

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

3 000 962

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

13 50287

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 J 103/02** (2013.01), B 31 F 1/20

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 14.01.13.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.07.14 Bulletin 14/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ROQUETTE FRERES Société ano-
nyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : BOUXIN CHRISTIAN, OBIN SYLVIE et
GOMBERT HERVE.

⑦③ Titulaire(s) : ROQUETTE FRERES Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ **UTILISATION D'UNE COMBINAISON AMIDON DE LEGumineuse / AMIDON DE TUBERCULE POUR
DIMINUER LA TENEUR EN BORE DANS UNE COMPOSITION ADHESIVE, ET COMPOSITIONS ADHESIVES
COMPORTANT UNE TELLE COMBINAISON.**

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation d'une com-
binaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule
pour diminuer, préférentiellement supprimer, la teneur en
bore d'une composition adhésive, et vise également les
compositions adhésives comportant une telle combinaison.

La présente invention concerne plus particulièrement
des compositions adhésives pour carton ondulé, et leur uti-
lisation dans l'assemblage du carton ondulé.

FR 3 000 962 - A1



**Utilisation d'une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule
pour diminuer la teneur en bore dans une composition adhésive, et compositions
adhésives comportant une telle combinaison**

La présente invention concerne l'utilisation d'une combinaison amidon de
5 légumineuse / amidon de tubercule pour diminuer, préférentiellement supprimer, la
teneur en bore d'une composition adhésive, et vise également les compositions
adhésives comportant une telle combinaison.

La présente invention concerne plus particulièrement des compositions adhésives
pour carton ondulé, et leur utilisation dans l'assemblage du carton ondulé.

10 **ART ANTERIEUR**

L'utilisation de colles naturelles d'amidon trouve son origine dans l'Egypte
ancienne, où l'amidon, extrait du blé principalement, était employé pour l'encollage
des feuilles de Papyrus.

Ces colles naturelles sont très simples de confection : il s'agit d'un simple mélange
15 d'amidon et d'eau, et elles sont aujourd'hui encore largement utilisées dans
l'industrie, et en particulier pour l'assemblage du carton ondulé.

Le domaine du carton ondulé représente ainsi aujourd'hui la deuxième application
industrielle mondiale non-alimentaire de l'amidon. Ces cartons sont commercialisés
sous forme de rouleaux, de plaques, mais principalement sous forme transformée,
20 c'est-à-dire sous la forme de produits d'emballage.

Les colles pour carton ondulé sont classiquement obtenues selon le procédé dit
« STEIN-HALL » (brevet français FR 813.389), mais d'autre procédés existent tels
que le procédé dit « MINOCAR » (brevet européen EP 0 038 627), le procédé
PRISTIM® (brevet européen EP 0 229 741, au nom de la Demanderesse), ou le
25 procédé dit « NO-CARRIER » (brevet américain US 3,355,307).

L'amidon est souvent retrouvé en deux parties dans ces colles. La partie primaire comprend un amidon solubilisé (gélatinisé), et la partie secondaire comprend un amidon sous forme granulaire. L'amidon granulaire est la composante active de la colle, tandis que l'amidon primaire joue essentiellement le rôle de support, pour le
5 maintien en suspension de l'amidon granulaire. Le carton est assemblé comme suit : la colle est appliquée sur les sommets des cannelures d'un papier cannelé, qui est ensuite recouvert par un papier de couverture et l'ensemble est chauffé. Sous l'effet de la température, l'amidon granulaire gonfle et gélatinise. Le gélifiant ainsi obtenu permet un collage rapide, nécessaire pour une production industrielle satisfaisante du
10 carton ondulé.

Bien sûr, ces compositions ont évolué au cours du temps, et en plus des composés classiques que sont l'amidon et l'eau, on y retrouve des additifs divers, dont les plus importants sont la soude caustique et le borax.

Le borax en particulier est utilisé comme additif multifonctionnel depuis plus d'un
15 siècle. Ainsi, le brevet FR 813.389 (de 1936) précité, décrit son utilisation ainsi que ses effets dans les compositions de colle pour carton ondulé.

En effet, les composés contenant du bore de manière générale, réagissent avec l'amidon soluble, et permettent la réticulation de l'amidon en partie primaire d'une part, et en partie secondaire d'autre part, lors de l'éclatement de ce dernier au
20 moment de la chauffe. Le borax réagit en plus avec la soude caustique généralement introduite en partie primaire, pour former le métaborate de sodium.

Cette réactivité particulière des composés porteurs de bore confère aux compositions de colle de multiples propriétés qui sont indispensables à l'obtention de bonnes performances de collage.

25 En effet, aujourd'hui encore, on utilise de tels composés comme additifs multifonctionnels. A titre d'exemples on peut citer les demandes de brevet WO2011/160049 (2010), US2010/032092 (2008), sur des solutions pour améliorer les performances de collage dans l'assemblage du carton ondulé. Ces solutions

reposent sur l'élaboration de formulations complexes, faisant intervenir divers additifs, et le borax est systématiquement présent.

5 Son utilisation est très ancrée dans les pratiques, et il n'a jamais été question de supprimer le borax dans les compositions adhésives, qui est un adjuvant particulièrement efficace et dont l'utilisation industrielle est parfaitement maîtrisée par les cartonniers.

