

(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
11 août 2022 (11.08.2022)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/167152 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08B 30/12 (2006.01) C08B 31/04 (2006.01)

LEGRAND, Jacques ; 74 Chemin du Paradis, 62131 Verquin (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/025037

(74) Mandataire : **PLASSERAUD IP** et al. ; 66 rue de la Chaussée d'Antin, 75440 Paris CEDEX 09 (FR).

(22) Date de dépôt international :
03 février 2022 (03.02.2022)

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2101079 04 février 2021 (04.02.2021) FR

(71) Déposant : **ROQUETTE FRERES** [FR/FR] ; 1 rue de la Haute Loge, 62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs : **BOCK, Solène** ; 370 Avenue de Dunkerque, Résidence ANITA PRIN APT12, 59130 Lambersart (FR).

(54) Title: THERMALLY MODIFIED STARCHES

(54) Titre : AMIDONS THERMIQUEMENT MODIFIÉS

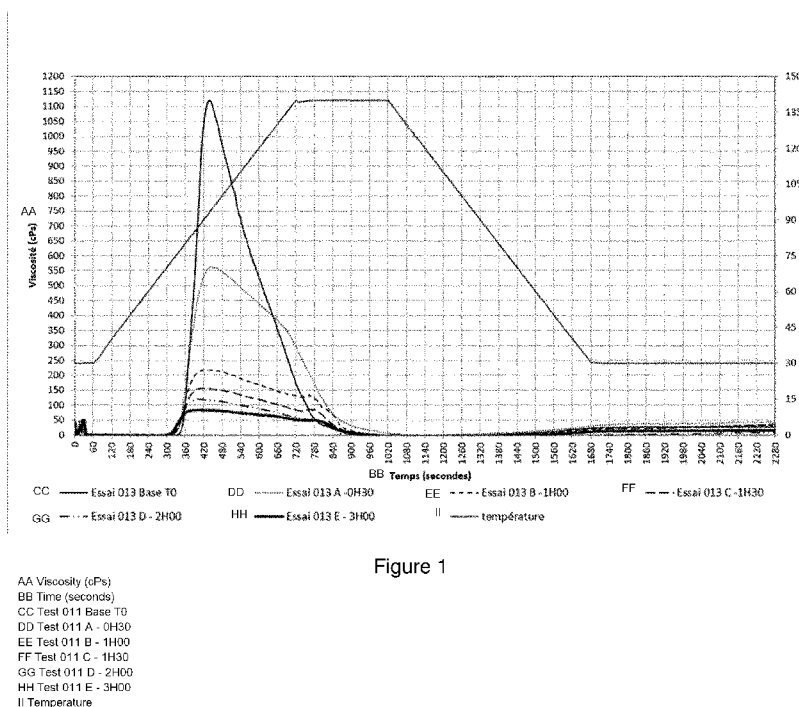


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to a thermally modified starch produced via the acid route, characterized in that it has a free citrate content of less than 0.05% and a fixed citrate content of between 0.12 and 0.16%, and/or a reduction of between 2 and 10°C of the gelatinization temperature at RVA peak viscosity, and/or a sedimentation volume of between 15 and 35 ml.

(57) Abrégé : L'invention est relative à un amidon thermiquement modifié produit par voie acide, caractérisé en ce qu'il présente un taux de citrate libre inférieur à 0,05 % et un taux de citrate fixé compris entre 0,12 et 0,16 %, et/ou un abaissement de la température d'éclatement au pic de viscosité RVA entre 2 et 10°C et/ou un volume de sédimentation compris entre 15 et 35 ml.

[Suite sur la page suivante]

(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), eurasién (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))

Description

Titre : Amidons thermiquement modifiés

[0001] L'invention se rapporte à un amidon thermiquement modifié produit par voie acide, caractérisé en ce qu'il présente un taux de citrate libre et fixé, un
5 abaissement de la température d'éclatement au pic de viscosité et un niveau de sédimentation tout à fait particuliers.

[0002] L'invention se rapporte également à un amidon thermiquement modifié produit par voie acide, présentant une coloration, exprimée en L* (clarté) et en Yie (jaune), de l'ordre de celle des amidons natifs.

10 [0003] L'invention se rapporte également à un procédé particulier de production à pH acide de tels amidons thermiquement modifiés, amidon dont la viscosité est stabilisée suite à ce traitement thermique.

[0004] Le traitement par voie acide s'entend ici d'un traitement de l'amidon en phase sèche à pH 4, par une poudre de citrate de sodium et d'acide citrique.

15 [0005] De tels amidons thermiquement modifiés trouvent alors une utilisation comme agents texturants et épaississants dans de nombreuses applications alimentaires.

Contexte de l'invention

[0006] Synthétisé par voie biochimique, source d'hydrates de carbone, l'amidon
20 est l'une des matières organiques les plus répandues du monde végétal, où il constitue la réserve nutritionnelle des organismes.

[0007] Depuis toujours, les amidons sont utilisés dans l'industrie alimentaire, non seulement comme ingrédient nutritif mais également pour leurs propriétés technologiques, comme agent épaississant, liant, stabilisant ou gélifiant.

25 [0008] Par exemple, les amidons natifs sont utilisés dans les préparations nécessitant une cuisson. L'amidon de maïs, notamment, est la base des « poudres à flan ».

[0009] Comme il est riche en amylose, il rétrograde et donc gélifie fortement. Il permet d'obtenir des flans fermes après cuissons et refroidissement. Il convient également pour les crèmes pâtisseries.

[0010] Mais celles-ci ne peuvent pas entrer dans les pâtisseries destinées à être
5 congelées car, à la décongélation, le phénomène de synérèse, qui se traduit par une expulsion d'eau, détruit la texture de la crème.

[0011] Ainsi, à l'état natif, l'amidon est d'application limitée en raison de la synérèse, mais également en raison de :

- sa faible résistance aux contraintes de cisaillement et aux traitements thermiques,
- 10 - sa faible processabilité et
- sa faible solubilité dans des solvants organiques communs.

[0012] De ce fait, pour répondre aux besoins technologiques exigeants d'aujourd'hui, les propriétés de l'amidon doivent être optimisées par diverses méthodes dites de « modification ».

15 **[0013]** Ces principales modifications visent alors à adapter l'amidon aux contraintes technologiques résultant de la cuisson, mais aussi de la congélation/décongélation, de l'appertisation ou de la stérilisation, et à le rendre compatible avec une alimentation moderne (micro-ondes, préparations instantanées, "hautes températures"...).

20 **[0014]** La modification de l'amidon vise alors à corriger un ou certains des défauts mentionnés ci-avant, améliorer ainsi sa polyvalence et satisfaire la demande des consommateurs.

[0015] Les techniques de modification de l'amidon ont été globalement classées en quatre catégories : physiques, chimiques, enzymatiques et génétiques, la
25 finalité étant de produire divers dérivés avec des propriétés physicochimiques optimisées.

[0016] Les modifications chimiques et physiques sont celles le plus souvent mises en œuvre.

