

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 juin 2016 (23.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/097328 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

A23L 7/109 (2016.01) A23L 11/00 (2016.01)  
A23K 10/00 (2016.01) A23L 11/30 (2016.01)  
A23K 10/30 (2016.01) A23P 30/20 (2016.01)  
A23P 20/20 (2016.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2015/080563

(22) Date de dépôt international :

18 décembre 2015 (18.12.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1462811 18 décembre 2014 (18.12.2014) FR

(71) Déposants : INSTITUT NATIONAL DE LA RE-  
CHERCHE AGRONOMIQUE (INRA) [FR/FR]; 147  
rue de l'Université, 75338 Paris (FR). CENTRE INTER-  
NATIONAL D'ÉTUDES SUPÉRIEURES EN  
SCIENCES AGRONOMIQUES [FR/FR]; 2 Place Pierre  
Viala, 34060 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs : ABECASSIS, Joël; 2 rue F. Chopin, 34920  
Le Crès (FR). LALEG, Karima; 50 rue Croix de Las  
Cazes, 34000 Montpellier (FR). CASSAN, Denis; 13 bis  
rue Saint Louis, 34000 Montpellier (FR). MICARD, Valé-  
rie; 11 rue Vivaldi, 34070 Montpellier (FR).

(74) Mandataire : CABINET NONY; 3 rue de Penthièvre,  
75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING DOUGH INTENDED FOR FOOD FOR HUMAN CONSUMPTION AND/OR ANI-  
MAL FEEDS COMPRISING AT LEAST 35% OF LEGUMINOUS PLANT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE PATE DESTINEE A L'ALIMENTATION HUMAINE ET/OU ANIMALE COM-  
PRENANT AU MOINS 35 % DE LEGUMINEUSE

(57) Abstract : The invention relates to a process for obtaining an extruded or laminated dough intended for food for human consumption and/or animal feed, comprising at least the following steps: a) hydrating a flour and/or a semolina, or a mixture of flours and/or semolinas, comprising at least 35% by weight of leguminous plant or of a mixture of leguminous plants, relative to the total dry weight of said flour and/or semolina, or said mixture of flours and/or semolinas, at a temperature below ambient temperature, preferably at a temperature below 15°C, so as to obtain a hydrated flour and/or semolina or a hydrated mixture of flours and/or semolinas; b) kneading the hydrated flour and/or semolina, or the hydrated mixture of flours and/or semolinas, obtained in step a), at a temperature below ambient temperature, preferably at a temperature below 15°C, so as to obtain a kneaded material; and c) extruding or laminating the kneaded material obtained in step b) at a temperature below 55°C, preferably at a temperature between 35°C and 45°C, so as to obtain an extrudate, or preferably at a temperature between 28°C and 30°C, so as to obtain a laminated dough, said process being carried out under conditions appropriate for reducing and/or inhibiting enzymatic reactions, preferably oxidation enzymatic reactions, and non-enzymatic reactions, preferably free-radical non-enzymatic reactions.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé d'obtention d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, comprenant au moins les étapes suivantes : a) hydrater une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule, ou dudit mélange de farines et/ou de semoules, à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir une farine et/ou une semoule ou un mélange de farines et/ou de semoules hydraté(e); b) malaxer la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoule hydraté(e) obtenu(e) à l'étape a), à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir un malaxât; et c) extruder ou laminier le malaxât obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 55 °C, de préférence

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/097328 A1



---

à une température comprise entre 35 °C et 45 °C, pour obtenir un extrudât ou de préférence à une température comprise entre 28 °C et 30 °C, pour obtenir une pâte laminée, ledit procédé étant réalisé dans des conditions appropriées pour réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et les réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires.

**PROCEDE DE FABRICATION DE PATE DESTINEE A L'ALIMENTATION**  
**HUMAINE ET/OU ANIMALE COMPRENANT AU MOINS 35 % DE**  
**LEGUMINEUSE**

5

**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention décrit un procédé d'obtention d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, à base d'une farine et/ou d'une semoule, ou d'un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuses.

10

Plus particulièrement, le procédé est mis en œuvre dans des conditions appropriées pour réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, plus particulièrement les réactions enzymatiques d'oxydation, et les réactions non enzymatiques, plus particulièrement les réactions non enzymatiques radicalaires.

15

De manière générale, les inventeurs ont mis au point un procédé permettant de fabriquer à l'échelle industrielle, sans modification nécessaire des équipements utilisés en routine, des pâtes à base de n'importe quelle légumineuse, et incorporant des quantités très importantes, voire uniquement des légumineuses.

20

Ce procédé repose sur une maîtrise des étapes d'hydratation et de malaxage conduisant à la fabrication de la pâte, sans rencontrer de problème de « mottage », phénomène décrit dans l'état de la technique.

Enfin, ce procédé conduit à l'obtention de produits alimentaires de qualités rhéologiques, culinaires et organoleptiques satisfaisantes et, par ailleurs, intéressantes d'un point de vue nutritionnel.

25

**ARRIERE PLAN TECHNIQUE**

30

Selon plusieurs études nutritionnelles menées au cours de ces dernières décennies (OMS/FAO, 2002 ; Expertise scientifique collective INRA, 2010), les pratiques alimentaires ont connu une transition depuis le XXème siècle, vers une alimentation riche en produits animaux. D'après la FAO, la consommation mondiale de viande animale a atteint 286,2 millions de tonnes en 2010 et devrait progresser de 200 millions de tonnes entre 2010 et 2050, soit pratiquement un doublement des volumes actuellement produits. Ce

nouveau modèle d'alimentation s'est substitué au régime alimentaire traditionnel, constitué notamment de protéines d'origine végétale.

Toutefois, la consommation accrue de viande est remise en question, notamment en raison de l'impact néfaste que les activités d'élevage des animaux provoquent sur l'environnement, ainsi que sur la santé humaine. En effet, la consommation excessive de viande augmente la prévalence de maladies chroniques, telles que par exemple l'obésité, le diabète, les maladies cardio-vasculaires, les cancers et l'ostéoporose. Par ailleurs, plusieurs études montrent que ces maladies d'origine alimentaire sont significativement réduites par un retour à un régime alimentaire traditionnel, c'est-à-dire un régime végétal particulièrement riche en céréales et en légumineuses (Cam & de Mejia, 2012 ; Cavazos & de Mejia, 2013 ; Estruch & Salas-Salvado, 2013).

Les aliments combinant les céréales et les légumineuses comme l'idli, sont consommés depuis longtemps dans certains pays émergents (Koh & Singh, 2009 ; Nagaraju & Manohar, 2000 ; Thakur *et al.*, 1995). Ces deux sources alimentaires sont complémentaires au niveau nutritionnel, et leur combinaison au sein d'un seul et même produit permet de bénéficier de la valeur nutritionnelle de chacun des deux aliments (richesse en protéines, fibres, composition en acides aminés essentiels améliorée).

Plusieurs aliments peuvent servir de base à une association céréale-légumineuse, comme le pain (Iwuoha *et al.*, 1997 ; Minarro *et al.*, 2012 ; Mohammed *et al.*, 2012 ; Sadowska *et al.*, 1999), les biscuits (Abu-Salem & Abou-Arab, 2011 ; Gomez *et al.*, 2008 ; Rababah *et al.*, 2006), le couscous et les pâtes destinées à l'alimentation (Nielsen *et al.*, 1980 ; Petitot *et al.*, 2010a ; Petitot *et al.*, 2010b ; Petitot & Micard, 2010 ; RayasDuarte *et al.*, 1996 ; Sadeghi & Bhagya, 2008 ; Zhao *et al.*, 2005).

Les pâtes alimentaires à base de céréales, comme le blé dur ou le blé tendre, constituent un aliment qu'il serait avantageux d'enrichir en légumineuse. Les pâtes alimentaires constituent en effet un aliment courant, bon marché, facile à préparer et à accommoder, apprécié de toutes les catégories de la population et qui se conserve très longtemps, notamment lorsqu'il se présente sous la forme de pâtes sèches. Ainsi, des pâtes alimentaires combinant céréales et légumineuses permettraient de disposer de produits alimentaires dont les qualités nutritionnelles pourraient bénéficier à un grand nombre de consommateurs.

A ce jour, si l'enrichissement en légumineuses des pâtes destinées à l'alimentation humaine a déjà été pratiqué (Petitot *et al.*, 2010a ; Petitot *et al.*, 2010b ; Petitot & Micard, 2010 ; Lamacchia *et al.*, 2010 ; Baiano *et al.*, 2011 ; Jayasena & Nasar-Abbas, 2012), il en ressort que les niveaux de substitution de la céréale par la légumineuse se situent généralement autour de 35 % à 50 % du poids total maximum, dans des modes de préparations mettant en œuvre des conditions classiques de préparation des pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale, notamment les conditions de teneur en eau du malaxât (inférieur à 50 % bs), de temps cumulés d'hydratation et de malaxage (5-40 min), de températures (inférieur à 60 °C) et de pressions d'extrusion (autour de  $1,2 \times 10^5$  hPa), classiquement utilisées dans le domaine.

Les taux précités de substitution de la céréale par la légumineuse, c'est-à-dire environ 35 % à 50 %, permettent d'accroître légèrement la teneur en protéines des pâtes produites. En revanche, les taux de légumineuse précités ne permettent pas d'atteindre une teneur en acides aminés essentiels dans l'aliment mixte fabriqué, apte à satisfaire les besoins en ces acides aminés essentiels particuliers. L'obtention de pâtes ayant un taux de substitution en légumineuse supérieur à celui des produits connus serait donc souhaitable. Cependant, un taux élevé de substitution des céréales par une légumineuse, c'est à dire un taux supérieur à 30-35 %, est susceptible d'altérer les qualités culinaires et organoleptiques des pâtes, en raison notamment de la dilution du réseau de gluten des céréales par les protéines de légumineuses (Sabanis *et al.*, 2006). Un taux élevé de substitution en légumineuse peut aussi être à l'origine de la formation de pâtes collantes et hétérogènes.

Avec les procédés de fabrication connus, l'utilisation de farines ou de semoules de départ comprenant une proportion élevée de farine de légumineuse entraîne la formation de grosses particules pendant le malaxage (mottage), ce qui rend difficiles à réaliser, voire impossibles à réaliser, les premières étapes du processus de fabrication des pâtes destinées à l'alimentation, à savoir l'étape de malaxage et l'étape d'extrusion (Petitot *et al.*, 2010b ; Wood, 2009). Par ailleurs, le même problème de mottage se pose dans les processus de fabrication de pâtes destinées à l'alimentation qui comprennent une étape de malaxage et de laminage du malaxât.

L'existence de ces inconvénients permet d'expliquer la raison pour laquelle, jusqu'à présent, des taux de substitution élevés des céréales par les légumineuses pour la fabrication de pâtes alimentaires ne soient pas ou peu pratiqués, notamment à l'échelle

industrielle, par la mise en œuvre de procédés classiques de préparation des pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale.

On connaît par ailleurs des pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale, à base de légumineuses et/ou de céréales, proposant éventuellement des niveaux de substitution de la farine de blé dur plus élevés que 35 % à 50 %, notamment obtenues par des procédés se distinguant des procédés classiques et/ou nécessitant la présence d'ingrédients particuliers (EP 0 210 448 ; FR 2 978 016 ; US 5,087,470 ; US 2002/155206 ; US 5,989,620).

Par exemple, EP 0 210 448 décrit que, de manière optimale, le poids en matière sèche d'une pâte allant jusqu'à 100 % de légumineuses représente 50 % à 70 %. Des teneurs en matières sèches inférieures à 50 % ou supérieures à 70 % ayant en effet une influence défavorable sur la texture et la couleur du produit final. Cependant, le procédé décrit par EP 0 210 448 repose sur un malaxage très court et un façonnage du malaxât à des pressions réduites, la pâte façonnée étant ensuite traitée à la vapeur saturée ou surchauffée (100-130 °C) pendant 30 sec à 15 min.

Par ailleurs, afin de produire des pâtes à base de légumineuses possédant des propriétés de cuisson acceptables, le brevet US 5,989,620 propose un procédé comprenant une étape de cuisson-extrusion à haute température.

Ainsi, ces deux procédés ne s'apparentent pas aux conditions classiques de fabrication de pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale.

Afin de surmonter ces problèmes liés à la texture, certains documents décrivent la mise en œuvre d'un procédé classique de production de pâtes, en variant la formulation.

On peut citer par exemple le document US 2002/155206, qui propose la mise en œuvre d'un procédé nécessitant la présence obligatoire d'un ou plusieurs agent(s) texturant(s), comme par exemple le gluten, l'œuf de poule.

On connaît du document FR 2 978 016 des pâtes fabriquées au moyen d'un mélange de farine de blé dur et de farine de céréales ou de légumineuses, d'œuf liquide, de lait et d'huile végétale. Cependant, ces pâtes sont le résultat d'une teneur relative précise et contraignante des différents ingrédients entre eux.

Il est également connu du document US 5,087,470 que des pâtes réalisées à partir de farines 100 % légumineuses peuvent être obtenues. Néanmoins, le procédé

d'obtention de ces pâtes repose sur la présence nécessaire de farine d'haricot black gram, pour assurer une bonne cohésion de la préparation et de bonnes propriétés de cuisson.

L'intérêt de maîtriser le taux de substitution des céréales par les légumineuses au sein d'une pâte destinée à l'alimentation peut également concerner, lorsque la substitution est totale, l'alimentation des personnes qui ne doivent pas ingérer de gluten, comme par exemple les individus souffrant de maladie cœliaque ou les personnes hypersensibles au gluten. Toutefois, selon une étude publiée par Lee *et al.* (2007), la disponibilité de produits sans gluten demeure faible malgré son intérêt, et leur coût est sensiblement supérieur aux produits homologues contenant du gluten. La disponibilité de pâtes préparées exclusivement à partir de farine de légumineuses permettrait de diversifier les types de pâtes sans gluten disponibles pour le consommateur.

Les pâtes sans gluten actuellement commercialisées sont fabriquées à partir de farine d'autres céréales que le blé, à savoir le maïs ou le riz, le cas échéant en mélange avec du millet, du lupin, du pois, ou encore du quinoa (fabriquées par SCHAR®, GERBLE®, MA VIE SANS GLUTEN®). Ces pâtes sans gluten sont souvent moins structurées et présentent des propriétés viscoélastiques et culinaires moins avantageuses que les pâtes de blé dur (Hager *et al.*, 2012 ; Lucisano *et al.*, 2012 ; Marti & Pagani, 2013).

Par exemple, il est connu des pâtes à base de farine de légumineuses présentant des propriétés culinaires acceptables, sous réserve de contenir des agents texturants, en particulier un mélange de gomme de guar et de gomme de xanthane (WO 97/29648).

On connaît, en outre, du document EP 1 749 450 des pâtes à base de farines sans gluten, comprenant une étape de malaxage de la farine avec de l'eau, réalisée à une température comprise entre 40 °C et 70 °C, suivi d'une étape de gélatinisation, en présence d'eau ou d'une vapeur à une température comprise entre 100 °C et 135 °C et d'une étape d'extrusion sous vide à une pression comprise entre 40 et 140 bars.

La farine de riz donne un résultat très blanc et un peu collant, peu ferme, alors que la farine de maïs donne des pâtes très jaunes, cassantes, alors que le mélange riz et maïs permet de se rapprocher de la pâte « classique » au blé, sans toutefois l'égaliser. De plus ces types de pâtes sans gluten sont plus pauvres en minéraux (Marti & Pagani, 2013) et en protéines (3 % à 10 % de protéines) qu'une pâte « classique » au blé (Hager *et al.*, 2012).

Ainsi, il existe un besoin de fournir des pâtes alimentaires sans gluten alternatives, possédant des taux en protéines et en minéraux capables d'atteindre des

niveaux satisfaisants, voire plus élevés qu'une pâte 100 % blé, ainsi que des qualités organoleptiques acceptables pour les consommateurs.

De manière générale, il est connu que la qualité finale de la pâte est déterminée par les caractéristiques de la matière première utilisée ainsi que par les conditions opératoires du procédé de fabrication. De par sa richesse en gluten, le blé dur se distingue des autres ingrédients par sa capacité à former une pâte sableuse, après hydratation minimale, dont les propriétés viscoélastiques ainsi que la granulométrie ( $D_{10}=0,5$  mm,  $D_{50}=1$  mm et  $D_{90}=2$  mm) permettent son extrusion dans des conditions de pressions optimales, c'est-à-dire des pressions comprises entre  $8,2 \times 10^4$  hPa et  $1,5 \times 10^5$  hPa, en pratique des pressions autour de  $1,2 \times 10^5$  hPa. De la même manière, des conditions optimales peuvent être déterminées afin de permettre la fabrication de pâtes de blé dur par un procédé de laminage, par exemple dans des conditions de pression atmosphérique et dans des conditions de températures variant entre 28 °C et 30 °C. Après séchage, les pâtes au blé dur présentent des propriétés rhéologiques remarquables, avec un réseau protéique enserrant les granules d'amidon.

La substitution (partielle ou totale) des farines de légumineuses à la semoule de blé dur pour la fabrication de pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale engendre des problèmes technologiques lors des étapes d'hydratation et de malaxage des matières premières, allant jusqu'à rendre impraticable l'étape d'extrusion de la pâte.

Ainsi, la fabrication notamment à l'échelle industrielle, de pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale à base de ou aux légumineuses nécessite donc de mettre à disposition un procédé adapté à la fabrication aisée de telles pâtes obtenues par extrusion, voire de pâtes obtenues par laminage.

## **RESUME DE L'INVENTION**

Un premier aspect de l'invention se rapporte à un procédé d'obtention d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, comprenant au moins les étapes suivantes :

a) hydrater une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule, ou dudit mélange de farines et/ou de semoules, à une température inférieure à la température

ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules hydraté(e) ;

b) malaxer la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoules, hydraté(e) obtenu(e) à l'étape a), à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir un malaxât ; et

c) extruder ou laminier le malaxât obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 55 °C, de préférence à une température comprise entre 35 °C et 45 °C, pour obtenir un extrudât ou de préférence à une température comprise entre 28 °C et 30 °C, pour obtenir une pâte laminée,

ledit procédé étant réalisé dans des conditions appropriées pour réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation, et les réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires.

Un autre aspect de l'invention se rapporte à une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, à base d'une farine et/ou d'une semoule, ou d'un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention.

### **LEGENDE DES FIGURES**

**Figure 1 :** Diagramme d'évaluation par un farinographe du taux d'hydratation minimal de la farine de lentille nécessaire à la formation de pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale.

**Figure 2 :** Diagramme de répartition granulométrique (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) d'un malaxât 100 % fève hydraté à 37 % bs (base sèche) (hydratation minimale) à 41 % bs (courbes 1), 42 % bs (courbe 2), 43 % bs (courbe 3) et 44 % bs (hydratation maximale ; courbe 4), à l'issue d'un temps de malaxage de 20 min.

**Figure 3 :** Diagramme illustrant la granulométrie (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) de malaxâts 100 % fève hydratés à 42 % bs (courbe 1), 43 % bs (courbe 2) ou 44 % bs (courbe 3), à l'issue d'un temps de malaxage de 40 min, à température ambiante.

**Figure 4 :** Diagramme illustrant la répartition granulométrique (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) d'un malaxât 100 % lentille hydraté à 37 % bs (hydratation minimale ; courbe 1), à 38 % bs (courbe 2), à 39 % bs (courbe 3), à 40 % bs (courbe 4) et à 41 % bs (hydratation maximale ; courbe 5), à l'issue d'un temps de malaxage de 20 min.

**Figure 5 :** Diagrammes illustrant les viscosités de farines de fève (A) et de lentille (B) ayant subi (farine traitée ; courbes 1) ou pas (farine native ; courbes 2) un traitement thermique préalable.

**Figure 6 :** Diagramme illustrant la répartition granulométrique (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) de malaxâts 100 % fève hydraté à 44 % bs (courbes 1 et 3) et 100 % lentille hydraté à 40 % bs (courbes 2 et 4), à l'issue d'un temps de malaxage de 40 min, avec (courbes 3 et 4) et sans traitement thermique préalable de la farine de légumineuse (courbes 1 et 2).

**Figure 7 :** Diagramme illustrant la granulométrie (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) de malaxâts 100 % fève malaxés à 44 % bs d'hydratation pendant 20 min (courbes 1 et 2) et 40 min (courbes 3 et 4) à température ambiante (courbes 1 et 3) et à basse température (8 °C ; courbes 2 et 4).

**Figure 8 :** Diagramme illustrant la granulométrie (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) de malaxâts 100 % lentille malaxés à 40 % bs d'hydratation pendant 40 min à basse température (8 °C ; courbe 1) et 20 min à température ambiante (courbe 2).

**Figure 9 :** Diagramme illustrant la granulométrie (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) de malaxâts 100 % fève malaxés à 42 % bs d'hydratation pendant 20 min à température ambiante (courbe 1), à une température de 8 °C (courbe 2) ou de 12 °C (courbe 3).

**Figure 10 :** Diagramme illustrant la granulométrie (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) de malaxâts 100 % lentille malaxés à 40 % bs d'hydratation pendant 10 min sans (courbe 1) et avec traitement antioxydant (courbe 2).

**Figure 11 :** Diagramme illustrant la granulométrie de malaxâts mixte 35 % fève (courbe 1) et 70 % fève (courbe 2) à 40 % bs d'hydratation malaxés pendant 40 min à une température ambiante.

**Figure 12 :** Diagramme illustrant des profils protéiques obtenus par chromatographie liquide haute performance d'exclusion stérique (SEHPLC) suite à des étapes de traitements successifs des protéines par le SDS, puis dans le SDS associé au dithioerythritol (DTE). Les barres 1 représentent les résultats obtenus pour une farine de lentille ; les barres 2, les résultats obtenus pour un malaxât de farine de lentille hydratée à 40 % bs malaxée à 8 °C ; les barres 3, les résultats obtenus pour un malaxât de farine de lentille hydratée à 40 % bs, malaxée à température ambiante ; et les barres 4, les résultats obtenus pour un extrudât de farine de lentille hydratée à 40 % bs, malaxée à 8 °C. Pour chacune des conditions décrites ci-dessus, la fraction protéique soluble dans un tampon contenant 1 % SDS est représentée par « SDS-soluble » ; la fraction protéique insoluble après cette première extraction par un tampon 1 % SDS est ensuite extraite par une deuxième extraction par un tampon contenant 1 % SDS et 20 mM DTE est représentée par « DTE-soluble » ; enfin la fraction insoluble après ces deux extractions successives est représentée par « inextractible ».

**Figure 13 :** Diagramme illustrant la distribution de tailles des protéines de lentille issues de la fraction soluble au SDS. Les barres 1 à 4 se rapportent aux mêmes conditions opératoires que celles décrites à la Figure 11. Les fractions F1S correspondent à des protéines de masses molaires supérieures ou égales à 2 000 kDa ; F2S, à des protéines de masses molaires comprises entre 780 à 95 kDa ; F3S, à des protéines de masses molaires comprises entre 95 et 52 kDa ; F4S, à des protéines de masses molaires comprises entre 52 et 21 kDa ; F5S, à des protéines de masses molaires inférieures à 21 kDa ; et « inextractible » correspond à la fraction insoluble après extraction au SDS et au DTE.

**Figure 14 :** Diagramme illustrant des profils protéiques obtenus par SEHPLC suite à des étapes de solubilisation successives des protéines dans le SDS puis dans le SDS + le DTE. Les barres 1 représentent les résultats obtenus pour une farine de lentille ; les barres 2, les résultats obtenus pour un malaxât de farine de lentille motté (hydratation de 41% bs et malaxage à température ambiante). Pour chacune des conditions décrites ci-dessus, la fraction protéique soluble dans un tampon contenant 1 % SDS est représentée par « SDS-soluble » ; la fraction protéique insoluble après cette première extraction par un tampon 1 % SDS est ensuite extraite par une deuxième extraction par un tampon contenant 1 % SDS et 20 mM DTE est représentée par « DTE-soluble » ; enfin la fraction insoluble après ces deux extractions successives est représentée par « insoluble ».

**Figure 15 :** Diagramme illustrant la granulométrie (fines particules ; moyennes particules ; et grosses particules) des malaxâts 100 % lentille hydratés à 41 % bs en l'absence de pectines (courbe 1) ou en présence de 2 % de pectines (courbe 2), à l'issue d'un temps de malaxage de 20 min, à température ambiante.

**Figure 16 :** Diagramme illustrant l'appréciation des pâtes selon l'invention sur un panel de 43 individus, lors d'un test de dominance temporelle de sensations. En abscisse, sont représentées les pâtes testées, « 100 bléDur », représente des pâtes de blé dur (barre 1) ; « 100 FBT » représente des pâtes à base de farine fève (100 % fève) séchées à basse température (barre 2) ; « 100 FTHT » représente des pâtes à base de farine fève (100 % fève) séchées à haute température (barre 3) ; « Equilibrée » représente des pâtes comprenant un mélange 56 % fève/44 % blé, en poids (barre 4) ; « CelnatCompl » représente des pâtes au blé complet de la marque CELNAT® (barre 5) ; « Schar0gluten » représente des pâtes sans gluten de la marque SCHAR® (barre 6).

## **DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION**

Les inventeurs ont conçu un procédé permettant la fabrication de pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale à base d'une quantité importante de légumineuses, par le biais d'un nouveau procédé. Ce procédé est basé sur la mise en œuvre de conditions opératoires aptes, notamment, à éviter le « mottage » du malaxât lors de l'étape hydratation-malaxage d'une farine et/ou d'une semoule de légumineuse, ou d'un mélange de farines et/ou de semoules de légumineuses.

En empêchant le mottage du malaxât, on facilite grandement les étapes subséquentes d'extrusion, ou de laminage, qui ont pour résultat de structurer et donner la forme voulue à la pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale.

En pratique, ces conditions opératoires comprennent, soit :

- une étape de traitement de la farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules ou des matières premières, par exemple les graines, les fruits ou les tubercules lorsque cela est applicable, ayant servi à la fabrication de ladite farine et/ou semoule dans des conditions de hautes pressions, par un traitement aux ondes électromagnétiques, notamment par rayonnement ultraviolets, infrarouges, micro-ondes, radiofréquences, par un traitement par des champs électriques pulsés, par un traitement au dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), notamment le CO<sub>2</sub> à haute pression, le CO<sub>2</sub> supercritique ou le

CO<sub>2</sub> en phase dense, un traitement par chauffage ohmique, un traitement par des ondes sonores, notamment des ultrasons ou par un traitement hydrothermique ; ces traitements pouvant être réalisés isolément ou en combinaison, préalablement à la réalisation de l'étape d'extrusion ou de laminage ;

- 5                   - une étape d'hydratation et de malaxage à basse température, c'est-à-dire une température inférieure à la température ambiante, de préférence une température inférieure à 15 °C, optionnellement dans des conditions de pression inférieure à la pression atmosphérique ;
- soit l'ajout d'un agent antioxydant en cours de réalisation du procédé.

10               Ces trois types de traitements peuvent être réalisés isolément ou en combinaison.

                  Sans vouloir être liés par une quelconque théorie, les inventeurs ont observé que ces conditions opératoires sont adaptées à la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, en particulier les réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, en particulier les réactions non enzymatiques radicalaires. Ainsi, et de manière surprenante, il existe une corrélation entre la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, notamment d'oxydation, et réactions radicalaires, et la limitation considérable des phénomènes de mottage après hydratation des farines et/ou des semoules de légumineuses, ce qui facilite l'extrusion ou le laminage du malaxât.

20               Par ailleurs, la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention peut être aisément réalisée au moyen d'équipements préexistants, sans nécessiter une adaptation particulière de ces derniers.

                  Enfin, les conditions opératoires du procédé selon l'invention peuvent être facilement mises en œuvre dans le cadre de procédés de fabrication de pâtes destinées à l'alimentation se distinguant des procédés classiques, par exemple des procédés dans lesquels plusieurs étapes, ou l'intégralité des étapes, seraient réalisées dans un même dispositif (voir notamment les procédés décrits dans les documents WO 90/05452 et EP 0 471 103).

### **PROCEDE DE FABRICATION**

Le procédé selon l'invention comporte classiquement 3 étapes, à savoir une étape d'hydratation a), une étape de malaxage b) et une étape d'extrusion ou de laminage c) auxquelles peuvent s'ajouter une étape de séchage.

5 De manière tout à fait avantageuse, les étapes d'hydratation a) et de malaxage b) peuvent être réalisées de manière concomitante, de préférence dans un même dispositif.

