

(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 2021/005298 A1

(43) Date de la publication internationale
14 janvier 2021 (14.01.2021)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

A23B 4/037 (2006.01) A23L 3/44 (2006.01)
A23L 3/375 (2006.01) A23L 3/42 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2020/051196

Publiée:

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

(22) Date de dépôt international :

06 juillet 2020 (06.07.2020)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1907562 05 juillet 2019 (05.07.2019) FR

(71) Déposant : GENIALIS [FR/FR] ; Lieu dit les Talbots,
18250 HENRICHEMONT (FR).

(72) Inventeurs : DESJARDINS-LAVISSE, Isabelle ; Lieu
dit les Talbots, 18250 HENRICHEMONT (FR). GILLET,
Guillaume ; 53, boulevard de la République, 41300 SAL-
BRIS (FR).

(74) Mandataire : BREESE, Pierre ; IP TRUST, 2 rue de Cli-
chy, 75009 Paris (FR).

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

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

(54) Title: METHOD FOR DEHYDRATING LIQUID, SEMI-LIQUID OR PASTELIKE PRODUCTS, INCLUDING A PRESSURE CRYOGENIC STEP AND A LYOPHILIZATION STEP

(54) Titre : PROCEDE DE DESHYDRATATION DE PRODUITS LIQUIDES, SEMI-LIQUIDES OU PATEUX COMPRENANT UNE ETAPE DE CRYOGENIE SOUS PRESSION ET UNE ETAPE DE LYOPHILISATION

(57) Abstract: The invention pertains to the field of products in dry powder form obtained by lyophilization. The invention relates more particularly to a lyophilization method including a prior step of cryogeny under pressure of a matrix containing dissolved gas. It also relates to the powder obtained by this method and to the uses thereof in food processing, cosmetics, pharmacy, and human and animal health.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte au domaine des produits sous forme de poudres sèches obtenus par lyophilisation. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de lyophilisation comprenant une étape préalable de cryogénie sous pression d'une matrice contenant du gaz dissout. Elle concerne également la poudre obtenue par ce procédé ainsi que ses utilisations en agroalimentaire, cosmétique, pharmacie et en santé humaine et animale.



WO 2021/005298 A1

PROCEDE DE DESHYDRATATION DE PRODUITS LIQUIDES, SEMI-LIQUIDES OU PATEUX COMPRENANT UNE ETAPE DE CRYOGENIE SOUS PRESSION ET UNE ETAPE DE LYOPHILISATION

5 L'invention se rapporte au domaine des produits sous forme de poudres sèches obtenus par lyophilisation. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de lyophilisation comprenant une étape préalable de cryogénie sous pression d'une matrice contenant du gaz dissout. Elle concerne également la poudre obtenue par ce procédé ainsi que ses utilisations en agroalimentaire, cosmétique, pharmacie et en santé humaine et animale.

10

Domaine technique

15 La lyophilisation est un procédé de déshydratation par sublimation de l'eau dans des conditions de température et de pression permettant à l'eau contenue sous forme solide dans les produits d'être transformée directement en vapeur d'eau pour être éliminée. Le procédé implique donc de traiter des produits qui ont été préalablement congelés, de telle sorte que l'eau contenue soit solide. Cette congélation intervient généralement autour de 0°C. Une température plus basse peut être nécessaire en fonction de la composition du produit

20 (présence de sucre ou de sel dans des préparations alimentaires par exemple). La lyophilisation est réalisée à des températures considérées comme basses (inférieures à -20°C), permettant de limiter la dégradation des propriétés organoleptiques des produits et des principes actifs qu'ils contiennent. Toutefois, la première étape, de congélation ou surgélation, entraîne des altérations qu'il serait souhaitable de réduire.

25 On dénombre un grand nombre de dépôts de brevets dans le domaine de la lyophilisation. En effet, environ 28000 demandes de brevets ont été déposées depuis le 1er janvier 2018. Cette forte activité de dépôt de brevets démontre l'importance stratégique du domaine au niveau mondial. Les enjeux économiques sont majeurs, notamment avec la demande mondiale croissance de produits naturels sans dénaturation des actifs par le procédé de séchage. La

30 lyophilisation est reconnue comme le procédé le plus respectueux des matières premières sensibles.

Les innovations décrites dans les récents brevets sont classables en 3 catégories et concernent le procédé lui-même pour :

- 1) réduire le taux d'humidité résiduelle (ex : KR20190005308A) ;
- 35 2) permettre une plus grande efficacité de séchage de manière notamment à réduire le temps (ex : KR20180028233A) et l'énergie (ex : WO2018049179A1) nécessaires au traitement ;

3) proposer des cryoprotecteurs pour assurer une meilleure préservation des cellules et des activités (ex : CN108676721A).

5 Afin d'améliorer le séchage, les grands groupes industriels et PME ont réalisé des investissements très lourds (plusieurs centaines de milliers voire millions d'euros) pour avoir les systèmes de séchage les plus performants.

10 Au niveau de l'étape de surgélation préalable à la lyophilisation, les innovations sont nettement moins nombreuses. Le brevet KR20190005308A propose une modification du procédé de lyophilisation pour réduire la teneur en eau finale contenue dans les produits, alors que le brevet CN109156511A propose quant à lui de réaliser l'étape de surgélation sous vide de manière à améliorer la qualité et la stabilité dans le temps de fruits du jacquier lyophilisés.

15 Le document KR2019/0071382 décrit un procédé de production d'un aliment lyophilisé ayant des propriétés fonctionnelles de santé améliorées en augmentant la teneur en ingrédients actifs, tels que les vitamines dans les fruits ou légumes, en utilisant le refroidissement cryogénique et la congélation. Le procédé se caractérise par des étapes de : mise en contact d'un produit séché contenant des fruits ou des légumes avec un gaz liquéfié refroidi à -190 à -80 ° C pendant 0,5 à 30 minutes pour refroidir le produit par cryogénie; fournir le matériau séché qui a été refroidi à un sécheur sous vide et sécher sous vide à température ambiante; 20 immerger de la matière séchée sous vide dans une solution nutritive; Et lyophiliser l'aliment séché immergé dans la solution nutritive à une température de -50 à -20 ° C pour préparer un aliment lyophilisé.

25 Le document US2019/133150 décrit un procédé de production d'une poudre contenant des protéines. Ce procédé comprend les étapes de : fournir une matière première contenant une protéine ; congeler la matière première contenant des protéines entre -196 ° C et -80 ° C ; et broyer la matière première contenant des protéines pour obtenir la poudre contenant des protéines, dans lequel une taille moyenne de particules de la poudre contenant des protéines est inférieure à une taille de cellule de la matière première contenant des protéines.

30 Parmi les solutions proposées pour la réalisation de billes ou de granulés de produits cryogénisés, il est connu de la demande WO2008/043909 un procédé mettant en œuvre deux étapes successives consistant à dissoudre du gaz dans une matrice liquide plus ou moins visqueuse par mise en contact de ladite matrice avec une atmosphère dont la pression partielle en gaz est supérieure à 2 bars puis à cryogéniser, dans les mêmes conditions de 35 pression que lors de la première étape, la matrice contenant le gaz dissous par goutte à goutte dans un fluide cryogénique à l'état liquide. L'avantage de ce procédé réside principalement

dans les propriétés apportées au produit final, à la fois lors de son stockage et lors de sa remise en œuvre. Parmi les propriétés apportées, citons par exemple le développement d'une protection vis-à-vis de l'oxydation pendant le stockage d'une part et la formation de mousse lors du réchauffage d'autre part.

