PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 :		(11) Numéro de publication internationale:
A23C 9/137, 19/16	A1	WO 00/25597
		(43) Date de publication internationale: 11 mai 2000 (11.05.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02669

(22) Date de dépôt international: 2 novembre 1999 (02.11.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/13752 2 novembre 1998 (02.11.98) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: COMPAGNIE GERVAIS DANONE [FR/FR]; 126–130, rue Jules Guesde, F–92302 Levallois Perret (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: BARBEAU, Jean–Yves [FR/FR]; 96, rue Daniel de Cosnac, F–19100 Brive–la–Gaillarde (FR). GAUTHIER, Pierre [FR/FR]; 36, avenue du Maréchal Joffre, F–91400 Orsay (FR). LAM, David [CA/FR]; 20, rue Pierre–Louis Guyard, F–78360 Montesson (FR). NOBLE, Olivier [FR/FR]; 11, rue des Pommiers, F–91400 Orsay (FR).

(74) Mandataires: VIALLE–PRESLES, Marie–José etc.; Cabinet Ores, 6, avenue de Messine, F–75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, FI, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(54) Title: DAIRY PRODUCT CAPSULES AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: CAPSULES DE PRODUIT LAITIER ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract

The invention concerns dairy product capsules and the method for making them. The capsules comprise a coating including a food polymer, reactive to multivalent ions, inside which is confined a dairy product. The capsules are characterised in that they have a breaking force higher than 0.5 N. The invention is applicable in the food processing industry.

(57) Abrégé

La présente invention est relative à des capsules de produit laitier et à leur procédé de fabrication. Les capsules comprennent une enveloppe comprenant au moins un polymère à usage alimentaire, réactif aux ions multivalents, à l'intérieur de laquelle est confiné un produit laitier, et sont caractérisées en ce qu'elles possèdent une force à la rupture supérieure à 0,5 N. Application à l'industrie agro–alimentaire.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

CAPSULES DE PRODUIT LAITIER ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

L'invention est relative à des capsules de produit laitier comprenant une enveloppe dans laquelle est confiné ledit produit laitier, ainsi qu'à un procédé de fabrication de ces capsules.

L'enrobage de yaourt dans un polymère alimentaire (alginate de sodium) par la technique du gouttage du yaourt dans l'alginate en solution est déjà connu (Demande de Brevet japonaise au nom de MEIJI MILK PROD. CO. Ltd, publiée sous le numéro 62 - 130 645) : il est indiqué dans ce document que l'on obtient ainsi des capsules de forme sphérique (billes de yaourt).

Toutefois, les capsules de yaourt obtenues selon cette Demande de Brevet japonaise présentent de nombreux inconvénients qui limitent considérablement leurs possibilités d'exploitation industrielle et commerciale :

- il est difficile d'enrober un produit laitier fluide dans les capsules : tous les exemples mentionnés dans la Demande de Brevet japonaise sus-mentionnée recommandant d'utiliser un yaourt de viscosité élevée, supérieure à 2000 mPa.s à 10°C ;
- leur enveloppe d'alginate, aisément déformable, ne permet pas la conservation de leur forme sphérique. Elles sont en outre très fragiles ; elles crèvent si facilement que leur manipulation, en particulier au cours de la fabrication et du conditionnement, est rendue très difficile, voire impossible à une échelle industrielle ;
- elles sont sujettes au phénomène de synérèse, c'est-à-dire à l'exsudation de liquide à la surface de la capsule. Ce phénomène provoque des irrégularités de surface, et crée en outre un environnement favorable au développement microbien, ce qui nuit à la conservation des billes.

Pour pallier ces inconvénients, il est proposé, dans la Demande 62 - 130 645, de plonger les capsules, dès leur formation, dans une solution aseptique ou antiseptique ou une solution de sucre, et de les y laisser, pour préserver leur forme sphérique.

Les Inventeurs se sont donc donné pour but de pourvoir à des capsules de produit laitier résistantes et stables sans nécessiter l'immersion dans une solution de conservation, et présentant, en outre, une perception en bouche agréable pour le consommateur, et ont recherché des polymères d'enrobage qui permettraient de parvenir à ce but.

Ils ont ainsi constaté que la sélection de polymères d'enrobage sur la base de leur résistance à la rupture permettait d'obtenir des capsules possédant les propriétés recherchées.

La présente invention a ainsi pour objet une capsule comprenant une enveloppe, comprenant au moins un polymère à usage alimentaire, réactif aux ions multivalents, à l'intérieur de laquelle est confiné un produit laitier, caractérisée en ce que ladite capsule possède une force à la rupture supérieure à 0,5 N, de préférence comprise entre 0,5 et 1,5 N.

Au sens de la présente invention, on entend par « polymère réactif aux ions multivalents » un polymère à usage alimentaire susceptible de réagir chimiquement avec des ions multivalents (dans le cas présent, il s'agit d'ions ayant perdu plus d'un électron) pour former un réseau réticulé (réticulation chimique, irréversible) sous la forme d'un gel. En particulier, de tels polymères comprennent des unités guluroniques, galacturoniques ou glucuroniques, de façon plus générale des unités uroniques, permettant la chélation des ions multivalents, notamment des ions calcium qui sont présents en grande quantité dans les produits laitiers.