Plus précisément, l'invention est relative à un procédé d'obtention d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, comprenant au moins les étapes suivantes :

10 - a) hydrater une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule, ou dudit mélange de farines et/ou de semoules, pour obtenir une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules hydraté(e) ;

15 - b) malaxer la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoules, hydraté(e) obtenu(e) à l'étape a), à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir un malaxât ; et

- c) extruder ou laminer le malaxât obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 50 °C, de préférence à une température comprise entre 35 °C et 45 °C, pour  
20 obtenir un extrudât ou de préférence à une température comprise entre 28 °C et 30 °C, pour obtenir une pâte laminée,

ledit procédé étant réalisé dans des conditions appropriées pour réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et les réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires.

25 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :

- a) hydrater une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule, ou dudit  
30 mélange de farines et/ou de semoules, à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules hydraté(e) ;

- b) malaxer la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoules, hydraté(e) obtenu(e) à l'étape a), à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir un malaxât ; et

5 - c) extruder ou laminier le malaxât obtenu à l'étape b) à une température inférieure à 55 °C, de préférence à une température comprise entre 35 °C et 45 °C, pour obtenir un extrudât ou de préférence à une température comprise entre 28 °C et 30 °C, pour obtenir une pâte laminée,

10 ledit procédé étant réalisé dans des conditions appropriées pour réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et les réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape c) est une étape d'extrusion.

Dans le cadre de l'invention, l'étape d'hydratation est réalisée en présence d'un agent mouillant, en particulier un agent choisi parmi l'eau, le lait, une substance liquide provenant d'un œuf de gallinacé, une huile végétale et leur mélange.

15 En pratique, toute ou partie d'une substance liquide provenant d'un œuf de gallinacé peut être utilisée, à savoir les jaunes, les blancs ou l'œuf entier et leurs mélanges.

L'œuf de gallinacé est de préférence un œuf de poule.

Dans un mode de réalisation particulier, le lait est choisi dans un groupe comprenant un lait d'origine animale et un lait d'origine végétale.

20 Parmi les laits d'origine animale, on peut citer un lait de vache, un lait de chèvre, un lait de brebis et leurs mélanges.

Parmi les laits d'origine végétale, on peut citer le lait de riz, d'avoine, d'amande, de soja, d'arachide, de pois, de seigle, de quinoa, de coco et leurs mélanges.

25 Parmi les huiles végétales, on peut citer l'huile d'olive, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de noix, l'huile d'arachide, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de noisette, l'huile de riz et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation tout à fait préféré, l'agent mouillant est l'eau.

30 En pratique, les paramètres de température, de durée et de vitesse auxquels sont réalisées les différentes étapes d'un procédé classique de fabrication de pâtes destinées à l'alimentation sont bien connus de l'homme de l'art, lorsque ce dernier met en œuvre les dispositifs utilisés en routine.

Néanmoins, il est possible de modifier ces paramètres afin de les adapter à la mise en œuvre des variantes du procédé classique de fabrication de pâtes destinées à l'alimentation, utilisant notamment des dispositifs particuliers, comme par exemple ceux décrits dans les documents WO 90/05452 et EP 0471 103.

5 Les gammes de valeurs des paramètres du procédé selon l'invention sont données ci-après à titre illustratif.

En pratique, l'étape de malaxage, possiblement combinée à l'étape d'hydratation, est réalisée dans un dispositif adapté bien connu dans l'état de l'art, pendant une durée comprise entre 5 sec et 90 min, de préférence une durée comprise entre 5 min et  
10 50 min.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape d'hydratation a) et l'étape de malaxage b) sont réalisées concomitamment, de préférence pendant une durée cumulée comprise entre 5 min et 90 min, de préférence une durée cumulée comprise entre 10 min et 50 min, de préférence une durée cumulée comprise entre 15 min et 45 min.

15 En pratique, le malaxage est réalisé avec une intensité variable.

Par « intensité variable », on entend notamment avec ou sans apport de cisaillement.

Dans un mode de réalisation particulier, le malaxage est réalisé sans cisaillement, à une vitesse comprise entre 50 rpm et 200 rpm, de préférence une vitesse  
20 comprise entre 80 rpm et 150 rpm.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape d'hydratation-malaxage eut être effectué au moyen d'un dispositif doté d'un arbre de malaxage ou d'une vis ou d'une bive, qui crée un cisaillement, comme par exemple, une presse POLYMATIK® de Bühler, ou un dispositif décrit dans les documents WO/905452 et EP 0471103.

25 Les étapes d'hydratation et de malaxage permettent d'apporter une quantité d'agent mouillant, en particulier une quantité d'eau, nécessaire pour hydrater la particule de farine et/ou de semoule jusqu'à son cœur, de sorte à activer les constituants fonctionnels de la farine et/ou de la semoule, à savoir les protéines et les granules d'amidon. Cette hydratation peut également entraîner l'activation de certaines enzymes contenues dans les  
30 matières premières.

L'étape d'extrusion ou de laminage c) permet la structuration et la mise en forme des pâtes par un apport d'énergie mécanique. L'apport d'énergie mécanique assure ainsi la mise en place d'un réseau protéique autour de l'amidon.

Il est rappelé que dans des modes de fabrication non classiques de pâtes destinées à l'alimentation, par exemple mettant en œuvre un dispositif particulier, le réseau de gluten se forme lors d'une étape le malaxage, souvent dénommée pétrissage, car apportant une énergie mécanique plus intense que l'apport d'énergie de l'étape de malaxage selon l'invention.

En effet, l'apport d'énergie mécanique génère des interactions à l'échelle des macromolécules, ce qui résulte en la création d'un nombre suffisant de liaisons inter-chaînes pour former un réseau de protéines qui enchâsse les granules d'amidon, assurant ainsi la continuité et la cohésion de la structure de la pâte. Il est essentiel que l'étape de mise en place de la structure se déroule à basse température, c'est-à-dire à une température inférieure à 55 °C.

Dans le cadre de l'invention, une « bonne structure » de la pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale se manifeste par une pâte homogène, apte à être extrudée ou laminée, c'est-à-dire ni trop molle, ni trop rigide, ni trop élastique, ni trop collante, qui ne casse pas facilement, et confère des propriétés organoleptiques acceptables pour la consommation en alimentation humaine et/ou animale.

En pratique, la réalisation des étapes d'extrusion ou de laminage à des températures inférieures à 55 °C empêche et/ou retarde les mécanismes de transformation des granules d'amidon (phénomènes de gonflement et de gélatinisation), ainsi que les réactions de réticulation des protéines.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape d'extrusion est réalisée à une vitesse inférieure à 50 rpm, de préférence à une vitesse comprise entre 20 rpm et 40 rpm.

Le procédé selon l'invention qui consiste en une extrusion sur système monovis, se distingue du procédé mis en œuvre dans le document EP 0471 103, pour lequel un même dispositif bvis permet à la fois les étapes d'hydratation, de malaxage et d'extrusion en moins de 1 minute, à une vitesse des vis comprise entre 80 rpm et 120 rpm.

En effet, une gélatinisation prématurée des granules d'amidon se traduirait par la formation d'un réseau irrégulier de protéines qui ne conviendrait pas à enchâsser les

granules d'amidon, alors qu'une réticulation prématurée des protéines limiterait leur capacité à participer à la mise en place de ce réseau protéique.

En pratique, le maintien de la température désirée pour la mise en œuvre du procédé de l'invention est réalisé par tout moyen connu de l'homme du métier.

5 Dans un mode de réalisation particulier, le maintien des températures d'hydratation de l'étape a), de malaxage de l'étape b) et de structuration et mise en forme de la pâte de l'étape c) peut être réalisé par la circulation d'un fluide à température contrôlée, dans ou au contact de la paroi du dispositif dans lequel les pâtes selon l'invention sont préparées.

10 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans une pièce climatisée. Dans ce mode de réalisation particulier, le procédé peut être mis en œuvre à une température unique, au moyen d'un dispositif qui aura préalablement été portée à la température désirée.

15 Le procédé selon l'invention est adapté à la fabrication de pâtes fraîches ou de pâtes sèches.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le procédé de fabrication selon l'invention comprend une étape additionnelle suivante :

- d) sécher l'extrudât ou la pâte laminée.

20 Dans le processus de fabrication de pâtes extrudées ou laminées fraîches destinées à l'alimentation humaine et/ou animale, cette étape de séchage n'est pas réalisée.

Par contre, dans le processus de fabrication de pâtes extrudées ou laminées sèches, cette étape de séchage est nécessaire, car elle permet une meilleure conservation du produit obtenu, tout en améliorant la qualité et la texture de la pâte après cuisson. Notamment, l'étape de séchage renforce l'élasticité de la pâte extrudée ou laminée (Petitot *et al.*, 2009a) et a une influence sur la digestion des protéines qui y sont contenues par le consommateur.

25 Il a notamment été reporté que les hautes températures de séchage, c'est-à-dire des températures supérieures à 90 °C, induisent une résistance des protéines à la digestion dans les pâtes au blé dur en particulier quand l'humidité des pâtes est faible au moment du traitement thermique (De Zorzi *et al.*, 2007 ; Petitot *et al.*, 2009a ; Stuknyte *et al.*, 2014). Ceci est relié à une agrégation accrue des protéines par des liaisons covalentes comme les liaisons inter-peptides et les réactions de type réaction de Maillard (Petitot *et al.*, 2009b).

L'étape de séchage d) peut être effectuée soit à une température comprise entre 45 °C et 65 °C, pendant une durée comprise entre 8 h et 20 h ; soit à une température comprise entre 60 °C et 80 °C, pendant une durée comprise entre 3 h et 15 h ; soit à une température comprise entre 80 °C et 110 °C, pendant une durée comprise entre 0,5 h et 3 h.

5 En routine, le séchage peut être effectué à une température d'environ 55 °C pendant une durée d'environ 15 h ; à une température d'environ 70 °C pendant une durée d'environ 9 h ; ou encore à une température d'environ 90 °C pendant une durée d'environ 2 h.

10 Selon un mode de réalisation particulier, les pâtes extrudées ou laminées séchées destinées à l'alimentation humaine et/ou animale selon l'invention présentent une teneur en eau finale comprise entre 10 % et 15 % en poids par rapport au poids total sec.

Selon un mode de réalisation particulier, la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses représentent entre 20 % et 90 % en poids par rapport au poids total sec de la pâte extrudée  
15 ou laminée séchée destinées à l'alimentation humaine et/ou animale selon l'invention.

**Inhibition des réactions enzymatiques, notamment des réactions enzymatiques d'oxydation, et des réactions non enzymatiques, notamment les réactions non enzymatiques radicalaires**

20 La présente invention se rapporte donc à un procédé d'obtention d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale pour lequel la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation, et des réactions non enzymatiques, de préférence des réactions non enzymatiques radicalaires, comprend au moins une étape sélectionnée parmi (i) une  
25 étape consistant à appliquer à la farine et/ou à la semoule, au mélange de farines et/ou de semoules, ou à la matière première ou à un mélange de matières premières, par exemple les graines, ayant servi à la fabrication de ladite farine et/ou semoule ou audit mélange de farines et/ou de semoules, préalablement à la réalisation de l'étape de mise en forme par extrusion ou laminage, un traitement choisi parmi un traitement hydrothermique, un  
30 traitement dans des conditions de hautes pressions, un traitement par des ondes électromagnétiques, un traitement par champs électriques pulsés, un traitement au dioxyde de carbone, un traitement par chauffage ohmique, un traitement par des ondes sonores, ou

une combinaison desdits traitements ; (ii) une étape d'hydratation a) et une étape de malaxage b), ou les étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), à une température inférieure à 15 °C, et préférentiellement à une température variant de 8 °C à 12 °C, optionnellement dans des conditions de pression inférieure à la pression atmosphérique ; (iii) un traitement par un agent antioxydant ; ou (iv) une combinaison de ces étapes.

Par « *matière première* » on entend tout produit de départ ou tout produit intermédiaire destiné à être traité en vue de produire une farine ou une semoule, ce qui inclut une graine, dans le cas des légumineuses, des céréales et des pseudo-céréales, ou encore un fruit et une tubercule, lorsque cela est applicable.

#### Traitement hydrothermique

Selon un mode de réalisation particulier, la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, et non enzymatiques, est/sont réalisée(s) par une étape de traitement de la farine et/ou de la semoule, ou du mélange de farines et/ou de semoules, ou des matières premières ayant servies à la production de ladite semoule et/ou farine, dans des conditions hydrothermiques particulières, de préférence, avant l'étape d'hydratation a), voire pendant les étapes d'hydratation a) et/ou de malaxage b).

En d'autres termes, le second traitement hydrothermique des pâtes façonnées après extrusion ou laminage, tel que décrit dans le document EP 0 210 448 ne rentre pas dans le cadre de la présente invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence des réactions enzymatiques d'oxydation, et des réactions non enzymatiques, de préférences des réactions non enzymatiques radicalaires est/sont réalisée(s) par une étape de traitement hydrothermique de la farine et/ou de la semoule, ou du mélange de farines et/ou de semoules, ou des matières premières ayant servies à la production de ladite semoule et/ou farine, réalisé préalablement à l'étape d'hydratation a) ou préalablement aux étapes d'hydratation a) et de malaxage b) concomitantes, comprenant l'application d'une température variant de 50 °C à 140 °C, mieux à une température variant de 60 °C à 110 °C, de préférence à une température variant de 65 °C à 95 °C.

Par « *traitement hydrothermique* » on entend un traitement thermique de la farine et/ou de la semoule, ou du mélange de farines et/ou de semoules, ou des matières premières ayant servies à la production de ladite semoule et/ou farine, en général à une température supérieure à la température ambiante, dans des conditions d'humidité contrôlée.

5 Ce traitement a pour effet de ne pas assécher la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou semoules ou des matières premières ayant servies à la production de ladite semoule et/ou farine, et de ne pas favoriser la gélatinisation de l'amidon éventuellement contenu dans la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou semoules ou des matières premières ayant servies à la production de ladite semoule et/ou farine.

10 Contrairement au traitement hydrothermique selon l'invention, le traitement hydrothermique réalisé après mise en forme de la pâte, tel que décrit dans le document EP 0 210 448, a pour conséquence une gélatinisation substantielle de l'amidon (voir Petitot & Micard, 2010).

15 L'étape de traitement hydrothermique est réalisée à une température et pendant une période adaptée pour réduire et/ou inhiber les enzymes responsables de ces réactions. Il est dans les compétences de l'homme du métier de définir les paramètres les plus adaptés à ces fins.

20 Dans le cadre de l'invention, il doit être compris que l'étape de traitement hydrothermique est réalisée pendant une période d'autant plus longue que la température est basse. De par ses connaissances générales, l'homme du métier sait adapter la combinaison des valeurs de température et de durée de l'étape de traitement hydrothermique. Le temps de traitement peut s'étaler de 2 min à 60 min et la température de traitement de 60 °C à 140 °C (Alobaidy & Siddiqi, 1981 ; Brunschwiler *et al.*, 2013 ; Henderson *et al.*, 1991 ; Zilic *et al.*, 2012).

25 A titre illustratif, un traitement hydrothermique peut avantageusement être réalisé à une température d'environ 90 °C pendant une durée d'environ 60 min.

Dans le cadre de la présente invention, les conditions d'humidité contrôlée permettent de conférer à la farine et/ou la semoule ou au mélange de farines et/ou de semoules ou des matières premières ayant servies à la production de ladite semoule et/ou  
30 farine une teneur en eau comprise entre 6 % bs et 20 % bs, de préférence entre 8 % bs et 14 % bs.

Traitement dans des conditions de hautes pressions

Par « hautes pressions », on entend des pressions supérieures à la pression atmosphérique, de préférence des pressions variant entre  $5 \times 10^5$  et  $7 \times 10^6$  hPa (Guerrero-Beltran *et al.*, 2009 ; Indrawati *et al.*, 1999 ; Indrawati *et al.*, 2001 ; Rauh *et al.*, 2009 ;  
5 Zhao *et al.*, 2013).

En pratique, ces traitements peuvent être réalisés dans des enceintes fermées hermétiquement, bien connues par l'homme du métier.

L'homme du métier sait déterminer la durée adaptée pour de tels traitements. En pratique, ce traitement est réalisé pendant une période de temps qui varie généralement de  
10 quelques minutes à quelques heures, de préférence entre 2 min et 3 h.

Traitement par un rayonnement électromagnétique

Par « rayonnement électromagnétique », on entend un rayonnement qui transfère de l'énergie à partir d'une source d'énergie vers la matière traitée. Dans le cadre  
15 de l'invention, un traitement par un rayonnement électromagnétique se rapporte plus particulièrement à un traitement par un rayonnement ultraviolet, par un rayonnement infrarouge, par un rayonnement microondes, par des radiofréquences, par un champ électrique pulsé.

- Traitement par un rayonnement ultraviolet (UV)

20 Dans certains modes de réalisations particuliers, le traitement par les rayonnements UV (100-400 nm) peut être réalisé isolément, ou plus particulièrement en combinaison avec un traitement thermique afin d'augmenter l'efficacité de ce dernier.

En pratique, ce traitement peut être réalisé de préférence dans la zone UV-C, c'est-à-dire à une longueur d'onde variant entre 280 nm et 100 nm, pendant une durée  
25 comprise entre quelques secondes et 10 min (Janve *et al.*, 2014 ; Neves *et al.*, 2012 ; Sampedro & Fan, 2014).

- Traitement par rayonnement infrarouges

Dans certains modes de réalisations particuliers, le traitement par les rayonnements infrarouges, c'est-à-dire à une longueur d'onde variant entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 5 mm, de préférence  
30 entre 2  $\mu\text{m}$ -50  $\mu\text{m}$ , peut être réalisé à une puissance comprise entre 814 W et 1003 W pendant une durée comprise entre 10 min et 15 min (Yalcin & Basman, 2015).

- Traitement par un rayonnement microondes

Dans certains modes de réalisations particuliers, le traitement par les microondes est réalisé dans une gamme de fréquences comprise entre 1 GHz et 300 GHz, de préférence entre 1 GHz et 10 GHz.

5           En pratique, le rayonnement microondes possède une fréquence d'environ 2,45 GHz.

L'homme du métier saura déterminer la durée adaptée pour de tels traitements, qui varie généralement de quelques secondes à quelques minutes (Esaka, M., *et al.* 1987 ; Wang et Toledo, 1987). En pratique, le traitement par les microondes peut être réalisé sur  
10       une durée comprise entre 15 secondes et 10 minutes, de préférence entre 30 secondes et 5 minutes.

- Traitement par radiofréquences

Dans certains modes de réalisations particuliers, le traitement par les radiofréquences peut être réalisé entre 4 et 6,7 kV pendant une durée comprise entre 3 min  
15       et 6 min (Manzocco *et al.*, 2008).

Traitement par champs électriques pulsés

Dans certains modes de réalisations particuliers, le traitement par les champs électriques pulsés peut être réalisé à une fréquence comprise entre 50 Hz et 600 Hz, à une  
20       pulsation comprise entre 1,0  $\mu$ s et 7,0  $\mu$ s, entre 30 kV/cm et 45 kV/cm et un temps de traitement total compris entre 345  $\mu$ s et 1 036  $\mu$ s (Aguilo-Aguayo *et al.*, 2010 ; Li *et al.*, 2010 ; Li & Yu, 2012).

Traitements au dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

25       Dans certains modes de réalisations particuliers, le traitement par le dioxyde de carbone est réalisé soit dans des conditions de haute pression, c'est-à-dire une pression comprise entre 5 MPa et 15 MPa, à une température comprise entre 35 °C et 55 °C, pendant une durée comprise entre 5 min et 180 min (Zhang *et al.*, 2010) ; soit en phase dense dans des conditions de pression comprise entre 10 MPa et 50 MPa, à une température comprise  
30       entre 30 °C et 55 °C, pendant environ 30 min (Xiaojun *et al.*, 2009) ; soit à l'état supercritique, c'est-à-dire dans des conditions de pression comprises entre 10,3 MPa et

62,1 MPa, à une température comprise entre 40 °C et 55 °C, pendant une durée d'environ 15 min (Tedjo *et al.*, 2000).

Autres traitements

5 Dans certains modes de réalisations particuliers, un traitement par chauffage ohmique (Castro *et al.*, 2004) ou par ultrasons (O'Donnell *et al.*, 2010 ; Terefe *et al.*, 2014 ; Thakur & Nelson, 1997 ; Yolmeh & Najafzadeh, 2014) peuvent être utilisés.

Hydratation et malaxage à basse température, optionnellement à basse pression

10 Comme déjà spécifié précédemment, l'étape d'hydratation a) et de malaxage b), ou alternativement les étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), sont réalisées à basse température, c'est à dire à une température inférieure à la température ambiante.

Selon un mode de réalisation particulier, la réduction et/ou l'inhibition des  
15 réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, de préférence des réactions non enzymatiques radicalaires, est/sont réalisée(s) par une étape d'hydratation a) et une étape successive de malaxage b), ou des étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), à une température inférieure à 15 °C, et préférentiellement à une température variant de 4 °C à 10 °C,  
20 optionnellement dans des conditions de pressions inférieures à la pression atmosphérique.

Dans certains modes de réalisation, l'étape d'hydratation a), de malaxage b), ou les étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b) peuvent être réalisées à une température variant de 8 °C à 12 °C, optionnellement dans des conditions de pressions inférieures à la pression atmosphérique.

25 Dans certains modes de réalisation, l'étape d'hydratation a), de malaxage b), ou les étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), réalisées à une température inférieure à 15 °C, peuvent être mises en œuvre dans des conditions de pression réduite, c'est-à-dire dans des conditions de pression de préférence inférieures à environ 10<sup>3</sup> hPa, de préférence des pressions proches du vide, c'est-à-dire des pressions au moins inférieures à  
30 1 hPa.

La mise en œuvre de l'étape d'hydratation a), de l'étape de malaxage b), ou des étapes d'hydratation a) et de malaxage b) concomitantes, dans des conditions de pression

réduite permet de réaliser ces étapes dans une atmosphère appauvrie en oxygène et ainsi réduire la production d'espèces radicalaires formées à partir de l'oxygène, soit spontanément, soit du fait de réactions enzymatiques spécifiques.

5 Traitement par des inhibiteurs enzymatiques ou des agents antioxydants

Selon un autre mode de réalisation particulier, la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires est/sont réalisée(s) par la mise en contact de la farine et/ou de la semoule, ou du mélange de  
10 farines et/ou de semoules avec un agent antioxydant ou un ou plusieurs composé(s) inhibiteur(s) des lipoxygénases, des peroxydases, des laccases, ou autres enzymes, à un moment du procédé choisi parmi (i) avant l'étape d'hydratation a), (ii) pendant l'étape d'hydratation a), (iii) pendant l'étape de malaxage b) et (iv) pendant les étapes d'hydratation a) et de malaxage b) concomitantes.

15 Par « autres enzymes », on entend toute enzyme, autre qu'une lipoxygénase, qu'une peroxydase, qu'une laccase, impliquée directement ou indirectement dans tout processus conduisant à l'oxydation d'une molécule biologique de la farine et/ou la semoule rentrant dans la composition de la pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale selon la présente invention. Sont particulièrement visées les enzymes qui participent  
20 directement ou indirectement à l'oxydation des protéines, des glycoprotéines, des lipoprotéines, des lipides, des glycolipides, des polysaccharides ou des substituants portés par ces molécules qui sont des constituants de ladite farine et/ou de ladite semoule, ou leur mélange.

Les agents antioxydants appropriés peuvent être facilement identifiés parmi les  
25 connaissances générales de l'homme de l'art.

Avantageusement, l'agent antioxydant est choisi dans un groupe comprenant l'acide ascorbique ou un de ses sels, l'acide citrique ou un de ses sels, l'acide tartrique ou un de ses sels, un tocophérol, un de leurs dérivés et leur mélange.

Avantageusement, un dérivé et/ou un sel de l'acide ascorbique particulièrement  
30 adapté(s) pour la mise en œuvre de l'invention est/sont choisi(s) parmi l'ascorbate de sodium, l'acide isoascorbique, l'isoascorbate de sodium, le palmitate d'ascorbyle.

Un dérivé de l'acide citrique particulièrement adapté pour la mise en œuvre de l'invention peut être le citrate isopropylique.

Les agents antioxydants peuvent également être choisis dans le groupe comprenant le butylhydroxyanisol, le butylhydroxytoluène, le gallate de propyle, le gallate d'octyle, le gallate de dodécyle, la résine de gayac, l'acide phosphorique, l'acide thiodipropionique, le thiodipropionate de dilauryle et le thiodipropionate de distéaryle, la SOD (superoxyde dismutase), lesquels peuvent être utilisables comme additifs dans l'alimentation.

Les inhibiteurs enzymatiques, qui englobent les inhibiteurs des lipoxigénases, des peroxydases et des laccases ou autres enzymes, notamment d'oxydation, sont préférentiellement choisis dans un groupe comprenant l'acide 3-O-acétyl-11-keto- $\beta$ -boswellique, la baicaléine, l'acide caféique, la curcumine, l'acide 5,8,11-eicosatriynoïque, l'esculétine, l'acide 15(S)-hydroxyeicosa-11Z,13E-diénoïque.

En pratique l'homme du métier peut déterminer la quantité efficace en l'agent antioxydant ou l'inhibiteur des lipoxigénases, des peroxydases, des laccases ou autres enzymes, notamment d'oxydation, pour réduire et/ou inhiber l'activité de ces enzymes et ainsi réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence des réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, de préférence des réactions non enzymatiques radicalaires, lors de la fabrication d'une pâte extrudée ou laminée selon l'invention. Notamment, l'homme du métier pourra déterminer la quantité de l'agent antioxydant ou de l'inhibiteur en question utile pour l'effet recherché, ainsi que les conditions optimale de température et de durée de mise en contact de la farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules avec ledit agent ou ledit inhibiteur.

Par ailleurs, l'homme du métier peut déterminer la ou les quantités maximale(s) en agent(s) antioxydant et/ou en inhibiteur(s) en question en fonction des réglementations nationales, régionales et/ou internationales relatives à l'utilisation de tels composés dans l'alimentation humaine et/ou animale.

Selon un mode de réalisation particulier, l'agent antioxydant ou l'inhibiteur des enzymes, notamment des lipoxigénases, des peroxydases, des laccases ou autres enzymes, notamment d'oxydation, représente une quantité variant de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence une quantité variant de 0,1 % à 1 % en poids de ladite pâte extrudée ou laminée.

Mesure de l'activité de la lipoxygénase, de la peroxydase, de la laccase et  
autre enzyme

Il est parmi les connaissances générales de l'homme du métier de déterminer, par des protocoles simples et connus dans l'état de l'art, l'activité de l'enzyme d'intérêt à  
5 réduire ou inhiber.

En pratique, l'activité de la lipoxygénase peut être mesurée en suivant le protocole détaillé par Szymanowska *et al.* (2009). En pratique, l'activité des peroxydases peut être effectuée en mesurant le dégagement d'O<sub>2</sub> consécutif à la décomposition enzymatique du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) au moyen d'une sonde oxymétrique.

10 En pratique, l'activité laccase peut être mesurée au moyen du kit LACASA® (Dolmar, Espagne).

En pratique, les activités enzymatiques à réduire ou inhiber sont mesurées sur des échantillons de farine et/ou de semoule ou d'un mélange de farine et/ou de semoules avant et après un traitement destiné à réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de  
15 préférence les réactions enzymatiques d'oxydation. Une activité enzymatique après traitement inférieure à une activité enzymatique avant traitement est indicative d'un traitement qui contribue à réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation.

20 Additifs

Tout additif communément utilisé comme additif alimentaire peut être ajouté à la pâte destinée à l'alimentation humaine et animale selon la présente invention. Cet ajout peut être réalisé à n'importe quel moment du procédé de préparation.

25 Sont notamment concernés, les acides, les bases et les sels ; les agents affermissants ; les agents de texture ; les agents antiagglomérants ; les colorants ; les agents conservateur ; les substances gustatives.

Par exemple, parmi les agents affermissants, on peut notamment citer le sulfate d'aluminium (anhydre) (E520) ; le sulfate d'aluminium sodique (E521) et sulfate d'aluminium ammonique (E523).

30 Parmi les agents antiagglomérants, on peut notamment citer le citrate d'ammonium ferrique (E381) ; l'oxyde de magnésium (E530) ; le ferrocyanure de sodium (E535) ; le ferrocyanure de potassium (E536) ; l'hexacyanomanganate de fer (E537) ; le

ferrocyanure de calcium (E538) ; les silicates de sodium (E550) ; le dioxyde de silicium (amorphe) ou de silice (amorphe) (E551) ; le silicate de calcium (E552) ; le trisilicate de magnésium (talc) (E553) ; le silicate alumino-sodique (E554) ; le silicate alumino-potassique (E555) ; le silicate alumino-calcique (E556) ; le silicate de zinc (E557) ; la  
5 bentonite (E558) ; le silicate d'aluminium (kaolin léger ou lourd) (E559) ; le silicate de potassium (E560) ; le stéarate de magnésium (E572) ; l'huile de ricin (E1503).

