

(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
16 décembre 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/108853 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C09J 103/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001331

(22) Date de dépôt international : 28 mai 2004 (28.05.2004)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

03/06584

30 mai 2003 (30.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MENTINK, Léon [FR/FR]; 9, boulevard Montesquieu,
F-59100 Roubaix (FR). **TRIPIER, Jacques** [FR/FR]; 38,
rue Jules Guesde, F-62122 Labeuvrière (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, 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, NA, 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 (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— 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 re-
çues

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

(54) Title: USE OF A LEGUMINOUS STARCH IN AN ADHESIVE LABELING COMPOSITION

(54) Titre : UTILISATION D'UN AMIDON DE LEGUMINEUSE DANS UNE COMPOSITION ADHESIVE POUR ETIQUETAGE

(57) Abstract: The invention relates to the use of a native or modified leguminous starch for producing an adhesive labeling composition. Said leguminous starch has an amylose content ranging between 25 and 60 percent by weight (dry/dry) and can be embodied as pea starch, especially pea starch having an amylose content of at least 30 percent but less than 50 percent by weight. The adhesive composition can advantageously be used for labeling glass or plastic bottles and can contain another natural polysaccharide polymer or protein polymer in addition to the leguminous starch, for example another native or modified leguminous or non-leguminous starch, particularly a starch having an amylopectin content of at least 80 percent by weight (dry/dry). The use of a leguminous starch makes it possible to obtain labeling adhesives, optionally highly dry (> 40 %) substances, which have excellent characteristics regarding stability during storage, rheology, and water resistance.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet l'utilisation d'un amidon de légumineuse, natif ou modifié, pour la préparation d'une composition adhésive pour étiquetage. L'amidon de légumineuse présente une teneur en amylose comprise entre 25 et 60 % en poids (sec/sec). Il peut s'agir notamment d'amidon de pois, en particulier d'amidon de pois présentant une teneur en amylose au moins égale à 30 % et inférieure à 50 % en poids. La composition adhésive peut être avantageusement utilisée pour l'étiquetage des bouteilles en verre ou plastique. Elle peut contenir, en plus de l'amidon de légumineuse, un autre polymère naturel d'origine polysaccharidique ou protéinique. Il peut s'agir d'un autre amidon, issu de légumineuse ou non, natif ou modifié et notamment d'un amidon présentant une teneur en amylopectine d'au moins 80 % en poids (sec/sec). L'utilisation d'un amidon de légumineuse permet l'obtention d'adhésifs pour étiquetage, éventuellement de matières sèches élevées (> 40 %), qui présentent notamment d'excellentes caractéristiques de stabilité au stockage, de rhéologie et de tenue à l'eau.

WO 2004/108853 A1

UTILISATION D'UN AMIDON DE LEGumineuse
DANS UNE COMPOSITION ADHESIVE POUR ETIQUETAGE

5 La présente invention a pour objet l'utilisation
d'un amidon de légumineuse dans une composition
adhésive pour étiquetage.

 Elle vise tout particulièrement l'utilisation
d'un tel amidon dans une colle aqueuse destinée aux
10 opérations d'étiquetage effectuées sur des bouteilles,
notamment en verre.

 Elle concerne également l'utilisation conjointe,
dans le domaine précité de l'étiquetage, d'un amidon de
légumineuse et d'au moins un autre polymère d'origine
15 naturelle, de nature polysaccharidique ou protéinique.

 La mise en oeuvre de matière d'origine naturelle
dans la préparation d'adhésifs pour étiquetage est
largement décrite et exploitée industriellement depuis
des décennies. C'est notamment le cas des colles
20 aqueuses à base de caséine et/ou de matières amylacées
destinées à apposer des étiquettes en papier sur des
supports en verre.

 De manière générale, un adhésif pour étiquetage
doit répondre à l'ensemble des critères a) à i)
25 ci-dessous :

 a) posséder des propriétés rhéologiques générales
adaptées aux opérations unitaires précédant le
processus proprement dit de collage entre étiquette et
support et notamment adaptées aux procédés et
30 dispositifs de plus en plus rapides et performants de
préparation, de transport et de dépose des colles, de
positionnement des étiquettes sur leurs supports et
d'embouteillage.

Ces propriétés rhéologiques adaptées doivent pouvoir être obtenues pour des adhésifs présentant des matières sèches relativement élevées, i.e supérieures à 40 % tout en présentant les viscosités souhaitées, par exemple comprises entre 20 000 et 150 000 mPa.s (à 25°C) pour des colles destinées à l'étiquetage de bouteilles de verre.

b) posséder en particulier des propriétés suffisantes de « tack », i.e une capacité suffisante, avant toute perte significative en eau de l'adhésif initiant le phénomène de collage à proprement parler, à maintenir assemblés les deux substrats (étiquette et support) dès qu'ils sont posés l'un sur l'autre.

Ce « tack » minimum doit, par exemple, permettre d'éviter qu'une étiquette en papier qui vient d'être apposée sur une bouteille en verre ne glisse le long de cette dernière. Ce résultat doit être obtenu aussi bien sur une bouteille dont la surface est humide que sèche.

c) posséder en particulier une texture dite « courte », i.e une texture assurant une distribution efficace et propre de la colle, y compris à grandes vitesses, et notamment limitant la formation de « filaments », de bavures et/ou de projections, sources de salissures sur la machine à étiqueter.

d) développer, après positionnement de l'étiquette sur son support, puis conserver des propriétés adhésives suffisantes et ce, dans tous types d'environnements. L'adhésif doit notamment posséder une bonne tenue à l'eau, y compris à l'eau de condensation. Il est fréquent que des bouteilles (de vin, champagne, bière,...) soient placées dans un réfrigérateur, un seau à glace ou dans de l'eau froide en vue de refroidir leur contenu. Il est alors essentiel, y compris d'un

point de vue esthétique, que l'étiquette ne se décolle pas de son support dans un tel environnement.

e) permettre, en vue des opérations de plus en plus fréquentes de réutilisation ou de recyclage des articles en verre ou plastique, le décollement de l'étiquette dans des conditions simples et peu coûteuses et ce, sans laisser de traces ou de résidus sur lesdits articles. L'adhésif doit notamment être aisément et totalement éliminable de la surface de l'article par un traitement classique de lavage à chaud, éventuellement en bain alcalin.

f) posséder des caractéristiques organoleptiques (dont transparence, couleur, odeur) acceptables tant pour le préparateur puis l'applicateur (embouteilleur par exemple) de l'adhésif que pour les manipulateurs ou utilisateurs successifs de l'article étiqueté mis dans le commerce.

g) conserver au stockage, si possible pendant au moins plusieurs mois, les caractéristiques rhéologiques générales ou particulières, les caractéristiques adhésives, les possibilités d'élimination et les caractéristiques organoleptiques telles que mentionnées aux points a) à f) ci-avant.

h) présenter une absence d'innocuité et une bonne biodégradabilité, notamment en regard des réglementations toujours plus contraignantes en termes de protection de l'homme et de son environnement.

i) présenter une composition la plus simple et la plus « naturelle » possible et un prix de revient le moins élevé possible.

Il apparaît cependant que tant la caséine que les matières amylacées ne permettent pas toujours de répondre à l'ensemble des critères a) à i) susmentionnés.

