



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/10/08  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/04/29  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2013/04/09  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/04/14  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2009/063093  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/046239  
(30) Priorité/Priority: 2008/10/24 (FR08/05913)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *A23L 1/221* (2006.01),  
*A61K 31/11* (2006.01), *A61K 8/33* (2006.01),  
*C07C 47/58* (2006.01)  
(72) Inventeur/Inventor:  
LE-THIESSE, JEAN-CLAUDE, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
RHODIA OPERATIONS, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : NOUVEAU COMPOSE A BASE DE VANILLINE ET D'ETHYLVANILLINE, SA PREPARATION ET SES APPLICATIONS  
(54) Title: NOVEL COMPOUND CONTAINING VANILLIN AND ETHYLVANILLIN, AND PREPARATION AND APPLICATIONS THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un nouveau composé à base de vanilline et d'éthylvanilline et son procédé de préparation. Plus précisément, l'invention a trait à un nouveau composé obtenu par co-cristallisation de vanilline et d'éthylvanilline. L'invention vise également sa mise en oeuvre dans de nombreux domaines d'application, notamment dans l'alimentation humaine et animale.



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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2010/046239 A1**

(43) Date de la publication internationale  
29 avril 2010 (29.04.2010)

(51) Classification internationale des brevets :  
A23L 1/221 (2006.01) A61K 31/11 (2006.01)  
A61K 8/33 (2006.01) C07C 47/58 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2009/063093

(22) Date de dépôt international :  
8 octobre 2009 (08.10.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
08/05913 24 octobre 2008 (24.10.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie  
Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LE-  
THIESSE, Jean-Claude [FR/FR]; 3, rue Théodore de  
Banville, F-42100 Saint-Etienne (FR).

(74) Mandataires : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude et  
al.; Rhodia Services, Direction de la Propriété  
Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers  
(FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (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, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : NOVEL COMPOUND CONTAINING VANILLIN AND ETHYLVANILLIN, AND PREPARATION AND APPLICATIONS THEREOF

(54) Titre : NOUVEAU COMPOSE A BASE DE VANILLINE ET D'ETHYLVANILLINE, SA PREPARATION ET SES APPLICATIONS

(57) Abstract : The invention relates to a novel compound that contains vanillin and ethylvanillin, and to a method for making same. More precisely, the invention relates to a novel compound obtained by the co-crystallisation of vanillin and ethylvanillin. The invention also relates to the use thereof in numerous applicable fields, particularly in human and animal food.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un nouveau composé à base de vanilline et d'éthylvanilline et son procédé de préparation. Plus précisément, l'invention a trait à un nouveau composé obtenu par co-cristallisation de vanilline et d'éthylvanilline. L'invention vise également sa mise en œuvre dans de nombreux domaines d'application, notamment dans l'alimentation humaine et animale.



WO 2010/046239 A1

NOUVEAU COMPOSE A BASE DE VANILLINE ET D'ETHYLVANILLINE, SA  
PREPARATION ET SES APPLICATIONS.

La présente invention a pour objet un nouveau composé à base de vanilline et d'éthylvanilline et son procédé de préparation.

Plus précisément, l'invention a trait à un nouveau composé obtenu par co-cristallisation de vanilline et d'éthylvanilline.

L'invention vise également sa mise en œuvre dans de nombreux domaines d'application, notamment dans l'alimentation humaine et animale.

La vanilline ou 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde est un produit largement utilisée dans de nombreux domaines d'application en tant qu'arôme et/ou parfum.

Ainsi, la vanilline se trouve abondamment consommée dans l'industrie alimentaire et animale mais elle a aussi des applications dans d'autres domaines tels que par exemple, la pharmacie ou la parfumerie. Il s'ensuit que c'est un produit de grande consommation.

La vanilline est très souvent associée à l'éthylvanilline ou 3-éthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde car il est connu que la présence d'une faible quantité d'éthylvanilline permet d'exalter les propriétés parfumantes et/ou organoleptiques de la vanilline.

Ainsi, un utilisateur potentiel souhaiterait avoir à disposition un mélange de vanilline et d'éthylvanilline déjà effectué.

Le problème qui se pose est que la préparation dudit mélange réalisée selon une technique classique de mélange à sec de poudres de vanilline et d'éthylvanilline conduit à l'obtention d'un mélange qui présente la propriété de motter d'une façon très importante. Il en résulte l'impossibilité d'utiliser un tel mélange en raison de sa présentation qui n'est pas sous forme pulvérulente et de très grandes difficultés à solubiliser la masse obtenue.

Par ailleurs, un stockage prolongé conduit à une aggravation du phénomène de mottage, aboutissant à une prise en masse de la poudre.

Ainsi, le but de l'invention est de fournir une nouvelle présentation à base de vanilline et d'éthylvanilline présentant des propriétés de coulabilité améliorées et l'absence de mottage au stockage.

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un nouveau composé obtenu par co-cristallisation de vanilline et



d'éthylvanilline mis en œuvre dans un ratio molaire vanilline/éthylvanilline de 2.

Un autre objet de l'invention est le procédé d'obtention dudit composé à partir de vanilline et d'éthylvanilline caractérisé par le fait qu'il comprend la  
5 co-cristallisation de vanilline et d'éthylvanilline mises en œuvre dans un ratio molaire vanilline/éthylvanilline de 2, en milieu fondu ou en solution dans un solvant les solubilisant.

Conformément à l'invention, il a été trouvé que le composé obtenu par  
10 co-cristallisation de vanilline et d'éthylvanilline dans un ratio molaire de 2 (correspondant à un rapport pondéral 65/35), présentait des caractéristiques qui lui sont propres.

Il se présente sous forme d'une poudre blanche qui a un point de fusion mesuré par analyse calorimétrique différentielle de  $60\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  différent de  
15 celui de la vanilline et de l'éthylvanilline respectivement de  $81\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  et de  $76\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ .

Le composé de l'invention possède un spectre de diffraction des rayons X qui lui est spécifique et qui est différent de celui de la vanilline et de l'éthylvanilline.

20 La figure 1 représente trois courbes correspondant aux différents spectres de diffraction des rayons X du composé de l'invention, de la vanilline et de l'éthylvanilline.

Sur le spectre du composé de l'invention à base de vanilline et d'éthylvanilline, on remarque notamment la présence de raies aux  
25 angles  $2\theta$  (en °) = 20,7 - 25,6 - 27,5 - 28,0 ; lesdites raies étant absentes sur les spectres de diffraction des rayons X de la vanilline et de l'éthylvanilline.

Une autre caractéristique du composé de l'invention est que son spectre de diffraction des rayons X ne subit pas de modification significative au cours d'un stockage prolongé.

30 L'évolution de son spectre a été suivie en fonction de la durée de stockage à température ambiante. Sur une période de stockage prolongée (5 mois), on n'observe rigoureusement aucune modification du spectre du composé de l'invention comme le met en évidence la figure 2 qui est explicitée dans l'exemple 1.

35 On constate une absence de modification des raies spécifiques du composé de l'invention.

Une autre caractéristique du composé de l'invention est que c'est un composé pas ou très peu hygroscopique comme la vanilline et l'éthylvanilline.

L'hygroscopicité du composé de l'invention est déterminée en mesurant sa variation de masse après avoir été maintenu pendant 1 heure, à 40°C sous air à 80 % d'humidité relative.

Ledit composé adsorbe moins de 0,5 % en poids d'eau, sa teneur se situe de préférence entre 0,1 et 0,3 % en poids d'eau. Ledit composé reste parfaitement solide.

Il est à noter que le brevet PL 54 771 décrit un arôme alimentaire comprenant 57 % en poids de vanilline et 43 % en poids d'éthylvanilline. Ce mélange a une composition différente du produit de l'invention et présente des caractéristiques physico-chimiques différentes du produit de l'invention.

Selon PL 54 77, ce mélange dit eutectique possède un point de fusion de 49°C comparé à 60°C pour le produit de l'invention.