- 5 D'autre part, le document WO2019/234341 décrit un procédé d'obtention d'un produit sous forme de granules, particules ou billes surgelées, à partir d'une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse, comprenant les étapes consistant à gazéifier la matrice par dissolution d'un gaz, à dispenser la matrice sous forme de gouttes et à cryogéniser les gouttes de matrice par immersion dans un fluide cryogénique.
- 10 D'autres solutions ont également été proposées par le passé ou encore aujourd'hui pour la réalisation de billes ou de granulés de produits cryogénisés. La demande de brevet US2017/049126 illustre les principes généraux de ces procédés dans lesquels les billes ou granulés sont formés par écoulement depuis une douche, puis chutent dans un fluide cryogénique avant d'en être extraits par un tamis ou un filtre. Le fluide cryogénique peut être
- 15 mis en mouvement par écoulement gravitaire ou à l'aide d'une pompe par exemple. La lyophilisation est un procédé long et coûteux, très consommateur d'énergie. D'autre part, aucune des solutions de cryogénie proposées à ce jour n'ont permis d'améliorer de façon significative les propriétés des produits lyophilisés. En particulier la plupart des solutions proposées s'appuient sur une dépression appliquée lors de la phase de congélation et aucune
- 20 technique n'a envisagé l'application d'une surpression lors de cette étape.

Il existe un réel besoin de disposer d'un procédé plus performant et moins coûteux de préparation de produits lyophilisés qui soit industrialisable.

25

Exposé de l'invention

- Les inventeurs ont mis au point un nouveau procédé de préparation de produits déshydratés dans lequel un gaz est dissout dans la matrice avant surgélation par une mise sous pression et
- 30 l'étape de surgélation préalable à la lyophilisation est également réalisée sous pression.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de préparation d'un produit déshydraté consistant à :

- a) disposer d'un produit sous forme d'une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse ;
- 35 b) dissoudre un gaz dans ladite matrice par passage dans une zone dense en molécules de gaz, une telle densité étant obtenue (i) soit grâce au flux de gaz

généralisé par l'évaporation d'un fluide cryogénique, (ii) soit par une élévation de la pression, (iii) soit par la combinaison des deux ;

- 5 c) cryogéniser ladite matrice riche en gaz obtenue à l'étape b) à une pression permettant de maintenir ledit gaz dissout pour obtention de granules, de particules ou de billes surgelées ;
- d) lyophiliser lesdites granules, particules ou billes ;
- e) obtenir ledit produit déshydraté sous forme de poudre.

10 L'invention concerne également une poudre obtenue selon le procédé de l'invention qui présente des propriétés très intéressantes, ainsi que les utilisations d'une telle poudre dans des secteurs tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, la pharmacie et la santé humaine et animale.

15 L'invention concerne aussi un équipement pour la mise en œuvre dudit procédé comprenant une enceinte de cryogénie dans laquelle une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique est maintenue et un lyophilisateur.

Avantages de l'invention

20 L'invention vise à remédier aux problèmes existants en proposant un procédé et un équipement associé pour permettre l'obtention d'un produit sous forme déshydratée ; ce procédé consiste tout d'abord à dissoudre un gaz dans une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse par passage dans un flux de gaz et/ou une mise sous pression puis à surgeler cette matrice via un procédé de surgélation sous pression au contact d'un fluide cryogénique, de sorte à maintenir le gaz en grande quantité dans la matrice. La matrice surgelée est ensuite lyophilisée. L'étape de cryogénie sous pression permet des améliorations conséquentes aussi bien au niveau du séchage que des propriétés des produits réalisés.

30 Comparativement à la lyophilisation de produits réalisée classiquement, le fait de lyophiliser des billes cryogénisées riches en gaz dissout présente un certain nombre de bénéfiques techniques.

Le temps de préparation est tout d'abord beaucoup plus court. La cryogénie est un procédé quasi-instantané, permettant de produire en continu et à des cadences élevées (plusieurs centaines de kg par heure sur des équipements standards) des billes de produit initialement fluide. Le gain de temps est considérable par rapport à de la congélation en chambre froide, y compris si celles-ci fonctionnent à des températures très basses (-40°C à -80°C en général). Les billes cryogénisées sont extraites des matériels les produisant à des températures

généralement comprises entre -80°C et -120°C , ce qui permet de démarrer directement la lyophilisation, avec des produits dont la température avoisine -60°C , sans étape préalable de refroidissement.

5 De manière plus surprenante, le temps de lyophilisation lui-même est très fortement réduit (jusqu'à un facteur 2 au moins). La durée du procédé dans son ensemble en est réduite de manière significative.

10 En ce qui concerne le produit, l'utilisation du procédé selon l'invention permet d'obtenir des produits sous forme de poudre de haute qualité, sans les « effet de bord/cœur » obtenus habituellement lorsque la lyophilisation est réalisée sur des plaques de produit, qui induit un gradient de séchage et des matrices abimées sur les extérieurs des plaques (appelées
15 usuellement « gâteau »). Au contraire, la forme sphérique de la matrice surgelée et la présence de gaz permettent une déshydratation homogène sans altération ; le produit est donc de meilleure qualité. Egalement, de manière très surprenante, les poudres lyophilisées obtenues à partir de produits cryogénisés contenant du gaz dissout sont beaucoup plus poreuses que celles obtenues à partir de produits congelés classiquement.

La qualité des produits déshydratés est donc plus élevée que celle des produits lyophilisés obtenus par un procédé classique car les conditions mises en œuvre dans ce procédé sont dans l'ensemble plus douces, moins agressives et moins destructurantes pour la matrice.

20 De plus, les billes cryogénisées contenant du gaz dissout permettent d'obtenir, quelle que soit la pression appliquée et après lyophilisation, une poudre fine, qui se manipule simplement car dosable et non collante. La poudre obtenue ne prend pas l'humidité facilement lorsqu'elle est laissée dans des conditions ambiantes. A contrario, la lyophilisation de produits congelés de
25 manière classique ne permet d'obtenir que des agglomérats de produit, qu'il faut généralement retraiter (par broyage par exemple) pour en faciliter, voire en permettre, l'utilisation. Ici, les poudres sont très fines, de très faible densité apparente et ne nécessitent pas de broyage avant utilisation. Elles peuvent, si besoin, être compactées pour une facilité d'usage.

30 Un autre avantage des poudres déshydratées selon l'invention est que celles-ci se solubilisent vite et ne laissent pas de dépôt. Le procédé selon l'invention et l'équipement mis en œuvre permettent aussi d'améliorer la préservation de l'intégrité de la matrice de départ, notamment au niveau de ses propriétés physico-chimiques. En ce qui concerne notamment les poudres à usage alimentaire, les propriétés organoleptiques sont significativement améliorées par rapport aux produits lyophilisés obtenus par les procédés de l'art antérieur.