La caséine est une protéine d'origine animale (protéine extraite du lait) qui est soluble en milieu basique et qui a la propriété de se viscosifier de façon très importante au refroidissement. Ceci rend ce polymère particulièrement d'intérêt dans les opérations d'étiquetage sur verre à la fois froid et humide. Du fait de la thermoréversibilité de ce phénomène, la caséine est en outre relativement facilement éliminable par lavage à chaud.

Par contre, la caséine présente les inconvénients suivants :

- mauvaise adaptation aux opérations d'étiquetage sur verre chaud (bouteilles pasteurisées par exemple) du fait justement de la forte dépendance de sa viscosité aux conditions de température,

- nécessité d'un lavage en milieu basique en vue des opérations de recyclage des bouteilles et autres articles,

- odeur forte caractéristique et coloration prononcée,

- prix élevé, notamment en regard de celui des matières amylacées, et sujet à d'importantes fluctuations.

Les matières amylacées présentent globalement les avantages d'un coût relativement faible et stable, d'une facilité d'élimination à l'eau et de propriétés organoleptiques appropriées.

Parmi ces matières amylacées, les amidons dits « riches en amylopectine » ou « waxy » confèrent tout particulièrement aux colles dans lesquelles ils sont introduits une très bonne stabilité au stockage et, par modification chimique, une texture « courte » telle que définie précédemment. C'est par exemple, le cas du

produit dénommé « DEXYLOSE® I 231 », conçu et commercialisé par la Demanderesse.

Cependant, d'une manière générale, les colles à base de matières amylacées présentent les inconvénients suivants :

- manque de « tack » sur support froid et/ou humide, et,

- tenue à l'eau médiocre.

Les polymères précités (caséine, matières amylacées) ne permettent donc pas toujours de disposer d'adhésifs remplissant l'ensemble des critères a) à i) précités.

L'un des problèmes liés à l'usage de ces polymères dans les adhésifs pour étiquetage consiste notamment à obtenir simultanément des caractéristiques de bonne tenue à l'eau (cf. critère d) susmentionné) et d'élimination aisée par simple lavage à l'eau chaude (cf. critère f) susmentionné), ces caractéristiques pouvant être considérées comme antinomiques.

Aux fins d'obtenir un compromis acceptable entre ces caractéristiques, il a été proposé des adhésifs aqueux associant amidons et résines synthétiques de type sels d'ammonium de copolymères styrène-anhydride maléïque. De telles résines, peu biodégradables, génèrent des problèmes d'environnement, en particulier au niveau des eaux de lavage des bouteilles recyclées. En outre, comme souligné dans le brevet US 4,336,166, ces adhésifs ne présentent pas les caractéristiques souhaitées de rhéologie et de stabilité. A cet effet, ledit brevet propose de substituer lesdits sels d'ammonium par des sels de zinc des mêmes résines styrène-anhydride maléïque.

Cependant, les compositions aqueuses préconisées dans ce brevet US 4,336,166 sont en pratique :

- relativement complexes car contenant également, en particulier, de la bentonite et un système plastifiant à base de benzoates de glycols,

5 - relativement coûteuses et peu biodégradables du fait de la proportion relativement élevée (3 à 20 % en sec/sec) en émulsion de résine et de la proportion relativement faible (35 % au maximum en sec/sec) en amidon(s).

10 D'autres solutions ont été proposées en vue d'améliorer les caractéristiques rhéologiques et de stabilité de colles aqueuses destinées à l'étiquetage d'articles en verre.

15 Le brevet US 4,462,838 décrit des compositions polymériques contenant obligatoirement un éther d'amidon oxydé, généralement un éther hydroxypropylé de féculé de pomme de terre oxydée, et au moins un second polymère d'origine naturelle (autres dérivés d'amidons, caséine et/ou dérivés de cellulose) ou d'origine synthétique (alcool polyvinylique, polyacrylamide, 20 polyvinylpyrrolidone), le second polymère devant obligatoirement être soluble dans l'eau et être mis en œuvre avant l'éther d'amidon oxydé lors de la préparation de l'adhésif.

25 Les compositions adhésives exemplifiées dans ce document sont de nature complexe et coûteuse car mettant en œuvre, dans la majorité des cas, au moins trois polymères différents dont deux amidons modifiés, à savoir, dans un ordre précis, un amidon cationique solubilisé dans l'eau puis l'éther d'amidon oxydé 30 obligatoirement présent.

 D'autre part, les caractéristiques de tenue à l'eau et les possibilités d'élimination par eau chaude de ces compositions ne sont pas étudiées dans ce brevet US 4,462,838.

Pour sa part, le brevet US 4,675,351 préconise une association entre protéine(s) de soja solubilisée(s), polymère synthétique et amidon ou farine, en vue d'obtenir une colle d'étiquetage aqueuse
5 présentant des caractéristiques rhéologiques adéquates, la tenue à l'eau de ladite colle étant conférée par mise en œuvre d'oxyde de zinc.

Les adhésifs obtenus sont présentés comme facilement éliminables par lavage à l'eau chaude
10 alcaline.

Cependant, aucun résultat n'est présenté quant à l'éventuelle conservation de l'ensemble de ces caractéristiques à l'issue du stockage de telles colles.

Par ailleurs, le procédé d'obtention de ces adhésifs apparaît relativement complexe et coûteux. En tous cas, il fait appel obligatoirement à l'utilisation significative (de 1 à 10 % en poids) d'un polymère synthétique (émulsion d'acétate de polyvinyle) et à une
15 utilisation limitée d'amidons (15 % en poids au maximum).

Le brevet US 4,804,414 préconise la mise en œuvre d'une résine consistant en le produit de neutralisation solubilisé d'une base alcaline et d'une composition de
25 collophane (« rosin ») sélectionnée en vue de conférer de bonnes caractéristiques de tenue à l'eau et d'élimination en eau alcaline, à ces colles aqueuses amy lacées. Il apparaît cependant qu'en pratique, pour atteindre de telles caractéristiques, l'amidon doit
30 obligatoirement a) être un amidon dit « riche en amylopectine » ou « waxy », i.e contenant au plus 5 % en poids d'amylose et b) être combiné avec une forte proportion (40 à 50 % / poids d'amidon) de résine de collophane sélectionnée.

Plus récemment, des résines ou gommessélectionnées à base de collophane ont égalementétaient associées à de la caséine et, éventuellement, àun amidon, dans la préparation de colles aqueuses
5 d'étiquetage comme décrit dans les brevets US 5,455,066et US 5,441,562. Mais là encore, lesdites résines ougommess représsentent, selon les exemples desditsbrevets, un pourcentage très important (au moins30-35 % en poids) de la matière sèche desdites colles.
10 En outre, pour accéder à de bonnes propriétés,notamment rhéologiques et/ou adhésives, lesdites collesdoivent contenir des taux substantiels d'alcools mono-ou polyhydriques tels que méthanol, éthylène glycol ouglycérol.

15 Le brevet US 5,641,349 décrit, en son EXEMPLE 31,une colle aqueuse d'étiquetage pour bouteille à base d'amidon de manioc traité selon un procédé particulierdit d'inhibition thermique.

Cet adhésif, peu biodégradable, contient une
20 forte proportion, à savoir 50 %, exprimé en poids par rapport au poids d'amidon de manioc, d'une résinesynthétique de type éthylène-acétate de vinyle (résine« EVA »).