Dans le cadre de la présente invention, une pâte destinée à l'alimentation humaine et animale telle que décrite peut comprendre un ou plusieurs additif(s).

Parmi les agents de texture pouvant être ajoutés comme additifs alimentaires, on  
10 peut citer notamment, les agents gélifiants, les agents épaississants, les agents stabilisants et les agents émulsifiants.

Parmi les agents de texture, on peut notamment citer, de manière non limitative, les lécithines (E322), l'acide alginique (E400), les alginates (E401-E404), l'agar (E406), les carraghénanes (E407), la gomme de caroube (E410), la gélatine (E411), la gomme de guar  
15 (E412), la gomme arabique (E414), la gomme de xanthane (E415), la gomme de gellan (E418), la gomme de konjac (E425), les polysorbates (E431-E436), les pectines (E440), les sels métalliques de diphosphates (E450), les polyphosphates (E452), les celluloses (E460), les amidons (E1400-E1405).

Dans un mode de réalisation particulier, l'agent de texture, par exemple un  
20 hydrocolloïde, est choisi dans groupe comprenant un agar, un carraghénane, une gomme de caroube, une gélatine, une gomme de guar, une gomme arabique, une gomme de xanthane, une gomme de gellan, une gomme de konjac et une pectine.

L'ajout d'un agent de texture retarde significativement le phénomène de mottage dépendant de l'étape de malaxage.

25 Dans un mode de réalisation particulier, l'agent de texture est ajouté sous la forme de poudre sèche soit directement à la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoules avant l'étape d'hydratation, soit pendant l'étape d'hydratation a), soit pendant l'étape de malaxage b), soit pendant les étapes d'hydratation a) et de malaxage b) concomitantes.

30 Dans un autre mode de réalisation particulier, l'agent de texture est ajouté sous la forme d'un gel préformé pendant l'étape d'hydratation a) ou pendant l'étape de malaxage

b) ou pendant les étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), de préférence au début de l'étape de malaxage b).

Dans un mode de réalisation particulier, le malaxât comprend en outre un agent de texture choisi dans groupe comprenant un carraghénane, une gomme de caroube, une  
5 gélatine, une gomme de guar, une gomme arabique, une gomme de xanthane, une gomme de gellan, une gomme de konjac et une pectine.

D'autres polysaccharides microbiens bien connus de l'état de l'art peuvent aussi être utiles comme agents de texture.

10 L'homme du métier peut déterminer la quantité en cet/ces additif(s) en fonction de l'effet recherché et en fonction de la réglementation en vigueur.

En pratique, un additif, par exemple un agent de texture, peut représenter une quantité variant de 0,001 % à 15 % en poids, de préférence une quantité variant de 0,005 % à 10 %, de manière encore plus préférentielle une quantité variant de 0,01 % à 5 % en poids de ladite pâte extrudée ou laminée.

15

#### **Autres conditions avantageuses du procédé**

##### **Granulométrie**

Dans le cadre de l'invention, pour produire une pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, le malaxât obtenu à la fin de l'étape b) présente une granulométrie  
20 pour laquelle la  $D_{90}$  est comprise entre 1 mm et 6 mm, de préférence comprise entre 1 mm et 4 mm.

Il est compris que le profil de granulométrie optimale du malaxât susceptible d'être utilisé pour la fabrication d'une pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale selon l'invention dépend donc de la nature, de la composition et de la granulométrie de la  
25 farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules de départ, du taux d'hydratation, ainsi que des paramètres de malaxage, tels que le temps, la vitesse et la température.

En ce qui concerne la granulométrie, toute méthode connue de l'état de l'art adaptée pour réaliser ces mesures peut être mise en œuvre, à savoir, par exemple, le  
30 tamisage, la sédimentométrie, la centrifugation, la granulométrie laser.

Dans le cadre de la présente invention la granulométrie des farines et/ou des semoules utilisées est préférentiellement mesurée par granulométrie laser en condition liquide, selon les protocoles classiquement utilisés dans l'état de la technique.

En pratique, la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules est/sont dispersée(s) dans de l'éthanol, sous agitation et le mélange est éventuellement traité par des ultrasons afin d'éliminer les bulles résiduelles formées lors du mélange. Par la suite, la diffraction laser est réalisée conformément aux principes et règles de base énoncés dans la norme ISO 13320:2009 (E), en utilisant un appareillage de type Beckman Coulter LS 230 (Fullerton, USA).

Selon un mode de réalisation particulier, une farine est définie par un diamètre moyen de particules inférieur à 250  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 200  $\mu\text{m}$ .

Selon un mode de réalisation particulier, une semoule particulièrement adaptée pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention possède un diamètre moyen de particules compris entre 150  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 180  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$ .

Dans le cadre de la présente invention, la granulométrie du malaxât est un paramètre important à contrôler. En pratique la granulométrie du malaxât peut être mesurée par des méthodes classiques connues dans l'état de la technique.

Dans le cadre de la présente invention la granulométrie du malaxât est préférentiellement mesurée par tamisage.

Par exemple, on pourra utiliser une combinaison de tamis de dimensions normalisées, par exemple des tamis dont l'ouverture de maille est comprise entre 0,08 mm à 20 mm, notamment des tamis dont l'écartement des mailles est égale à 0,1 mm, 0,125 mm, 0,16 mm, 0,2 mm, 0,25 mm, 0,315 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm, 0,63 mm, 0,8 mm, 0,90 mm, 1 mm, 1,25 mm, 1,6 mm, 2 mm, 2,5 mm, 3 mm, 3,15 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm, 6,3 mm, 8 mm, 10 mm, 12,5 mm et 16 mm.

Par exemple, un malaxât selon l'invention, obtenu à la fin de l'étape b) peut présenter un profil de granulométrie suivant :

- $D_{10}$  comprise entre 0,1 mm et 0,9 mm,
- $D_{50}$  comprise entre 1 mm et 3 mm, et
- $D_{90}$  comprise entre 1 mm et 6 mm.

Par exemple, le profil de granulométrie est mesuré après une étape de malaxage d'au moins 20 min, voire d'au moins 40 min.

Conditions de pression pour l'extrusion ou le laminage

En pratique, l'homme du métier déterminera la pression adaptée à la mise en œuvre de l'étape d'extrusion ou de laminage.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape c) d'extrusion est réalisée à une  
5 pression variant de  $8,2 \times 10^4$  hPa à  $1,5 \times 10^5$  hPa.

Comme déjà mentionné, l'étape d'extrusion est effectuée à une température inférieure à 55 °C, de préférence à une température comprise entre 35 °C et 45 °C, encore appelée « extrusion à basse température ».

Ces conditions d'extrusion à basse température ralentissent, voire empêchent, la  
10 gélatinisation de l'amidon contenu dans la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules, et limitent les interactions entre protéines permettant la mise en place du réseau protéique enchâssant des granules d'amidon caractéristique de la structure de la pâte.

Par ailleurs, ces conditions d'extrusion à basse température contrastent avec les conditions d'extrusion « à chaud », ou « cuisson-extrusion » qui sont mises en œuvre à des  
15 températures supérieures à 55 °C (voir par exemple le document US 5,989,620).

Dans un autre mode de réalisation particulier, l'étape c) de laminage est réalisée sous des conditions de pression atmosphérique.

Taux d'hydratation

20 Etant donné que la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules peut être de nature très différente, il est important de comprendre que le taux d'hydratation optimal varie d'une farine et/ou d'une semoule ou d'un mélange de farines et/ou de semoules à l'autre.

En pratique, le taux d'hydratation du malaxât obtenu après hydratation de la  
25 farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules avec de l'eau, afin de produire un malaxât, apte à être extrudé ou laminé, est compris entre 31 % bs et 50 % bs (base sèche, c'est-à-dire exprimée en % de matière sèche) en poids par rapport au poids total du malaxât.

Par taux d'hydratation compris entre 31 % et 50 % en poids, on comprend un  
30 taux d'hydratation pouvant être égal à 31 %, 32 %, 33 %, 34 %, 35 %, 36 %, 37 %, 38 %, 39 %, 40 %, 41 %, 42 %, 43 %, 44 %, 45 %, 46 %, 47 %, 48 %, 49 % et 50 % en poids, par rapport au poids total sec du malaxât.

Dans le cadre de la présente invention, il est compris que le taux d'hydratation du malaxât est supérieur ou égal à 31 % en poids, par rapport au poids total sec du malaxât, ce taux d'hydratation permettant, avec les autres paramètres de l'invention de fournir un malaxât qui présente un « mottage » réduit, voire inexistant, et participe donc à faciliter les étapes subséquentes d'extrusion ou de laminage.

L'homme du métier possède les connaissances générales pour déterminer un taux d'hydratation.

En pratique, on utilise de préférence la méthode de mesure du taux d'hydratation à l'étuve, laquelle comprend les étapes suivantes :

- a) fournir un poids P1 du produit d'intérêt pour lequel le taux d'hydratation doit être déterminé,
- b) sécher ledit produit à la température de 130 °C, pendant une durée appropriée pour l'évaporation de la totalité de l'eau contenue dans ledit produit,
- c) mesurer le poids P2 du produit issu de l'étape de séchage b),
- d) calculer la différence P2-P1 qui représente la quantité d'eau initialement contenue dans le produit d'intérêt.

**Nature de la farine et/ou semoule ou mélange de farines et/ou de semoules**

Dans le cadre de la présente invention on entend par « légumineuse » des plantes herbacées, notamment de la famille des *Papilionaceae*.

Le terme de « légumineuse » englobe les fèves et haricots secs, tels que, par exemple, les haricots blancs, les haricots rouges, les haricots noirs, les haricots romains, les haricots Pinto, les haricots mungo, les haricots Azuki, le soja ; les lentilles, telles que, par exemple, les lentilles vertes, brunes, noires, rouges, les pois secs, tels que par exemple les pois cassés, les pois entiers, les pois chiches ; et les légumineuses fourragères, telles que, par exemple, la luzerne, le sainfoin, le lupin, le lotier, le trèfle et la vesce.

Dans le cadre de la présente invention, une farine et/ou une semoule comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse englobe 36 %, 37 %, 38 %, 39 %, 40 %, 41 %, 42 %, 43 %, 44 %, 45 %, 46 %, 47 %, 48 %, 49 %, 50 %, 51 %, 52 %, 53 %, 54 %, 55 %, 56 %, 57 %, 58 %, 59 %, 60 %, 61 %, 62 %, 63 %, 64 %, 65 %, 66 %, 67 %, 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 76 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 %, 100 %.

83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % et 100 % en poids par rapport à ladite farine et/ou ladite semoule.

Il est compris que la teneur en poids de farine et/ou de semoule ou d'un mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse(s) peut être adaptée en fonction de l'objectif  
5 fixé.

Par exemple, selon un mode de réalisation particulier, c'est-à-dire lorsque l'objectif est de fournir une pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale équilibrée en acide aminés essentiels, la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse(s) peut représenter entre 35 % et 100 % en poids, de préférence  
10 entre 50 % et 80 % en poids, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule ou dudit mélange de farines et/ou de semoules.

De manière illustrative, une pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale équilibrée en acide aminés essentiels peut être obtenue avec une farine et/ou une semoule ou un mélange de farines et/ou de semoules comprenant *a minima* 35 % en poids  
15 de pois, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule ou dudit mélange de farines et/ou de semoules.

Selon d'autres exemples, une pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale équilibrée en acide aminés essentiels peut être obtenue lorsque la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules comprennent une quantité minimale de  
20 fève comprise entre 37 % et 75 %, ou une quantité minimale de lupin d'environ 75 %, ou une quantité minimale de lentille ou de pois chiche comprise entre 30 % et 40 %, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule ou dudit mélange de farines et/ou de semoules.

Ces pourcentages peuvent être sujets à variation selon la composition en acides aminés des variétés de légumineuses considérées.  
25

Par exemple, selon un autre mode de réalisation particulier, c'est-à-dire lorsque l'objectif est de fournir une pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale sans gluten, la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse(s) doit représenter alors 100 % en poids, par rapport au poids sec total de  
30 ladite farine et/ou semoule ou dudit mélange de farines et/ou de semoules ou bien être mélangées à des farines et/ou des semoules de céréales ou pseudo-céréales ou tubercules ou fruits ne contenant pas de gluten.

Dans le cadre d'un tel mélange, il est compris que la pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale sans gluten, comprend au moins 35 % en poids d'une farine et/ou d'une semoule ou d'un mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse(s) et au maximum 65 % en poids d'une farine et/ou d'une semoule ou d'un mélange de farines et/ou de semoules d'une ou plusieurs céréale(s), pseudo-céréale(s), tubercule(s) ou d'un ou plusieurs fruit(s) ne contenant pas de gluten, les teneurs étant représentées par rapport au poids total de la farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules.

Les inventeurs ont montré qu'il est tout à fait possible, comme illustré dans les exemples, de produire des pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale comprenant 100 % d'une farine ou d'une semoule ou d'un mélange de farines et/ou de semoules provenant d'une légumineuse ou d'un mélange de légumineuses.

Selon un mode de réalisation particulier, la légumineuse ou le mélange de légumineuses est choisi(e) dans un groupe comprenant une fève, une fêvete, une fêverole, un haricot blanc, une lentille verte, une lentille brune, une lentille noire, une lentille rouge, une lentille corail, un lupin, un pois, un pois cassé, un pois chiche, un haricot à rame, un haricot Azukis, un haricot d'Espagne, un haricot de Lima, un haricot mungo, un haricot noir, un haricot Pinto, un haricot romain, un haricot rouge, un haricot black gram, une luzerne, un trèfle, un sainfoin, un lotier, une vesce et un soja.

Cependant, lorsque la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules n'est pas à 100 % à base d'une légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, la farine et ou la semoule de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses est avantageusement mélangé à une farine et/ou une semoule de céréale, de pseudo-céréale, de fruit ou de tubercule, ou d'un mélange de céréales, de pseudo-céréales, de fruits ou de tubercules.

Parmi les céréales particulièrement préférées, il peut être cité le blé dur, le blé tendre, le maïs, l'orge, le riz, le seigle, l'avoine, l'épeautre, le kamut, le triticales, le sorgho, le millet, le teff.

Dans le mode de réalisation particulier pour lequel un équilibre en acides aminés essentiels est recherché, n'importe quelle farine et/ou semoule de céréale contenant du gluten peut être utilisée en mélange avec la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules provenant d'une légumineuse ou d'un mélange de légumineuses,

notamment les céréales telles que le blé tendre, le blé dur, le seigle, le triticale, l'orge, le kamut, l'épeautre qui peuvent contenir du gluten.

Dans un mode de réalisation particulier pour lequel la pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale ne contient pas de gluten, les céréales  
5 particulièrement préférées sont choisies parmi le maïs, le riz, l'avoine pure, le sorgho, le millet, le teff sans gluten.

Par les pseudo-céréales particulièrement préférées, il peut être cité l'amarante, le quinoa, le sarrasin.

Parmi les fruits particulièrement préférés, il peut être cité notamment la  
10 châtaigne.

Parmi les tubercules particulièrement préférés, il peut être cité notamment la pomme de terre, le manioc, le tapioca.

Dans le cadre de la présente invention, il est compris que la farine et/ou la semoule de céréale, de pseudo-céréale, de fruit ou de tubercule, ainsi que leur mélange,  
15 représente au mieux 65 % en poids par rapport au poids total de la farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules mis(e) en œuvre dans le procédé de fabrication d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, tel que défini.

Dans un mode préféré de l'invention, la farine et/ou la semoule de céréale, de  
20 pseudo-céréales, de fruit ou de tubercule, ainsi que leur mélange, représente entre 0 % et 65 % en poids, de préférence entre 20 % et 50 % en poids par rapport au poids total de la farine et/ou de la semoule ou du mélange de farines et/ou de semoules.

Dans un autre mode de réalisation préféré, la pâte destinée à l'alimentation humaine et/ou animale ne comprend pas de farine et/ou de semoule de céréale, de pseudo-  
25 céréales, de fruit ou de tubercule, ni un mélange de ces farines et/ou semoules.

### **Caractéristiques des pâtes destinées à l'alimentation humaine et/ou animale selon l'invention**

Les pâtes obtenues par le procédé de fabrication selon l'invention sont des pâtes  
30 fraîches ou des pâtes sèches, selon que l'étape de séchage d) est effectuée ou non.

En ce qui concerne les pâtes fraîches (avant ou après cuisson) ou sèches (après cuisson), celles-ci peuvent être caractérisées par leurs propriétés rhéologiques (viscoélasticité,

fermeté, cohésion) ainsi que par leurs propriétés culinaires (taux d'hydratation (prise en eau), gonflement, pertes en matières premières ou en eau à la cuisson et couleur).

Les propriétés culinaires ainsi que la couleur sont évaluées sur les pâtes cuites (temps optimum de cuisson + 1 min), comme décrit par Petitot *et al.* (2010b).

5 Les propriétés rhéologiques des pâtes cuites (temps optimum de cuisson + 1 min) ont été évaluées en utilisant un rhéomètre TA-XTPLUS® (Stable Micro Systems, Scarsdale, USA) équipé d'une version Windows du logiciel Texture expert. Les échantillons ont été préparés comme décrit par Petitot *et al.* (2010b). Des essais de compression ont été effectués avec un module carré qui comprime un seul brin de spaghetti  
10 cuit de 2 cm de long en appliquant une force constante (300 xg) pendant 40 sec, tout en mesurant l'épaisseur (diamètre) du brin. La courbe obtenue permet de déterminer la fermeté et le recouvrement élastique de la pâte en utilisant les formules suivantes :

- résistance à la compression =  $(E - e_1)/E$  ;
- reprise élastique =  $[(e_2 - e_1)/E \times (e_1)] \times 100$  ;

15 pour lesquelles E représente le diamètre initial ;  $e_1$  représente le diamètre issu de la première compression ;  $e_2$  représente le diamètre après relâchement de la force de compression.

Selon un mode de réalisation particulier, la pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention présente une prise en eau à la cuisson comprise entre 100 % et 200 % en poids  
20 par rapport au poids sec de la pâte, de préférence comprise entre 110 % et 180 % en poids, de manière encore plus préférée comprise entre 120 % et 175 % en poids.

Selon un mode de réalisation particulier, la pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention présente une perte en matières premières comprise entre 1 % bs et 30 % bs, de  
25 préférence comprise entre 5 % bs et 20 % bs, et de manière encore plus préférentielle comprise entre 7,5 % bs et 15 % bs.

Selon un mode de réalisation particulier, la pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention présente une perte en protéines comprise entre 1 % et 25 % en poids total de  
30 protéines, de préférence comprise entre 5 % et 20 %, et de manière encore plus préférentielle comprise entre 7,5 % et 16 %. Selon un mode de réalisation particulier, la pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, susceptible d'être

obtenue par un procédé selon l'invention présente une fermeté comprise entre 200 g et 825 g, de préférence comprise entre 250 g et 700 g, de manière encore plus préférentielle comprise entre 325 g et 650 g

5 Selon un mode de réalisation particulier, la pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention présente une cohésion comprise entre 0,5 et 1,0, de préférence comprise entre 0,6 et 0,9.

10 Selon un mode de réalisation particulier, la pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'invention présente une viscoélasticité comprise entre 0,6 et 1,2, de préférence comprise entre 0,7 et 1,0.

Selon un mode de réalisation particulier, le ratio teneur en protéines des pâtes à base de légumineuses ou d'un mélange de légumineuses selon l'invention sur la teneur en protéines de pâtes 100% blé dur (pâtes classiques du commerce) est d'au moins 1,25 :1.

15 Dans le cadre de l'invention, un ratio d'au moins 1,25 :1 englobe un ratio d'au moins 1,50 :1, 1,75 :1, 2,00 :1, 2,25 :1, 2,50 :1, 2,75 :1, 3,00 :1, 3,25 :1, 3,50 :1, 3,75 :1, 4,00 :1, 4,25 :1, 4,50 :1, 4,75 :1, 5,00 :1.

20 Il est compris que les paramètres rhéologiques et les paramètres culinaires des pâtes obtenues par un procédé selon l'invention conformes aux gammes de valeurs ci-dessus sont acceptables d'un point de vue de leur consommation humaine et/ou animale.

## **EXEMPLES**

### **1/ Procédé de fabrication classique d'une pâte destinée à l'alimentation**

#### **1.1/ Matériels et méthodes**

25 La fabrication de pâtes avec des teneurs croissantes en légumineuses, (de 25 % à 100 %) a été réalisée. Les farines de légumineuses testées pour cette étude sont le Black Gram (BG), la fève (F) et la lentille verte (L).

30 La faisabilité de production de pâtes à base de ces farines de légumineuses a été étudiée sur une mini presse (Sercom, Montpellier, France), pour une production à petite échelle de 100 à 300 g de pâtes sèches) et sur une presse pilote (Bassano, Lyon, France) permettant la production à plus grande échelle, soit 3 à 4 kg de pâtes sèches, afin de confirmer la possibilité d'un changement d'échelle de la production. La fabrication des

pâtes est réalisée selon un procédé comprenant les étapes suivantes : hydratation, malaxage (à une température comprise entre 8 °C et 37 °C, et une vitesse de 120 rpm) et extrusion (à une température comprise entre 40 °C et 45 °C, à une vitesse de 20 rpm en mini presse et 31 rpm en presse pilote et une pression comprise entre  $8,2 \times 10^4$  hPa et  $1,5 \times 10^5$  hPa).

5 Une fois produites, ces pâtes fraîches sont séchées suivant des diagrammes de séchage permettant de conserver des propriétés nutritionnelles et culinaires intéressantes et acceptables. Ces dernières étant caractérisées après cuisson des pâtes.

L'obtention ainsi que la caractérisation des pâtes ont été réalisées exclusivement et en totalité dans les locaux de la halle technologique de l'UMR IATE.

10

## **1.2/ Résultats**

### **a) Paramètres de production du malaxât idéal**

Pendant l'étape de malaxage du mélange semoule-farine de légumineuse ou de farines de légumineuses seules, l'eau est distribuée de façon homogène pour former une  
15 pâte sableuse. Le niveau d'hydratation des matières premières détermine leur comportement rhéologique à l'extrusion (de la Pëna *et al.*, 2014).

Une étude des propriétés d'hydratation des particules au cours de l'étape de malaxage a donc été entreprise pour chacune des farines de légumineuses étudiées (BG, F, L), au niveau de la mini-presse, afin de déterminer la plage d'hydratation  
20 permettant d'extruder le malaxât et donc de produire des pâtes pour chacune des farines même avec des niveaux de substitution atteignant 100 % (pâtes 100 % légumineuses).

Dans un premier temps, le taux minimal d'hydratation pour chaque légumineuse a été déterminé et ensuite comparé à celui de la farine de blé dur (Minutie) et de la semoule de blé dur (tableau 1).

25 **Tableau 1 Quantités d'eau minimales nécessaires à la formation des pâtes (test au farinographe)**

|                             | <b>Hydratation (% bs)</b> |
|-----------------------------|---------------------------|
| <b>Semoule de blé dur</b>   | 49                        |
| <b>Farine de blé dur</b>    | 49                        |
| <b>Farine de fève</b>       | 37                        |
| <b>Farine de lentille</b>   | 32                        |
| <b>Farine de black gram</b> | 37                        |

Le taux minimal d'hydratation est obtenu par hydratation progressive d'une farine ou semoule à l'aide d'une seringue en verre (Fortuna Optima Glasspritze, Poulten & Graf), dont le débit (1 ml/min) est contrôlé par une pompe (KD Scientifique, model kdS 100, USA). L'hydratation est réalisée dans une cuve farinographe (Brabender OGH, Duisburg, Allemagne) comportant deux pâles tournant en sens inverse, et reliées à un plastographe (Brabender OGH, Duisburg, Allemagne), permettant de mesurer le couple résistant sur les pâles en fonction du temps. Le pourcentage minimal d'eau nécessaire au développement de la pâte est obtenu en traçant la pente initiale dans la montée de la courbe. Il correspond au point de croisement entre cette pente et l'axe des abscisses (Figure 1).

Les granulométries des malaxâts obtenus au taux minimal d'hydratation sont, dans la plupart des cas, caractérisées par un taux important de particules fines mal hydratées ( $< 1$  mm). De tels malaxâts sont à l'origine de la formation de pâton très dur, dont l'extrusion est marquée par une élévation importante des pressions, c'est-à-dire au-delà de  $1,5 \times 10^5$  hPa qui résulte en un blocage de la vis d'extrusion. Ce point d'hydratation a donc été considéré comme le taux d'hydratation minimal.

À partir de ce taux d'hydratation minimal, l'hydratation des farines de légumineuses a été augmentée progressivement (de 32 % bs à 45 % bs) jusqu'à ce que les particules du malaxât forment de grosses boulettes (6 mm à 10 mm de diamètre) collantes qui traversent difficilement la bouche d'extrusion et bouchent le trou de d'alimentation de la vis, et/ou que les pressions d'extrusion deviennent trop basses ( $< 8,2 \times 10^4$  hPa). Ce point d'hydratation a été déterminé comme « limite » ou « maximal ».

Pour chaque taux d'hydratation testé entre le point minimal et le point limite, les granulats ont été malaxés pendant 20 min (temps où démarre le début de l'étape d'extrusion) et 40 min (temps où se termine l'étape d'extrusion), afin de suivre l'évolution du diamètre des particules du malaxât au cours du procédé. Le diamètre des particules a été déterminé par tamisage à travers 10 tamis (0 à 10 mm de diamètre).

À partir des distributions granulométriques du malaxât, les diamètres correspondant à 10 %, 50 %, et 90 % de la fréquence cumulée en masse sont déterminés ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$ , et  $D_{90}$ ).  $D_{50}$  est le diamètre pour lequel 50 % des particules du malaxât en masse ont un diamètre plus petit.  $D_{50}$  représente la taille moyenne des particules du malaxât.  $D_{10}$ , correspond à la taille des particules du malaxât les plus fines alors que la  $D_{90}$  caractérise les particules les plus grossières.

Les malaxâts sont ensuite extrudés afin de vérifier que les pressions d'extrusion atteintes ne sont ni trop hautes, ni trop basses (c'est à dire comprises entre  $8,2 \times 10^4$  et  $1,5 \times 10^5$  hPa).

5 Pour chaque légumineuse la plage d'hydratation permettant une extrusion idéale (pression  $8,2 \times 10^4$  hPa et  $1,5 \times 10^5$  hPa) pendant 40 minutes (temps nécessaire à l'extrusion de tout le malaxât) et les granulométries du malaxât associées (20 min :  $D_{10} = 0,1-0,9$  mm,  $D_{50} = 1$  mm,  $D_{90} = 1-4$  mm et 40 min :  $D_{10} = 0,1-0,9$  mm,  $D_{50} = 1-3$  mm,  $D_{90} = 1-6$  mm) ont été évaluées.

#### 10 **b) Cas de la fève**

L'eau a été ajoutée à la farine de fève à des niveaux d'hydratation situés entre 37 et 44 % (bs). Le mélange a été malaxé pendant 20 min à température ambiante. Les résultats du malaxage à  $t = 20$  minutes sont présentés dans la Figure 2.

15 Après 20 min de malaxage, 50 % des particules ( $D_{50}$ ) possèdent un diamètre inférieur ou égal à 1 mm quel que soit le taux d'hydratation. La  $D_{90}$  est affectée par l'augmentation du taux d'hydratation au-delà de 41 %. Elle passe ainsi de 1,6 mm pour les malaxâts hydratés entre 37 %-41 % (bs) à 3-4 mm pour les malaxâts hydratés entre 42 % et 44 % d'hydratation.

20 L'augmentation de la quantité d'eau ajoutée à la farine de fève provoque donc une augmentation des particules de taille moyenne (1-4 mm). Le point 42 % d'hydratation marque le début de transition vers un malaxât suffisamment hydraté et extrudable.

25 En effet, les pressions d'extrusion des malaxâts hydratés en dessous de 42 % bs sont trop élevées, c'est-à-dire supérieures à  $1,5 \times 10^5$  hPa et associées à une augmentation anormale de la température de l'extrudât juste avant la sortie de la tête de filière (entre  $46^\circ\text{C}$  et  $55^\circ\text{C}$  au lieu de  $40^\circ\text{C}$ ) témoignant des fortes forces de pression appliquées. A partir de 42 % bs d'hydratation en revanche, les pressions diminuent pour atteindre des valeurs situées entre  $8,9 \times 10^4$  hPa et  $1,4 \times 10^5$  hPa et les températures des extrudâts des valeurs comprises entre  $40^\circ\text{C}$  et  $43^\circ\text{C}$ .

