférable de modifier légèrement la formule.

- Amidon de blé présentant un taux d'amylose de 21% -
Evolution des paramètres :

	Formule de base	Formule avec sulfate d'Al	Formule avec sulfate d'Al, modifiée
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de blé	43 g	43 g	49 g
Soude pure et eau	5g/10ml	5g/10ml	6g/10ml
chauffage	45°C	45°C	45°C
Agitation	10 minutes	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml	630 ml
Amidon de blé	377 g	377 g	371 g
borax	4 g	1 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g	2 g
Caractéristiques			
Viscosité Lory	24 secondes	20 secondes	23 secondes
Viscosité Brookfield	470 mPa.s	500 mPa.s	490 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	116 secondes	116 secondes	87 secondes
Indice de réfraction	4,0	6,8	4,7
Viscosité Lory			
après 2 min.	29 secondes	29 secondes	25 secondes
Après 5 min.	34 secondes	44 secondes	27 secondes
Après 10 min.	40 secondes	84 secondes	31,5 secondes
Pt de gélatinisation	52°C	55,5°C	52°C
(partie secondaire après assemblage)			

On peut s'apercevoir que la démarche consistant
5 simplement à procéder à l'ajout de sulfate d'alumine
sans autre précaution n'est pas satisfaisante. Dans ce
cas, l'évolution de la colle au stockage n'est pas
acceptable, compte tenu de l'intensité du phénomène.

De même, on doit considérer que le point de
10 gélatinisation n'est plus optimal.

Ces observations conduisent à un aménagement nécessaire de la formule.

Dans le cas présent, il est préconisé, pour un bon équilibre, de remplacer 3 parties de borax par 2 parties de sulfate d'alumine.

Performances de collage à l'état humide :

Collage à vert sur appareil Strohlein - 140°C OT = 0	520mJ	465 mJ	495mJ
Energie humide (Strohlein)			
Avec mûrissement 24 h	50 mJ	55mJ	75 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	60mJ	70 mJ	80 mJ
Test FEFCO n°9			
Avec mûrissement 24 h	0	0	0
Avec mûrissement 1 semaine	0	0	0

Bien que les collages réalisés soient satisfaisants, notamment en termes de collage « à vert », on ne peut pas, avec l'amidon de blé, espérer la plus minime satisfaction en termes de résistance à l'eau, notamment selon le test FEFCO n°9.

- Amidon de pois présentant les caractéristiques suivantes :

- un taux d'amylose de 35,3%,
 - un taux de protéines de 0,21%,
 - une pureté supérieure à 96%,
 - une teneur en matières colloïdales inférieure à 1%,
 - une teneur en lipides totaux de 0,03%.
- Evolution des paramètres :

	Formule de base	Formule avec sulfate d'alumine, modifiée
<u>partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
Amidon de pois	39 g	43 g
chauffage	45°C	45°C
Soude pure et eau	5g/10ml	5g/10ml
Agitation	10 minutes	10 minutes
<u>partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml
Amidon de pois	381 g	377 g
borax	4 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g

Caractéristiques		
Viscosité Lory	22 secondes	22,5 secondes
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	530 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	102,5 secondes	92,5 secondes
Indice de réfraction	4,1	4,5
Evolution au repos (Lory)	25 secondes	24 secondes
Après 2 minutes	29 secondes	27,5 secondes
Après 5 minutes	32,5 secondes	31,5 secondes
Après 10 minutes	51°C	51,5°C
Point de gélatinisation (partie secondaire après assemblage)		

Les modifications nécessaires, opérées dans la formule contenant du sulfate d'alumine, sont tout à fait mineures, dès lors que l'on respecte ici une règle consistant à remplacer trois parties de borax par deux parties de sulfate d'alumine.

Ainsi, on atteint des caractéristiques relatives à l'évolution de la viscosité particulièrement satisfaisantes et adaptées en termes de fonctionnement de la machine et des circuits de circulation de colle.

Collage à vert sur appareil Strohlein 140°C OT = 0	520 mJ	520 mJ
Energie humide (Strohlein)		
Avec mûrissement 24 h	185 mJ	250 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	200mJ	220 mJ
Test FEFCO n°9		
Avec mûrissement 24 h	60%	100%
Avec mûrissement 1 semaine	60%	100%

Parallèlement à un fonctionnement adapté, de telles compositions permettent d'atteindre une résistance à l'eau certaine, insuffisante sans ajout de sulfate d'alumine, mais répondant totalement, avec ce sel d'usage courant, aux normes européennes en vigueur qui exigent une tenue au trempage de la totalité des éprouvettes, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter la moindre résine synthétique, en particulier formolée.

Exemple 6 :

Le principe de cet exemple consiste à appréhender l'importance du paramètre « matière sèche des colles » sur les performances que nous sommes susceptibles d'atteindre avec l'amidon de pois, en particulier, de résistance à l'eau.

L' amidon de pois est celui considéré dans l'exemple 5 :

	Formule « Amidon de pois » 28% MS		Formule « Amidon de pois » 22% MS	
	Sans sulfate d'alumine	Avec sulfate d'alumine	Sans sulfate d'alumine	Avec sulfate d'alumine
<u>Partie primaire:</u> eau	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de pois	33 g	41 g	40 g	50 g
chauffage	45°C	45°C	45°C	45°C
Soude pure et eau	3,5g/10ml	5g/10ml	4,2g/10ml	5g/10ml
<u>agitation</u>	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>Partie secondaire</u> eau	630 ml	630 ml	720 ml	720 ml
Amidon de pois	379 g	379 g	290 g	280 g
borax	4 g	1 g	4 g	1 g
Sulfate d'alumine	sans	2 g	sans	2 g
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.

On peut élaborer, de façon très satisfaisante, des compositions adhésives selon l'invention, à des extraits secs aussi différents que 22 et 28%.

Caractéristiques				
Viscosité Lory	21,5 sec.	23 sec.	21 sec.	24 sec.
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	550 mPa.s	360 mPa.s	520 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	93 sec.	90 sec.	80,5 sec.	92 sec.
Indice de réfraction	3,5	4,3	3,7	4,7
Viscosité Lory :				
Après 2 minutes	23 sec.	24,5 sec.	21 sec.	26 sec.
Après 5 minutes	26,5 sec.	28 sec.	23,5 sec.	30 sec.
Après 10 minutes	31,5 sec.	31,5 sec.	27,5 sec.	34 sec.
Pt de gélatinisation				
partie secondaire				
Avant assemblage	51°C	50°C	50°C	50°C
Après assemblage	52°C	51,5°C	51,5°C	52°C

Ces compositions adhésives selon l'invention présentent des caractéristiques satisfaisantes, tant en termes de rhéologie qu'en ce qui concerne l'indice de réfraction n_D et les points de gélatinisation.

Collage à vert sur appareil Strohlein 140°C OT = 0	525 mJ	530 mJ	430 mJ	430 MJ
Energie humide (Strohlein)	230 mJ	225 mJ	140 mJ	170 mJ
Avec mûrissement 24 h	240 mJ	225 mJ	145 mJ	190 mJ
Avec mûrissement 1 semaine				
Test FEFCO n°9				
Avec mûrissement 24 h	100%	100%	0	20%
Avec mûrissement 1 semaine	100%	100%	40%	80%
Test « Pin Adhesion » à sec	32 daN	40 daN	40 daN	45 daN

5 La différence entre les résultats obtenus, en termes de résistance à l'eau, à 22% et à 28% de matières sèches, est tout à fait significative.

Ces essais montrent qu'il est nécessaire de respecter une matière sèche minimale pour prétendre à
10 des résultats de résistance à l'eau respectant la norme européenne qui exige la tenue de toutes les éprouvettes pendant au moins 24 heures.

Exemple 7 :

Différents sels sont ici utilisés comme agents
15 d'amélioration de la résistance à l'eau, en lieu et place du sulfate d'alumine précédemment considéré.

Les essais ont été réalisés sur des compositions adhésives élaborées à partir d'amidon de pois, se
présentant à 22% de matières sèches soit, délibérément,
20 dans des conditions réputées difficiles.

	Sans agent améliorant	Sulfate d'alumine	Sulfate de zinc	Phosphate de diammonium
<u>partie primaire eau</u>	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Amidon de pois	40 g	50 g	49 g	50 g
chauffage	45°C	45°C	45°C	45°C
Soude pure et eau	4,2g/10ml	5g/10ml	5g/10ml	5g/10ml
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>partie secondaire</u>				
eau	720 ml	720 ml	720 ml	720 ml
Amidon de pois	290 g	280 g	281 g	280 g
borax	4 g	1 g	1 g	1 g
Sulfate d'alumine	-	2 g	-	-
Sulfate de zinc	-	-	2 g	-
Phosphate de diammonium	-	-	-	2 g
Agitation	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
<u>Caractéristiques</u>				
Viscosité Lory	21 sec.	24 sec.	22sec.	21 sec.
Viscosité Brookfield	360mPa.s	520mPa.s	530mPa.s	480 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	80,5 sec.	92 sec.	94,5sec.	82,5 sec.
Indice de réfraction	3,7	4,7	4,4	4,7
Viscosité Lory				
Après 2 minutes	21 sec.	26 sec.	27 sec.	23,5 sec.
Après 5 minutes	23,5 sec.	30 sec.	31 sec.	26,5 sec.
Après 10 minutes	27,5 sec.	34 sec.	38,5sec.	37 sec.
Pt de gélatinisation (partie secondaire)				
Avant assemblage	50°C	50°C	51,5°C	52,5°C
Après assemblage	51,5°C	52°C	52°C	54°C

Les sulfates d'alumine et de zinc ont le meilleur comportement en termes de développement de viscosité et de l'évolution de celle-ci dans le temps.

Collage à vert appareil Strohlein Temps ouvert OT = 0	430 mJ	430 mJ	440 mJ	395 mJ
Energie humide (Strohlein)				
Avec mûrissement 24 h	140 mJ	170 mJ	180 mJ	160 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	145 mJ	190 mJ	190 mJ	170 mJ
Test FEFCO n°9				
Avec mûrissement 24 h	-	20%	100%	40%
Avec mûrissement 1 semaine	40%	80%	100%	60%
Test « Pin Adhesion » à sec	40 daN	45,1 daN	46,7 daN	47,65 daN

Les tests sur Strohlein, qu'ils soient de collage « à vert » ou relatifs à l'énergie humide et surtout, les résultats obtenus au test FEFCO n°9, établissent une même hiérarchie favorable au sulfate de zinc, particulièrement bénéfique à la résistance à l'eau.

Elle l'est, en effet, davantage que le sulfate d'alumine dans la mesure où ce sel de zinc permet de répondre à l'exigence de la norme européenne, dès l'instant où la composition adhésive présente une matière sèche d'au moins 22%.

Cette matière sèche est à peine plus élevée que celle d'une formulation traditionnelle, plus ou moins polyvalente, hors résistance à l'eau.

On vérifie aussi, à partir des résultats enregistrés avec le phosphate de diammonium, qu'il n'y a pas corrélation entre les mesures de « Pin Adhesion » à l'état humide et le test FEFCO n°9.

Exemple 8 :

Le principe de cet exemple consiste en des essais établissant, de façon comparative, les performances

présentées en termes de résistance à l'eau et jugées selon la norme européenne FEFCO n°9, par :

5 - Une formule « Stein-Hall » avec amidon de pois (identique à celui de l'exemple 5, soit à 35,3% d'amylose) conforme à l'invention en primaire et en secondaire, à 28%MS et,

10 - Une formule « Stein-Hall » avec amidon de maïs contenant 70% d'amylose en support, et amidon de maïs en secondaire, conformément au brevet EP 0 627 478, à 28%MS,

aucune d'elles ne contenant, comme décrit dans ledit brevet, un quelconque agent autre, susceptible de conférer, ou de renforcer la résistance à l'eau.

	Amidon de pois / amidon de pois	Amidon de maïs à 70% d'amylose / Amidon de maïs
<u>Partie primaire</u> : eau	450 ml	450 ml
amylacé	33 g	70 g
chauffage	45°C	55°C
Soude pure et eau	3,5g/10ml	8,5g/20ml
agitation	10 min.	10 min.
<u>Partie secondaire</u> : eau	630 ml	630 ml
amylacé	379 g	350 g
borax	4 g	3,5 g
agitation	10 min.	10 min.

15 Les deux formulations sont élaborées de façon bien différentes, notamment en ce qui concerne l'importance de l'amidon primaire, la nécessité de chauffe et la quantité d'agent alcalin.

Caractéristiques		
Viscosité Lory	21,5 sec.	23 sec.
Viscosité Brookfield	440 mPa.s	1180 mPa.s
Viscosité Stein-Hall	93 sec.	114 sec.
Indice de réfraction	3,5	6,3
Viscosité Lory		
Après 2 minutes	23 sec.	28,5 sec.
Après 5 minutes	26,5 sec.	33,5 sec.
Après 10 minutes	31,5 sec.	40,5 sec.
Pt de gélatinisation		
partie secondaire		
avant assemblage	51°C	
après assemblage	52°C	53°C

La différence notée entre les indices de réfraction est à attribuer essentiellement aux parts d'amidon primaire envisagées.

- 5 Outre le fait que la formule à base d'amidon de pois selon l'invention ne comporte qu'une seule matière première amylacée, à la différence de la formule faisant apparaître une qualité riche en amylose, spécifique et coûteuse, on note que la viscosité Brookfield élevée,
- 10 obtenue avec l'utilisation d'amidon riche en amylose dans le primaire, pour une même viscosité Lory, par écoulement, traduit l'observation d'une colle notoirement plus courte et plus flasque, éventuellement susceptible de réduire la vitesse, et pour laquelle les
- 15 réglages de machine sont certainement à modifier.

Parallèlement, l'évolution de la viscosité dans le temps, plus rapide dans ce cas, est néfaste.

Collage à vert- appareil Strohlein 140°C - OT = 0	525 mJ	535 mJ
Energie humide (Strohlein)		
Avec mûrissement 24 h	230 mJ	235 mJ
Avec mûrissement 1 semaine	240 mJ	240 mJ
Test FEFCO n°9		
Avec mûrissement 24 h	100%	40%
Avec mûrissement 1 semaine	100%	100%

Si les valeurs de collage à vert, favorables à la vitesse, ou d'énergie nécessaire à la séparation à l'état humide sont voisines, les résultats obtenus par le test FEFCO n°9, sont sensiblement différents et significativement à l'avantage de la formule « amidon de pois / amidon de pois » conforme à l'invention.

