

(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
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

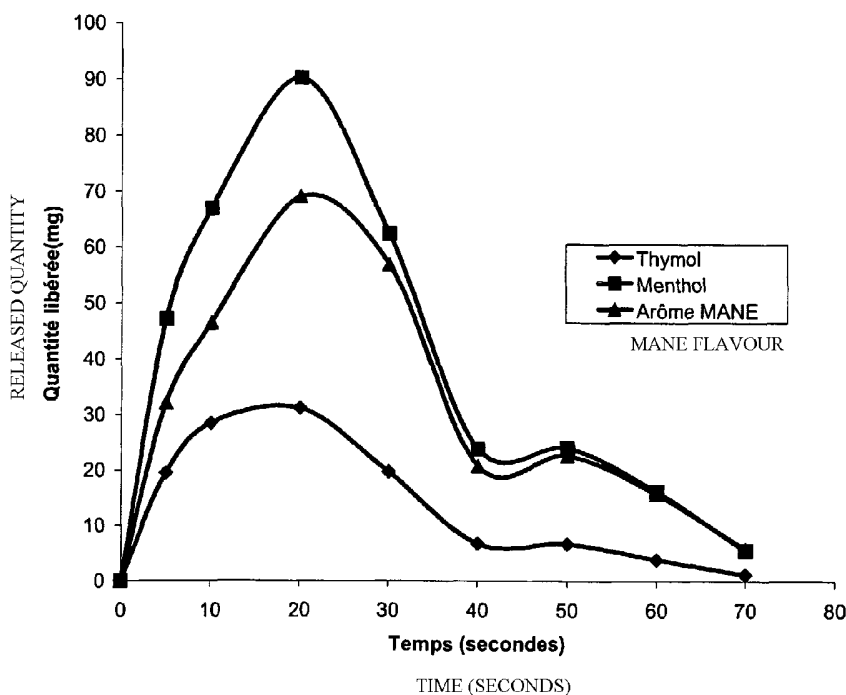
(10) Numéro de publication internationale
WO 03/045166 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : A23L 1/22, 2/56, A23F 5/46, A23G 3/00
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : V. MANE FILS [FR/FR]; 620, route de Grasse, F-06620 Bar-sur-Loup (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/04034
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MANE, Jean [FR/FR]; Domaine de Saint-Mathieu, 290, route de Saint-Mathieu, F-06130 Grasse (FR). GRIMAULT, Pierre [FR/FR]; 68, chemin des Cassiers, F-06550 La Roquette sur Siagne (FR). HANNETEL, Jean-Michel [FR/FR]; 6, rue Jeanne Jugan, Avenue Sidi-Brahim, F-06130 Grasse (FR).
- (22) Date de dépôt international : 25 novembre 2002 (25.11.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 01/15277 26 novembre 2001 (26.11.2001) FR
- (74) Mandataires : VERCAEMER, Laurence etc.; Cabinet Passeraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 9 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CAPSULE WITH FAST CONTENT SOLUBILIZATION AND RELEASE

(54) Titre : CAPSULE A SOLUBILISATION ET LIBERATION DU CONTENU RAPIDES



(57) Abstract: The invention concerns a capsule comprising a core and a coating including at least a film-forming polymer, characterized in that it has a total solubilization time of its coating not more than 85s according to a test A, preferably not more than 80s, more preferably still not more than 70s. The invention also concerns a method for making said capsule, and products comprising said capsule, such as food, pharmaceutical, oral hygiene or cosmetic products.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/045166 A1



(81) **États désignés (national)** : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

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

(57) **Abbrégé** : La présente invention a pour objet une capsule comprenant un noyau et au moins une enveloppe comprenant au moins un polymère filmogène, caractérisée en ce qu'elle présente un temps de solubilisation totale de son enveloppe inférieure ou égale à 85 s selon test A, de préférence inférieur ou égal à 80 s, de préférence encore inférieur ou égal à 70 s. L'invention a également pour objet le procédé de fabrication de ladite capsule, ainsi que les produits comprenant ladite capsule, tels que les produits alimentaires, pharmaceutiques, d'hygiène buccale ou cosmétiques.

Capsule à solubilisation et libération du contenu rapides

La présente invention a pour objet une capsule à solubilisation et libération du contenu rapides.