Des polymères à usage alimentaire utilisables pour la préparation de capsules conformes à l'invention sont par exemple les alginates, les gellanes, les pectines, ou les mélanges de ces polymères.

Les capsules conformes à l'invention comprennent avantageusement au moins 40 %, de préférence au moins 45 %, et avantageusement au moins 60% en poids de produit laitier par rapport au poids total de la capsule.

Le produit laitier encapsulé dans l'enveloppe de polymère à usage alimentaire décrite ci-dessus peut être un produit laitier fermenté ou non, et notamment peut être choisi parmi les yaourts, les yaourts à boire, les laits fermentés, les fromages frais, les crèmes desserts et/ou les mousses lactées. Sa texture peut être très fluide (produit laitier de type yaourt à boire) ou bien visqueuse (produit laitier de type yaourt brassé).

Les capsules conformes à l'invention sont préparées par mise en contact du produit laitier à encapsuler avec un bain comprenant, en solution aqueuse, au moins un polymère à usage alimentaire réactif aux ions multivalents tel que défini précédemment. On récupère ensuite les capsules formées, que l'on peut éventuellement rincer, puis sécher.

Selon la nature du produit laitier que l'on souhaite encapsuler, deux variantes principales du procédé de préparation des capsules conformes à l'invention peuvent être mises en oeuvre.

Selon une première variante, la mise en contact s'effectue par gouttage du produit laitier à encapsuler dans le bain de polymère alimentaire.

Pour obtenir des capsules ayant les propriétés souhaitées, on choisira dans ce cas un polymère qui, en solution aqueuse à 1 %, présente une viscosité (mesurée à

25°C et à 60rpm), inférieure à 200 mPa.s, de préférence inférieure à 100 mPa.s.

Ledit polymère est avantageusement sélectionné dans le groupe constitué par :

- les alginates fortement gélifiants de poids moléculaire inférieur ou égal à 100 000 (couramment désignés sous le nom d'alginates dépolymérisés) ; ces alginates sont de préférence sélectionnés dans le groupe constitué par les alginates de sodium et les alginates de potassium ;
- les gellanes faiblement acétylées, et
- les pectines de degré d'estérification inférieur ou égal à 20.

Au sens de la présente invention, on qualifie de « fortement gélifiants » des alginates dont la teneur en acide guluronique est supérieure à 50 % et de « faiblement acétylées » des gellanes dont le degré de substitution maximal en groupes acétyles est de 0,03. Quant au degré d'estérification des pectines, il correspond au pourcentage d'unités galacturoniques des pectines portant un groupement méthoxyle.

A titre d'exemple de mise en oeuvre de cette première variante du procédé conforme à l'invention, les gouttes de produit laitier peuvent être formées à partir d'un tube rigide, dont le diamètre d'ouverture règle le diamètre des gouttes (typiquement de 2 à 15 mm) et qui se trouve à quelques centimètres au-dessus du bain, par exemple à 5-10 cm, la hauteur de chute des gouttes étant ajustée de manière à ce que le produit laitier pénètre bien dans le bain et à ce que les gouttes aient une forme sensiblement sphérique. Pour ce faire, la viscosité du bain doit être relativement faible, préférentiellement inférieure à 200 mPa.s à 50 rpm.

Le produit laitier est avantageusement à une température de 4 à 10°C et le bain à une température de 5

à 50°C environ. La température du bain ne doit toutefois pas excéder 45°C dans le cas où le produit laitier est un yaourt, ceci pour ne pas dégrader les bactéries présentes dans le yaourt.

Les gouttes de produit laitier sont maintenues dans le bain pendant un temps suffisant pour que, par diffusion des ions multivalents, notamment des ions calcium présents dans le produit laitier, se forme autour de ces gouttes une pellicule de gel suffisamment rigide pour permettre de manipuler les capsules ainsi formées. L'épaisseur de cette pellicule de gel est typiquement de 0,1 à 0,5 mm et est fixée par le temps de trempage dans le bain (de 2 à 20 minutes environ).

Selon une seconde variante, la mise en contact s'effectue par coextrusion du produit laitier avec une solution dudit polymère à usage alimentaire. Cette variante permet l'utilisation de solutions de polymères de viscosité élevée pour lesquelles la technique de gouttage du produit laitier dans la solution de polymère n'est plus utilisable. La viscosité de ces solutions peut être supérieure à 200 mPa.s.

On peut utiliser l'une quelconque des techniques de coextrusion connues en elles-mêmes, permettant l'encapsulation de produits alimentaires, en particulier de produits alimentaires pâteux. A titre d'exemple, on citera les techniques décrites dans le Brevet DE 3,432,923, dans la Demande de Brevet Internationale WO 92/14544, dans le Brevet DE 2,402,415, ou dans l'ouvrage : *Microcapsule Processing and Technology*, Marcel Dekker, Inc., Ch. 7, 59-63 (1979).