Exemple 9 :

Cet exemple illustre le cas plus particulier de l'élaboration d'une colle selon le procédé connu de l'homme de l'art sous le nom de procédé « MINOCAR », consistant en la confection d'un support (primaire) comprenant essentiellement des granules d'amidon de pois partiellement gonflés, auquel une partie secondaire, constituée d'amidon de pois granulaire, est ajoutée.

Il est ainsi possible de parvenir, par exemple, à la formule suivante :

1 - confection de la partie primaire :

Eau : 10,

Amidon de pois (identique à celui de l'exemple 5, soit à 35,3% d'amylose) : 143,

Réglage de la température à 33°C,

Solution, à 4,9 de soude pure pour 10 d'eau, introduite en 5 minutes,

Agitation à 1750 tours par minute,

Arrêt de la réaction, par le sulfate d'alumine, après 11 minutes,

2 - Introduction du secondaire :

eau : 209,

amidon de pois (35,3% d'amylose) granulaire : 285,

eau : 79,

5 borax : 2,0,

Agitation à 1750 tours par minute, pendant 15 minutes.

Les caractéristiques présentées par la colle sont les suivantes :

10 Viscosité Lory : 15,5 secondes,
Viscosité Brookfield : 730 mPa.s,
Indice de refraction: 1,9,
Point de gélatinisation : 46,5°C.

15 Une telle colle permet de prétendre aux performances essentielles suivantes :

Collage à vert- appareil Strohléin 110°C - OT = 0	250 mJ
Energie humide (Strohléin) Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	185 mJ 190 mJ
Test FEFCO n°9 Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	80% 100%

Dans le cadre d'un apport calorique limité, les performances, notamment en termes de résistance à l'eau selon le test FEFCO n°9 sont jugées excellentes.

20 Exemple 10 :

Le principe de cet exemple consiste en un objectif un peu plus particulier encore, soit l'élaboration d'un produit prêt à l'emploi qui puisse présenter les performances de collage souhaitées et satisfaire aussi
25 aux exigences de résistance à l'eau, en particulier selon le test FEFCO n°9.

Les travaux concernés par cet exemple ont pris en compte des éléments essentiels tels que matière sèche à l'utilisation et nature de la matière amylacée pré-solubilisée, ainsi que son éventuelle modification, notamment chimique.

Une formulation, particulièrement satisfaisante d'un point de vue technique et attrayante sous l'aspect du prix de revient, est ainsi établie :

	Participation (en pourcentage)
Amidon de maïs à 70% d'amylose, pré-gélatinisé	5,8
Amidon de pois à 35,3% d'amylose, pré-gélatinisé	5,8
Amidon de pois à 35,3% d'amylose, granulaire	85,75
Carbonate de sodium	1
Chaux éteinte	0,7
borax	0,95

Une colle est confectionnée, par ajout d'eau, de façon à présenter une matière sèche égale à 28%.

Elle présente les caractéristiques suivantes :

Viscosité Lory	28 secondes
Viscosité Brookfield	450 mPa.s
Indice de réfraction	4,8
Point de gélatinisation	52,5°C

Les mesures de viscosité à l'écoulement (Lory) et au cisaillement (Brookfield) traduisent la qualité de texture constatée à cette confection de colle.

Le point de gélatinisation est tout à fait adapté à l'usage.

Collage à vert- appareil Strohleïn 140°C - OT = 0	625 mJ
Energie humide (Strohlein) Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	260 mJ 270 mJ
Test FEFCO n°9 Avec mûrissement 24 h Avec mûrissement 1 semaine	100% 100%

Les résultats apparaissent particulièrement intéressants, que ce soit en termes de collage à vert, d'énergie humide et, notamment, de résistance à l'eau
5 selon le test FEFCO n°9.

REVENDICATIONS

1. Composition adhésive caractérisée en ce
5 qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant
une partie primaire, constituée essentiellement
d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire,
comportant essentiellement un amidon non
10 gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans
laquelle:
- l'amidon de la partie primaire comprend un
amidon choisi dans le groupe constitué par
les amidons de légumineuses natifs et
15 modifiés, les amidons de céréales natifs
et modifiés, et les amidons de tubercules
natifs et modifiés, seuls ou en mélange
entre eux, et,
 - lorsque l'amidon de la partie primaire
comprend un amidon de légumineuses,
20 l'amidon de la partie secondaire est alors
choisi dans le groupe constitué par les
amidon de légumineuses natifs, les
amidon de céréales et de tubercules
natifs et modifiés ayant une teneur en
25 amylose inférieure à 30%, seuls ou en
mélange entre eux, et,
 - lorsque l'amidon de la partie primaire est
un amidon de céréales ou de tubercules
natif ou modifié, l'amidon de la partie
30 secondaire comprend au moins un amidon de
légumineuses natif,
- lesdits amidons de légumineuses présentant par
ailleurs une pureté supérieure à 90%, de
préférence supérieure à 95%, et plus

préférentiellement encore supérieure à 98%,
parallèlement à des teneurs inférieures à 1%
(sec/sec) en matières colloïdales et / ou résidus
fibreux, et inférieures à 1% (sec/sec) en
5 protéines, et une teneur en amylose comprise
entre 30 et 52% (sec/sec).

2. Composition adhésive caractérisée en ce
qu'elle comprend une dispersion aqueuse présentant
10 une partie primaire, constituée essentiellement
d'un amidon gélatinisé, et une partie secondaire,
comportant essentiellement un amidon non
gélatinisé et / ou un amidon gonflé, dans
laquelle :

- 15 - l'amidon de la partie secondaire est un
amidon de légumineuses natif, et
- l'amidon de la partie primaire est
éventuellement un amidon de légumineuses
natif ou modifié,

20 lesdits amidons présentant une pureté élevée,
supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%,
plus avantageusement encore supérieure à 98%,
parallèlement à des teneurs faibles, par exemple
et respectivement, inférieure à 1% (sec/sec) en
25 matières colloïdales et en résidus fibreux, et
inférieure à 1% en protéines, et une teneur en
amylose comprise entre 30 et 52%.

3. Composition adhésive selon la revendication 1
30 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en amylose
du ou des amidons de légumineuses est comprise
entre 30,5 et 45%, de préférence supérieure à 31%
et inférieure à 40%, notamment comprise entre 31,5
et 39,5% (sec/sec).

4. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 10 et 40%, en poids, d'amidon de légumineuses, par rapport à la totalité de ladite composition.
- 5
5. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend 0,3 à 5%, en poids, d'une substance alcaline, par rapport à la totalité de ladite composition.
- 10
6. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient 0,01 à 5%, en poids par rapport à l'amidon total, de borax ou de tout autre composé chimique porteur de bore.
- 15
7. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 26% environ, de préférence égale ou supérieure à 28%.
- 20
8. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'un agent chimique choisi parmi les sulfates, notamment, de zinc, d'alumine ou de cuivre, les composés porteurs de zirconium ou le phosphate de diammonium.
- 25
- 30

9. Composition adhésive selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 20% environ, de préférence égale ou supérieure à 22%.

5

10. Composition adhésive selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle présente une matière sèche supérieure à 24% environ, de préférence égale ou supérieure à 26%.

10

11. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité efficace d'une résine choisie dans le groupe constitué des résines formolées et des résines synthétiques non formolées.

15

12. Procédé de préparation de carton ondulé, caractérisé en ce qu'il comprend, au moins une fois, les étapes suivantes:

20

- application sur les sommets des cannelures d'une bande de papier préformée, d'une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 11,
- application d'un papier ou d'un carton plat sur les sommets de cannelures ainsi revêtus de la composition adhésive,
- séchage.

25

13. Carton ondulé comprenant une composition adhésive selon les revendications 1 à 11.

30

14. Carton ondulé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'il présente une

résistance à l'eau selon les critères définis par le test FEFCO n°9.

5 15. Carton ondulé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce qu'il est choisi dans le groupe constitué par les cartons dits « simple face », « double face », « triple cannelure », les cartons dits lourds, les cartons présentant un nombre de cannelures supérieur à 3, et / ou des
10 micro-cannelures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/03158

57

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J103/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 587 332 A (CHRISTOPHER C. LANE ET AL.) 6 May 1986 (1986-05-06) cited in the application column 9, line 51 - column 11, line 38	1
X	US 5 454 863 A (MICHAEL T. FORAN ET AL.) 3 October 1995 (1995-10-03) cited in the application column 3, line 18 - line 22 column 5, line 17	1
A	US 5 641 349 A (TIMOTHY C. KOUBEK ET AL.) 24 June 1997 (1997-06-24) column 8, line 20 - line 32	
A	US 3 444 109 A (ALEXANDER J. GOLICK ET AL.) 13 May 1969 (1969-05-13) column 5, line 29 - line 50	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2004

Date of mailing of the international search report

30/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 8018 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 03/03158

52

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4587332	A	06-05-1986	AT 55772 T	15-09-1990
			AU 569378 B2	28-01-1988
			AU 3923685 A	05-09-1985
			CA 1261825 A1	26-09-1989
			DE 3579243 D1	27-09-1990
			DK 87485 A	29-08-1985
			EP 0153705 A2	04-09-1985
			ES 8606414 A1	01-10-1986
			FI 850826 A ,B,	29-08-1985
			JP 6099481 B	07-12-1994
			JP 60210602 A	23-10-1985
			NO 850800 A ,B,	29-08-1985
US 5454863	A	03-10-1995	US 5393336 A	28-02-1995
			AT 179449 T	15-05-1999
			AU 663256 B2	28-09-1995
			AU 6328594 A	08-12-1994
			BR 9402139 A	04-07-1995
			CA 2124611 A1	02-12-1994
			DE 69418090 D1	02-06-1999
			DE 69418090 T2	23-12-1999
			EP 0627477 A1	07-12-1994
			ES 2134292 T3	01-10-1999
			JP 7076677 A	20-03-1995
US 5641349	A	24-06-1997	AU 4767196 A	14-08-1996
			CA 2210455 A1	01-08-1996
			EP 0805840 A1	12-11-1997
			JP 10503803 T	07-04-1998
			WO 9623038 A1	01-08-1996
US 3444109	A	13-05-1969	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 03/03158

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09J103/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 587 332 A (CHRISTOPHER C. LANE ET AL.) 6 mai 1986 (1986-05-06) cité dans la demande colonne 9, ligne 51 - colonne 11, ligne 38	1
X	US 5 454 863 A (MICHAEL T. FORAN ET AL.) 3 octobre 1995 (1995-10-03) cité dans la demande colonne 3, ligne 18 - ligne 22 colonne 5, ligne 17	1
A	US 5 641 349 A (TIMOTHY C. KOUBEK ET AL.) 24 juin 1997 (1997-06-24) colonne 8, ligne 20 - ligne 32	
A	US 3 444 109 A (ALEXANDER J. GOLICK ET AL.) 13 mai 1969 (1969-05-13) colonne 5, ligne 29 - ligne 50	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-3040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lensen, H

RAPP RT DE RECHERCHE INTERNATI NALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Donnée Internationale No

PCT/FR 03/03158

54

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4587332	A	06-05-1986	AT	55772 T	15-09-1990
			AU	569378 B2	28-01-1988
			AU	3923685 A	05-09-1985
			CA	1261825 A1	26-09-1989
			DE	3579243 D1	27-09-1990
			DK	87485 A	29-08-1985
			EP	0153705 A2	04-09-1985
			ES	8606414 A1	01-10-1986
			FI	850826 A ,B,	29-08-1985
			JP	6099481 B	07-12-1994
			JP	60210602 A	23-10-1985
			NO	850800 A ,B,	29-08-1985
US 5454863	A	03-10-1995	US	5393336 A	28-02-1995
			AT	179449 T	15-05-1999
			AU	663256 B2	28-09-1995
			AU	6328594 A	08-12-1994
			BR	9402139 A	04-07-1995
			CA	2124611 A1	02-12-1994
			DE	69418090 D1	02-06-1999
			DE	69418090 T2	23-12-1999
			EP	0627477 A1	07-12-1994
			ES	2134292 T3	01-10-1999
			JP	7076677 A	20-03-1995
US 5641349	A	24-06-1997	AU	4767196 A	14-08-1996
			CA	2210455 A1	01-08-1996
			EP	0805840 A1	12-11-1997
			JP	10503803 T	07-04-1998
			WO	9623038 A1	01-08-1996
US 3444109	A	13-05-1969	AUCUN		

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

56

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire :

BOULINGUIEZ, Didier
Cabinet Plasseraud
65,67 rue de la victoire
F-75440 Paris Cedex 09
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

03.03.2005

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
BCT030111/DBO

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.

PCT/FR 03/03158

Date du dépôt international (jour/mois/année)

24.10.2003

Date de priorité (jour/mois/année)

06.11.2002

Déposant

ROQUETTE FRERES

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. NOTIFICATION IMPORTANTE

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Il est signalé au déposant que l'article 33(5) stipule que les critères de nouveauté, d'activité inventive et d'application industrielle tels que définis à l'article 33(2) à (4) ne servent qu'aux fins de l'examen préliminaire international et que "tout État contractant peut appliquer des critères additionnels ou différents afin de décider si, dans cet État, l'invention est brevetable ou non" (voir également l'article 27(5)). De tels critères additionnels peuvent par exemple avoir rapport à des exceptions à la brevetabilité ainsi qu'à des exigences concernant l'exposé suffisant de l'invention, la clarté des revendications et leur fondement sur la description.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen
préliminaire international



Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tél. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3018

Fonctionnaire autorisé

Dekker, M

Tel. +31 70 340-4048

REÇU

11 MARS 2005

Cbt Plasseraud



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL
(article 36 et règle 70 du PCT)

56

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEAA16)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/03158	Date du dépôt international (jour/mois/année) 24.10.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 06.11.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09J103/02		
Déposant ROQUETTE FRERES		
1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36. 2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture. ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des instructions administratives du PCT). Ces annexes comprennent feuilles.		
3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants : I ☒ Base de l'opinion II ☐ Priorité III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV ☐ Absence d'unité de l'invention V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(i) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI ☐ Certains documents cités VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 11.05.2004	Date d'achèvement du présent rapport 03.03.2005	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé Lensen, H N° de téléphone +31 70 340-2428 	

SP

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° **PCT/FR 03/03158**

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration			
	Nouveauté		
	Oui:	Revendications	2
	Non:	Revendications	1
Activité inventive	Oui:	Revendications	2
	Non:	Revendications	3-15
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-15
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1). Il est fait référence aux documents suivants :

D1 : US-A-4587332

D2 : US-A-5454863

2). Art. 33(2) PCT :

Le document D1 décrit une composition adhésive d' un amidon de blé, connu sous l'appellation "amidon second", et aussi un amidon de pois modifié et la contribution de l'amidon de pois dans la partie primaire pour cartons ondulés.