5 Dans les domaines notamment des produits alimentaires et de l'« oral care » (c'est-à-dire des produits d'hygiène buccale), on cherche à administrer à un individu un composé tel qu'un principe actif ou un produit aromatique. Différents modes d'administration
10 ont été développés, en fonction des applications : poudres, granules, capsules, microcapsules, liposomes, microsphères, etc... Ces différents moyens présentent généralement tous des caractéristiques relatives à la protection et/ou à la libération du composé administré,
15 adaptées au produit fini. Il peut s'agir notamment de résistance physique (mécanique, température...), chimique (pH, eau, force ionique...) ou enzymatique, ou de propriétés d'insolubilité ou de solubilité progressive (composés devant être avalés, composés gastro-
20 résistants, ...).

On s'intéressera plus particulièrement ici aux capsules ou microcapsules. Schématiquement, une capsule ou microcapsule comprend un cœur renfermant le ou les composés à véhiculer [le contenu], et une ou plusieurs
25 enveloppes, souvent à base de gélatine. La différence entre une capsule et une microcapsule est la taille, plus ou moins importante. Dans la présente demande de brevet, on utilisera le terme capsule pour désigner les capsules et les microcapsules.

Les capsules connues dans l'art antérieur peuvent présenter certains problèmes de stabilité et d'étanchéité de l'enveloppe, avec notamment la migration vers l'extérieur de constituants du noyau ou la migration vers
5 l'intérieur de constituants de l'enveloppe. D'autres problèmes rencontrés sont relatifs à l'incorporation d'un ou plusieurs des composants dans le cœur ou l'enveloppe de la capsule, ou encore le procédé de fabrication.

Les capsules rencontrées sont généralement avalées
10 pour libérer un actif dans l'estomac par exemple, ou au contraire doivent être maintenues en bouche un certain temps afin de permettre à l'actif ou à l'arôme de se libérer.

On citera le brevet US 5,300,305 qui décrit une
15 microcapsule pour hygiène buccale comprenant un noyau, entouré d'une enveloppe qui contient les ingrédients actifs difficilement solubles dans le noyau. Le brevet US 5,370,864 décrit une capsule pour hygiène buccale comprenant dans le noyau un composant particulier. Le
20 brevet US 5,286,496 décrit une microcapsule pour hygiène buccale dont le noyau et l'enveloppe comprennent des actifs.

Certains brevets font référence à une capsule en plusieurs couches. Le document EP 1 020 177 décrit une
25 capsule molle comprenant une première capsule dans une deuxième capsule, la deuxième capsule se solubilisant dans l'estomac. Le brevet US 6,200,603 décrit une capsule comprenant un noyau et une enveloppe pourvue d'un revêtement supplémentaire, qui stabilise la capsule et
30 empêche la migration de certains composants entre les couches.

Le problème de la vitesse de l'éclatement d'une capsule a été étudié. En effet, pour certaines applications, il est préférable que l'éclatement de la capsule se fasse rapidement, afin que le ou les composés véhiculés soient disponibles rapidement.

On citera en particulier le brevet US 5,620,707 qui décrit de petites capsules dures appropriées pour aromatiser un breuvage, présentées comme se dissolvant rapidement dans le breuvage. Des capsules fabriquées selon ce brevet sont mentionnées ci-après, à titre d'exemple comparatif.

Cependant, en plus de la vitesse d'éclatement, il convient de prendre en compte la solubilisation de la capsule et plus particulièrement de l'enveloppe de la capsule. La question qui se pose est donc le devenir de l'enveloppe une fois qu'elle a éclaté et libéré son contenu. En effet, dans de nombreux cas l'enveloppe de la capsule est lentement ou imparfaitement insolubilisé en raison de la réticulation interne ou externe de la gélatine qu'elle comprend. Cet effet empêche ou ralentit la libération rapide du contenu de la capsule, et peut de surcroît provoquer une perception désagréable en bouche due aux résidus d'enveloppe non solubilisés, ce qu'on appellera ici l'« effet de peau ».

Or il est important, pour certaines applications, de s'affranchir de cet effet de peau, qui provoque une désagréable sensation en bouche.

Le brevet US 6,238,690 mentionne ce problème. Dans la description de l'art antérieur de ce brevet, il est précisé que les capsules sont classiquement formées en

utilisant pour l'enveloppe des matériaux filmogènes du type gélatine, qui présentent l'inconvénient, outre la nécessité de recourir à un procédé de fabrication complexe, de se dissoudre lentement en laissant un résidu
5 désagréable dans la bouche. Dans ce brevet, la solution apportée est d'utiliser comme matériau de l'enveloppe non pas un matériau filmogène mais un hydrate de carbone à l'état vitreux.