[0017] Le traitement chimique consiste à introduire des groupes fonctionnels dans l'amidon, ce qui altère remarquablement ses propriétés physico-chimiques. De telles modifications des amidons natifs granulaires altèrent en effet profondément le comportement en gélatinisation, collage et rétrogradation.

- 5 **[0018]** Généralement, ces modifications sont réalisées par dérivatisation chimique, comme l'estérification, l'éthérification, la réticulation ou le greffage.

[0019] Cependant, les modifications chimiques sont moins recherchées par le consommateur dans les applications alimentaires (également pour des raisons d'environnement), même si certaines modifications sont considérées comme
10 sûres.

[0020] Des modifications physiques variées sont de ce fait proposées, par exemple :

- le traitement par la chaleur humide (terme anglosaxon de « Heat Moisture Treatment » ou HMT), consistant à traiter l'amidon à des niveaux d'humidité
15 contrôlée (22-27 %) et à haute température, pendant 16 heures, afin d'altérer la structure et les propriétés physicochimiques de l'amidon ;
- la « recuite » (terme anglosaxon d' « annealing »), consistant à traiter l'amidon en excès d'eau, à des températures en-deçà de la température de gélatinisation, afin d'approcher la température de transition vitreuse ;
- 20 - le traitement à ultra haute pression (terme anglosaxon de « High Pressure Processing » ou HPP), par lequel on hydrate les régions amorphes du granule d'amidon, ce qui conduit à une distorsion des parties cristallines du granule et favorise l'accessibilité desdites régions cristallines à l'eau ;
- le traitement au plasma de décharge lumineuse, qui génère, à température
25 ambiante, des électrons à haute énergie et d'autres espèces hautement actives. Appliqués à l'amidon, ces espèces actives excitent les groupes chimiques de l'amidon et provoquent une réticulation importante des macromolécules ;
- le traitement de pression osmotique (d'acronyme anglosaxon « OPT »), réalisé en présence de solutions à haute teneur en sels. L'amidon est suspendu dans du
30 sulfate de sodium afin de produire une suspension uniforme.

L'amidon passe du type B au type A après traitement, en acquérant ainsi une

température de gélatinisation qui augmente de manière significative ;

- le traitement par « inhibition thermique ». En toute généralité, l'inhibition thermique s'entend de la déshydratation d'un amidon jusqu'à atteindre l'état anhydre ou substantiellement anhydre (i.e. < 1 % d'humidité), puis un traitement thermique à plus de 100°C pendant une période de temps suffisante pour « inhiber » l'amidon, en l'occurrence ici pour lui conférer des propriétés d'amidons réticulés. Il est par ailleurs nécessaire de placer l'amidon dans des conditions de pH au moins neutre à préférentiellement alcalin avant de procéder à l'étape de déshydratation poussée.

- 10 Une alternative de traitement par « inhibition thermique » a été proposée en phase solvant, qui consiste à chauffer un amidon granulaire non prégélatinisé en milieu alcoolique, en présence d'une base et de sels, à une température de 120° à 200°C, pendant 5 minutes à 2 heures.

[0021] Quoi qu'il en soit, le processus d'inhibition thermique conduit alors à
15 obtenir une pâte d'amidon présentant des propriétés de résistance accrue à la rupture de viscosité, et une texture non cohésive.

[0022] Le domaine technique auquel se rattache l'invention est celui du traitement par inhibition thermique de l'amidon, sans solvant hydroalcoolique.

[0023] Dans ce domaine technique particulier, on peut citer plus particulièrement
20 l'US 6.221.420 qui décrit un amidon thermiquement inhibé, obtenu par déshydratation puis traitement thermique.

Les principales étapes sont :

- la déshydratation de l'amidon à une teneur en eau inférieure à 1% réalisée à une température comprise entre 100 et 125°C, puis
- 25 - le traitement thermique de l'amidon sec ainsi obtenu, à environ 140°C, dans un lit fluidisé réactionnel, pendant une durée de l'ordre de 20 heures.

[0024] De manière préférentielle, avant l'étape de déshydratation de l'amidon, il est recommandé de procéder à une étape d'alcalinisation de l'amidon, permettant de porter le pH de la suspension d'amidon à une valeur comprise entre 7 et 10, de
30 préférence comprise entre 8 et 10.

[0025] A ce stade, avant l'étape de déshydratation proprement dite qui précède l'étape d'inhibition, la teneur en eau de l'amidon (telle qu'exemplifiée) est alors comprise entre 8 et 10 %.

[0026] L'US 2001/0017133 décrit un procédé similaire, dans lequel l'amidon est également déshydraté en dessous de 125°C avant que le processus d'inhibition ne soit démarré (à une température de plus de 100°C, préférentiellement compris entre 120 et 180°C, plus préférentiellement comprise entre 140 et 160°C) pendant une durée jusqu'à 20 heures, préférentiellement comprise entre 3 heures 30 et 4 heures 30.

[0027] Avant l'étape de déshydratation, l'étape d'alcalinisation classique conduit à une suspension d'amidon présentant une valeur de pH comprise entre 7,5 et 11,2, de préférence comprise entre 8 et 9,5, et une teneur en eau comprise entre 2 et 15 %.

[0028] Une variante a été proposée dans la demande de brevet WO 2014/042537, variante qui porte sur un chauffage d'un amidon alcalin à des températures comprises entre 140 et 190°C, en veillant à ce que le procédé d'inhibition soit initié et conduit en présence d'eau en quantité suffisante, soit plus de 1% d'eau.

[0029] En d'autres termes, ce procédé recommande d'inhiber thermiquement un amidon préalablement alcalinisé sans procéder à une étape de déshydratation.

[0030] La préparation d'amidon où l'amidon est ainsi amené à un pH compris entre 9,1 et 11,2, préférentiellement à une valeur de l'ordre de 10, et l'humidité est ajustée entre 2 et 22 %, préférentiellement entre 5 et 10%.

[0031] L'inhibition thermique est réalisée ensuite directement sur cette poudre ou cet amidon, à une température comprise entre 140 et 190°C, préférentiellement entre 140 et 180°C, pendant une durée de 30 minutes.

[0032] Une autre variante a été proposée, en abaissant au contraire le pH de l'amidon traité avant inhibition thermique. En effet, un inconvénient majeur tient au fait que des niveaux de pH élevés ont tendance à augmenter le brunissement de l'amidon pendant l'étape de chauffage.

[0033] C'est ainsi que dans la demande de brevet WO 2020/139997, il est décrit une étape de préparation de l'amidon qui consiste successivement à :

- préparer un lait d'amidon,
- amener le lait d'amidon ainsi préparé à un pH compris entre 5 et 6,5, par
5 neutralisation si besoin,
- ajouter un tampon acide, et
- ajuster le pH.

[0034] C'est seulement ensuite qu'il est procédé à l'étape de traitement thermique proprement dite comprenant une étape de déshydratation et une étape
10 d'inhibition thermique.

[0035] Dans cette demande de brevet, il est essentiel d'amener tout d'abord le lait d'amidon à une valeur de pH entre 5 et 6,5. Soit l'amidon présente déjà cette valeur de pH, considérée comme étant sa valeur naturelle de pH, soit il est
15 procédé à une étape de « neutralisation » (par ajout d'acide ou de base) pour atteindre cet intervalle de pH. Cette étape peut prendre jusqu'à 24 heures.