Les performances applicatives de la colle
25 obtenue, notamment en termes de tenue à l'eau et d'élimination par eau chaude (alcaline), ne sontaucunement détaillées.

Plus récemment encore, la mise en œuvre de
résines « EVA » a été préconisée et exemplifiée :

30 - en association notamment d'oxyde de zinc, dans lecadre de la préparation de colles d'étiquetage aqueusesde thixotropie améliorée à base de caséine comme décritdans la demande WO 01/08984, ou,

- en association notamment d'hydroxyde d'ammonium et de résine de collophane, dans le cadre de la préparation de colles d'étiquetage aqueuses à base de caséine ou d'un mélange amylacé (« starch blend » de composition non précisée) présentant une bonne tenue à l'eau froide comme décrit dans la demande WO 01/85 866.

En dernier lieu, il a été proposé, dans la demande US 2003/0064178, ou dans la demande équivalente WO 03/029378, de préparer des colles d'étiquetage aqueuses spécialement adaptées au positionnement d'étiquettes en plastique transparentes sur des containers en verre et contenant, de manière caractéristique, de la gélatine et au moins un amidon.

Il est dit, en termes très généraux, que le dit amidon peut provenir aussi bien de céréales que de tubercules, racines, légumineuses ou fruits, le terme « pois » (« pea ») étant mentionné au sein d'une très longue liste d'amidons natifs potentiellement utilisables.

Cependant, de manière très préférentielle, ces colles contiennent un amidon « riche en amylopectine » ou « waxy », celui-ci pouvant notamment consister en un amidon de maïs waxy modifié pré-gélatinisé, tel que le produit « DEXYLOSE® I 231 » précité, lequel est mis en œuvre dans l'ensemble des exemples de ce document.

Certains enseignements de cette demande US 2003/0064178 ou WO 03/029378 sont en outre ambigus et contradictoires dans le sens où :

- d'une part, il est dit que l'amidon « riche en amylopectine » peut être avantageusement associé à un amidon « riche en amylose » mais,

- d'autre part, les seuls amidons cités ou exemplifiés en combinaison avec ledit DEXYLOSE® I 231 sont respectivement a) le produit dénommé

« COLLYS® BR » commercialisé par la Demanderesse et consistant en un amidon de blé réticulé ou b) le produit dénommé « SOLVICOL GP 45 » commercialisé par la Société AVEBE et présenté comme une fécule de pomme de terre hydrolysée.

Force est de constater qu'aucun de ces deux produits n'est un amidon « riche en amylose » puisque le premier est issu d'amidon de blé et présente donc une teneur en amylose de l'ordre de 24 à 28 % et le second est issu de fécule de pomme de terre et présente donc une teneur en amylose de l'ordre de 20 à 23 %.

En suite de quoi aucun desdits exemples ne décrit la mise en œuvre d'un amidon véritablement « riche en amylose ». D'autre part, l'ensemble des compositions exemplifiées contiennent, entre autres, un agent de réticulation consistant en du carbonate de zinc. En outre, il est simplement mentionné en termes généraux dans cette demande que les adhésifs préparés présentent un bon « tack » à l'état humide (« wet tack ») et de bonnes caractéristiques de clarté et transparence. Aucun détail ni chiffre n'est donné en particulier en ce qui concerne les caractéristiques de tenue à l'eau, les possibilités d'élimination par l'eau chaude ou les caractéristiques de stabilité au stockage de ces adhésifs ou de leur applicabilité pour d'autres étiquettes que celles en plastique, en particulier pour les étiquettes en papier.

Il résulte de ce qui précède qu'il n'existe pas à ce jour de moyen permettant de proposer un adhésif pour étiquetage, notamment applicable aux étiquettes à base de papier, qui réponde à l'ensemble des critères a) à i) précités.

En particulier, il n'existe pas, dans ce domaine, de moyen permettant, de manière simple, peu coûteuse et

écologiquement acceptable, d'obtenir de bons compromis :

a) d'une part entre une bonne tenue à l'eau (cf. critère d) susmentionné) et des possibilités
5 d'élimination aisée par simple lavage à l'eau chaude (cf. critères e) susmentionné) ainsi qu'une haute biodégradabilité (cf. critère h) susmentionné),

b) d'autre part entre une bonne tenue à l'eau, de bonnes propriétés rhéologiques (cf. critères a) à c)
10 susmentionnés) ainsi qu'une bonne stabilité au stockage (cf. critère g) susmentionné).

Et il est du mérite de la Société Demanderesse d'avoir trouvé qu'un tel moyen pouvait consister en l'utilisation d'un amidon sélectionné, en l'occurrence
15 d'un amidon de légumineuse, celui-ci présentant en outre une teneur en amylose particulière.

De manière plus précise, la présente invention a pour objet l'utilisation, pour la préparation d'une composition adhésive pour étiquetage, d'un amidon de
20 légumineuse natif ou modifié présentant une teneur en amylose au moins égale à 25 % et au plus égale à 60 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec d'amylose par rapport au poids sec d'amidon.

Par « composition adhésive pour étiquetage », on
25 entend toutes les compositions destinées à permettre le collage, au moins temporaire, d'une étiquette de toute nature (à base de papier et/ou d'autres matières, notamment de matières plastiques) sur un article ou un container de toute nature (en verre, en plastique, en
30 bois ou en autres matières).

Ces compositions peuvent notamment être destinées aux procédés et/ou dispositifs d'étiquetage décrits ou exemplifiés dans l'un quelconque des documents précités de l'art antérieur, en particulier ceux permettant le

collage, au moins temporaire, d'une étiquette à base de papier ou de matière plastique sur une bouteille en verre ou en plastique.

5 Ces compositions peuvent notamment présenter des matières sèches très diverses, inférieures ou supérieures à 40 % et des viscosités très diverses, y compris des viscosités BROOKFIELD mesurées à 25°C, inférieures à 20 000 mPa.s ou supérieures à 150 000 mPa.s.

10 Selon une variante avantageuse de l'invention, on utilise un amidon de légumineuse dans une colle aqueuse permettant l'étiquetage d'une bouteille en verre par une étiquette à base de papier.

15 Par « légumineuse » au sens de la présente invention, on entend toute plante appartenant aux familles des césalpiniacées, des mimosacées ou des papilionacées et notamment toute plante appartenant à la famille des papilionacées comme, par exemple, le pois, le haricot, la fève, la fèverole, la lentille, la
20 luzerne, le trèfle ou le lupin.

Cette définition inclut notamment toutes les plantes décrites dans l'un quelconque des tableaux contenus dans l'article de R. HOOVER et al. intitulé
25 « Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches : a review » CAN. J. PHYSIOL. PHARMACOL. Vol. 69, 1991, pp. 79-92.

De préférence, la légumineuse est choisie dans le groupe comprenant le pois, le haricot, la fève et la fèverole.

30 Avantageusement, il s'agit de pois, le terme « pois » étant ici considéré dans son acception la plus large et incluant en particulier :

- toutes les variétés sauvages de « pois lisse » (« smooth pea »), et

- toutes les variétés mutantes de pois présentant une teneur en amylose telle que sélectionnée et ce, quelles que soient les utilisations auxquelles on destine généralement lesdites variétés (alimentation humaine, nutrition animale et/ou autres utilisations).