Cependant, le problème subsiste pour les capsules
10 dont l'enveloppe comprend un matériau filmogène.

Après de longues recherches, la Demanderesse a conçu et mis au point une nouvelle capsule dont l'enveloppe comprend un polymère filmogène, à solubilisation et libération du contenu rapides. La capsule selon
15 l'invention est solubilisée très rapidement et de surcroît ne présente aucun effet de peau ; la solubilisation de l'enveloppe est donc optimale. L'invention a donc pour objet une capsule comprenant un noyau et au moins une enveloppe comprenant au moins un
20 polymère filmogène, caractérisée en ce qu'elle présente un temps de solubilisation totale de son enveloppe inférieur ou égal à 85 s selon un test A qui est défini ci-après.

On utilise dans ce test A un appareil de dissolution
25 disposant d'une cellule à flux continu telle que décrite dans la pharmacopée française ou américaine (USP XXIII, 724). Cet appareil permet de modéliser la solubilité de la capsule dans la cavité buccale. On utilise préférentiellement une cellule à flux continu plutôt
30 qu'un appareil classique de dissolution pour capsule en raison du fait que le contenu de la capsule peut être

totale­ment lipophile et donc surnage parfois en surface et ne permet pas toujours d'obtenir des prélèvements homogènes au cours du temps.

Le mode opératoire utilisé dans le test A est le suivant : une capsule unique est introduite dans la cellule d'un appareil de dissolution tel que mentionné au paragraphe précédent, cellule qui est traversée par un flux aqueux maintenu à 37 +/- 0,5°C, pH 6,5, 50 ml/min. La capsule est alors observée à travers la cellule à l'œil nu ou à l'aide d'une caméra associée à un logiciel d'analyse d'image (Microvision), permettant de définir un temps de percement (ouverture de l'enveloppe), un temps d'éclatement (libération totale de son contenu) et un temps de solubilisation totale (disparition de l'enveloppe de la capsule). Dans la présente demande de brevet, on entend par solubilisation la solubilisation de l'enveloppe de la capsule, encore appelé délitement au sens de la Pharmacopée.

Le temps de solubilisation totale de l'enveloppe d'une capsule selon l'invention est inférieur ou égal à 85 s selon le test A, de préférence inférieur ou égal à 80 s, de préférence encore inférieur ou égal à 70 s. Le temps d'éclatement d'une capsule selon l'invention est inférieur ou égal à 30 s, de préférence inférieur ou égal à 20 secondes, de préférence encore inférieur ou égal à 15 s.

Une telle capsule, lorsqu'elle est ingérée, génère donc une perception en bouche immédiate des composés actifs qu'elle contient.

Une capsule selon l'invention peut être utilisée en l'état, comme un produit fini ou une nouvelle forme galénique, ou encore comme ingrédient d'une autre forme galénique ou d'un autre produit. Elle peut être solubilisée après ingestion par l'utilisateur, ou solubilisée dans un milieu qui sera ingéré par l'utilisateur.

Une capsule selon l'invention n'est pas une capsule molle au sens de la technique ; il s'agit d'une capsule dure au toucher , qui peut se casser lorsqu'on la presse trop fortement entre les doigts. Sa dureté est de l'ordre de 1 à 5 kg/cm².

Dans un mode de réalisation, une capsule selon l'invention est sphérique ou sensiblement sphérique, de préférence parfaitement sphérique. Elle présente un diamètre variable, de préférence de 1 à 7 mm de diamètre. Ce diamètre dépendra de l'utilisation, et pourra être aisément choisi par l'homme de l'art. Le poids d'une capsule selon l'invention est variable, il peut être de 0,5 à 170 mg. Dans un mode de réalisation préféré, la capsule selon l'invention présente un diamètre de 4,5 à 6,5 mm et un poids de 45 à 140 mg ; par exemple un diamètre de 4,5 à 5,5 mm et un poids de 45 à 80 mg.

Une capsule selon l'invention est formée d'au moins une enveloppe fine et d'un noyau liquide. Elle peut être d'aspect brillant, transparente ou non. Le noyau et l'enveloppe peuvent être colorés, de la même couleur ou de couleurs différentes.