Dans un mode de réalisation avantageux où le gaz est un gaz inerte et, plus particulièrement, n'est pas de l'oxygène, les réactions d'oxydation sont évitées. En effet, les gaz inertes une fois dissous dans la matrice, protègent l'intégrité des structures et préservent les propriétés des matrices, notamment les propriétés organoleptiques des matrices alimentaires et les propriétés du vivant des matrices cellulaires.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Un premier objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un produit déshydraté consistant à :

- 10 a) disposer d'un produit sous forme d'une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse ;
- b) dissoudre un gaz dans ladite matrice par passage dans une zone dense en molécules de gaz, une telle densité étant obtenue (i) soit grâce au flux de gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique, (ii) soit par une élévation de la pression, (iii) soit par combinaison de ces deux moyens ;
- 15 c) cryogéniser ladite matrice riche en gaz obtenue à l'étape b) à une pression permettant de maintenir ledit gaz dissout pour obtention de granules, de particules ou de billes surgelées ;
- d) lyophiliser lesdites granules, particules ou billes ;
- e) obtenir ledit produit déshydraté sous forme de poudre.

20

La pression permettant de maintenir ledit gaz dissout dans la matrice pendant l'étape de cryogénie est généralement une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique.

25

Le gaz dissout peut être un gaz inerte tel que l'azote, l'argon, l'hélium... ou un autre gaz tel que de l'oxygène, ou du CO₂ par exemple utilisé dans les boissons pétillantes ou du protoxyde d'azote utilisé pour son pouvoir moussant. Il est également possible d'utiliser un mélange de gaz en fonction des propriétés souhaitées. L'utilisation de gaz inerte est préférée lorsque l'on souhaite éviter l'oxydation de la matrice, et donc préserver les propriétés de la matrice de départ.

30

35

Par « zone dense en molécules de gaz » ou « zone dense de molécules » au sens de l'invention, on entend une zone dans laquelle le nombre de molécules par unité de volume est plus élevé que celui qui serait observé à la pression atmosphérique. Ce volume n'étant pas fermé et pouvant notamment constituer une sous-unité d'un volume plus important, le nombre élevé de molécules que l'on y trouve ne se traduit pas nécessairement par une augmentation visible de la pression de l'ensemble. Il est également possible de l'envisager comme une pression locale mais non mesurable, celle-ci étant constituée par la combinaison de l'éventuelle pression appliquée à l'ensemble et de l'effet induit par la densité de molécules générées.

Lorsque la zone dense en molécules de gaz est obtenue grâce à un flux de gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique, la quantité de gaz dissoute dans la matrice dépend du contrôle dudit flux et elle est typiquement équivalente, lorsqu'aucune pression n'est appliquée, à celle que l'on obtiendrait par l'application de pressions relatives comprises entre 0,001 bars et 2 bars. Un fluide cryogénique particulièrement préféré dans ce cas est l'azote liquide.

Lorsque la zone dense en molécules de gaz est obtenue par une élévation de la pression, cette pression est supérieure à la pression atmosphérique, et peut notamment être supérieure à 0,5 bar, 1 bar, 2 bars, 5 bars, 10 bars, 50 bars, 100 bars, 200 bars, voire 250 bars ou plus. Dans un mode de réalisation particulier, elle est comprise entre 2 et 100 bars.

Dans un mode de réalisation préféré, la zone dense en molécules est obtenue au moins en partie grâce à un flux de gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique. Elle peut être obtenue en associant l'évaporation d'un fluide cryogénique à une augmentation de la pression ; cette condition correspond à la combinaison des deux moyens de dissolution du gaz dans la matrice mentionnée au (iii) de l'étape b) du procédé.

Par les termes « sous pression » au sens de l'invention, on entend des conditions qui permettent la dissolution d'un gaz dans une matrice et/ou le maintien du gaz dissout dans ladite matrice pendant la surgélation. La mise sous pression peut être obtenue soit par une élévation de la pression, soit par la mise en contact de la matrice avec un fluide cryogénique, l'évaporation de ce gaz créant une densité de molécules de gaz équivalente à une mise sous pression de sorte que les molécules de gaz se dissolvent dans la matrice. L'élévation de la pression peut également être obtenue par un mouvement de gaz créant une pression locale. De plus, la mise « sous pression » correspond à l'application de pressions relatives, c'est-à-dire que l'on considère la pression atmosphérique comme une pression de 0 bar. Toutes les pressions exprimées dans le présent document sont des pressions relatives et le procédé n'est pas mis en œuvre sous vide partiel.

Ainsi, l'étape b) s'opère à une pression relative suffisante pour permettre la dissolution de gaz dans la matrice et une pression équivalente est maintenue à l'étape c) pour conserver le gaz dissout à l'intérieur de la matrice lors de la cryogénisation.

Concernant la mise en œuvre du procédé dans sa globalité, il est possible d'enchaîner les étapes du procédé à la suite les unes des autres et notamment de réaliser l'étape de lyophilisation immédiatement après l'étape de cryogénie. De plus, le procédé peut être mené

en continu. Il est également possible de conserver le produit sous forme surgelée à l'issue de l'étape c) et de réaliser la lyophilisation ultérieurement, après un temps de stockage en froid négatif pour conserver les produits à l'état solide (par exemple à -20°C). Dans les deux cas, les avantages du procédé sont conservés.

5

Ainsi selon des modes de réalisation alternatifs, l'étape d) de lyophilisation peut être réalisée soit immédiatement à la suite de l'étape c) de cryogénie, soit ultérieurement après stockage desdites granules, particules ou billes surgelées.

10 Les conditions du procédé peuvent être adaptées en fonction du produit à déshydrater, notamment la pression lors de l'étape de cryogénie, et les paramètres de lyophilisation. L'homme du métier saura réaliser de telles adaptations.

15 Le produit à déshydrater peut être tout type de matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse. Il s'agit de préférence d'une matrice naturelle par exemple un jus végétal, un moût végétal, un jus de fruits, de légumes, ou d'une racine de plantes.

20 Dans un mode de réalisation préféré, le produit à déshydrater se présentant sous forme de matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse comprend de la spiruline, du curcuma, de la truffe ou du gingembre. Dans un mode de réalisation préféré, la matrice contient uniquement de la spiruline, du curcuma, de la truffe ou du gingembre. Dans un tel mode de réalisation, le gaz utilisé sera préférentiellement un gaz inerte tel que l'azote liquide.

25 Un second objet de l'invention concerne une poudre déshydratée susceptible d'être obtenue par un procédé tel que défini précédemment.

30 La poudre selon l'invention est obtenue par le procédé décrit précédemment. Le fait de combiner une surgélation sous pression d'une matrice dans laquelle un gaz a été préalablement dissout et une lyophilisation procure des propriétés nouvelles à la poudre déshydratée ainsi obtenue.

35 De manière remarquable, la poudre selon l'invention se définit par la présence de particules de forme sphérique. Les particules de forme sphérique représentent une fraction significative de ces particules. Ainsi, les particules sphériques représentent au moins 25% de la poudre, voire 30%, 40%, 50%, 60%, 75% ou plus. Cette caractéristique différencie cette poudre des poudres de l'art antérieur.

Une autre propriété intéressante est la finesse de la poudre qui est liée à une taille de particules inférieure à 30 microns sans broyage de la poudre. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la taille des particules est inférieure à 20 microns. Dans un mode de réalisation tout à fait particulier, elle est inférieure à 10 microns. Ces tailles sont typiquement
5 déterminées par microscopie optique.