10 Pourtant, il existe clairement un besoin en ce sens, puisque le borax fait l'objet d'une réglementation de plus en plus stricte, qui n'est pas sans relation avec d'importants problèmes pour la santé des manipulateurs. Plusieurs composés porteurs de bore, utilisés en cartonnerie, sont ainsi classés Cancérogènes, Mutagènes et toxiques pour la Reproduction (CMR) en Europe (Règlement (CE) No. 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges). Ces composés ont par ailleurs été introduits récemment sur la liste des candidats aux substances classées
15 « extrêmement préoccupantes » selon la réglementation REACH (http://echa.europa.eu/documents/10162/13583/pr_10_12_candidate_list_20100618_fr.pdf), ce qui pourrait entraîner des obligations légales particulièrement lourdes pour les industriels qui en manipulent.

20 Dans cette optique, il est vrai que certaines solutions ont été proposées, qui s'intéressent à faire varier la nature et/ou la forme des composés porteurs de bore, afin d'essayer de sortir du cadre de ces réglementations. On peut, par exemple, citer les borax formulés sous forme liquide, comme alternatives au borax pulvérulent, qui visent à prévenir les expositions aux particules de borax aéroportées, comme par exemple le Rhebor® (Lubrizol), le FullBor® (H.B. Fuller), le C*GUM® (Cargill).
25 D'autres alternatives proposées sont les borates sous forme complexée, par exemple à des polyols.

Cependant, ces solutions manquent de pertinence pour des applications sur le long terme. Le caractère toxique et le paysage réglementaire relatifs à ces produits ne sont

pas encore bien définis, et ces solutions ne répondent pas aux problèmes d'image que peut poser l'utilisation de composés porteurs de bore de manière générale ; si bien que les fabricants de carton ondulé souhaitent aujourd'hui la suppression pure et simple de ces produits, au profit de solutions dites « vertes », sans dangers pour la

5 santé des manipulateurs et des consommateurs. Ceci est d'autant plus préoccupant qu'en France par exemple, 80% des emballages de carton ondulé sont destinés à l'agroalimentaire et aux biens de consommation.

En ce sens, d'autres adjuvants ne contenant pas de bore ont été proposés en remplacement du borax, comme les produits à base d'aluminate de sodium ou de

10 tannins.

Cependant, ces développements ne constituent que des solutions partielles aux différents problèmes soulevés par les fabricants de carton ondulé. La substitution du borax par d'autres composés présente en effet le désavantage de nécessiter des ajustements complexes de formulation des colles et de conduite machine, voire

15 même des modifications des installations. Ces solutions ne permettent pas de s'affranchir du problème du coût engendré par leur mise en œuvre.

Par ailleurs, certains de ces produits sont mal connus et pourraient s'avérer présenter des inconvénients équivalents, voire pires que ceux rencontrés dans l'utilisation du borax, comme c'est le cas justement pour l'aluminate de sodium, mis en cause dans

20 la maladie d'Alzheimer, ou des tannins, qui peuvent causer des maux de tête.

L'addition de tannins présente par ailleurs l'inconvénient de la coloration de la colle qui devient visible à travers certains papiers blancs et nécessite également un nettoyage des bacs de colle et de la machine plus difficile.

D'une manière générale les industriels n'ont pas encore réussi à se passer du borax.

25 Les solutions proposées sont peu nombreuses et peu avantageuses, si bien que l'homme du métier continue de leur préférer le borax dont il a acquis la maîtrise parfaite au fil du temps.

Il existe donc une première nécessité à développer des compositions adhésives qui satisfassent toutes les exigences exprimées par les fabricants de carton ondulé, en termes de sécurité des manipulateurs, d'image, de coût, qui soient faciles d'accès en termes d'approvisionnement, et qui répondent à l'exigence de performances de collage égales, et de préférence meilleures, comparativement aux compositions actuelles, contenant du borax.

De manière tout à fait surprenante, la Demanderesse a trouvé la solution aux problèmes susmentionnés non pas dans la découverte de nouveaux additifs ou dans la mise au point de formulations complexes, mais en s'intéressant aux composés de base qui composent les colles, i.e. les amidons.

La Demanderesse a en effet identifié une combinaison d'amidons particulière, qui permet de diminuer et même de s'affranchir de l'utilisation du borax dans les compositions adhésives pour carton ondulé.

La Demanderesse a mis au point des compositions adhésives comprenant une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule, qui permettent non seulement de se passer du borax, mais qui en plus ce faisant, et pour des ratios d'amidon particuliers, permettent d'obtenir de meilleures performances de collage, comparativement aux mêmes compositions comportant du borax.

Ces résultats sont particulièrement surprenants, puisque cela signifie que dans ces compositions, le borax ne joue pas son rôle d'adjuvant, comme c'est normalement le cas dans les compositions adhésives. En effet pour les compositions ne comportant pas une telle combinaison, le retrait du borax entraîne systématiquement une chute des performances de collage.

Personne n'avait pu imaginer auparavant que la solution reposait sur un choix judicieux des composés de base des colles que sont les amidons.

Le concept-même sur lequel repose cette solution n'est à aucun moment évoqué dans l'art antérieur, puisque l'homme du métier, de par ses connaissances générales,

pensait que le retrait du borax se faisait au détriment des performances de collage. Aucun document ne décrit que le fait de choisir un ou plusieurs amidons particuliers permet de s'affranchir de l'utilisation de composés porteurs de bore, tout en obtenant des performances de collage égales, et parfois même améliorées.

- 5 A fortiori, aucun document de l'art antérieur ne divulgue que cette combinaison est une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule, en particulier une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre.

BUTS DE L'INVENTION

- 10 Ainsi la présente invention a pour objectif de résoudre le problème technique consistant à diminuer la teneur en composés porteurs de bore, idéalement à les supprimer, des compositions adhésives, en particulier celles destinées à la fabrication du carton ondulé.