L'enveloppe de la capsule selon l'invention comprend au moins un polymère filmogène, choisi parmi les

polymères filmogènes utilisés dans le domaine alimentaire ou pharmaceutique et connus de l'homme de l'art, en particulier les gélatines, les alcools polyvinyliques (PVA), les gommes naturelles (gomme arabique, guar, 5 caroube, gellane, pullulane...), les carraghénanes, les dérivés cellulosiques, les dérivés de l'amidon, ...

Elle comprend de plus au moins un agent plastifiant, qui peut être de type glycérol, sorbitol, maltitol, triacétine, PEG, ou un autre polyol aux propriétés 10 plastifiantes, et de préférence au moins un acide de type monoacide, diacide ou triacide, notamment les acides citrique, fumarique, malique, ... L'utilisation d'au moins un tel acide permet notamment d'assurer une stabilité microbiologique de l'enveloppe de la capsule et d'adapter 15 ses propriétés physico-chimiques et sensorielles lors de sa dissolution (pH, solubilité, ...).

L'épaisseur de l'enveloppe de la capsule selon l'invention est compris entre environ 30 et environ 100 μm , de préférence de 50 à 65 μm . L'enveloppe représente 20 de 8 à 30% du poids de la capsule, de préférence 8 à 15%.

Le noyau de la capsule selon l'invention est préférentiellement composé de mélange de molécules hydrophobes ou partiellement solubles dans l'éthanol ou de molécules mises sous la forme d'émulsion 25 huile/eau/huile. Il peut être composé d'un ou plusieurs solvants lipophiles classiquement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques. Il s'agit en particulier des triglycérides, et notamment de triglycérides d'acide caprylique et caprique, des 30 mélanges de triglycérides de type huile végétale, huile d'olive, de tournesol, de maïs, d'arachide, de pépin de

raisin, de germe de blé, des huiles minérales et des huiles de silicone. La quantité de solvant lipophile dans le noyau d'une capsule selon l'invention est de l'ordre de 0.01 à 90% du poids de la capsule, préférentiellement
5 de 25 à 75%.

Le noyau peut également comprendre une ou des molécules aromatiques ou parfumantes telles que classiquement utilisées dans la formulation de compositions aromatisantes ou parfumantes. On citera
10 notamment les hydrocarbures aromatiques, terpéniques et/ou sesquiterpéniques et plus particulièrement les huiles essentielles, les alcools, les aldéhydes, les phénols, les acides carboxyliques sous leur différentes formes, les éthers et acétals aromatiques, les
15 hétérocycles azotés, les cétones, les sulfures, disulfures et mercaptans aromatiques ou non aromatiques. Il peut également comprendre une ou des molécules ou extraits à usage cosmétique.

Le noyau peut également comprendre un ou des agents
20 dits alourdisseurs tels qu'utilisés dans les émulsions aromatiques. Nous citerons la gomme damar, les résines de bois type estergum, l'acétoisobutyrate de saccharose (SAIB) ou les huiles végétales bromées. La fonction de ces alourdisseurs est d'ajuster la densité du noyau
25 liquide.

Le noyau peut également comprendre un ou plusieurs édulcorants, qui peuvent être apportés sous la forme d'une solution ou suspension dans l'éthanol. On citera à titre non exclusif l'aspartame, la NHDC, le sucralose,
30 l'acésulfame, le néotame,...

Le noyau peut également comprendre un ou des agents aromatiques dit « sensate », qui apportent soit un effet rafraîchissant soit un effet chaud en bouche. On citera notamment comme agent rafraîchissant le succinate de menthyle et ses dérivés, notamment le Physcool® commercialisé par la Société Demanderesse. On citera comme agent à effet chaud le vanillyl ethyl ether.

La composition exacte du noyau dépendra bien entendu de l'utilisation envisagée pour la capsule : alimentaire, hygiène buccale, pharmaceutique, cosmétique et donc du ou des composés actifs que l'on souhaite administrer à un individu, et pourra être aisément déterminée par l'homme de l'art.

Le noyau d'une capsule selon l'invention représente en poids 70 à 92% de la capsule, de préférence 80 à 92%, de préférence encore 85 à 92 %.

On connaît plusieurs procédés de fabrication de capsules. On citera les techniques de coacervation ou de polymérisation interfaciales, permettant d'obtenir des capsules généralement de petites tailles, généralement inférieures à 1 mm pour une forme parfaitement sphérique, les capsules de plus grosse granulométrie présentant des irrégularités de sphéricité. On peut citer également le procédé de fabrication de capsules molles permettant d'obtenir des capsules de plusieurs millimètres de diamètre obtenues par soudure de deux enveloppes hémisphériques.