Dans un mode de réalisation particulier, les poudres selon l'invention peuvent donc être caractérisées par la présence de particules de forme sphérique dont la taille est inférieure à 30 microns.
10

Cette poudre présente également d'autres propriétés la différenciant des produits lyophilisés par un procédé classique de surgélation-lyophilisation. En effet, elle est moins dense et se dissout plus facilement. La vitesse de solubilisation est remarquablement augmentée par rapport à un produit équivalent obtenu par un procédé classique de surgélation-lyophilisation,
15 en particulier à température ambiante. La poudre présente également une couleur différente de celle d'une poudre obtenue par un procédé classique ; elle est globalement plus claire. Toutes ces caractéristiques témoignent d'une préparation plus respectueuse de la matière première, de conditions plus douces et moins destructurantes. Ces propriétés sont montrées dans la partie expérimentale.

De plus, en ce qui concerne les produits alimentaires, le procédé selon l'invention permet de préparer des produits aux propriétés organoleptiques significativement augmentées par rapport à des produits équivalents obtenus par un procédé classique de surgélation-lyophilisation.
20

Il est à noter que bien que le produit présente une densité faible le caractérisant, il peut être compacté pour en faciliter l'usage (introduction dans des capsules molles pour des applications nutritionnelles ou pharmaceutiques, compaction pour réduire le volume des emballages pour des produits alimentaires...)
25

Ainsi l'invention concerne également une poudre sous forme compactée de sorte à réduire le volume du produit.
30

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la poudre comprend de la spiruline, du curcuma, de la truffe ou du gingembre. Dans un mode de réalisation préféré, elle contient uniquement de la spiruline, du curcuma, de la truffe ou du gingembre.
35

Un troisième objet de l'invention concerne l'utilisation d'une poudre telle que définie précédemment en agroalimentaire, en cosmétique, ainsi qu'en pharmacie et en santé humaine ou animale.

- 5 Les propriétés des nouvelles poudres obtenues permettent d'envisager leur utilisation dans de nombreux domaines où elles remplaceront avantageusement les poudres utilisées jusqu'alors.

10 Une poudre selon l'invention peut être utilisée en agroalimentaire pour aromatiser les préparations alimentaires ou en tant que colorants. Elle est particulièrement intéressante notamment du fait de ses propriétés organoleptiques préservées et de sa solubilité élevée.

Elle peut être utilisée en cosmétique en tant qu'ingrédient actif, colorants, arômes.

15 Elle peut être utilisée en pharmacie, notamment sous forme compactée. La poudre est fine et homogène, ce qui est un gage de qualité et de processabilité. Elle préserve les propriétés des matières premières pour une efficacité optimale. De plus, elle se solubilise facilement dans une boisson pour une formulation à boire ou après ingestion pour une formulation sous forme de cachet à avaler.

20 Elle peut également être utilisée en santé humaine ou animale pour la formulation d'ingrédients ou principes actifs, notamment d'origine naturelle, grâce au fait que les propriétés des matières premières sont peu ou pas altérées par le procédé de déshydratation. De plus, la capacité de solubilisation élevée est favorable à une bonne biodisponibilité des
25 ingrédients actifs. A titre d'exemple, on peut citer la spiruline utilisée notamment pour lutter contre la fatigue, le stress et pour renforcer l'immunité.

30 Il est entendu que différentes poudres obtenues par le procédé de l'invention peuvent être compactées ensemble et éventuellement avec d'autres supports en fonction de la forme galénique voulue.

Un quatrième objet de l'invention concerne un équipement pour la mise en œuvre du procédé tel que défini précédemment et comprenant :

- un moyen pour dispenser une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse ;
- 35 - un réceptacle contenant un fluide cryogénique dans lequel la matrice est reçue pour y être cryogénisée et transformée en granules, particules ou billes surgelées ;
- une zone de passage de la matrice située entre le moyen pour dispenser la matrice et le réceptacle ;

- un moyen pour générer une zone dense de molécules de gaz dans la zone de passage, ledit moyen étant soit (i) un flux de gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique, soit (ii) un moyen de mise sous pression, (iii) soit une combinaison de ces deux moyens;
- 5
- un lyophilisateur pour transformer les granules, particules ou billes surgelées sous forme de poudres déshydratées.

Dans une configuration générale de l'équipement, la zone dense de molécules ou zone de passage de la matrice, est située au-dessus du réceptacle contenant un fluide cryogénique.

10

La Figure 9 illustre un mode de réalisation de la mise en œuvre du présent procédé dans lequel la zone dense en molécules de gaz est générée par la combinaison d'un flux d'un gaz et d'une mise sous pression d'une enceinte.

15 La présente invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui suivent, fournis à titre d'illustration et ne devant en aucun cas être considérés comme limitant la portée de la présente invention.

20 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

Figure 1 : Représente les cinétiques de lyophilisation observées pour les 3 conditions de préparation. Rond : Référence ; Triangle : Cryo BP ; Carré : Cryo MP.

25 **Figure 2 :** Observations microscopiques réalisées sur les trois poudres de café en fonction des conditions de préparation ; A : particules de café lyophilisées obtenues en condition cryo BP ; B : particules de café lyophilisées obtenues en condition Cryo MP ; C : particules de café lyophilisées obtenues en condition classique (référence congélateur -20°C).

30 **Figure 3 :** Corrélation entre densité de la poudre et temps de réhydratation des poudres de café.

Figure 4 : Dissolution de curcuma « cryo MP » (à gauche) et de curcuma industriel (à droite), agitées pendant 1 minute puis laissées au repos durant 10 minutes

35

Figure 5 : Chromatogrammes obtenus suite à analyse par un nez électronique des trois poudres obtenues après lyophilisation (conditions de Référence, Cryo BP et Cryo MP). Sur le graphe 5B : le premier pic marqué d'une flèche sort à 34,73, correspond à la 2,5

diméthylpyrazine, IP = 70,99 ; Le second pic marqué d'une flèche sort à 39,29, correspond à la triméthylpyrazine, IP= 48,51 ; le troisième pic marqué d'une flèche sort à 45,66, correspond au (E,Z)-2,6-nonadienal, IP= 35,36.

5 **Figure 6** : Analyse ACP sur les profils olfactifs des 3 cafés (Référence surgelée ; Cryo BP et Cryo MP)

Figure 7 : Corrélation entre densités et luminances de 3 poudres de café lyophilisé.

10 **Figure 8** : Caractérisation thermique des poudres de café par DSC modulée.

Figure 9 : Schéma de principe du procédé mis en œuvre montrant les effets de pression et de dissolution/libération de gaz dans le produit. a. préparation du produit à pression atmosphérique ; b. dissolution de gaz dans le produit, la pression partielle Pp du gaz dissous étant la somme de la pression de l'enceinte $Pe1$ et de la pression locale liée à un flux de gaz $Pf1$; c. cryogénie du produit contenant le gaz dissous, s'opérant à une pression Pc supérieure ou égale à la pression partielle Pp du gaz contenu dans le produit, la pression Pc pouvant elle-même résulter de la combinaison d'une pression d'enceinte $Pe2$ et de la pression locale liée à un flux de gaz $Pf2$; d. stockage éventuel du produit sous forme de billes solides à pression atmosphérique et à une température inférieure au point de fusion du produit ; e. lyophilisation sous vide partiel, entraînant la sublimation de l'eau contenue dans le produit et la libération du gaz piégé dans celle-ci, provoquant la création d'une structure micro-poreuse dans les billes de produit solides ; f. stockage de la poudre obtenue à l'issue de la lyophilisation, après un écrasement éventuel des billes microporeuses sèches.