- 15 En particulier, la présente invention a pour objectif de résoudre le problème technique consistant à identifier un amidon ou une combinaison d'amidons particuliers qui conduit à l'obtention d'une composition adhésive au moins aussi performante que la même composition adhésive contenant du borax, préférentiellement à l'obtention d'une composition adhésive plus performante encore que la même composition adhésive contenant du borax.

- 20 L'invention a pour objectif de répondre aux problèmes susmentionnés en fournissant des compositions adhésives faciles à préparer et à mettre en œuvre, d'un coût raisonnable, faisant appel à des matériaux bio-sourcés, sûrs du point de vue de la santé des manipulateurs et des consommateurs.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 25 La Demanderesse a ainsi réussi à identifier la combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule pour une utilisation dans des compositions adhésives, pour

lequel le retrait du borax entraîne de façon tout à fait surprenante le maintien et même l'augmentation des performances de collage de la composition adhésive.

En effet, comme le montre l'Exemple 2, pour des compositions ne comprenant pas une telle combinaison, le retrait du borax entraîne systématiquement et logiquement
5 une chute des performances de collage.

Le phénomène opposé se produit avec la combinaison selon l'invention.

Comme montré dans l'Exemple 2, la Demanderesse a identifié en particulier des ratios amidon de légumineuse / amidon de tubercule pour lesquels il est possible d'augmenter les performances de collage de manière significative, comparativement
10 à la même composition adhésive contenant du borax.

De manière synthétique, ces résultats sont donc à l'opposé de ce à quoi l'homme du métier se serait attendu, et conduisent à une remise en cause manifeste du caractère jusqu'alors indispensable du borax ou de substituants du borax pour obtenir de bonnes performances de collage.

15 Ainsi, l'invention a pour premier objet l'utilisation d'une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule, pour diminuer la teneur en composés porteurs de bore d'une composition adhésive, préférentiellement pour supprimer les composés porteurs de bore d'une composition adhésive.

L'invention a également pour objet une composition adhésive, comprenant la
20 combinaison selon l'invention.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une composition adhésive mettant en œuvre la combinaison selon l'invention.

L'invention a également pour objet un carton ondulé comprenant une combinaison selon l'invention.

On entend par « composition adhésive » au sens de la présente invention, une composition comprenant de l'eau et de l'amidon. L'amidon peut être sous forme de deux parties :

- 5 - une partie d'amidon(s) solubilisé(s) et / ou gonflé(s), dite « support » ou « partie primaire »,
 - et une partie d'amidon(s) non solubilisé(s) et / ou seulement hydraté(s), c'est-à-dire se trouvant à l'état de granules insolubles et / ou de granules au moins partiellement gonflés, aussi appelée « partie secondaire ».

10 Il s'agit en particulier de compositions aqueuses, en particulier destinées à l'assemblage du carton ondulé.

On entend par « combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule » au sens de la présente invention, l'association constituée par de l'amidon d'au moins une légumineuse avec de l'amidon d'au moins un tubercule. Lorsqu'elle est présente ou destinée à être dans une composition adhésive qui comporte une partie primaire et
 15 une partie secondaire, pour savoir si cette association est présente, il convient de considérer indépendamment la partie primaire et la partie secondaire. Ainsi, il sera possible d'avoir des compositions comprenant une combinaison selon l'invention en partie primaire ou en partie secondaire, ou comportant deux combinaisons selon l'invention, l'une étant dans la partie primaire, et la seconde dans la partie
 20 secondaire.

On entend par « amidon de légumineuse » ou « amidon de tubercule » au sens de la présente invention, respectivement : les amidons extraits de légumineuses ou les amidons extraits de tubercules, par toute technique adaptée et bien connue de l'homme du métier.

25 L'amidon de légumineuse peut notamment être choisi parmi l'amidon de haricot, de lentille, de fève, de luzerne, de trèfle, de lupin, de pois ou de l'un de leurs mélanges.

L'amidon de tubercule peut notamment être choisi parmi la fécule de pomme-de-terre, de manioc, de canna ou de l'un de leurs mélanges.

Avantageusement, l'amidon de légumineuse de la combinaison selon l'invention est un amidon de pois, préférentiellement de pois lisse.

- 5 Avantageusement, l'amidon de tubercule de la combinaison selon l'invention est une fécule de pomme-de-terre.

De manière encore plus avantageuse, la combinaison selon l'invention est une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre.

- 10 Lorsque l'amidon de légumineuse est un amidon de pois, l'amidon de pois a généralement une pureté élevée, c'est-à-dire :

- une teneur en amidon supérieure à 90% en poids, en particulier supérieure à 95%, en particulier supérieure à 98%,
 - une teneur inférieure à 1% de matières colloïdales et de résidus fibreux,
 - une teneur en protéine inférieure à 1%, en particulier inférieure à 0,5%, en
- 15 particulier comprise entre 0,1 et 0,35%,

ces pourcentages étant exprimés en poids sur la matière sèche.

Lorsque l'amidon de légumineuse est un amidon de pois, l'amidon de pois a une teneur en amylose comprise entre 15% et 60%, en particulier entre 20% et 55%, en particulier entre 30% et 40% en poids sec par rapport au poids sec de l'amidon total.

- 20 Les amidons de légumineuse et de tubercule sont en particulier sous forme native, mais peuvent également être sous forme modifiée. Un exemple d'amidon de légumineuse modifié est un amidon de pois réticulé, en particulier par le trimétaphosphate de sodium, ou encore par l'épichlorhydrine ou les dérivés formolés, notamment les résines urée-formol et mélanine-formol.