Une autre différence majeure est en rapport avec ses propriétés d'hygroscopicité. En effet, un mélange comprenant 57 % en poids de vanilline et 43 % en poids d'éthylvanilline porté à 40°C et sous air à 80 % d'humidité relative, adsorbe plus de 3 % en poids d'eau et devient pâteux voire partiellement liquide dans ces conditions. Il est donc impossible de stocker ou de mettre en œuvre ce mélange sous des conditions climatiques de température et/ou d'humidité élevées fréquemment rencontrées dans certaines zones géographiques alors que le produit de l'invention reste parfaitement solide et aisément manipulable.

Ainsi, le composé de l'invention présente des propriétés de mottage très améliorées par rapport à un simple mélange à sec de vanilline et d'éthylvanilline.

Ledit mélange à sec avec un rapport massique VA/EVA compris entre 2/98 et 98/2 prend en masse après un stockage à température ambiante (22°C), en moins d'une semaine alors que le composé de l'invention stocké dans les mêmes conditions ne prend pas en masse après un mois, voire même après plusieurs mois (par exemple au moins 6 mois).

Le composé de l'invention présente de bonnes propriétés organoleptiques.

Il possède une puissance aromatique élevée nettement supérieure à celle de la vanilline. Ainsi, dans ses applications en tant qu'arôme, des quantités moindres, par exemple, des quantités divisées par deux peuvent être utilisées sans constater de différence de puissance aromatique.

Les propriétés particulières du composé de l'invention sont liées à deux paramètres à savoir le ratio molaire entre la vanilline et l'éthylvanilline et au fait qu'il y a une co-cristallisation entre la vanilline et l'éthylvanilline sous une



forme cristalline spécifique caractérisée par son point de fusion et son spectre de diffraction des rayons X.

Un autre objet de l'invention est donc le procédé d'obtention du composé de l'invention

5

Conformément à l'invention, il a été trouvé que le nouveau composé de vanilline et d'éthylvanilline présente des propriétés de mottage améliorées dès lors qu'il est obtenu par co-cristallisation de vanilline et d'éthylvanilline mis en œuvre dans le ratio molaire de 2.

10

Un premier mode de préparation consiste à effectuer la co-cristallisation de la vanilline et de l'éthylvanilline dans un solvant.

Un autre mode de réalisation consiste à effectuer la co-cristallisation selon une opération de fusion suivie par une solidification par refroidissement à température contrôlée.

15

Intervient dans le procédé de l'invention, de la vanilline et de l'éthylvanilline dans un ratio molaire vanilline/éthylvanilline de 2 correspondant à un mélange pondéral comprenant 65 % de vanilline et 35 % d'éthylvanilline.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on solubilise la vanilline et l'éthylvanilline dans un solvant.

20

Le solvant susceptible d'être utilisé doit être chimiquement inerte vis-à-vis de la vanilline et de l'éthylvanilline et resté inerte lors du chauffage dans la zone de température définie ci-après.

Comme solvants susceptibles d'être mis en œuvre dans les compositions de l'invention, on peut faire appel, de préférence, à un solvant polaire, protique ou aprotique ou à un mélange de solvants.

25

On donne ci-après, des exemples de solvants convenant tout à fait à la présente invention :

- l'eau,

30

- les alcools, de préférence, aliphatiques ou arylaliphatiques et plus préférentiellement, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'alcool  $\beta$ -phényléthylique, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol,

- les éther-oxydes de préférence, aliphatiques, et, plus particulièrement, le diéthyléther, le dipropyléther, le diisopropyléther, le dibutyléther, le méthyltertiobutyléther, l'éthyltertiobutyléther, le ditertiobutyléther, le diméthyléther de l'éthylèneglycol, le diméthyléther du diéthylèneglycol,

35

- les esters d'alkyle ou d'arylalkyle d'acides carboxyliques, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, et plus préférentiellement, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le salicylate de benzyle, le laurate de méthyle, le benzoate de méthyle, le citrate d'éthyle, le triacétylglycérol ou triacétine, ester du glycérol et de l'acide acétique.

La liste donnée ci-dessus n'est pas limitative.

Parmi les solvants précités, on choisit préférentiellement l'eau, l'éthanol, le propylèneglycol, la triacétine et leurs mélanges.

En ce qui concerne la quantité de solvant utilisée, sa quantité dépend de la nature du solvant et de la température de solubilisation. Cette quantité est d'autant plus élevée que la température de solubilisation est plus basse.

La quantité de solvant mis en œuvre, exprimée en poids par rapport au poids de matières sèches (vanilline + éthylvanilline) varie généralement entre 5 et 60 %.

Selon la quantité de solvant mis en œuvre par rapport au poids de matières sèches, le mélange peut éventuellement être porté à une température de préférence comprise entre 40°C et 90°C et plus préférentiellement entre 50°C et 80°C pour faciliter la dissolution de la vanilline et de l'éthylvanilline.

Selon un autre mode d'exécution, on porte le solvant à la température définie ci-dessus puis l'on introduit la vanilline et l'éthylvanilline dans un ratio molaire de 2.

On maintient le mélange sous agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène. Généralement, la durée varie entre 10 et 120 min.

Ensuite, on refroidit la solution ainsi obtenue pour provoquer la cristallisation du composé de l'invention.

Si la solution a été préparée entre 40°C et 90°C, un refroidissement à température ambiante est généralement suffisant mais il peut également être effectué à une température allant jusqu'à 0°C.

Par « température ambiante », on entend une température située entre 15°C et 25°C, de préférence comprise entre 18°C et 22°C.

Si la solution a été préparée à température ambiante, un refroidissement à une température comprise entre 0°C et 10°C et plus préférentiellement entre 0°C et 5°C est nécessaire pour provoquer la cristallisation du composé de l'invention.

Quelle que soit la variante de préparation, on sépare le produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide de préférence par filtration ou centrifugation.



On effectue ensuite une opération de séchage qui peut être effectuée dans un dispositif classique de séchage tel que par exemple, un four, un séchoir à plateaux, un lit fluidisé, une étuve sous vide, etc ...

On peut conduire le séchage sous air ou bien sous atmosphère de gaz inertes, de préférence sous atmosphère d'azote. On peut aussi réaliser le séchage dans une enceinte sous pression réduite par exemple sous une pression comprise entre 10 et 500 mm de mercure.

Le séchage est réalisé en portant les cristaux du composé obtenu jusqu'à une température de  $51^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

La durée du séchage varie généralement de 15 min à 2 heures.

On obtient un composé ayant les propriétés définies ci-dessus.

Une variante du procédé de l'invention consiste à préparer le composé de l'invention selon une opération qui consiste à effectuer la fusion du mélange de vanilline et d'éthylvanilline mises en œuvre dans un ratio molaire de 2 puis le refroidissement du mélange fondu en abaissant la température à  $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , puis l'on maintient cette température jusqu'à solidification totale du mélange.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue le refroidissement, en l'absence de toute agitation.

A cet effet, on charge la vanilline et l'éthylvanilline mis en œuvre dans un ratio molaire de 2, séparément ou en mélange et l'on porte le mélange à une température qui est choisie entre  $60^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  et qui se situe de préférence entre  $70^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ .

Cette opération est généralement effectuée sous agitation dans un dispositif quelconque, notamment dans une cuve équipée d'un dispositif classique de chauffage comme par exemple un système de chauffage par résistances électriques ou bien par circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe ou encore dans une enceinte chauffée telle que four, étuve.

Il est souhaitable d'effectuer la préparation de ce mélange fondu sous atmosphère de gaz inertes qui est préférentiellement de l'azote.

On maintient le mélange à la température choisie jusqu'à obtention du mélange fondu.

Le produit fondu est transféré dans un récipient quelconque, par exemple un plateau en inox, qui permettra de récupérer aisément le produit après solidification. Ce récipient est préchauffé entre  $70^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$  avant de recevoir le mélange fondu.



Dans une étape suivante, on effectue le refroidissement du mélange fondu jusqu'à une température de  $50^{\circ}\text{C} \pm 1$ , par régulation de la température de refroidissement par tout moyen connu.

Comme mentionné précédemment, le refroidissement est effectué de  
5 préférence en l'absence de toute agitation.

Le mélange solidifié obtenu peut être mis en forme et différentes techniques peuvent être envisagées.

L'une d'entre elles consiste à effectuer le broyage du mélange obtenu de telle sorte que la taille des particules soit compatible avec l'application  
10 envisagée.