En conclusion, seules les pâtes hydratées au-delà de 41 % d'hydratation (42 %, 43 % et 44 %) à température ambiante sont jugées extrudables à 20 min. Cependant, pour être extrudables les malaxâts doivent maintenir un taux bas en particules de diamètre supérieur à 6-10 mm non pas pendant 20 minutes mais pendant 40 min (durée maximale de l'étape d'extrusion).

La granulométrie des malaxâts à 42 %, 43 % et 44 % bs d'hydratation après 40 min de malaxage à température ambiante a donc été étudiée (Figure 3).

Comparées aux résultats obtenus à 20 min de malaxage (Figure 2), la quantité de petites particules ( $\leq 1$  mm) diminue au cours du malaxage au dépend de particules de tailles de plus en plus grande ( $\geq 3$  mm). Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation du taux d'hydratation des farines, notamment pour les malaxâts 43 % et 44 % d'hydratation. En effet, la  $D_{10}$  passe de 0,5 mm à 4 mm, la  $D_{50}$  passe de 3 mm à 7,5 mm, alors que la  $D_{90}$  passe de 5,5 mm à 9,5 mm.

Ces malaxâts sont donc constitués majoritairement par de grosses boulettes de diamètre  $> 6-10$  mm. Seul le malaxât hydraté à 42 % maintient un taux important de moyennes particules (1-4 mm) avec une granulométrie moyenne ( $D_{50}$ ) de 3 mm. Dans le cas des malaxâts à 43 % et 44 % d'hydratation, la formation de ces grosses boulettes survient respectivement après 30 min et 25 min de malaxage.

D'après ces résultats seule la pâte hydratée à 42 % bs pourra donc être produite en presse pilote (à plus grande échelle) à température ambiante sans rencontrer de problème de « mottage » au cours du malaxage résultant en une difficulté, voir une impossibilité, d'extrusion.

Le tableau 2 résume les zones de processabilité en termes d'hydratation pour la farine de fève.

**Tableau 2 : Zones de processabilité de la farine de fève en pâtes 100 % fève dans les conditions classiques de production**

| Hydratation<br>(% bs) | Granulométrie cumulée<br>du malaxât (mm) |                                     | Pression<br>d'extrusion<br>(hPa)         | Observations                                                                      | Décision                                 | Résultats obtenus à<br>l'échelle pilote                                                                                                 |
|-----------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                       | 20 min                                   | 40 min                              |                                          |                                                                                   |                                          |                                                                                                                                         |
| 37-41                 | D10=0,2<br>D50=0,9<br>D90=1,6            | Pas<br>d'évolution                  | $1,8 \times 10^5$ -<br>$3,4 \times 10^5$ | Hydratation insuffisante<br>pression d'extrusion<br>importante, blocage de la vis | Non productible<br>à l'échelle<br>pilote |                                                                                                                                         |
| 42                    | D10=0,5<br>D50=1<br>D90=3                | D10=0,5<br>D50=3<br>D90=6           | $1,1 \times 10^5$                        | Granulométrie correcte<br>Pression d'extrusion correcte                           | Productible à<br>l'échelle pilote        | <b>Granulométrie finale<br/>(40min)</b><br>D10=0,5 mm<br>D50=2,8 mm<br>D90=6 mm<br><b>Pression <math>1,1-1,2 \times 10^5</math> hPa</b> |
| 43-44                 | D10=0,7<br>D50=1<br>D90=4                | D10=3,4-4<br>D50=6,5-7,5<br>D90=9,5 | Pas<br>d'extrusion<br>possible           | Boulettes collantes > 6 mm<br>bloquent le trou<br>d'alimentation de la vis        | Non productible<br>à l'échelle pilote    |                                                                                                                                         |

En conclusion, une pâte à base de farine de fève est donc réalisable, uniquement à un taux d'hydratation de 42 % bs, à température ambiante pour lequel la granulométrie du malaxât est correcte (à 20 min :  $D_{10} = 0,5$  mm,  $D_{50} = 1$  mm,  $D_{90} = 3$  mm et à 40 min :  $D_{10} = 0,5$  mm,  $D_{50} = 3$  mm,  $D_{90} = 6$  mm) et la pression d'extrusion idéale ( $1,1 \times 10^5$  hPa à  $1,2 \times 10^5$  hPa).

### c) Cas de la lentille

La granulométrie des malaxâts 100 % lentille, hydratés entre 37 % et 41 % bs et malaxés à température ambiante pendant 20 min est donnée en Figure 4.

Deux lots de malaxâts se distinguent en fonction du taux d'hydratation des particules. Les malaxâts hydratés à 37 % et 38 % bs caractérisés par une fine granulométrie (70 % des particules < 1 mm), bloquant la vis d'extrusion avec des pressions supérieures à  $1,7 \times 10^5$  hPa, et les malaxâts hydratés entre 39 % et 41 % d'hydratation, qui présentent une granulométrie importante ( $D_{50} = 4,5-7$  mm et  $D_{90} = 8,5-9,5$  mm), avec des particules collantes rendant difficile l'alimentation de la vis d'extrusion. La formation de ces grosses particules survient très rapidement entre 7 min et 20 min de malaxage (bien avant le début de l'extrusion).

Le tableau 3 résume les résultats obtenus pour chacune des conditions d'hydratation appliquée.

**Tableau 3 : Processabilité de la farine de lentille dans les conditions ordinaires de production**

| Hydratation (%bs) | Granulométrie cumulée du malaxât (mm) |                                    | Pression d'extrusion (hPa)     | Observations                                                      | Décision                           |
|-------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|                   | 20 min                                | 40 min                             |                                |                                                                   |                                    |
| 37-38             | D10=0,4<br>D50=0,9<br>D90=2           | Pas d'évolution                    | 1.7-1.8x10 <sup>5</sup><br>hPa | Hydratation insuffisante<br>Pression d'extrusion importante       | Non productible à l'échelle pilote |
| 39-41             | D10=1-4,2<br>D50=4,5-7<br>D90=9-9,5   | Pâton constitué de boulettes >10mm | Pas d'extrusion possible       | Formation de grosses boulettes obstruant l'alimentation de la vis |                                    |

Contrairement à la fève, la lentille ne présente aucun point d'hydratation permettant la production d'une pâte extrudable sans modification des paramètres de production.

En conclusion, les gammes d'hydratation des farines de légumineuses permettant leur processabilité en pâtes 100 % légumineuses, notamment l'étape malaxage-extrusion, ont été déterminées pour la lentille et la fève. Un seul point d'hydratation semble acceptable pour la fève (42 % bs), aucun pour la lentille, puisqu'elle n'a pu être processée à aucune des teneurs en eau testées quand le malaxage est réalisé à température ambiante.

## **2/ Evolution de la capacité antioxydante au cours du malaxage**

Afin de confirmer que l'oxydation est responsable du mottage des particules, les capacités antioxydante d'une farine de lentille avant malaxage et d'un malaxât de farine de lentille motté ont été comparées. Une oxydation lors du mottage s'accompagne d'une diminution de la capacité antioxydante du malaxât par rapport à celle de la farine de départ.

L'activité antioxydante a été mesurée selon la méthode de Serpen *et al.* (2008), dans une farine de lentille intacte et dans un malaxât motté de lentille hydratée à 41 % (bs). Les résultats présentés dans le tableau 4 montrent que le malaxage à température ambiante induit bien une diminution de 36 % de la capacité antioxydante en malaxant.

**Tableau 4 : Comparaison entre l'activité antioxydante totale d'une farine et d'un malaxât (motté) de lentille**

| Matière                        | mmol TEAC*/kg |
|--------------------------------|---------------|
| Farine de lentille non traitée | 30,8 ± 0,3    |
| Malaxât de lentille mottée     | 19,6 ± 0,4    |

\*TEAC : Trolox equivalent antioxidant capacity.

### 5 **3/ Inhibition des réactions enzymatiques et non enzymatiques**

Afin de pouvoir produire des pâtes aux légumineuses à l'échelle industrielle sans contrainte liée à l'hydratation du malaxât ni au type de légumineuse utilisée, les paramètres du procédé classique ont été ajustés afin d'étendre la gamme de processabilité de ces farines et notamment rendre possible leur transformation à plusieurs niveaux d'hydratation (ex : 43 % et 44 % pour la fève, 40 % pour la lentille).

#### **3.1/ Prétraitement hydrothermique à haute température des farines**

Les farines de lentille et de fève ont été traitées thermiquement à haute température (90 °C), pendant 1 h, et à basse humidité (8 % à 14 % bs) afin de conserver les propriétés de l'amidon et ne pas engendrer sa gélatinisation qui perturberait son absorption d'eau lors de la phase de malaxage et des étapes ultérieures de production.

Les farines étant hydratées avec une faible quantité d'eau, ce traitement thermique n'a pas provoqué de gélatinisation de l'amidon. Ceci a été vérifié par un test de viscosité au RVA (Rapid Visco Analyser, Perten Instruments), d'un mélange de farine de légumineuse et d'eau chauffé jusqu'à 95 °C puis refroidi à 50 °C pendant 10 min. Les valeurs de viscosité des farines traitées thermiquement, et des farines natives (non traitées) ont été comparées afin de vérifier si le traitement thermique a entraîné des modifications des propriétés de l'amidon (Figures 5A et 5B). La viscosité des farines traitées et non traitées mesurées en excès d'eau au RVA est comprise entre 1 Pa.s et 3 Pa.s pour la fève et la lentille respectivement.

Le pic de viscosité représente la capacité de rétention d'eau de l'amidon dans la farine. Il est plus important dans le cas des farines traitées (1,5 Pa.s et 1 Pa.s pour la fève et la lentille respectivement) que dans le cas des farines non traitées (1 Pa.s et 0,5 Pa.s pour la fève et la lentille respectivement). Ces résultats témoignent que l'amidon des farines natives

n'a pas été gélatinisé par le prétraitement hydrothermique des farines (Majzoobi, Radi *et al.*, 2011).

Après refroidissement, les molécules d'amidon se réorganisent. La viscosité finale indique la capacité des farines à donner une pâte visqueuse ou un gel après cuisson et refroidissement. Celle-ci est plus importante dans les farines traitées que dans les farines non traitées. Là encore, cela semble indiquer une non gélatinisation de l'amidon lors du prétraitement hydrothermique des farines.

Les farines traitées sont ensuite hydratées à 44 %bs pour la fève, et 40 %bs pour la lentille (hydratations qualifiées à température ambiante de non processables) et malaxées pendant 40 min (temps maximal avant extrusion) afin de vérifier si le phénomène de « mottage » survient au cours du malaxage (Figure 6).

Le traitement thermique des farines permet de produire des pâtes 100 % légumineuses tout en maintenant une granulométrie stable autour de  $D_{10} = 0,5$  mm,  $D_{50} = 0,9$  mm et  $D_{90} = 2-4$  mm, même en malaxant à température ambiante, ou à forte hydratation et pendant 40 min. Ce traitement permet sans doute de détruire la lipoxygénase et d'autres enzymes d'oxydation ou d'autres enzymes en général ou au moins de réduire leur activité et de s'affranchir, ainsi, des problèmes de processabilité liés à cette/ces enzymes.

En effet, la lipoxygénase est entièrement inactivée après un traitement thermique de 7 min à 70 °C (Sun *et al.*, 2012).

L'activité de la lipoxygénase a été évaluée dans les farines de fève et lentille traitées et non traitées thermiquement par le protocole décrit par Szymanowska *et al.* (2009) ; voir Tableau 5 ci-dessous). Un traitement des farines de 1 h à 90 °C, dans des conditions d'humidité contrôlée, inactive fortement l'activité lipoxygénase.

**Tableau 5 : Evaluation de l'activité lipoxygénase après traitement hydrothermique des farines de fève et de lentille**

| Farine   | Activité enzymatique $\mu\text{mol/min/g}$ farine |                       |
|----------|---------------------------------------------------|-----------------------|
|          | Native                                            | Traitée thermiquement |
| Fève     | 415                                               | 35                    |
| Lentille | 435                                               | 35                    |

### **3.2/ Malaxage à froid**

#### **a) Malaxage à une température de 8 °C**

Les farines de fève et de lentille ont été malaxées à une température de 8 °C, à forte teneur en eau (44 % et 40 % bs respectivement). À cette hydratation maximale, le malaxage à température ambiante ne permet pas l'obtention de pâtes extrudables.

La granulométrie du malaxât de la fève hydratée à 44 % bs et malaxée à température ambiante et à basse température (8 °C) pendant 20 min et 40 min est présenté dans la Figure 7.

A température ambiante, le phénomène de « mottage » survient entre 20 min et 40 min de malaxage pour la pâte 100 % fève hydratée à 44 % bs. A 8 °C en revanche, une nette stabilisation de la granulométrie des malaxâts est observée au cours du temps. Même après 40 min de malaxage, la granulométrie du malaxât est conservée autour de  $D_{10} = 0,4-0,5$  mm,  $D_{50} = 0,9-1$  mm,  $D_{90} = 2$  mm lorsque le malaxage est réalisé à une température de 8 °C.

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas de la lentille (Figure 8). Le malaxât 100 % lentille réalisé à température ambiante et à une hydratation de 40 % bs est caractérisé par des particules présentant majoritairement un diamètre moyen supérieur à 4mm qui apparaissent avant 20 min de malaxage. Le malaxât est dit « non extrudable ». Le malaxage à froid (8 °C) permet en revanche de pousser le malaxage pendant 40 min tout en gardant une granulométrie correcte ( $D_{10} = 0,3$  mm,  $D_{50} = 0,9-1$  mm et  $D_{90} = 1,7$  mm).

Le malaxage des farines à une température d'environ 8 °C permet ainsi de retarder les phénomènes de « mottage » probablement liés à l'activité lipoxygénase et/ou à l'activité d'autres enzymes d'oxydation ou autres enzymes en général. L'activité enzymatique est en relation avec la température du milieu. La diminution des températures de malaxage permet donc de se placer à des températures éloignées de l'activité optimale des enzymes et d'en réduire les activités voire de les inhiber.

#### **b) Effet de la température de malaxage sur la granulométrie des malaxâts**

Afin de baisser la consommation énergétique nécessaire pour le refroidissement ainsi que les phénomènes de condensation sur la cuve lors du processus de malaxage, la farine de fève hydratée à 42 % (bs) (taux d'hydratation où à température ambiante la farine est processable mais commence à former de plus grosses particules) a été malaxée à

l'échelle pilote à 8 °C ou à 12 °C pendant 20 min. La granulométrie des particules des malaxâts a été mesurée pour chacune des deux températures de malaxage. Les courbes de granulométries cumulées sont présentées en Figure 9.

Comme montré dans la Figure 9, les courbes de granulométrie cumulée des malaxâts 100 % fève malaxés à 8 °C et à 12 °C se superposent et présentent toutes deux des granulométries plus fines pour le malaxât que celui réalisé à température ambiante. A 8 °C et 12 °C, les malaxâts ne comportent pas de grosses particules (supérieures à 4 mm), la D90 étant de 1,5 mm. Dans ces conditions, une extrusion à  $1,3 \times 10^5$  hPa de pression a pu être réalisée. Il est donc possible de produire une pâte 100 % légumineuse en malaxant à 12 °C, quand à température ambiante une tendance à la formation de particules de plus en plus grosse a été précédemment enregistrée.

### **3.3/ Utilisation d'antioxydants**

#### **a) Acide ascorbique (vitamine C)**

L'utilisation de 2 g/kg d'antioxydant (acide ascorbique), permet de retarder de 7 min la formation des particules de diamètre moyen supérieur à 4 mm lors du malaxage de la farine de lentille fortement hydratée (40 % bs). La Figure 10 montre la granulométrie des malaxâts de lentille (100 %) hydratés à 40 % bs avec et sans antioxydant. Après seulement 10 min de malaxage, le malaxât non traité est déjà motté, alors que celui ayant subi un traitement antioxydant continue à présenter une granulométrie moyenne de 0,9 mm avec une D<sub>90</sub> de 1,5 mm. L'agglomération des particules survient au bout de 7 min de malaxage pour le malaxât non traité et au bout de 13 min de malaxage pour le malaxât traité.

#### **b) Butylhydroxyanisol (BHA) et acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétra-méthyl-chroman-2-carboxylique (Trolox)**

Afin de confirmer l'hypothèse de l'action des antioxydants sur le mottage des particules, deux autres antioxydants, outre l'acide ascorbique ont été testés (en mini-presse), pendant le malaxage (à température ambiante) de la farine de lentille.

Le tableau 6 présente les conditions mises en œuvre.

**Tableau 6 : Conditions et effets de l'addition des antioxydants sur le malaxage de la farine de lentille à température ambiante**

| Hydratation de la farine (%bs) | Antioxydant               | Vitesse de malaxage (rpm) | Temps d'hydratation (min) | Temps du début d'agglomération (min) |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 41                             | 2% BHA <sup>1</sup>       | 120                       | 2                         | 19 <sup>3</sup>                      |
| 41                             | 0.06% Trolox <sup>2</sup> | 120                       | 2                         | 13 <sup>3</sup>                      |

<sup>1</sup> BHA=butylhydroxyanisol ; <sup>2</sup> Trolox= acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétra-méthyl-chroman-2-carboxylique (Hoffman-LaRoche) ; <sup>3</sup> au lieu de 5 min à 7 min en l'absence d'antioxydant. L'agglomération des particules a pu être retardée respectivement de 13 min et 7 min par l'ajout de 2 % BHA ou de 0,06 % de Trolox.

#### **4/ Fabrication de pâtes mixtes à base de farine de fève et de blé dur**

Deux concentrations en légumineuses ont été testées : 35 % et 70 % de fève. Les teneurs en protéines respectives de ces pâtes sont de 17 % et 21 %. Elles présentent peu ou pas d'acides aminés limitants.

Les paramètres de production utilisés sont présentés dans le Tableau 7 et la Figure 11.

**Tableau 7 : Paramètres du procédé de fabrication de pâtes mixtes à base de farine de fève et de farine de blé**

| Taux de substitution (% bs) | Hydratation (% bs) | Granulométrie cumulée du malaxât (mm) | Extrusion (PSI) | Teneur en protéine (% bs)                       |
|-----------------------------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| 35                          | 45                 | D50= 0,9<br>D90=1,5                   | 1700            | 17 (protéine de blé/<br>protéine de fève=50/50) |
| 70                          | 40                 | D50= 0,9<br>D90=1,4                   | 2000            | 21 (protéine de blé/<br>protéine de fève=19/81) |

Le malaxage de ces pâtes a été réalisé avec un taux d'hydratation minimal des mélanges semoule/fève déterminé au farinographe (voir méthode décrite à l'exemple 1). Ce faible taux d'hydratation a permis de maîtriser le phénomène de « mottage » provoqué par l'addition de la légumineuse à des taux supérieurs à 25 %, tout en gardant des pressions correctes d'extrusion, c'est-à-dire aux alentours de  $1,1 \times 10^5$  hPa (1 700-2 000 PSI ; voir Figure 11).

Petitot et al. (2010b) rapportent que l'enrichissement à hauteur de 35 % de farine de fève ou de pois cassé engendre une agglomération accrue des particules lors du malaxage, rendant difficile l'extrusion, ce phénomène est limité par une diminution du niveau d'hydratation des matières premières (de 47 % à 44 % bs) et par l'augmentation de la vitesse de malaxage (60 rpm à 120 rpm).

## **5/ Analyse de l'état d'agrégation des protéines issues d'une farine de lentille, de malaxâts de cette farine de lentille et d'un extrudât de ce malaxât par SE-HPLC**

L'état d'agrégation des protéines a été suivi par chromatographie liquide haute performance d'exclusion stérique (size-exclusion high performance liquid chromatography ou SE-HPLC) après extraction des protéines sur les farines, les semoules ou les poudres des malaxâts ou les extrudâts lyophilisés et broyés.

### **5.1/ Matériels et méthodes**

#### **a) Extraction des protéines**

L'extraction des protéines est conduite selon la méthode de Morel *et al.* (2000) sur 160 mg d'échantillon lyophilisé et broyé. Les protéines sont extraites après deux extractions successives. Une première extraction est conduite à 60 °C pendant 80 min, sous agitation rotative, dans 20 ml de tampon phosphate 0,1 M pH 6.9 contenant 1 % de SDS. Les extraits de protéines sont ensuite centrifugés à 39 000 g, à une température de 20 °C pendant une durée de 30 min. 1 ml de surnageant (fraction SDS-soluble) est ensuite prélevé pour injection en SE-HPLC. Les protéines insolubles sont extraites du culot par une seconde extraction à 60 °C pendant 60 minutes dans 5 ml du tampon phosphate SDS contenant 20 mM de dithioerythritol (DTE), puis traitées par sonication pendant 5 min pour

extraire la fraction des protéines insolubles dans le SDS. La fraction de protéines restant insolubles après les deux extractions constitue la fraction de protéines insolubles.

#### b) Distribution en taille des protéines

5 La distribution en taille des protéines est analysée par chromatographie liquide haute performance (ou SE-HPLC). L'appareil est équipé d'une colonne TSK G4000-SW (Merck, France) ( $7.5 \times 300$  mm) et d'une pré-colonne TSK G3000-SW (Merck, France) ( $7.5 \times 75$  mm), comme décrit dans Morel *et al.* (2000). Une fois corrigées des différents ratios solide/solvant durant l'extraction, les aires (en unités arbitraires) des fractions SDS-  
10 soluble et DTE-soluble sont ajoutées et la somme est exprimée en pourcentage de l'aire correspondante calculée pour la matière première utilisée pour fabriquer les pâtes, c'est-à-dire une farine de lentille. Chaque profil SE-HPLC des extraits SDS-solubles est divisé en 5 fractions majeures (F1S à F5S). Les masses moléculaires apparentes sont estimées en calibrant la colonne avec des protéines standards selon Redl *et al.* (1999). La fraction F1S  
15 correspond aux protéines polymériques éluées dans le volume mort de la colonne (Bleu dextran, MM = 2 000 kDa). La fraction F2S correspond aux protéines comprises entre 780 à 95 kDa. Les fractions F3S et F4S correspondent aux protéines comprises entre 95 et 52 kDa et entre 52 et 21 kDa, respectivement. La fraction F5S correspond aux protéines monomériques les plus petites (< 21 kDa). Le second extrait (DTE-soluble), obtenu après  
20 extraction en présence de DTE et sonication caractérise les protéines insolubles dans le SDS dont la masse moléculaire dépasse 2 000 kDa avant solubilisation dans le DTE et sonication. La fraction insoluble après extraction au SDS et au DTE est considérée comme la partie protéique inextractible. Cette dernière fraction est exprimée en % des protéines totales de la farine de lentille, celles-ci étant considérées totalement soluble après extraction au SDS et  
25 DTE.

#### 5.2/ Résultats

Une analyse de l'état d'agrégation des protéines issues d'une farine de lentille, d'un malaxât non motté de farine 100 % lentille (malaxage à une température de 8 °C pour un taux d'hydratation de 40 % bs), d'un malaxât motté de farine 100 % lentille (malaxage à  
30 une température ambiante pour un taux d'hydratation de 40 % bs), et d'un extrudât de farine 100 % lentille (hydraté à 40 % bs, malaxé à 8 °C).

La Figure 12 montre que la grande majorité des protéines de lentille, quelque soit l'étape du procédé (farine, malaxât, extrudât), sont solubles dans du SDS (93-96 % des protéines totales) avec une faible proportion de protéines solubles dans le DTE (2 % à 3 % des protéines totales) et inextractibles (3 % des protéines totales), signifiant que les protéines et particulièrement ceux de la farine sont liées par des liaisons faibles. Une légère diminution (de 3 %) de la quantité de protéines liées par des liaisons faibles est induite par le malaxage et l'extrusion, traduisant probablement une légère polymérisation des protéines. Les fractions solubles dans le SDS présentées dans la Figure 13, révèlent que le malaxage et l'extrusion entraînent une diminution des fractions F3S (3 %) et F4S (5 %), et une augmentation (3 %) de la fraction inextractible et à moindre degré des fractions F1 et F2. Ces variations sont plus importantes pour l'extrudât et le malaxât à température ambiante ayant motté.

### **5.3/ Conclusion**

L'ensemble de ces résultats suggère dans le cas de la lentille, une légère polymérisation des protéines dans le malaxât à 40 % d'hydratation réalisé à température ambiante (malaxât motté). Cette polymérisation est équivalente à celle générée par l'étape d'extrusion seule.

### **6/ Composants de la farine affectés par les réactions d'oxydation**

Il est connu de la littérature que les réactions d'oxydation dans les aliments sont liées à une perte d'électron conduisant à l'apparition d'un radical libre qui déclenche les réactions en chaîne responsables de l'oxydation des protéines. L'oxydation des protéines concerne les groupements thiols et aboutit à la formation de ponts disulfures.

Afin de vérifier l'hypothèse de formation de ponts disulfures au cours du phénomène de « mottage » d'une farine de lentille hydratée à température ambiante, les quantités de protéines solubles dans le SDS (qui rompt les faibles interactions) et dans le DTE (qui réduit les ponts disulfures) ainsi que les protéines insolubles (ni dans le SDS, ni dans le DTE) ont été mesurées par SEHPLC, dans un malaxât de lentille motté et une farine de lentille. Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans la Figure 14.

Les résultats de la Figure 14 montrent que les contenus en protéines solubles dans le SDS diminuent légèrement entre la farine et le mottât de lentille sans augmentation

des protéines solubles dans le DTE mais avec une apparition de protéines insolubles (solubles ni dans le SDS, ni dans le DTE). Ceci indique qu'il n'y a pas de formation de ponts disulfure additionnels lors du phénomène de « mottage ».

La faible quantité d'acides aminés soufrés susceptible d'entrer dans leur formation dans les farines de légumineuse peut expliquer ce phénomène. En effet, il peut être mesuré chez une autre légumineuse qui motte également, la fève, 17 mg d'acides aminés soufrés (cystéine et méthionine) par gramme de protéines contre 35 mg/g de protéine de gluten pour le blé (protéines majoritaire de la semoule de blé dur qui ne motte pas).

Concernant les liaisons covalentes formées entre les protéines (autres que les ponts disulfure et comme par exemple les ponts isopeptidiques) et qui représentent 3 % des protéines du mottât, elles se forment normalement à des températures plutôt élevées ( $> 60^{\circ}\text{C}$ ). Il est à noter que les températures de malaxage, même en cas de mottage des particules sont restées inférieures à  $40^{\circ}\text{C}$ . Cependant, quelques ponts covalents isopeptidiques pourraient se former sous l'effet de l'énergie mécanique et des radicaux libres.

En effet, Davies rapporte que le radical hydroxyl est responsable de la production de dityrosine, qui constitue un pont covalent bisphénol produit par la réaction entre deux radicaux tyrosyls ou un radical tyrosyl et une molécule de tyrosine.

En conclusion, l'oxydation responsable pour tout ou partie du phénomène de « mottage » des particules lors du malaxage conduit à une légère agrégation des protéines à travers la formation de ponts covalents autres que les liaisons disulfures dans les protéines de légumineuses.

## **7/ Caractérisation des pâtes à base de légumineuses**

Les propriétés culinaires et rhéologiques ont été déterminées sur les trois pâtes constituées de 100 % de légumineuses (fève, lentille et black gram) séchées à basse température, et comparée à deux pâtes témoins, l'une composée exclusivement de blé dur, et l'autre sans gluten (commerciale, marque SCHAR®).

### **7.1/ Propriétés culinaires**

Les propriétés culinaires (prise d'eau, pertes de matière et de protéines) sont déterminées sur les pâtes cuites au temps optimum de cuisson, qui correspond à la disparition de la ligne blanche quand la pâte est pressée entre deux plaques de plexiglass.

- 5 Les propriétés des pâtes aux légumineuses sont comparées à une pâte classique au blé dur et à une pâte commerciale sans gluten. La prise d'eau des pâtes est calculée comme la quantité d'eau finale (g) absorbée par la pâte à la fin de cuisson rapportée à la masse de la pâte sèche.

- 10 La perte de matières est la différence entre la masse sèche des pâtes cuites et la masse sèche des pâtes sèches rapportée à la masse sèche des pâtes sèches. Enfin les pertes de protéines constituent la quantité de protéines perdue au cours de la cuisson rapportée à la quantité totale de protéines dans la pâte.