Les capsules selon l'invention peuvent être préparées par co-extrusion. Le procédé de co-extrusion consiste à co-extruder deux liquides, l'un externe

hydrophile (qui deviendra l'enveloppe), l'autre central lipophile (qui deviendra le noyau), dans un milieu organique huileux, ce qui conduit à la formation de capsules sphériques et sans joint de soudure.

5 Classiquement, les capsules, après co-extrusion, sont maintenues au froid pour assurer une bonne gélification de l'enveloppe, puis sont centrifugées pour éliminer le surplus d'huile, puis séchées et lavées à l'aide de solvant organique (acétone, acétate d'éthyle,
10 éther de pétrole, ...) également pour éliminer le surplus d'huile. Dans le cas des capsules molles, les capsules sont traitées par immersion dans un liquide organique ou une émulsion contenant un agent de réticulation du type aldéhyde (formaldéhyde, glutaraldéhyde, ...) qui permet
15 d'obtenir une dureté adéquate des capsules, puis séchées par un flux d'air à 25% d'humidité (voir le brevet US 2,578,943). Un tel procédé avec séchage utilisant de l'air sec ou du vide conduit néanmoins à une insolubilisation de l'enveloppe de gélatine par réaction
20 de réticulation.

Les capsules selon l'invention peuvent être obtenues par le procédé suivant :

- co-extrusion des composants de l'enveloppe et des composants du noyau,
- 25 - éventuellement centrifugation,
- éventuellement une immersion des capsules obtenues dans un bain d'éthanol ou de solvant organique anhydre,
- séchage.

30 Plus précisément, après formation par co-extrusion, et après éventuellement centrifugation, les capsules sont

éventuellement immergées dans un bain d'éthanol ou de tout autre solvant organique anhydre comme l'acétate d'éthyle ou l'isopropanol, maintenu à une température entre 0 et 25°C, plus particulièrement entre 10 et 20°C, permettant de laver les capsules de l'huile restant en surface puis de déshydrater de façon progressive, selon un équilibre osmotique, le film de gélatine. Ainsi, on évite les problèmes de réticulation et d'insolubilisation de l'enveloppe, donc l'effet de peau.

10 En sortant du bain de lavage, les capsules sont séchées dans un courant d'air aux caractéristiques d'humidité et de température contrôlée. L'humidité relative de l'air de séchage est comprise entre 20 et 60%, préférentiellement entre 30 et 50%. La température de l'air de séchage est comprise entre 15 et 60°C, 15 préférentiellement entre 35 et 45°C.

De plus, ce procédé permet d'obtenir des capsules parfaitement sphériques, et de taille très homogène.

Exemple 1 : Capsule pour application buccale type
20 « breathfreshener »

Une capsule de 4 mm de diamètre et de 38 mg, dont la composition est donnée dans le tableau 1, est analysée selon le test A. Différentes capsules obtenues sur le marché (capsule molle ou autre), de taille similaire, et 25 pour une application identique, sont également testées selon le test A, à titre de comparatifs.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2. La comparaison des temps de solubilisation totale et des temps d'éclatement (en secondes) selon le test A met en

évidence la rapidité de solubilisation de la capsule selon l'invention.

Ces résultats sont confirmés par un panel de dégustateurs, qui observent les propriétés de solubilisation plus rapide et sans résidu de la capsule selon l'invention.

Gélatine	7,7 %
Sorbitol	1,2 %
Acide fumarique	0,18 %
Blue FD&C #1 (commercialisé par WARNER JENKINSON)	0,0001 %
Miglyol 812S (commercialisé par HULS)	62,92 %
Arôme	23,6 %
Physcool® (agent rafraîchissant commercialisé par la Demanderesse)	4,4 %

Tableau 1

	Temps d'éclatement de l'enveloppe	Temps de délitement ou de solubilisation de l'enveloppe
Capsule selon l'invention	12 s	66 s
Capsule 1 - capsule de co-extrusion sphérique de 5mm (Société Freund Ltd)	86 s	248 s
Capsule 2 - capsule de co-extrusion sphérique de 3,2 mm (Société Jintan, sous la marque Crystal Dew)	34 s	87 s

Capsule 3 - capsule molle type ovoïde 9 x 6 mm (Breathcaps de Breath Asure Inc.)	75 s	302 s
Capsule 4 - capsule molle type ovoïde 7.5 x 5.5 mm (Japan- Citrus)	105 s	333 s

Tableau 2

Exemple 2 : Capsule arôme cannelle

Deux types de capsules selon l'invention, de 5 mm de diamètre, dont les compositions 1 et 2 sont données dans le tableau 3, sont analysées selon le test A. A titre d'exemple comparatif, une capsule de 5 mm, fabriquée selon l'exemple 2 du brevet US 5,620,707, est également testée selon le test A.