15
20
25 Les flèches représentent le gaz qui s'applique sur la surface du produit à l'étape b., qui se maintient à l'équilibre à l'étape c. et qui s'échappe à l'étape e.

Figure 10 : variation de la quantité de phycocyanine-C au cours du stockage de poudre de spiruline lyophilisée.

30

EXEMPLES

EXEMPLE 1 : Mise en œuvre du procédé selon l'invention

35 1.1. Description générale du procédé

Le procédé selon l'invention consiste à dissoudre un gaz en grande quantité dans une matrice, à cryogéniser ladite matrice sous forme de granules ou billes puis à lyophiliser ladite matrice.

Les étapes de dissolution de gaz et de cryogénie peuvent être réalisées de deux manières distinctes :

- 5 - soit en incorporant du gaz sous une pression supérieure à la pression atmosphérique puis en réalisant une surgélation rapide par fluide cryogène, tel que décrit dans la demande WO2008/043909 ;
- 10 - soit en incorporant du gaz par immersion dans un fluide cryogénique ; dans ce mode de réalisation, l'étape de gazéification de la matrice consiste à dissoudre en grande quantité le gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique dans une matrice pour que le produit soit à minima saturé en ledit gaz, la dissolution étant réalisée par accroissement du nombre de molécules de gaz dans une zone de haute densité de gaz, dite « zone de haute densité moléculaire », située au-dessus de la surface du fluide cryogénique et sur la trajectoire des gouttes de matrice avant leur immersion dans le fluide, ladite zone de haute densité moléculaire étant créée en réalisant 15 la gazéification et la cryogénisation de la matrice gazéifiée au sein d'une enceinte fermée pourvue d'un évent arrangé pour permettre une évacuation du gaz généré par l'évaporation du fluide cryogénique par convection naturelle et maintenir l'intérieur de l'enceinte à une pression supérieure ou égale à la pression atmosphérique ;
- 20 - soit en incorporant du gaz par immersion dans un fluide cryogénique tout en appliquant une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les matrices riches en gaz et se trouvant sous forme de granules, des particules ou des billes surgelées sont ensuite soumises à une lyophilisation selon des conditions classiques. A la sortie du lyophilisateur, on obtient des billes déshydratées de quelques millimètres de diamètre. Celles-ci se transforment très facilement en poudre, un simple frottement 25 provoquant l'effritement de la structure très poreuse des billes obtenues.

1.2. Conditions expérimentales particulières

30 Les conditions expérimentales mises en œuvre pour le refroidissement des échantillons analysés dans les exemples qui suivent sont les suivantes :

- 35 - Congélation classique en chambre froide, broyage puis étalement des morceaux sur les plateaux du lyophilisateur ; cette condition est appelée « Référence » ;
- Cryogénie sous basse pression (correspond à une pression relative équivalente à environ 0,5 bars obtenue par mise en contact avec un fluide cryogénique), pour dissoudre une faible quantité de gaz mais bénéficier tout de même des avantages de forme et température du procédé de cryogénie « sous pression », puis étalement

directement des billes obtenues sur les plateaux du lyophilisateur. Cette condition est appelée « Cryo BP » pour Basse Pression.

- Cryogénie sous 5 bars de pression, puis étalement directement des billes obtenues sur les plateaux du lyophilisateur ; cette condition est appelée « Cryo MP », pour Moyenne Pression.

5

1.3. Préparation des matrices

10 a/Café

Pour les essais réalisés sur le café, la matrice a été préparée à partir d'une préparation de 3L de café filtre, séparée en 3 lots de 1L chacun puis soumis à refroidissement tel que décrit ci-dessus.

15

b/Curcuma

Pour les essais sur le curcuma, la matrice a été préparée à partir d'un jus de curcuma obtenu par entrainement et broyage de racines de ladite plante entre deux vis sans fin enfermées dans un tube en forme de huit. Pour 1kg de racines, environ 750 g de jus sont obtenus. Celui-ci a ensuite été soumis au procédé objet de l'invention sans autre traitement intermédiaire.

20

c/Spiruline

Pour les essais de spiruline, 200 g d'une pâte de spiruline (algue fraîche récoltée, égouttée et pressée) a été diluée dans 800 g d'eau contenant 2g/L de sel. La préparation a ensuite été soumise au procédé objet de l'invention sans autre traitement intermédiaire.

25

EXEMPLE 2 : Réduction de temps de réalisation du procédé

30

Le procédé selon l'invention permet de préparer des produits déshydratés en un temps plus court que les procédés de surgélation-lyophilisation de l'état de la technique.

Tout d'abord la durée de préparation de l'échantillon est réduite puisque la cryogénie sous pression est un procédé instantané, contrairement aux procédés de congélation et cryogénie sans pression appliquée. Ensuite le produit peut être directement lyophilisé, sans étape préalable de refroidissement puisque la température des produits est d'environ -60°C à l'entrée dans le lyophilisateur.

35

Le temps nécessaire à l'obtention d'un produit lyophilisé a été étudié. Le résultat est présenté à la Figure 1.

5 Il s'agit de trois échantillons de café préparés en appliquant les conditions expérimentales particulières décrites au paragraphe 1.2.

10 On observe en premier lieu que le temps nécessaire à l'extraction de toute l'eau disponible est divisé par deux lorsque la cryogénie Cryo sous 5bars (MP) est utilisée, comparativement à l'usage de la congélation classique (Référence). Ce gain de temps est considérable. On observe par ailleurs que la cryogénie Cryo sous basse pression (BP) induit également un bénéfice intéressant, bien que moins important.

15 **EXEMPLE 3 : Propriétés physico-chimiques des poudres**

Les propriétés des poudres obtenues grâce au procédé selon l'invention ont ensuite été comparées à celles de poudres obtenues par un procédé classique (Référence).

20 **3.1. Observations générales**

On observe que les billes cryogénisées contenant du gaz dissous (Cryo BP et cryo MP) permettent d'obtenir, quelle que soit la pression appliquée, une poudre fine, qui se manipule simplement car dosable et non collante. La poudre obtenue ne reprend pas non plus l'humidité facilement lorsqu'elle est laissée dans des conditions ambiantes.

25 A contrario, la lyophilisation de Référence ne permet d'obtenir que des agglomérats de produit, qu'il faut généralement retraiter (par broyage par exemple) pour en faciliter voire en permettre l'utilisation.

30 **3.2. Densité des poudres**

De manière très surprenante, les poudres lyophilisées obtenues à partir de produits cryogénisés contenant du gaz dissous (Cryo BP et Cryo MP) sont beaucoup moins denses que celles obtenues à partir de produits congelés classiquement.

35 Le Tableau 1 ci-dessus présente les mesures de densités réalisées sur les poudres de café obtenues dans les trois différentes conditions.

Procédé	Densité de la poudre
Référence	1,15
Cryo BP	0,78
Cryo MP	0,40

Tableau 1 : Densité apparente des poudres de café sans tassement

- 5 On observe que la poudre Cryo MP est quasiment 3 fois moins dense que la poudre Référence, ce qui est considérable.

3.3. Observations des particules en microscopie optique

- 10 Ces mesures ont également pu être corrélées avec des observations microscopiques réalisées sur les trois poudres de café, obtenues dans les trois conditions expérimentales. Les reproductions de ces observations microscopiques sont présentées à la Figure 2.