Elle s'échelonne le plus souvent entre 100  $\mu\text{m}$  et 2 mm.

Généralement, la taille des particules exprimée par le diamètre médian ( $d_{50}$ ) varie de 100  $\mu\text{m}$  à 800  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 200  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ . On définit le diamètre médian comme étant tel que 50 % en poids des particules  
15 ont un diamètre supérieur ou inférieur au diamètre médian.

L'opération de broyage peut être effectuée dans un appareillage classique tel qu'un broyeur à palettes, un broyeur à broches, un granulateur.

Une autre mise en forme peut être effectuée en mettant en œuvre la technique d'écaillage sur cylindre ou sur bande.

On prépare un mélange fondu de vanilline et d'éthylvanilline dans les proportions précédemment indiquées. Le mélange fondu est ensuite mis en contact avec un cylindre ou une bande métallique refroidie à une température de  $50^{\circ}\text{C}$ , puis en raclant avec un couteau le film obtenu sur le cylindre, on récupère le mélange de vanilline et d'éthylvanilline solide sous forme  
20 d'écailles.

Le procédé de l'invention grâce à cette étape de co-cristallisation permet d'obtenir un nouveau composé de vanilline et d'éthylvanilline qui présente des propriétés de stockage améliorées car le phénomène de mottage est fortement réduit comme mis en évidence dans les exemples.

30 L'invention n'exclut pas la mise en œuvre d'un ou des excipients avec le composé de l'invention

Il est à noter que le choix du ou des excipients doit tenir compte de la destination du produit final et ainsi présenter la propriété de comestibilité dès  
35 lors qu'il est mis en œuvre dans le domaine alimentaire.

La quantité d'excipient(s) peut être très variable et elle peut représenter de 0,1 à 90 % du poids du mélange final.

Elle est choisie avantageusement entre 20 et 60 % en poids.

Selon le type d'excipient retenu, la quantité utilisée et la destination du produit final, l'excipient peut être soit ajouté par mélange à sec avec le composé de l'invention, soit incorporé dans le procédé d'obtention du composé de l'invention, par exemple lors de l'étape de fusion du mélange  
5 vanilline et éthylvanilline.

On donne ci-après des exemples d'excipients susceptibles d'être utilisés qui sont donnés sans caractère limitatif.

Un premier type d'excipients sont les corps gras.

Comme exemples, on peut mentionner les acides gras éventuellement  
10 sous forme de sels ou d'esters.

Les acides gras mis en oeuvre sont généralement des acides gras saturés à longue chaîne, c'est-à-dire ayant une longueur de chaîne entre environ 9 et 21 atomes de carbone tels que par exemple, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide tridécylique, l'acide myristique, l'acide palmitique,  
15 l'acide stéarique, l'acide béhénique.

Il est possible que lesdits acides soient sous forme salifiée et l'on peut citer notamment le stéarate de calcium ou de magnésium.

Comme esters d'acides gras, on peut citer en particulier le stéarate de glycéryle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate de cétyle, le myristate  
20 d'isopropyle.

On peut également citer plus spécifiquement, les esters de glycérol et d'acides gras à longue chaîne tels que le monostéarate de glycérol, le monopalmitostéarate de glycérol, le palmitostéarate de glycérol, le palmitostéarate d'éthylèneglycol, le palmitostéarate de polyglycérol, le  
25 palmitostéarate de polyglycol 1500 et 6000, le monolinoléate de glycérol ; les esters de glycérol éventuellement mono- ou diacétylés d'acides gras à longue chaîne tels que les monoglycérides monoacétylés ou diacétylés et leur mélange ; les glycérides hémisynthétiques.

On peut également ajouter un alcool gras dont la chaîne d'atomes de  
30 carbone est entre environ 16 et 22 atomes de carbone tel que par exemple, l'alcool myristylique, l'alcool palmitique, l'alcool stéarylique.

Il est également possible de mettre en oeuvre des alcools gras polyoxyéthylénés résultant de la condensation avec l'oxyde d'éthylène à raison de 6 à 20 moles d'oxyde d'éthylène par mole, d'alcools gras linéaires  
35 ou ramifiés ayant de 10 à 20 atomes de carbone tels que, par exemple, l'alcool de coprah, le tridécanol ou l'alcool myristylique.

On peut citer également les cires telles que les cires microcristallines, la cire blanche, la cire de Carnauba, la paraffine.



On peut citer des sucres comme par exemple, du glucose, saccharose, fructose, galactose, ribose, maltose, sorbitol, mannitol, xylitol, lactitol, maltitol ; les sucres inversés : les sirops de glucose ainsi que les sucroglycérides dérivés d'huiles grasses telles que l'huile de coprah l'huile de palme, l'huile de palme hydrogénée et l'huile de soja hydrogénée ; les sucroesters d'acides gras tels que le monopalmitate de saccharose, le monodistéarate de saccharose et le distéarate de saccharose.

Comme exemples d'autres excipients, on peut mentionner les polysaccharides, et l'on peut citer, entre autres, les produits suivants et leurs mélanges :

- les amidons dérivés notamment de blé, de maïs, d'orge, de riz, de manioc ou de pomme de terre, natifs, prégelatinisés ou modifiés et plus particulièrement les amidons natifs de maïs riches en amylose, les amidons de maïs prégelatinisés, les amidons de maïs modifiés, les amidons de maïs cireux modifiés, les amidons de maïs cireux prégelatinisés, les amidons de maïs cireux modifiés en particulier l'amidon OSSA/octénylsuccinate sodique,
- les hydrolysats d'amidon,
- les dextrines et maltodextrines résultant de l'hydrolyse d'un amidon (blé, maïs) ou d'une fécule (pomme de terre) ainsi que les  $\beta$ -cyclodextrines,
- la cellulose, ses éthers, notamment la méthylcellulose, l'éthylcellulose, la méthyléthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ; ou ses esters, notamment la carboxyméthylcellulose ou la carboxyéthylcellulose éventuellement sous forme sodée,
- les gommes telles que la gomme de carraghénane, Kappa ou carraghénane Iota, la pectine, la gomme de guar, la gomme de caroube, et la gomme de xanthane, les alginates, la gomme arabique, la gomme d'acacia, l'agar-agar,

On choisit préférentiellement une maltodextrine ayant un degré d'hydrolyse mesuré par « dextrose équivalent » ou D.E inférieur à 20 et compris de préférence entre 5 et 19 et plus préférentiellement entre 6 et 15.

Comme autres excipients, on peut mentionner les farines notamment la farine de blé (native ou prégel) ; les féculles, plus particulièrement la fécule de pomme de terre, la fécule de Toloman, la fécule de maïs, la maïzena, le sagou ou le tapioca.

A titre d'excipients, il est également possible d'utiliser la gélatine (ayant de préférence, une force en gelée mesurée à l'aide d'un gélomètre de 100,

175 et 250 Bloom). Elle peut provenir indifféremment soit du traitement acide des peaux de porc et d'osséïne, soit du traitement alcalin des peaux de bovins et d'osséïne.

Il est également possible d'ajouter d'autres excipients tels que la silice ou bien par exemple un agent anti-oxydant comme notamment la vitamine E ou un agent émulsifiant notamment la lécithine.

Afin d'ajuster la puissance aromatique du mélange ou exhausser son goût, la mise en œuvre d'éthylmaltol et/ou de propénylguétol peut être envisagée.

L'invention n'exclut pas l'addition d'une quantité supplémentaire de vanilline ou d'éthylvanilline.

Les compositions préférées de l'invention comprennent un sucre, de préférence le glucose, le saccharose, le fructose et/ou une dextrine ou maltodextrine : cette dernière ayant un DE avantageusement compris entre 6 et 15.

Le choix des excipients est effectué comme mentionné précédemment en fonction de l'application envisagée.

Le composé de l'invention peut être utilisé dans de nombreux domaines d'application, entre autres, dans le domaine alimentaire et pharmaceutique, et dans l'industrie de la parfumerie.