Lesdites variétés mutantes sont notamment celles dénommées « mutants rug 4 » ou « mutants rug 5 » tels que décrits a) dans l'article de C-L HEYDLEY et al. intitulé « Developing novel pea starches » Proceedings of the Symposium of the Industrial Biochemistry and Biotechnology Group of the Biochemical Society, 1996, pp. 77-87 ou b) dans l'article de W.S. RATNAYAKE et al. intitulé « Pea starch : Composition, Structure and Properties - A review » Starch/Stärke, Vol. 54, 2002, pp. 217-234.

Selon une autre variante avantageuse, la légumineuse est une plante, par exemple une variété de pois ou de féverolle, donnant des graines contenant au moins 25 %, de préférence au moins 40 %, en poids d'amidon (sec/sec).

Par « amidon de légumineuse », on entend toute composition extraite et ce, de quelque manière que ce soit, d'une légumineuse et notamment d'une papilionacée, et dont la teneur en amidon est supérieure à 40 %, de préférence supérieure à 50 % et encore plus préférentiellement supérieure à 75 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport aux poids sec de ladite composition.

Avantageusement, cette teneur en amidon est supérieure à 90 % (sec/sec). Elle peut en particulier être supérieure à 95 %, y compris supérieure à 98 %.

Selon une autre variante, la teneur en protéines de ladite composition est inférieure à 25 %, de préférence inférieure à 10 %, ces pourcentages étant

exprimés en poids sec par rapport au poids sec de ladite composition. Cette teneur peut notamment être inférieure à 5 %, y compris inférieure à 1 %. Elle peut avantageusement être comprise entre 0,1 et 0,8 % (sec/sec).

La composition utilisable comme « amidon de légumineuse » au sens de la présente invention peut par ailleurs contenir, généralement à une teneur totale inférieure à 10 % (sec/sec), différents autres constituants que amidon et protéines, en particulier des matières grasses, des substances colloïdales, des fibres, des éléments minéraux. Cette teneur totale peut notamment être inférieure à 5 %, y compris inférieure à 1 %. En ce qui concerne spécifiquement la teneur en fibres de l'amidon de légumineuse utilisable selon l'invention, cette teneur est généralement au plus égale à 8 %. De manière avantageuse cette teneur est inférieure à 4 % (sec/sec) et peut également être inférieure à 1 %.

Selon une première variante, la teneur en amylose de l'amidon contenu dans ladite composition est comprise entre 28 et 55 % (sec/sec).

La Société Demanderesse a par ailleurs trouvé que, parmi les nombreux amidons issus de variétés sauvages ou mutantes de pois et autres légumineuses, ceux présentant spécifiquement une teneur en amylose « intermédiaire », i.e au moins égale à 30 % et inférieure à 50 %, étaient tout particulièrement adaptés à un usage performant dans les adhésifs pour étiquetage et notamment les colles aqueuses destinées au collage d'étiquettes à base de papier sur des articles en verre.

Et il est remarquable de souligner, comme l'a constaté avec surprise la Demanderesse et comme il sera

exemplifié par ailleurs, que des amidons de légumineuse et notamment ceux présentant une teneur en amylose « intermédiaire », pouvaient ici, y compris à l'état natif, sans avoir subi de modification quelconque :

5 - non seulement se substituer avantageusement et, si on le souhaitait, totalement à des amidons modifiés, notamment réticulés, issus de céréales ou de tubercules à teneurs généralement plus faibles en amylose,

 - mais encore se substituer partiellement à des
10 amidons modifiés, notamment réticulés, à hautes teneurs en amylopectine.

Ceci est d'autant plus surprenant qu'il est acquis depuis longtemps que l'amylose, polymère linéaire, ne permet pas d'obtenir ou altère grandement la stabilité
15 au stockage des colles aqueuses amylacées.

L'amidon de légumineuse utilisable pour la préparation des compositions adhésives pour étiquetage conformément à l'invention peut être un amidon natif, i.e n'ayant subi aucun traitement de modification
20 quelconque, ou avoir subi au moins un traitement de modification, de préférence choisi dans le groupe comprenant les traitements chimiques, les traitements physiques et les traitements enzymatiques.

Les traitements chimiques comprennent en
25 particulier toutes les opérations connues d'estérification (notamment d'acétylation), d'éthérification (notamment de cationisation ou d'hydroxyalkylation), de réticulation ou d'hydrolyse par voies acide et oxydante.

30 Les traitements physiques comprennent en particulier toutes les opérations connues de précuisson, de cuisson, d'extrusion, d'atomisation, ou de séchage, celles connues sous les termes de « Heat Moisture Treatment » ou de « Annealing », les

opérations de traitement par micro-ondes ou ultrasons, de plastification ou de granulation.

Et il est remarquable de souligner, comme l'a également constaté la Demanderesse, que l'utilisation d'amidons de légumineuse modifiés permettait de préparer des adhésifs pour étiquetage exempts de caséine et présentant cependant un comportement très proche d'adhésifs du commerce à base de caséine et ce, notamment en termes de caractéristiques adhésives, de tenue générale à l'eau et de stabilité au stockage.

Les adhésifs pour étiquetage visés par la présente invention peuvent contenir, outre au moins un amidon de légumineuse tel que défini précédemment, l'un quelconque des composants usuellement mis en œuvre dans les adhésifs pour étiquetage du commerce et/ou préconisés dans l'un quelconque des documents de l'art antérieur précité.

De préférence, on associe un amidon de légumineuse tel que sélectionné avec, entre autres, un autre polymère d'origine naturelle, de nature polysaccharidique ou protéinique.

La présente invention a notamment pour objet l'utilisation conjointe, dans la préparation d'un adhésif pour étiquetage, d'un amidon de légumineuse tel que sélectionné et d'un polymère d'origine naturelle choisi dans le groupe comprenant les amidons, les protéines végétales, les protéines animales et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits.

Comme déjà indiqué, on peut associer entre eux deux ou plus amidons de légumineuse, chacun pouvant ou non avoir été modifié. On peut également associer au moins un amidon de légumineuse à au moins un amidon autre qu'un amidon de légumineuse (par exemple issu de

maïs, blé, pomme de terre, manioc ou riz), ce dernier pouvant être natif ou modifié. Selon une variante très avantageuse, l'amidon de légumineuse est associé à au moins un amidon autre qu'un amidon de légumineuse

5 présentant une teneur en amylopectine d'au moins 80 % en poids (sec/sec), natif ou modifié, et notamment à un amidon waxy de maïs, de blé, de pomme de terre ou de riz, natif ou modifié.

De manière particulièrement performante, l'amidon

10 de légumineuse, natif ou modifié, est associé à un amidon de maïs waxy, en particulier à un amidon de maïs waxy modifié physiquement, notamment par (pré)cuisson, atomisation ou extrusion, et éventuellement modifié chimiquement.

15 De tels amidons de maïs waxy prégélatinisés sont notamment commercialisés par la Société Demanderesse sous la marque DEXYLOSE®.

Selon une autre variante, l'amidon de légumineuse, natif ou modifié, est associé, en présence ou non

20 d'autres amidons, à une protéine choisie dans le groupe comprenant les protéines végétales (par exemple issues de maïs, blé, pomme de terre... ou de légumineuses), la caséine, la gélatine, les protéines de poisson et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces

25 produits.