[0036] Ensuite, il est ajouté un tampon de pH citrate ou acide citrique afin d'amener le pH du lait d'amidon à une valeur de pH comprise entre 4 et 6. Cette étape peut demander encore jusqu'à 24 heures.

[0037] Enfin, pour fabriquer un amidon thermiquement inhibé, il est enseigné
20 dans cette demande de brevet de procéder à la déshydratation et l'inhibition thermique du lait d'amidon ainsi traité. Cette étape peut prendre jusqu'à 4 heures de réaction.

[0038] Il est enfin établi que ce procédé permet d'obtenir des amidons thermiquement inhibés plus blancs et présentant un gout amélioré par rapport aux
25 amidons thermiquement inhibés préparés par voie classique, i.e. après imprégnation alcaline.

[0039] Il n'en demeure pas moins que cette méthode de préparation d'amidons thermiquement inhibés est perfectible. En effet, elle présente l'inconvénient, du point de vue de son procédé mis en œuvre, de devoir réaliser l'imprégnation du

lait d'amidon en milieu acide seulement après avoir contrôlé finement le pH initial de l'amidon.

[0040] Ensuite, comme il sera démontré ci-après, un traitement de ce type conduit à produire des amidons thermiquement inhibés présentant un taux de citrate fixé élevé, de l'ordre de plus de 0,2 %, traduisant un degré de fonctionnalisation important.

[0041] De tout ce qui précède, il demeure donc un besoin de disposer d'un procédé original d'inhibition de l'amidon, permettant de réduire encore le temps de réaction, en réalisant l'imprégnation directement sur l'amidon, et en réduisant le temps d'inhibition thermique proprement dit, ceci afin d'abaisser le taux de citrate à des valeurs bien inférieures à 0,2 %, traduisant un degré de fonctionnalisation suffisant pour les applications visées.

Description de l'invention

[0042] Ainsi, l'invention concerne un amidon thermiquement modifié produit par voie acide, caractérisé en ce qu'il présente un taux de citrate libre inférieur à 0,05 % et un taux de citrate fixé compris entre 0,12 et 0,16 %.

[0043] Avantageusement, l'amidon thermiquement modifié selon le présente invention présente :

- un abaissement de la température d'éclatement au pic de viscosité RVA entre 2 et 10°C,
- et/ou un volume de sédimentation compris entre 15 et 35 ml.

[0044] Plus particulièrement, cet amidon thermiquement modifié présente une coloration exprimée en valeur L* comprise entre 96 et 98, et en valeur Yie comprise entre 6 et 13.

[0045] Le dosage des citrates des amidons thermiquement modifiés de l'invention est réalisé par HPLC sur le produit lavé et hydrolysé, selon les conditions telles que présentées ci-après.

[0046] Le dosage des citrates libres permet de valider l'utilisation desdits amidons thermiquement en applications « Clean Label », et celui des citrates fixés

permet de déterminer le degré de fonctionnalisation exprimé par les produits de la réaction thermique par voie acide sur les amidons.

[0047] Les produits de l'invention présentent un taux de citrate libre inférieur à 0,05 %, ce qui est inférieur aux taux de citrate libre des produits de même
5 catégorie de l'état de la technique (tels ceux obtenus selon le procédé enseigné par la demande de brevet internationale WO 2020/139997 ou commercialisés), dont la valeur mesurée est comprise entre 0,07 et 0,09 %.

[0048] Il leur faut un lavage important pour que leur taux de citrate libre baisse à une valeur inférieur à 0,01%.

10 **[0049]** Quant au dosage des citrates fixés, obtenu après lavage et hydrolyse, les amidons thermiquement modifiés conformes à l'invention présentent un taux de citrate fixé compris entre 0,12 et 0,16 %, alors que les produits de même catégorie de l'état de la technique (tels ceux obtenus selon le procédé enseigné par la
15 demande de brevet internationale WO 2020/139997 ou commercialisés) ont des valeurs de l'ordre de 0,24 à 0,39 %.

[0050] Les mesures de viscosités des amidons thermiquement modifiés conformes à l'invention sont réalisées sur dispositif RVA 4800 et permettent un abaissement de la température d'éclatement au pic de viscosité RVA entre 2 et 10°C.

20 **[0051]** Les amidons thermiquement modifiés conformes à l'invention sont également caractérisés par leur capacité de sédimentation.

[0052] Le test est réalisé en éprouvettes, et plus le volume de décantation est faible, plus le niveau de fonctionnalisation est élevé.

[0053] Le volume de décantation des produits conformes à l'invention est
25 compris entre 15 et 35 ml, ce qui traduit un niveau de réticulation élevé.

[0054] Les amidons thermiquement modifiés conformes à l'invention sont enfin caractérisés par une coloration équivalente à celle des amidons natifs qui ont servi de base à leur fabrication.

[0055] Cela se traduit par une valeur L^* comprise entre 96 et 98, et en valeur Y_{ie} comprise entre 6 et 13.

[0056] Les amidons thermiquement modifiés sont susceptibles d'être obtenus par un procédé comprenant les étapes consistant à :

- 5 (i) déterminer la quantité d'eau à ajouter à l'amidon en poudre de manière à atteindre une humidité totale de 20 % en poids,
- (ii) ajouter dans cette quantité d'eau la poudre de sodium citrate et d'acide citrique de manière à obtenir une solution tampon présentant un pH de 4,
- (iii) mélanger l'amidon en poudre et la solution tampon ainsi obtenue et laisser
- 10 stabiliser pendant une durée de l'ordre de 30 minutes à 24 heures,
- (iv) sécher jusqu'à une humidité d'équilibre de l'ordre de 13 %,
- (v) chauffer à une température de 170°C,
- (vi) remettre en suspension, rectifier le pH, laver et sécher à nouveau les amidons thermiquement modifiés ainsi obtenus.

- 15 **[0057]** L'amidon à utiliser dans le procédé de l'invention peut être de toute origine, par exemple le maïs, le maïs waxy, l'amylomaïs, le blé, le blé waxy, le pois, la féverole, le haricot, la pomme de terre, la pomme de terre waxy, le tapioca, le tapioca waxy, le riz, le konjac, pris seul ou en mélange.

- 20 **[0058]** De manière préférentielle, on choisira de l'amidon de maïs, plus particulièrement de l'amidon de maïs waxy (à haute teneur en amylopectine, comme il sera exemplifié ci-après.

- 25 **[0059]** Le procédé conforme à l'invention demande à déterminer la quantité d'eau à ajouter à l'amidon de manière à atteindre une humidité totale du mélange de 20 % en poids, puis ajouter dans cette quantité d'eau la poudre de sodium citrate et d'acide citrique de manière à obtenir une solution tampon présentant un pH de 4. Comme il sera exemplifié ci-après, on utilise la moitié de l'eau ajoutée pour dissoudre au préalable l'acide citrique et le sodium citrate dihydrate.

[0060] On laisse ensuite stabiliser pendant une durée de l'ordre de 30 min à 24 heures.