Un domaine d'application privilégié du composé de l'invention est celui de la biscuiterie et pâtisserie, et plus particulièrement :

- biscuiterie sèche : biscuits sucrés de type classique, petits beurre, galettes, casse-croûte, sablés,
- pâtisserie industrielle : boudoirs champagne, langues de chat, biscuits à la cuillère, pain de gènes, génoise, madeleines, quatre-quarts, cakes, pâtisserie aux amandes, petits fours.

Les éléments fondamentaux présents dans les mélanges destinés aux industries précitées sont les protéines (gluten) et l'amidon qui sont le plus souvent apportés par la farine de froment. Pour la préparation des divers types de biscuits et gâteaux, on ajoute à la farine, des ingrédients tels que saccharose, sel, œufs, lait, corps gras, éventuellement levures chimiques (bicarbonate de sodium ou autres levures artificielles) ou levures biologiques et farines de céréales diverses etc...

L'incorporation du composé de vanilline et d'éthylvanilline selon l'invention est réalisée au cours de la fabrication, en fonction du produit souhaité et est conduite selon les techniques classiques du domaine



considéré (cf. notamment J.L. KIGER et J.C. KIGER - Techniques Modernes de la Biscuiterie, Pâtisserie-Boulangerie industrielles et artisanales, DUNOD, Paris, 1968, Tome 2, pp. 231 et suivantes).

D'une manière préférentielle, le composé de l'invention est introduit  
5 dans les corps gras qui interviennent dans la préparation de la pâte.

A titre indicatif, on précisera que le composé de l'invention est introduit en une quantité de 0,005 à 0,2 g par kg de pâte.

Le composé de vanilline et d'éthylvanilline de l'invention est tout à fait adapté pour être utilisé dans le domaine de la chocolaterie et quelle que soit  
10 la forme de mise en œuvre : chocolats en plaques, chocolats de couverture, fourrage pour chocolats.

Il peut être introduit au cours du conchage c'est-à-dire du malaxage de la pâte de cacao avec les différents ingrédients, notamment les arômes, soit après le conchage, par mise en œuvre dans le beurre de cacao.

15 Dans ce domaine d'applications, le composé de vanilline et d'éthylvanilline de l'invention est utilisé selon le type de chocolat, à raison de 0,0005 g à 0,1 g pour 1 kg de produit fini : les teneurs les plus fortes se retrouvant dans le chocolat pour couverture.

Une autre utilisation du composé de l'invention est la fabrication des  
20 bonbons de tout genre : dragées, caramels, nougats, sucres cuits, bonbons fondants et autres.

La quantité du composé de l'invention introduite dépend du goût plus ou moins prononcé que l'on recherche. Ainsi, les doses d'utilisation du composé de l'invention peuvent varier entre 0,001 % et 0,2 %.

25 Le composé de l'invention convient bien à des utilisations dans l'industrie laitière et plus particulièrement dans les laits aromatisés et gélifiés, les entremets, les yaourts, les glaces et les crèmes glacées.

L'aromatisation se fait par simple addition du composé de l'invention, dans l'un des stades de mélange requis au cours de l'élaboration du produit.

30 Les teneurs dudit composé à mettre en œuvre sont généralement faibles de l'ordre de 0,02 g pour 1 kg de produit fini.

Une autre application du composé de l'invention dans le domaine alimentaire est la préparation du sucre vanilliné c'est-à-dire l'imprégnation du sucre avec celles-ci, en une teneur de l'ordre de 7 g exprimée par rapport à 1  
35 kg de produit fini.

Le composé de l'invention peut également intervenir dans différentes boissons et l'on peut citer, entre autres, la grenadine et les boissons chocolatées.

En particulier, il peut être mis en œuvre dans les préparations pour boissons instantanées délivrées par les distributeurs automatiques de boissons, boissons aromatisées en poudre, chocolat en poudre ou bien dans les préparations instantanées sous forme de poudre destinées à la confection  
5 de desserts en tout genre, flans, pâtes à gâteaux, pancakes, après dilution à l'eau ou au lait.

Il est courant d'utiliser la vanilline pour la dénaturation du beurre. A cet effet, le composé de vanilline et d'éthylvanilline de l'invention peut être mis en œuvre à raison de 6 g par tonne de beurre.

10 Un autre domaine d'application du composé de l'invention est l'alimentation animale, notamment pour la préparation de farines pour aliments des veaux et des porcs. La teneur préconisée est d'environ 0,2 g par kg de farine à aromatiser.

Le composé de l'invention peut trouver d'autres applications comme agent de masquage, pour l'industrie pharmaceutique (masquage de l'odeur  
15 de médicament) ou pour d'autres produits industriels (de type gomme, plastique, caoutchouc...).

Il convient tout à fait bien dans des domaines totalement différents tels que la cosmétique, l'industrie de la parfumerie ou la détergence.

20 Il peut être utilisé dans les cosmétiques tels que crèmes, laits, fards et autres produits et aussi, comme ingrédients parfumants, dans les compositions parfumantes, substances et produits parfumés.

Par "compositions parfumantes", on désigne des mélanges de divers ingrédients tels que solvants, supports solides ou liquides, fixateurs, composés odorants divers, etc..., dans lesquels est incorporé le composé de  
25 l'invention, lequel est utilisé pour procurer à divers types de produits finis, la fragrance recherchée.

Les bases pour parfum constituent des exemples préférés des compositions parfumantes dans lesquelles le composé de l'invention peut être  
30 avantageusement utilisé à raison d'une teneur de 0,1 % à 2,5 % en poids.

Les bases pour parfum peuvent servir à la préparation de nombreux produits parfumés tels que, par exemple, les eaux de toilettes, les parfums, les lotions après rasage ; les produits de toilette et d'hygiène tels que les gels de bain ou de douche, les produits déodorants ou antiperspirants, qu'ils  
35 soient sous forme de sticks ou de lotions, les talcs ou poudres de toute nature ; les produits pour les cheveux tels que les shampooings et les produits capillaires de tout type.



Un autre exemple de mise en œuvre du composé de l'invention est le domaine de la savonnerie. Il peut être utilisé à une teneur de 0,3 % à 0,75 % de la masse totale à parfumer. Généralement, il est associé dans cette application, à du résinoïde de benjoin et de l'hyposulfite de sodium (2 %).

5 Le composé de vanilline et d'éthylvanilline selon l'invention peut trouver de nombreuses autres applications, notamment dans les désodorisants d'air ambiant ou tout produit d'entretien.

Dans les différentes applications précédemment mentionnées à titre illustratif, le composé de l'invention peut être introduit seul ou sous forme  
10 d'une composition le comprenant, associé à un ou plusieurs excipients dont certains exemples ont été donnés ci-dessus.

On donne ci-après des exemples illustrant la présente invention, sans caractère limitatif.

15 Dans les exemples, les pourcentages mentionnés sont exprimés en poids.

#### Exemple 1

##### Préparation du composé de l'invention.

20 Dans un flacon de 125 ml, on introduit 5,2 g de vanilline (VA) en poudre et 2,8 g d'éthylvanilline (EVA) en poudre, soit un rapport massique VA/EVA = 65/35.

Le mélange est homogénéisé par retournements du flacon.

25 Le flacon est ensuite placé dans une étuve à 70°C pendant 2 heures afin d'obtenir la fusion complète.

Le mélange fondu est alors coulé dans une coupelle en aluminium préchauffée dans l'étuve à 70°C ; le liquide est étalé de façon à former un film d'épaisseur homogène n'excédant pas 1 mm.

30 La coupelle est maintenue dans l'étuve dont la température est abaissée de 70 à 51°C à raison de 1°C/min puis un palier d'une heure minimum est observé à 51°C pour permettre la solidification totale du mélange VA-EVA.

La température de l'étuve est alors abaissée progressivement jusqu'à la température ambiante (environ 1°C/min).

35 La plaque solide obtenue est broyée modérément à l'aide d'un granulateur à bras oscillant (calibre Erweka type FGS) muni d'une toile de tamis de 1,6 mm d'ouverture.

Le composé de l'invention obtenu est sous forme de granulés.