Selon une autre variante, la composition adhésive pour étiquetage préparée selon l'invention est exempte de protéine, notamment exempte de caséine ou de gélatine. Elle peut par ailleurs contenir, dans des

30 proportions très variables, un produit choisi dans le groupe comprenant les agents de rhéologie, en particulier les agents plastifiants, fluidifiants, solubilisants, viscosifiants, réticulants, insolubilisants et stabilisants, les agents alcalins,

les résines et gommes d'origine naturelle ou synthétique, les charges minérales, les polymères synthétiques, les agents anti-mousse, les agents de conservation et les agents de coloration.

5 Bien que la présente invention n'exclut pas l'utilisation d'amidon de légumineuse dans des adhésifs pour étiquetage présentant une matière sèche très élevée, y compris de 100 % environ dans le cas d'adhésifs de type « hot melt », ladite matière sèche
10 est de préférence comprise entre 30 et 60 %, la phase liquide étant généralement aqueuse, en tout ou partie.

La Société Demanderesse a notamment constaté que la mise en œuvre d'au moins un amidon de légumineuse conformément à l'invention permettait de préparer des
15 adhésifs pour étiquetage répondant aux critères a) à i) précités tout en présentant une matière sèche supérieure à 40 %, i.e une matière sèche supérieure à un grand nombre de colles aqueuses à base d'amidon(s) et/ou de caséine utilisées dans la réalité
20 industrielle, en particulier pour le collage d'étiquettes sur des articles en verre.

Cette matière sèche peut notamment être comprise entre 41 et 50 %.

De préférence, les adhésifs pour étiquetage
25 préparés selon l'invention présentent par ailleurs une viscosité BROOKFIELD, mesurée à 25°C, comprise entre 20 000 et 150 000 mPa.s et notamment comprise entre 40 000 et 130 000 mPa.s

De plus, les adhésifs pour étiquetage préparés
30 conformément à l'invention peuvent se présenter sous forme de compositions en poudre prêtes à être dispersées dans l'eau ou de compositions liquides ou pâteuses prêtes à l'emploi.

La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

5 **EXEMPLE 1**

• COMPOSITION TEMOIN T1

On réalise une composition d'étiquetage témoin (ci-après COMPOSITION T1) à base d'amidon de maïs waxy modifié pré-gélatinisé DEXYLOSE® I 231 et d'amidon de
10 blé réticulé COLLYS® BR

Sous agitation à 150 tours/minute et à 25°C, on disperse 276 g de DEXYLOSE® I 231, 69 g de COLLYS® BR et 6,9 g d'acétate d'ammonium dans 533 g d'eau du robinet.

15 Toujours sous agitation, on chauffe ce mélange à 72°C et on le maintient pendant 10 minutes à cette température. On ajoute 112 g d'urée puis on agite de nouveau pendant 30 minutes. On refroidit la composition obtenue à 50°C et on ajoute 3,1 g d'agent conservateur
20 PREVENTOL® D2 commercialisé par la Société BAYER.

La COMPOSITION T1 résultante présente une matière sèche (MS) d'environ 43,5 % et une viscosité initiale (viscosité BROOKFIELD - 20 tours/minute), mesurée à 25°C, de 65 000 mPa.s environ. Son pH initial est de
25 6,9.

Après 1 mois de stockage à 25°C, cette viscosité s'est stabilisée à une valeur de 60 000 mPa.s environ. Le pH atteint est de 7,7.

Ladite COMPOSITION T1 présente par ailleurs, à
30 45°C, une viscosité initiale de 47 000 mPa.s environ. Après 1 mois de stockage à 45°C, correspondant par convention à 9 mois de stockage à 25°C, cette viscosité à 45°C est montée jusqu'à une valeur de 85 000 mPa.s environ. Le pH atteint est de 8,3 soit une augmentation

de l'ordre de $8,3 - 6,9 = 1,4$ unité pH par rapport au pH initial.

• COMPOSITIONS CONFORMES A L'INVENTION

5 On réalise par ailleurs des compositions d'étiquetage conformément à l'invention (ci-après désignées respectivement COMPOSITIONS 1A à 3A) selon le protocole général décrit ci-avant pour la COMPOSITION T1 témoin si ce n'est que l'on remplace l'amidon de blé
10 réticulé COLLYS ® BR par un poids équivalent de respectivement chacun des amidons de légumineuse AMIDONS 1 à 3 décrits ci-après.

- COMPOSITION 1A : AMIDON 1 = amidon de pois natif présentant une teneur en amidon supérieure à 98 %
15 (sec/sec), ledit amidon présentant une teneur en amylose de 35 % environ (sec/sec) et une teneur en protéines de 0,35 % environ (sec/sec).

- COMPOSITION 2A : AMIDON 2 = AMIDON 1 modifié physiquement par extrusion.

20 - COMPOSITION 3A : AMIDON 3 = amidon de pois modifié physiquement par cuisson sur tambour sécheur et présentant une teneur en amidon supérieure à 98 %, ledit amidon présentant une teneur en amylose de 38 % environ et une teneur en protéines de 0,20 % environ.

25 La COMPOSITION 1A présente initialement un pH de 7,2, une viscosité à 25°C de 75 000 mPa.s environ et une viscosité à 45°C de 54 000 mPa.s environ.

La COMPOSITION 2A présente initialement un pH de 6,6, une viscosité à 25°C de 130 000 mPa.s environ et
30 une viscosité à 45°C de 60 000 mPa.s environ.

La COMPOSITION 3A présente initialement un pH de 6,6, une viscosité à 25°C de 125 000 mPa.s environ et une viscosité à 45°C de 70 000 mPa.s environ.

- TESTS DE STABILITE AU STOCKAGE

Des tests de stockage effectués pendant 1 mois à 25°C montrent globalement que les COMPOSITIONS 1A à 3A selon l'invention présentent une stabilité au stockage
5 au moins aussi bonne que celle de la COMPOSITION T1.

Des tests de stockage effectués pendant 1 mois à 45°C (équivalant à 9 mois à 25°C) ont par ailleurs montré que les COMPOSITIONS 1A et 2A étaient globalement plus stables que la COMPOSITION T1.

10 Ainsi, après 1 mois de stockage à 45°C :

- la COMPOSITION 1A a présenté une viscosité de 63 000 mPa.s, relativement proche de la viscosité initiale à 45°C (54 000 mPa.s) et une augmentation de pH de l'ordre de 1 unité pH et,

15 - la COMPOSITION 2A a présenté une viscosité de 66 000 mPa.s, très proche de la viscosité initiale à 45°C (60 000 mPa.s) et une augmentation de pH de l'ordre de 1,2 unité pH.

- TESTS DE MESURE DE L'ADHERENCE A SEC

20 Ces tests sont effectués selon le document intitulé « APPAREIL POUR LE CONTROLE DE L'ADHERENCE FIPAGO SYSTEME PKL », ledit document et ledit appareil étant fournis par STRÖHLEIN Instruments.

Comme indiqué dans ledit document, ledit appareil
25 peut être utilisé pour le contrôle des colles en général conformément à la norme AFNOR T 76-501.

Dans le cas présent, on mesure, soit immédiatement après encollage d'une étiquette en papier (mesure à T0), soit 5 minutes après ledit encollage (mesure à
30 T5), la résistance au décollement de ladite étiquette en papier.

Pour chaque mesure, l'étiquette (dimensions = 15 cm x 5 cm) est posée d'une part sur un support immobile et d'autre part sur une plaque de

verre sèche et mobile, fixée au balancier de l'appareil.