- 30 **[0061]** On sèche la préparation à une humidité d'équilibre de l'ordre de 13 %.

[0062] Le séchage peut se faire à 60°C en séchoir Retsch de laboratoire, mais aussi dans une hotte avec sa ventilation naturelle à température ambiante, ou dans un séchoir pilote / industriel, à une température de plus de 100°C.

5 [0063] Après broyage et séchage à 60°C, il est procédé au traitement thermique proprement dit.

[0064] Comme il sera exemplifié ci-après, le traitement thermique est réalisé en à une température de 170°C, pendant une durée s'étalant de 0,5 à 3 heures de réaction. Cette cinétique permet de faire varier le degré de fonctionnalisation des amidons thermiquement modifiés ainsi préparés (plus les amidons sont
10 fonctionnalisés plus ils sont résistants à des conditions d'utilisation contraignantes, i.e. pH acide, fort cisaillement, haute température).

[0065] Le chauffage peut se réaliser en étuve ventilée, ou en appareil pilote ou industriel de type Turbosécheur VOMM ou en lit fluidisé réactionnel.

[0066] Après traitement thermique, les produits sont remis en suspension à 36%
15 en poids de matière sèche. Le pH est rectifié à la soude entre 5,5 et 6, puis est finalement filtré, séché et broyé.

[0067] Les amidons thermiquement modifiés ainsi obtenus seront avantageusement utilisés, en fonction de leurs propriétés respectives, en tant qu'agent épaississant ou agent texturant dans des applications alimentaires.

20 [0068] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent, lesquels se veulent illustratifs et non limitatifs.

[0069] Matériels et méthodes

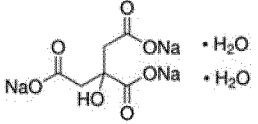
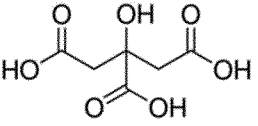
[0070] Substrats

Amidon de maïs waxy commercialisé par la société Demanderesse sous le nom
25 de marque WAXILYS® produit sur son site de Beinheim.

Ses caractéristiques sont :

- teneur en eau : 12,4 %
- pH : 5,4
- conductivité : 223 µS
- 30 - Coloration : L* = 97,6 ; Yie = 8,11

[0071] Ci-dessous les deux produits utilisés pour le tampon pH 4.

NOM		CAS	Formule Brut	Mw g/mol
	Sodium citrate tribasic dihydrate	6132-04-3	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	294,1
	Citric acid, Anhydrous	77-92-9	$C_6H_8O_7$	192,12

[0072] Mesure de la conductivité et du pH

Conductivité

- 5 La méthode mise en œuvre ici est adaptée de la Pharmacopée Européenne – édition officielle en vigueur – Conductivité (§ 2.2.38).

Matériels :

Conductivimètre électronique KNICK 703 équipé également de sa cellule de mesure et vérifié selon le mode opératoire décrit dans le manuel d'instructions qui s'y rapporte.

10

Mode opératoire :

On prépare une solution contenant 20 g d'échantillon sous forme de poudre et 80 g d'eau distillée présentant une résistivité supérieure à 500 000 ohms.cm.

On effectue la mesure, à 20°C, à l'aide du conductivimètre en se reportant au mode opératoire indiqué dans le manuel d'utilisation de l'appareil.

15

Les valeurs sont exprimées en microSiemens/cm ($\mu S/cm$) ou miliSiemens/cm (mS/cm).

pH

La méthode mise en œuvre ici est adaptée de la Pharmacopée Européenne – édition officielle en vigueur – pH (§ 2.2.3).

20

On prépare une suspension de l'échantillon à analyser à 20 % (P/P) et détermine la valeur du pH à l'aide d'un pH mètre de laboratoire, en se reportant au mode opératoire indiqué dans le manuel d'utilisation de l'appareil. Le pH est exprimé à 0,01 unité près.

[0073] Mesure des citrates par HPLC

On réalise le dosage des citrates :

- directement après traitement thermique, sur produits lavés et séchés, (mesure des citrates libres) puis,
- 5 - après hydrolyse (mesure des citrates fixés) selon les méthodes suivantes.

Méthode de dosage

Après séparation par chromatographie d'échange d'ions, l'ion citrate est détecté par conductimétrie. La quantification se fait par la méthode de l'étalonnage interne.

- On utilise comme matériels un ensemble de chromatographie liquide haute
- 10 performance composé de :
- Un système ICS 2100 Thermofisher ;
 - Un échantillonneur permettant de maintenir les échantillons à 10°C (type TSP AS-AP) ;
 - Un suppresseur AERS 500- ultra ;
 - 15 - Une colonne Thermo AS11 HC 250*4 mm avec pré colonne AG11-HC 4*50 mm.
 - des filtres pour chromatographie ionique – IC 0,45 µm- Pall.

On utilise comme réactifs :

- Eau de qualité CLHP
 - Citrate de sodium tribasic dihydrate de Sigma
 - 20 - Acide trifluoroacétique de Sigma
 - Solution d'étalon interne : solution d'acide trifluoroacétique à 400 mg/L
 - Acide chlorhydrique 2N de Merck
 - Cartouche EGC-KOH de Thermo.
- Le mode opératoire est le suivant :
- 25 - Solvant A : eau de qualité CLHP,
 - Programme d'élution :

Temps (min)	Débit (mL/min)	KOH
0	1,3	1,5
15	1,3	1,5
28	1,3	1,2
48	1,3	28
60	1,3	40
60,1	1,3	60
67	1,3	60
67,1	1,3	1,5

77	1,3	1,5
----	-----	-----

- Volume injecté : 25 μ L

- Température colonne : 36°C

- Temps d'analyse : 77 min

- Température des échantillons : 10°C

5 - ASRS : 193 mA

Etalonnage

Préparer 6 points de courbe.

- Peser x mg de citrate de sodium, soit x compris entre 10 et 250 mg et ajuster à 500 mL d'eau. Agiter.

10 - Prélever 0,5 mL, ajouter 0,5 mL d'étalon interne et compléter à 20 mL avec de la soude 1 mM.

- Filtrer et injecter.

- Calculer le poids des standards en chlorure (poids en chlorure de sodium (Mw de l'ion/ Mw de sel)).

15 Tracer la courbe d'étalonnage : rapport des hauteurs de pics (= poids du standard en chlorure/poids de l'étalon interne).

Echantillon

Peser 100 mg d'échantillon + 0,5 mL d'étalon interne à 20 mL d'eau. Filtrer . Injecter.

20 **[0074]** *Lavage et séchage*

Dans un bécher de 250 ml, on introduit environ 20 g de l'échantillon à analyser et 200 ml d'eau déminéralisée. On recouvre d'un verre de montre et agite pendant 20 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. On filtre ensuite dans un entonnoir de Buchner présentant un diamètre de 150 mm équipé d'un filtre Durieux n°111

25 bande blanche, d'un diamètre de 150 mm ou équivalent.

On remets le filtrat dans un bécher de 250 ml, le disperse dans 200 ml d'eau déminéralisée et remue pendant 20 minutes. On filtre à nouveau et rince avec 200 ml d'eau déminéralisée.