Avantageusement, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de la combinaison selon l'invention est compris entre 5/95 et 95/5, préférentiellement entre 20/80 et 90/10, encore plus préférentiellement entre 25/75 et 80/20.

5 Lorsqu'une composition adhésive comprend une combinaison selon l'invention, il est même possible d'obtenir des performances de collages meilleures comparativement à la même composition comportant du borax. Comme montré dans l'Exemple 2, ceci est possible grâce au choix judicieux du ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule, qui est alors compris entre 40/60 et 75/25. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un ratio proche de 70/30.

10 Ainsi avantageusement, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de la combinaison selon l'invention est compris entre 40/60 et 75/25.

Afin d'obtenir les meilleures performances, on choisira préférentiellement un ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule proche de 70/30.

15 D'excellents résultats ont également été obtenus par la Demanderesse avec un ratio d'environ 50/50, si bien que dans certains cas, par exemple pour des raisons d'approvisionnement, il pourra être préférable de choisir un tel ratio.

Ainsi, dans des modes particuliers de réalisation, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de la combinaison selon l'invention peut être proche d'environ 70/30 ou proche d'environ 50/50.

20 Ainsi, la présente invention a pour objet l'utilisation d'une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule selon l'invention pour diminuer la teneur en composés porteurs de bore dans une composition adhésive.

On entend, au sens de la présente invention, par « diminuer la teneur en composés porteurs de bore » le fait de diminuer la teneur en composés porteurs de bore dans
25 une composition adhésive, à une teneur inférieure à 2 % en poids par rapport au poids total d'amidon de la composition adhésive.

Préférentiellement, la combinaison selon l'invention est utilisée pour diminuer la teneur en composés porteurs de bore dans une composition adhésive, à une teneur inférieure à 1,4% en poids par rapport au poids total d'amidon de ladite composition adhésive, préférentiellement inférieure à 0,90%, préférentiellement inférieure à 0,01%. De façon tout à fait privilégiée et avantageuse, la combinaison selon l'invention est utilisée afin de supprimer les composés porteurs de bore dans ladite composition adhésive.

On entend par « composés porteurs de bore », au sens de la présente invention, les composés contenant au moins un atome de bore. Cela comprend les borates, et/ou leurs dérivés.

On entend par « borates », au sens de la présente invention, les oxo-anions contenant du bore, comme l'ion borate BO_3^{3-} ou BO_4^{4-} , éventuellement sous la forme d'ions polymériques comme par exemple le diborate, le triborate, le tétraborate. Les fonctions anioniques peuvent, indépendamment les unes des autres, se trouver sous forme basique éventuellement sous la forme de sels, par exemple des sels de sodium, de calcium, de potassium, de zinc, ou sous forme acide, c'est-à-dire liées à un hydrogène.

Des exemples de composés porteurs de bore bien connus de l'homme du métier sont le tétraborate de sodium décahydraté (autrement appelé « borax »), et l'acide borique. D'autres exemples de borates sont le borax pentahydraté, le pentaborate de sodium décahydraté, le métaborate de sodium octa hydraté, le tétraborate de potassium tétrahydraté, le pentaborate de potassium octa hydraté.

On entend par « dérivés de borate » au sens de la présente invention, les éthers ou polyéthers de borate, en particulier les éthers de borate de formule B(OR)_3 , dans laquelle R est un résidu organique. Des exemples de dérivés de borate sont les éthers de polyols, ou le triméthyl borate.

La présente invention a également pour objet une composition adhésive caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une combinaison amidon légumineuse / amidon de

tubercule selon l'invention, de l'eau, et en ce qu'elle présente une teneur en composés porteurs de bore inférieure à 2% en poids par rapport au poids total d'amidon de ladite composition adhésive, préférentiellement inférieure à 1,4%, préférentiellement inférieure à 0,90%, préférentiellement inférieure à 0,01% Très
5 avantageusement, la composition adhésive selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle est exempte de composés porteurs de bore.

Lorsque la composition adhésive selon l'invention comprend une partie primaire et une partie secondaire, une combinaison selon l'invention pourra être comprise dans la partie primaire et/ou dans la partie secondaire de la composition adhésive selon
10 l'invention.

Préférentiellement, la combinaison selon l'invention est au moins comprise dans la partie secondaire, préférentiellement à une teneur supérieure à 80% en poids par rapport au poids total d'amidon de la partie secondaire, préférentiellement supérieure à 90%, et en particulier 100%, c'est-à-dire que dans ce cas, la partie secondaire de la
15 composition adhésive selon l'invention ne comprend pas d'autres amidons que ceux de ladite combinaison.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la partie primaire comprend également une combinaison selon l'invention, préférentiellement identique à la combinaison de la partie secondaire, préférentiellement à une teneur supérieure à
20 80% en poids par rapport au poids total d'amidon de la partie primaire, préférentiellement supérieure à 90%, en particulier 100%. Dans ce dernier cas, la partie primaire de la composition adhésive selon l'invention ne comprend pas d'autres amidons que ceux de ladite combinaison.

On entend par « combinaisons identiques » au sens de la présente invention, des
25 combinaisons selon l'invention utilisant des amidons de légumineuse et de tubercule de même nature, et présentant le même ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement avantageux, l'amidon de la partie primaire comprend un amidon de maïs et/ou un amidon de blé.