Un rouleau passe sur l'étiquette réalisant l'encollage puis le balancier est libéré immédiatement (mesure à T0) ou après 5 minutes environ (mesure à T5),
5 décollant ainsi l'étiquette du verre. L'appareil « FIPAGO-SYSTEME PKL » mesure la contrainte lors du décollement et la chiffre sur une échelle allant de 0 à 100, la valeur théorique de 100 correspondant à
10 l'absence de décollement et la valeur 0 à un décollement total sans la moindre adhérence.

Le test de mesure de l'adhérence à sec ainsi décrit (désigné ci-après « TEST FIPAGO ») a été effectué sur la composition témoin (COMPOSITION T1) et
15 sur les COMPOSITIONS 1A à 3A selon l'invention décrites ci-avant.

Les résultats obtenus (valeurs de 0 à 100) à T0 et T5 pour lesdites compositions sont repris ci-dessous :

TEST FIPAGO

	T0	T5
COMPOSITION T1	25	30
COMPOSITION 1A	27	33
COMPOSITION 2A	28	30
COMPOSITION 3A	35	38

20

Ces résultats montrent que pour ce critère, des amidons de légumineuses peuvent avantageusement se substituer à un amidon de blé réticulé. En particulier des amidons de pois non modifiés chimiquement, voire
25 non modifiés ni chimiquement, ni physiquement (cf. AMIDON 1 contenu dans la COMPOSITION 1A), conviennent parfaitement.

Un amidon de pois pré-gélatinisé sur tambour sécheur comme l'AMIDON 3 contenu dans la COMPOSITION 3A

se révèle même ici significativement plus performant que l'amidon de blé réticulé.

• TESTS DE COLLAGE SUR VERRE MOUILLE PAR DE L'EAU CONDENSEE

5 Ce test vise à évaluer, à température ambiante, le comportement d'une étiquette enduite de colle à tester, l'étiquette étant apposée sur une surface en verre constamment mouillée par de l'eau condensée. Ce test permet de prédire le comportement au collage, à
10 température ambiante, d'une étiquette apposée sur une bouteille remplie, à température ambiante, avec un liquide réfrigéré (avant conditionnement final et avant séchage du joint de colle).

L'appareillage utilisé est constitué d'une plaque
15 de verre positionnée verticalement et dont l'une des faces est refroidie à 5°C par circulation d'eau froide. Au contact de la surface froide, de la vapeur d'eau se condense sur l'autre face de la plaque de verre, cette autre face étant destinée à recevoir l'étiquette
20 enduite de la colle à tester.

En vue de préparer l'étiquette à coller, on dépose un film de colle sur une autre plaque de verre à l'aide d'un applicateur de film.

Une étiquette de type étiquette de bière, de poids
25 et surface connus, est apposée sur ce film de colle. On exerce une pression en passant une fois (i.e. un aller-retour) un rouleau de 800 g sur l'étiquette, de sorte à obtenir une dépose de colle de 30 g/m² ± 10 %. On vérifie par pesée que la quantité de colle transférée
30 correspond bien à une dépose de cet ordre. S'il le faut, on effectue plusieurs passages de rouleau pour obtenir la déposée souhaitée.

L'étiquette ainsi encollée est ensuite appliquée sur la face de la plaque de verre positionnée verticalement où se forme l'eau de condensation.

5 Les résultats sont exprimés en temps et représentent le temps nécessaire, exprimé en minutes, pour que l'étiquette glisse de 2 mm à partir de sa position initiale et ce, sous l'action de l'eau de condensation.

10 Selon le test sus-décrit, la COMPOSITION T1 (témoin) et les COMPOSITIONS 1A à 3A conformes à l'invention ont donné les résultats ci-dessous :

- COMPOSITION T1 : 30 minutes
- COMPOSITION 1A : 20 minutes
- COMPOSITION 2A : 90 minutes
- 15 - COMPOSITION 3A : 45 minutes

Ces résultats montrent que globalement, pour ce critère, des amidons de légumineuses peuvent tout à fait se substituer à un amidon de blé réticulé.

20 Les AMIDONS 2 et 3 (contenus respectivement dans les COMPOSITIONS 2A et 3A), non modifiés chimiquement mais uniquement physiquement (respectivement par extrusion et sur tambour sécheur), se révèlent ici significativement plus performants que l'amidon de blé réticulé.

25 Dans le cadre particulier de cet essai, la COMPOSITION 1A à base d'amidon de pois natif se révèle moins performante que la COMPOSITION T1 tout en présentant des propriétés de collage sur verre mouillé qui ne sont pas négligeables, potentiellement
30 améliorables par ajustement qualitatif ou quantitatif des composants de l'adhésif.

• TEST DE RESISTANCE A LA CONDENSATION

Ce test vise à évaluer la résistance à la condensation d'une étiquette collée par la colle à

tester, sur une surface en verre initialement sèche mais constamment humidifiée par condensation d'eau un certain temps après le collage de l'étiquette.

5 Ce test permet de prédire en particulier le comportement d'une bouteille étiquetée en sortie d'un système de réfrigération.

L'appareillage et le mode opératoire utilisés sont identiques à ceux décrits précédemment pour les « TESTS DE COLLAGE SUR VERRE MOUILLE PAR L'EAU DE
10 CONDENSATION » si ce n'est que, dans le cas présent, l'étiquette est encollée (à raison de $30 \text{ g/m}^2 \pm 10 \%$) sur une plaque de verre sèche et que l'ensemble est laissé à sécher à température ambiante pendant 24 heures avant d'initier le phénomène de condensation.

15 Les résultats sont exprimés en temps et représentent le temps, exprimé en minutes, pour que l'étiquette, dès lors soumise à condensation, glisse de 2 mm à partir de sa position initiale.

Selon ce test, on a obtenu les résultats suivants
20 pour la COMPOSITION T1 (témoin) et les COMPOSITIONS 1A à 3A conformes à l'invention :

- COMPOSITION T1 : 90 minutes
- COMPOSITION 1A : 30 minutes
- COMPOSITION 2A : 120 minutes
- 25 - COMPOSITION 3A : 90 minutes

Les mêmes conclusions générales que celles présentées pour les « TESTS DE COLLAGE SUR VERRE MOUILLE PAR L'EAU DE CONDENSATION » peuvent être faites.

30 • AUTRES TESTS

La Société Demanderesse a par ailleurs constaté que les compositions adhésives selon l'invention présentaient :

- une texture « courte » devant limiter la formation de bavures ou projections lors de leur usage industriel,

5 - des caractéristiques organoleptiques (couleur, odeur notamment) totalement compatibles avec leur usage industriel,

- une bonne aptitude au collage d'étiquettes sur bouteilles destinées à être immergées dans de l'eau froide ou glacée,

10 - une faculté à être éliminées totalement de la surface d'articles en verre par de l'eau chaude (50°C) et ce, tout aussi facilement que la COMPOSITION T1.

• CONCLUSION

15 Les résultats des tests décrits dans le présent EXEMPLE 1 montrent que, globalement, un amidon de légumineuse peut avantageusement être utilisé pour la préparation d'une composition adhésive pour étiquetage et ce, sans obligatoirement avoir du subir préalablement un traitement de modification chimique.