15 **Tableau 8 : Propriétés culinaires des pâtes cuites 100 % légumineuse comparée à celle d'une pâte classique et d'une pâte commerciale sans gluten**

| Type de pâte                        | Prise d'eau (%) | Pertes de matières (% <sub>s</sub> , bs) | Pertes en protéines (% <sub>s</sub> , protéines) |
|-------------------------------------|-----------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>100% lentille</b>                | 152 ± 2         | 12,96 ± 0,12                             | 15,72                                            |
| <b>100% black gram</b>              | 123 ± 4         | 11,16 ± 0,31                             | 7,56                                             |
| <b>100% fève</b>                    | 163 ± 5         | 14,35 ± 0,75                             | 15,81                                            |
| <b>Pâte du commerce sans gluten</b> | 105 ± 5         | 18,79 ± 1,91                             | 15,48                                            |
| <b>100% blé dur</b>                 | 169 ± 4         | 8,02 ± 0,61                              | 9,16                                             |

- 20 Le tableau 8 présente les propriétés culinaires des pâtes cuites. La pâte à la fève absorbe la même quantité d'eau que la pâte au blé dur. A l'inverse, Les pâtes à la lentille et au black gram absorbent moins d'eau au cours de la cuisson. Les pâtes aux légumineuses prennent toutes plus d'eau que la pâte commerciale sans gluten.

Les pertes en matières dans les pâtes sans gluten (aux légumineuses et commerciale) sont toutes supérieures à celle de la pâte au blé. Cependant, les pâtes à la lentille, à la fève et commerciale perdent deux fois plus de protéines que la pâte au black gram et au blé dur. Ces différences dans la quantité de matières et de protéines perdues à la

cuisson peuvent être liées à la force des interactions du réseau formé qui lui-même est tributaire de la nature des protéines et des polysaccharides dans chaque légumineuse.

En conclusion, malgré leurs pertes en matière et/ou en protéines plus élevées que celle d'une pâte au blé, les pâtes aux légumineuses restent nutritionnellement plus intéressantes, car plus riches en protéines (24-28 %) qu'une pâte de blé ou qu'une pâte sans gluten (8-13 %) (Voir composition en protéines tableau 7).

### **7.2/ Propriétés rhéologiques**

Le profile textural (fermeté, cohésion et viscoélasticité) a été déterminé pour chacune des pâtes produites par un test TPA (« texture profile analyzer »), à l'aide d'un rhéomètre (TAXT+). Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

**Tableau 9 : Propriétés rhéologiques des pâtes cuites 100 % légumineuse comparée à celle d'une pâte classique et d'une pâte commerciale sans gluten**

| Type de pâte                        | Fermeté (g) | Cohésion | Viscoélasticité |
|-------------------------------------|-------------|----------|-----------------|
| <b>100 % lentille</b>               | 634.05      | 0.64     | 0.75            |
| <b>100 % black gram</b>             | 568.82      | 0.64     | 0.85            |
| <b>100 % fève</b>                   | 397.26      | 0.70     | 0.75            |
| <b>Pâte commerciale sans gluten</b> | 365.58      | 0.86     | 0.97            |
| <b>100 % blé dur</b>                | 349.31      | 0.81     | 0.92            |

Les pâtes 100 % légumineuses, en particulier la lentille, et à un moindre degré la fève, sont plus fermes que les pâtes classique et commerciale sans gluten, mais elles présentent une cohésion moins importante pouvant se traduire par une friabilité plus marquée. Les pâtes aux légumineuses sont moins viscoélastiques que les pâtes au blé et sans gluten, ce qui décroît significativement leur valeur organoleptique et culinaire.

Cependant, les pâtes à base de farine 100 % légumineuses selon l'invention possèdent des propriétés rhéologiques tout à fait acceptables pour une consommation humaine et/ou animale.

### **7.3/ Effet du type de traitement technologique des pâtes sur leurs propriétés rhéologiques et culinaires**

Certains traitements technologiques peuvent être appliqués aux pâtes à base de farine 100% légumineuses afin d'améliorer leurs propriétés rhéologiques, comme par exemple un séchage haute température et/ou une pré-cuisson.

Des pâtes ont été produites exclusivement à partir de farine de fève, dans les conditions (malaxage et extrusion) précédemment définies dans ce brevet. Différents types de traitement technologique ont été testés afin d'améliorer leur texture et leur propriétés culinaires. Ainsi, les pâtes constituées de farine de fève traitées thermiquement ou pas, ont été séchées soit à basse température, soit à haute température, soit à basse température précédée d'une pré-cuisson des extrudats (pâtes fraîches) dans un autoclave (à une température de 120 °C pendant une durée de 10 min, et à une pression de 1,2 bars) (tableau 10).

**Tableau 10 : Conditions de production des pâtes 100 % fève traitées thermiquement à différent stades (sur la farine, l'extrudat ou au courant du séchage)**

| Nom des pâtes                                    | Conditions de production                  |                                                                           |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
|                                                  | Farine                                    | Extrudat                                                                  |
| <b>100 % fève - farine traitée thermiquement</b> | Traitement thermique de la farine à 90 °C | séchage de la pâte à 55 °C                                                |
| <b>100 % fève - précuite</b>                     | -                                         | Précuisson 120 °C, 10 min à 1.2 bars de la pâte fraîche - séchage à 55 °C |
| <b>100 % fève – séchée haute température</b>     | -                                         | Séchage pâte à 90 °C                                                      |
| <b>100 % fève – séchée basse température</b>     | -                                         | Séchage de la pâte à 55 °C                                                |

Les profils rhéologique et culinaire des pâtes ainsi produites sont présentés dans le tableau 11.

**Tableau 11 : Effet des traitements thermiques à différent stades (sur la farine, l'extrudât ou au courant du séchage) sur les propriétés rhéologiques et culinaires des pâtes**

| Nom des pâtes                                    | Fermeté (g) | Cohésion | Elasticité | Prise d'eau (%) | Pertes de matières (% , bs) |
|--------------------------------------------------|-------------|----------|------------|-----------------|-----------------------------|
| <b>100 % fève - farine traitée thermiquement</b> | 328.57      | 0.68     | 0.76       | 124             | 26,19                       |
| <b>100 % fève - précuite</b>                     | 498.14      | 0.66     | 0.83       | 150             | 11,46                       |
| <b>100 % fève – séchée basse température</b>     | 397.26      | 0.70     | 0.75       | 160             | 14,35                       |
| <b>100 % fève – séchée haute température</b>     | 807.17      | 0.85     | 0.97       | 159             | 9,20                        |

Les traitements technologiques sont susceptibles d'influencer les propriétés générales des pâtes 100 % fève ayant subi des traitements thermiques à haute température à différents stades, en comparaison avec la pâte 100 % fève – séchée basse température :

- le traitement thermique des farines avant la production des pâtes (donc sur les farines) induit une diminution des propriétés des pâtes avec une baisse de la fermeté accompagnée d'une faible masse après cuisson (prise d'eau) liée à une forte perte à la cuisson.

- la pré-cuisson augmente la fermeté et l'élasticité, mais son effet reste minime sur la réduction des pertes de matière. Toutefois les pertes de matières ne sont pas augmentées par rapport à une pâte 100 % fève séchée en basse température.

- le séchage à haute température des pâtes (90 °C) augmente tous les paramètres rhéologiques (fermeté, élasticité et cohésion) en réduisant fortement les pertes de matières à la cuisson.

#### **7.4/ Propriétés nutritionnelles de quelques pâtes produites**

##### **a) Teneur en protéines de quelques pâtes sèches**

La teneur en protéine des pâtes a été déterminée par la méthode de Kjeldhal en utilisant un coefficient de 5,6 pour les protéines de blé et 6,25 pour les protéines de légumineuses. Les résultats sont présentés dans le tableau 12.

**Tableau 12 : Teneurs en protéines des pâtes**

| <b>Pâte cuite</b>                   | <b>Protéines (%ms<sup>1</sup>)</b> |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| <b>100 % Blé dur</b>                | 13,1                               |
| <b>35 % fève</b>                    | 17,0                               |
| <b>70 % fève</b>                    | 21,7                               |
| <b>100 % fève</b>                   | 23,4                               |
| <b>100 % lentille</b>               | 27,6                               |
| <b>100 % black gram</b>             | 28,3                               |
| <b>Pâte commerciale sans gluten</b> | 8,2                                |

<sup>1</sup> exprimé en % de matière sèche.

Toutes les pâtes cuites à base de légumineuses présentent une teneur en protéines supérieure à celle du blé dur (jusqu'à deux fois supérieure). Même si une partie de ces protéines est perdue dans l'eau de cuisson (cf. pertes en protéines tableau 7), les pâtes aux légumineuses restent 3 fois plus riches en protéines que la pâte commerciale sans gluten et jusqu'à 2 fois plus riches qu'une pâte au blé dur.

#### 10 **b) Profil en Acides aminés essentiels**

**Tableau 13 : Scores en acides aminés essentiels (représentés en % des recommandations de l'ANSES) des pâtes au blé dur et mixtes (35 % fève et 70 % fève) séchées à basse (55 °C) et à haute température (90 °C) rapportés aux recommandations de l'Anses (en mg/g protéines) (FAO 2007)**

| <b>AA essentiel<sup>1</sup></b> | <b>Recommandation Anses<sup>2</sup> (mg/g protéines)</b> | <b>Scores en acides aminés essentiels (en % des recommandations de l'ANSES)</b> |              |                        |              |                        |              |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
|                                 |                                                          | <b>Pâtes Blé dur</b>                                                            |              | <b>Pâtes 35 % fève</b> |              | <b>Pâtes 70 % fève</b> |              |
|                                 |                                                          | <b>55 °C</b>                                                                    | <b>90 °C</b> | <b>55 °C</b>           | <b>90 °C</b> | <b>55 °C</b>           | <b>90 °C</b> |
| <b>His</b>                      | 17,0                                                     | 141,2                                                                           | 147,3        | 158,5                  | 172,2        | 168,6                  | 181,0        |
| <b>Ile</b>                      | 27,0                                                     | 109,1                                                                           | 110,3        | 111,2                  | 94,4         | 137,2                  | 121,0        |
| <b>Leu</b>                      | 59,0                                                     | 108,3                                                                           | 105,0        | 114,5                  | 105,5        | 120,2                  | 116,1        |
| <b>Lys</b>                      | 45,0                                                     | 45,5                                                                            | 45,1         | 85,8                   | 74,2         | 122,2                  | 116,4        |
| <b>AA-soufré</b>                | 23,0                                                     | 122,9                                                                           | 149,4        | 115,2                  | 124,1        | 86,1                   | 83,4         |
| <b>AA-aromatique</b>            | 41,0                                                     | 172,3                                                                           | 148,9        | 146,6                  | 159,4        | 172,8                  | 178,8        |
| <b>Thr</b>                      | 25,0                                                     | 93,7                                                                            | 88,0         | 119,8                  | 112,4        | 127,1                  | 127,6        |
| <b>Val</b>                      | 27,0                                                     | 120,3                                                                           | 114,9        | 131,3                  | 111,2        | 145,9                  | 136,4        |

15 <sup>1</sup> La teneur en tryptophane (trp) n'a pas été analysée. <sup>2</sup> Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

Connus pour leurs profils en acides aminés complémentaires, le blé et les légumineuses constituent un mélange idéal permettant d'obtenir une composition plus équilibrée en acides aminés essentiels. Les acides aminés essentiels (tableau 13) ne peuvent être synthétisés par l'organisme, et doivent donc être apportés intégralement par l'alimentation, dans des proportions adéquates aux besoins de l'organisme et préconisées par l'Anses. Un acide aminé est dit déficient (ou limitant) s'il est inférieur à ces quantités recommandées. C'est le cas de la lysine dans les protéines de blé et des acides aminés soufrés (méthionine et cystéine) dans les protéines de légumineuses.

Le tableau 13 présente les scores en acides aminés essentiels dans la pâte au blé et dans les pâtes mixtes par rapport aux recommandations de l'Anses. La pâte de blé présente un déficit en deux acides aminés : la lysine et la thréonine. La substitution de la semoule de blé par la farine de légumineuse permet d'éliminer le déficit en thréonine. Les quantités nécessaires en lysine sont partiellement couvertes avec 35 % de substitution, et totalement avec 70 % de substitution du blé par la fève.

Il est à noter que ce dernier seuil de substitution entraîne une baisse du score en acides aminés soufrés.

Par ailleurs, dans le cas où le séchage se fait à haute température appliquées pour améliorer les propriétés culinaires des pâtes, une altération de la quantité totale de lysine de l'ordre de 5 %-14 % est observée dans les pâtes mixtes. Il est donc nécessaire d'introduire une quantité importante de fève dans les pâtes alimentaires afin de prévenir cette altération.

## **8/ Effet de l'addition des hydrocolloïdes sur le malaxage des farines de légumineuses**

La principale fonction des hydrocolloïdes, comme par exemple la pectine, consiste à immobiliser, sous forme de gel, l'eau libre qui se trouve dans les aliments. Cette fonctionnalité a été exploitée ici afin de retarder ou ralentir l'hydratation par diffusion de l'eau dans les particules de farine, et donc agir sur le phénomène du mottage survenant au cours de l'étape hydratation-malaxage du procédé de fabrication des pâtes.

Une quantité de 2 % de pectine a été ajoutée sous forme de poudre sèche ou bien sous forme d'un gel préformé à la farine de lentille hydratée à 41 % (bs) en début de malaxage. A ce taux d'hydratation (41 % bs), la farine de lentille motte d'ordinaire à

7 minutes de malaxage. Le mélange farine de légumineuse hydratée et pectine a été malaxé en mini-presse, et la granulométrie du malaxât a été évaluée après 20 min de malaxage. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 15. Ils sont identiques que la pectine soit incorporée sous forme de poudre ou de gel.

5 L'ajout de la pectine induit un retard du phénomène de mottage. La D90 reste inférieur à 2 mm pendant les 20 premières minutes du malaxage. Pour rappel, dans les mêmes conditions de malaxage et en l'absence d'hydrocolloïde, un malaxât de farine de lentille motte dès la 7<sup>ème</sup> minute de malaxage. Le malaxât en présence de pectines est dépourvu de grosses particules, c'est-à-dire des particules de diamètre supérieur à 6 mm,  
10 qui bouchent le trou d'extrusion.

La présence de pectine dans le malaxât permet de réaliser une extrusion des pâtes sans problèmes liés au mottage des particules. Les pressions d'extrusion enregistrées ( $1,4 \times 10^5$  hPa) étaient légèrement élevées, dues à la fixation de l'eau par la pectine, mais restent dans la limite de pressions précédemment déterminées pour ce type de pâtes  
15 ( $8,2 \times 10^4$ - $1,5 \times 10^5$  hPa).

En conclusion, il est possible de retarder le mottage des particules du malaxât en immobilisant l'eau d'hydratation sous forme de gel, permettant la régulation de sa vitesse diffusion à l'intérieur des particules de farine de légumineuse. Ceci induit un ralentissement de l'activation des composés fonctionnels et le déclenchement des réactions biochimiques  
20 en général, et les réactions d'oxydoréduction en particulier.

### **9/ Analyse sensorielle**

Un test de dominance temporelle de sensations (« Temporal Dominance of Sensations » ou « TDS ») classique multi-bouchées avec une évaluation alternée de  
25 l'appréciabilité est réalisé sur un panel de 43 dégustateurs sur des pâtes constituées en partie ou exclusivement à base de farine de fève sans beurre, sans sauce. Ces pâtes ont été comparées à une pâte de blé (« 100bléDur »), et à deux pâtes du commerce, l'une sans gluten de marque SCHAR® (« Schar0gluten »), et l'autre au blé complète de marque CELNAT® (« celnatCompl »).

Les pâtes testées sont formulées de la manière suivante :

- soit exclusivement à base de farine fève (100 % fève) séchées à basse ou à haute température (respectivement « 100FBT » et « 100FTHT ») ; ces pâtes sont des pâtes sans gluten et contiennent 27 % de protéines ;

5                   - soit à base d'un mélange de farine de fève et de blé (56 % fève/44 % blé, en poids) ; cette pâte (« Equilibrée ») contient 20 % de protéines et permet d'obtenir une composition plus équilibrée en acides aminés.

Les résultats de l'analyse sont présentés dans la Figure 16.

10                   L'analyse de variance met en évidence un effet « produit ». Le calcul des LSMEANS (« least-squares means ») montre que les pâtes 100 % blé dur sont les plus appréciées par le panel. Les pâtes SCHAR® sans gluten sont les moins appréciées par le panel. Les 4 autres types de pâtes sont appréciées de manière sensiblement équivalente les unes des autres.

15                   Les pâtes « Equilibrée », représentant des pâtes équilibrées en acides aminés séchées à basse température sont autant appréciées que les pâtes complètes 100 % blé dur de la marque CELNAT®. Les pâtes 100 % fèves (séchées à basse ou haute température) ont tendance à être mieux appréciées que les pâtes sans gluten de la marque SCHAR®.

### **10/ Conclusion**

20                   En conclusion, le phénomène de « mottage », engendré par l'activité enzymatique de la lipoxigénase et/ou des autres enzymes d'oxydation ou autres enzymes en général, et aux réactions non enzymatiques notamment les réactions radicalaires associées peut être retardé par un prétraitement thermique des farines à 90 °C pendant 1 h et à des humidités < 14 % et/ou par la réduction des températures de malaxage et/ou par l'usage de  
25                   traitement antioxydant lors du malaxage et/ou par l'utilisation de texturant comme la pectine pendant l'étape d'hydratation-malaxage.

## REFERENCES

- Abu-Salem, F.M., Abou-Arab, A.A. 2011. Effect of supplementation of Bambara groundnut (*Vigna subterranean* L.) flour on the quality of biscuits. *African Journal of Food Science* 5(7), 376-383.
- 5        Aguilo-Aguayo, I., Soliva-Fortuny, R., & Martin-Belloso, O. (2010). Impact of high-intensity pulsed electric field variables affecting peroxidase and lipoxygenase activities of watermelon juice. *Lwt-Food Science and Technology*, 43(6), 897-902.
- Alobaidy, H. M., & Siddiqi, A. M. (1981). Properties of broad bean lipoxygenase. *Journal of Food Science*, 46(2), 622-&.
- 10       Baiano, A., *et al.* (2011). « Cooking behaviour and acceptability of composite pasta made of semolina and toasted or partially defatted soy flour. » *Lwt-Food Science and Technology* 44(4): 1226-1232.
- Brunschwiler, C., Heine, D., Kappeler, S., Conde-Petit, B., & Nystrom, L. (2013). Direct measurement of rice bran lipase activity for inactivation kinetics and storage
- 15       stability prediction. *Journal of Cereal Science*, 58(2), 272-277.
- Cam, A., de Mejia, E.G. 2012. Role of dietary proteins and peptides in cardiovascular disease. *Molecular Nutrition & Food Research*, 56(1), 53-66.
- Castro, I., Macedo, B., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2004). The effect of electric field on important food-processing enzymes: Comparison of inactivation kinetics
- 20       under conventional and ohmic heating. *Journal of Food Science*, 69(9), C696-C701.
- Cavazos, A., de Mejia, E.G. 2013. Identification of Bioactive Peptides from Cereal Storage Proteins and Their Potential Role in Prevention of Chronic Diseases. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(4), 364-380.
- Davies, K. J. A., Protein damage and degradation by oxygen radicals. *Journal of*
- 25       *Biological Chemistry* 1987, 262 (20), 9895-9901.
- De la Peña, E., Manthey, F.A., Patel, B.K., Campanella, O.H. 2014. Rheological properties of pasta dough during pasta extrusion: Effect of moisture and dough formulation, *Journal of Cereal Science*, 1-6.
- De Zorzi, M., *et al.* (2007). « Effect of pasta drying temperature on
- 30       gastrointestinal digestibility and allergenicity of durum wheat proteins. » *Food Chemistry* 104(1): 353-363.

Esaka, M., et al. (1987). « Effects of microwave-heating on lipoxygenase and trypsin-inhibitor activities, and water-absorption of winged bean-seeds. » Journal of Food Science 52(6): 1738-1739.

Estruch, R., Salas-Salvado, J. 2013. Towards an even healthier mediterranean diet. Nutrition Metabolism and Cardiovascular Diseases, 23(12), 1163-1166. Expertise scientifique collective INRA, 2010. Les comportements alimentaires, Quels en sont les déterminants ? Quelles actions, pour quels effets ?

Gomez, M., Oliete, B., Rosell, C.M., Pando, V., Fernandez, E. 2008. Studies on cake quality made of wheat-chickpea flour blends. Lwt-Food Science and Technology, 41(9), 1701-1709.

Guerrero-Beltran, J. A., Estrada-Giron, Y., Swanson, B. G., & Barbosa-Canovas, G. V. (2009). Inactivation kinetics of lipoxygenase in pressurized raw soymilk from high pressure treated soybeans. Journal of Food Processing and Preservation, 33(2), 143-158.

Hager, A.S., Zannini, E., Arendt, E.K. 2012. Gluten-free Pasta-Advances in Research and Commercialization. Cereal Foods World, 57(5), 225-229. Rapport technique - pâtes aux légumineuses.

Henderson, H. M., Blank, G., & Sustackova, H. (1991). Thermal inactivation of pea flour lipoxygenase. Journal of Food Biochemistry, 15(2), 107-115.

Indrawati, et al. (1999). « Single, combined, or sequential action of pressure and temperature on lipoxygenase in green beans (*Phaseolus vulgaris* L): A kinetic inactivation study. » Biotechnology Progress 15(2): 273-277.

Indrawati, et al. (2001). « Pressure-temperature inactivation of lipoxygenase in green peas (*Pisum sativum*): A kinetic study. » Journal of Food Science 66(5): 686-693.

Iwuoha, C.I., Anyadike, A.C., Eke, O.S. 1997. The effect of flour-blending on the physico-chemical and sensory qualities of bread. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 34(4), 311-315.

Janve, B. A., Yang, W., Marshall, M. R., Reyes-De-Corcuera, J. I., & Rababah, T. M. (2014). Nonthermal Inactivation of Soy (Glycine Max Sp.) Lipoxygenase by Pulsed Ultraviolet Light. Journal of Food Science, 79(1), C8-C18.

Jayasena, V. and S. M. Nasar-Abbas (2012). «Development and quality evaluation of high-protein and high dietary fiber pasta using lupin flour.» *Journal of Texture Studies* 43(2): 153-163.

5 Koh, B.K., Singh, V. 2009. Cooking behavior of rice and black gram in the preparation of idli, a traditional fermented product of indian origin, by viscography. *Journal of Texture Studies*, 40(1), 36-50.

Lamacchia, C., Baiano, A., Lamparelli, S., Padalino, L., La Notte, E., Di Luccia, A. 2010. Study on the interactions between soy and semolina proteins during pasta making. *Food Research International*, 43(4), 1049-1056.

10 Lee, A.R., Ng, D.L., Zivin, J., Green, P.H.R. 2007. Economic burden of a gluten-free diet. *Journal of Human Nutrition and Dietetics*, 20(5), 423-430.

Li, Y. Q., & Yu, H. H. (2012). Comparison of inactivation of PEF on urease, SLOX and STI of soymilk. *Agro Food Industry Hi-Tech*, 23(6), 38-39.

15 Li, Y. Q., Tian, W. L., & Liu, X. H. (2010). Modelling the inactivation of PEF frequency and width for soybean lipoxygenase in soymilk. *Agro Food Industry Hi-Tech*, 21(6), 42-44.

Lucisano, M., Cappa, C., Fongaro, L., Mariotti, M. 2012. Characterisation of gluten-free pasta through conventional and innovative methods: Evaluation of the cooking behaviour. *Journal of Cereal Science*, 56(3), 667-675.

20 Majzoobi, M., *et al.* (2011). «Physicochemical Properties of Pre-gelatinized Wheat Starch Produced by a Twin Drum Drier.» *Journal of Agricultural Science and Technology* 13(2): 193-202.

25 Manzocco, L., Anese, M., & Nicoli, M. C. (2008). Radiofrequency inactivation of oxidative food enzymes in model systems and apple derivatives. *Food Research International*, 41(10), 1044-1049.

Marti, A., Pagani, M.A. 2013. What can play the role of gluten in gluten free pasta? *Trends in Food Science & Technology*, 31(1), 63-71.

30 Minarro, B., Albanell, E., Aguilar, N., Guamis, B., Capellas, M. 2012. Effect of legume flours on baking characteristics of gluten-free bread. *Journal of Cereal Science*, 56(2), 476-481.

Mohammed, I., Ahmed, A.R., Senge, B. 2012. Dough rheology and bread quality of wheat-chickpea flour blends. *Industrial Crops and Products*, 36(1), 196-202.

Morel, M. H., Dehlon, P., Autran, J. C., Leygue, J. P., & Bar-L'Helgouac'h, C. (2000). Effects of temperature, sonication time, and power settings on size distribution and extractability of total wheat flour proteins as determined by size-exclusion high-performance liquid chromatography. *Cereal Chemistry*, 77(5), 685-691.

- 5           Nagaraju, V.D., Manohar, B. 2000. Rheology and particle size changes during Idli fermentation. *Journal of Food Engineering*, 43(3), 167-171. Rapport technique - pâtes aux légumineuses.

- Neves, F. I. G., Vieira, M. C., & Silva, C. L. M. (2012). Inactivation kinetics of peroxidase in zucchini (*Cucurbita pepo* L.) by heat and UV-C radiation. *Innovative Food*  
10   *Science & Emerging Technologies*, 13, 158-162.

          Nielsen, M.A., Sumner, A.K., Whalley, L.L. 1980. Fortification of pasta with pea flour and air-classified pea protein concentrate. *Cereal Chemistry*, 57(3), 203-206.

- O'Donnell, C. P., Tiwari, B. K., Bourke, P., & Cullen, P. J. (2010). Effect of ultrasonic processing on food enzymes of industrial importance. *Trends in Food Science &*  
15   *Technology*, 21(7), 358-367.

          OMS/FAO, Diet, Nutrition and the prevention of chronic diseases, 2002.

          Petitot, M., Barron, C., Morel, M.H., Micard, V. 2010a. Impact of Legume Flour Addition on Pasta Structure: Consequences on Its In Vitro Starch Digestibility. *Food Biophysics*, 5(4), 284-299.

- 20           Petitot, M., Boyer, L., Minier, C., Micard, V. 2010b. Fortification of pasta with split pea and faba bean flours: Pasta processing and quality evaluation. *Food Research International*, 43(2), 634-641.

- Petitot, M., Micard, V. 2010. Legume-Fortified Pasta. Impact of Drying and Precooking Treatments on Pasta Structure and Inherent In Vitro Starch Digestibility. *Food*  
25   *Biophysics*, 5(4), 309-320.

          Petitot, M., *et al.* (2009a). « Modification of pasta structure induced by high drying temperatures. Effects on the in vitro digestibility of protein and starch fractions and the potential allergenicity of protein hydrolysates. » *Food Chemistry* 116(2): 401-412.

- Petitot, M., *et al.* (2009b). « Structuring of pasta components during processing: impact on starch and protein digestibility and allergenicity. » *Trends in Food Science &*  
30   *Technology* 20(11-12): 521-532.

Rababah, T.M., Al-Mahasneh, M.A., Ereifej, K.I. 2006. Effect of chickpea, broad bean, or isolated soy protein additions on the physicochemical and sensory properties of biscuits. *Journal of Food Science*, 71(6), S438-S442.

5       Rauh, C., Baars, A., & Delgado, A. (2009). Uniformity of enzyme inactivation in a short-time high-pressure process. *Journal of Food Engineering*, 91(1), 154-163.

      RayasDuarte, P., Mock, C.M., Satterlee, L.D. 1996. Quality of spaghetti containing buckwheat, amaranth, and lupin flours. *Cereal chemistry*, 73(3), 381-387.

10       Redl, A., Morel, M. H., Bonicel, J., Vergnes, B., & Guilbert, S. (1999). Extrusion of wheat gluten plasticized with glycerol: Influence of process conditions on flow behavior, rheological properties, and molecular size distribution. *Cereal Chemistry*, 76(3), 361-370.

      Sabanis, D., Makri, E., Doxastakis, G. 2006. Effect of durum flour enrichment with chickpea flour on the characteristics of dough and lasagna. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1938-1944.

15       Sadeghi, M.A., Bhagya, S. 2008. Quality characterization of pasta enriched with mustard protein isolate. *Journal of Food Science*, 73(5), S229-S237.

      Sadowska, J., Fornal, J., Vidal-Valverde, C., Frias, J. 1999. Natural fermentation of lentils. Functional properties and potential in breadmaking of fermented lentil flour. *Nahrung-Food*, 43(6), 396-401.