##### Caractéristiques physico-chimiques du composé de l'invention.

1. Le point de fusion du composé de l'invention est mesuré par analyse calorimétrique différentielle.

La mesure est effectuée à l'aide d'un analyseur différentiel Mettler DSC822e dans les conditions suivantes :

- 5       - préparation de l'échantillon à température ambiante : pesée et introduction dans un porte échantillon,
- porte échantillon : capsule en aluminium sertie,
- prise d'essai : 8,4 mg,
- vitesse de montée en température : 2°C/min,
- 10       - plage d'étude : 10 – 90°C.

On pèse l'échantillon de composé qui est introduit dans la capsule qui est sertie puis placée dans l'appareil.

On lance la programmation de température et l'on obtient le profil de fusion sur un thermogramme.

- 15       La température de fusion est définie à partir d'un thermogramme réalisé dans les conditions opératoires précédentes.

On retient la température onset : température correspondant à la pente maximale du pic de fusion.

- 20       Le composé de l'invention a une température de fusion déterminée comme précédemment décrit ( $T_{onset}$ ) = 60°C.

2. Le spectre de diffraction des rayons X du composé de l'invention est déterminé à l'aide de l'appareil X'Pert Pro MPD PANalytical équipé d'un détecteur X' Celerator, dans les conditions suivantes :

- 25       - Start Position [ $^{\circ}2\theta$ .] : 1,5124
- End Position [ $^{\circ}2\theta$ .] : 49,9794
- Step Size [ $^{\circ}2\theta$ .] : 0,0170
- Scan Step Time [s] : 41,0051
- Anode Material : Cu
- K-Alpha1 [Å] : 1,54060
- 30       - Generator Settings : 30 mA, 40 kV

Il est comparé à celui de la vanilline et de l'éthylvanilline.

La figure 1 représente trois courbes correspondant aux différents spectres de diffraction des rayons X du composé de l'invention, de la vanilline et de l'éthylvanilline.

- 35       Le spectre de diffraction des rayons X du composé de l'invention, présente plusieurs raies caractéristiques aux angles  $2\theta$  (en  $^{\circ}$ ) = 20,7 - 25,6 - 27,5 - 28,0 (mesurées par rapport à la raie du cuivre K-Alpha1 = 1,54060 Å), qui le différencie des spectres de la vanilline et de l'éthylvanilline.



Le composé de l'invention ne subit pas d'évolution après un stockage prolongé de 2 à 5 mois à température ambiante.

Ainsi, la figure 2 montre l'évolution du spectre de diffraction des rayons X du composé de l'invention, en fonction de la durée du stockage. Elle représente trois courbes correspondant aux différents spectres de diffraction des rayons X du composé de l'invention obtenu à l'instant  $t = 0$ , puis, après un stockage de 2 mois et de 5 mois.

Les 3 courbes obtenues sont normalement superposées. Afin de pouvoir mieux les différencier, deux des 3 courbes de la figure 2, ont une ligne de base volontairement décalée par rapport à la ligne de base de référence qui est le spectre de diffraction des rayons X à l'instant  $t = 0$ . La courbe correspondant au spectre de diffraction des rayons X obtenue après un stockage de 2 mois est décalée de 5 000 coups/s et celle obtenue après un stockage de 5 mois est décalée de 10 000 coups/s.

La figure 2 met en évidence qu'il n'y a pas d'évolution du composé de l'invention après un stockage prolongé.

La figure 3 représente à titre de comparaison, le spectre de diffraction des rayons X d'un mélange à sec des 2 poudres de vanilline et d'éthylvanilline dans un ratio molaire de 2.

Les conditions de mesure sont celles mentionnées ci-dessus.

Le spectre de diffraction des rayons X du mélange ne présente pas les raies caractéristiques du composé de l'invention.

3. Pour ce qui est de l'hygroscopicité, elle est quantifiée par l'intermédiaire de la prise de poids d'un échantillon du composé de l'invention placé en couche mince (1 à 2 mm d'épaisseur) dans une enceinte climatique à 40°C et sous air à 80 % d'humidité relative pendant 1 heure.

Le composé de l'invention, n'adsorbe, après maintien pendant 1 heure, à 40°C et sous air à 80 % d'humidité relative, que 0,27 % d'eau en poids ; cette prise de masse est totalement réversible par retour à 25°C et sous 40 % d'humidité relative.

Les granulés obtenus, conservés un mois à 22°C dans un flacon bouché, présentent toujours une bonne coulabilité.

A titre de comparaison, un mélange des 2 poudres de vanilline et d'éthylvanilline, conservé dans les mêmes conditions est totalement pris en masse après une semaine et ceci quel que soit le rapport massique VA/EVA compris entre 2/98 et 98/2.

Exemple 2

Dans un flacon de 125 ml, on introduit 4,9 g d'éthanol absolu, 5,2 g de vanilline et 2,8 g d'éthylvanilline, soit un rapport massique VA/EVA = 65/35.

Le flacon est agité à l'aide d'un roule-flacon et est maintenu à 25°C jusqu'à dissolution complète des 2 produits (environ 2 heures).

Le flacon est alors placé dans un réfrigérateur à 3°C pendant une dizaine d'heures.

On observe l'apparition d'une phase solide blanche qui est rapidement séparée du liquide par filtration.

Le solide ainsi obtenu est séché sous vide (100 mm de mercure), d'abord à 20°C pendant une heure puis la température est augmentée lentement à raison de 1°C/min jusqu'à 52°C.

Le séchage sous vide (100 mm de mercure) est poursuivi à 52°C pendant une heure.

Le produit sec a un point de fusion de 61°C mesuré par analyse calorimétrique différentielle.

Son spectre de diffraction des rayons X présente les raies caractéristiques qui le différencient de la vanilline et de l'éthylvanilline.

Exemple 3

Dans un flacon de 125 ml, on introduit 8,5 g de vanilline, 4,6 g d'éthylvanilline et 1,0 g d'eau déminéralisée.

Ce flacon est placé dans une étuve à 62°C pendant 2 heures de façon à obtenir une seule phase liquide homogène.

Ce liquide est coulé dans une coupelle en aluminium et est étalé de façon à former un film d'épaisseur homogène.

La coupelle est alors placée dans un réfrigérateur à 3°C pendant une dizaine d'heures.

On observe alors une prise en masse totale de tout le produit.

Après retour à température ambiante, le produit reste un solide qui est broyé modérément à l'aide d'un granulateur à bras oscillant (calibre Erweka type FGS) muni d'une toile de tamis de 1,6 mm d'ouverture.

Le composé de l'invention obtenu sous forme de granulés est séché sous vide (100 mm de mercure), d'abord à 20°C pendant une heure puis la température est augmentée lentement à raison de 1°C/min jusqu'à 52°C.

Le séchage sous vide (100 mm de mercure) est poursuivi à 52°C pendant une heure.



Le produit sec a un point de fusion de 60°C mesuré par analyse calorimétrique différentielle.

Son spectre de diffraction des rayons X présente les raies caractéristiques qui le différencient de la vanilline et de l'éthylvanilline.

5

#### Exemples 4 à 6

Dans les exemples 4 à 6, on prépare des granulés du composé de l'invention (exemple 4) et des compositions les comprenant (exemples 5 et 6).

On observe leur comportement au stockage en comparaison avec de la vanilline (exemple comparatif A), de l'éthylvanilline (exemple comparatif B) et d'un mélange à sec de vanilline et d'éthylvanilline (exemple comparatif C).

10

#### Exemple 4

Dans un réacteur agité équipé d'un chauffage par double enveloppe, on introduit 350 g de vanilline en poudre et 188,5 g d'éthylvanilline en poudre, soit un rapport molaire de 2 entre la vanilline et l'éthylvanilline. L'humidité de ces poudres est de 0,1% ± 0,02% en poids.

15

Ce mélange est porté à 70°C sous agitation. On obtient ainsi une phase liquide homogène.

20

Le mélange fondu est coulé sur une plaque en inox maintenue à 50°C de façon à y former un film mince d'environ 1 mm d'épaisseur. La cristallisation est complète en une dizaine de minutes.

La plaque solide ainsi formée se décolle aisément de l'inox ; elle est laissée à température ambiante jusqu'à refroidissement complet.

25

Cette plaque est ensuite concassée grossièrement pour pouvoir alimenter un granulateur à bras oscillant (calibre Erweka type FGS) muni d'une toile de tamis de 1,0 mm d'ouverture. Le produit y est broyé modérément pour conduire à des granulés dont la taille varie de 0,1 à 1,0 mm.