30 On sèche le produit filtré en étuve de laboratoire sur la nuit, puis on broie de manière à éviter les grumeaux.

[0075] *Hydrolyse*

Dans le ballon de 250 ml à fond plat et à col rodé, on introduit une prise d'essai « P », exactement pesée de l'échantillon à analyser. On ajoute une quantité d'eau distillée égale à (100 - P), 100 ml d'acide chlorhydrique 2N et quelques régulateurs d'ébullition (pierre ponce en grains). On place dans le chauffe-ballon électrique sous réfrigérant à reflux et laisser 45 minutes à partir de l'ébullition. On refroidit puis neutraliser avec la solution de soude à 40% jusqu'à pH 7.

[0076] *Expression des résultats*

La teneur en ion citrate en % est déterminée par l'équation suivante :

10 $Q/P \times 100$

où :

Q = quantité de citrate lue sur la courbe (mg)

P = poids de l'échantillon en mg.

[0077] Mesure de la viscosité d'une suspension d'amidon à l'aide du Rapid15 Viscosimeter Analyser (RVA) 4800

Cette mesure est réalisée à pH 4 dans des conditions de concentration déterminées et suivant un profil d'analyse température/temps adapté.

Préparation du tampon Citrate à pH 4

- préparer 800 ml d'eau distillé,
- 20 - ajouter 9,838 g de citrate de sodium,
- ajouter 12,782 g d'acide citrique,
- ajuster la solution avec NaOH ou de l'HCl pour atteindre le pH de 4,
- compléter à 1 litre avec de l'eau distillée.

[0078] On prépare le produit à analyser de la manière suivante :

- 25 Une masse de 1,37 g du produit sec à analyser est placée directement dans le bol du viscosimètre, et on introduit de la solution Tampon pH 4 jusqu'à l'obtention d'une masse égale à $28,00 \pm 0,01$ g.

Le profil d'analyse temps/ température et vitesse dans le RVA est alors réalisé comme suit :

- 30 **[0079]** [Tableau 1]

Temps hh:mm:ss		
00:00:00	Température °C	30
00:00:00	Vitesse de rotation Tour/min (RPM)	100
00:00:10	Vitesse de rotation Tour/min (RPM)	500
00:00:20	Vitesse de rotation Tour/min (RPM)	960
00:00:30	Vitesse de rotation Tour/min (RPM)	160
00:01:00	Température °C	30
00:12:00	Température °C	140
00:17:00	Température °C	140
00:28:00	Température °C	30
00:38:00	Température °C	30

Fin de test : 00:38:05 (hh:mm:ss)

Température initiale: 30°C ± 0,5°C

Intervalle d'acquisition des données : 2 secondes

Sensibilité: basse (low)

- 5 Les résultats des mesures sont donnés en RVU (unité utilisée pour exprimer la viscosité obtenue sur le RVA), sachant que 1 unité RVU = 12 cPois (cP).

Pour rappel, 1 cP = 1 mPa.s.

Sur les graphiques, les résultats sont exprimés en cPois.

- 10 Est ajoutée dans le profil d'analyses la température au pic de gonflement entre 2 et 17 minutes.

[0080] Test de sédimentation

On procède à la dispersion du produit en milieu aqueux et mesure le volume décanté.

Solution A

- 15 - Chlorure de zinc : 10 g
- Chlorure d'ammonium : 26 g
- Eau distillée : qsp 100 ml

Dans un pot de 250 ml, introduire une prise d'essai de 1,0 g du produit anhydre à

analyser. Ajouter 100 ml de la solution A, boucher, homogénéiser et placer au bain-marie pendant 10 min. Refroidir dans un bain d'eau froide, homogénéiser à nouveau, transvaser dans une éprouvette de 100 ml et mesurer le volume décanté après 24 heures.

- 5 Le volume décanté, exprimé en ml, est donné par la formule suivante :
'volume décanté d'amidon / volume total) x 100

[0081] Mesure de la coloration

La mesure colorimétrique est basée sur la théorie des couleurs opposées qui spécifie que les réponses des cônes (cellules de la rétine de l'œil humain
10 responsables de la vision des couleurs) aux couleurs rouge, verte et bleu sont recombinaées en signaux opposés « noir-blanc », « rouge-vert » et « jaune-bleu » lorsque transmis au cerveau par le nerf optique.

Cette mesure repose sur les échelles de couleur largement utilisées dans les industries alimentaires et les industries des polymères, appelées échelles L*, a*,
15 b* de CIELAB.

[0082] Les échelles de type L*, a* et b* se définissent de la manière suivante :

- axe « L* » (clarté) : 0 correspond au noir, 100 correspond au blanc
- axe « a* » (rouge-vert) : les valeurs positives sont attribuées au rouge ; les valeurs négatives sont attribuées au vert ; le 0 est la neutralité
- 20 - axe « b* » (jaune-bleu) : les valeurs positives sont attribuées au jaune ; les valeurs négatives sont attribuées au bleu ; le 0 est la neutralité.

[0083] L'indice « L* » a donc une valeur comprise entre 0 et 100, tandis que les indices « b* » et « a* » n'ont pas de limitations numériques. L'appareil de mesure est classiquement un spectrocromimètre Colorflex EZ, en suivant les
25 spécifications du constructeur (Version du manuel 1.2 d'août 2013 pour firmware CFEZ version 1.07 et supérieure – cf. page 17 et 38).

[0084] La mesure est réalisée dans une coupelle d'échantillon en verre de 64 mm dans laquelle on introduit l'échantillon de manière à remplir à moitié la coupelle en verre pour avoir suffisamment de matière afin de bien recouvrir la surface en
30 contact avec les rayons (pour homogénéité de mesure).

[0085] Exemple

Exemple 1 : préparation d'amidons thermiquement modifiés

Dans le bol du THERMOMIX 3300 Vorwerk, on place 500 g commercial d'amidon de maïs waxy WAXILYS®. Pour atteindre une humidité totale de 20% il faut ajouter 47,88 g d'eau déminéralisée. La moitié de cette eau est utilisée pour

5 dissoudre le sodium citrate et l'acide citrique de manière à obtenir un pH de 4. Cette solution est pulvérisée sur l'amidon sous agitation, le reste de l'eau est ensuite ajoutée dans le Thermomix.

On laisse maturer pendant 24 heures puis on sèche sur séchoir RETSCH à 60°C jusqu'à une humidité d'équilibre de l'ordre de 13 %

- 10 On broie sur broyeur Thermomix afin de démotter l'amidon et éviter la formation d'agréats.

Mesures : Humidité, pH, conductivité, coloration (L et Yie)*

Traitement thermique

- On pèse 40 g d'échantillon et place dans une coupelle en aluminium pour balance
- 15 METTLER LJ16 (Balance de mesure de l'humidité).

On introduit la coupelle dans l'étuve ventilée MEMMERT préalablement chauffée à 170°C. On déclenche le chronomètre dès la fin d'introduction des coupelles, et les ressort en fonction de la cinétique de réaction choisie.