5 Ainsi préférentiellement, l'invention a pour objet une composition adhésive comportant une partie primaire et une partie secondaire, l'amidon de ladite partie primaire étant choisi parmi une combinaison selon l'invention, un amidon de maïs, un amidon de blé ; et l'amidon de ladite partie secondaire étant une combinaison selon l'invention, en particulier une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-
de-terre, dans laquelle préférentiellement le ratio en poids amidon de pois / fécule de
pomme-de-terre est proche d'environ 70/30.

10 De manière générale, la composition adhésive selon l'invention peut comprendre en plus de la combinaison selon l'invention, tout amidon connu de l'homme du métier, notamment pour des applications dans l'assemblage du carton ondulé. Il pourra s'agir par exemple d'un amidon de céréale, notamment de maïs et/ou de blé, natif ou modifié.

15 Avantageusement, la combinaison selon l'invention représente 10 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition adhésive selon l'invention.

La composition adhésive selon l'invention présente avantageusement une teneur en matière sèche en poids supérieure à 20%, préférentiellement comprise entre 20 et 35%.

20 Avantageusement, la composition adhésive selon l'invention, comporte un agent alcalin, en particulier de la soude caustique et/ou de la potasse, à une teneur préférentiellement comprise entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total d'amidon de ladite composition adhésive, préférentiellement entre 0,5 et 1,5%.

25 En outre, la composition adhésive selon l'invention peut comprendre des additifs conventionnels, en particulier des additifs d'intérêt pour une application dans l'assemblage du carton ondulé. De tels ingrédients peuvent être :

- des bactéricides ;
- des anti-mousses ;
- des agents de résistance à l'humidité ou à l'eau, notamment choisis parmi les résines formolées ou non, par exemple une résine de type urée-formol, cétone-formol telle que celle commercialisée par la Demanderesse sous le nom de ROQUETTE® Résine RH 3678, résorcine-formol ou phénol-formol, des agents de résistance à l'eau non synthétiques et non formolés, notamment 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 ;
- des agents permettant de prévenir et/ou de lutter contre la formation de tartre et/ou la corrosion au niveau des installations, tel que le gluconate de sodium ;
- des adjuvants autres que les composés porteurs de bore, par exemple l'aluminate de sodium, ou des produits commerciaux tels que le Collatan WP® (Unitan), C*RheM® (Cargill), Acramyl® (AQSA).

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une composition adhésive, notamment pour carton ondulé, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'au moins une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule selon l'invention, d'eau, et d'une quantité de composés porteurs de bore inférieure à 2% en poids par rapport au poids total de l'amidon de ladite composition adhésive, préférentiellement inférieure à 1,4%, préférentiellement inférieure à 0,09%, préférentiellement inférieure à 0,01%. De façon particulièrement avantageuse, le procédé est caractérisé par le fait qu'il ne met pas en œuvre de composés porteurs de bore.

Préférentiellement, la combinaison amidon légumineuse / amidon de tubercule dans ledit procédé de fabrication est une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre.

Préférentiellement, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de ladite combinaison est compris entre 5/95 et 95/5, préférentiellement entre 20/80 et

90/10, préférentiellement entre 25/75 et 80/20, encore plus préférentiellement entre 40/60 et 75/25.

Dans un mode particulier de réalisation, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule est proche d'environ 70/30 ou proche d'environ 50/50.

- 5 Ledit mélange peut être réalisé par tout moyen de mélange bien connu de l'homme du métier.

Le procédé selon l'invention est avantageusement réalisé selon le procédé dit « STEIN-HALL » (brevet français FR 813.389), mais pourra également l'être selon le procédé dit « MINOCAR » (brevet européen EP 0 038 627), le procédé
 10 PRISTIM® (brevet européen EP 0 229 741, au nom de la Demanderesse), ou le procédé dit « NO-CARRIER » (brevet américain US 3,355,307), à la différence bien sûr que la quantité de composés porteurs de bore mise en œuvre est telle que définie précédemment.

Dans le procédé selon l'invention, la combinaison selon l'invention peut être
 15 apportée par introduction séparée de l'amidon de légumineuse et de l'amidon de tubercule, ou peut être apportée sous la forme d'un mélange.

Pour ce dernier cas, les amidons de légumineuse et de tubercule peuvent être mélangés par tout moyen de mélange adapté et bien connu de l'homme du métier, par exemple à l'aide de mélangeurs de poudre au fonctionnement continu ou
 20 discontinu, ou en phase lait.

La présente invention a également pour objet un carton ondulé comprenant au moins une cannelure et au moins une couverture, caractérisé en ce que les joints de colle de ladite cannelure sur la couverture comprennent une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule, de préférence exempte d'atomes de bore.

Préférentiellement, la combinaison amidon légumineuse / amidon de tubercule comprise dans lesdits joints de colle est une combinaison amidon de pois / fécula de pomme-de-terre.

5 Préférentiellement, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de la combinaison est compris entre 5/95 et 95/5, préférentiellement entre 20/80 et 90/10, préférentiellement entre 25/75 et 80/20, encore préférentiellement entre 40/60 et 75/25.

10 Dans un mode particulier de réalisation, le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de la combinaison est proche d'environ 70/30 ou proche d'environ 50/50.

15 Lesdits joints de colle pourront en outre contenir d'autres amidons que ceux de la combinaison selon l'invention, notamment tout amidon connu de l'homme du métier, notamment pour des applications dans l'assemblage du carton ondulé. Il pourra s'agir par exemple d'un amidon de céréale tel qu'un amidon de maïs, de blé, de riz, ou de l'un de leurs mélanges.