On utilise un tube à double enveloppe : le produit laitier est acheminé au centre, et la solution comportant au moins un polymère à usage alimentaire réactif aux ions multivalents en périphérie. Dès leur sortie du tuyau intérieur, les gouttes de produit laitier

sont immédiatement recouvertes de la solution de polymère, et sont ensuite introduites dans une solution de chlorure de calcium pendant un temps suffisant pour que la réaction de gélification se poursuive et que l'enveloppe des capsules de produit laitier soit suffisamment résistante pour permettre leur manipulation.

L'épaisseur de l'enveloppe est fonction des débits d'alimentation dans les deux tubes et des viscosités respectives du produit laitier et de la solution de polymère.

Pour la mise en œuvre de cette variante, on utilise une solution de polymère à usage alimentaire dont la viscosité, lors de sa mise en œuvre est d'environ 1100-1200 mPa.s (mesure à 25°C et à 64 s^{-1}), une telle solution étant filante et nappante et se répandant de façon uniforme sur la goutte de yaourt.

Le polymère utilisé est un polymère réactif aux ions multivalents, choisi parmi les alginates fortement gélifiants, les gellanes et les pectines de degré d'estérification inférieur ou égal à 20.

Que l'on utilise la technique de coextrusion ou celle du gouttage, la solution de polymère comprend en outre avantageusement au moins un composé sélectionné dans le groupe constitué par les plastifiants, les sucres, les agents séquestrants des ions multivalents et les agents rétenteurs d'eau.

Le plastifiant est de préférence sélectionné dans le groupe constitué par les alginates peu gélifiants de poids moléculaire inférieur ou égal à 100 000, les pectines de degré d'estérification compris entre 20 et 50, le sorbitol, le glycérol, les maltodextrines et les polyols.

On entend par « alginates peu gélifiants » des alginates dont la teneur en acide mannuronique, motif non réactif aux ions multivalents, est supérieure à 50 %.

De façon particulièrement avantageuse, la présence d'au moins un plastifiant permet d'assouplir le réseau formé par le polymère à usage alimentaire avec les ions multivalents et permet donc une meilleure fonte en bouche de l'enveloppe, lors de la consommation.

Le plastifiant permet également d'empêcher la contraction de la pellicule de polymère à usage alimentaire formée et ainsi de limiter encore le phénomène de synérèse.

La présence éventuelle de sucre assure une meilleure dispersion des macromolécules de polymère à usage alimentaire lors de la préparation de la solution et permet d'ajuster la densité de celle-ci ; en outre, elle permet de modifier le goût du gel constituant l'enveloppe des capsules.

La présence d'un agent séquestrant des ions multivalents permet de piéger les ions multivalents en excès qui contribuent au phénomène de synérèse ; l'agent séquestrant des ions multivalents est de préférence un agent séquestrant des ions calcium sélectionné dans le groupe constitué par les citrates, les phosphates, les pyrophosphates et les métaphosphates. On peut citer, à titre d'exemples et de façon non limitative, le pyrophosphate de tétrasodium ($Na_4P_2O_7$), l'hexamétaphosphate de sodium ($Na_6(PO_3)_6$) et le citrate de sodium ($C_3H_4(OH)(COONa)_3$). En variante, l'agent séquestrant est présent non pas dans la solution de polymère, mais dans le produit laitier.

La présence d'un agent rétenteur d'eau permet de limiter la synérèse. Un tel agent est de préférence sélectionné dans le groupe constitué par la caroube et le guar, ces composés étant des galactomannanes extraits de l'albumen des graines de légumineuses.

Lorsqu'un agent rétenteur d'eau est présent dans le cas de capsules formées par la technique du

gouttage dans le bain, ce dernier est porté à une température suffisante pour abaisser sa viscosité à une valeur inférieure à 200 mPa.s ; une température convenable est par exemple de 30 à 45°C.

Avantageusement, la solution de polymère comprend (exprimés en pourcentages pondéraux par rapport à son volume total) :

a) entre 0,5 et 5 % de polymère à usage alimentaire réactif aux ions multivalents ;

b) entre 0 et 10 % de plastifiant ;

c) entre 0 et 2 % d'agent séquestrant ; et

d) entre 0 et 2 %, de préférence entre 0,4 et 2 %, d'agent rétenteur d'eau.

Elle peut contenir en outre entre 0 et 20 % de sucre.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention, l'étape de récupération des capsules formées est suivie d'au moins un rinçage desdites capsules à l'aide d'eau permutée et/ou sucrée, pour éliminer les traces de polymère non réticulé restant en surface, ce qui permet d'éviter la réagglomération des capsules après leur conditionnement. On pourra par exemple effectuer trois rinçages successifs, puis égoutter convenablement les capsules avant leur conditionnement.