- Lavage et rectification du pH des produits après réaction par remise en
- 20 suspension

- remise en suspension de l'échantillon à 36% de MS en eau déminéralisée,
- rectification du pH entre 5,5 et 6 par NaOH,
- filtration sur un fritté de porosité 3,
- séchage du gâteau sous une hotte ventilée une nuit à température ambiante,

- 25 - Broyage (IKA) de manière à démotter et rendre homogène l'échantillon.

Mesures : Humidité, pH, conductivité, coloration (L et Yie), viscosité RVA 4800 sur produits lavés et test de sédimentation.*

[0086] Résultats***Mesures physicochimiques***

- 30 Sur les prises d'échantillons lors de la réaction à 170°C, avant lavage, sont mesurées :
- l'humidité

- le pH
 - la conductivité en μS
 - la coloration
- et présentées dans le tableau 1 suivant

5 **[0087]** Tableau 1

Essais	Traitement Thermique	Humidité (%)	A 20 % MS		Mesures coloration sur COLORFLEX Hunter Lab	
	Heures	%	pH	Conductivité μS	L*	Yie
Base maïs waxy	0	10,59	4,15	501	97,47	8,18
Essai 013 A	0,5	0.11	4.69	447	97,35	7,86
Essai 013 B	1	0.21	5.25	327	96,89	8,49
Essai 013 C	1.5	0.1	5.35	323	96,62	9,47
Essai 013 D	2	0.1	5.39	328	96,03	10,51
Essai 013 E	3	0.1	5.41	332	94,86	13,31

[0088] Nous observons lors de la réaction avec le tampon citrate (pH 4) mis directement en poudre dans un lait d'amidon de maïs Waxy :

- une augmentation du pH qui passe de 4,15 à 5,41 après 3 heures à 170°C.
- une baisse de la conductivité en début de réaction d'environ 174 μS , puis une stabilisation après 1 h de réaction à environ 327 à 332 μS .
- une légère augmentation de la coloration après 3 heures de réaction à 170°C qui passe en Yie (Jaune) de 8,18 à 13,31.

[0089] *Lavage des produits après réaction*

- Les mesures sont réalisées sur produits lavés selon le protocole indiqué ci-avant et présentés dans les tableaux 2 et 3 suivants.

[0090] Tableau 2

Essais	Traitement Thermique	Mise en suspension à 36 % de MS		Rectification pH par NaOH	
	Heures	pH	Conductivité μS	pH	Conductivité μS
Essai 013 A	0,5	4,68	493	6,0	610
Essai 013 B	1	5,00	478	6,2	542
Essai 013 C	1,5	5,11	486	6,3	607
Essai 013 D	2	5,24	432	6,0	654
Essai 013 E	3	5,26	455	6,1	491

[0091] Tableau 3

Essais	Traitement Thermique	Humidité (%)	A 20 % MS		Mesures coloration sur COLORFLEX Hunter Lab	
	Heures		pH	Conductivité μ S	L*	Yie
Essai 013 A	0,5	13,8	6,2	287	97,1	6,4
Essai 013 B	1	13,9	6,4	242	96,5	7,1
Essai 013 C	1,5	13,5	6,5	254	96,1	8,2
Essai 013 D	2	13,6	5,6	390	95,7	9,4
Essai 013 E	3	13,6	6,2	204	94,7	12,3

Sont obtenus des produits après lavage dont les pH sont compris entre 5,6 et 6,5 et une conductivité comprise entre 204 μ S et 390 μ S.

Les colorations en Yie (jaune) sont comprises entre 6,4 et 12,3. Par comparaison la base native Waxy un Yie de 8,11.

[0092] *Mesure de la viscosité RVA 4800 à 140°C sur les produits lavés*

Les résultats sont représentés dans le graphe de la figure 1.

Il apparait que le traitement à 170°C de l'amidon de maïs waxy imprégné à pH 4 en milieu citrate/acide citrique conduise à une baisse de température d'éclatement au PIC de viscosité.

La figure 2 présente la mesure de la température d'éclatement au pic d'éclatement entre 2 et 17 minutes, et il est observé que la température d'éclatement au pic diminue lors de la réaction à 170°C entre 2 et 10°C.

Au sens de l'invention, les amidons thermiquement modifiés d'intérêt sont donc obtenus à partir de 0,5 heure de réaction à 170°C.

[0093] *Test de sédimentation*

Les résultats sont présentés dans le tableau 4 suivant et la figure 3.

[0094] Tableau 4

Essais	Traitement Thermique	Volume de décantation
	Heures	
Base maïs waxy	0	100
Essai 013 A	0,5	17
Essai 013 B	1	30
Essai 013 C	1,5	33
Essai 013 D	2	31
Essai 013 E	3	30

Après 0,5 heure de réaction, sont obtenus des produits déjà très fonctionnalisés. Au-delà, le degré de fonctionnalisation baisse, mais reste constant.

[0095] *Dosage des citrates*

Les résultats sont présentés dans le tableau 5 suivant (avec en comparaison, les teneurs en citrates libres et fixés de produits commercialisés par la société TATE & LYLE et produits selon les enseignements de la demande de brevet WO 2020/139997).

[0096] Tableau 5

Essai	Citrates libres (% poids sec/sec)	Après hydrolyse (%poids sec/sec)
Base amidon waxy	0,26	0,02
Essai 013 A	0,05	0,12
Essai 013 B	0,01	0,16
Essai 013 E	0,01	0,14
CLARIA® PLUS	0,08	0,36
CLARIA® ELITE	0,10	0,44
CLARIA ESSENTIAL®	0,08	0,27

[0097] A noter que la teneur en citrates libres de la base amidon waxy de 0,26 % représente la quantité de citrate qui a imprégné l'amidon et sera utilisée pour la réaction de traitement thermique

[0098] La quantité de citrate fixée après réaction à 170°C, pour les amidons thermiquement modifiés de l'invention est de 0,12 à 0,16, bien inférieure à celui des amidons inhibés obtenus selon le procédé de l'état de l'art.

Revendications

- [Revendication 1]** Amidon thermiquement modifié produit par voie acide, caractérisé en ce qu'il présente un taux de citrate libre inférieur à 0,05 % et un taux de citrate fixé compris entre 0,12 et 0,16 %.
- 5 **[Revendication 2]** Amidon thermiquement modifié selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente :
- un abaissement de la température d'éclatement au pic de viscosité RVA entre 2 et 10°C,
 - et/ou un volume de sédimentation compris entre 15 et 35 ml.
- 10 **[Revendication 3]** Amidon thermiquement modifié selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une coloration exprimée en valeur L* comprise entre 96 et 98, et en valeur Yie comprise entre 6 et 13.
- [Revendication 4]** Amidon thermiquement modifié selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'origine botanique de l'amidon
- 15 est choisi dans le groupe constitué du maïs, du maïs waxy, de l'amylomaïs, du blé, du blé waxy, du pois, de la féverole, du haricot, de la pomme de terre, de la pomme de terre waxy, du tapioca, du tapioca waxy, du riz, du konjac, pris seul ou en mélange et est plus particulièrement le maïs waxy.
- [Revendication 5]** Procédé susceptible de préparer l'amidon thermiquement
- 20 modifié de l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- (i) déterminer la quantité d'eau à ajouter à l'amidon en poudre de manière à atteindre une humidité totale de 20 % en poids,
 - (ii) ajouter dans cette quantité d'eau la poudre de sodium citrate et d'acide citrique
 - 25 de manière à obtenir une solution tampon présentant un pH de 4,
 - (iii) mélanger l'amidon en poudre et la solution tampon ainsi obtenue et laisser stabiliser pendant une durée de l'ordre de 30 minutes à 24 heures,
 - (iv) sécher jusqu'à une humidité d'équilibre de l'ordre de 13 %,
 - (v) chauffer à une température de 170°C,