	Composition 1 (%)	Composition 2 (%)	Capsule selon US 5,620,707 (%)
Gélatine	8,804	7,528	11,484
Sorbitol (sol. 70%)	0,978	0,836	4,362
Acide fumarique	0,196	0,167	
Saccharine			0,500
Acésulfame			0,644
Aspartyl phényl alanine méthyl ester			0,345
Glycyrrhizin			0,030
Propylène glycol			2,435
Polyéthylène 400			25,820

Rouge Allura (red 40)	0,022	0,019	0,003
Eau	0,500	0,450	1,672
Captex 300 (liponate)	61,280	72,145	10,206
Arôme cannelle	22,500	11,029	15,250
Isopropanol		7,280	
Ethanol	5,000		
Sucralose	0,720	0,546	
Sucrose acétate isobutyrate (SAIB)			27,249

Tableau 3

Les résultats des analyses de ces capsules selon le test A, ainsi que lors de l'analyse sensorielle, sont les suivants :

5

	Composition 1	Composition 2	Capsule selon US 5,620,707
Temps d'éclatement	12 +/- 3 s	17 +/- 2 s	48 +/- 3 s
Temps de solubilisation totale	65 +/- 4 s	70 +/- 2 s	108 +/- 9 s
Temps de solubilisation totale après mise en bouche par évaluation sensorielle	40 s	35 s	> 2 min

Tableau 4

Exemple 3 : Capsule à libération contrôlée de molécules aromatiques

Une capsule de 5 mm dont la composition est donnée dans le tableau 5 est analysée selon le test A.

5

	%	mg
Gélatine	6.63	4.105
Sorbitol	1.78	1.103
Acide fumarique	0,14	0.088
Miglyol 812S	72.98	45.21
Thymol	2.58	1.60
Menthol	6.28	3.89
Arôme commercialisé par la Demanderesse	7.35	4.56
Physcool®	2.26	1.40
TOTAL	100	61.95

Tableau 5

Le prélèvement de différents échantillons permet d'établir la cinétique in vitro de libération de molécules aromatiques dans l'eau à 37°C +/- 1°C et à pH 6,5. Le tableau 6 indique la concentration en molécules aromatiques des différents échantillons. On met ainsi en évidence une rapidité de libération de l'ordre de quelques secondes.

Temps (secondes)	Thymol	Menthol	Arôme MANE
0-5	19	47	32
5-10	28	67	46
10-15	22	63	50

15-20	31	90	69
20-30	20	62	57
30-40	7	24	21
40-50	7	24	23
50-60	4	16	16
60-70	1	6	5
Total	139 ppm	399 ppm	319 ppm

Tableau 6

Les courbes de libération de chaque molécule aromatique (en mg) en fonction du temps (en seconde) sont données en Figure 1. On peut constater que la plus grande
 5 partie des molécules est libérée dans les 40 s, au plus dans les 70 s.

Exemple 4 : capsule comme noyau d'un produit de confiserie

10 Une capsule de 4 mm et de 38 mg dont la composition est donnée dans le tableau 7 est utilisée comme noyau pourvu d'un enrobage de dragéification pour obtenir un produit de confiserie pour hygiène buccale.

Gélatine	10 %
Sorbitol	1,2 %
Acide fumarique	0,2%
Blue FD&C #1	0,001%
Miglyol 812S	66,099 %
Arôme et actifs	20 %
Physcool ®	2 %
Vitamine E	0,5 %

Tableau 7

La capsule selon l'invention est rapidement solubilisée en bouche après dissolution de l'enveloppe enrobante. L'enveloppe enrobante est obtenue par dragéification dans une turbine à dragéifier de la capsule en utilisant les matières premières suivantes :
5 maltitol, gomme arabique, gomme shellac, huile végétale, dioxyde de titane, Arôme poudre MSD Menthol commercialisé par la demanderesse. Il est observé que la capsule ne
laisse pas d'effet de peau en fin de dégustation et
10 laisse un fort impact aromatique en bouche.

Exemple 5 : capsule en application boisson

Une capsule de 1 mm et de 0,53 mg selon l'invention dont la composition est donnée dans le tableau 8 est incorporée à un café instantané en poudre.

