

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 17.07.00.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.01.02 Bulletin 02/03.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA FOOD Société par actions
simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : DELPRATO FRANCOIS, TIEFENTHA-
LER KARL HEINRICH OSKAR, DE BRAECKELAER
PHILIPPE, PRUVOST GILLES et LEROY CELINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ PROCEDE DE PREPARATION D'OLIGOMERES DE GALACTOMANANNES.

⑤⑦ La présente invention a pour objet un procédé de pré-
paration d'oligomères d'au moins un galactomananne, ca-
ractérisé en ce que l'on soumet un mélange comprenant au
moins un galactomananne sous forme solide et de l'eau,
mais dépourvu d'agent oxydant et d'acide, à un traitement
par cuisson-extrusion, dont l'énergie mécanique spécifique
est comprise entre 140 et 220 Wh/ kg et la température en
tête du produit est comprise entre 80 et 180°C.

FR 2 811 667 - A1



La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'oligomères d'au moins un galactomananne en le traitant par cuisson-extrusion.

5 Elle a également pour objet les oligomères obtenus ou susceptibles d'être obtenus par ce procédé, ainsi que leurs utilisations.

L'invention concerne, en outre, les compositions à base des oligomères précités.

Les galactomanannes sont des polysaccharides non ioniques extraits de l'albumen de graines de légumineuses dont ils constituent le glucide de réserve. Ils sont
10 surtout connus et employés comme agent de texture et notamment pour leurs propriétés viscosantes, épaississantes, stabilisantes, rétentrices d'eau, et filmogènes. Parmi les plus employés, on peut citer la gomme de guar, la gomme de caroube, et la gomme de tara.

Ce sont des macromolécules chimiquement neutres, comportant une chaîne
15 principale constituée d'unités D-mannopyranose liées en position $\beta(1-4)$ et substituée par des unités D-galactopyranose en position $\alpha(1-6)$.

Les différents galactomanannes se distinguent par la proportion d'unités D-mannopyranose et D-galactopyranose qui sont représentés par leur rapport mannose/galactose (ci-après M/G). Bien que variable d'une espèce à l'autre, le rapport
20 mannose/galactose est de l'ordre de 1 pour le fenugrècque, de 2 pour le guar, de 3 pour le tara, et de 4 pour la caroube.

Diverses industries, telles que les industries cosmétique, tinctoriale, alimentaire, détergence, agrochimie, celle des formulations industrielles, pharmaceutique, matériaux
25 de construction, fluides de forage utilisent ces polysaccharides, entre autres, pour leur propriété de texture et en particulier d'épaississant ou viscosant, de stabilisant, d'émulsifiant, de gélifiants, de liant.

Ces polysaccharides sont d'autant plus intéressants que de par leur nature, ils sont compatibles avec d'autres composés et donc peuvent être utilisés en association avec ceux-ci pour produire des effets synergiques, entre autres, en terme de texture.
30 Par exemple, la gomme de caroube en association avec la gomme xanthane peut conduire à des gels de différentes forces et de consistances plus ou moins élastiques.

Les galactomanannes natifs sont des polymères fortement hydrophiles qui, à de faibles concentrations, conduisent à des solutions très visqueuses. En fonction de l'application envisagée, cet aspect peut limiter leur utilisation.

35 Les propriétés des galactomanannes peuvent être liées à leur masse moléculaire. Par exemple, à différentes masses moléculaires, il est possible d'obtenir des galactomanannes dont les propriétés texturantes et en particulier la propriété épaississante ou viscosante peut être ajustée.

Les voies classiques d'accès à des galactomanannes de différentes masses moléculaires sont :

- voie oxydative en présence d'alcalin,
- voie basique en présence d'oxygène,
- 5 - voie enzymatique,
- dépolymérisation acide.

Ces méthodes de dépolymérisation sont connues en soi. On pourra se référer par exemple à :

- EP 0130946 pour le procédé de dépolymérisation oxydative en présence d'alcalin, et
- 10 - pour la voie basique en présence d'oxygène,
- PCT/US98/14677, en ce qui concerne la dépolymérisation enzymatique, et
- "Säurehydrolyse glykozidischer Bindungen", Jozsef Szejtli, 1975, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, pour la dépolymérisation acide.

Bien que très utilisées, ces méthodes présentent des inconvénients.