(vi) remettre en suspension, rectifier le pH, laver et sécher à nouveau les amidons thermiquement modifiés ainsi obtenus.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'origine botanique de l'amidon est choisi dans le groupe constitué du maïs, du maïs waxy, de l'amylo maïs, du blé, du blé waxy, du pois, de la féverole, du haricot, de la pomme de terre, de la pomme de terre waxy, du tapioca, du tapioca waxy, du riz, du konjac pris seul ou en combinaison et est plus particulièrement le maïs waxy.

[Revendication 7] Utilisation de l'amidon modifié thermiquement de l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou susceptible d'être produit selon l'une ou l'autre des revendications 5 et 6, en tant qu'agent épaississant ou agent texturant dans des applications alimentaires.

Figures

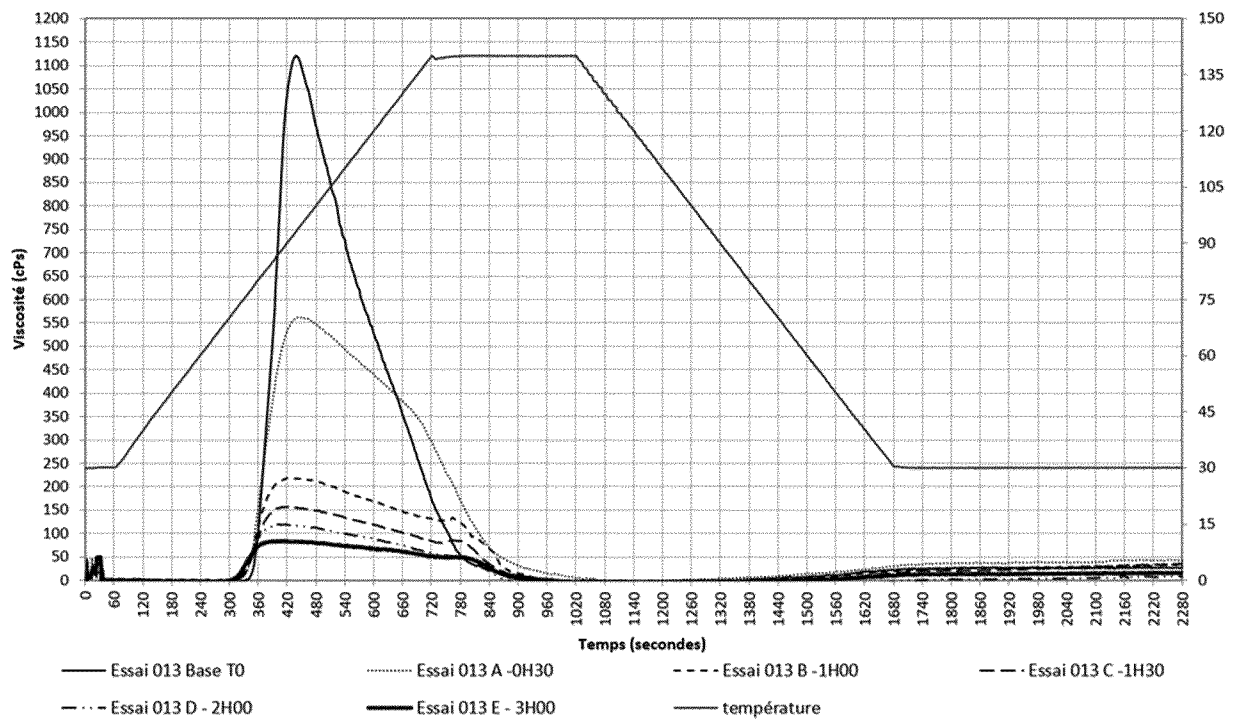


Figure 1

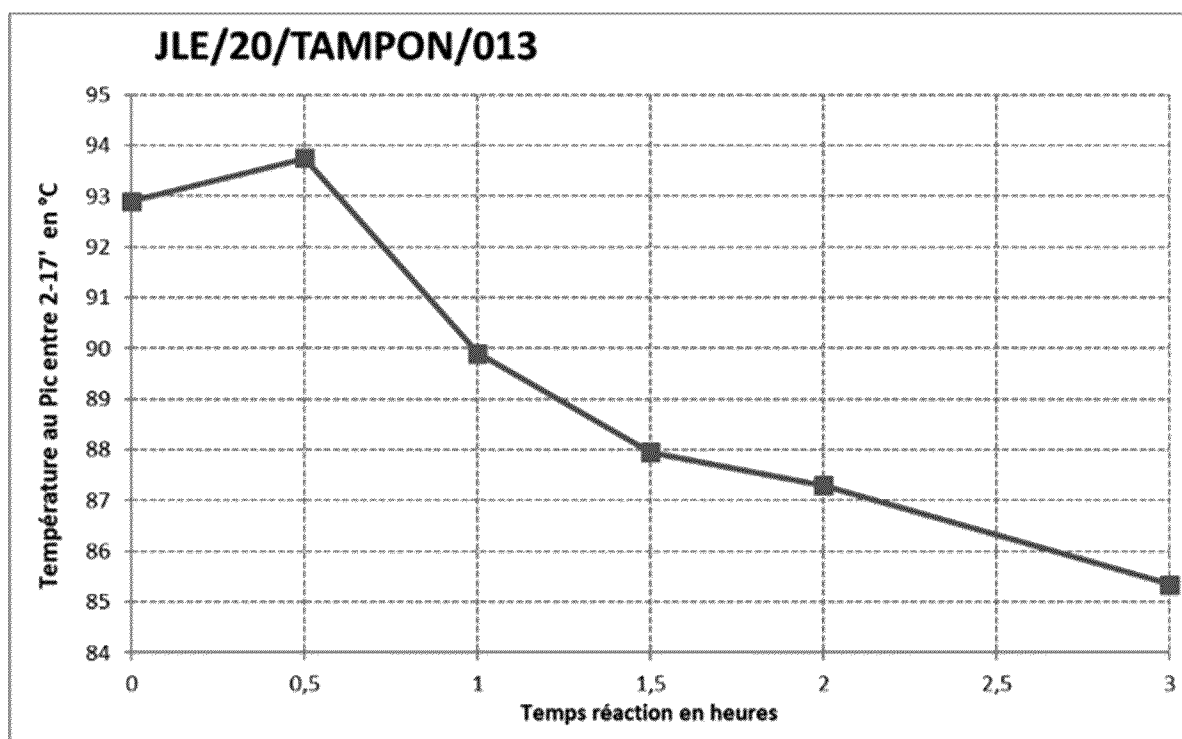


Figure 2

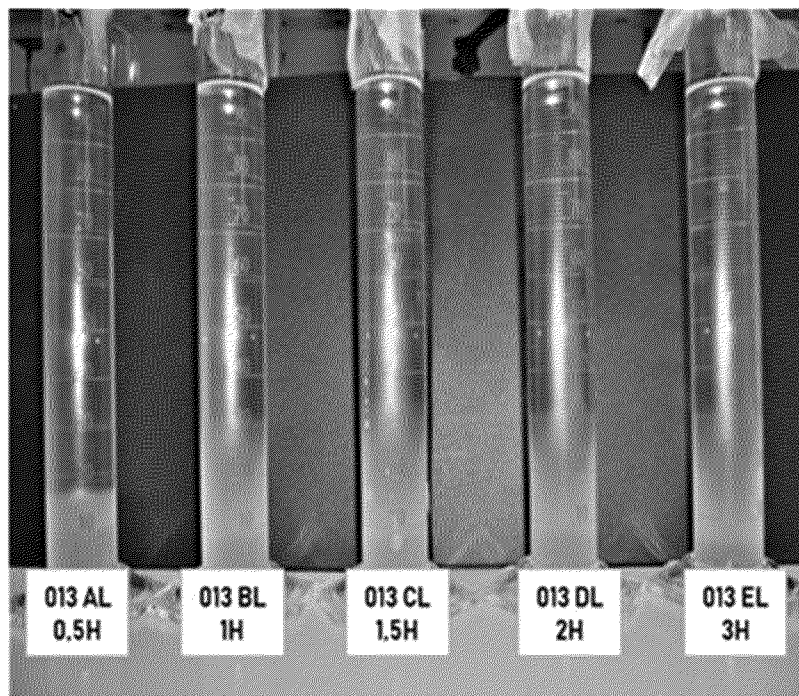
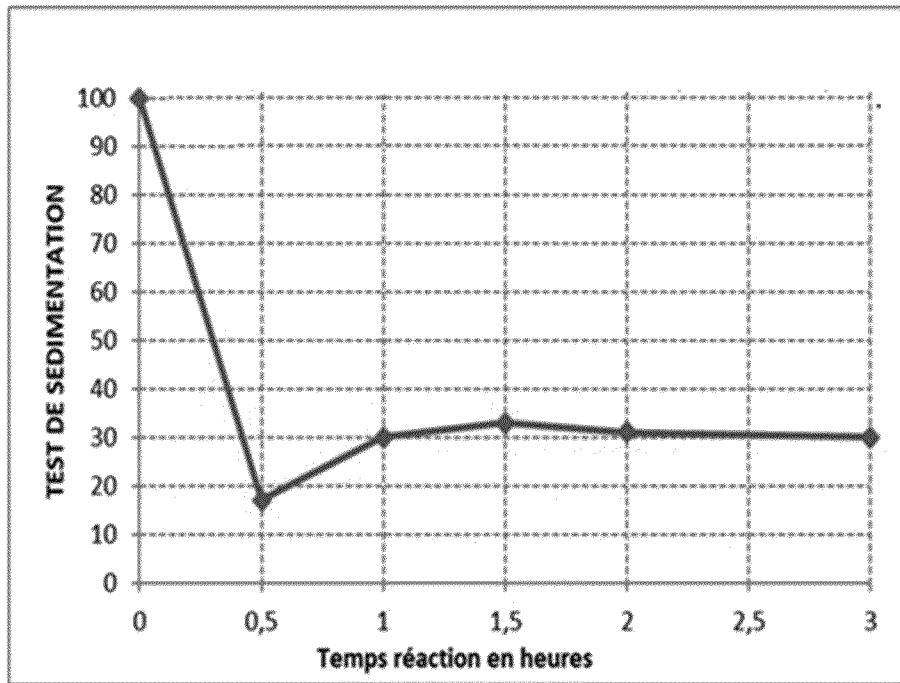


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/025037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08B 30/12*(2006.01)i; *C08B 31/04*(2006.01)i

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)

C08B

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)

EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, 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	WO 2020139997 A1 (CORN PRODUCTS DEV INC [US]) 02 July 2020 (2020-07-02) cited in the application claims; figures 2-5; examples	1-7
A	US 6531592 B1 (FUERTES PATRICK [FR] ET AL) 11 March 2003 (2003-03-11) claims; examples	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 May 2022

Date of mailing of the international search report

16 May 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Vaccaro, Eleonora

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/025037

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020139997	A1	02 July 2020	AU	2019414447	A1	22 July 2021
				BR	112021012375	A2	08 September 2021
				CA	3124566	A1	02 July 2020
				CN	111378052	A	07 July 2020
				CN	113365506	A	07 September 2021
				CO	2021009692	A2	19 November 2021