- 15 De manière surprenante, bien que les billes surgelées soient non poreuses (le gaz incorporé est dissous et permet au produit de conserver sa structure « pleine », non poreuse), un relargage d'azote s'opère durant la lyophilisation ce qui permet la formation de particules de petite dimension, très poreuses. Plus la quantité de gaz dissous augmente, plus la porosité est importante. Le procédé sous pression produit ainsi une poudre de très faible densité
20 réduite en poudre par simple effritement ou écrasement).

La poudre peut tout de même être facilement compactée si nécessaire (ex : applications pharmaceutiques).

25 3.4. Vitesse de dissolution

- Les observations quant aux tailles de particules peuvent être corrélées à des différences de vitesse de dissolution des poudres obtenues dans l'eau. La réhydratation à chaud étant très rapide (quelques secondes) des cinétiques de dissolution ont été réalisées à 22°C pour être
30 plus discriminantes.

3.4.1. Dissolution d'une poudre de café

Les temps de réhydratation de préparations à 1% de café sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous. Pour chaque condition de préparation, 1g de café lyophilisé est versé dans 99g d'eau déminéralisée agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (modèle IKA Lab Disk réglé à 160tr/min). Le temps de réhydratation mesuré est celui nécessaire à ce que plus aucun grain
5 solide ne soit visible dans la solution.

Echantillon	Temps de réhydratation
Café Référence	1'53"
Café Cryo BP	1'23"
Café Cryo MP	58"

Tableau 2: Réhydratation dans l'eau distillée à 22°C de 1g de café dans 99g d'eau

Ces résultats montrent que la réhydratation est près de 2 fois plus rapide pour les échantillons Cryo MP comparée à celle des échantillons Référence. Ceci s'explique par une densité plus
10 faible de la poudre lyophilisée qui entraîne une plus forte porosité et donc un effet capillaire accentué permettant une hydratation plus rapide.

Cette corrélation est représentée à la Figure 3.

15 Cette corrélation n'était pas attendue, car les poudres de densité très faible présentent généralement des difficultés à être réhydratées. Elles ont en effet tendance à flotter plus facilement à la surface du liquide, l'eau dans notre cas, sans s'y solubiliser. Dans le cas de la présente invention, cette corrélation s'explique très certainement par les aspects de taille de
20 cristaux, illustrés à la Figure 2, induisant eux même ces variations de densités apparentes.

3.4.2. Dissolution d'une poudre de curcuma

Le curcuma est utilisé comme ingrédient alimentaire dans de nombreuses préparations et
25 recettes. Sa solubilité est un problème important pour son addition dans des préparations aqueuses.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une poudre de curcuma très facilement dispersable dans les aliments. Une expérience de dissolution d'un curcuma commercial en
30 poudre et du curcuma préparé par le procédé « cryo MP » a été réalisée.

Une agitation d'une minute a été réalisée pour les 2 produits dans l'eau distillée à 22°C. A l'issue de l'agitation, visuellement, le produit « Cryo sous pression » est très bien dispersé voire très largement solubilisé. Le produit industriel n'est que très peu solubilisé.

5

Pour mettre en évidence les différences de solubilisation, les 2 produits sont laissés à reposer pendant 10 minutes. La photo reproduite en Figure 4 montre que le procédé décrit dans ce brevet produit une solution très homogène (Figure 4A) alors que le produit industriel n'est pas du tout solubilisé et le curcuma se dépose au fond du bécher (Figure 4B).

10

EXEMPLE 4 : Propriétés organoleptiques des poudres

Les propriétés organoleptiques ont ensuite été étudiées.

15

Le profil olfactif de chaque café a été déterminé par double chromatographie phase gaz ultrarapide (Nez électronique Heraclès II, AlphaMos). Pour cela 0,01 g de chaque échantillon ont été prélevés dans un vial de 20mL et placés à 40°C pendant 1h pour permettre la libération des arômes qui sont ensuite analysés de façon automatisée. Chaque analyse est répétée 3 fois.

20

4.1. Analyse par nez électronique

Trois analyses (en triplicata) ont été réalisées sur chaque échantillon et les chromatogrammes moyens sont présentés à la Figure 5.

25

Nous constatons que les profils des 3 préparations (référence surgelée, cryogénisé BP et MP) présentent les mêmes pics d'arômes. Le café cryogénisé BP présente même 3 pics supplémentaires aux temps de rétention de 35s, 40s et 46 s. Globalement, nous remarquons aussi que l'intensité des pics détectés est supérieure pour les produits cryogénisés sous pression comparativement à la Référence. Cela se traduit par une meilleure intensité olfactive lors de la réhydratation du café (cf, analyse sensorielle).

30

De manière très surprenante, les propriétés organoleptiques des produits obtenus à partir de produits cryogénisés contenant du gaz dissous (cryo BP et cryo MP) sous pression sont beaucoup moins modifiées que celles obtenues dans les conditions de Référence à partir de produits congelés classiquement (Cref). En particulier, les goûts et arômes sont bien mieux préservés dans le cas où la cryogénie sous pression (BP ou MP) est utilisée.

35

On observe deux phénomènes remarquables. Tout d'abord, l'intensité des pics est plus basse pour la Référence (Figure 5A, courbes inférieures), quel que soit le pic. L'intensité la plus importante est plus souvent obtenue pour les conditions de Cryo BP. Sur la Figure 5B, on observe par ailleurs que certains pics sont très marqués pour Cryo BP (pic mis en évidence par les flèches) alors qu'ils sont très peu marqués voir absents dans les deux autres cas. L'analyse des molécules responsables de ces pics indique qu'il s'agit vraisemblablement de molécules aromatiques connues du café fraîchement torréfié. Ces molécules sont toutes disponibles chez des fournisseurs de molécules aromatiques purifiées afin d'exhausser le goût des cafés et d'autres préparations alimentaires. Il est donc bien intéressant que ces molécules soient « naturellement » plus présentes dans les préparations obtenues grâce au procédé objet de la présente invention.

Ces résultats montrent le plus grand potentiel aromatique des cafés lyophilisés obtenus selon le procédé objet de l'invention.

4.2. Analyse par Composante principale

Une Analyse en Composante Principale (ACP) est réalisée sur les différents échantillons de café pour évaluer leur rendu olfactif global par le nez électronique.

Les résultats sont présentés à la Figure 6.

Cette analyse globale conduit à l'obtention d'un indice de discrimination entre les échantillons de 62, ce qui est significatif. Cet indice de discrimination s'explique à plus de 75% par la différence d'aire entre les pics (représenté par la composant principale 1, notée CP1).

Les distances euclidiennes entre les échantillons sont indiquées au Tableau 3.

Echantillons Comparés	Distance euclidienne	Significativité
(Cryo BP – Cryo MP)	4.8	p<0.001
(Cryo BP – Référence)	8.84	p<0.001
(Cryo MP – Référence)	12.72	p<0.001

Tableau 3 : Distance euclidienne entre les échantillons

Les distances euclidiennes sont importantes entre les cafés cryogénisés sous pression et la Référence surgelée. Les produits sont très significativement différents. La cryogénie sous pression produit des cafés de profils aromatiques différents d'une surgélation classique. L'éloignement est d'autant plus important que la pression est élevée. Globalement l'augmentation de pression augmente l'intensité olfactive des cafés. Ceci est un résultat tout à fait surprenant et valide l'intérêt de l'emploi de la cryogénie sous pression.