Exemple 10 et tableau 11 (voir colonne 22 et 23) décrivent concrètement et explicitement l'amidon de pois dans des compositions adhésives.

Le document D2 décrit des compositions adhésives comprenant une partie primaire et une partie secondaire à base d'amidon ayant une teneur d'amylose d'au moins 40%, de préférence 50%. L'amidon à haute quantité d'amylose peut être obtenu à partir des pois (voir colonne 5, lignes 15-17).

Selon la première revendication l'amidon de légumineuses peut faire partie aussi bien de la partie primaire que de la partie secondaire et les compositions telles que divulguée dans D1 et D2 sont donc identiques à la celle définie dans la première revendication de la demande et la présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 33(1) PCT, l'objet de la revendication 1 n'étant pas conforme au critère de nouveauté défini par l'article 33(2) PCT.

3). Revendication 2 traite d'une composition adhésive pour carton ondulé et préparé selon le procédé "Stein-Hall" dans laquelle aussi bien la partie primaire que la partie secondaire est constituée d'amidon de légumineuses, lesdits amidons présentent une pureté supérieure à 90%, c.a.d. des teneurs en matières colloïdales, en résidus fibreux et en protéines inférieure à 1% (sec/sec) et une teneur en amylose comprise entre 30 et 52%. Aucun document de l'état de la technique divulgue telle composition adhésive.

4) Art. 33(3) PCT (Activité inventive) :

Le document D2, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 2, décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) l'usage d'un amidon présentant une teneur en amylose élevée pour la partie secondaire mais pour lequel une modification chimique est requise pour autoriser un collage à vert convenable ainsi qu'une vitesse de machine susceptible d'être augmentée. Le brevet envisage, dans sa description, la participation, entre autres amidons, d'amidon de pois dans la partie primaire, ou support, mais seuls, sont considérés des amidons présentant une richesse en amylose supérieure à 60%.

~~Le problème à résoudre est de mettre en place des compositions adhésives, qui d'un côté permettent un bon collage à vert en d'autre côté l'usage de machines rapides.~~

De plus des compositions montrent une bonne résistance à l'eau.

La solution, telle que proposée dans la revendication 2 de la présente demande à base d'amidons de légumineuses, est considérée comme inventive (article 33(3) PCT) pour les raisons suivantes :

L'homme d'art n'avait aucune indication ou suggestion de l'état de la technique disponible que les effets techniques pouvaient être obtenus en appliquant la composition adhésive telle que définie dans la revendication 2.

~~5):~~ Pour autant que les revendications se réfèrent à la revendication 1, l'objet des revendications dépendantes 2-15 n'est pas considéré comme impliquant une activité inventive.

Les revendications dépendantes ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences du PCT en ce qui concerne la nouveauté et/ou l'activité inventive.

PCT

REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum) BCT030131/DBO

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION
COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'AMIDON DE LEGUMINEUSES.

Cadre n° II DÉPOSANT ☐ Cette personne est aussi inventeur

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

ROQUETTE FRERES
62136 LESTREM
FRANCE

n° de téléphone

n° de télécopieur

n° de téléimprimeur

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les États désignés

☒ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique

☐ les États-Unis d'Amérique seulement

☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

GOMBERT Hervé
476, rue Froide
62232 HINGES
FRANCE

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les États désignés

☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique

☒ les États-Unis d'Amérique seulement

☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexée.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/à été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme :

☒ mandataire

☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

BOULINGUIEZ Didier - NARGOLWALLA Cyra -
TOUATI Catherine - VERCAEMER Laurence -
PARIS Fabienne - DORESSAMY Clarisse -
KOCH Gustave
CABINET PLASSERAUD - 84, rue d'Amsterdam -
75440 PARIS CEDEX 09 (FRANCE)

n° de téléphone

01 44 63 41 11

n° de télécopieur

01 42 80 01 59

n° de téléimprimeur

n° sous lequel le mandataire est inscrit auprès de l'office

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/à été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)	
Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) LADRET Marika 2, rue de la Chapelle 59840 LOMPRET FRANCE	
Cette personne est : ☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office	
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État) : FR
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) CORRIETTE Pascal 33, rue Bournoville 59680 MERVILLE FRANCE	
Cette personne est : ☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office	
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État) : FR
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) HOUZE Régis 3, Chemin Madame 59551 TOURMIGNIES FRANCE	
Cette personne est : ☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office	
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État) : FR
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire	
Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.) BOUXIN Christian 98, rue de l'arbre de Paradis 59274 MARQUILLIES FRANCE	
Cette personne est : ☐ déposant seulement ☒ déposant et inventeur ☐ inventeur seulement (Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.) n° sous lequel le déposant est inscrit auprès de l'office	
Nationalité (nom de l'État) : FR	Domicile (nom de l'État) : FR
Cette personne est déposant pour : ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire	
☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.	

Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS		Cocher les cases appropriées; une au moins doit être cochée.	
Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) :			
Brevet régional			
☐ AP	Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Soudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ République-Unie de Tanzanie, UG Ouganda, ZM Zambie, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)		
☐ RA	Brevet eurasiatique : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasiatique et du PCT		
☐ EP	Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, BG Bulgarie, CH & LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, CZ République tchèque, DE Allemagne, DK Danemark, EE Estonie, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, HU Hongrie, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, RO Roumanie, SE Suède, SI Slovaquie, SK Slovaquie, TR Turquie et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT		
☐ OA	Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GQ Guinée équatoriale, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)		
Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :			
☐ AE Émirats arabes unis	☐ HR Croatie	☐ OM Oman	
☐ AG Antigua-et-Barbuda	☐ HU Hongrie	☐ PG Papouasie-Nouvelle-Guinée	
☐ AL Albanie	☐ ID Indonésie	☐ PH Philippines	
☐ AM Arménie	☐ IL Israël	☐ PL Pologne	
☐ AT Autriche	☐ IN Inde	☐ PT Portugal	
☐ AU Australie	☐ IS Islande	☐ RO Roumanie	
☐ AZ Azerbaïdjan	☐ JP Japon	☐ RU Fédération de Russie	
☐ BA Bosnie-Herzégovine	☐ KE Kenya		
☐ BB Barbade	☐ KG Kirghizistan	☐ SC Seychelles	
☐ BG Bulgarie	☐ KP République populaire démocratique de Corée	☐ SD Soudan	
☐ BR Brésil	☐ KR République de Corée	☐ SE Suède	
☐ BY Bélarus	☐ KZ Kazakhstan	☐ SG Singapour	
☐ BZ Belize	☐ LC Sainte-Lucie	☐ SK Slovaquie	
☐ CA Canada	☐ LK Sri Lanka	☐ SL Sierra Leone	
☐ CH & LI Suisse et Liechtenstein	☐ LR Libéria	☐ SY République arabe syrienne	
☐ CN Chine	☐ LS Lesotho	☐ TJ Tadjikistan	
☐ CO Colombie	☐ LT Lituanie	☐ TM Turkménistan	
☐ CR Costa Rica	☐ LU Luxembourg	☐ TN Tunisie	
☐ CU Cuba	☐ LV Lettonie	☐ TR Turquie	
☐ CZ République tchèque	☐ MA Maroc	☐ TT Trinité-et-Tobago	
☐ DE Allemagne	☐ MD République de Moldova		
☐ DK Danemark	☐ MG Madagascar	☐ TZ République-Unie de Tanzanie	
☐ DM Dominique	☐ MK Ex-République yougoslave de Macédoine	☐ UA Ukraine	
☐ DZ Algérie	☐ MN Mongolie	☐ UG Ouganda	
☐ EC Équateur	☐ MW Malawi	☐ US États-Unis d'Amérique	
☐ EE Estonie	☐ MX Mexique		
☐ ES Espagne	☐ MZ Mozambique	☐ UZ Ouzbékistan	
☐ FI Finlande	☐ NI Nicaragua	☐ VC Saint-Vincent-et-les-Grenadines	
☐ GB Royaume-Uni	☐ NO Norvège	☐ VN Viet Nam	
☐ GD Grenade	☐ NZ Nouvelle-Zélande	☐ YU Serbie-et-Monténégro	
☐ GE Géorgie		☐ ZA Afrique du Sud	
☐ GH Ghana		☐ ZM Zambie	
☐ GM Gambie		☐ ZW Zimbabwe	
Les cases ci-dessous sont réservées à la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :			
☐ EG ÉGYPTÉ	☐	☐	
Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes) doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)			

Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITÉ				
La priorité de la ou des demandes antérieures suivantes est revendiquée :				
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays ou membre de l'OMC	demande régionale :* office régional	demande internationale : office récepteur
point 1) 6 Novembre 2002 (6/11/2002)	02 13910	FRANCE		
point 2)				
point 3)				
point 4)				
point 5)				

☐ D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.

L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus sous :

☐ tous les points ☐ point 1) ☐ point 2) ☐ point 3) ☐ point 4) ☐ point 5) ☐ autre, voir le cadre supplémentaire

* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, indiquer au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle ou un membre de l'Organisation mondiale du commerce pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii) :

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE		
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) : ISA / EP		
Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :		
Date (jour/mois/année)	Numéro	Pays (ou office régional)
1 JUILLET 2003	FA 627368	FRANCE

Cadre n° VIII DÉCLARATIONS		
Les déclarations suivantes figurent dans les cadres n° VIII.i) à v) (cocher ci-dessous la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque type de déclaration) :		Nombre de déclarations
☐ cadre n° VIII.i)	déclaration relative à l'identité de l'inventeur	:
☐ cadre n° VIII.ii)	déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	:
☐ cadre n° VIII.iii)	déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité d'une demande antérieure	:
☐ cadre n° VIII.iv)	déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	:
☐ cadre n° VIII.v)	déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	:

Cadre n° IX BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT		
La présente demande internationale contient :		Le ou les éléments suivants sont joints à la présente demande internationale (cocher la ou les cases appropriées et indiquer dans la colonne de droite le nombre de chaque élément)
a) sous forme papier le nombre de feuilles suivant :		Nombre d'éléments
requête (y compris la ou les feuilles pour déclaration) :	5	1
description (à l'exception des listages des séquences ou des tableaux y relatifs) :	42	
revendications :	5	
abrégé :	1	
dessins :		
Sous-total de feuilles :	53	1
listages des séquences :		
tableaux y relatifs :		
(pour les deux éléments, nombre réel de feuilles s'ils sont déposés sous forme papier, qu'ils soient ou non également déposés sous forme déchiffrable par ordinateur; voir c) ci-après)		
Nombre total de feuilles :	53	
b) ☐ seulement sous forme déchiffrable par ordinateur (instruction 801.a)i)		
i) ☐ listages des séquences		
ii) ☐ tableaux y relatifs		
c) ☐ également sous forme déchiffrable par ordinateur (instruction 801.a)ii)		
i) ☐ listages des séquences		
ii) ☐ tableaux y relatifs		
Type et nombre de supports (disquette, CD-ROM, CD-R ou autre) sur lesquels figurent les		
i) ☐ listages des séquences :		
ii) ☐ tableaux y relatifs :		
(exemplaires supplémentaires à indiquer aux points 9.ii) ou 10.ii), dans la colonne de droite)		
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :	Langue de dépôt de la demande internationale : FRANCAISE	
Cadre n° X SIGNATURE DU DÉPOSANT, DU MANDATAIRE OU DU REPRÉSENTANT COMMUN		
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et à quel titre l'adressé signe (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête).		
Paris, le 22 Octobre 2003		
BOULINGUEZ Didier		

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : ☐ reçus : ☐ non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. ☐ Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche

Réservé au Bureau international
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :

**(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE
COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**

**(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina Internacional**

**(43) Fecha de la publicación internacional
27 de mayo 2004 (27.05.2004)**

**(10) Número de publicación
internacional
WO 2004/044082 A1**

**(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷:
C09J 103/02**

(81) Estados señalados (nacional):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

**(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/FR2003/003158**

**(22) Fecha de solicitud internacional:
24 de octubre 2003 (24.10.2003)**

(25) Idioma de la solicitud: francés

(26) Idioma de publicación: francés

**(30) Informaciones relativas a la prioridad:
02/13910 6 de noviembre 2002 (06.11.2002) FR**

(84) Estados señalados (regional):
patente ARIPO, (GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), patente eurasiática (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente
europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

**(71) Solicitante (para todos los Estados
señalados menos Estados Unidos):
ROQUETTE, Freres [FR/FR]; f-62138
LESTREM (FR)**

(72) Inventores; y

**(75) Inventores/Depositantes (únicamente para
Estados Unidos):
GOMBERT, Hervé [FR/FR]; 476, rue Froide,
F-62232 HINGES (FR). LADRET, Marika
[FR/FR]; 2, rue de la Chapelle, F-59840
Lompret (FR). CORRIETTE, Pascal [FR/FR];
33 rue Boumerville, F-59880 Merville (FR).
HOUE, Régis [FR/FR]; 3, Chemin Madame,
F-59551 Tournignies (FR). BOUXIN,
Christian [FR/FR]; 98, rue de L'arbe de
Paradis, F-59274 Marquillies (FR).**

**Declaraciones en virtud de la regla
4.17:**

- relativa a la calidad de inventor (regla
4.17iv) únicamente para Estados
Unidos

- relativa a la calidad de inventor (regla
4.17iv) únicamente para Estados
Unidos

Publicada:

- con informe de búsqueda
internacional

**(74) Apoderado: BOULINGUIEZ, Didier;
Cabinet Plasseraud, 65,67 rue de la victoire,
F-75440 Paris Cedex 09 (FR).**

- antes del vencimiento del plazo
establecido para la modificación de
las reivindicaciones, se publicará
nuevamente si las modificaciones son
procedentes

*En cuanto a los códigos de dos letras y otras
abreviaciones, referirse a "las notas explicativas
relativas a los códigos y abreviaciones" que figuran al
principio de cada número simple de la Gaceta del PCT.*

(54) Título : COMPOSICIÓN ADHESIVA ACUOSA CON BASE EN ALMIDÓN DE LEGUMINOSAS

(57) Resumen: La invención tiene por objeto una composición adhesiva que se caracteriza en que comprende una dispersión acuosa, la cual presenta una parte primaria, básicamente constituida por un almidón gelatinoso, y una parte secundaria, la cual básicamente incluye un almidón no gelatinoso y/o un almidón inflado, en la cual el almidón de la parte secundaria es un almidón de leguminosa nativo, y el almidón de la parte primaria eventualmente es un almidón de leguminosas nativo o modificado, teniendo dichos almidones de leguminosas un contenido en amilasa comprendido entre el 30 y el 52%. También la invención tiene por objeto el procedimiento de implementación de una tal composición, incluyendo su aplicación, el ensamble de las partes y el secado y cumpliendo con los requisitos de las máquinas modernas y rápidas.