				DE	102019135219	A1	02 July 2020
				DE	112019005995	T5	11 November 2021
				EP	3902413	A1	03 November 2021
				FR	3091286	A1	03 July 2020
				GB	2580540	A	22 July 2020
				GB	2595101	A	17 November 2021
				GB	2598989	A	23 March 2022
				JP	2022516606	A	01 March 2022
				KR	20210108997	A	03 September 2021
				US	2020207877	A1	02 July 2020
				US	2022071253	A1	10 March 2022
				WO	2020139997	A1	02 July 2020
US	6531592	B1	11 March 2003	CA	2308727	A1	03 November 2000
				EP	1050543	A1	08 November 2000
				FR	2793249	A1	10 November 2000
				US	6531592	B1	11 March 2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/025037

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08B30/12 C08B31/04

ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

C08B

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)

EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2020/139997 A1 (CORN PRODUCTS DEV INC [US]) 2 juillet 2020 (2020-07-02) cité dans la demande revendications; figures 2-5; exemples -----	1-7
A	US 6 531 592 B1 (FUERTES PATRICK [FR] ET AL) 11 mars 2003 (2003-03-11) revendications; exemples -----	1-7



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mai 2022

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/05/2022

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

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vaccaro, Eleonora

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/025037

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020139997 A1	02-07-2020	AU 2019414447 A1	22-07-2021
		BR 112021012375 A2	08-09-2021
		CA 3124566 A1	02-07-2020
		CN 111378052 A	07-07-2020
		CN 113365506 A	07-09-2021
		CO 2021009692 A2	19-11-2021
		DE 102019135219 A1	02-07-2020
		DE 112019005995 T5	11-11-2021
		EP 3902413 A1	03-11-2021
		FR 3091286 A1	03-07-2020
		GB 2580540 A	22-07-2020
		GB 2595101 A	17-11-2021
		GB 2598989 A	23-03-2022
		JP 2022516606 A	01-03-2022
		KR 20210108997 A	03-09-2021
		US 2020207877 A1	02-07-2020
		US 2022071253 A1	10-03-2022
		WO 2020139997 A1	02-07-2020
US 6531592 B1	11-03-2003	CA 2308727 A1	03-11-2000
		EP 1050543 A1	08-11-2000
		FR 2793249 A1	10-11-2000
		US 6531592 B1	11-03-2003