Selon un autre mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention, le rinçage est suivi d'une étape de séchage desdites capsules. Un tel séchage permet d'évaporer l'eau qui est exsudée en surface des capsules après leur fabrication, et donc d'éliminer tout phénomène de synérèse ultérieur. Il peut être réalisé, par exemple, par mise en contact des capsules avec un flux d'air pendant 30 minutes à 5 heures, par exemple à 4°C (dans un réfrigérateur ventilé par exemple).

Les capsules susceptibles d'être obtenues par l'une ou l'autre des variantes du procédé décrit ci-dessus constituent des modes de réalisation préférés de la présente invention.

L'enveloppe de ces capsules comprend avantageusement, par rapport au poids sec total de ses différents constituants :

a) entre 10 et 100% en poids de polymère à usage alimentaire réactif aux ions multivalents ;

b) entre 0 et 90%, de préférence entre 0,5 et 10%, et avantageusement au moins 1% en poids de plastifiant ;

c) entre 0 et 30% en poids d'agent séquestrant des ions multivalent ;

d) entre 0 et 50% d'agent rétenteur d'eau.

Les capsules selon la présente invention permettent en particulier d'enrober un produit laitier fluide, tel qu'un yaourt à boire ou une crème dessert fluide. En outre, elles sont peu fragiles et sont donc aisément manipulables au cours de la fabrication industrielle. Ces capsules peuvent ensuite être conservées telles quelles, sans recourir à une solution de conservation ; elles gardent leur forme sphérique, et on n'observe pratiquement qu'une faible synérèse, qui ne nuit pas à la conservation.

En outre, l'impression en bouche donnée par les capsules conformes à l'invention est très agréable. Contrairement aux capsules décrites dans la Demande japonaise 62-130 645, les capsules conformes à l'invention sont croquantes et libèrent le yoghourt, produisant ainsi une impression de fraîcheur, très appréciée des consommateurs.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront de la description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en œuvre de la présente invention, ainsi qu'aux figures 1 et 2 annexées qui

illustrent, sous forme de courbes représentant la force exercée sur la capsule (en N) en fonction de la déformation (compression) subie par celle-ci (en mm), la résistance à la rupture de capsules selon l'art antérieur (figure 1) et selon la présente invention (figure 2).

Il doit bien être entendu, toutefois, que ces exemples sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

EXEMPLE 1 : COMPOSITION CHIMIQUE, CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES DE DIFFÉRENTES CAPSULES SELON L'INVENTION, EN ABSENCE DE PLASTIFIANT DANS L'ENVELOPPE DESDITES CAPSULES.

Les capsules ont été fabriquées d'après le procédé de gouttage dans un bain selon l'invention. Toutes les mesures de viscosité indiquées ci-dessous ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD de type RVT, à la vitesse de 50 tours/mn.

Les gouttes de produit laitier, d'un diamètre de 10 mm, sont formées à partir d'un tube rigide placé à environ 5 cm au-dessus du bain de trempage, ce dernier étant à une température de 25°C. Une fois formées, et à l'issue du temps de trempage indiqué dans le tableau 1 ci-dessous, les capsules sont récupérées et rincées trois fois à l'aide d'eau permutée.

Le produit laitier utilisé est un yaourt fluide dont la viscosité à 10°C, mesurée à 64 s^{-1}, est de 900 mPa.s. Sa température, au moment du gouttage dans le bain de trempage, est de 5°C environ.

L'alginate utilisé est fortement gélifiant. Il s'agit d'un alginate de sodium qui possède un poids moléculaire de 90 000 dalton environ et une viscosité en solution aqueuse à 1 %, mesurée à 60 rpm et à 20°C, de 75 mPa.s, et qui est commercialisé par la société NUTRASWEET KELCO (MONSANTO) sous la dénomination MANUGEL

GHB, ou encore par la société SKW BIOSYSTEMS sous la dénomination SATIALGINE SG80. La pectine utilisée est commercialisée, par exemple, par la société HERCULES sous le nom GENU PECTIN LM5CS. Elle présente une capacité de gélification élevée, un degré d'estérification de 10% et une viscosité en solution aqueuse à 4%, mesurée à 50 rmp et à 20°C, de l'ordre de 100 mPa.s.

Le tableau 1 résume, pour deux capsules (1) et (2), la composition du bain de trempage (p/v de solution aqueuse), le temps de trempage (min.), le pourcentage de yaourt encapsulé (p/p total de la capsule) et le pourcentage de synérèse, mesuré en pesant le sérum exsudé par une quantité de 50 à 70 g de capsules après une conservation de 24 h à 4°C dans un récipient fermé.

TABLEAU 1

capsules n°	Composition du bain de trempage	temps de trempage (min)	% de yaourt	% synérèse
(1)	1,5 % alginate 10 % sucre	5	71,1	23,4
(2)	4 % pectine 5 % sucre	10	75,3	11,3

Les capsules (1) et (2) sont peu fragiles et présentent, lors de la consommation, un bon croquant.