- 15 En effet, la dépolymérisation par voie chimique, qu'elle soit basique ou acide, conduit à des galactomanannes de plus faibles masses moléculaires. Cependant, les galactomanannes résultants nécessitent une purification poussée afin d'éliminer les produits secondaires formés au cours du procédé. De plus, avec ce type de procédé, obtenir des galactomanannes de masses moléculaires en poids inférieures à 50 000
- 20 g/mole est long et coûteux. Par ailleurs, dans certains cas, les conditions opératoires sont telles que la dégradation du galactomananne a lieu avant sa dépolymérisation.

- La dépolymérisation enzymatique qui a l'avantage de permettre une coupure sélective du galactomananne (par rapport au procédé chimique) est un procédé qui n'est pas économiquement avantageux. De plus, dans certains cas, il est difficile de
- 25 désactiver l'enzyme à la fin de la réaction sans dégrader le produit dépolymérisé.

- Il est décrit dans WO9310156 de préparer des oligomères de galactomanannes en soumettant à l'extrusion des hétéropolysaccharides en présence d'agent oxydant ou d'acide, à une température supérieure à 80°C et à une pression inférieure à 50 bar ($5 \cdot 10^6$ Pa). Cependant, les agents introduits n'ayant pas complètement réagi doivent être
- 30 éliminés par la suite. Ces agents peuvent présenter lors de l'extrusion des inconvénients. Ainsi, l'agent oxydant provoque une corrosion importante pour les fourreaux et les tronçons de vis et nécessite donc l'utilisation d'une métallurgie coûteuse.

- La présente invention a pour but de pallier les inconvénients mentionnés ci-dessus en proposant un procédé qui soit simple et économique à mettre en œuvre et dans lequel les oligomères résultants soient dépourvus de produits secondaires.
- 35

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'oligomères de galactomanannes en continu.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour objet un procédé de préparation d'oligomères d'au moins un galactomananne, caractérisé en ce que l'on soumet un mélange comprenant au moins un galactomananne sous forme solide et de l'eau, mais dépourvu d'agent oxydant et d'acide, à un traitement par cuisson-extrusion, dont l'énergie mécanique spécifique est comprise entre 140 et 200 Wh/kg et la température en tête du produit est comprise entre 80 et 180°C.

De préférence, l'énergie mécanique spécifique est comprise entre 150 et 200 Wh/kg.

Le document, qui est incorporée ici par référence, décrivant l'énergie mécanique spécifique est : Meuser, F.; and van Lengerich, B. Systems analytical model for the extrusion of starches. In Thermal processing and quality of foods ; Zeuthen, P. ; Cheftel, J.C.; Jul. M.; Leniger, H.; Linko, P.; Varela, G; Vos, G., Eds.; Elsevier Applied Sci. Publ., London, 1984, pp. 175-179.

L'invention a également pour objet les oligomères de galactomanannes obtenus ou susceptibles d'être obtenus par le procédé précité.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et les exemples qui vont suivre.

Dans le cadre de la présente invention, par " oligomère " de galactomanannes on entend des galactomanannes dont la viscosité est inférieure à celle des galactomanannes introduits dans le cuiseur-extrudeur (leurs viscosité étant bien entendu mesurées par la même méthode et selon les mêmes conditions). Leur viscosité peuvent être mesurées par différentes méthodes, notamment par un appareil Brookfield RVT 500 (20 tours par minute ou rpm) à 25°C dans une solution à 0,5 % en poids d'eau distillée. Plus particulièrement, le rapport des viscosités des oligomères obtenus sur les galactomanannes de départ est inférieur ou égal à 4/5, avantageusement inférieur ou égale à 3/5.

En ajustant les paramètres de l'appareil à cuisson-extrusion, différentes gammes de viscosité et donc différentes gammes de masses moléculaires peuvent être obtenues.

Dans le cadre de la présente invention, les galactomanannes peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Parmi les galactomanannes on peut citer, à titre non limitatif, les galactomanannes ayant un rapport mannose/galactose (M/G) d'au plus égal à 5, et plus particulièrement le guar, la caroube, le cassia et le tara.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le galactomananne est le guar. Le galactomananne est avantageusement sous forme de poudre.

La poudre peut être obtenue par des moyens classiques de broyage tels que broyage dans des moulins du type :

- moulins à cylindre pour les poudre de granulométrie moyenne type mesh 100, c'est-à-dire une farine présentant au plus 1 % en masse de particules supérieures à 80 mesh et au plus 10 % en masse de particules inférieures à 200 mesh ;

- moulins à broches (pin mills) pour les poudre de granulométrie plus fine :

- 5 ▫ type mesh 200, c'est-à-dire une poudre ne présentant pas de particules supérieures à 80 mesh et présentant au plus 60 % en masse de particules inférieures à 200 mesh, et
- 10 ▫ type mesh 175, c'est-à-dire une poudre présentant au plus 1 % en masse de particules supérieures à 80 mesh et au plus 75 % en masse de particules inférieures à 200 mesh.