20       Sampedro, F., & Fan, X. T. (2014). Inactivation kinetics and photoreactivation of vegetable oxidative enzymes after combined UV-C and thermal processing. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 23, 107-113.

25       Serpen, A. ; Goekmen,V. ; Pellegrini, N. ; Fogliano, V., Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products. *Journal of Cereal Science* 2008, 48 (3), 816-820.

      Stuknyte, M., *et al.* (2014). « Spaghetti from durum wheat: Effect of drying conditions on heat damage, ultrastructure and in vitro digestibility. » *Food Chemistry* 149: 40-46.

30       Sun, W., Du, J., Jin, Y., Liu, J., Kong, L. 2012. Preliminary research on wheat lipoxxygenase during malting. *Journal of the Institute of Brewing*, 118(2), 192-197.

Szymanowska, U., Jakubczyk, A., Baraniak, B. & Kur, A. (2009). Characterisation of lipoxygenase from pea seeds (*Pisum sativum* var. Telephone L.). *Food Chemistry*, Vol. 116, pp. 906–910.

Tedjo, W., Eshtiaghi, M. N., & Knorr, D. (2000). Impact of supercritical carbon dioxide and high pressure on lipoxygenase and peroxidase activity. *Journal of Food Science*, 65(8), 1284-1287.

Terefe, N. S., Buckow, R., & Versteeg, C. (2014). Quality-Related Enzymes in Plant-Based Products: Effects of Novel Food-Processing Technologies Part 3: Ultrasonic Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(2), 147-158.

Thakur, B. R., & Nelson, P. E. (1997). Inactivation of lipoxygenase in whole soy flour suspension by ultrasonic cavitation. *Nahrung-Food*, 41(5), 299-301.

Thakur, S., Prasad, M.S., Rastogi, N.K. 1995. Effect of xanthan on textural properties of idli (Traditional south indian food). *Food Hydrocolloids*, 9(2), 141-145. Rapport technique - pâtes aux légumineuses.

Wang, S. H. and M. C. F. Toledo (1987). "Inactivation of soybean lipoxygenase by microwave-heating – Effect of moisture content and exposure time." *Journal of Food Science* 52(5): 1344-1347.

Wood, J.A. (2009). Texture, processing and organoleptic properties of chickpea-fortified spaghetti with insights to the underlying mechanisms of traditional durum pasta quality. *Journal of Cereal Science*, 49(1), 128-133.

Xiaojun, L., Yan, Z., Jun, B., Xiaosong, H., & Jihong, W. (2009). Alterations of molecular properties of lipoxygenase induced by dense phase carbon dioxide. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10(1), 47-53.

Yalcin, S., & Basman, A. (2015). Effects of infrared treatment on urease, trypsin inhibitor and lipoxygenase activities of soybean samples. *Food Chemistry*, 169, 203-210.

Yolmeh, M., & Najafzadeh, M. (2014). Optimisation and modelling green bean's ultrasound blanching. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(12), 2678-2684.

Zhang, Y., Wang, Y., Zhou, L., & Liao, X. (2010). A comparative study of inactivation of peach polyphenol oxidase and carrot polyphenol oxidase induced by high-

pressure carbon dioxide. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(11), 2297-2305.

5 Zhao, L., Wang, S. Y., Liu, F. X., Dong, P., Huang, W. S., Xiong, L., & Liao, X. J. (2013). Comparing the effects of high hydrostatic pressure and thermal pasteurization combined with nisin on the quality of cucumber juice drinks. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 17, 27-36.

Zhao, Y.H., Manthey, F.A., Chang, S.K.C., Hou, H.J., Yuan, S.H. 2005. Quality characteristics of spaghetti as affected by green and yellow pea, lentil, and chickpea flours. *Journal of Food Science*, 70(6), S371-S376.

10 Zilic, S., Bozovic, I., & Sukalovic, V. H. T. (2012). Thermal Inactivation of Soybean Bioactive Proteins. *International Journal of Food Engineering*, 8(4).

## **REVENDEICATIONS**

1. Procédé d'obtention d'une pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, comprenant au moins les étapes suivantes :

5 a) hydrater une farine et/ou une semoule, ou un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule, ou dudit mélange de farines et/ou de semoules, à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir une farine et/ou  
10 une semoule ou un mélange de farines et/ou de semoules hydraté(e) ;

b) malaxer la farine et/ou la semoule, ou le mélange de farines et/ou de semoules, hydraté(e) obtenu(e) à l'étape a), à une température inférieure à la température ambiante, de préférence à une température inférieure à 15 °C, pour obtenir un malaxât ; et

c) extruder ou laminer le malaxât obtenu à l'étape b) à une température  
15 inférieure à 55 °C, de préférence à une température comprise entre 35 °C et 45 °C, pour obtenir un extrudât ou de préférence à une température comprise entre 28 °C et 30 °C, pour obtenir une pâte laminée,

ledit procédé étant réalisé dans des conditions appropriées pour réduire et/ou inhiber les réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation, et  
20 les réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires.

2. Procédé selon la revendication 1, pour lequel l'étape d'hydratation a) et l'étape de malaxage b) sont réalisées concomitamment.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, lequel comprend une étape additionnelle suivante :

25 d) sécher l'extrudât ou la pâte laminée.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, pour lequel la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence des réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation, et des réactions non enzymatiques, de préférence des réactions radicalaires, comprend au moins une étape sélectionnée parmi (i)  
30 une étape consistant à appliquer à la farine et/ou à la semoule, ou au mélange de farines et/ou de semoules, ou à la matière première ou au mélange de matières premières ayant servi à la fabrication de ladite farine et/ou semoule ou audit mélange de farines et/ou de

semoules, préalablement à la réalisation de l'étape mise en forme par extrusion ou laminage, un traitement choisi parmi un traitement hydrothermique, un traitement dans des conditions de hautes pressions, un traitement par des ondes électromagnétiques, un traitement par champs électriques pulsés, un traitement au dioxyde de carbone, un traitement par chauffage ohmique, un traitement par des ondes sonores, ou une combinaison desdits traitements ; (ii) une étape d'hydratation a) et une étape de malaxage b), ou les étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), à une température inférieure à 15 °C, optionnellement dans des conditions de pressions inférieures à la pression atmosphérique ; (iii) un traitement par un agent antioxydant ; ou (iv) une combinaison de ces étapes.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, pour lequel la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires est/sont réalisée(s) par une étape de traitement hydrothermique de la farine et/ou de la semoule, ou du mélange de farines et/ou de semoules, ou à la matière première ou au mélange de matières premières ayant servi à la fabrication de ladite farine et/ou semoule préalablement à l'étape d'hydratation a) ou préalablement aux étapes d'hydratation a) et de malaxage b) concomitantes, comprenant l'application d'une température variant de 50 °C à 140 °C, mieux une température variant de 60 °C à 110 °C, de préférence une température variant de 65 °C à 95 °C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, pour lequel la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires est/sont réalisée(s) par une étape d'hydratation a) et une étape de malaxage b) ou des étapes concomitantes d'hydratation a) et de malaxage b), à une température inférieure à 15 °C, et préférentiellement à une température variant de 8 °C à 12 °C, optionnellement dans des conditions de pression inférieure à la pression atmosphérique.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, pour lequel la réduction et/ou l'inhibition des réactions enzymatiques, de préférence les réactions enzymatiques d'oxydation et des réactions non enzymatiques, de préférence les réactions non enzymatiques radicalaires est/sont réalisée(s) par la mise en contact de la farine et/ou de la

semoule, ou du mélange de farines et/ou de semoules avec un agent antioxydant ou un ou plusieurs composé(s) inhibiteur(s) des lipoxygénases, des peroxydases, des laccases, ou autres enzymes, à un moment du procédé choisi parmi (i) avant l'étape d'hydratation a), (ii) pendant l'étape d'hydratation a), (iii) pendant l'étape de malaxage b) et (iv) pendant les  
5 étapes d'hydratation a) et de malaxage b) concomitantes.

8. Procédé selon la revendication 7, pour lequel l'agent antioxydant est choisi dans un groupe comprenant l'acide ascorbique ou un de ses sels, l'acide citrique ou un de ses sels, l'acide tartrique ou un de ses sels, un tocophérol, un de leurs dérivés et leur mélange.

10 9. Procédé selon la revendication 8, pour lequel l'inhibiteur des lipoxygénases, des peroxydases et des laccases ou autres enzymes, notamment d'oxydation, est choisi dans un groupe comprenant l'acide 3-O-acétyl-11-keto- $\beta$ -boswellique, la baicaléine, l'acide caféique, la curcumine, l'acide 5,8,11-eicosatriynoïque, l'esculétine, l'acide 15(S)-hydroxyeicosa-11Z,13E-diénoïque.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, pour lequel l'agent antioxydant ou l'inhibiteur des enzymes, notamment des lipoxygénases, des peroxydases, des laccases ou autres enzymes, notamment d'oxydation, représente une quantité variant de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence une quantité variant de 0,1 % à 1 % en poids de ladite pâte extrudée ou laminée.

20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, pour lequel le malaxât obtenu à la fin de l'étape b) présente une granulométrie pour laquelle  $D_{90}$  est comprise entre 1 mm et 6 mm, de préférence comprise entre 1 mm et 4 mm.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, pour lequel l'étape c) d'extrusion est réalisée à une pression variant de  $8,2 \times 10^4$  hPa à  $1,5 \times 10^5$  hPa.

25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, pour lequel la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse(s) représente entre 35 % et 100 % en poids, de préférence entre 50 % et 80 % en poids, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule ou dudit mélange de farines et/ou de semoules.

30 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, pour lequel la farine et/ou la semoule ou le mélange de farines et/ou de semoules de légumineuse(s) doit représenter 100 % en poids, par rapport au poids sec total de ladite farine et/ou semoule ou dudit

mélange de farines et/ou de semoules ou bien être mélangées à des farines et/ou semoules de céréales ou pseudo-céréales ou tubercules ou fruits ne contenant pas de gluten.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, pour lequel la légumineuse ou le mélange de légumineuses est choisi(e) dans un groupe comprenant une fève, une  
5 févrette, une féverole, un haricot blanc, une lentille verte, une lentille brune, une lentille noire, une lentille rouge, une lentille corail, un lupin, un pois, un pois cassé, un pois chiche, un haricot à rame, un haricot Azukis, un haricot d'Espagne, un haricot de Lima, un haricot mungo, un haricot noir, un haricot Pinto, un haricot romain, un haricot rouge, un haricot black gram, une luzerne, un trèfle, un sainfoin, un lotier, une vesce et un soja.

10 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, pour lequel le malaxât comprend en outre un agent de texture choisi dans groupe comprenant un agar, un carraghénane, une gomme de caroube, une gélatine, une gomme de guar, une gomme arabique, une gomme de xanthane, une gomme de gellan, une gomme de konjac et une pectine.

15 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel l'agent de texture représente une quantité variant de 0,001 % à 15 % en poids de ladite pâte extrudée ou laminée.

18. Pâte extrudée ou laminée destinée à l'alimentation humaine et/ou animale, à base d'une farine et/ou d'une semoule, ou d'un mélange de farines et/ou de semoules, comprenant au moins 35 % en poids de légumineuse ou d'un mélange de légumineuses,  
20 susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

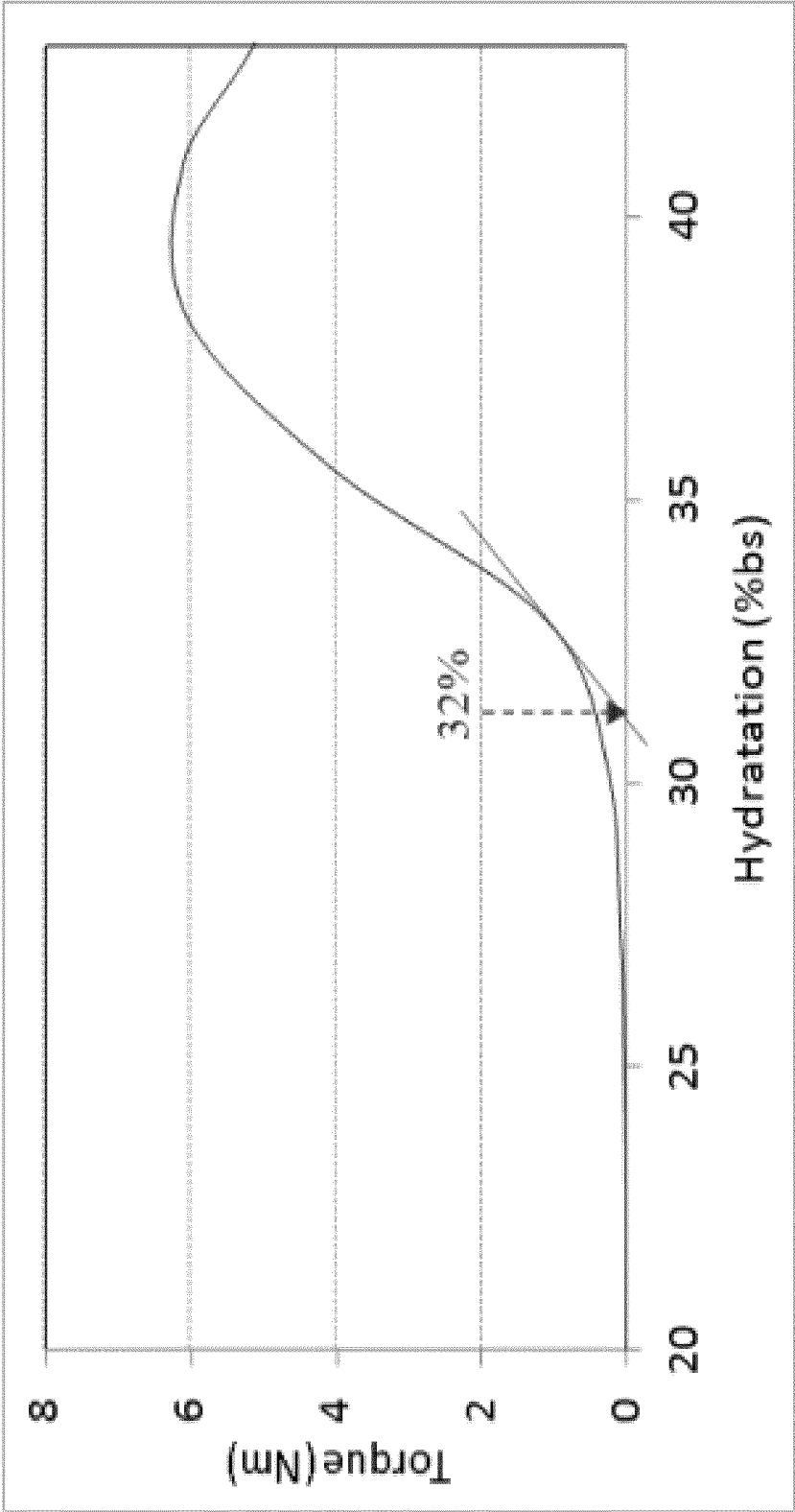
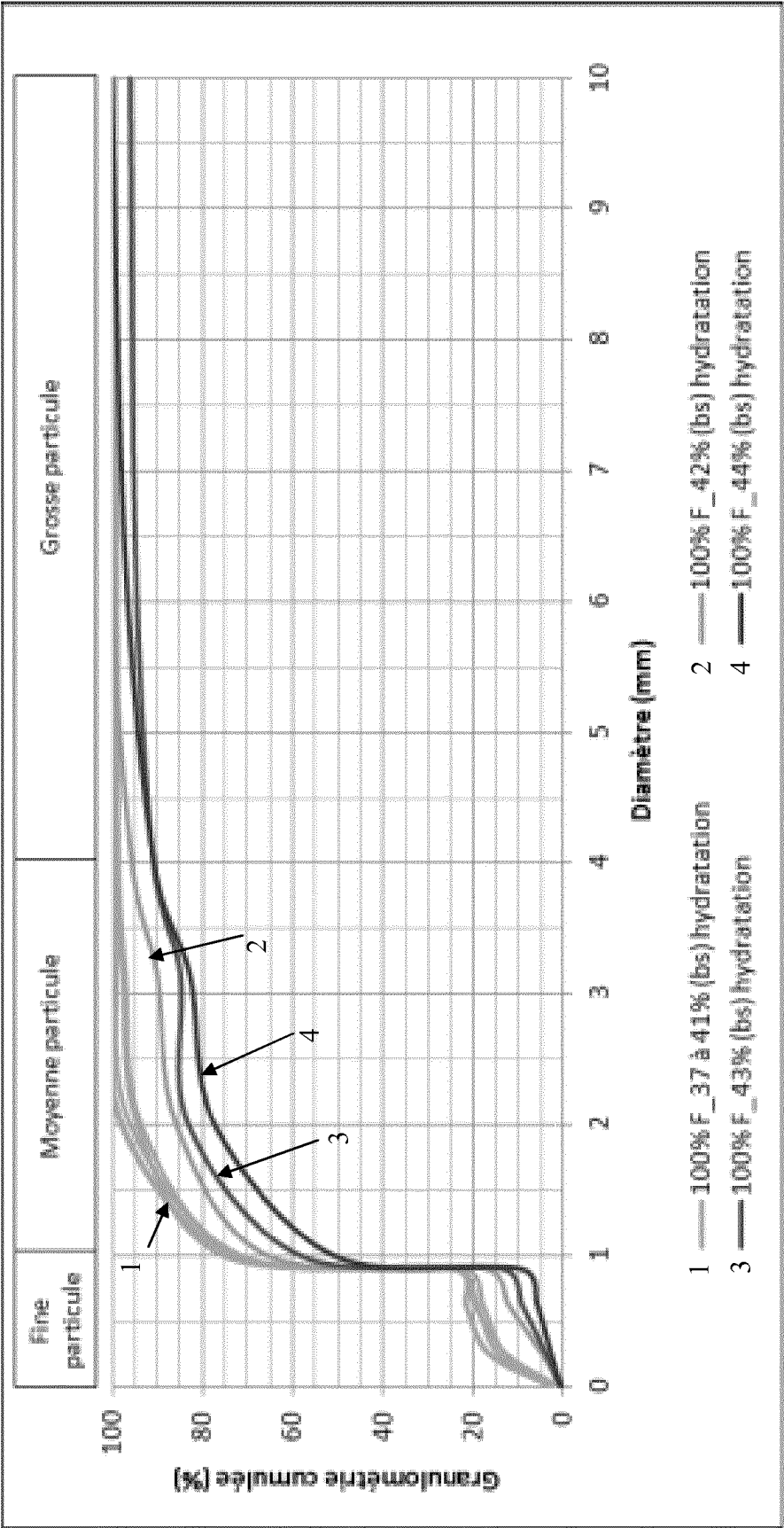
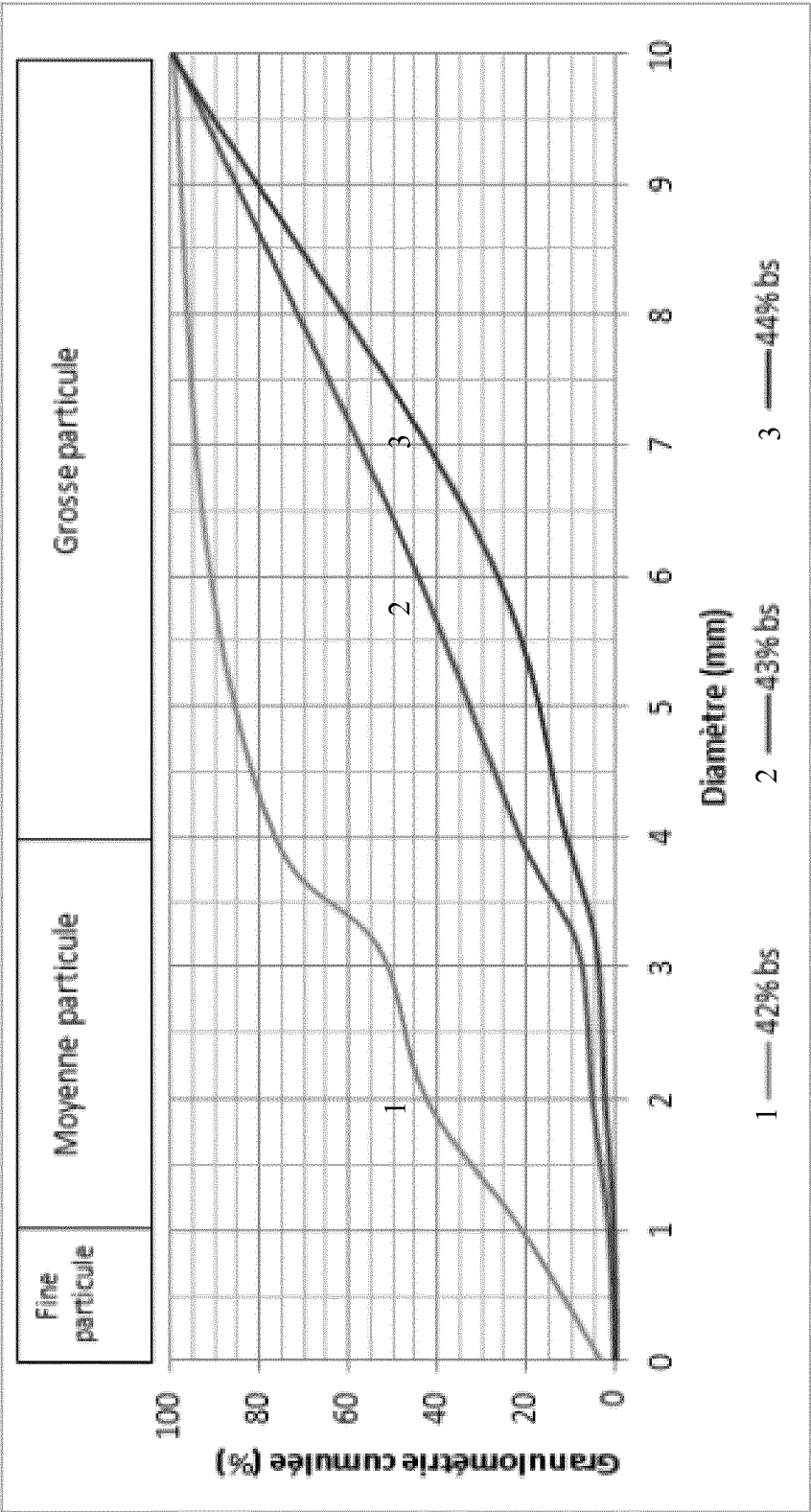


FIGURE 1



**FIGURE 2**



**FIGURE 3**

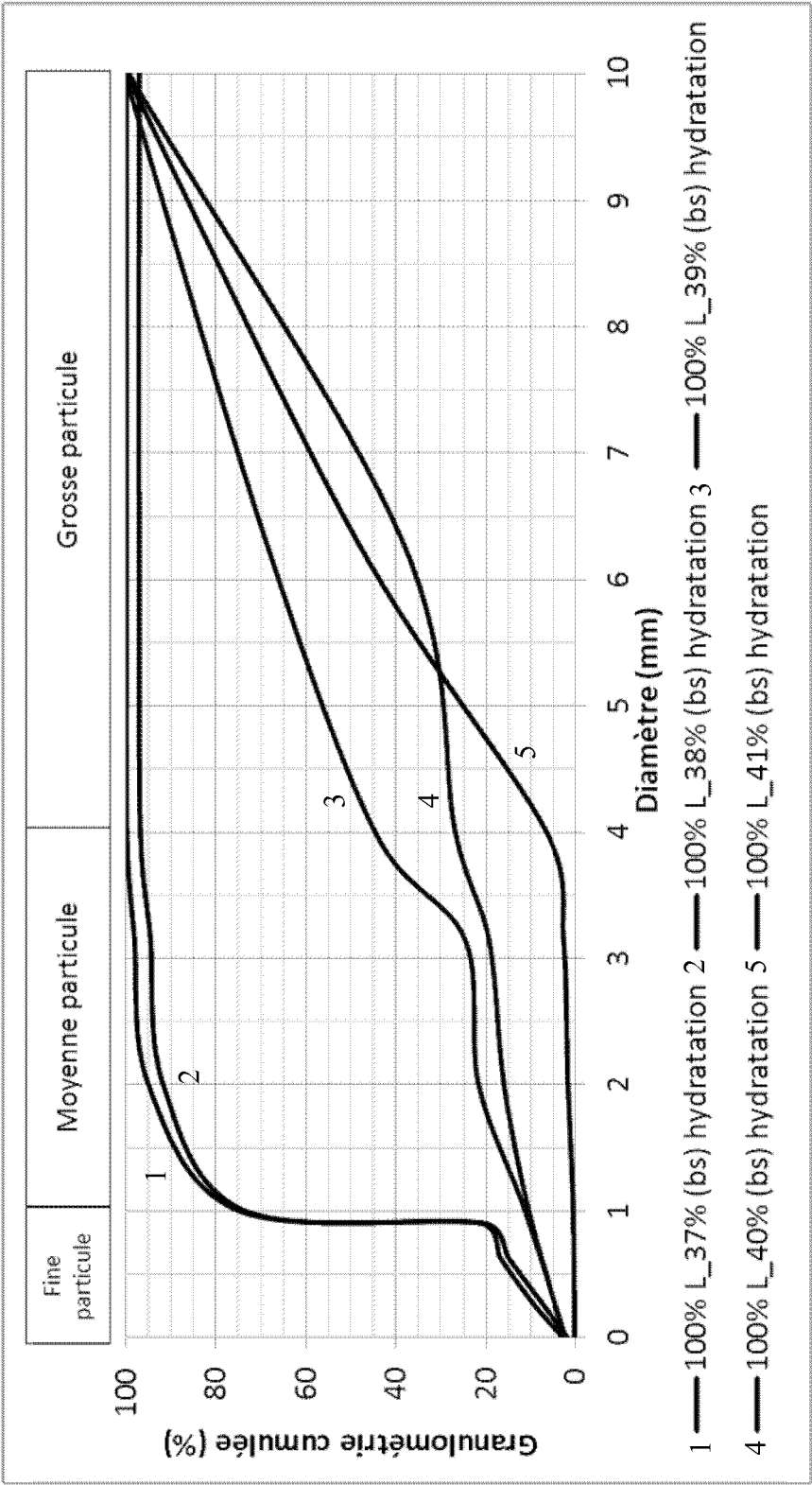
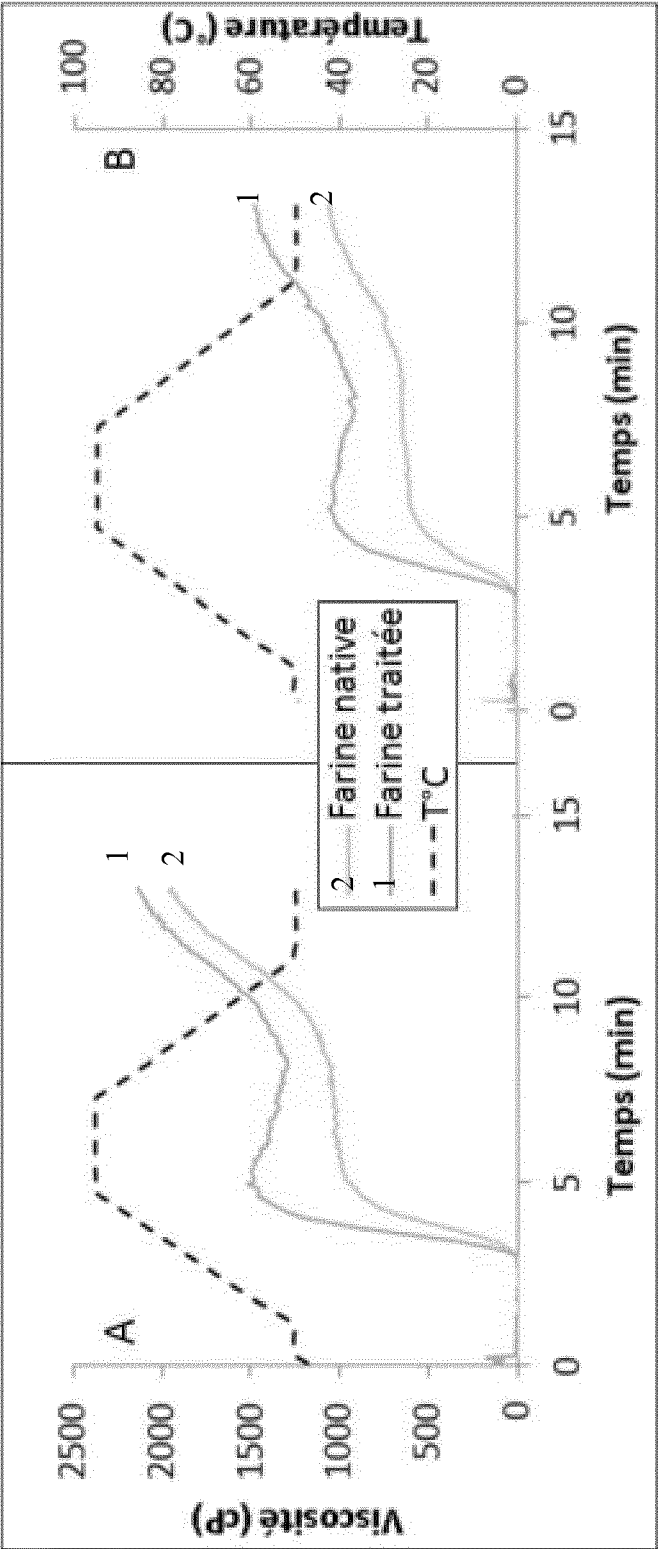