COMPOSICIÓN ADHESIVA ACUOSA CON BASE EN ALMIDÓN DE LEGUMINOSAS

La presente invención se relaciona con nuevas composiciones adhesivas acuosas elaboradas básicamente a partir de almidones de leguminosas.

Más especialmente, la invención se relaciona con nuevas composiciones adhesivas acuosas con base en almidón de leguminosas, concebidas especialmente para la fabricación de cartones ondulados.

También se relaciona con un procedimiento de preparación de cartón ondulado el cual recurre a tales composiciones constituidas básicamente de almidón de leguminosas, en parte primaria y/o secundaria.

También se relaciona con el cartón ondulado así obtenido.

Se entiende por "almidón", en el sentido de la presente invención, cualquier tipo de almidón, especialmente de cualquier origen, incluyendo los almidones de cereales como el almidón de trigo, los almidones de tubérculos. Los almidones según la invención pueden tener diferentes grados de pureza, especialmente almidones que presentan una riqueza elevada en almidón, especialmente superior al 90% (seco/seco), y al mismo tiempo un contenido muy bajo, por ejemplo inferior al 1% (seco/seco) en materias coloidales y en residuos fibrosos.

Preferiblemente, la riqueza en almidón es superior al 95%, y mejor aún preferiblemente superior al 98% (seco/seco).

Al mismo tiempo, el contenido en proteínas es bajo, o sea inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0,5%, y preferiblemente aún comprendido entre el 0,1 y el 0,35% (seco/seco).

Los almidones utilizados, según la invención, pueden encontrarse bien sea en estado nativo, o en estado modificado.

Se entiende por "leguminosas", en el sentido de la presente invención, la familia de los papilionáceos, cuyos representantes más importantes son el frijol, el guisante, la lenteja, la haba, la alfalfa, el trébol, el altramuza.

Se entiende por "almidón de leguminosas", en el sentido de la presente invención, los almidones extraídos de leguminosas y, especialmente, de guisantes, que presentan especialmente una riqueza elevada en almidón, especialmente superior al 90% (seco/seco), y al mismo tiempo un contenido muy bajo, por ejemplo inferior al 1% (seco/seco), en materias coloidales y residuos fibrosos.

Preferiblemente, la riqueza en almidón es superior al 95%, con mayor preferencia superior al 98% (seco/seco).

De igual manera, el contenido en proteínas es bajo, o sea inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0,5%, con mayor preferencia comprendido entre el 0,1 y el 0,35% (seco/seco).

Se entiende por "composiciones adhesivas acuosas", en el sentido de la presente invención, cualquier composición adhesiva acuosa, destinada especialmente a la confección de cartones ondulados, con una parte de almidón solubilizado, llamada soporte o primaria, la cual presenta propiedades suspensivas

suficientes, especialmente con respecto al almidón granulado, y una parte de almidón no solubilizado y/o únicamente hidratado, bien sea en el estado de gránulos insolubles y/o gránulos al menos parcialmente inflados, también llamada parte secundaria.

Por ejemplo, tales composiciones que recurren, en parte secundaria, a un almidón en estado de gránulos insolubles, son elaboradas con mayor frecuencia, según los principios conocidos de la persona versada en la materia bajo el nombre de "procedimiento Stein-Hall".

En virtud de las reglas que caracterizan dicho procedimiento, se pone en presencia al menos un almidón, agua y un agente alcalino. Se calienta el conjunto, por ejemplo, moderadamente en una cuba abierta y al vapor vivo o, con más fuerza, mediante un cocedor continuo, para obtener una solución coloidal alcalina que presenta especialmente características reológicas y de capacidad de mantenimiento en suspensión de partículas insolubles y/o únicamente hidratadas, adaptadas.

Este procedimiento constituye un modo de preparación de la parte llamada "primaria" o "soporte".

Según otras reglas del procedimiento "Stein-Hall", se prepara, a la temperatura de alimentación del agua, una dispersión que reúne al menos agua con almidón granular. Con mayor frecuencia, se les asocia un derivado del boro, comúnmente, el borax. La leche obtenida constituye la parte "secundaria".

Se procede a mezclar cuidadosamente las partes primaria y secundaria según diversas modalidades, por ejemplo, de procedimientos continuos o discontinuos.

Según un procedimiento cercano, es posible agregar sucesivamente a la parte primaria, agua con almidón granular y, con mayor frecuencia, el borax.

Este procedimiento "Stein-Hall" es el más antiguo. Todavía es muy utilizado, permite la preparación de composiciones acuosas de adhesivos cuyo extracto seco final, parámetro esencial, varía, en la práctica corriente, entre el 20 y más del 30%.

Otro procedimiento, el cual comprende una parte primaria con almidón solubilizado, y una parte secundaria con un almidón bajo la forma de gránulos insolubles, se conoce bajo el nombre de procedimiento "PRISTIM®" (patente europea EP O 229 741, a nombre de la Solicitante). En el marco de este procedimiento, la parte primaria, o soporte, se prepara mediante aumento sensible de la temperatura y sin agente alcalino.

Según otro procedimiento también conocido bajo el nombre de procedimiento "Minocar", la parte primaria se asocia con una dispersión de almidón parcialmente inflado (patente europea EP O 038 627).

Cualquiera que sea el medio escogido que permita acceder a la existencia de partículas primaria y secundaria, la evolución tecnológica de los materiales lleva la persona versada en la materia a orientarse hacia composiciones adhesivas acuosas con extractos secos elevados.

Tal procedimiento presenta el interés de disminuir la cantidad de agua que se debe evaporar y alcanzar un balance calorífico más favorable.

El procedimiento "Stein-Hall" ha sido especialmente rechazado de esta manera en numerosas patentes. Se puede mencionar:

- La patente francesa FR 2,386,593 la cual reivindica composiciones adhesivas que presentan un extracto seco comprendido entre el 10 y el 40% en peso,
- La patente europea EP 0,376,301, la cual reivindica composiciones especiales cuyas materias secas pueden llegar hasta el 60%.
- La patente estadounidense 4,787,937, la cual reivindica una composición adhesiva en la cual un almidón rico en amilasa participa en el soporte, y una fécula de yuca participa en la parte secundaria.

Se observa que numerosos procedimientos basados sobre el aumento de extracto seco de la composición adhesiva se fundamentan en una gran utilización de almidón de maíz, eventualmente de almidón de trigo.

En el marco de estas diferentes soluciones, la riqueza en amilasa del almidón de la parte primaria puede ser muy variable, bien sea convencional, con el 20 al 28% de amilasa, o mucho más elevada pudiendo alcanzar el 70% y más.

En cambio, únicamente las patentes europeas EP 0 627 477 y EP 0 849 342 prevén la utilización de un almidón que presenta un contenido en amilasa elevado para la parte secundaria.

En el caso de la primera patente, el almidón modificado contiene al menos el 40%, preferiblemente el 50%, de amilasa. En el caso de la segunda patente, el almidón contiene más del 60% de amilasa.

Otra solución atractiva consiste en utilizar la fécula de papa en la parte secundaria, que sea modificada o no.

Si tales formulaciones presentan el interés del "double kiss" (facultad de despegue/pegue nuevamente), es absolutamente imperativo prever, para la parte primaria o soporte, una materia amilácea diferente de aquellas procedentes de fécula de papa.

En efecto, la fécula de papa solubilizada no posee, con los extractos secos considerados, que sea modificada o no, química o físicamente, una capacidad suficiente de mantenimiento en suspensión de los gránulos de materia amilácea de la parte secundaria, cualquiera que sea su naturaleza, especialmente si ésta es, ella misma, fécula de papa nativa.

Este aspecto tiene como consecuencia directa la necesidad, para estas composiciones, del suministro de al menos dos materias amiláceas diferentes lo cual, dentro del marco de las instalaciones actuales de recepción y preparación, especialmente continua, constituye un inconveniente importante para su utilización.

Bajo otro aspecto, se observa que los abastecimientos en fécula de papa son más difíciles, básicamente debido a los costos de extracción así como a la reglamentación que se le aplica.

Comparativamente, entre las distintas fuentes de materias amiláceas, aquellas constituidas por los almidones de leguminosas, especialmente de guisantes, se pueden considerar como fácilmente asequibles en buenas condiciones, especialmente económicas.

La patente estadounidense 4,942,191 desde antes se interesaba a la participación de las harinas de guisantes en la formulación de pegantes industriales

que incluyen resinas formoladas, especialmente destinadas a la fabricación de materiales contrachapeados.

La patente estadounidense 4,587,332 básicamente reivindica un almidón de trigo, llamado "B", también conocido por la persona versada en la materia bajo la denominación de "almidón secundario", con una viscosidad reducida, especialmente obtenida por hidrólisis, pero también describe un almidón de guisante modificado, sometido a las mismas condiciones de viscosidad. El almidón de guisante preconizado presenta cierta riqueza en sustancias coloidales y en proteínas.

Además, se reivindica en esta patente, la contribución del almidón de trigo secundario (fracción B), modificado, preferido o del almidón de guisante modificado en la parte primaria de una composición adhesiva para cartones ondulados, así como los cartones ondulados obtenidos.

Con bases relativamente similares, la patente europea EP 0 627 478 considera, en su descripción, la participación, entre otros almidones, de almidones de guisante en la parte primaria, o soporte, pero únicamente se consideran los almidones que presentan una riqueza en amilasa muy elevada, superior al 60%, preferiblemente superior al 70%.

En una consideración cercana, la patente europea EP 0 849 342 reivindica la intervención, esta vez en la parte secundaria, de un almidón cuya riqueza en amilasa es superior al 60%, y de manera tal que el contenido en amilasa, calculado con respecto al almidón total, sea al menos del 15%. También menciona, en tal contexto, la fuente de tales almidones que puede constituir el guisante.

La patente EP 0 627 477 reivindica, en cuanto a ella, la participación en la parte secundaria, de un almidón cuya riqueza en amilasa permanece elevada, o sea superior al 40%, preferiblemente el 50%, almidón para el cual se requiere con obligación una modificación química, especialmente mediante oxidación, hidrólisis, esterificación u otro para autorizar un pegado en verde o "tack" conveniente, así como una velocidad de máquina susceptible de ser aumentada. También se indica que, mediante la citación de las enseñanzas de la patente estadounidense 3,532,648, un aporte, aún parcial, en la parte secundaria, de un almidón no transformado, cuya riqueza en amilasa es superior al 35%, permite mejorar la resistencia al agua, pero se acompaña de una reducción de la velocidad de la máquina, incompatible con las exigencias actuales.

Con base en lo anterior, se ha podido observar que el aumento de la materia seca constituye un medio que mostró sus límites durante las operaciones de ensamble sobre materiales modernos. Si estos límites observados son variables según las materias utilizadas, son bien reales, y constituyen tantos inconvenientes, que se trate de manifestaciones durante la realización de la parte soporte, la preparación de la composición adhesiva en su conjunto, sus características reológicas, su comportamiento en la máquina, criterio tanto más importante que dicha máquina es rápida, o los rendimientos que autoriza.

En efecto se debe considerar que la calidad de los pegados es tributaria, a la vez de las velocidades de las máquinas y de las características y propiedades de la composición adhesiva.

Ya que los criterios relativos a la viscosidad o reología son severos, las características de las composiciones relacionadas deben evolucionar de manera

estrecha para una circulación satisfactoria de la composición adhesiva, en los diferentes elementos materiales, operacionales o de almacenamiento.

Especialmente, la evolución de las características reológicas debe ser suficientemente baja para que la composición adhesiva conserve una viscosidad conveniente, necesaria para un buen posicionamiento sobre la parte alta de la ranura, así como un enganche adecuado sobre el papel, especialmente para una penetración adaptada.

Más allá, para la persona versada en la materia, las necesidades de pegado llamado "en verde" o "instantáneo", o también de "lack", son especialmente imperiosas debido al aumento de las velocidades y la reducción de los tiempos de mantenimiento de temperatura y de presión.

La persona versada en la materia es tan sensible a estos aspectos que también desea reducir los costos energéticos.

Estas consideraciones adquieren un carácter más agudo cuando la fabricación relacionada se muestra difícil. En efecto, se puede considerar, en general, que la fabricación de cartón llamado "simple faz" (SF) o "doble faz" (DF) no presenta mayor dificultad y que en cambio, aquella de cartones "doble-doble" (DD) o "triple ranura", de micro-ranuras y/o cartones pesados, presenta numerosas dificultades.

Del examen anterior, se puede llegar a la conclusión que la persona versada en la materia no dispone hoy en día de medios que conducen a composiciones adhesivas capaces de cumplir con todos los requisitos engendrados por las

necesidades de un buen funcionamiento sobre las máquinas modernas de ensamble, especialmente de gran rapidez, y que sean a la vez:

- simples, teniendo en cuenta la importancia otorgada a la reducción del número de las materias, inclusive la unicidad de la materia amilácea, especialmente en el marco de instalaciones de preparación automáticas y/o continuas,
- poco onerosas o, por lo menos, con costos reducidos, comparando con aquellos inherentes, por ejemplo, con la utilización de la fécula de papa,
- libres en términos de abastecimiento y reglamentación,
- de alto rendimiento, comparando con los límites revelados por el almidón de maíz, aún rico en amilasa, especialmente para la elevación de materia seca.

Más allá, los fabricantes de cartones ondulados están confrontados, permanentemente, con pedidos relativos a cartones ondulados que presentan una resistencia al agua. Para estos pliegos de condiciones especiales, tienen fórmulas adaptadas, las cuales comprenden resinas y materias amiláceas especiales, abastecidas con este único fin, multiplicando el número de productos amiláceos.

Este aspecto tiene un carácter de incoherencia en la medida en que el abastecimiento múltiple se debe confrontar con una producción de cartones ondulados resistentes al agua muchas veces menor, en términos de cantidades y proporciones, frente a las producciones tradicionales ampliamente mayoritarias.