15 La poudre peut être utilisée telle quelle ou après traitement par des enzymes adaptées comme par exemple des protéases alcalines, acides et/ou neutres ; des lipases ; des phytases ; des phosphatases alcalines, acides et/ou neutres ; des amylases. Le traitement par les enzymes se fait par des méthodes classiques et connues.

La granulométrie de ladite poudre peut fluctuer entre 10 et 150 microns. Dans le cas des poudres traitées, cette granulométrie est plus particulièrement de 20 à 60 microns, de préférence de 30 à 50 microns.

20 Les mesures de granulométrie peuvent être réalisées par la technique de granulométrie laser, à l'aide d'un granulomètre MALVERN, commercialisé par la société Malvern Instruments S.A.

Outre le(s) galactomananne(s), le mélange comprend de l'eau.

25 La quantité d'eau introduite dans l'extrudeur est généralement telle que la quantité d'eau représente dans le mélange au moins 50 %, de préférence au moins 53 %, en poids par rapport au poids total du mélange. Une telle proportion d'eau permet notamment de diminuer les variations de pressions qui peuvent, lorsque ces variations sont trop fortes, rendre la mise en œuvre de ce procédé difficile, voire impossible.

De préférence, cette quantité d'eau est inférieure ou égale à 65%, de préférence 62 %, en poids par rapport au poids total du mélange.

30 Le mélange comprenant au moins un galactomananne sous forme solide et de l'eau, est généralement réalisé dans la machine de traitement de cuisson-extrusion (introduction en parallèle). On mélange de préférence, en plus, de l'eau avec le galactomananne avant l'introduction dans la machine (préconditionnement). L'eau du précondtionnement est avantageusement introduite à une température de l'ordre de 35 90°C ou sous forme de vapeur.

L'eau qui est introduite en parallèle dans l'extrudeur est de préférence introduite dans un module présentant une température comprise entre 50 et 70 °C.

La dépolymérisation de galactomanannes en oligomères de galactomanannes selon ce procédé ne nécessite pas la présence d'au moins un agent oxydant ou acide. Ainsi, les agents oxydants, tels que notamment le peroxyde d'hydrogène, acide nitrique, et leurs mélanges, ne sont pas introduits. Il en est de même pour les acides, tels que
5 notamment l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et leurs mélanges.

Le mélange précité est alors soumis à des conditions contrôlées de température et de pression de telle sorte que le galactomananne ne subisse aucune dégradation et uniquement une dépolymérisation.

10 La température en tête du produit dans le cuiseur-extrudeur est comprise entre 80°C et 180°C, de préférence entre 100°C et 150°C.

Les vitesses de vis varient préférentiellement entre 110 et 300 tours par minute (rpm) et avantageusement entre 110 et 150 tours par minute (rpm).

Le débit d'alimentation en matière « humide » est de préférence compris entre 18
15 et 30 kg/h (la matière sèche représentant généralement environ 90-92 % en poids de la matière humide), avantageusement compris entre 20 et 25 kg/h.

Le temps de séjour est variable et dépendra bien entendu de la viscosité souhaitée et des conditions opératoires, notamment de l'appareil à cuisson-extrusion utilisé, de la vitesse de vis et du débit d'alimentation. En général, il est inférieur à 1
20 minute.

Si l'on souhaite obtenir une dépolymérisation plus importante, le produit ainsi extrudé peut subir un autre ou éventuellement plusieurs autres passages dans le cuiseur-extrudeur.

Les oligomères extrudés obtenus selon le procédé de la présente invention sont
25 récupérés et subissent avantageusement une étape de séchage. Cette étape de séchage est avantageusement mise en oeuvre de manière à obtenir un taux d'humidité compris entre 8 et 12% en poids par rapport au poids total du produit obtenu (oligomères + eau), tout en évitant que les oligomères ne se dégradent. Ainsi, cette étape est avantageusement réalisée par chauffage à une température comprise entre
30 30 et 60°C, de préférence comprise entre 35 et 45°C.

Le procédé de l'invention est avantageusement réalisé en continu.