FIGURE 4



**FIGURE 5**

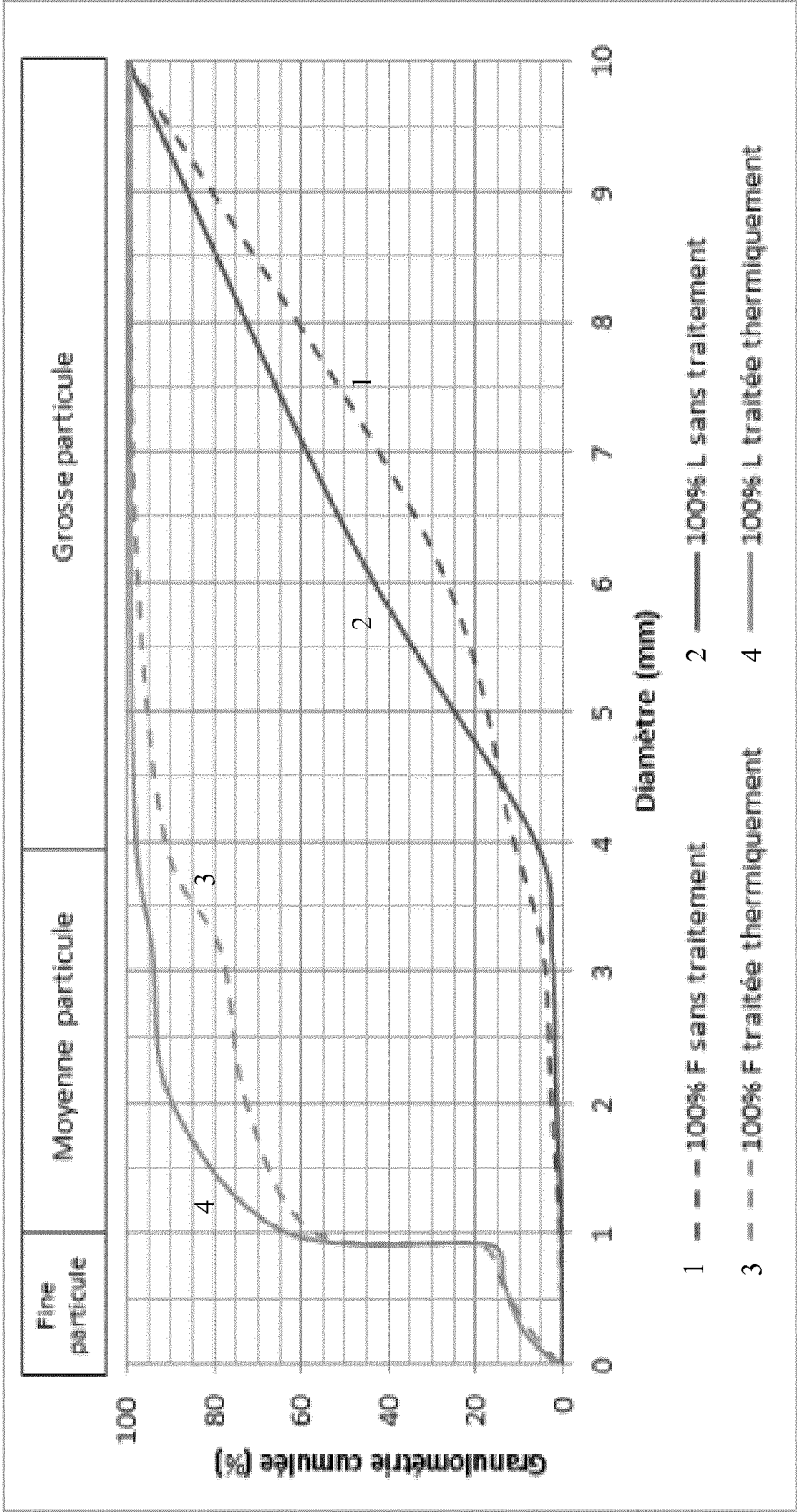


FIGURE 6

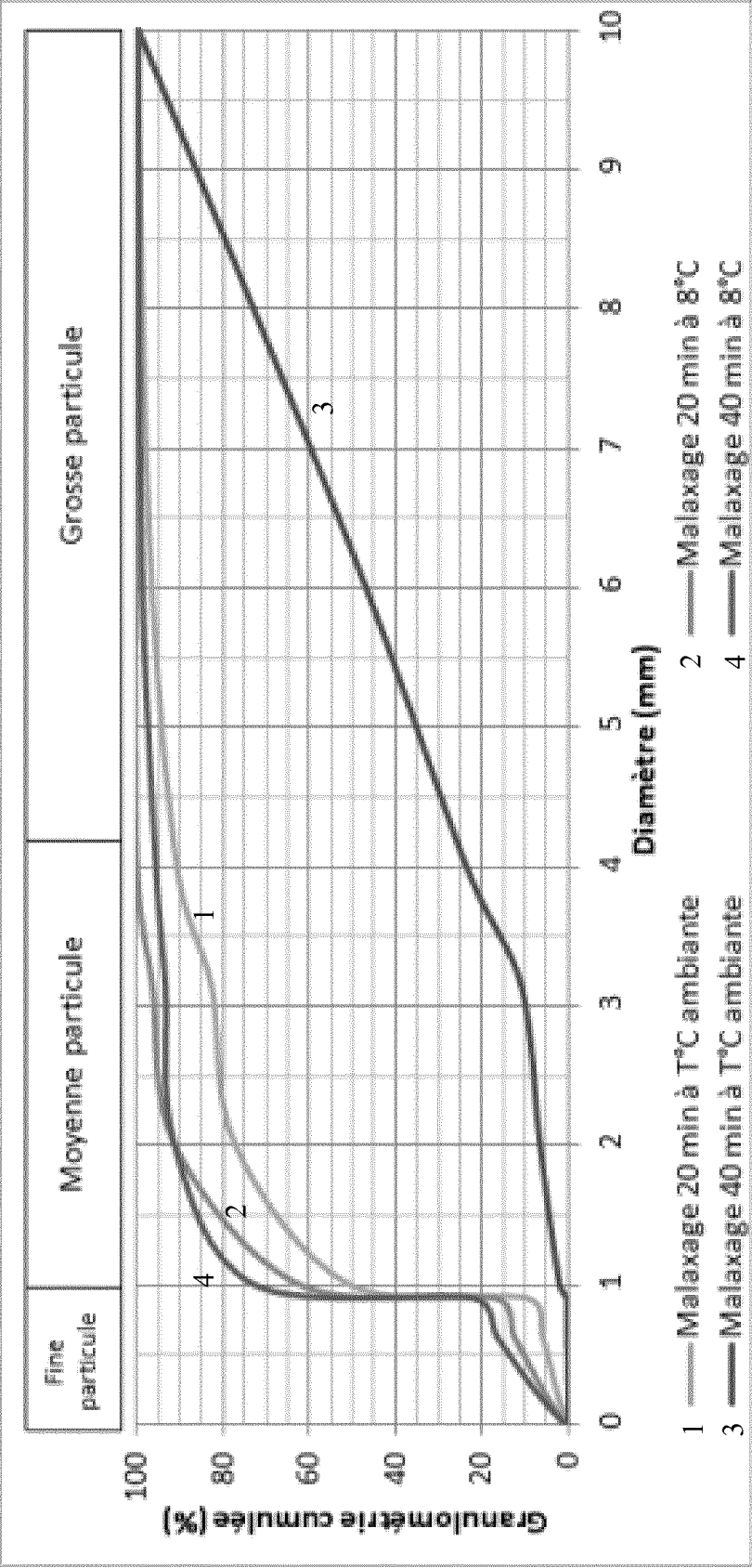
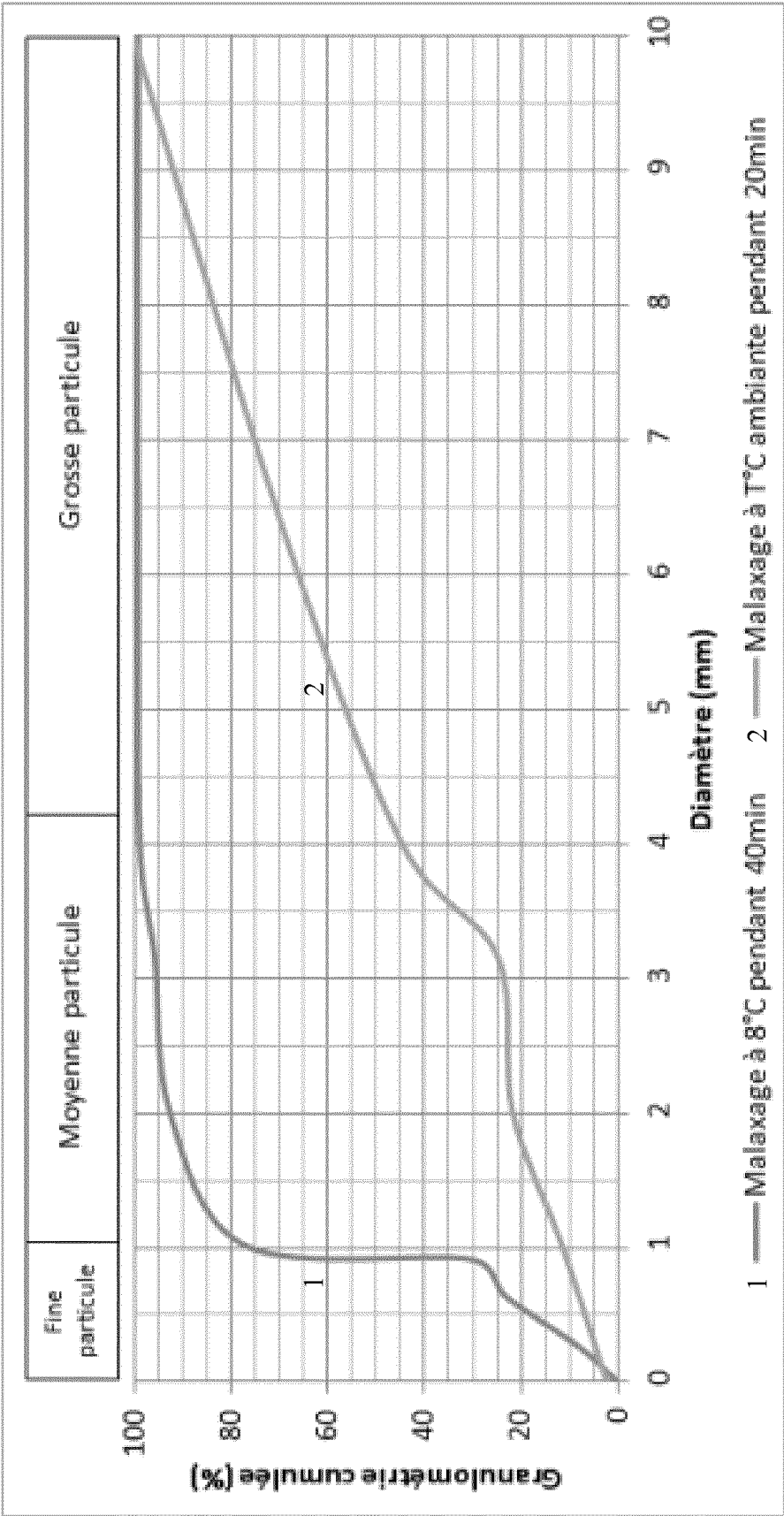
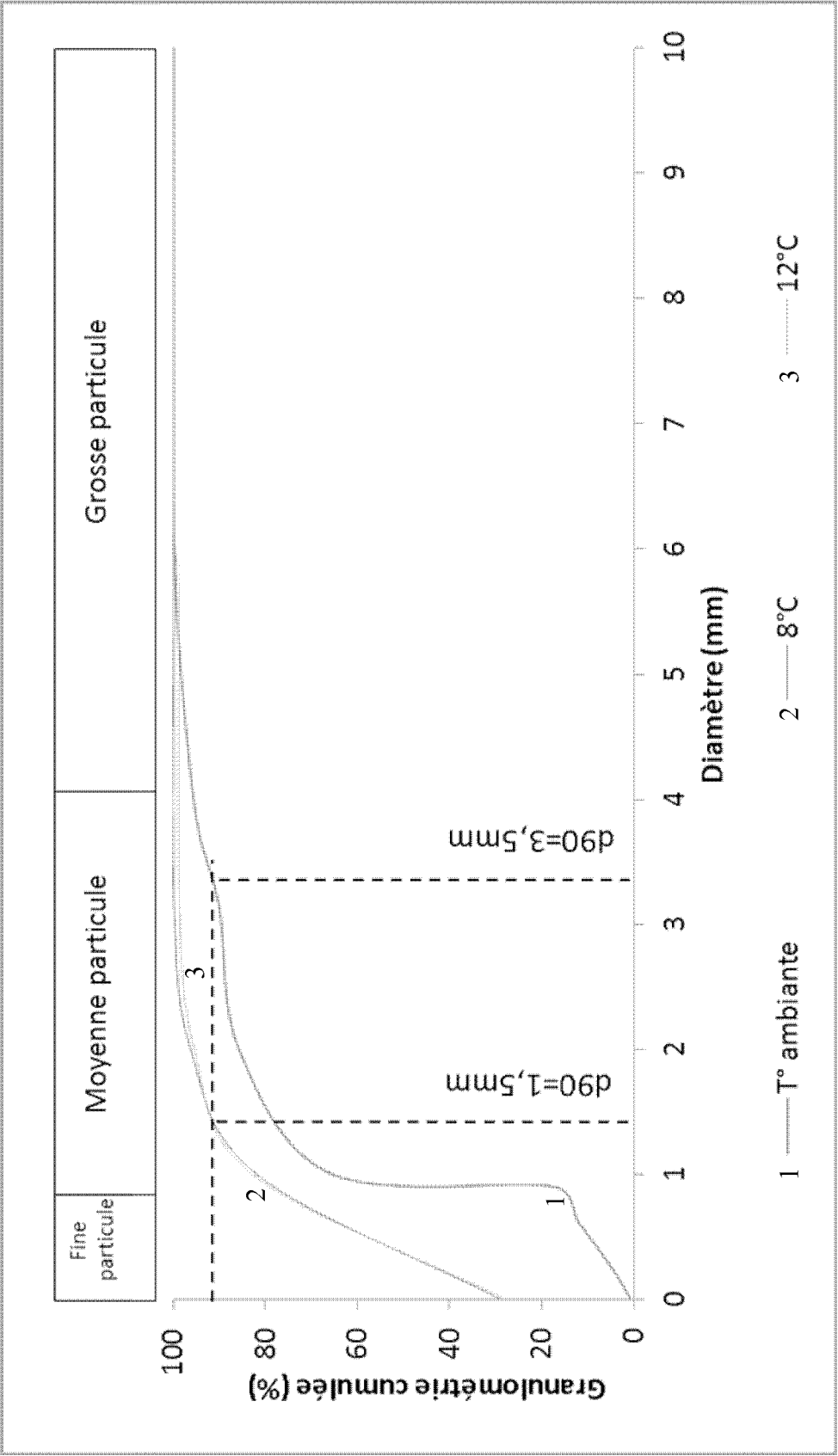


FIGURE 7



**FIGURE 8**



**FIGURE 9**

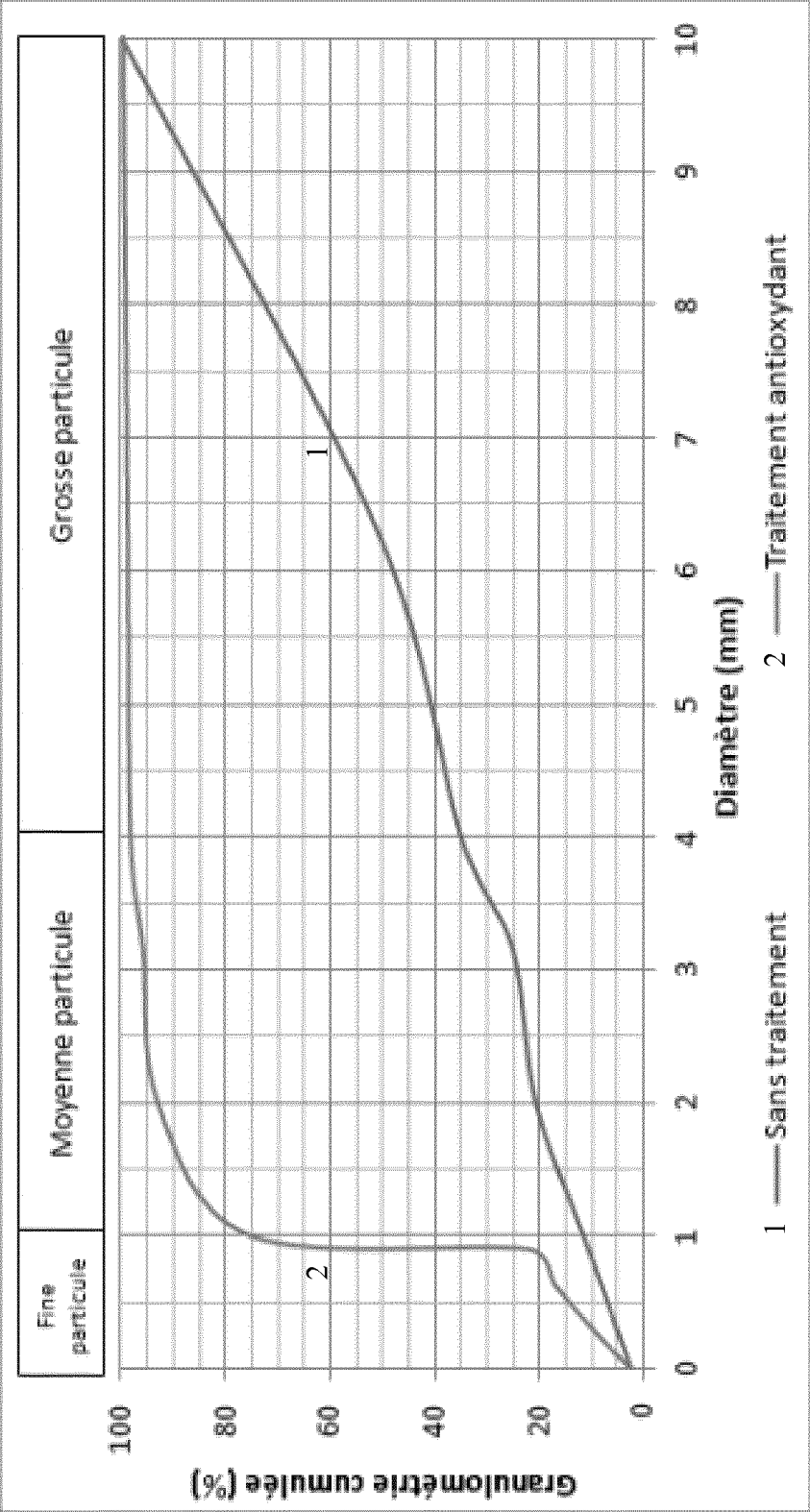


FIGURE 10

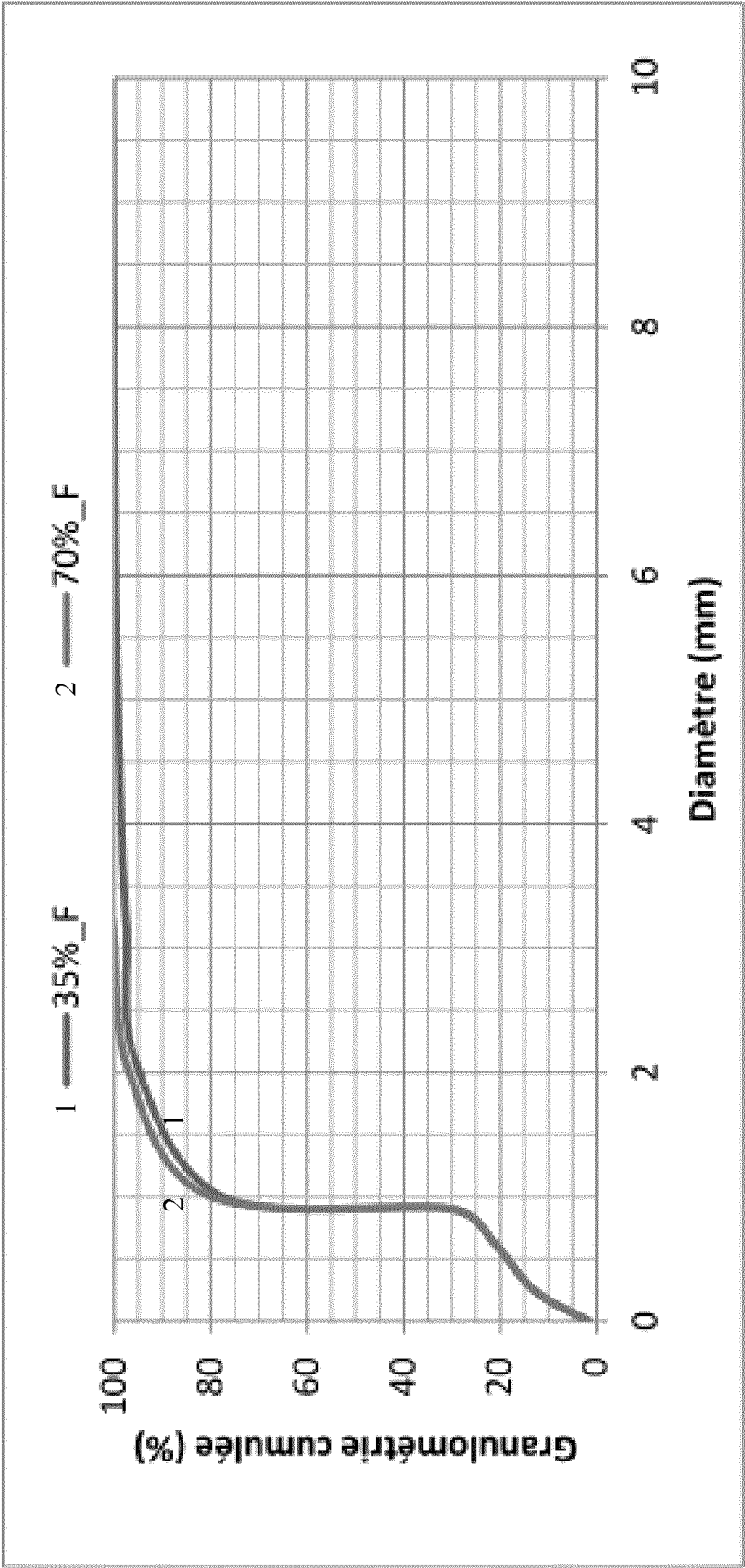
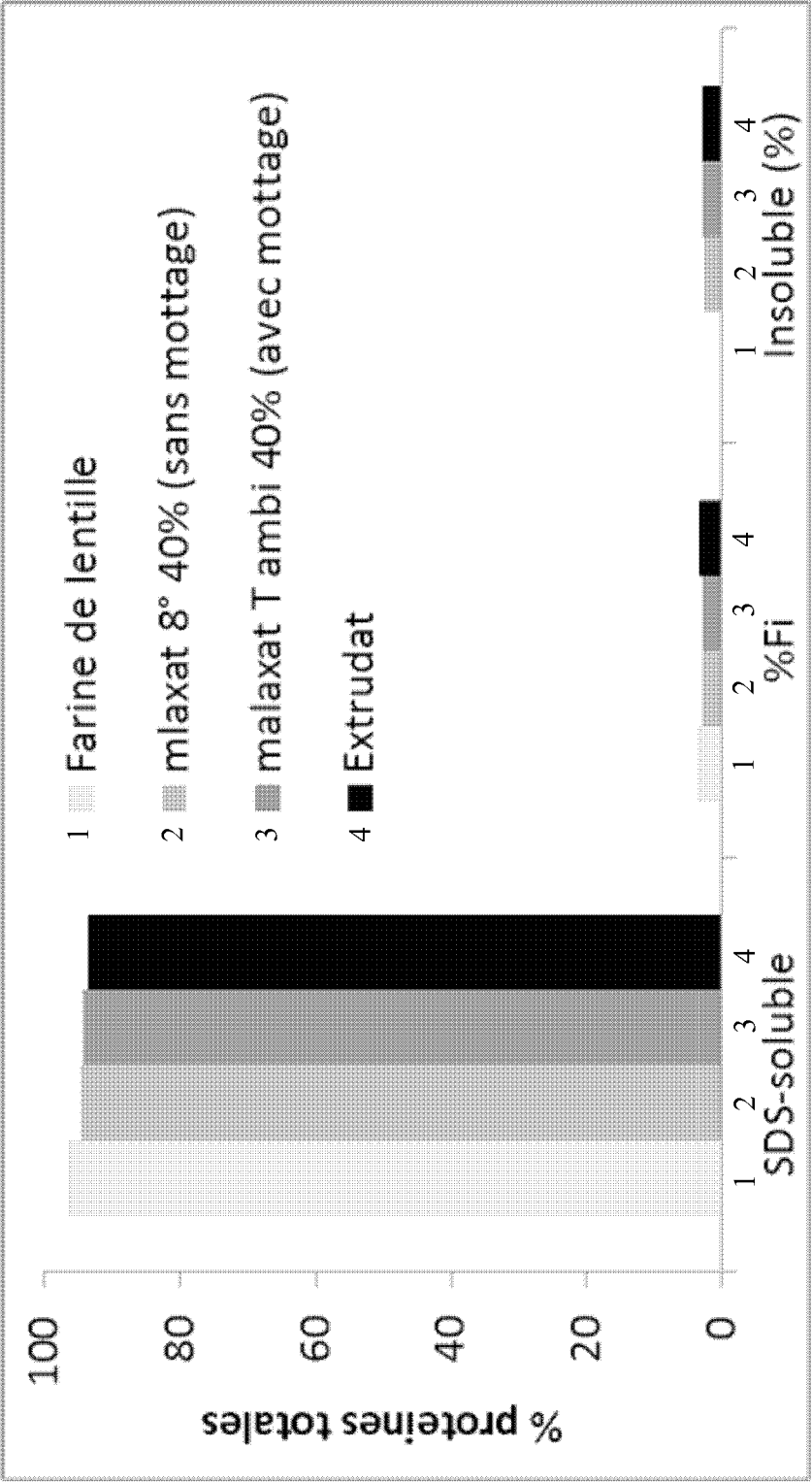