Además, se agrega un problema técnico mayor y prioritario, el cual consiste en integrar los requisitos de salubridad y salud pública en el rendimiento global de los cartones resistentes al agua. La problemática es aguda debido a que esta propiedad es comúnmente garantizada por el uso de resinas formoladas. Afortunadamente se adquiere gracias a resinas formoladas que presentan cantidades de formol libre cada vez más bajas, lo cual permite limitar sensiblemente las emanaciones.

En esta óptica, se observa que las resinas pobres en formol libre son relativamente numerosas en el mercado. La elección puede ser especialmente guiada por la naturaleza de la materia prima, sin que se pueda esperar borrar los inconvenientes.

Si el cuidado permanente aportado permitió reducir muy sensiblemente el nivel de emanaciones, la importancia y la gravedad de los daños para la salud son tales que cada uno desea que desaparezcan pura y simplemente.

Desde este punto de vista, y de manera muy general, la persona versada en la materia todavía no ha aprendido a prescindir de estas resinas en la medida en que las soluciones que le fueron propuestas son poco numerosas.

Dentro de esta idea de supresión, mencionemos las patentes europeas EP 0 627 477, EP 0 627 478 y EP 0 849 342, ya mencionadas, las cuales proponen la elaboración de composiciones adhesivas que no contienen derivados formolados.

Pero, a pesar de tener el mérito de propuestas preocupadas por la salud de los manipuladores y de los consumidores, solo lo logran con inconvenientes mayores:

- El inconveniente del costo: en efecto, la patente europea EP 0 627 477 propone la utilización de un almidón rico en amilasa (contenido al menos igual al 40%) para lo cual la modificación química, obligatoria, es onerosa. Además los ejemplos consideran básicamente un almidón de maíz cuya riqueza en amilasa es cercana al 50%, materia prima que sube el costo, lo anterior dentro del marco del almidón secundario, fracción ampliamente mayoritaria en la totalidad del almidón.

Las patentes EP 0 627 478 y EP 0 849 342, describen la utilización de almidones cuya riqueza en amilasa es superior al 60%, procedentes de plantas especiales que contienen un genotipo favorable para la producción de amilasa. Estas plantas, maíz, guisantes, cebada o arroz exigen un cultivo especial, pesado, complejo y costoso.

- El inconveniente del abastecimiento: las patentes europeas relacionadas no describen de manera expresa la unicidad de la materia prima. En efecto, las diferentes reivindicaciones principales se relacionan con uno u otro de los componentes, de la parte primaria o de la parte secundaria, participando en la heterogeneidad de las materias, o promoviéndola.

- El inconveniente del rendimiento: el criterio expuesto para concluir a la conformidad de la composición adhesiva con respecto a la resistencia al agua, lo constituye la prueba llamada "Pin Adhesion" húmeda, una prueba que no obligatoriamente corresponde a los criterios utilizados en otras partes del mundo, especialmente en Europa, donde existe una norma europea, la cual se aplica y se expresa bajo la forma de la prueba "FEFCO No. 9", y tampoco tiene un aspecto tan severo.

Teniendo en cuenta estos aspectos, la compañía solicitante considera que dichas patentes solo son la expresión de soluciones parciales e imperfectas del problema planteado.

De manera sintética, se puede afirmar que existe una primera necesidad de implementar composiciones acuosas adhesivas capaces de cumplir con todos los requisitos que tienen los materiales modernos, especialmente en términos de reología y altos rendimientos, que sean sencillos de implementar, que tengan un

costo razonable y, al mismo tiempo, sean de fácil acceso en términos de abastecimiento y reglamentación.

Existe una segunda necesidad para elaborar composiciones adhesivas susceptibles de desarrollar juntas de pegante resistentes al agua que recurran a la misma materia prima, con la esperanza de la unicidad total del abastecimiento y, al mismo tiempo, respetuosa del medio ambiente y de la salud pública.

Ahora bien, el mérito de la solicitante consiste en haber establecido que tales composiciones, las cuales cumplen con el conjunto de estos requisitos, se pueden elaborar a partir de almidones de leguminosas, especialmente almidones de guisantes, en el sentido de la presente invención.

En otros términos, la presente invención se relaciona con nuevas composiciones acuosas adhesivas perfectamente adaptadas a las máquinas que prevén un desarrollo rápido del pegado.

También se refiere al mejoramiento de las características llamadas de pegado en verde, de desarrollo del pegado sobre las llamadas máquinas rápidas, de calidad de ensamble, especialmente en términos de resistencia de la junta de pegado, así como otras relacionadas, por ejemplo, con el comportamiento del cartón ondulado realizado en el corte en punta de máquinas de ensamble, la facilidad de la puesta en forma, o también la perennidad de los pegados y formas.

También se relaciona con las composiciones adhesivas especiales, aptas para la realización de ensambles resistentes al agua.

Más especialmente, una composición adhesiva según la invención, que cumple con la primera serie de requisitos, relativos a las exigencias de los materiales modernos, especialmente en términos de reología y altos rendimientos, se caracteriza en que incluye una dispersión acuosa que presenta una parte primaria, básicamente constituida por un almidón solubilizado, y una parte secundaria, la cual básicamente comprende un almidón en estado de gránulos insolubles y/o gránulos al menos parcialmente inflados, en la cual el almidón de la parte primaria comprende un almidón elegido en el grupo constituido por los almidones de leguminosas nativos y modificados, los almidones de cereales nativos y modificados, y los almidones de tubérculos nativos y modificados, solos o mezclados entre sí.

Ventajosamente según la invención, cuando el almidón de la parte primaria comprende un almidón de leguminosas, entonces el almidón de la parte secundaria se elige en el grupo constituido por los almidones de leguminosas nativos, los almidones de cereales y tubérculos nativos y modificados, preferiblemente con un contenido en amilasa inferior al 35% (preferiblemente el 30%, más preferiblemente el 27%, más preferiblemente aún el 25%), solos o mezclados entre sí.

También ventajosamente según la invención, cuando el almidón de la parte primaria es un almidón de cereales o tubérculos nativo o modificado, el almidón de la parte secundaria comprende al menos un almidón de leguminosas nativo.

Ventajosamente según la invención, dichos almidones de leguminosas presentan por otra parte una pureza superior al 90%, preferiblemente superior al 95%, y más preferiblemente aún superior al 98%, al mismo tiempo que contenidos inferiores al 1% (seco/seco) en materias coloidales y/o residuos fibrosos, e inferiores al 1% (seco/seco) en proteínas, y un contenido en amilasa comprendido entre el 30 y el 52% (seco/seco).

Este contenido es especialmente superior al 30.5%, preferiblemente superior al 31%, y especialmente inferior al 45%, preferiblemente inferior al 40%. Es ventajosamente comprendido entre el 31,5% y el 39.5%.

La invención también se relaciona con una composición adhesiva que se caracteriza en que incluye una dispersión acuosa que presenta una parte primaria, básicamente constituida por un almidón gelatinizado, y una parte secundaria, la cual básicamente comprende un almidón no gelatinizado y/o un almidón inflado, en la cual el almidón de la parte secundaria es un almidón de leguminosa nativo, y el almidón de la parte primaria es eventualmente un almidón de leguminosas nativo o modificado.

Ventajosamente según la invención, dichos almidones presentan una pureza elevada, superior al 90%, preferiblemente superior al 95%, más ventajosamente todavía superior al 98%, al mismo tiempo que contenidos bajos, por ejemplo y respectivamente, inferior al 1% (seco/seco) en materias coloidales y en residuos fibrosos, e inferior al 1% en proteínas, y un contenido en amilasa comprendido entre 30 y 52%.

Este contenido es especialmente superior al 30.5%, preferiblemente superior al 31% y especialmente inferior al 45%, preferiblemente inferior al 40%. Está ventajosamente comprendido entre el 31,5% y el 39.5%.

Preferiblemente, dicha composición comprende entre el 10 y el 40%, en peso, de almidón de leguminosas, entre el 0.3% y el 5%, en peso, de una sustancia alcalina, siendo estos porcentajes expresados con respecto a la totalidad de dicha composición. Comprende además ventajosamente entre el 0.01% y el 5%, en peso,

con respecto al almidón total de borax o de cualquier otro compuesto químico portador de boro.

Más allá, una composición adhesiva según la invención y cumpliendo con un conjunto de requisitos, tanto en términos de exigencias elevadas relacionadas con los materiales modernos como en términos de resistencia al agua, se caracteriza en que comprende una cantidad eficaz de una resina elegida en el grupo constituido por las resinas formoladas y las resinas sintéticas no formoladas.

Según otra variante, una composición adhesiva según la invención que cumple con los criterios de resistencia al agua y también de higiene y salubridad pública, se caracteriza en que es, preferiblemente, exenta de resina formolada o inclusive de resina sintética, e incluye una cantidad eficaz de un agente químico elegido entre los sulfatos, especialmente de zinc, alúmina o cobre, los compuestos portadores de zirconio o el fosfato de diamonio.

Por "cantidad eficaz", se entiende aquí una cantidad de resina o agente químico al menos igual a la cantidad que permite a dicha composición adhesiva conferir al cartón ondulado final buenas propiedades de resistencia al agua según la prueba FEFCO No. 9.

También se le reconoce el mérito a la solicitante de proponer un procedimiento de preparación de cartón ondulado adaptado a dichas composiciones, que se caracteriza en que comprende, al menos una vez, las etapas que consisten en distribuir la composición adhesiva según la invención sobre las partes altas de las ranuras de una banda de papel preformada, aplicar un papel o cartón plano sobre las partes altas de las ranuras así cubiertas y proceder a un secado.

De esta manera, mediante el uso de composiciones según la invención y mediante medios adaptados, es fácil confeccionar cartones ondulados que cumplan con las exigencias de la técnica, inclusive en la preparación de cartones muchas veces definidos y conocidos de la persona versada en la materia bajo las denominaciones de cartones "doble faz", "triple ranura", o cartones llamados pesados, o sea de gramaje (masa por metro cuadrado) elevado, o también que tengan un número de ranuras superior a 3, y/o micro ranuras.

En otros términos, el almidón de leguminosas, más especialmente de guisantes, en el sentido de la invención constituye, tal y como se desea, un medio simple, especialmente, debido a la unicidad autorizada de la materia amilácea, poco oneroso, de fácil abastecimiento, exento de reglamentación severa, de alta calidad, siempre y cuando, en el marco de formulaciones adaptadas, dicho almidón de leguminosas, y más especialmente de guisantes, representa una proporción significativa de la materia amilácea presente en la composición adhesiva.

También se le concede el mérito a la solicitante por haber observado que, de manera sorpresiva e inesperada, los objetivos de resistencia al agua de las juntas de pegante relacionadas con la utilización de resinas pobres en formol libre, o la ausencia total de resina formolada, e inclusive, de cualquier resina de formación de redes o intrínsecamente hidrófoba, se pueden lograr de manera satisfactoria mediante el uso de composiciones adhesivas concebidas sobre la base esencial de almidones de leguminosas, más especialmente, de almidones de guisantes.

Más especialmente, según constituyan o no una resina formolada, un agente de resistencia al agua no sintético y no formolado elegido de manera acertada, son susceptibles de cumplir con los requisitos especiales de resistencia y no perjudicar el medio ambiente, ni ir en contra de las condiciones de higiene y salubridad.



Además, se observó que todos los almidones de leguminosas utilizables según la invención podían ser convenientes para tales formulaciones.

Más específicamente, se ha podido observar que un almidón de guisante, cuya riqueza en amilasa es inferior al 52%, preferiblemente inferior al 45%, utilizado en la parte primaria contribuye a mejorar sensiblemente las propiedades reológicas de la composición adhesiva.

De la misma manera, el uso de un almidón de guisante, cuya riqueza en amilasa es inferior al 52%, preferiblemente inferior al 45%, en la parte secundaria, todo o en parte, permite mejorar sensiblemente el "tack", el pegado llamado "en verde", la velocidad de desarrollo del pegado y la cantidad de dicho pegado.

De esta manera, se observa que el hecho de prever un almidón de leguminosas, más especialmente un almidón de guisante, tanto en parte primaria como secundaria de la composición adhesiva según la invención tiene por efecto actuar de manera muy positiva sobre el conjunto de los criterios enunciados anteriormente, o mejorar el conjunto de los parámetros de funcionamiento así como todas las características útiles para los cartones ondulados.

Por otra parte, la solicitante considera que es perfectamente posible, para la mayor satisfacción del usuario, contentarse, para la preparación de composiciones adhesivas según la invención, con la utilización de almidones de guisantes no modificados, especialmente químicamente.

Sin embargo queda bien claro que almidones de leguminosas modificados, eterificados, esterificados o reticulados especialmente, se pueden utilizar en parte primaria, sabiendo que su utilización no se justifica en parte secundaria.

En efecto, estas materias, que normalmente tienen un costo muy elevado, son contrariamente a las enseñanzas de la patente estadounidense 5 454 863, difícilmente justificables en parte secundaria, con respecto a la ausencia de interés técnico frente a los almidones de leguminosas nativos. En cambio, se justifican, en el seno de la parte primaria, en una mejora adicional de las propiedades reológicas y en la estabilidad de los pegantes pero una ganancia en términos de pegado "en verde", de desarrollo de este pegado, de calidad del pegado terminado y de su resistencia, comparativamente a las características desarrolladas por almidones no modificados.

También es totalmente posible utilizar almidones de guisantes parcialmente oxidados o hidrolizados mediante la acción de al menos un ácido o una enzima, especialmente para la elaboración de la parte primaria, para adaptar la viscosidad de la misma o aumentar su concentración en la preparación. Otra solución ventajosa busca el mismo objetivo de ajuste de la viscosidad del primario, o de aumento de su concentración en la preparación, y que permite por otra parte conservar la misma materia para las partes primaria y secundaria, consiste en preparar el soporte utilizando un dispositivo de cocción llamado "al vapor directo" para la puesta en solución del almidón de la parte primaria, especialmente en continuo.

Tales disposiciones que buscan la reducción de la viscosidad tienen el mérito de permitir un aumento de la materia seca la cual, dentro del marco de la implementación del almidón de guisantes, conduce a una capacidad de desarrollo del pegado más rápida, sin perjudicar las características reológicas de las composiciones adhesivas relacionadas.

Otras operaciones de modificaciones son posibles, tales como físicas, como, por ejemplo, las operaciones térmicas conocidas por la persona versada en la

materia bajo el nombre de "Annealing" o "Hot Moisture Treatment (HMT)", termomecánicas como la pregelatinización sobre tambores secadores o la extrusión.