30

Les granulés ainsi obtenus ont un point de fusion de 59,8°C mesuré par analyse calorimétrique différentielle (T onset) et déterminé à partir du thermogramme représenté à la figure 4.

Le thermogramme est un graphe qui représente la puissance thermique fournie à l'échantillon (exprimée en w/g) en fonction de la température entre 20°C et 90°C.

35

L'intégrale de la courbe obtenue permet de déterminer l'enthalpie de fusion soit 129,5 J/g.

Leur spectre de diffraction des rayons X présente les raies

caractéristiques aux angles  $2\theta (^{\circ}) = 20,7 - 25,6 - 27,5 - 28,0$  qui le différencient des spectres de la vanilline et de l'éthylvanilline, comme illustré sur la figure 1.

#### 5 Exemple 5

Les granulés préparés selon l'exemple 4, peuvent être mélangés à sec avec un excipient, par exemple à 50/50 en poids, ce qui améliore encore leur propriété de coulabilité.

10 Dans cet exemple, on prépare une composition comprenant 50 % en poids des granulés préparés selon l'exemple 4 et 50 % en poids d'un excipient, le saccharose.

L'opération de mélangeage d'environ 5 min est effectuée à température ambiante dans un mélangeur WAM à socs de charrue (plough mixer).

#### 15 Exemple 6

Dans cet exemple, on prépare une composition comprenant 50 % en poids des granulés préparés selon l'exemple 4 et 50 % en poids d'une maltodextrine ayant un DE de 6 (Roquette Glucidex IT6).

L'opération de mélangeage est effectuée comme décrite à l'exemple 5.

20

#### Exemples comparatifs A à C

Ces exemples font intervenir respectivement la vanilline, l'éthylvanilline et le mélange à sec des poudres de vanilline et d'éthylvanilline dans un ratio molaire de 2 effectué dans un mélangeur comme dans l'exemple 4.

25

Les propriétés de coulabilité et d'aptitude au mottage du composé de l'invention et des compositions le mettant en œuvre sont comparées à celle de la poudre de vanilline, de la poudre d'éthylvanilline et d'un simple mélange à sec de ces 2 poudres.

30

La coulabilité des poudres est une notion technique bien connue de l'homme du métier. Pour plus de détails, on peut se reporter notamment à l'ouvrage "Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell", publié par "The Institution of Chemical Engineers", 1989 (ISBN : 0 85295 232 5).

35

La mesure de l'incise de coulabilité est effectuée de la manière qui suit.

La coulabilité des poudres est mesurée par cisaillement d'un échantillon dans une cellule annulaire (commercialisée par D. Schulze, Allemagne).



Le précisaillement des poudres est effectué sous une contrainte normale de 5200 Pa.

Les points de cisaillement nécessaires au tracé du lieu d'écoulement de l'échantillon sont obtenus pour 4 contraintes normales inférieures à la  
5 contrainte du précisaillement, typiquement 480 Pa, 850 Pa, 2 050 Pa et 3020 Pa.

A partir des cercles de Mohr dans le diagramme "contrainte de cisaillement en fonction des contraintes normales", on détermine sur le lieu d'écoulement 2 contraintes qui caractérisent l'échantillon :

- 10 - la contrainte normale dans la direction principale ; elle est donnée par l'extrémité du grand cercle de Mohr qui passe par le point de précisaillement,
- la force de cohésion ; elle est donnée par l'extrémité du petit cercle de Mohr qui est tangent au lieu d'écoulement et passe par l'origine.

15 Le rapport entre la contrainte normale dans la direction principale et la force de cohésion est un nombre adimensionnel appelé "i, indice de coulabilité".

Ces mesures sont réalisées immédiatement après remplissage de la cellule annulaire, on obtient ainsi l'indice de coulabilité instantané.

20 Une autre série de mesures est réalisée avec une cellule qui a été stockée pendant 24 heures à 40°C et 80% d'humidité relative sous une contrainte normale de 2 400 Pa.

On obtient ainsi l'indice de mottage.

25 Les résultats reportés dans le tableau (I) permettent de comparer les indices de coulabilité instantanée et les indices de mottage de la poudre de vanilline (exemple comparatif A), de la poudre d'éthylvanilline (exemple comparatif B), d'un simple mélange à sec de ces 2 poudres (exemple comparatif C), des granulés obtenus selon le procédé de l'invention (exemple  
30 4), des granulés obtenus selon le procédé de l'invention et mélangés à 50/50 en poids avec du saccharose (exemple 5), des granulés obtenus selon le procédé de l'invention et mélangés à 50/50 en poids avec une maltodextrine (exemple 6).

Tableau (I)

| Référence            | Nature du produit   | Indice de coulabilité instantanée | Indice de mottage après stockage |
|----------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| Exemple comparatif A | Poudre de vanilline   | 5,6                               | 0,66                             |
| Exemple comparatif B | Poudre d'éthylvanilline   | 6,5                               | 0,61                             |
| Exemple comparatif C | Mélange des poudres de vanilline et d'éthylvanilline ratio molaire = 2  | 18                                | 0,03                             |
| Exemple 4            | Granulés de l'invention décrits dans l'exemple 4                        | 22                                | 0,13                             |
| Exemple 5            | Composition comprenant les granulés de l'exemple 4 et du saccharose     | 20                                | 0,18                             |
| Exemple 6            | Composition comprenant les granulés de l'exemple 4 et une maltodextrine | 34                                | 0,73                             |

On constate que les granulés obtenus selon le procédé de l'invention ont un indice de mottage après stockage sous contrainte très supérieur à celui d'un simple mélange à sec des poudres de vanilline et d'éthylvanilline.

En mélange à 50/50 en poids avec une maltodextrine, ces granulés ont un indice de mottage comparable à celui des poudres de vanilline pure ou d'éthylvanilline pure.



**REVENDICATIONS**

1. Composé de vanilline et d'éthylvanilline dans un ratio molaire vanilline/éthylvanilline de 2 ayant un point de fusion de  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
2. Composé selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il présente un spectre de diffraction des rayons X avec plusieurs raies caractéristiques aux angles  $= 20,7^{\circ} - 25,6^{\circ} - 27,5^{\circ} - 28,0^{\circ}$  mesurées par rapport à la raie du cuivre K-Alpha1  $= 1,54060 \text{ \AA}$ ; lesdites raies n'étant pas présentes dans le spectre de diffraction des rayons X de la vanilline pure et de l'éthylvanilline pure.
3. Composé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé par le fait qu'il adsorbe  
10 moins de 0,5% en poids d'eau et par le fait qu'il reste parfaitement solide à  $40^{\circ}\text{C}$  sous air à 80% d'humidité relative.
4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'elle absorbe entre 0,1 et 0,3% en poids d'eau.
5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'il présente des propriétés de coulabilité améliorées et l'absence de mottage après stockage à  $22^{\circ}\text{C}$ , pendant 1 mois.
6. Procédé de préparation du composé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il comprend la co-cristallisation de  
20 vanilline et d'éthylvanilline mises en oeuvre dans un ratio molaire vanilline/éthylvanilline de 2, en milieu fondu ou en solution dans un solvant les solubilisant.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on solubilise par chauffage et sous agitation, le mélange de vanilline et d'éthylvanilline dans le solvant, que l'on refroidit l'ensemble et sépare les cristaux du composé obtenu.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le solvant organique est l'eau et/ou un solvant polaire, protique ou aprotique.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi

- l'eau,
- les alcools,
- les éther-oxydes, et
- les esters d'alkyle ou d'arylalkyle d'acides carboxyliques, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé par le fait que le solvant est l'eau, l'éthanol, le propylèneglycol, la triacétine et leurs mélanges.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10 caractérisé par le fait que la quantité de solvant mis en oeuvre, exprimée en poids par rapport au poids de matières sèches vanilline + éthylvanilline est, de 5 à 60%.

12. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on effectue la fusion du mélange vanilline et éthylvanilline mis en oeuvre dans un ratio molaire de 2 puis le refroidissement du mélange fondu en abaissant la température à  $50^{\circ}\text{C} \pm 1$ , puis l'on maintient cette température jusqu'à solidification totale du mélange.