FIGURE 11



**FIGURE 12**

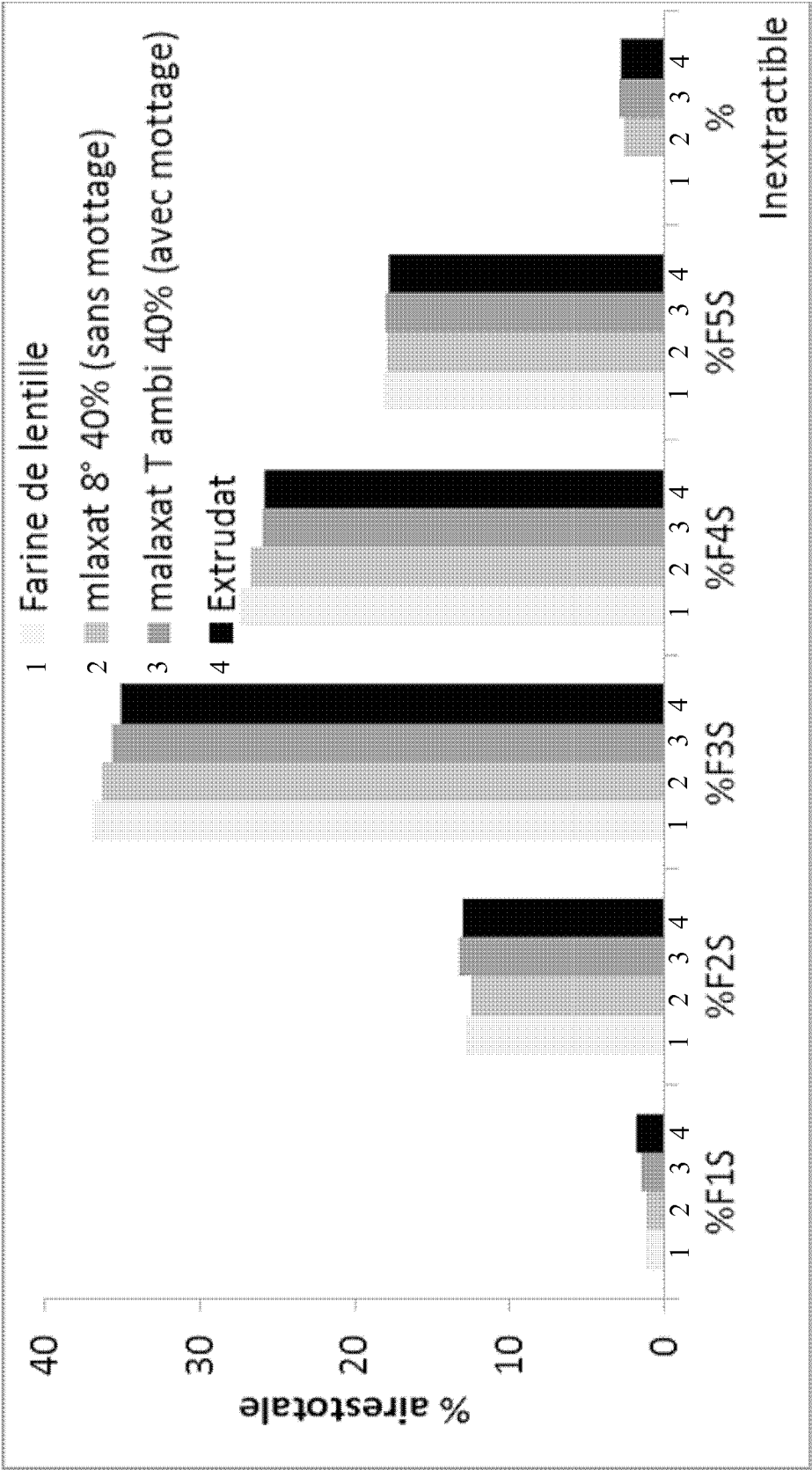
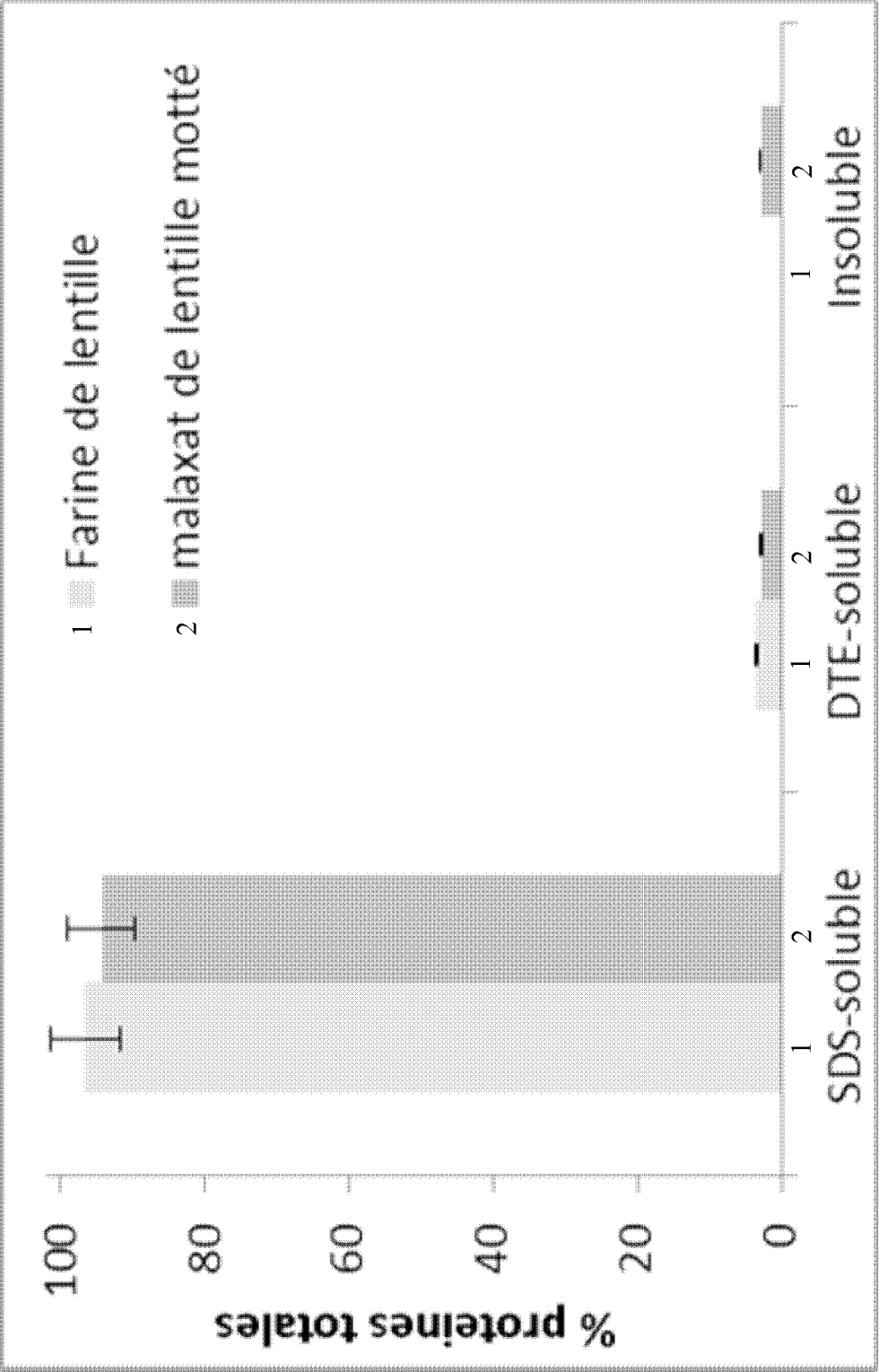
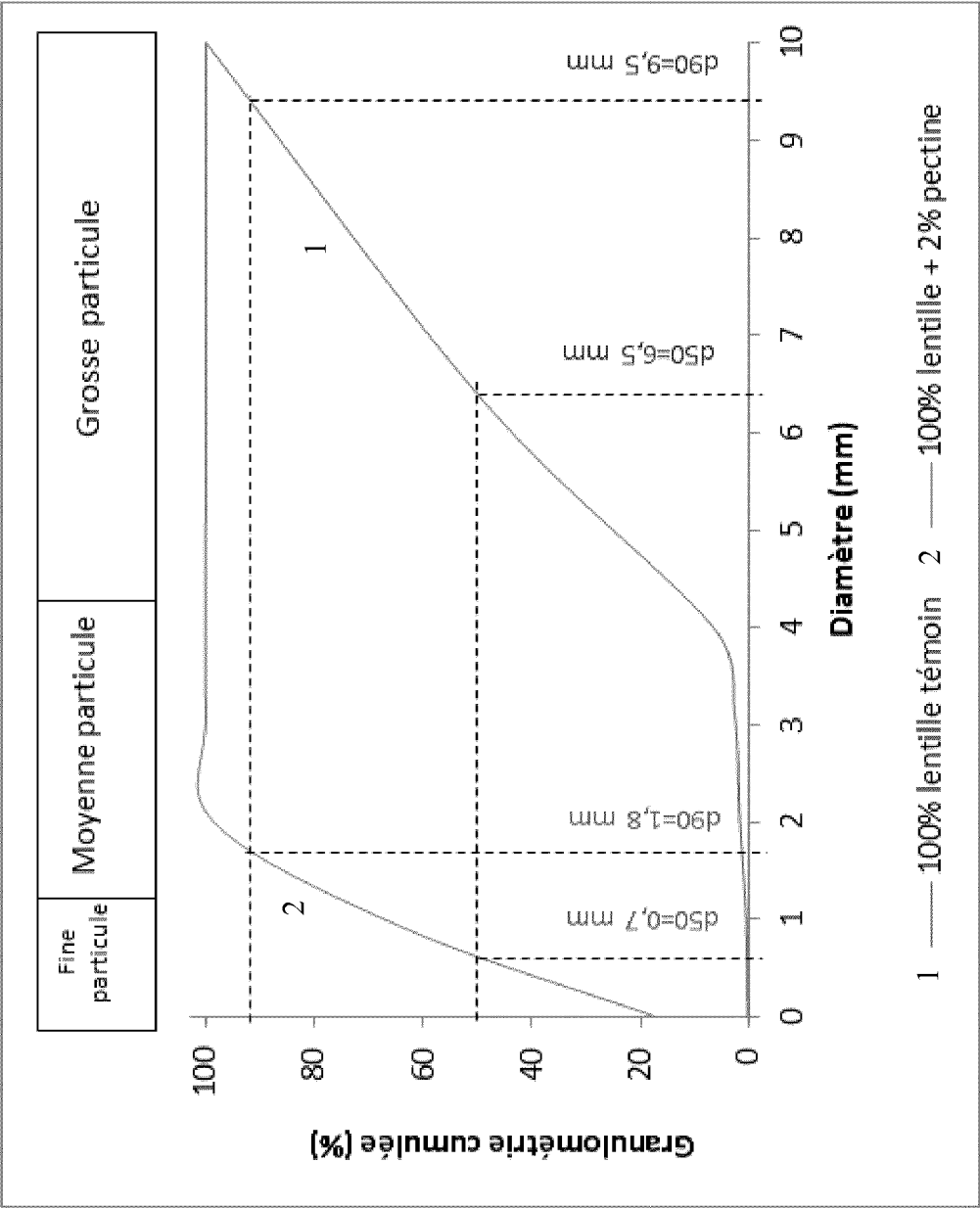


FIGURE 13



**FIGURE 14**



**FIGURE 15**

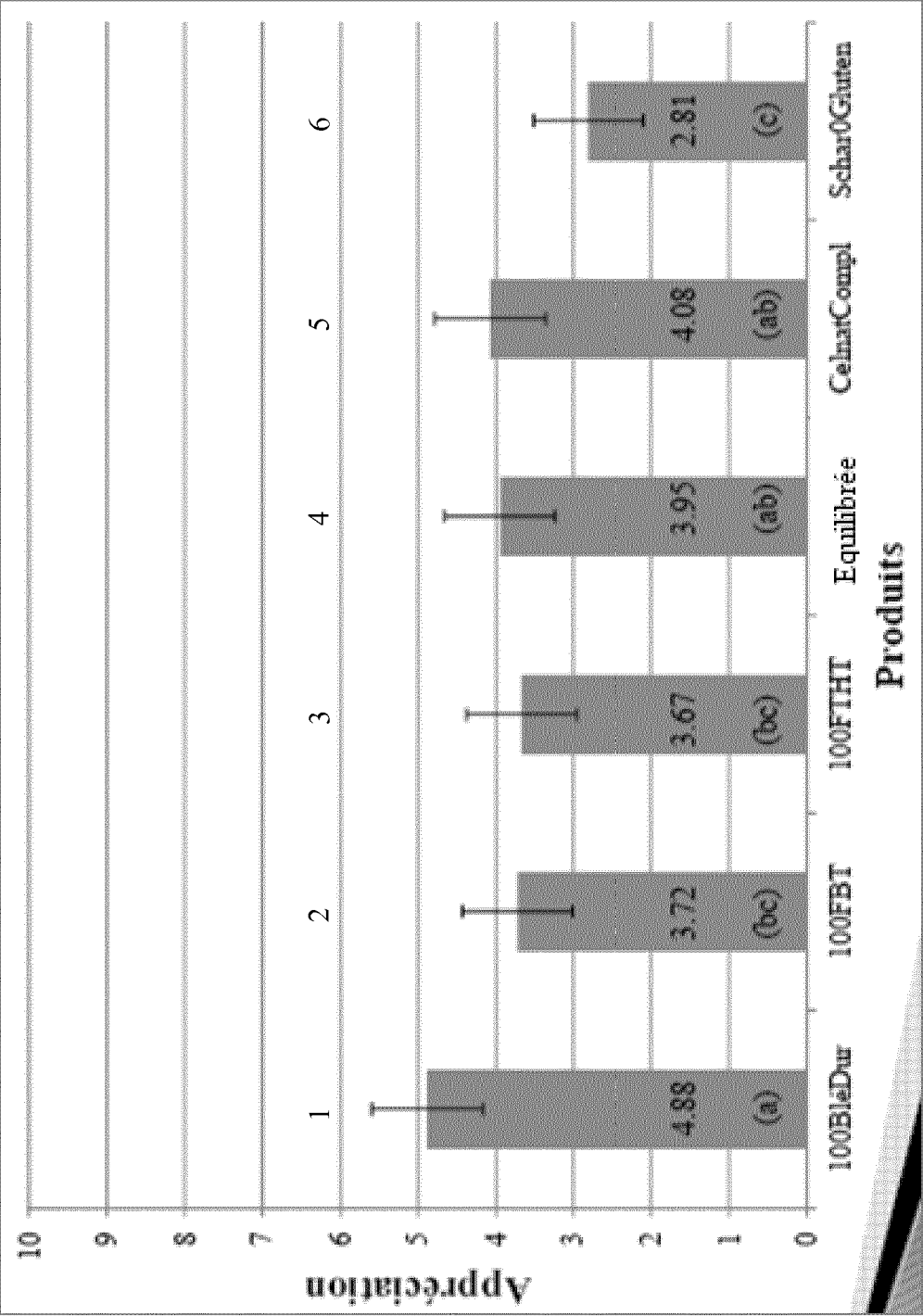


FIGURE 16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/080563

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| INV.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | A23L7/109<br>A23L11/30                                                                                                                                                                                                                                            | A23K10/00<br>A23P30/20                                               |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | A23K10/30                                                                                                                                                                                                                                                         | A23P20/20                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                   | A23L11/00                                                            |
| ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| 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)<br>A23L A23K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| 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 practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No.                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US 5 087 470 A (SARABHAI ANAND [US])<br>11 February 1992 (1992-02-11)<br>cited in the application<br>column 2, lines 36-58<br>column 3, lines 28-40<br>column 4, lines 18-25<br>column 5, line 25 - column 6, line 2<br>claims 1,2,3,8,9,10,11,17,18<br>-----     | 1-18                                                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | EP 0 210 448 A1 (NESTLE SA [CH])<br>4 February 1987 (1987-02-04)<br>cited in the application<br>page 1, lines 4-8<br>page 4, lines 1-19<br>page 5, line 25 - page 8, line 11<br>page 8, line 33 - page 9, line 20<br>claims 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11<br>-----<br>-/- | 5,18                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| * Special categories of cited documents :<br><br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br><br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                      |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>14 March 2016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                   | Date of mailing of the international search report<br><br>21/03/2016 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                   | Authorized officer<br><br>Piret-Viprey, E                            |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/080563

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                         |                       |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
| X                                                    | FR 2 978 016 A1 (BONTEMPS ALAIN [FR])<br>25 January 2013 (2013-01-25)<br>cited in the application                                                                                                                                       | 18                    |
| A                                                    | page 2, line 16 - page 3, line 34<br>page 4, lines 5-17<br>example 1<br>claims 1,6-10<br>-----                                                                                                                                          | 7,9,10                |
| X                                                    | WO 2010/061412 A1 (NEW LIFE HOLD S R L<br>[IT]; VARVELLO FRANCO [IT]; VARVELLO<br>FRANCESCA [IT]) 3 June 2010 (2010-06-03)                                                                                                              | 18                    |
| A                                                    | page 3, lines 3-5<br>page 5, lines 9-15<br>page 12, line 4 - page 13, line 1<br>claims 1,2,3,10,16,23<br>-----                                                                                                                          | 4,7,8                 |
| X                                                    | EP 0 394 584 A2 (BORDEN INC [US])<br>31 October 1990 (1990-10-31)                                                                                                                                                                       | 18                    |
| A                                                    | page 1, lines 42-50<br>page 2, lines 10-21<br>page 5, lines 30-39<br>table IV<br>-----                                                                                                                                                  | 4,7,8,<br>10,12       |
| A                                                    | WO 97/29648 A1 (SILVER SHMUEL [IL]; SILVER<br>NECHAMA [IL]) 21 August 1997 (1997-08-21)<br>cited in the application<br>page 1, lines 1-4<br>page 1, line 21 - page 2, line 9<br>page 4, lines 13-18<br>examples 5,6<br>claim 1<br>----- | 16-18                 |
| X,P                                                  | WO 2015/084742 A2 (GEN MILLS INC [US])<br>11 June 2015 (2015-06-11)<br>paragraphs [0009], [0010], [0020],<br>[0021], [0024], [0037]<br>-----                                                                                            | 1-4,6,<br>13-15,18    |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/080563

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date     |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|
| US 5087470                                | A                   | 11-02-1992                 | AT 197752 T 15-12-2000  |
|                                           |                     | AU 657320 B2 09-03-1995    |                         |
|                                           |                     | AU 1588592 A 06-10-1992    |                         |
|                                           |                     | CA 2082267 A1 12-09-1992   |                         |
|                                           |                     | DE 69231582 D1 04-01-2001  |                         |
|                                           |                     | DE 69231582 T2 28-06-2001  |                         |
|                                           |                     | EP 0571558 A1 01-12-1993   |                         |
|                                           |                     | JP 3176922 B2 18-06-2001   |                         |
|                                           |                     | JP H06505395 A 23-06-1994  |                         |
|                                           |                     | US 5087470 A 11-02-1992    |                         |
|                                           |                     | WO 9215203 A1 17-09-1992   |                         |
| EP 0210448                                | A1                  | 04-02-1987                 | AR 241739 A1 30-12-1992 |
|                                           |                     | AT 43478 T 15-06-1989      |                         |
|                                           |                     | AU 591144 B2 30-11-1989    |                         |
|                                           |                     | AU 5984286 A 05-02-1987    |                         |
|                                           |                     | CA 1293409 C 24-12-1991    |                         |
|                                           |                     | CH 663517 A5 31-12-1987    |                         |
|                                           |                     | CN 86105645 A 28-01-1987   |                         |
|                                           |                     | DE 3663615 D1 06-07-1989   |                         |
|                                           |                     | EP 0210448 A1 04-02-1987   |                         |
|                                           |                     | ES 2000062 A6 16-11-1987   |                         |
|                                           |                     | GB 2178295 A 11-02-1987    |                         |
|                                           |                     | GR 861964 B 26-11-1986     |                         |
|                                           |                     | HK 5290 A 02-02-1990       |                         |
|                                           |                     | IN 163637 B 22-10-1988     |                         |
|                                           |                     | JP H0446098 B2 28-07-1992  |                         |
|                                           |                     | JP S6232847 A 12-02-1987   |                         |
|                                           |                     | MA 20730 A1 01-04-1987     |                         |
|                                           |                     | MX 168722 B 04-06-1993     |                         |
|                                           |                     | NO 863038 A 30-01-1987     |                         |
|                                           |                     | NZ 216804 A 29-11-1988     |                         |
|                                           |                     | PH 23033 A 10-03-1989      |                         |
|                                           |                     | PT 83081 A 01-08-1986      |                         |
|                                           |                     | SG 71589 G 02-03-1990      |                         |
|                                           |                     | TN SN86116 A1 01-01-1990   |                         |
|                                           |                     | US 4857357 A 15-08-1989    |                         |
|                                           |                     | ZA 8605092 A 25-02-1987    |                         |
| FR 2978016                                | A1                  | 25-01-2013                 | NONE                    |
| WO 2010061412                             | A1                  | 03-06-2010                 | NONE                    |
| EP 0394584                                | A2                  | 31-10-1990                 | AT 106677 T 15-06-1994  |
|                                           |                     | CA 1333348 C 06-12-1994    |                         |
|                                           |                     | DE 68916009 D1 14-07-1994  |                         |
|                                           |                     | DE 68916009 T2 22-09-1994  |                         |
|                                           |                     | DK 99590 A 25-10-1990      |                         |
|                                           |                     | EP 0394584 A2 31-10-1990   |                         |
|                                           |                     | ES 2054024 T3 01-08-1994   |                         |
|                                           |                     | JP H02293054 A 04-12-1990  |                         |
|                                           |                     | NO 901403 A 25-10-1990     |                         |
|                                           |                     | PT 93808 A 20-11-1990      |                         |
|                                           |                     | US 4956190 A 11-09-1990    |                         |
| WO 9729648                                | A1                  | 21-08-1997                 | AU 4922896 A 02-09-1997 |
|                                           |                     | WO 9729648 A1 21-08-1997   |                         |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/080563

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2015084742 A2                          | 11-06-2015          | US 2015150288 A1           | 04-06-2015          |
|                                           |                     | WO 2015084551 A1           | 11-06-2015          |
|                                           |                     | WO 2015084742 A2           | 11-06-2015          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/080563

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. A23L7/109 A23K10/00 A23K10/30 A23P20/20 A23L11/00<br>A23L11/30 A23P30/20<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>A23L A23K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
| 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                              | no. des revendications visées                                                                                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 5 087 470 A (SARABHAI ANAND [US])<br>11 février 1992 (1992-02-11)<br>cité dans la demande<br>colonne 2, lignes 36-58<br>colonne 3, lignes 28-40<br>colonne 4, lignes 18-25<br>colonne 5, ligne 25 - colonne 6, ligne 2<br>revendications 1,2,3,8,9,10,11,17,18<br>-----  | 1-18                                                                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | EP 0 210 448 A1 (NESTLE SA [CH])<br>4 février 1987 (1987-02-04)<br>cité dans la demande<br>page 1, lignes 4-8<br>page 4, lignes 1-19<br>page 5, ligne 25 - page 8, ligne 11<br>page 8, ligne 33 - page 9, ligne 20<br>revendications 1,2,3,4,5,6,7,8,10,11<br>-----<br>-/-- | 5,18                                                                                                                      |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br><div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                           |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center;">14 mars 2016</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                             | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center;">21/03/2016</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                             | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center;">Piret-Viprey, E</div>                                      |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                               |                               |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                | no. des revendications visées |
| X                                               | FR 2 978 016 A1 (BONTEMPS ALAIN [FR])<br>25 janvier 2013 (2013-01-25)<br>cité dans la demande                                                                                                                                                 | 18                            |
| A                                               | page 2, ligne 16 - page 3, ligne 34<br>page 4, lignes 5-17<br>exemple 1<br>revendications 1,6-10<br>-----                                                                                                                                     | 7,9,10                        |
| X                                               | WO 2010/061412 A1 (NEW LIFE HOLD S R L<br>[IT]; VARVELLO FRANCO [IT]; VARVELLO<br>FRANCESCA [IT]) 3 juin 2010 (2010-06-03)                                                                                                                    | 18                            |
| A                                               | page 3, lignes 3-5<br>page 5, lignes 9-15<br>page 12, ligne 4 - page 13, ligne 1<br>revendications 1,2,3,10,16,23<br>-----                                                                                                                    | 4,7,8                         |
| X                                               | EP 0 394 584 A2 (BORDEN INC [US])<br>31 octobre 1990 (1990-10-31)                                                                                                                                                                             | 18                            |
| A                                               | page 1, lignes 42-50<br>page 2, lignes 10-21<br>page 5, lignes 30-39<br>tableau IV<br>-----                                                                                                                                                   | 4,7,8,<br>10,12               |
| A                                               | WO 97/29648 A1 (SILVER SHMUEL [IL]; SILVER<br>NECHAMA [IL]) 21 août 1997 (1997-08-21)<br>cité dans la demande<br>page 1, lignes 1-4<br>page 1, ligne 21 - page 2, ligne 9<br>page 4, lignes 13-18<br>exemples 5,6<br>revendication 1<br>----- | 16-18                         |
| X,P                                             | WO 2015/084742 A2 (GEN MILLS INC [US])<br>11 juin 2015 (2015-06-11)<br>alinéas [0009], [0010], [0020], [0021],<br>[0024], [0037]<br>-----                                                                                                     | 1-4,6,<br>13-15,18            |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/080563

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| US 5087470                                      | A  | 11-02-1992             | AT 197752 T                             | 15-12-2000             |
|                                                 |    |                        | AU 657320 B2                            | 09-03-1995             |
|                                                 |    |                        | AU 1588592 A                            | 06-10-1992             |
|                                                 |    |                        | CA 2082267 A1                           | 12-09-1992             |
|                                                 |    |                        | DE 69231582 D1                          | 04-01-2001             |
|                                                 |    |                        | DE 69231582 T2                          | 28-06-2001             |
|                                                 |    |                        | EP 0571558 A1                           | 01-12-1993             |
|                                                 |    |                        | JP 3176922 B2                           | 18-06-2001             |
|                                                 |    |                        | JP H06505395 A                          | 23-06-1994             |
|                                                 |    |                        | US 5087470 A                            | 11-02-1992             |
|                                                 |    |                        | WO 9215203 A1                           | 17-09-1992             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 0210448                                      | A1 | 04-02-1987             | AR 241739 A1                            | 30-12-1992             |
|                                                 |    |                        | AT 43478 T                              | 15-06-1989             |
|                                                 |    |                        | AU 591144 B2                            | 30-11-1989             |
|                                                 |    |                        | AU 5984286 A                            | 05-02-1987             |
|                                                 |    |                        | CA 1293409 C                            | 24-12-1991             |
|                                                 |    |                        | CH 663517 A5                            | 31-12-1987             |
|                                                 |    |                        | CN 86105645 A                           | 28-01-1987             |
|                                                 |    |                        | DE 3663615 D1                           | 06-07-1989             |
|                                                 |    |                        | EP 0210448 A1                           | 04-02-1987             |
|                                                 |    |                        | ES 2000062 A6                           | 16-11-1987             |
|                                                 |    |                        | GB 2178295 A                            | 11-02-1987             |
|                                                 |    |                        | GR 861964 B                             | 26-11-1986             |
|                                                 |    |                        | HK 5290 A                               | 02-02-1990             |
|                                                 |    |                        | IN 163637 B                             | 22-10-1988             |
|                                                 |    |                        | JP H0446098 B2                          | 28-07-1992             |
|                                                 |    |                        | JP S6232847 A                           | 12-02-1987             |
|                                                 |    |                        | MA 20730 A1                             | 01-04-1987             |
|                                                 |    |                        | MX 168722 B                             | 04-06-1993             |
|                                                 |    |                        | NO 863038 A                             | 30-01-1987             |
|                                                 |    |                        | NZ 216804 A                             | 29-11-1988             |
|                                                 |    |                        | PH 23033 A                              | 10-03-1989             |
|                                                 |    |                        | PT 83081 A                              | 01-08-1986             |
|                                                 |    |                        | SG 71589 G                              | 02-03-1990             |
|                                                 |    |                        | TN SN86116 A1                           | 01-01-1990             |
|                                                 |    |                        | US 4857357 A                            | 15-08-1989             |
|                                                 |    |                        | ZA 8605092 A                            | 25-02-1987             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2978016                                      | A1 | 25-01-2013             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2010061412                                   | A1 | 03-06-2010             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| EP 0394584                                      | A2 | 31-10-1990             | AT 106677 T                             | 15-06-1994             |
|                                                 |    |                        | CA 1333348 C                            | 06-12-1994             |
|                                                 |    |                        | DE 68916009 D1                          | 14-07-1994             |
|                                                 |    |                        | DE 68916009 T2                          | 22-09-1994             |
|                                                 |    |                        | DK 99590 A                              | 25-10-1990             |
|                                                 |    |                        | EP 0394584 A2                           | 31-10-1990             |
|                                                 |    |                        | ES 2054024 T3                           | 01-08-1994             |
|                                                 |    |                        | JP H02293054 A                          | 04-12-1990             |
|                                                 |    |                        | NO 901403 A                             | 25-10-1990             |
|                                                 |    |                        | PT 93808 A                              | 20-11-1990             |
|                                                 |    |                        | US 4956190 A                            | 11-09-1990             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 9729648                                      | A1 | 21-08-1997             | AU 4922896 A                            | 02-09-1997             |
|                                                 |    |                        | WO 9729648 A1                           | 21-08-1997             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/080563

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| WO 2015084742 A2                                | 11-06-2015             | US 2015150288 A1                        | 04-06-2015             |
|                                                 |                        | WO 2015084551 A1                        | 11-06-2015             |
|                                                 |                        | WO 2015084742 A2                        | 11-06-2015             |
| -----                                           |                        |                                         |                        |