De manera especialmente ventajosa, se puede considerar asociar con el almidón de leguminosas, nativo o modificado, al menos un agente plastificante elegido entre los ácidos hidroxicarboxílicos, sus sales y derivados, especialmente entre los lactatos y los gluconatos, la glicerina, el etileno glicol, el propileno glicol, los polietileno glicoles (PEG), los polipropileno glicoles (PPG) y especialmente los representantes de estas dos familias con una masa molecular inferior a 3000, la urea y/o los nitratos.

Las tasas de plastificante introducidas son preferiblemente comprendidas entre el 0.1% y el 20%, contadas con respecto al almidón, preferiblemente comprendidas entre el 1% y el 15%, con mayor preferencia comprendidas entre el 2% y el 10%.

Cierto número de materias polímeras polihidroxiladas, que generalmente presentan grandes viscosidades, conocidas para tales usos como los derivados de la celulosa, alcoholes de polivinilo, acetatos de polivinilo o la polivinil-pirrolidona pueden constituir un aporte adicional, especialmente a la parte primaria.

Los diferentes aspectos de la presente invención, relativos a la formulación y elaboración de composiciones adhesivas usuales, se describen de manera más detallada con la ayuda de los siguientes ejemplos, que de ninguna manera son limitativos.

En otro plano, pero consecuentemente a las observaciones especialmente alentadoras hechas a partir de la elaboración de tales composiciones adhesivas

totalmente formuladas con diferentes cualidades de almidones de guisantes, con tasas de amilasa variables, especialmente comprendidas entre el 30 y el 52%, los trabajos llevados, siempre con la mayor preocupación de la unicidad de la materia prima y del abastecimiento, encontraron una continuación en el estudio y la puesta a punto de fórmulas específicamente destinadas a la resistencia al agua.

Más especialmente, se ha observado que todos los almidones de leguminosas, y especialmente los almidones de guisantes, en el sentido de la presente invención, podían convenir para ese papel, especialmente aquellos cuya tasa de amilasa está comprendida entre el 30 y el 52%, preferiblemente comprendida entre el 30.5 y el 45%, con mayor preferencia aún entre el 31 y el 40%. Esta tasa está ventajosamente comprendida entre el 31.5 y el 39.5%.

La solicitante llega a la conclusión que estas observaciones son sorprendentes e inesperadas y se oponen a los procedimientos realizados hasta el momento con los almidones especialmente ricos en amilasa, especialmente los almidones de maíz, ricos en amilasa, en particular aquellos cuya riqueza es del orden del 70%, inclusive más.

Fuera del contenido en amilasa, la materia seca global de la composición adhesiva es un parámetro mayor para el nivel de rendimiento en términos de resistencia al agua.

Se ha observado que esta noción es tanto más importante en el caso de una composición adhesiva según la invención, elaborada a partir de los almidones de leguminosas, especialmente el almidón de guisante y que, más especialmente en este caso, condiciona fuertemente el grado de resistencia al agua.

Más exactamente, sin resina formolada, ni resina sintética de formación de redes o intrínsecamente hidrófoba, sin la intervención tampoco de cualquier otro agente que mejore la resistencia al agua, la solicitante considera que, para cumplir con los requisitos en términos de resistencia al agua, especialmente los requisitos europeos traducidos por la prueba FEFCO No. 9, es necesario utilizar, en el caso de elaboración a partir del almidón de leguminosas, más especialmente de almidón de guisante, una composición adhesiva cuya materia seca sea superior a cerca del 26%, preferiblemente cerca de al menos el 28%.

En cambio, y en comparación, también se ha observado que existían medios fácilmente asequibles, fáciles de implementar, para pasar por encima de estas recomendaciones, medios que consisten en utilizar, de manera complementaria y en bajas cantidades, al precio de modificaciones mínimas de las fórmulas, agentes que mejoran la resistencia al agua. Estos agentes se eligen especialmente entre sales como los sulfatos, especialmente de zinc, cobre o alúmina, el fosfato de diamonio o también un compuesto portador de zirconio.

El sulfato de alúmina, especialmente, es un producto fácilmente disponible. Muchas veces preconizado en las patentes, ampliamente utilizado tanto en la papelería como en la cartonería, su intervención es frecuentemente justificada por la necesidad de la presencia de iones Al^{+++} en la parte húmeda de la máquina de papel, para funciones conocidas tales como una corrección de pH que permite, especialmente, detener una reacción enzimática (patente japonesa JP 49.143) o el inflamamiento del almidón (patente estadounidense 3.487.033, por ejemplo), para el control de una viscosidad (patente estadounidense 3.622.388, por ejemplo), a veces para una función muy especial como por ejemplo una acción de limpieza (patente estadounidense 4.018.959). Sin embargo, al mismo tiempo, su utilización nunca ha sido sugerida para los fines precisos de mejora de resistencia al agua.

De manera más precisa todavía, adiciones en cantidades muy razonables de una de estas sales elegida con certeza permite acceder, para muy buenos efectos de resistencia al agua que respetan la norma europea, composiciones cuya materia seca es solamente superior a cerca del 20%, preferiblemente igual o superior al 22%.

Según una variante preferida de la invención, el agente que mejora la resistencia al agua es el sulfato de zinc.

De otra manera también, es posible utilizar, dentro del marco de la implementación de una composición adhesiva según la invención, las resinas comúnmente agregadas para la obtención de una resistencia al agua conveniente, tales como las resinas formoladas, como las resinas urea formol, cetona formol, resorcina formol, fenol formol, o no formoladas, que presentan generalmente una capacidad de enlace y/o un carácter hidrófobo intrínseco.

En tal contexto, se considera que es posible reducir sensiblemente, y en la mayoría de los casos, la cantidad útil de dicha resina, cualquiera que sea su naturaleza y/o disminuir la materia seca del pegante. Así, se puede considerar, de manera razonable, materias secas de cerca del 24%, preferiblemente superior a este valor, especialmente iguales o superiores al 26%.

Los diferentes aspectos de la presente invención, relativos a los medios asequibles para cumplir con los requisitos de resistencia al agua, especialmente europeos, se describen más detalladamente con la ayuda de los ejemplos que de ninguna manera son limitativos.

Ejemplo 1:

Se elabora una composición adhesiva según la invención de tipo "Stein-Hall", a partir de un almidón de guisantes que tiene una riqueza en almidón superior al 95%, un contenido en proteínas del 0.38% y en sustancias coloidales inferiores al 1%.

La riqueza en amilasa de dicho almidón es del 36.7%.

Se lleva su elaboración de manera similar a aquella practicada corrientemente para la utilización única de almidón de trigo, en partes primaria y secundaria.

Se llega a las fórmulas comparativas cuyos parámetros esenciales son los siguientes:

	Almidón de guisantes	Almidón de trigo
<u>Parte primaria:</u> agua	450 ml	450 ml
Almidón	41 g	45 g
Calefacción	45°C	45°C
Sosa pura con agua	4.5 g/10 ml	4.5 g/10 ml
Agitación	10 minutos	10 minutos
<u>Parte secundaria:</u>	675 ml	675 ml
Agua		
Almidón	332.5 g	330 g
Borax	4 g	4 g
Agitación	10 minutos	10 minutos
<u>Características:</u>		
Viscosidad Lory	25 segundos	26 segundos
Viscosidad Brookfield	370 mPa.s	360 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	104 segundos	109 segundos
Índice de refracción	4.2	4.3

Viscosidad Lory:		
Después de 2 minutos	27.5 segundos	30 segundos
Después de 5 minutos	30.5 segundos	34.5 segundos
Después de 10 minutos	35 segundos	43 segundos

Se procede a un pegado de tipo "doble faz":

Punto de gelatinización - parte secundaria después de ensamble	53°C	53.5°C
Pegado en verde – 95°C sobre aparato Strohlein		
Tiempo abierto O.T. 0	6.2 segundos	6.8 segundos
Tiempo abierto O.T. 5	4.4 segundos	4.2 segundos
"Pin Adhesion en seco"		
6.5 segundos de calefacción a 95°C	41.1 daN	41.1 daN

Así, se observa que el comportamiento, tanto reológico como en términos de punto de gelatinización y de cantidad de pegados producidos, composiciones adhesivas obtenidas a partir de almidón de guisantes conformes a la invención, es muy cercano de aquel presentado por composiciones elaboradas con el almidón de trigo.

Además, las implementaciones son muy cercanas.

Ejemplo 2:

Se procede a una comparación con base en las composiciones tradicionales de tipo "Stein-Hall".

Más precisamente, una primera composición comprende un almidón de maíz en su parte primaria, y una fécula de papa en su parte secundaria.

Comparativamente, se establece una fórmula que permite acceder a una composición que contiene un solo almidón de guisantes, tanto en parte primaria como secundaria, en el presente caso el almidón de guisante descrito en el ejemplo 1:

Así, las composiciones realizadas corresponden a las siguientes implementaciones:

- Fórmula A : Almidón de maíz / Fécula de papa
- Fórmula B : Almidón de guisantes / Almidón de guisantes

Materias: primaria secundaria	Almidón de maíz Fécula de papa	Almidón de guisante Almidón de guisante (invención)
<u>Parte primaria:</u> agua	116	132,4
Amilácea	14	12,2
Calefacción	45°C	42°C
Soda (pura)	1.5	1.36
Agitación	15 minutos	10 minutos
<u>Secundaria:</u> agua	177	191.4
Temperatura	25°C	25°C
Borax	2 x 0.4	1.2
Amilácea	108	106
Agitación	15 minutos	10 minutos
<u>Total:</u> agua	296.6	328.6
<u>Total amiláceo</u>	122	118,2
<u>Materia seca global</u>	29.25%	26.65%
<u>Viscosidad Lory</u>	25 segundos	24 segundos
<u>Temperatura</u>	33°C	33°C

Luego, las composiciones, muestra a partir de la fórmula A por una parte, según la invención a partir de la fórmula B por otra parte, son sometidas a pruebas comparativas, a partir de diferentes papeles, en el marco de la fabricación de cartones llamados "doble faz" (DF) y "doble-doble" (DD).

Se observa que es totalmente posible mantener, con los dos tipos de formulación A o B, las mismas características relativas al depósito de pegante y al grosor de la película.

Un examen cuidadoso pero simple, efectuado a la salida de la máquina, muestra un pegado con mejor calidad cuando se utiliza la composición adhesiva según la invención, comparativamente con la fórmula muestra. Por otra parte, también visiblemente aparece más seco.

Se confirma la idea de un mejor pegado mediante un examen en pila, apreciación que se puede verificar por el hecho que los cartones ensamblados con el almidón de guisantes no "fuman" en pila, contrariamente a los cartones confeccionados con fécula de papa.

Ejemplo 3:

Se procede a la preparación de composiciones adhesivas, obtenidas con almidón de guisantes, de conformidad con la invención, o almidón de trigo, según el ejemplo 1.

Se busca una buena resistencia al agua agregando, al final de la preparación, a la una y a la otra de estas composiciones, el 7% de resina LYSPAC 1070 L, calculado con respecto a la cantidad de almidón.

Después de agregar la resina, las características de los pegantes son los siguientes:

Características de los pegantes	Almidón de guisantes (invención)	Almidón de trigo
Viscosidad Lory	22 segundos	18 segundos
Viscosidad Brookfield	280 mPa.s	320 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	97 segundos	100 segundos
Índice de refracción	7.2	7.3
Viscosidad Lory:		
Después de 2 minutos	30.5 segundos	35 segundos
Después de 5 minutos	41 segundos	47 segundos
Después de 10 minutos	64 segundos	77.5 segundos
Punto de gelatinización - parte secundaria después de ensamble	56.5°C	57.25°C
Pegado en verde – 95°C sobre aparato Strohlein OT = 0	170 mJ	145 mJ
Energía húmeda (Strohlein)	215 mJ	135 mJ
Prueba FEFCO No. 9 – después de 24 horas	100%	60%
Prueba FEFCO No. 9 – después de 48 horas	100%	40%

Se observa que las características de viscosidad de la composición adhesiva obtenida a partir del almidón de guisantes son, en presencia de resina, bastante interesantes, especialmente cuando se les compara con las composiciones corrientemente utilizadas, en el presente caso, elaboradas con el almidón de trigo.

Después de agregar la resina, la estabilidad de la viscosidad de las composiciones adhesivas según la invención es notable.

Las grandes cualidades de estas composiciones, tanto en energía húmeda ("Pin Adhesion" húmeda) como en el marco de los requisitos europeos de la prueba FEFCO No. 9, son bastante excepcionales.

Ejemplo 4:

Se procede a la preparación de composiciones que corresponden a las fórmulas A y B del ejemplo 2.

Al final de la preparación, se agrega respectivamente:

Para la fórmula A, el 1.66% contado en seco, de una resina cetona – formol, baja en formol libre, al 40% de materias secas, con respecto al pegante total,

Para la fórmula B, el 0.77%, contado en seco, de la misma resina, o sea una disminución de dosis de más del 50%.

Se procede a la realización de pegados en las mismas condiciones experimentales que en el ejemplo 1 luego, sobre los cartones obtenidos, se procede a mediciones de "Pin Adhesion" en estado húmedo, según la norma TAPPI Standard T-821 om-87.

Se observa que la formulación de tipo B, la cual se caracteriza por la presencia de un solo almidón de guisantes y por una cantidad de resina muy sensiblemente reducida, permite una ganancia del 19% de la resistencia según el Pin Adhesion en estado húmedo, una ganancia que se expresa comparativamente a la formulación de tipo A con almidón de maíz y fécula de papa.

Ejemplo 5:

En este ejemplo, se retoma un procedimiento de comparación entre el almidón de trigo y el almidón de guisante.

Una primera fase consiste en tratar de verificar y confirmar las tendencias observadas en el ejemplo 1.

Una segunda fase consiste en encontrar una formulación que permita obtener la resistencia al agua deseada y que sea al mismo tiempo exenta de cualquier resina formolada e inclusive de cualquier resina sintética de formación de redes o intrínsecamente hidrófoba.

Para tratar de obtener los mejores resultados, se escoge bien sea cumplir con los requisitos emitidos en el marco de la prueba FEFCO No. 9, agregar el sulfato de aluminio en cantidades suficientes.

Como se puede observar (tabla a continuación), es preferible modificar ligeramente la fórmula.