20 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on charge la vanilline et l'éthylvanilline mis en oeuvre dans un ratio molaire de 2, séparément ou en mélange et l'on porte le mélange à une température qui est choisie entre  $60^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ .

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la préparation de ce mélange fondu est faite sous atmosphère de gaz inertes.



15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé par le fait que l'on effectue le refroidissement du mélange fondu en l'absence d'agitation.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, caractérisé par le fait que le composé obtenu est mis en forme selon une technique de broyage.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé par le fait que le mélange fondu est mis en forme selon une technique d'écaillage.
18. Composé de vanilline et d'éthylvanilline caractérisé par le fait qu'il est obtenu par fusion d'un mélange de vanilline et d'éthylvanilline mises en oeuvre dans un ratio molaire de 2 à une température choisie entre 60°C et 90°C suivie par un refroidissement du mélange fondu en abaissant la température à 50°C  $\pm$  1, puis maintien de cette température jusqu'à solidification totale du mélange.
19. Composition comprenant au moins un composé de vanilline et d'éthylvanilline décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 18 et au moins un excipient choisi parmi les corps gras; les alcools gras; les sucres; les polysaccharides; la silice; la vanilline et l'éthylvanilline.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'excipient est choisi parmi:
- les sucres;
  - les sucres inversés: les sirops de glucose ainsi que les sucroglycérides dérivés d'huiles grasses; et les sucroesters d'acides gras;
  - les amidons dérivés de blé, de maïs, d'orge, de riz, de manioc ou de pomme de terre, natifs, pré-gélatinisés ou modifiés;
  - les hydrolysats d'amidon,

- les dextrines et maltodextrines résultant de l'hydrolyse d'un amidon ou d'une féculé ainsi que les  $\beta$ -cyclodextrines;

- la cellulose, ses éthers, et ses esters;
- les gommes;
- les farines et les féculés;
- la gélatine;
- la silice;
- un agent anti-oxydant de préférence la vitamine E;
- un agent émulsifiant de préférence la lécithine; et
- de la vanilline ou de l'éthylvanilline.

10

21. Composition selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 0,1 à 90% en poids d'excipient(s).

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 20 à 60% en poids d'excipient(s).

23. Application du composé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 18 ou de la composition décrite dans l'une quelconque des revendications 19 à 22 comme arôme dans le domaine de l'alimentation humaine et animale, la pharmacie, et comme parfum, dans l'industrie des cosmétiques, de la parfumerie et de la détergence.

20 24. Application selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'on met en oeuvre le composé ou la composition de l'invention, au cours de la fabrication d'une pâte dans le domaine de la biscuiterie sèche et de la pâtisserie industrielle; dans le domaine de la chocolaterie; au cours de la fabrication de bonbons; dans l'industrie laitière; dans la préparation du sucre vanilliné, par imprégnation du sucre avec celle-ci; dans la préparation de boissons; dans les préparations de boissons



instantanées; dans les préparations instantanées sous forme de poudre destinées à la confection de desserts; ou pour la dénaturation du beurre.

25. Application selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le composé ou la composition de l'invention est mis en oeuvre au cours de la fabrication d'une pâte dans un corps gras, dans le domaine de la biscuiterie sèche et de la pâtisserie industrielle; dans le domaine de la préparation des chocolats en plaques, de chocolats de couverture ou du fourrage pour chocolats; au cours de la fabrication de bonbons choisi parmi les dragées, caramels, nougats, sucres cuits et bonbons fondants; dans l'industrie des laits aromatisés et gélifiés, des entremets, des  
10 yaourts, des glaces et des crèmes glacées; dans la préparation de boissons choisies parmi la grenadine et les boissons chocolatées; ou dans les préparations de boissons aromatisées en poudre, chocolat en poudre.

26. Application selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'on met en oeuvre, le composé ou la composition de l'invention dans l'alimentation animale.

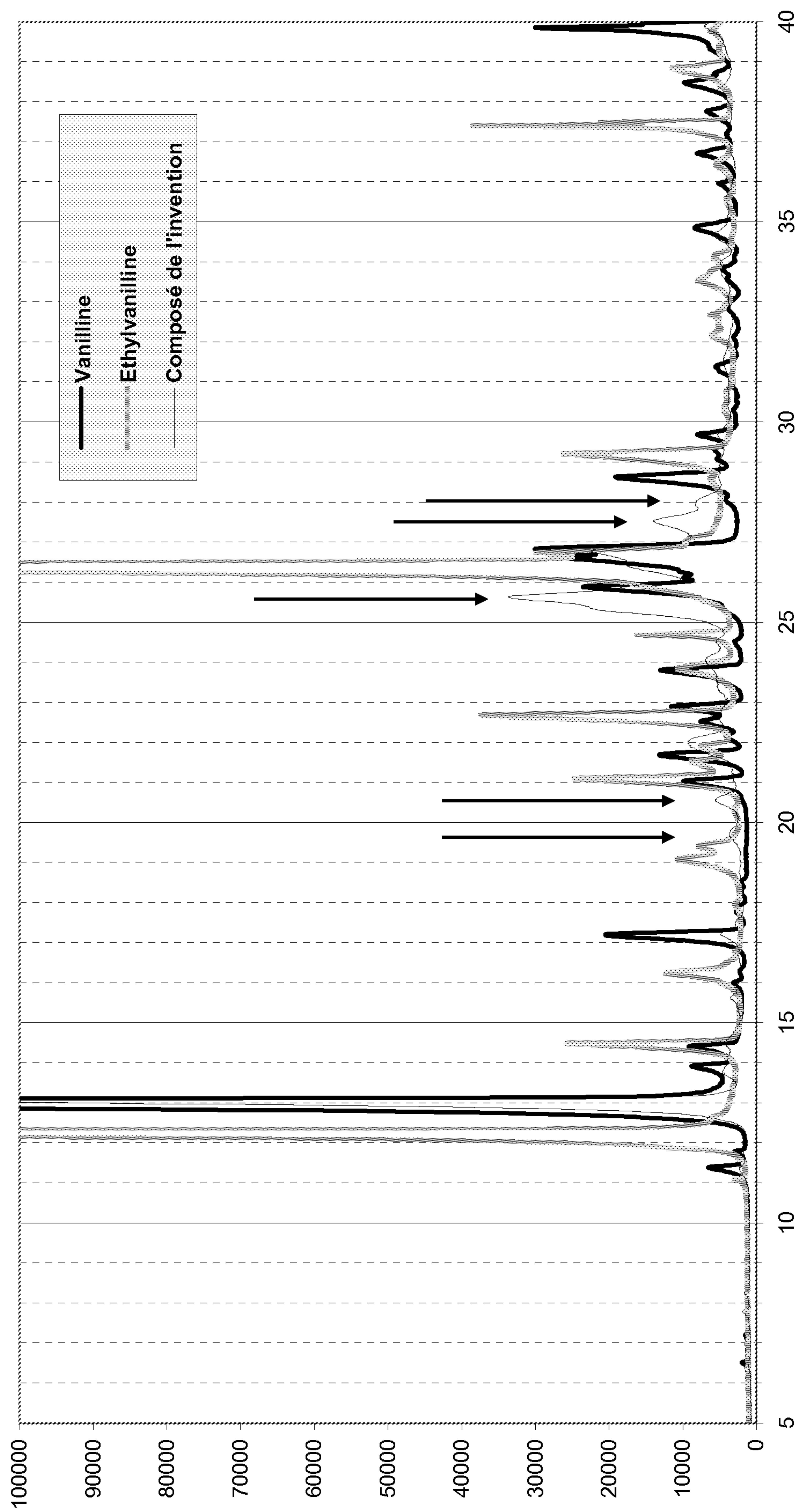
27. Application selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'on met en oeuvre, le composé ou la composition de l'invention pour la préparation de farines.

28. Application selon la revendication 23, caractérisée par le fait que l'on met en oeuvre le composé ou la composition de l'invention comme agent de masquage d'odeur; dans le domaine de la cosmétique pour la préparation de crèmes, laits et  
20 fards et autres produits, ou comme base parfumante dans la parfumerie et dans le domaine de la détergence.