20 L'invention a également pour objet un carton ondulé pouvant être obtenu par assemblage d'au moins un papier cannelé avec au moins un papier de couverture, au moyen d'une composition selon l'invention distribuée sur les sommets des cannelures dudit papier cannelé, et d'une étape postérieure de séchage desdits papier cannelé et papier de couverture ainsi assemblés.

Les exemples ci-après font partie intégrante de la présente invention et servent à l'illustrer sans néanmoins en constituer une limitation.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 – EXEMPLE DE REALISATION D'UNE COMPOSITION SELON L'INVENTION

Une composition adhésive comprenant une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre selon l'invention présentant un ratio en poids amidon de pois / fécule de pomme de terre égal à 70/30 est réalisée selon le procédé « STEIN-HALL ».

Les paramètres utiles pour la réalisation de cette composition sont présentés dans le tableau suivant :

Eau à 32°C	600 g
Amidon primaire (Combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre (ratio 70/30))	135 g
Soude / Eau	7,5 g / 30 g
Agitation	11 minutes à 1750 tr/min – broche défloculeuse Rayneri
Eau à 17°C	1650 g
Amidon secondaire (Combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre (ratio 70/30))	615 g
Agitation	12 minutes à 1750 tr/min – broche défloculeuse Rayneri
Caractéristiques à T0	Viscosité Lory (L) : 24 Viscosité Brookfield (B) : 860 B/L : 36

L'amidon de pois présente une richesse en amidon supérieure à 95%, une teneur en protéines de 0,30% et en substances colloïdales inférieure à 1%.

La richesse en amylose dudit amidon est de 35,7%.

La composition ainsi réalisée est utilisée pour l'assemblage d'un carton ondulé double-face, et les performances de collage évaluées selon la méthode telle que décrite dans l'Exemple 2.

5 Le collage du carton ondulé se produit extrêmement rapidement et de façon extrêmement satisfaisante.

EXEMPLE 2 – EVALUATION DES PERFORMANCES DE COLLAGE

Différentes compositions adhésives à 25% de matière sèche sont réalisées selon le procédé STEIN-HALL.

Ces compositions comprennent ou non une combinaison selon l'invention.

10 Différentes teneurs en borax sont testées. Lorsque le borax est présent, il est introduit dans les compositions adhésives en deux parties. Par exemple pour les essais réalisés à 1,12% de borax en poids par rapport au poids total d'amidon, 4,4g, puis 4g de borax en poudre ont été introduits avant et après l'ajout de l'amidon secondaire respectivement.

15 Les mêmes amidons constituent la partie primaire la partie secondaire, i.e. des amidons de même nature, et présentant les mêmes ratios en poids lorsqu'ils sont en combinaison. Les performances de collage sont évaluées à l'aide d'un appareil STROHLEIN, selon un procédé mis au point par la Demanderesse, afin de simuler un collage double-face.

20 Principe

Une quantité de colle connue est déposée sur une éprouvette de carton simple-face. Cette éprouvette est immobilisée dans un sabot puis mise en contact avec un papier couverture. Une source de chaleur, à température contrôlée, va simuler la température des tables chauffantes avant le déclenchement de la mesure de l'énergie
25 de séparation de la simple-face et de la couverture par libération du sabot.

La source de chaleur est un fer électrique à semelle non perforée.

Pour simuler la production de cartons double-face, double-double ou triple cannelure, la mesure est effectuée à différentes températures.

Mode opératoire

- 5
 - Mettre la colle en circulation sur l'encolleuse. Régler la température proche de la température finale de la préparation de la colle (35°C) à l'aide du bain marie.
 - Mettre le fer en chauffe pour atteindre la température voulue (75°C – 95°C – 110°C $\pm$ 0.2°C).
- 10
 - Encoller une éprouvette simple face pour avoir une dépose de 0.23g $\pm$ 0.01g (soit $\approx$ 35 g de colle au m²).
 - Régler le temps de chauffe et le temps de mûrissement.
 - Fixer une éprouvette de couverture côté feutre vers le bas sur le socle du Strohlein
- 15
 - Fixer dans le sabot l'éprouvette encollée face encollée vers le haut.
 - Rabattre la partie droite de la couverture.
 - Poser délicatement le fer sur l'ensemble tout en appuyant sur le bouton DEPART pour déclencher la minuterie du temps de chauffe.
 - Retirer le fer à la fin du temps de chauffe. Le sabot est alors libéré,
- 20
 - l'arrachement se fait. La déviation maximale du pendule indique la force d'arrachement. Le résultat est exprimé en mJ.

Détermination du CT0 et du CT5

- Tracer la courbe : énergie nécessaire à l'arrachement en fonction du temps de chauffe.
- 25
 - Le CT0 est le temps nécessaire pour obtenir une énergie d'arrachement de 245 mJ. valeur où apparaît une amorce de défibrage du papier. Au-dessus de cette valeur on teste à la fois le joint de colle et le papier.

- Le CT5 est le temps nécessaire pour obtenir une énergie d'arrachement de 245 mJ après 5 secondes de mûrissement.

Les valeurs de CT0 et CT5 ainsi obtenues ont une importante valeur informative, la pertinence de ce mode opératoire ayant été confirmée par de multiples essais industriels.