4.3. Analyse sensorielle des cafés

45 personnes ont été appelées à comparer les 3 cafés (préparés selon les conditions Référence, Cryo BP et Cryo MP tels que définies précédemment), détecter si des différences existent entre les 3 cafés et, si des différences existent, les classer par ordre de préférence.

Le café « référence » a été détecté comme fortement différent des 2 autres cafés par 93% des dégustateurs. Ce café a été détecté à 76% comme « moins aromatique » que les 2 autres. Les deux cafés Cryo BP et Cryo MP ont été détectés différents par 61% des dégustateurs. Cette différence est donc moins sensible que la différence entre les cafés cryogénisés et la Référence. Parmi les dégustateurs qui ont jugé les 2 cafés cryogénisés différents, 64% ont préféré le café Cryo MP en raison d'un « développement aromatique plus marqué ».

Cette analyse montre que le procédé décrit ici produit un café différent d'un procédé de congélation classique (Référence) et que, dans le cas du café, l'augmentation de la pression dans le procédé améliore la qualité aromatique du café.

EXEMPLE 5 : Couleurs des poudres

La couleur des poudres de café a été analysée en fonction des trois conditions de préparation décrites précédemment.

Les analyses colorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un colorimètre DataColor Konica-Minolta suivant la procédure de mesure standardisée dans le référentiel L, a, b.

Les résultats sont présentés au Tableau 4.

Procédé	L	a	b
Cryo MP	79,25	11,14	27,07

Cryo BP	73,75	11,55	23,65
Référence	64,42	8,23	11,83

Tableau 4 : Analyses colorimétriques des poudres de café selon le référentiel L, a, b.

5 Les mesures montrent que la « luminance L » (également appelée « clarté ») s'accroît avec la quantité de gaz dissout et donc lorsque la densité de la poudre diminue. Le café cryogénisé sous 5 bars de pression puis lyophilisé présente une teinte nettement plus claire (luminance plus élevée) que les autres échantillons.

10 Cette relation entre densité et luminance est validée dans la Figure 7 qui présente la forte corrélation ($R^2=0,98$) existant entre densités et luminances des 3 poudres de café lyophilisé.

15 Pour les facteurs de couleur (a et b), il apparaît que les procédés Cryo MP et Cryo BP » conduisent à des valeurs proches alors que le procédé de congélation de Référence fournit une poudre moins rouge (paramètre a) et moins jaune (paramètre b) que les 2 autres poudres cryogénisées. L'écart de couleur ΔE^* entre la Référence et la poudre Cryo MP est hautement significatif ($\Delta E^*=21,46$). Cette différence significative de teinte permet l'identification de poudres cryogénisées sous pression.

20 Ces résultats sont un indicateur additionnel de la différence de qualité de la poudre de café en fonction des procédés de lyophilisation mis en œuvre.

25 En conclusion, les cafés préparés sous pression, selon le procédé de l'invention, sont plus clairs, plus aromatiques, et se dissolvent mieux que le café préparé selon le procédé Référence. Ces propriétés sont dues au procédé et comme le montre les résultats obtenus avec le curcuma, sont applicables de manière générale à tout type de produits.

EXEMPLE 6 : Propriété thermique des poudres

30 Les mesures de caractérisation thermique des 3 poudres de café ont été réalisées par DSC (Differential Scanning Colorimetry) modulée.

Les résultats sont présentés à la Figure 8.

35 Ces résultats montrent une transition vitreuse des cafés lyophilisés dans les conditions de Référence et dans les conditions Cryo BP très proches. Par contre, il apparaît une différence

très sensible (de l'ordre de 10°C) pour le procédé Cryo MP. Cela traduit un changement de structure modifiant la zone de transition du produit vers des températures plus faible. En effet, la composition étant la même et en absence de l'eau cette diminution ne peut être due qu'à une organisation moléculaire différente avec d'avantage d'interactions dans les systèmes

5 Référence et Cryo BP. Les molécules sont plus libres et plus mobiles (moins d'interactions) dans le procédé Cryo MP.

EXEMPLE 7 : Préservation des principes actifs présents dans la matrice

10

Des échantillons de spiruline en poudre, traités selon les trois protocoles décrits au point 1.2, ont été conservés dans le temps, à température ambiante, et des mesures de la quantité de phycocyanine C ont été réalisées par spectrophotométrie, après réhydratation des échantillons et lyse des cellules par sonication, à intervalles réguliers. Les résultats sont

15 présentés à la Figure 10.

On observe que la quantité de phycocyanine C diminue au cours du stockage pour tous les échantillons. La quantité reste toutefois plus importante dans les échantillons traités selon la présente invention (BP et MP) que dans les échantillons traités classiquement (Référence). De

20 manière intéressante, les résultats sont comparables quelle que soit la pression appliquée dans les deux conditions présentées.

Le procédé selon l'invention permet donc de conserver et préserver dans le temps des actifs sous forme sèche et stable, de manière bien plus efficace que ce qui peut être obtenu en

25 congélation classique puis lyophilisation.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un produit déshydraté consistant à :
 - a) disposer d'un produit sous forme d'une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse ;
 - b) dissoudre un gaz dans ladite matrice par passage dans une zone dense en molécules de gaz, une telle densité étant obtenue (i) soit grâce au flux de gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique, (ii) soit par une élévation de la pression, (iii) soit par combinaison de ces deux moyens ;
 - c) cryogéniser ladite matrice riche en gaz obtenue à l'étape b) à une pression permettant de maintenir ledit gaz dissout pour obtention de granules, de particules ou de billes surgelées ;
 - d) lyophiliser lesdites granules, particules ou billes ;
 - e) obtenir ledit produit déshydraté sous forme de poudre.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape d) de lyophilisation peut être réalisée soit immédiatement à la suite de l'étape c) de cryogénie, soit ultérieurement après stockage desdites granules, particules ou billes surgelées.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel ledit gaz est un gaz inerte.
4. Poudre déshydratée susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3.
5. Poudre selon la revendication 3 caractérisée par la présence de particules de forme sphérique.
6. Poudre selon l'une des revendications 4 ou 5 caractérisée en ce que la taille de particules est inférieure à 30 microns mesurée par microscopie optique.
7. Poudre selon l'une des revendication 4 à 6 caractérisée en qu'elle est sous forme compactée.
8. Poudre selon l'une des revendications 4 à 7 caractérisée en ce qu'elle comprend de la spiruline, de la curcumine, du gingembre ou de la truffe.
9. Utilisation d'une poudre telle que définie à l'une des revendications 4 à 8 en agroalimentaire ou en cosmétique.

10. Poudre selon l'une des revendications 4 à 8 pour son utilisation en pharmacie ou en santé humaine ou animale
- 5 11. Équipement pour la mise en œuvre du procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend :
- un moyen pour dispenser une matrice liquide, semi-liquide ou pâteuse ;
 - un réceptacle contenant un fluide cryogénique dans lequel la matrice est reçue pour y être cryogénisée et transformée en granules, particules ou billes surgelées ;
 - 10 - une zone de passage de la matrice située entre le moyen pour dispenser la matrice et le réceptacle ;
 - un moyen pour générer une zone dense de molécules de gaz dans la zone de passage, ledit moyen étant soit (i) un flux de gaz généré par l'évaporation d'un fluide cryogénique, soit (ii) un moyen de mise sous pression, soit (iii) la combinaison de ces
 - 15 deux moyens ;
 - un lyophilisateur pour transformer les granules, particules ou billes surgelées sous forme de poudres déshydratées.