EXEMPLE 2 : COMPOSITION CHIMIQUE, CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET ORGANOLEPTIQUES DE DIFFÉRENTES CAPSULES SELON L'INVENTION, UN PLASTIFIANT ÉTANT PRÉSENT DANS L'ENVELOPPE DESDITES CAPSULES.

Les capsules ont été obtenues par la technique du gouttage telle que décrite dans l'exemple 1.

Le produit laitier, la pectine et l'alginate sont les mêmes que dans l'exemple 1. Les formulations présentées ci-dessous comportent toutefois, outre les alginates et les pectines de l'exemple 1, d'autres types d'alginates et de pectines qui sont peu gélifiants, dénommés « alginate M » et « pectine LM ».

L'alginate M est un alginate de sodium de poids moléculaire d'environ 18 000 dalton, commercialisé

par la société NUTRASWEET KELCO sous la dénomination MANUCOL LB. La pectine LM (« low methoxy »), commercialisée par la société HERCULES sous la dénomination GENU PECTIN LM 105-AS, est une pectine de degré d'estérification de 46 % et de degré d'amidation de 9 %.

Quant au glycérol présent dans la capsule (4) (voir le tableau 2), il peut par exemple être obtenu auprès de la société LOUIS FRANCOIS sous la référence « glycérol alimentaire ».

Le tableau 2 résume, pour trois capsules (3) à (5), la composition du bain de trempage (p/v de solution aqueuse), le temps de trempage (min.), le pourcentage de yaourt encapsulé (p/p total de la capsule) et le pourcentage de synérèse mesuré selon le protocole décrit dans l'exemple 1.

TABLEAU 2

capsules n°	Composition du bain de trempage	temps de trempage	% de yaourt	% synérèse
(3)	0,75 % alginate 1,5 % pectine LM 10 % sucre	10	60,1	13,0
(4)	1,5 % pectine 0,75 % alginate 5 % glycérol 5 % sucre	10	66,9	12,9
(5)	1,5 % pectine 0,2 % alginate 2,5 % alginate M 10 % sucre	7	69,7	10,0

Les capsules sont suffisamment rigides pour pouvoir être manipulées sans crever, les capsules (3) et (4) étant les plus solides. Lors de la consommation, les capsules (3) et (4) présentent un bon croquant, alors que les capsules (5) sont plus souples. L'effet « peau de raisin » est atténué pour l'ensemble des capsules (3) à (5), le gel étant le moins perceptible dans la formulation (5).

EXEMPLE 3 : FABRICATION DE CAPSULES DE YAOURT PAR COEXTRUSION.

a) Composition de la solution de polymère

La solution qui est utilisée pour former l'enveloppe des capsules a la composition suivante :

- 2 % p/V de pectine LM 5CS (voir exemple 1) ;
- 0,9 % p/V d'alginate fortement gélifiant (voir exemple 1) ;
- 0,45 % p/V de caroube ;
- 5 % p/V de sucre.

Cette solution est utilisée à 20°C, ce qui correspond à une viscosité de 1100-1200 mPa.s (viscosité mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, à 50 rpm).

b) Yaourt utilisé

On utilise un yaourt présentant une viscosité de 1400 à 1650 mPa.s à 10°C (viscosité mesurée à l'aide d'un viscosimètre RHEOMAT 108, à 64 s^{-1}). Lors du procédé par coextrusion présenté dans cet exemple, le yaourt est utilisé à une température de 4 à 6°C.

c) Procédé mis en oeuvre

Le coextrudeur utilisé pour obtenir les capsules de yaourt présentées dans cet exemple est constitué de 2 tubes concentriques.

- le yaourt est acheminé, grâce à une pompe péristaltique, dans le tube intérieur d'un diamètre de 4 mm, à un débit de 660 à 1080 g/heure ;
- la solution de biopolymères décrite ci-dessus est acheminée à l'aide d'une autre pompe péristaltique dans le tube extérieur, d'un diamètre de 8 mm et formant un entrefer de 1 mm avec le tube interne, à un débit de 1200 à 1500 g/heure.

Les extrémités des 2 tubes ne sont pas positionnées au même niveau : le tube extérieur ressort de 5 mm environ par rapport au tube intérieur pour éviter

l'obstruction ou la sortie saccadée du yaourt au contact de la solution de biopolymères.

Les gouttes de yaourt sont formées à la sortie du tube intérieur du coextrudeur, sous l'effet de la gravité. Elles sont instantanément recouvertes par la solution de biopolymères provenant du tube extérieur.

Les gouttes ainsi préformées chutent, d'une hauteur de 10 à 12 cm (calculée pour obtenir des billes sphériques) dans une solution de chlorure de calcium à 2 %, à température ambiante. 1 à 2 minutes de trempage dans cette solution permettent aux ions calcium contenus dans le yaourt et la solution de trempage de diffuser dans l'enveloppe des billes et d'achever la gélification (durcissement de l'enveloppe).