Résultats :

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. La première colonne donne la nature des amidons qui composent les compositions adhésives testées ainsi que les ratios des amidons lorsqu'ils sont en association (par exemple « Pois / Féculé (25/75) » doit s'entendre comme une composition adhésive dont les amidons de la partie primaire et secondaire sont un mélange amidon de pois / féculé de pomme-de-terre présentant un ratio en poids égal à 25/75). La deuxième colonne donne leur teneur en borax en poids par rapport au poids total d'amidon de la composition adhésive. La troisième colonne présente les performances de collages, en particulier le temps nécessaire pour obtenir une énergie d'arrachement de 245 mJ après 5 secondes de mûrissement à 75°C (CT5 à 75°C). La quatrième colonne donne la différence de valeurs de CT5 à 75°C entre une composition contenant du borax et cette même composition ne contenant pas de borax (Δ CT5 à 75°C).

Tableau 1 : Evaluation des performances de collage de différentes compositions adhésives, avec ou sans borax.

Nature des amidons (ratio en poids)	Teneur en Borax (%)	CT5 à 75°C (secondes)	Δ CT5 à 75°C (secondes)
Pois / Féculé (25/75)	1,12	17	
Pois / Féculé (25/75)	-	16,5	+0,5
Pois seul	1,12	16	
Pois seul	-	27	-11
Maïs seul	1,12	40,6	
Maïs seul	-	45	-4,4
Pois / Féculé (50/50)	1,12	21,8	
Pois / Féculé (50/50)	-	15,5	+6,3

Maïs/Fécule (50/50)	1,51	15	
Maïs/Fécule (50/50)	-	20	-5
Pois / Maïs (50/50)	1,12	20,6	
Pois / Maïs (50/50)	-	24,1	-3,5
Pois / Fécule (70/30)	1,12	23,4	
Pois / Fécule (70/30)	-	14,7	+8,7
Pois / Maïs (70/30)	1,12	16,9	
Pois / Maïs (70/30)	-	19,8	-2,9
Maïs / Fécule (75/25)	1,51	20,8	
Maïs / Fécule (75/25)	-	24	-3,2
Pois / Fécule (75/25)	1,12	19,2	
Pois / Fécule (75/25)	-	18,9	+0,3
Pois / Fécule (80/20)	1,12	21,5	
Pois / Fécule (80/20)	-	19,8	+1,7

5 Lorsque l'on ôte le borax d'une composition adhésive comprenant une combinaison selon l'invention, en particulier une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre, on observe des valeurs de CT5 à 75°C inférieures ou égales, comparativement à la même composition contenant du borax.

Lorsque l'on ôte le borax d'une composition adhésive ne comprenant pas une combinaison selon l'invention, on observe des valeurs de CT5 à 75°C supérieures, comparativement à la même composition contenant du borax.

10 Ainsi, pour une composition adhésive comprenant une combinaison selon l'invention, on obtient des valeurs de Δ CT5 à 75°C positives, alors que l'on obtient des valeurs de Δ CT5 à 75°C négatives pour des compositions ne comprenant pas une combinaison selon l'invention.

15 Ainsi, la combinaison selon l'invention, permet de diminuer la teneur en composés porteurs de bore et même de supprimer les composés porteurs de bore d'une composition adhésive, tout en maintenant, voire en améliorant les performances de collage de cette composition.

Pour des compositions adhésives comprenant une combinaison selon l'invention, en particulier une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre, présentant

un ratio compris entre 50/50 et 70/30, on observe des valeurs de CT5 à 75°C inférieures, comparativement à la même composition contenant du borax.

5 Ainsi, la combinaison selon l'invention, pour un ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule compris entre 50/50 et 70/30 permet de diminuer la teneur en composés porteurs de bore et même de supprimer les composés porteurs de bore d'une composition adhésive, tout en améliorant les performances de collage de cette composition.

10 Les meilleurs résultats sont obtenus pour une composition adhésive comprenant une combinaison selon l'invention à un ratio de 70/30, pour lequel une diminution exceptionnelle de la valeur des valeurs de CT5 à 75°C est observée. On obtient ainsi une valeur de Δ CT5 à 75°C supérieure à +8.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule pour diminuer la teneur en composés porteurs de bore d'une composition adhésive.
2. Utilisation selon la revendication 1 pour supprimer les composés porteurs de bore dans ladite composition adhésive
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'amidon de légumineuse est un amidon de pois, préférentiellement de pois lisse, et/ou dans laquelle l'amidon de tubercule est une fécule de pomme-de-terre.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule est une combinaison amidon de pois / fécule de pomme-de-terre.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de ladite combinaison est compris entre 5/95 et 95/5, préférentiellement entre 20/80 et 90/10, préférentiellement entre 25/75 et 80/20, encore préférentiellement entre 40/60 et 75/25, ou en ce qu'il est proche d'environ 70/30 ou proche d'environ 50/50.
6. Composition adhésive, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule, de l'eau, et en ce qu'elle présente une teneur en composés porteurs de bore inférieure à 2% en poids par rapport au poids total d'amidon de ladite composition adhésive,

préférentiellement inférieure à 1,4%, préférentiellement inférieure à 0,90%,
préférentiellement inférieure à 0,01%.