Le procédé de l'invention peut être réalisé dans tout type de cuiseur-extrudeurs. De préférence, on utilise un extrudeur bi-vis. Ainsi, on peut notamment citer les appareils suivants : les modèles bi-vis BC21, BC 45, BC72, BC82 de la société Cletral,
35 l'extrudeur double vis ZSK 40 de la société Werner & Pfleiderer GmbH, les modèles Wenger X-5 et APV Baker MPF-50/25.

On utilise de préférence l'extrudeur bi-vis (avec vis co-rotatives et co-pénétrantes) Cletral BC 45 de 66kW.

Les vis peuvent comprendre des tronçons à action positive de différents pas, des tronçons à pas négatifs (contre-filets) ou des tronçons constitués de disques malaxeurs. Généralement, les vis sont constituées d'une succession de ces différents types de tronçons.

- 5 L'extrudeur est équipé d'un ou plusieurs modules donc de longueur variable (chaque module présente une longueur de 200mm dans le cas du Clextral BC 45), plus particulièrement la machine présente une longueur de fourreau qui peut varier de 600 à 1400 mm (soit dans le cas du Clextral BC 45 le fourreau est constitué de 3 à 7 modules). Ces modules sont soit étanches, soit percés d'un ou plusieurs orifices
- 10 (permettant notamment l'introduction de matières dans l'extrudeur ou le dégazage).

La température du fourreau peut être réglée notamment par un fluide caloporteur, par des colliers chauffants ou des bobines à induction ou encore par un système combiné, notamment en chauffage par un système d'induction thermique et en refroidissement par circulation d'eau froide.

- 15 De préférence, la première partie de ce fourreau, c'est à dire la partie d'alimentation en réactifs, souvent matérialisé par le (ou les deux) premier(s) module(s) percé(s) d'orifices, est à une température comprise entre 15 et 50 °C et le reste des fourreaux est régulé à une température avantageusement comprise entre 50°C et 180°C, de préférence entre 60°C et 150°C. La température peut varier d'un module à
- 20 un autre.

A l'extrémité du fourreau terminal est assemblé un ensemble filière : une plaque avant et une filière généralement cylindrique. Avantageusement, sur la face externe de la filière est placé un couteau qui permet de sectionner le produit extrudé en tronçons de longueur définie.

- 25 Ainsi, on appelle température en tête du produit la température en bout de machine, généralement au niveau de la plaque avant, juste avant la filière et la sortie du produit.

La présente invention a aussi pour objet les oligomères de galactomanannes obtenus ou susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'invention.

- 30 L'invention a trait également aux utilisations des oligomères de galactomanannes obtenus ou susceptibles d'être obtenus par le procédé de l'invention, dans les industries cosmétique, tinctoriale, alimentaire, détergence, agrochimie, celle des formulations industrielles, pharmaceutique, matériaux de construction, fluides de forage.

- 35 L'invention a enfin pour objet les compositions à base d'oligomères de galactomanannes obtenus ou susceptibles d'être obtenus par le procédé de l'invention, dans les domaines de cosmétique, tinctoriale, alimentaire, détergence, agrochimie, ceux des formulations industrielles, pharmaceutique, matériaux de construction, fluides de forage.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

5 EXEMPLES

Procédé de préparation d'oligomères de guar

Le cuiseur-extrudeur utilisé est le BC 45 de Clextral modèle bi-vis co-rotatives de 66kW avec une longueur de fourreau de 1000mm (5 modules) avec une zone à pas négatif et 3 zones de chauffage.

Le galactomananne de départ est de la gomme de guar (MEYPRO® – GUAR CSA 200/50 de la société MEYHALL).

Les conditions de cuisson-extrusion sont rassemblées dans le tableau (1) suivant :

N° échantillon		1	2	3
Eau apportée	Litre/h	29,1	29,1	29,1
Température du fourreau (°C)	Module 2	50	65	70
	Module 3	80	140	180
	Module 4	80	140	180
	Module 5	80	140	180
Formulation		100% guar	100% guar	100% guar
Température (°C) en tête		94-97	139	163
P (bar) en tête		75	44-52	5-86
P (bar) butée		55	14-20	0-50
Ampérage Moteur (A)		53	40	48
Vis (tr/min)		130	130	130
Débit matière (kg/h)		21,8	21,8	21,8
E.M.S. (Wh/kg)		197	149	178
Couteau granulateur (tr/min)		3000	3000	3070

Tableau (1)

E.M.S. signifie l'énergie mécanique spécifique.