- Almidón de trigo que presenta una tasa de amilasa del 21% - Evolución de los parámetros:

	Fórmula básica	Fórmula con sulfato de Al	Fórmula con sulfato de Al modificada
<u>Parte primaria:</u> agua	450 ml	450 ml	450 ml
Almidón de trigo	43 g	43 g	49 g
Soda pura con agua	5g/10 ml	5g/10 ml	6g/10 ml
Calefacción	45°C	45°C	45°C
Agitación	10 minutos	10 minutos	10 minutos
<u>Parte Secundaria:</u> agua	630 ml	630 ml	630 ml
Almidón de trigo	377 g	377 g	371 g
Borax	4 g	1 g	1 g
Sulfato de alúmina	Nada	2 g	2 g
Características			
Viscosidad Lory	24 segundos	20 segundos	23 segundos
Viscosidad Brookfield	470 mPa.s	500 mPa.s	490 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	116 segundos	116 segundos	87 segundos

Índice de refracción	4.0	6.8	4.7
Viscosidad Lory:			
Después de 2 minutos	29 segundos	29 segundos	25 segundos
Después de 5 minutos	34 segundos	44 segundos	27 segundos
Después de 10 minutos	40 segundos	84 segundos	31.5 segundos
Punto de gelatinización - parte secundaria después de ensamble	52°C	55.5°C	52°C

Se puede observar que el procedimiento que consiste simplemente en proceder a la adición de sulfato de alúmina sin otra precaución no es satisfactorio. En este caso, la evolución del pegante durante el almacenamiento no es aceptable, teniendo en cuenta la intensidad del fenómeno.

También, se debe observar que el punto de gelatinización ya no es óptimo.

Estas observaciones conducen a una adecuación necesaria de la fórmula.

En el presente caso, se preconiza, para un buen equilibrio, reemplazar 3 partes de borax por 2 partes de sulfato de alúmina.

Cualidades de pegante en estado húmedo:

Pegante en verde sobre aparato Strohlein – 140°C OT = 0	520 mJ	465 mJ	495 mJ
Energía húmeda (Strohlein)			
Con maduración 24 horas	50 mJ	55 mJ	75 mJ
Con maduración 1 semana	60 mJ	70 mJ	80 mJ
Prueba FEFCO No. 9			
Con maduración 24 horas	0	0	0
Con maduración 1 semana	0	0	0

A pesar de que los pegados realizados sean satisfactorios, especialmente en término de pegado "en verde" con el almidón de trigo, no se puede esperar la más mínima satisfacción en términos de resistencia al agua, especialmente según la prueba FEFCO No. 9.

- Almidón de guisantes que presenta las siguientes características:
- Una tasa de amilasa del 35.3%,
- Una tasa de proteínas del 0.21%
- Una pureza superior al 96%,
- Un contenido en materias coloidales inferior al 1%,
- Un contenido en lípidos totales del 0.03%
- Evolución de los parámetros:

	Fórmula básica	Fórmula con sulfato de alúmina modificada
<u>Parte primaria:</u> agua	450 ml	450 ml
Almidón de guisantes	39 g	43 g
Calefacción	45°C	45°C
Soda pura con agua	5 g/10 ml	5 g/10 ml
Agitación	10 minutos	10 minutos
<u>Parte secundaria:</u> agua	630 ml	630 ml
Almidón de guisantes	381 g	377 g
Borax	4 g	1 g
Sulfato de alúmina	Nada	2 g

<u>Características:</u>		
Viscosidad Lory	22 segundos	22.5 segundos
Viscosidad Brookfield	440 mPa.s	530 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	102.5 segundos	92.5 segundos
Índice de refracción	4.1	4.5
Evolución en reposo (Lory)		
Después de 2 minutos	25 segundos	24 segundos

Después de 5 minutos	29 segundos	27.5 segundos
Después de 10 minutos	32.5 segundos	31.5 segundos
Punto de gelatinización (parte secundaria después de ensamble)	51°C	51.5°C

Las modificaciones necesarias, o efectuadas en la fórmula que contiene el sulfato de alúmina, son totalmente mínimas, ya que se respeta aquí una regla que consiste en reemplazar tres partes de borax por dos partes de sulfato de alúmina.

Así, se obtiene características relativas a la evolución de la viscosidad especialmente satisfactorias y adaptadas en términos de funcionamiento de la máquina y de los circuitos de circulación de pegante.

Pegado en verde sobre aparato Strohlein 140°C OT = 0	520 mJ	520 mJ
Energía húmeda (Strohlein)		
Con maduración 24 horas	185 mJ	250 mJ
Con maduración 1 semana	200 mJ	220 mJ
Prueba FEFCO No. 9		
Con maduración 24 horas	60%	100%
Con maduración 1 semana	60%	100%

Paralelamente a un funcionamiento adaptado, tales composiciones permiten alcanzar una cierta resistencia al agua, insuficiente sin adición de sulfato de alúmina, pero que cumple totalmente, con esta sal de uso corriente, con las normas europeas vigentes las cuales exigen una resistencia al remojo de la totalidad de las probetas, sin que sea necesario agregar la más mínima resina sintética, especialmente formulada.

Ejemplo 6:

El principio de este ejemplo consiste en aprehender la importancia del parámetro "materia seca de los pegantes" sobre las cualidades que somos susceptibles de alcanzar con el almidón de guisantes, especialmente, de resistencia al agua.

El almidón de guisantes es aquel considerado en el ejemplo 5:

	Fórmula "Almidón de guisantes" 28% MS		Fórmula "Almidón de guisantes" 22% MS	
	Sin sulfato de alúmina	Con sulfato de alúmina	Sin sulfato de alúmina	Con sulfato de alúmina
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Almidón de guisantes	33 g	41 g	40 g	50 g
Calefacción	45°C	45°C	45°C	45°C
Soda pura con agua	3.5g/10 ml	5g/10 ml	4.2g/10 ml	5g/10 ml
Agitación	10 minutos	10 minutos	10 min.	10 minutos
Parte Secundaria: agua	630 ml	630 ml	720 ml	720 ml
Almidón de guisantes	379 g	379 g	290 g	280 g
Borax	4 g	1 g	4 g	1 g
Sulfato de alúmina	Nada	2 g	Nada	2 g
Agitación	10 minutos	10 minutos	10 min.	10 minutos

De manera muy satisfactoria, se pueden elaborar composiciones adhesivas según la invención, con extractos secos tan diferentes como el 22 y el 28%.

Características				
Viscosidad Lory	21,5 segundos	23 segundos	21 segundos	24 segundos
Viscosidad Brookfield	440 mPa.s	550 mPa.s	380 mPa.s	520 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	93 segundos	90 segundos	80.5 segundos	92 segundos
Índice de refracción	3.5	4.3	3.7	4.7
Viscosidad Lory:				
Después de 2 minutos	23 segundos	24.5 segundos	21 segundos	28 segundos
Después de 5 minutos	28.5 segundos	28 segundos	23.5 segundos	30 segundos
Después de 10 minutos	31.5 segundos	31.5 segundos	27.5 segundos	34 segundos

02

Punto de gelatinización parte secundaria				
Antes de ensamble	51°C	50°C	50°C	50°C
Después de ensamble	52°C	51.5°C	51.5°C	52°C

Estas composiciones adhesivas según la invención presentan características satisfactorias, tanto en términos de reología como en lo que se refiere al índice de refracción leído y los puntos de gelatinización.

Pegado en verde sobre aparato Strohlein 140°C OT = 0	525 mJ	530 mJ	430 mJ	430 mJ
Energía húmeda (Strohlein)				
Con maduración 24 horas	230 mJ	225 mJ	140 mJ	170 mJ
Con maduración 1 semana	240 mJ	225 mJ	145 mJ	190 mJ
Prueba FEFCO No. 9				
Con maduración 24 horas	100%	100%	0	20%
Con maduración 1 semana	100%	100%	40%	80%
Prueba "Pin Adhesion" en seco	32 daN	40 daN	40 daN	45 daN

La diferencia entre los resultados obtenidos, en términos de resistencia al agua, al 22% y al 28% de materias secas, es sumamente significativo.

Estas pruebas demuestran que es necesario respetar una materia seca mínima para pretender obtener resultados de resistencia al agua que cumplan con la norma europea, la cual exige la resistencia de todas las probetas durante al menos . 24 horas.

Ejemplo 7:

En el presente caso se utilizan diferentes sales como agentes de mejora de la resistencia al agua, en lugar y sitio del sulfato de alúmina anteriormente considerado.

Las pruebas se realizaron sobre composiciones adhesivas elaboradas a partir de almidón de guisantes, realizándose con el 22% de materias secas o sea, de forma deliberada, en condiciones reputadas difíciles.

	Sin agente de mejora	Sulfato de alúmina	Sulfato de zinc	Fosfato de diamonio
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml	450 ml	450 ml
Almidón de guisantes	40 g	50 g	49 g	50 g
Calefacción	45°C	45°C	45°C	45°C
Soda pura con agua	4.2g/10 ml	5g/10 ml	5g/10 ml	5g/10 ml
Agitación	10 minutos	10 minutos	10 minutos	10 minutos
Parte Secundaria: agua	720 ml	720 ml	720 ml	720 ml
Almidón de guisantes	290 g	280 g	281 g	280 g
Borax	4 g	1 g	1 g	1 g
Sulfato de alúmina	-	2 g	-	-
Sulfato de zinc	-	-	2 g	-
Fosfato de diamonio	-	-	-	2 g
Agitación	10 minutos	10 minutos	10 minutos	10 minutos
Características				
Viscosidad Lory	21 segundos	24 segundos	22 segundos	21 segundos
Viscosidad Brookfield	360 mPa.s	520 mPa.s	530 mPa.s	480 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	80.5 segundos	92 segundos	94.5 segundos	82.5 segundos
Índice de refracción	3.7	4.7	4.4	4.7
Viscosidad Lory:				
Después de 2 minutos	21 segundos	28 segundos	27 segundos	23.5 segundos
Después de 5 minutos	23.5 segundos	30 segundos	31 segundos	28.5 segundos
Después de 10 minutos	27.5 segundos	34 segundos	38.5 segundos	37 segundos
Punto de gelatinización (parte secundaria)				
Antes de ensamble	50°C	50°C	51.5°C	52.5°C
Después de ensamble	51.5°C	52°C	52°C	54°C

Los sulfatos de alúmina y zinc tienen el mejor comportamiento en términos de desarrollo de viscosidad y evolución de la misma en el tiempo.

Pegado en verde	430 mJ	430 mJ	440 mJ	395 mJ
Aparato Strohlein				
Tiempo abierto OT = 0				
Energía húmeda (Strohlein)				

04

Con maduración 24 horas	140 mJ	170 mJ	180 mJ	160 mJ
Con maduración 1 semana	145 mJ	190 mJ	190 mJ	170 mJ
Prueba FEFCO No. 9				
Con maduración 24 horas	-	20%	100%	40%
Con maduración 1 semana	40%	80%	100%	60%
Prueba "Pin Adhesion" en seco	40 daN	45.1 daN	46.7 daN	47.65 daN

Las pruebas sobre Strohlein, que sean de pegado en verde o relativas a la energía húmeda y sobre todo, los resultados obtenidos en la prueba FEFCO No. 9 establecen una misma jerarquía, favorable al sulfato de zinc, especialmente benéfico para la resistencia al agua.

En efecto lo es más que el sulfato de aluminio en la medida en que está sal de zinc permite cumplir con la exigencia de la norma europea, ya que la composición adhesiva presenta una materia seca de al menos el 22%.

Esta materia seca es apenas más elevada que aquella de una formulación tradicional, más o menos polivalente, fuera de la resistencia al agua.

También se verifica, a partir de los resultados registrados con el fosfato de diamonio, que no existe ninguna correlación entre las medidas de "Pin Adhesion" en estado húmedo y la prueba FEFCO No. 9.

Ejemplo 8:

El principio de este ejemplo consiste en pruebas que establecen, de manera comparativa, las cualidades presentadas en términos de resistencia al agua y consideradas según la norma europea FEFCO No. 9, por:

- Una fórmula "Stein-Hall" con almidón de guisantes (idéntico a aquel del ejemplo 5, o sea con el 35.3% de amilasa) de conformidad con la invención en primaria y secundaria, con el 28% MS y,

- Una fórmula "Stein-Hall" con almidón de maíz que contiene el 70% de amilasa en soporte, y almidón de maíz en secundaria, de conformidad con la patente EP 0 627 478, con el 28% MS,

Conteniendo ninguna de ellas, tal y como se describe en dicha patente, ningún agente distinto, susceptible de conferir o fortalecer la resistencia al agua.

	Almidón de guisantes/ almidón de guisantes	Almidón de maíz con el 70% de amilasa/ almidón de maíz
Parte primaria: agua	450 ml	450 ml
Amiláceo	33 g	70 g
Calefacción	45°C	55°C
Soda pura con agua	3.5 g/10 ml	8.5 g/20 ml
Agitación	10 minutos	10 minutos
Parte secundaria: agua	630 ml	630 ml
Amiláceos	379 g	350 g
Borax	4 g	3.5 g
Agitación	10 minutos	10 minutos

Las dos formulaciones se elaboran de manera muy diferente, especialmente en lo que se refiere a la importancia del almidón primario, la necesidad de calefacción y la cantidad de agente alcalino.

Características:		
Viscosidad Lory	21.5 segundos	23 segundos
Viscosidad Brookfield	440 mPa.s	1180 mPa.s
Viscosidad Stein-Hall	93 segundos	114 segundos
Índice de refracción	3.5	6.3
Viscosidad Lory		
Después de 2 minutos	23 segundos	28.5 segundos
Después de 5 minutos	26.5 segundos	33.5 segundos
Después de 10 minutos	31.5 segundos	40.5 segundos

Punto de gelatinización		
parte secundaria		
antes de ensamble	51°C	
después de ensamble	52°C	53°C

La diferencia que se observa entre los Índices de refracción se debe atribuir básicamente a las partes de almidón primario consideradas.

Además de que la fórmula con base de almidón de guisantes según la invención sólo contiene una materia prima amilácea, a diferencia de la fórmula que deja aparecer una cantidad rica en amilasa, específica y costosa, se observa que la viscosidad Brookfield elevada, obtenida con la utilización de almidón rico en amilasa en el primario, para una misma viscosidad Lory, mediante derramamiento, traduce la observación de un pegante notoriamente más corto y más flácido, eventualmente susceptible de reducir la velocidad, y para la cual los ajustes de máquina seguramente tendrán que ser modificados.

Al mismo tiempo, la evolución de la viscosidad en el tiempo, en este caso más rápida, es nefasta.