Les billes sont alors extraites de la solution de chlorure de calcium à l'aide d'un tamis et rincées dans 3 bains successifs d'eau permutée, ce qui permet d'éviter la réagglomération des billes après leur conditionnement et de rincer l'excès de chlorure de calcium. Après le dernier rinçage, les billes sont égouttées, puis conditionnées.

d) Caractéristiques physiques et organoleptiques des billes obtenues par coextrusion

Les billes obtenues ont un diamètre de 10 à 11 mm, avec une enveloppe de 0,7 à 1,5 mm d'épaisseur. Elles comportent de 40 à 45 % de yaourt et de 55 à 60 % de gel (enveloppe), ces pourcentages étant exprimés par rapport au poids total de la capsule.

Le taux de synérèse mesuré 48 heures après la fabrication des capsules est de 6 à 10 % ; il est de 10 à 12 % après 7 jours.

Une observation des capsules après 48 heures révèle que ces dernières sont peu fragiles, croquantes, sans effet « peau de raisin ». Le gel relargue bien le yaourt après éclatement de la capsule.

EXEMPLE 4 : COMPARAISON DE LA RÉSISTANCE À LA RUPTURE DE CASPULES DE YAOURT SELON L'INVENTION ET DE CAPSULES DE L'ART ANTÉRIEUR.

Un test de compression uniaxiale a été réalisé afin de mesurer le comportement des capsules soumises à une pression.

Les capsules utilisées sont, d'une part, des capsules obtenues selon l'exemple 2 ci-dessus, et, d'autre part, des capsules de l'art antérieur obtenues d'après l'exemple 1 de la Demande de Brevet japonaise au nom de MEIJI MILK PROD. CO. Ltd, publiée sous le numéro 62 - 130 645. Dans les 2 cas, ces capsules ont un diamètre de 10 mm.

Le test de compression uniaxiale consiste à placer une capsule sur une surface plane horizontale et à la comprimer à l'aide d'un plateau horizontal, de diamètre supérieur à celui de la capsule, qui se déplace verticalement en appuyant sur ladite capsule. Ce plateau est muni d'un capteur qui mesure à chaque instant la force exercée sur la capsule. Un tel appareil est par exemple disponible auprès de la société ADAMEL LHOMARGY sous le nom DY20. La vitesse de déplacement du plateau utilisée est de 200 mm/min.

La figure 1 représente le comportement des capsules de l'art antérieur et la figure 2 celui des capsules selon la présente invention, la compression (en mm) figurant en abscisses et la force appliquée (en Newton) en ordonnées.

Pour les capsules de l'art antérieur, on observe un profil de courbe sensiblement linéaire, ce qui traduit un écrasement progressif de la capsule, qui adopte la forme qu'on lui impose et ne résiste donc pas à la compression. Il s'agit d'un comportement de type « liquide » : une réduction de 30 % du diamètre des

capsules est observée dès 0,3 N, puis les capsules continuent à s'aplatir et à se déformer sans se rompre.

En revanche, pour les capsules réalisées selon la présente invention (figure 2), la courbe présente une forme exponentielle, les capsules résistant à une pression de 1 N en ne se déformant que de 30 % environ par rapport à leur taille initiale. Puis, si la force appliquée augmente, la courbe présente une cassure franche, qui traduit la rupture de la capsule.

Il ressort ainsi que les capsules selon l'invention ont un comportement élastique : elles résistent fortement à la déformation jusqu'à la rupture de l'enveloppe. D'une façon générale, les capsules selon l'invention présentent une force à la rupture supérieure à 0,5 N. Selon la texture en bouche recherchée, celle-ci peut varier de 0,5 à 1,5 N.

REVENDICATIONS

1. Capsule comprenant une enveloppe comprenant au moins un polymère à usage alimentaire, réactif aux ions multivalents, à l'intérieur de laquelle est confiné un produit laitier, caractérisé en ce que ladite capsule possède une force à la rupture supérieure à 0,5 N.

2. Capsule selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère à usage alimentaire comprend des unités sélectionnées dans le groupe constiué par les unités guluroniques, galacturoniques et glucoroniques.

3. Capsule selon une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit polymère à usage alimentaire est choisi dans le groupe constitué par les alginates, les gellantes, les pectines, et leurs mélanges.

4. Capsule selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 40% en poids de produit laitier par rapport au poids total de la capsule.

5. Capsule selon l'une quelconque de revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit produit laitier est choisi par les yaourts, les yaourts à boire, les laits fermentées, les fromages frais, les crèmes desserts et/ou les mousses lactées.