Les produits obtenus après extrusion sont séchés à l'étuve à 40°C afin de les stabiliser à une humidité comprise entre 8 et 12 % en poids.

Les échantillons 1, 2 et 3 sont broyés et seule la fraction inférieure à 100 µm est utilisée par référence à la granulométrie de l'échantillon témoin. La viscosité est mesurée à l'aide d'un appareil Brookfield modèle 500 RVT dans les conditions suivantes : solution

à 0,5 % en eau distillée, dispersion à l'ultraturax pendant 20 secondes à 9500 tours/minute, la viscosité étant mesurée à 20 rpm à 25°C après 24 heures.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (2) suivant :

5

Echantillon	Viscosité (mPa.s)
Témoin : gomme de guar	500
Echantillon 1	35
Echantillon 2	295
Echantillon 3	280

Tableau (2)

A titre de comparaison, des échantillons 4 et 5 ont été testés.

10

- l'échantillon n° 4, mêmes paramètres que l'échantillon n°1 mais eau introduite à raison de 20,1 litre/h (eau représente ainsi dans le mélange 48 % en poids par rapport au poids total du mélange) et présente une EMS de 230 Wh/kg, donne un produit de viscosité de 405 mPa.s.

15

- l'échantillon n° 5, mêmes paramètres que l'échantillon n°1 mais présente une EMS de 268 Wh/kg, donne un produit de viscosité de 515 mPa.s.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'oligomères d'au moins un galactomananne, caractérisé en ce que l'on soumet un mélange comprenant au moins un galactomananne sous forme solide et de l'eau, mais dépourvu d'agent oxydant et d'acide, à un traitement par cuisson-extrusion, dont l'énergie mécanique spécifique est comprise entre 140 et 200 Wh/kg et la température en tête du produit est comprise entre 80 et 180°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'énergie mécanique spécifique est comprise entre 150 et 200 Wh/kg.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le galactomananne est sous forme de poudre.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le galactomananne est le guar.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que quantité d'eau introduite dans l'extrudeur est telle que la quantité d'eau représente dans le mélange au moins 50 %, de préférence au moins 53 %, en poids par rapport au poids total du mélange.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la quantité d'eau est inférieure ou égale à 65%, de préférence 62 %, en poids par rapport au poids total du mélange.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que mélange comprenant au moins un galactomananne sous forme solide et de l'eau est réalisé dans la machine de traitement de cuisson-extrusion (introduction en parallèle).
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que de l'eau est mélangée avec le galactomananne préalablement à l'introduction dans la machine de traitement de cuisson-extrusion.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'eau qui est introduite en parallèle dans le cuiseur-extrudeur est introduite dans un module présentant une température comprise entre 50 et 70 °C.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température en tête du produit dans le cuiseur-extrudeur est comprise entre 100°C et 150°C.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que dans le débit d'alimentation en matière « humide » est compris entre 18 et 30 kg/h, avantageusement compris entre 20 et 25 kg/h.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les oligomères ainsi obtenus subissent un ou plusieurs autres passages dans le cuiseur-extrudeur.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de séchage des oligomères ainsi extrudés.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape de séchage est réalisée de telle sorte que le taux d'humidité des oligomères ainsi séchés soit compris entre 8 et 12 % en poids.

10 15. Oligomères de galactomanannes obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

16. Utilisation d'oligomères de galactomanannes selon la revendication 15 dans les industries cosmétique, tinctoriale, alimentaire, détergence, agrochimie, celle des formulations industrielles, pharmaceutique, matériaux de construction, fluides de forage.

15 17. Composition à base d'oligomères de galactomanannes selon la revendication 15, dans les domaines de cosmétique, tinctoriale, alimentaire, détergence, agrochimie, ceux des formulations industrielles, pharmaceutique, matériaux de construction, fluides de forage.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

2811667

N° d'enregistrement
national

FA 589234
FR 0009333

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	R.M.FAIRCHILD ET AL.: "A new breakfast cereal containing guar gum reduces postprandial plasma glucose and insulin concentrations in normal-weight human subjects." BRITISH JOURNAL OF NUTRITION, vol. 76, no. 1, 1996, pages 63-73, XP000992141 Cardiff * page 64 - page 65 * * page 70 *	1-17	C08B37/00
X	EP 0 613 907 A (GENZYME LIMITED) 7 septembre 1994 (1994-09-07) * exemple 5 *	15-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 mars 2001		Lensen, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	