20 C'est notamment le cas d'amidons de légumineuse uniquement traités physiquement comme les AMIDONS 2 et 3.

25 Il est par ailleurs remarquable de souligner qu'un amidon de légumineuse natif, i.e. n'ayant subi aucun traitement préalable même physique comme l'AMIDON 1, permet de préparer des compositions adhésives présentant d'excellentes propriétés de stabilité au stockage et d'adhérence à sec tout en présentant des propriétés de collage sur verre mouillé et de
30 résistance à la condensation qui, dans le cas présent, sont certes perfectibles mais aucunement négligeables.

EXEMPLE 2

• COMPOSITION TEMOIN T2

On réalise une composition d'étiquetage témoin (ci-après COMPOSITION T2) selon le même protocole général que celui décrit précédemment pour la COMPOSITION T1 si ce n'est que, dans le cas présent, on remplace l'amidon DEXYLOSE® I 231 par un autre amidon de maïs waxy pré-gélatinisé, le ratio pondéral, entre ledit amidon de maïs waxy et l'amidon de blé réticulé COLLYS® BR étant toujours de 4/1.

La COMPOSITION T2 présente :

- une matière sèche (MS) de 46,8 % environ,
- une viscosité, après 1 jour de stockage à 45°C, de 25 000 mPa.s environ,
- une viscosité, après 1 mois de stockage à 45°C, de 27 000 mPa.s environ.

• COMPOSITIONS CONFORMES A L'INVENTION

On réalise par ailleurs des compositions d'étiquetage conformément à l'invention (ci-après désignées COMPOSITIONS 1B à 7B) selon des protocoles opératoires qui se distinguent de celui décrit ci-avant pour la COMPOSITION T2, par les différences respectives suivantes :

- COMPOSITION 1B : substitution de l'amidon de blé réticulé par l'AMIDON 1 décrit au niveau de l'EXEMPLE 1,

- COMPOSITION 2B : substitution de l'amidon de blé réticulé par l'AMIDON 2 décrit au niveau de l'EXEMPLE 1,

- COMPOSITION 3B : idem COMPOSITION 2B si ce n'est que l'on met en œuvre un ratio pondéral amidon de maïs waxy pré-gélatinisé / AMIDON 2 de 3/2 au lieu de 4/1,

- COMPOSITION 4B : substitution de l'amidon de blé réticulé par de l'AMIDON 4, ledit AMIDON 4 étant obtenu par cationisation (taux d'azote 0,45 % environ) et réticulation (par le trimétaphosphate de sodium) de
5 l'AMIDON 1 sus-décrit,

- COMPOSITION 5B : substitution de l'amidon de blé réticulé par de l'AMIDON 5, ledit AMIDON 5 étant obtenu par fluidification et stabilisation, en phase sèche, de l'AMIDON 1 selon les enseignements du brevet
10 EP 1 094 082 au nom de la Demanderesse (mise en œuvre d'acide chlorhydrique et de résine urée-formol),

- COMPOSITION 6B : substitution de l'amidon de blé réticulé par un mélange AMIDON 2 / AMIDON 4 selon un ratio pondéral 2/1, le ratio pondéral entre l'amidon de
15 maïs waxy pré-gélatinisé et ledit mélange étant par ailleurs de 7/3,

- COMPOSITION 7B : substitution de l'amidon de blé réticulé par un mélange AMIDON 4 / AMIDON 6 (ratio pondéral : 1/1), ledit AMIDON 6 étant obtenu par
20 fluidification et acétylation, en phase aqueuse, de l'AMIDON 1.

• CARACTERISTIQUES GENERALES

Le tableau ci-après reprend pour chacune des COMPOSITIONS T2 (témoin) et 1B à 7B (selon l'invention)
25 ainsi que pour une composition classique à base de caséine (COMPOSITION témoin T3), les valeurs de matière sèche (MS en %), de viscosité BROOKFIELD initiale mesurée à 25°C (Vi 25), de viscosité BROOKFIELD après un jour de stockage à 45°C (Vi 45) et de viscosité
30 BROOKFIELD après 1 mois de stockage à 45°C (Vf 45), lesdites viscosités étant exprimées en milliers (10^3) de mPa.s.

	MS**	Vi 25*	Vi 45*	Vf 45*
COMP. T2	46,8	61	25	27
COMP. T3	35,6	43	2,8	3,0
COMP. 1B	44,7	115	43,8	43
COMP. 2B	47,8	85	26,4	30
COMP. 3B	39,7	91	58	65
COMP. 4B	37,1	112	ND	ND
COMP. 5B	46,4	42	ND	ND
COMP. 6B	37,8	70	40	33
COMP. 7B	43,9	52	12	10

* en milliers de mpa.s ** en %

ND : mesure non effectuée

• CONCLUSION

5 Ces résultats montrent globalement que par utilisation d'amidons de légumineuse natifs, modifiés physiquement et/ou chimiquement, ou d'associations entre de tels amidons, il est désormais possible de préparer des adhésifs pour étiquetage stables ou très stables et présentant :

- des MS très variables pouvant être inférieures ou supérieures à 40 %, y compris se situant entre 41 et 50 %,
- des viscosités très variables, par exemple des viscosités BROOKFIELD, mesurées à 25°C, comprises entre 40 000 et 130 000 mPa.s.

EXEMPLE 3

- TESTS DE MESURE DE L'ADHERENCE A SEC (« TEST FIPAGO »)

Selon le protocole décrit au niveau de l'EXEMPLE 1, on évalue l'adhérence à sec (« TEST FIPAGO ») des COMPOSITIONS 1B à 7B conformes à l'invention et des

30

COMPOSITIONS T2 et T3 (témoins), décrites au niveau de l'EXEMPLE 2.

Les résultats obtenus (valeurs de 0 à 100) à T0 et T5 sont repris ci-dessous.

5

TEST FIPAGO

	T0	T5
COMPOSITION T2	30	35
COMPOSITION T3	25	60
COMPOSITION 1B	25	40
COMPOSITION 2B	33	45
COMPOSITION 3B	15	25
COMPOSITION 4B	35	50
COMPOSITION 5B	38	60
COMPOSITION 6B	25	45
COMPOSITION 7B	45	65

Ces résultats confirment globalement que, pour le critère ici étudié, on peut faire appel avantageusement à des amidons de légumineuses tant natifs (cf. COMPOSITION 1B) que modifiés physiquement (cf. COMPOSITION 2B) en vue de substituer l'amidon de blé réticulé.

Ces résultats montrent par ailleurs que l'on peut ici atteindre également des performances remarquables, supérieures à celles obtenues avec l'amidon de blé réticulé, par mise en œuvre :

- d'amidon de légumineuses modifiés chimiquement, par exemple par cationisation ou stabilisation, tels que ceux contenus dans les COMPOSITIONS 4B et 5B, ou

- d'associations entre au moins deux amidons de légumineuse telles que celles contenues dans les COMPOSITIONS 6B et 7B.

Ces performances sont d'autant plus remarquables qu'elles peuvent se révéler, à T0 et/ou à T5, au moins égales si ce n'est supérieures à celles obtenues avec la COMPOSITION T3 à base de caséine.

C'est le cas ici notamment des COMPOSITIONS 5B et 7B conformes à l'invention.