29. Application selon la revendication 28, caractérisée par le fait que le composé ou la composition de l'invention est mis comme agent de masquage d'odeur dans l'industrie pharmaceutique; ou comme base parfumante en savonnerie.

1/IV

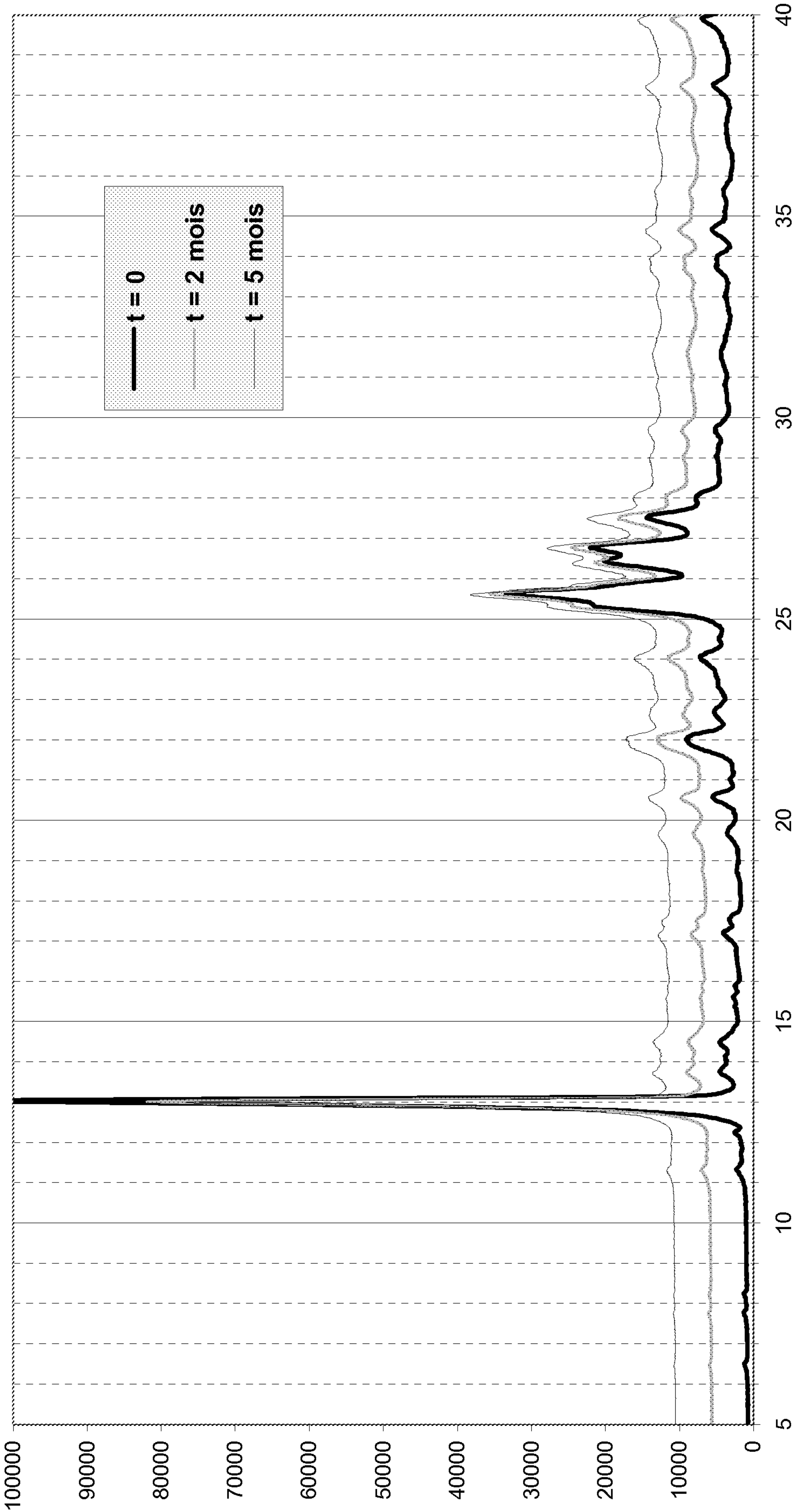
Figure 1





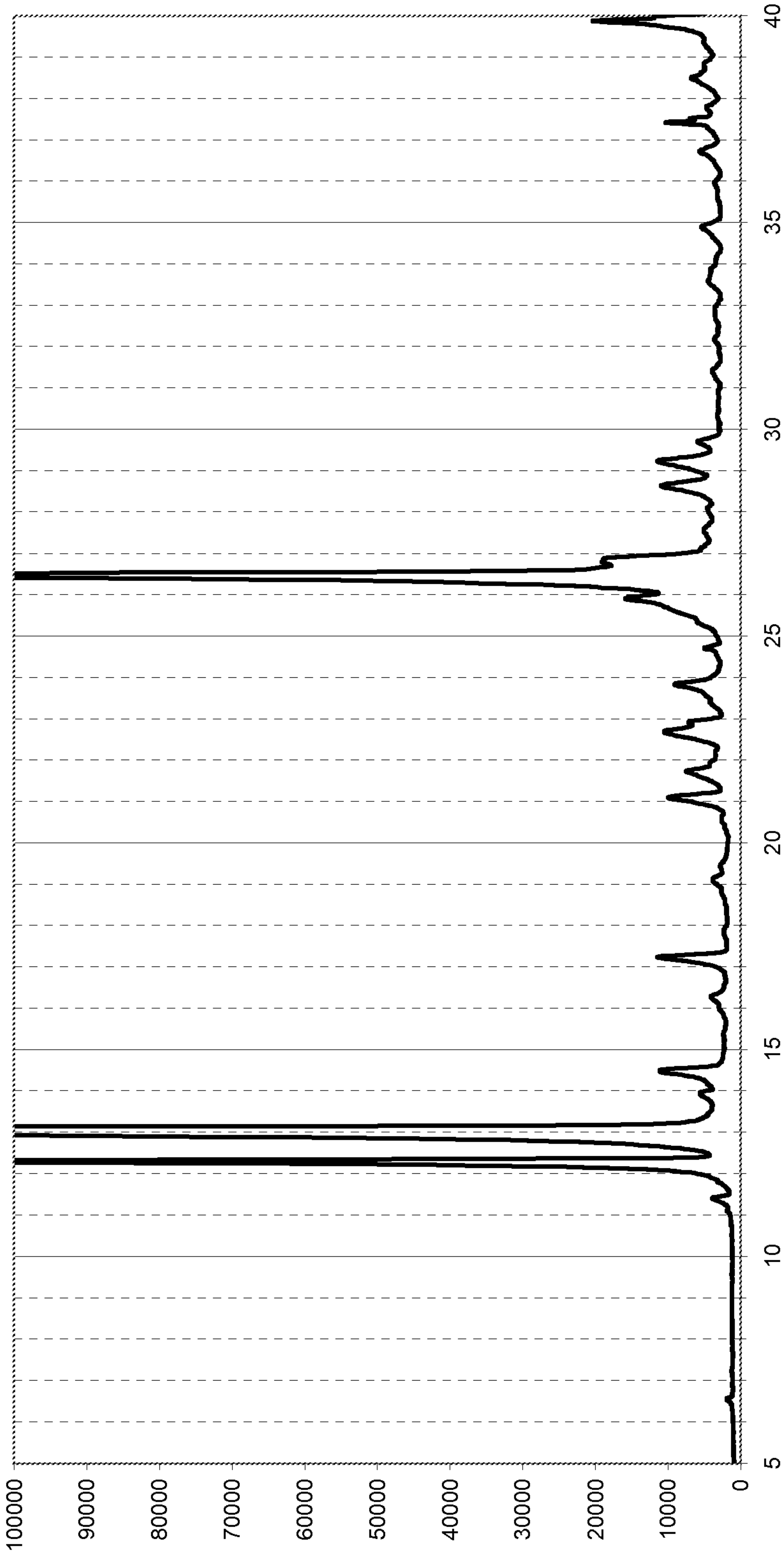
2/IV

Figure 2



3/IV

Figure 3





4/IV

Figure 4