Pegado en verde - aparato Strohlein 140°C - OT = 0	525 mJ	535 mJ
Energía húmeda (Strohlein)		
Con maduración 24 horas	230 mJ	235 mJ
Con maduración 1 semana	240 mJ	240 mJ
Prueba FEFCO No. 9		
Con maduración 24 horas	100%	40%
Con maduración 1 semana	100%	100%

Si los valores de pegado en verde, favorables para la velocidad, o de energía necesaria para la separación en estado húmedo son cercanos, los resultados obtenidos mediante la prueba FEFCO No. 9 son sensiblemente diferentes y

significativamente ventajosos para la fórmula "almidón de guisantes/almidón de guisantes" conforme a la invención.

Ejemplo 9:

Este ejemplo ilustra el caso más especial de la elaboración de un pegante según el procedimiento conocido por la persona versada en la materia bajo el nombre de procedimiento "MINOCAR", el cual consiste en la confección de un soporte (primario) que incluye básicamente gránulos de almidón de guisantes parcialmente inflados, al cual se agrega una parte secundaria, constituida por almidón de guisantes granular.

De esta manera, es posible llegar por ejemplo a la siguiente fórmula:

1 – confección de la parte primaria:

Agua: 10,

Almidón de guisantes (idéntico a aquel del ejemplo 5, o sea con el 35.3% de amilasa): 143,

Ajuste de la temperatura a los 33°C,

Solución, con el 4.9 de soda pura por 10 de agua, la cual se introduce en 5 minutos,

Agitación a 1750 revoluciones por minuto,

Después de 11 minutos, se detiene la reacción por el sulfato de alúmina,

2 – Introducción del secundario:

Agua: 209,

Almidón de guisantes (35.3% de amilasa) granular: 285,

Agua: 79,

Borax 2.0,

Agitación a 1750 revoluciones por minuto, durante 15 minutos.

Las características presentadas por el pegante son las siguientes:

Viscosidad Lory: 15.5 segundos,

Viscosidad Brookfield: 730 mPa.s,

Índice de refracción: 1.9,

Punto de gelatinización: 46.5°C.

Un tal pegante permite pretender a las siguientes cualidades básicas:

Pegado en verde - aparato Strohlein 110°C - OT = 0	250 mJ
Energía húmeda (Strohlein)	
Con maduración 24 horas	185 mJ
Con maduración 1 semana	190 mJ
Prueba FEFCO No. 9	
Con maduración 24 horas	80%
Con maduración 1 semana	100%

Dentro del marco de un aporte calorífico limitado, las cualidades, especialmente en términos de resistencia al agua según la prueba FEFCO No. 9 se consideran excelentes.

Ejemplo 10:

El principio de este ejemplo consiste en un objetivo un poco más especial todavía, o sea la elaboración de un producto listo para ser utilizado que pueda tener las cualidades de pegado deseadas y de esta manera cumplir con las exigencias de resistencia al agua, en particular según la prueba FEFCO No. 9.

Los trabajos relacionados con este ejemplo tuvieron en cuenta elementos esenciales tales como la materia seca para la utilización y la naturaleza de la materia amilácea presolubilizada, así como su eventual modificación, especialmente química.

Una formulación, especialmente satisfactoria desde un punto de vista técnico, y atractiva bajo el aspecto del precio de costo se establece de la siguiente manera:

	Participación (en porcentaje)
Almidón de maíz con el 70% de amilasa, pregelatinizado	5.8
Almidón de guisante con el 35.3% de amilasa, pregelatinizado	5.8
Almidón de guisantes con el 35.3% de amilasa, granular	85.75
Carbonato de sodio	1
Cal apagada	0.7
Borax	0.95

Mediante adición de agua, se confecciona un pegante de tal manera que presente una materia seca igual al 28%.

Presenta las siguientes características:

Viscosidad Lory	28 segundos
Viscosidad Brookfield	450 mPa.s
Índice de refracción	4.8
Punto de gelatinización	52.5°C

Las medidas de viscosidad con respecto a la fluidez (Lory) y al cizallamiento (Brookfield) traducen la calidad de textura observada para esta confección de pegante.

/10

El punto de gelatinización es totalmente adaptado al uso.

Pegado en verde - aparato Strohlein 140°C - OT = 0	625 mJ
Energía húmeda (Strohlein) Con maduración 24 horas Con maduración 1 semana	260 mJ 270 mJ
Prueba FEFCO No. 9 Con maduración 24 horas Con maduración 1 semana	100% 100%

Los resultados aparecen especialmente interesantes, bien sea en términos de pegado en verde, energía húmeda y, especialmente, de resistencia al agua según la prueba FEFCO No. 9.

REVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que se caracteriza en que comprende una dispersión acuosa que presenta una parte primaria constituida básicamente por un almidón gelatinizado, y una parte secundaria la cual incluye básicamente un almidón no gelatinizado y/o un almidón inflado, en la cual:

- el almidón de la parte primaria comprende un almidón elegido en el grupo constituido por los almidones de leguminosas nativos y modificados, los almidones de cereales nativos y modificados, y los almidones de tubérculos nativos y modificados, solos o mezclados entre sí, y
- cuando el almidón de la parte primaria comprende un almidón de leguminosas, entonces el almidón de la parte secundaria se elige en el grupo constituido por los almidones de leguminosas nativos, los almidones de cereales y tubérculos nativos y modificados con un contenido en amilasa inferior al 30%, solos o mezclados entre sí, y
- cuando el almidón de la parte primaria es un almidón de cereales o tubérculos nativo o modificado, el almidón de la parte secundaria comprende al menos un almidón de leguminosas nativo,

presentando, por otra parte, dichos almidones de leguminosas, una pureza superior al 90%, preferiblemente superior al 95%, y con mayor preferencia todavía con el 98%, al mismo tiempo con contenidos inferiores al 1% (seco/seco) en materias coloidales y/o residuos fibrosos, e inferiores al 1% (seco/seco) en proteínas, y un contenido en amilasa comprendido entre el 30 y el 52% (seco/seco).

2. Composición adhesiva que se caracteriza en que comprende una dispersión acuosa que presenta una parte primaria básicamente constituida por un almidón

gelatinizado, y una parte secundaria que comprende básicamente un almidón no gelatinizado y/o un almidón inflado, en la cual:

- el almidón de la parte secundaria es un almidón de leguminosas nativo, y
- el almidón de la parte primaria es eventualmente un almidón de leguminosas nativo o modificado,

presentando dichos almidones una pureza elevada superior al 90%, preferiblemente superior al 95%, más ventajosamente todavía superior al 98%, y al mismo tiempo con contenidos bajos, por ejemplo y respectivamente, inferior al 1% (seco/seco) en materias coloidales y residuos fibrosos, e inferior al 1% en proteínas, y un contenido en amilasa comprendido entre el 30 y el 52%.

3. Composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, que se caracteriza en que el contenido en amilasa de los almidones de leguminosas está comprendido entre el 30.5 y el 45%, preferiblemente superior al 31% e inferior al 40%, especialmente comprendido entre el 31.5 y el 39.5% (seco/seco).

4. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza en que comprende entre el 10 y el 40% en peso de almidón de leguminosas, con respecto a la totalidad de dicha composición.

5. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza en que comprende entre el 0.3 y el 5%, en peso, de una sustancia alcalina, con respecto a la totalidad de dicha composición.

6. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza en que contiene entre el 0.01 y el 5%, en peso, con respecto al almidón total, de borax o cualquier otro compuesto químico portador de boro.

7. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza en que presenta una materia seca superior a cerca del 26%, preferiblemente igual o superior al 28%.
8. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza en que comprende una cantidad eficaz de un agente químico elegido entre los sulfatos, especialmente de zinc, alúmina o cobre, los compuestos portadores de zirconio o el fosfato de diamonio.
9. Composición adhesiva según la reivindicación 8, que se caracteriza en que presenta una materia seca superior a cerca del 20%, preferiblemente igual o superior al 22%.
10. Composición adhesiva según la reivindicación 9, que se caracteriza en que presenta una materia seca superior a cerca del 24%, preferiblemente igual o superior al 26%.
11. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza en que comprende una cantidad eficaz de una resina elegida en el grupo constituido por las resinas formoladas y las resinas sintéticas no formoladas.
12. Procedimiento de preparación de cartón ondulado, que se caracteriza en que comprende, al menos una vez, las siguientes etapas:
- aplicación sobre las partes altas de las ranuras de una cinta de papel preformada, una composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
 - aplicación de un papel o cartón plano sobre las partes altas de las ranuras así revestidas por la composición adhesiva,

- secado.

13. Cartón ondulado que comprende una composición adhesiva según las reivindicaciones 1 a 11.

14. Cartón ondulado según la reivindicación 13, que se caracteriza por el hecho de que presenta una resistencia al agua según los criterios definidos por la prueba FEFCO No. 9.

15. Cartón ondulado según cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, que se caracteriza en que se elige en el grupo constituido por los cartones llamados "simple faz", "doble faz", "triple ranura", los cartones llamados pesados, los cartones que presentan un número de ranuras superior a 3, y/o micro-ranuras.

INFORME DE INVESTIGACION INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.
PCT/FR 03/03158

A. CLASIFICACION DEL OBJETO DE LA SOLICITUD CIB 7 C09J103/02 Según la clasificación internacional de las patentes (CIB) o a la vez según la clasificación nacional y la CIB		
B. CAMPOS RELACIONADOS CON LA BUSQUEDA		
documentación mínima consultada (sistema de clasificación y símbolos de clasificación) CIB 7 C09J		
Documentación consultada y distinta de la documentación mínima en la medida en que estos documentos se relacionan con los campos relacionados con la búsqueda		
Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos, y si se puede, términos de búsqueda utilizados) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS COMO PERTINENTES		
Categoría	Identificación de los documentos mencionados, con si fuese el caso, la indicación de los pasajes pertinentes	Número de las reivindicaciones consideradas
X	US 4 587 332 A (CHRISTOPHER C. LANE ET AL) 6 de mayo de 1988 Mencionada en la solicitud Columna 9, renglón 51 – columna 11, renglón 38	1
X	US 5 454 863 A (MICHAEL T. FORAN ET AL) 3 de octubre de 1995 Mencionada en la solicitud Columna 3, renglón 18 – renglón 22 Columna 5, renglón 17	1
A	US 5 641 349 A (THIMOTY C. KOUBEK ET AL) 24 de junio de 1997 Columna 8, renglón 20 – renglón 32	
A	US 3 444 109 A (ALEXANDER J. GOLICK ET AL) 13 de mayo de 1969 Columna 5, renglón 29 – renglón 50	
☐ Ver continuación del cuadro C para el final de la lista de los documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en anexo		
* Categorías especiales de documentos "T" mencionados: "A" documento que define el estado general de la técnica, no considerado especialmente pertinente "E" documento anterior, pero publicado en la fecha de solicitud internacional o después de esta fecha		
documento posterior publicado después de la fecha de presentación de la solicitud internacional o después de la fecha de prioridad y que no pertenece al estado de la técnica pertinente, pero que se menciona para comprender el principio o la teoría que constituye la base de la invención		

"L" Documento que puede presentar una sospecha acerca de una reivindicación de prioridad o mencionada para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (tal como indicada) "O" Documento que se relaciona con una divulgación verbal, un uso, una exposición o cualquier otro medio "P" Documento publicado antes de la fecha de presentación de solicitud internacional, pero posteriormente a la fecha de prioridad reivindicada	"X" Documento especialmente pertinente; la invención reivindicada no puede ser considerada como nueva o que implica una actividad inventiva con respecto al documento considerado de manera aislada "Y" Documento especialmente pertinente; la invención reivindicada no puede ser considerada como implicando una actividad inventiva cuando el documento se asocia con uno o varios otros documentos de la misma naturaleza, siendo evidente esta combinación para una persona versada en la materia "&" Documento que es parte de la misma familia de patentes
Fecha a la cual la búsqueda internacional terminó efectivamente 19 de marzo de 2004	Fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional 30/03/2004
Nombre y dirección postal de la administración encargada de la búsqueda internacional Oficina Europea de Patentes, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340 3016	Funcionario autorizado Lensen, H

117

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL			Solicitud internacional No.		
Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes			PCT/FR 03/03158		
Documento mencionado en el informe de búsqueda	patente en el	Fecha de publicación	Miembros de la familia de patente(s)		Fecha de publicación
US 4587332	A	06-05-1986	AT	55772 T	15-09-1990
			AU	569378 B2	28-01-1988
			AU	3923685 A	05-09-1985
			CA	1261825 A1	26-09-1989
			DE	3579243 D1	27-09-1990
			DK	87485 A	29-08-1985
			EP	0153705 A2	04-09-1985
			ES	8806414 A1	01-10-1986
			FI	850828 A, B,	29-08-1985
			JP	6099481 B	07-12-1994
			JP	60210602 A	23-10-1985
			NO	850800 A, B,	29-08-1985
US 5454863	A	03-10-1995	US	5393336 A	28-02-1995
			AT	179449 T	15-05-1999
			AU	663256 B2	28-09-1995
			AU	6328594 A	08-12-1994
			BR	9402139 A	04-07-1995
			CA	2124611 A1	02-12-1994
			DE	69418090 D1	02-08-1999
			DE	69418090 T2	23-12-1999
			EP	0627477 A1	07-12-1994
			ES	2134292 T3	01-10-1999
			JP	7076677 A	20-03-1995
			US 5641349	A	24-08-1997
CA	2210455 A1	01-08-1996			
EP	0805840 A1	12-11-1997			
JP	10503803 T	07-04-1998			
WO	9623038 A1	01-08-1996			
US 3444109	A	13-05-1969	Ninguno		

118

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 31,622
FECHA : MAYO 2 DE 2005

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 85042340 00000008
Fecha (REC): 2005-05-03 17:11:12
Folios: 118
Tramite : 811 PCT-PATENT 379 FASE HNCI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40114850	02/05/2005	33,080,200.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 14742-841-001-2

119

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 858-2348 03030300
Fecha (A2D): 2005-05-03 17:11:12
Tramite: 011 PCT-PATENT 379 FASE PACT 41. PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios 118

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓		
MODELO DE UTILIDAD	()	()
Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
Descripción de la invención	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes. X	()	()
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()		
INCOMPLETA ()		
Firma Responsable	Claudia M Neiva	
Fecha		

120



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
EMILIO FERRERO
ROQUETTE FRERES
Solicitante

Oficio N°

12028

ASUNTO:	Radicación N°	05-42340
	Solicitud internacional	PCT/FR2003/003158
	Fecha inicio fase nacional	07/06/2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 28-k) Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.



ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 17 JUL 2005

202030