15

Gélatine	15 %
Gomme arabique	9,89 %
Sorbitol	3 %
Acide fumarique	0,01 %
Caramel colorant	0,1 %
Huile végétale	36 %
Arôme café volatile commercialisé par la Société Demanderesse	36 %

Tableau 8

On verse 100 ml d'eau chaude à 65°C. Au bout de
10 secondes, la capsule se solubilise et libère une forte
odeur de café agréable. L'enveloppe de la capsule est
20 totalement solubilisée au bout de 30 secondes.

Exemple 6 : capsule en application salée

Une capsule de 4 mm et de 38mg selon l'invention dont la composition est donnée dans le tableau 9 est incorporée à 0,5% à un mélange en poudre pour soupe
5 instantanée.

Gélatine	7 %
Gomme arabique	4 %
Sorbitol	1.5 %
Acide citrique	0,5 %
Huile de tournesol	60 %
Arôme poulet commercialisé par la Société Demanderesse	27 %

Tableau 9

On verse 200 ml d'eau chaude à 65°C. Au bout de 10
secondes, la capsule se solubilise et libère une forte
10 odeur de poulet agréable. L'enveloppe de la capsule est
totalement solubilisée au bout de 30 secondes.

Revendications

1. Capsule comprenant un noyau et au moins une enveloppe comprenant au moins un polymère filmogène, caractérisée en ce qu'elle présente un temps de solubilisation totale de son enveloppe inférieur ou égal à 85 s selon un test A.
2. Capsule selon la revendication 1, caractérisée en ce que le temps de solubilisation totale de son enveloppe est inférieur ou égal à 80 s, de préférence inférieur ou égal à 70 s.
3. Capsule selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est sphérique ou sensiblement sphérique, et présente un diamètre de 1 mm à 7 mm.
4. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'enveloppe comprend au moins un polymère filmogène, au moins un agent plastifiant, et au moins un acide.
5. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le noyau comprend un ou plusieurs solvants lipophiles, éventuellement une ou des molécules aromatiques ou parfumantes, éventuellement une ou des molécules ou extraits à usage cosmétique, éventuellement un ou des agents dits alourdisseurs, éventuellement un ou plusieurs édulcorants, éventuellement un ou des agents dit « sensate » rafraîchissant ou à effet chaud.

6. Capsule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le noyau représente en poids 70 à 92% de la capsule, de préférence 80 à 92%, de préférence encore 85 à 92%.

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

- co-extrusion des composants de l'enveloppe et des composants du noyau,
- 10 - éventuellement centrifugation,
- éventuellement une immersion des capsules obtenues dans un bain d'éthanol ou de solvant organique anhydre,
- séchage.

15 8. Produit comprenant une capsule selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9. Produit selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un produit d'hygiène buccale, d'un produit alimentaire, d'un produit pharmaceutique ou d'un
20 produit à usage cosmétique.