6. Procédé de fabrication de capsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- préparation d'une solution aqueuse d'au moins un polymère à usage alimentaire réactif aux ions multivalents tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ;
- mise en contact du produit laitier avec ladite solution ; et
- récupération des capsules formées.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite mise en contact s'effectue par coextrusion dudit produit laitier avec ladite solution.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite mise en contact du produit laitier avec ladite solution s'effectue par gouttage dudit produit laitier dans un bain de ladite solution.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit polymère à usage alimentaire présente en solution aqueuse à 1%, une viscosité à 25°C et à 60 rpm inférieure à 200 mPa.s.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit polymère à usage alimentaire est sélectionné dans le groupe constitué par :

- les alginates fortement gélifiants de poids moléculaire inférieur ou égal à 100 000,
- les gellanes faiblement acétylées,
- les pectines de degré d'estérification inférieur ou égal à 20.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisée en ce que la solution de polymère comprend, en outre, au moins un composé sélectionné dans le groupe constitué par les plastifiants, les sucres, les agents séquestrants des ions multivalents et les agents rétenteurs d'eau.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le plastifiant est sélectionné dans le groupe constitué par les alginates peu gélifiants de poids moléculaire inférieur ou égal à 100 000, les pectines de degré d'estérification compris entre 20 et 50, le sorbitol, le glycérol, les maltodextrines et les polyols.

13. Procédé selon une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que l'agent séquestrant des ions multivalents est un agent

séquestrant des ions calcium sélectionné dans le groupe constitué par les citrates, les phosphates, les pyrophosphates et les métaphosphates.

14. Procédé selon une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'agent rétenteur d'eau est sélectionné dans le groupe constitué par la carouble et le guar.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la solution de polymère comprend, exprimés en pourcentages pondéraux par rapport au volume total de ladite solution :

a) entre 0,5 et 5% de polymère à usage alimentaire réactif aux ions multivalents ;

b) entre 0 et 10% de plastifiant ;

c) entre 0 et 2% d'agent séquestrant ; et

d) entre 0 et 2% d'agent rétenteur d'eau.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que l'étape de récupération des capsules formées est suivie d'au moins un rinçage desdites capsules à l'aide d'eau permutée et/ou sucrée.

17. Procédé selon la revendications 16, caractérisé en ce que le rinçage est suivi d'une étape de séchage desdites capsules.

18. Capsule selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, susceptible d'être obtenue par un procédé selon la revendication 7.

19. Capsule selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, susceptible d'être obtenue par un procédé selon une quelconque des revendications 8 à 10.

20. Capsule selon une quelconque des revendications 18 ou 19, susceptible d'être obtenue par un procédé selon une quelconque des revendications 11 à 17.

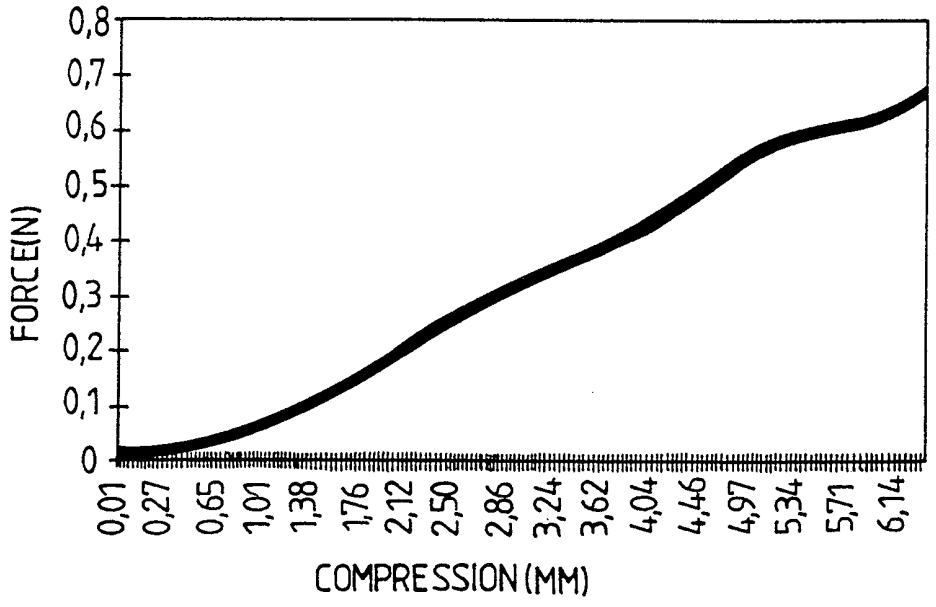
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
FORCE(N)
0,01
0,27
0,65
1,01
1,38
1,76
2,12
2,50
2,86
3,24
3,62
4,04
4,46
4,97
5,34
5,71
6,14
COMPRESSION (MM)