- 5 7. Composition adhésive selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle est exempte de composés porteurs de bore.
- 10 8. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 6 à 7, dans laquelle la combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule est une combinaison amidon de pois / féculé de pomme-de-terre.
- 15 9. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le ratio en poids amidon de légumineuse / amidon de tubercule de ladite combinaison est compris entre 5/95 et 95/5, préférentiellement entre 20/80 et 90/10, préférentiellement entre 25/75 et 80/20, encore préférentiellement entre 40/60 et 75/25, ou en ce qu'il est proche d'environ 70/30 ou proche d'environ 50/50.
- 20 10. Composition adhésive l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que ladite combinaison est comprise dans la partie primaire et/ou secondaire de ladite composition adhésive, préférentiellement au moins dans la partie secondaire, encore préférentiellement dans la partie primaire et secondaire.
- 25 11. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 6 à 10 comportant une partie primaire et une partie secondaire, l'amidon desdites parties primaire et secondaire étant une combinaison amidon de pois / féculé de pomme-de-terre, dans laquelle le ratio en poids amidon de pois / féculé de pomme-de-terre est préférentiellement compris entre 5/95 et 95/5, préférentiellement entre 20/80 et 90/10, préférentiellement entre 25/75 et 80/20, encore préférentiellement entre 40/60 et 75/25.
- 30

12. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 6 à 11 caractérisée en ce que ladite combinaison représente 10 à 40% en poids par rapport au poids total de ladite composition adhésive.
- 5 13. Composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 6 à 12 caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en matière sèche en poids par rapport au poids total de ladite composition supérieure à 20%, préférentiellement comprise entre 20 et 35%.
- 10 14. Procédé de fabrication d'une composition adhésive, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'au moins une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule selon l'invention, d'eau, et d'une quantité de composés porteurs de bore inférieure à 2% en poids par rapport au poids total de l'amidon de ladite composition adhésive, préférentiellement inférieure à 1,4%,
15 préférentiellement inférieure à 0,09%, préférentiellement inférieure à 0,01%.
15. Procédé de fabrication d'une composition adhésive selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il ne met pas en œuvre de composés porteurs de bore.
- 20 16. Carton ondulé comprenant au moins une cannelure et au moins une couverture, caractérisé en ce que les joints de colle de ladite cannelure sur la couverture comprennent une combinaison amidon de légumineuse / amidon de tubercule, de préférence exempte d'atomes de bore.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 776379
FR 1350287

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 688 471 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 9 août 2006 (2006-08-09) * alinéas [0101], [0111], [0125], [0141]; revendications 9,10 *	1,2,6-16	C09J103/02 B31F1/20
A	FR 2 846 662 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 7 mai 2004 (2004-05-07) * le document en entier *	1-16	
A	EP 1 352 939 A1 (REMY IND N V [BE]) 15 octobre 2003 (2003-10-15) * le document en entier *	1-16	
A,D	EP 0 229 741 A2 (ROQUETTE FRERES [FR]) 22 juillet 1987 (1987-07-22) * le document en entier *	1-16	
A	WO 98/50478 A1 (NAT SILICATES LTD [CA]) 12 novembre 1998 (1998-11-12) * le document en entier *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 août 2013		Zellner, Armin	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1350287 FA 776379

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-08-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1688471	A1	09-08-2006	AT 365781 T	15-07-2007
			AU 2006200271 A1	24-08-2006
			BR PI0600407 A	03-10-2006
			CA 2532017 A1	07-08-2006
			CN 1817998 A	16-08-2006
			CN 102127377 A	20-07-2011
			CO 5790173 A1	31-08-2007
			DE 602006000024 T2	06-03-2008
			DK 1688471 T3	22-10-2007
			EC SP066350 A	24-11-2006
			EP 1688471 A1	09-08-2006
			ES 2289734 T3	01-02-2008
			FR 2881749 A1	11-08-2006
			JP 5188678 B2	24-04-2013
			JP 2006249414 A	21-09-2006
			KR 20060090181 A	10-08-2006
			PT 1688471 E	04-10-2007
			SI 1688471 T1	31-12-2007
			US 2006180286 A1	17-08-2006

FR 2846662	A1	07-05-2004	AU 2003285452 A1	03-06-2004
			BR 0316074 A	27-09-2005
			CA 2502930 A1	27-05-2004
			CN 1711332 A	21-12-2005
			EC SP055775 A	11-08-2005
			EP 1558690 A1	03-08-2005
			FR 2846662 A1	07-05-2004
			JP 4694205 B2	08-06-2011
			JP 2006505664 A	16-02-2006
			KR 20050086426 A	30-08-2005
			US 2006113028 A1	01-06-2006
			WO 2004044082 A1	27-05-2004

EP 1352939	A1	15-10-2003	AT 312892 T	15-12-2005
			AU 2003226789 A1	27-10-2003
			BR 0308926 A	04-01-2005
			CN 1643100 A	20-07-2005
			DE 60302780 T2	07-09-2006
			EP 1352939 A1	15-10-2003
			EP 1497388 A1	19-01-2005
			ES 2252686 T3	16-05-2006
			JP 4401787 B2	20-01-2010
			JP 2005522563 A	28-07-2005
			MX PA04010012 A	13-12-2004
			US 2005163974 A1	28-07-2005
			WO 03087253 A1	23-10-2003

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1350287 FA 776379

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-08-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0229741 A2	22-07-1987	DE 3768282 D1	11-04-1991
		DK 23287 A	18-07-1987
		EP 0229741 A2	22-07-1987
		FI 870185 A	18-07-1987
		FR 2593186 A1	24-07-1987
		NO 870186 A	20-07-1987
WO 9850478 A1	12-11-1998	AT 245179 T	15-08-2003
		AU 748813 B2	13-06-2002
		AU 7327698 A	27-11-1998
		BR 9808717 A	30-10-2001
		CA 2288808 A1	12-11-1998
		DE 69816437 D1	21-08-2003
		EP 0981586 A1	01-03-2000
		US 6056816 A	02-05-2000
		WO 9850478 A1	12-11-1998