• AUTRES TESTS DE COLLAGE

On évalue les performances des COMPOSITIONS 1B à 7B selon l'invention et des COMPOSITIONS T2 et T3 (témoins) selon le protocole décrit au niveau de l'EXEMPLE 1 pour, respectivement, les « TESTS DE COLLAGE SUR VERRE MOUILLE PAR DE L'EAU CONDENSEE » (ci-après « TEST 1 ») et les « TESTS DE RESISTANCE A LA CONDENSATION » (ci-après « TEST 2 »).

Les valeurs obtenues sont reprises ci-dessous. Elles sont exprimées en minutes, étant entendu que la mention « HR » (« High Resistance ») signifie que le temps est supérieur à 24 heures, i.e. qu'au bout de 24 heures de test, l'étiquette n'a pas glissé ou a glissé de moins de 2 mm.

	TEST 1	TEST 2
COMPOSITION T2	15	30
COMPOSITION T3	HR*	HR*
COMPOSITION 1B	20	30
COMPOSITION 2B	> 60	60
COMPOSITION 3B	HR*	HR*
COMPOSITION 4B	30	30
COMPOSITION 5B	35	HR*
COMPOSITION 6B	HR*	HR*
COMPOSITION 7B	60	60

HR* = durée > 24 heures

Ces résultats montrent que dans le cas présent, l'ensemble des compositions conformes à l'invention (y compris la COMPOSITION 1B à base d'amidon de pois natif) sont au moins aussi performantes que la
5 COMPOSITION TEMOIN T2 associant un amidon de blé réticulé à l'amidon de maïs waxy pré-gélatinisé.

La plupart des compositions conformes à l'invention ici testées donnent des résultats significativement supérieurs à ceux obtenus avec la
10 COMPOSITION T2 et ce, tant pour le TEST 1 que pour le TEST 2.

C'est notamment le cas des COMPOSITIONS 3B, 5B et 6B qui, de manière encore plus remarquable, permettent d'atteindre, pour au moins l'un des deux TESTS 1 et 2,
15 voire les deux, des performances égalant celles obtenues avec la COMPOSITION T3 à base de caséine.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, pour la préparation d'une
5 composition adhésive pour étiquetage, d'un amidon de légumineuse, natif ou modifié, présentant une teneur en amylose au moins égale à 25 % et au plus égale à 60 % en poids (sec/sec).

2. Utilisation selon la revendication 1,
10 caractérisée par le fait que l'amidon de légumineuse présente une teneur en amylose comprise entre 28 et 55 % en poids (sec/sec), de préférence au moins égale à 30 % et inférieure à 50 % en poids (sec/sec).

3. Utilisation selon l'une des revendications 1
15 et 2, caractérisée par le fait que l'amidon de légumineuse présente une teneur en protéines inférieure à 1 % en poids (sec/sec), notamment comprise entre 0,1 et 0,8 % en poids (sec/sec).

4. Utilisation selon l'une des revendications 1
20 à 3, caractérisée par le fait que l'amidon de légumineuse a subi au moins un traitement de modification choisi dans le groupe comprenant les traitements chimiques, les traitements physiques et les traitements enzymatiques.

25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition adhésive pour étiquetage est exempte de protéine, notamment exempte de caséine ou de gélatine.

6. Utilisation selon l'une quelconque des
30 revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition adhésive pour étiquetage contient un autre polymère d'origine naturelle, de nature polysaccharidique ou protéinique, de préférence choisi dans le groupe comprenant les amidons, les protéines

végétales, les protéines animales et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit polymère d'origine naturelle est choisi dans le groupe comprenant les amidons autres que les amidons de légumineuse, natifs ou modifiés, les protéines végétales, la caséine, la gélatine, les protéines de poisson et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques de ces produits.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit polymère d'origine naturelle est un amidon présentant une teneur en amylopectine d'au moins 80 % en poids (sec/sec), natif ou modifié.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'amidon est un amidon de maïs waxy, en particulier un amidon de maïs waxy modifié physiquement, notamment par (pré)cuisson, atomisation ou extrusion.

10. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la composition adhésive pour étiquetage contient au moins un autre amidon de légumineuse, natif ou modifié.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la composition adhésive pour étiquetage présente une matière sèche comprise entre 30 et 60 %.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la composition adhésive pour étiquetage présente une matière sèche supérieure à 40 %, notamment comprise entre 41 et 50 %.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que la composition adhésive pour étiquetage présente une viscosité BROOKFIELD, mesurée à 25°C, comprise entre
5 20 000 et 150 000 mPa.s, notamment comprise entre 40 000 et 130 000 mPa.s.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la composition adhésive est destinée au collage
10 d'étiquettes sur des articles de verre.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que la composition adhésive est une composition en poudre prête à être dispersée dans l'eau ou une composition
15 liquide ou pâteuse prête à l'emploi.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J103/00

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	WO 03/029378 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 10 April 2003 (2003-04-10)	1
A	the whole document & US 2003/064178 A1 3 April 2003 (2003-04-03) cited in the application	2-13
A	EP 0 511 916 A (ROQUETTE FRERES) 4 November 1992 (1992-11-04) column 4, line 27 - line 63; claims 1,4,11,12	1-13

☒ 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
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2004

Date of mailing of the international search report

29/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Contet, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001331

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WAJIRAS. RATNAYAKE &AL: "Pea starch: Composition, Structure and Properties - A Review" STARCH/STÄRKE, vol. 54, 2002, pages 217-234, XP002269066 Weinheim DE paragraphs '0001!, '0007!, '0008!; table 1 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001331

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03029378	A	10-04-2003	US 2003064178 A1	03-04-2003
			EP 1434828 A1	07-07-2004
			WO 03029378 A1	10-04-2003
US 2003064178	A1	03-04-2003	EP 1434828 A1	07-07-2004
			WO 03029378 A1	10-04-2003
EP 0511916	A	04-11-1992	FR 2675811 A1	30-10-1992
			AU 1877392 A	21-12-1992
			DE 69220574 D1	31-07-1997
			EP 0511916 A1	04-11-1992
			EP 0583428 A1	23-02-1994
			WO 9219690 A1	12-11-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001331

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09J103/00

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	WO 03/029378 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 10 avril 2003 (2003-04-10)	1
A	le document en entier & US 2003/064178 A1 3 avril 2003 (2003-04-03) cité dans la demande	2-13
A	----- EP 0 511 916 A (ROQUETTE FRERES) 4 novembre 1992 (1992-11-04) colonne 4, ligne 27 - ligne 63; revendications 1,4,11,12 ----- -/--	1-13

☒ 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

18 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Contet, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001331

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	WAJIRAS. RATNAYAKE &AL: "Pea starch: Composition, Structure and Properties - A Review" STARCH/STÄRKE, vol. 54, 2002, pages 217-234, XP002269066 Weinheim DE alinéas '0001!, '0007!, '0008!; tableau 1 -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : nombres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR2004/001331

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03029378	A	10-04-2003	US 2003064178 A1	03-04-2003
			EP 1434828 A1	07-07-2004
			WO 03029378 A1	10-04-2003
US 2003064178	A1	03-04-2003	EP 1434828 A1	07-07-2004
			WO 03029378 A1	10-04-2003
EP 0511916	A	04-11-1992	FR 2675811 A1	30-10-1992
			AU 1877392 A	21-12-1992
			DE 69220574 D1	31-07-1997
			EP 0511916 A1	04-11-1992
			EP 0583428 A1	23-02-1994
			WO 9219690 A1	12-11-1992