FIG.1

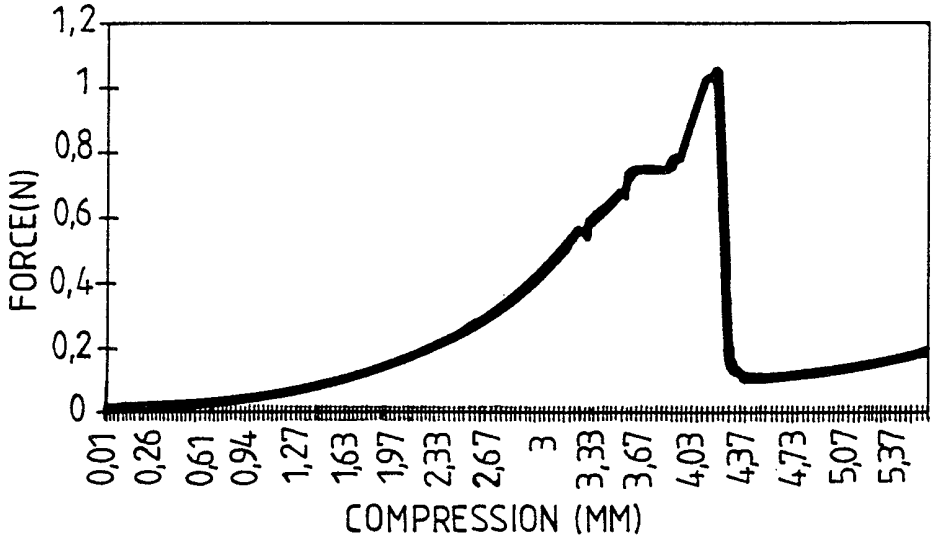
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
FORCE(N)
0,01
0,26
0,61
0,94
1,27
1,63
1,97
2,33
2,67
3
3,33
3,67
4,03
4,37
4,73
5,07
5,37
COMPRESSION (MM)

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/FR 99/02669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23C9/137 A23C19/16

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 A23C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 091 (C-162), 15 April 1983 (1983-04-15) & JP 58 020176 A (TOUYOU SEIKAN KK), 5 February 1983 (1983-02-05)	1-6, 8-10, 15-20
Y	abstract ---	7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8321 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 83-50085K XP002110181 & JP 58 063373 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD), 15 April 1983 (1983-04-15) abstract --- -/--	1-4

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 February 2000	29/02/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Desmedt, G

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No
PCT/FR 99/02669

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 24 02 415 A (UNILEVER) 25 July 1974 (1974-07-25) claim 1; figure	7
A	US 4 375 481 A (K. KUWABARA) 1 March 1983 (1983-03-01) claim 1; example 1	1,6,7
A	EP 0 048 123 A (MERCK) 24 March 1982 (1982-03-24) claim 5; example 2	1,6

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/FR 99/02669

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 58020176 A	05-02-1983	NONE	
JP 58063373 A	15-04-1983	JP 1361670 C	30-01-1987
		JP 61029698 B	08-07-1986
DE 2402415 A	25-07-1974	GB 1484562 A	14-09-1977
		AT 343449 B	26-05-1978
		AT 45874 A	15-09-1977
		AU 6479674 A	24-07-1975
		BE 810091 A	23-07-1974
		CA 1008294 A	12-04-1977
		ES 422526 A	01-05-1976
		FR 2214522 A	19-08-1974
		IE 38762 B	24-05-1978
		IT 1004763 B	20-07-1976
		JP 50046822 A	25-04-1975
		JP 57026735 B	07-06-1982
		LU 69223 A	25-09-1974
		NL 7400889 A	25-07-1974
		US 3922360 A	25-11-1975
		ZA 7400418 A	27-08-1975
US 4375481 A	01-03-1983	NONE	
EP 48123 A	24-03-1982	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem e Internationale No
PCT/FR 99/02669

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A23C9/137 A23C19/16

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 A23C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 091 (C-162), 15 avril 1983 (1983-04-15) & JP 58 020176 A (TOUYOU SEIKAN KK), 5 février 1983 (1983-02-05)	1-6, 8-10, 15-20
Y	abrégé ---	7
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8321 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 83-50085K XP002110181 & JP 58 063373 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD), 15 avril 1983 (1983-04-15) abrégé --- -/--	1-4

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 février 2000	29/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen 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	Desmedt, G

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den .e internationale No
PCT/FR 99/02669

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 24 02 415 A (UNILEVER) 25 juillet 1974 (1974-07-25) revendication 1; figure	7
A	US 4 375 481 A (K. KUWABARA) 1 mars 1983 (1983-03-01) revendication 1; exemple 1	1,6,7
A	EP 0 048 123 A (MERCK) 24 mars 1982 (1982-03-24) revendication 5; exemple 2	1,6

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 99/02669

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 58020176	A	05-02-1983	AUCUN		
JP 58063373	A	15-04-1983	JP	1361670 C	30-01-1987
			JP	61029698 B	08-07-1986
DE 2402415	A	25-07-1974	GB	1484562 A	14-09-1977
			AT	343449 B	26-05-1978
			AT	45874 A	15-09-1977
			AU	6479674 A	24-07-1975
			BE	810091 A	23-07-1974
			CA	1008294 A	12-04-1977
			ES	422526 A	01-05-1976
			FR	2214522 A	19-08-1974
			IE	38762 B	24-05-1978
			IT	1004763 B	20-07-1976
			JP	50046822 A	25-04-1975
			JP	57026735 B	07-06-1982
			LU	69223 A	25-09-1974
			NL	7400889 A	25-07-1974
			US	3922360 A	25-11-1975
			ZA	7400418 A	27-08-1975
US 4375481	A	01-03-1983	AUCUN		
EP 48123	A	24-03-1982	AUCUN		