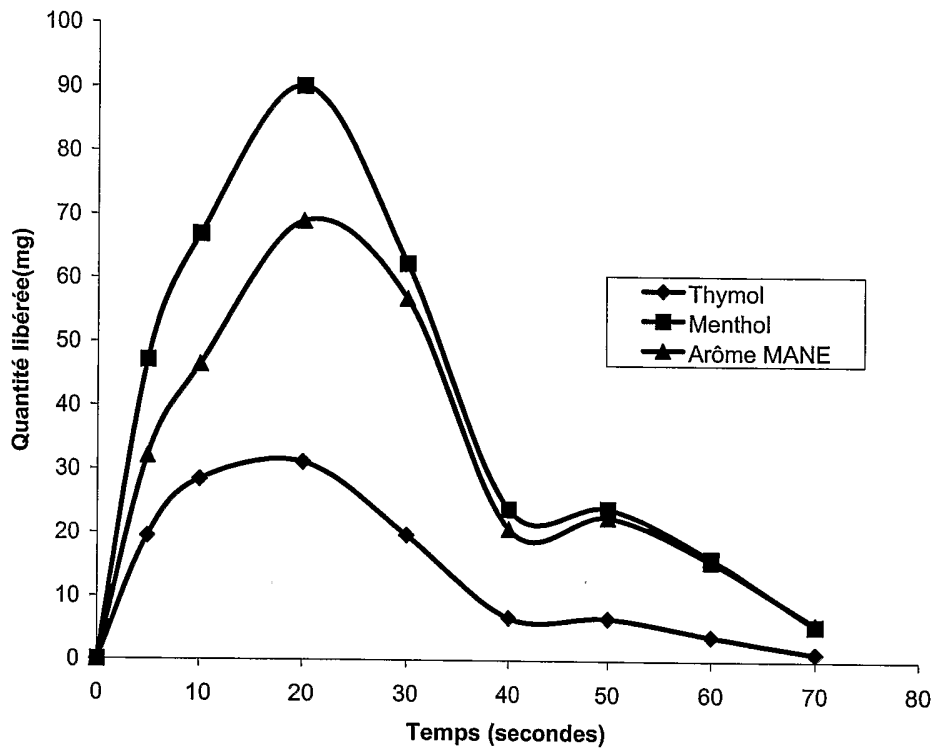


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Application No
PCT/FR 02/04034	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A23L1/22 A23L2/56 A23F5/46 A23G3/00				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A23L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, FSTA, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 5 620 707 A (SANKER LOWELL A ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) cited in the application	1-3,5, 7-9		
Y	the whole document ---	4		
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198050 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B07, AN 1980-89057C XP002212315 & JP 55 138457 A (TOKAI CAPSEL KK), 29 October 1980 (1980-10-29) abstract --- -/--	4		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *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 </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">25 March 2003</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">02/04/2003</div>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Lepretre, F</div>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/04034

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197604 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1976-06281X XP002212316 & JP 50 106877 A (TOKAI CAPSULE KK), 22 August 1975 (1975-08-22) abstract -----	4
A	US 6 238 690 B1 (GLENN BLAKE HENDERSON ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) cited in the application examples -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04034

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5620707	A	15-04-1997	US 5370864 A WO 9501156 A1	06-12-1994 12-01-1995
JP 55138457	A	29-10-1980	JP 1118561 C JP 57004267 B	28-10-1982 25-01-1982
JP 50106877	A	22-08-1975	JP 1043637 C JP 55032382 B	30-04-1981 25-08-1980
US 6238690	B1	29-05-2001	US 5795590 A US 5595757 A US 5888538 A BR 9607905 A CA 2215313 A1 CN 1183058 A , B EA 816 B1 EP 0817672 A1 HU 9801388 A2 JP 11509768 T PL 322467 A1 SK 132097 A3 WO 9630115 A1	18-08-1998 21-01-1997 30-03-1999 09-06-1998 03-10-1996 27-05-1998 24-04-2000 14-01-1998 28-09-1998 31-08-1999 02-02-1998 04-03-1998 03-10-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No

PCT/FR 02/04034

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A23L1/22 A23L2/56 A23F5/46 A23G3/00

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 A23L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, FSTA, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 620 707 A (SANKER LOWELL A ET AL) 15 avril 1997 (1997-04-15) cité dans la demande	1-3, 5, 7-9
Y	le document en entier ---	4
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198050 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B07, AN 1980-89057C XP002212315 & JP 55 138457 A (TOKAI CAPSEL KK), 29 octobre 1980 (1980-10-29) abrégé ----- -/--	4

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

25 mars 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/04/2003

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lepretre, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema ernaionale No
PCT/FR 02/04034

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197604 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1976-06281X XP002212316 & JP 50 106877 A (TOKAI CAPSULE KK), 22 août 1975 (1975-08-22) abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	4
A	<p>US 6 238 690 B1 (GLENN BLAKE HENDERSON ET AL) 29 mai 2001 (2001-05-29) cité dans la demande exemples</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 02/04034

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5620707	A	15-04-1997	US 5370864 A WO 9501156 A1	06-12-1994 12-01-1995
JP 55138457	A	29-10-1980	JP 1118561 C JP 57004267 B	28-10-1982 25-01-1982
JP 50106877	A	22-08-1975	JP 1043637 C JP 55032382 B	30-04-1981 25-08-1980
US 6238690	B1	29-05-2001	US 5795590 A US 5595757 A US 5888538 A BR 9607905 A CA 2215313 A1 CN 1183058 A , B EA 816 B1 EP 0817672 A1 HU 9801388 A2 JP 11509768 T PL 322467 A1 SK 132097 A3 WO 9630115 A1	18-08-1998 21-01-1997 30-03-1999 09-06-1998 03-10-1996 27-05-1998 24-04-2000 14-01-1998 28-09-1998 31-08-1999 02-02-1998 04-03-1998 03-10-1996