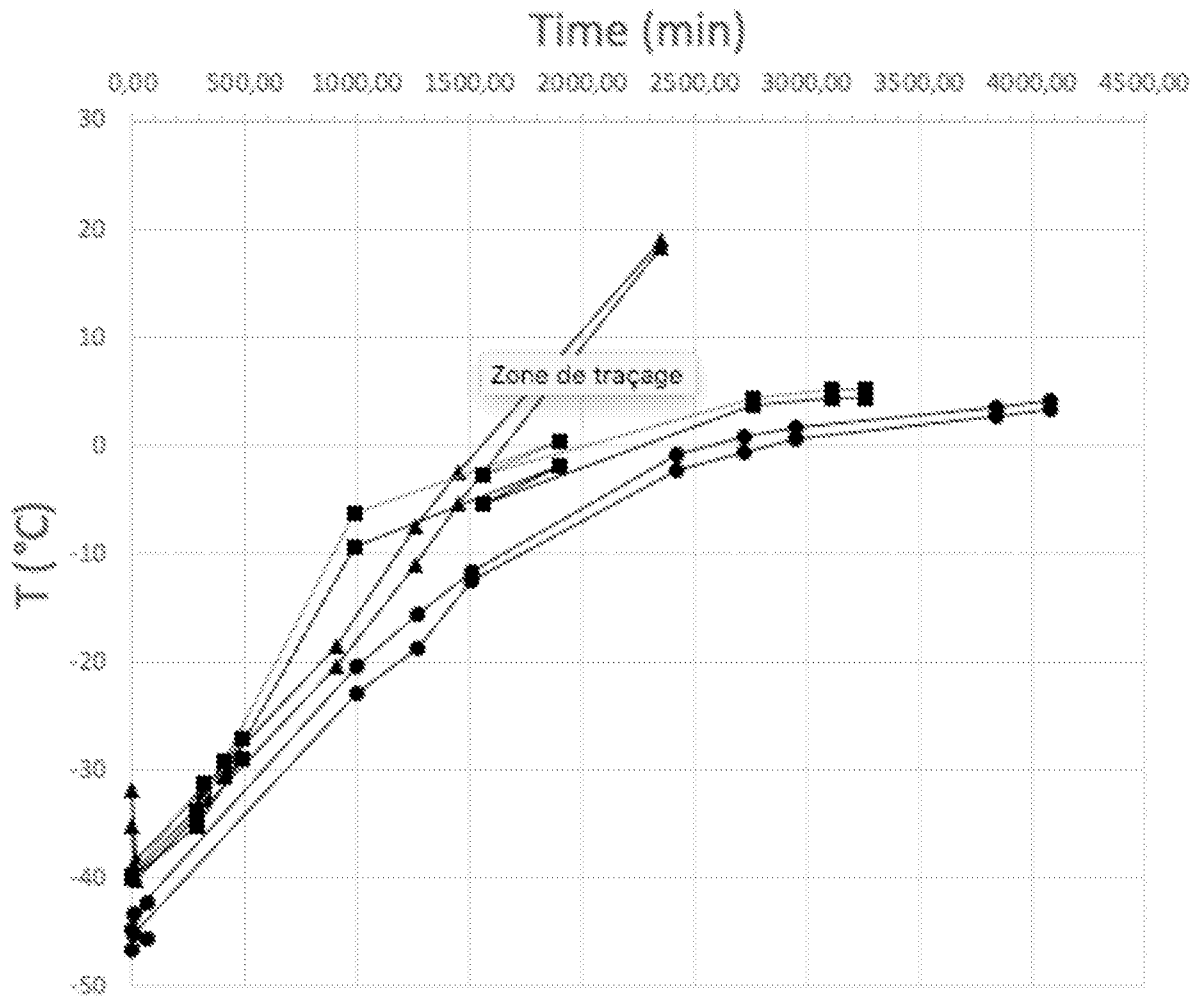


Figure 1

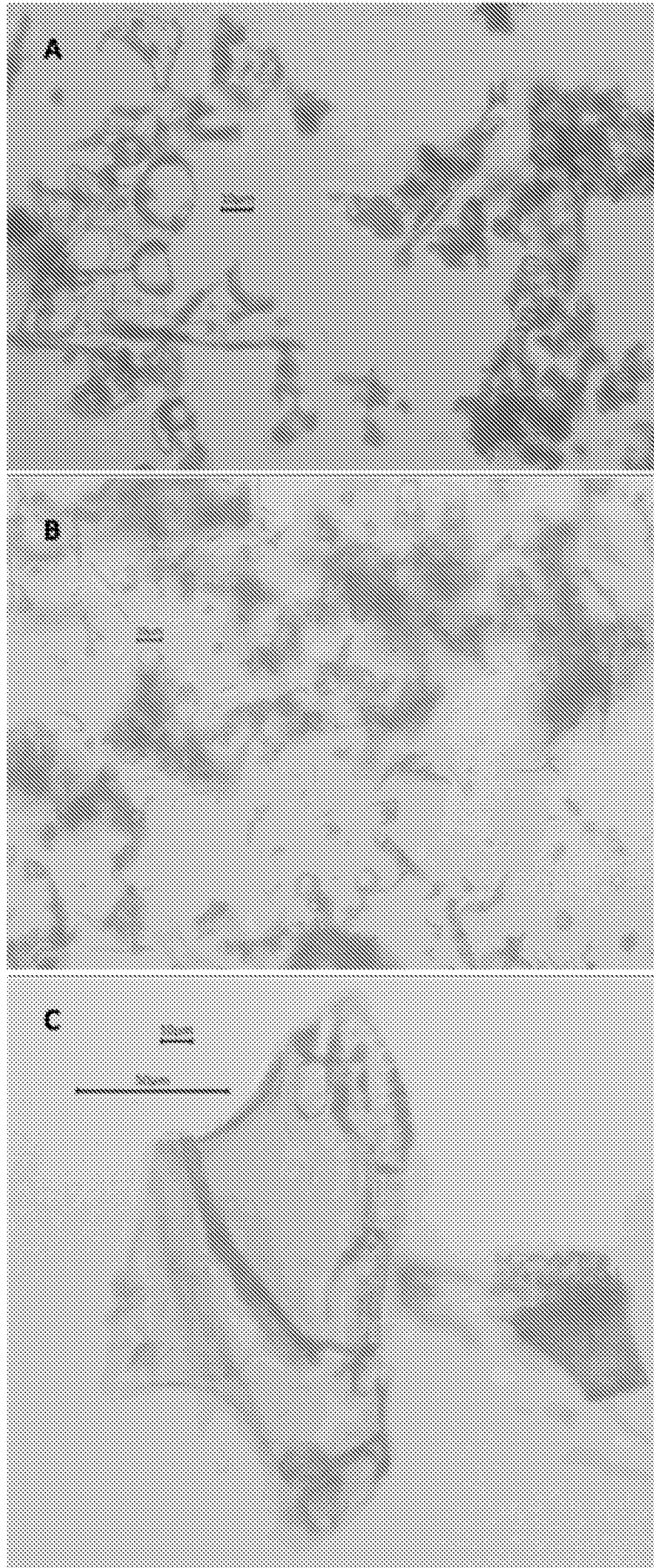


Figure 2

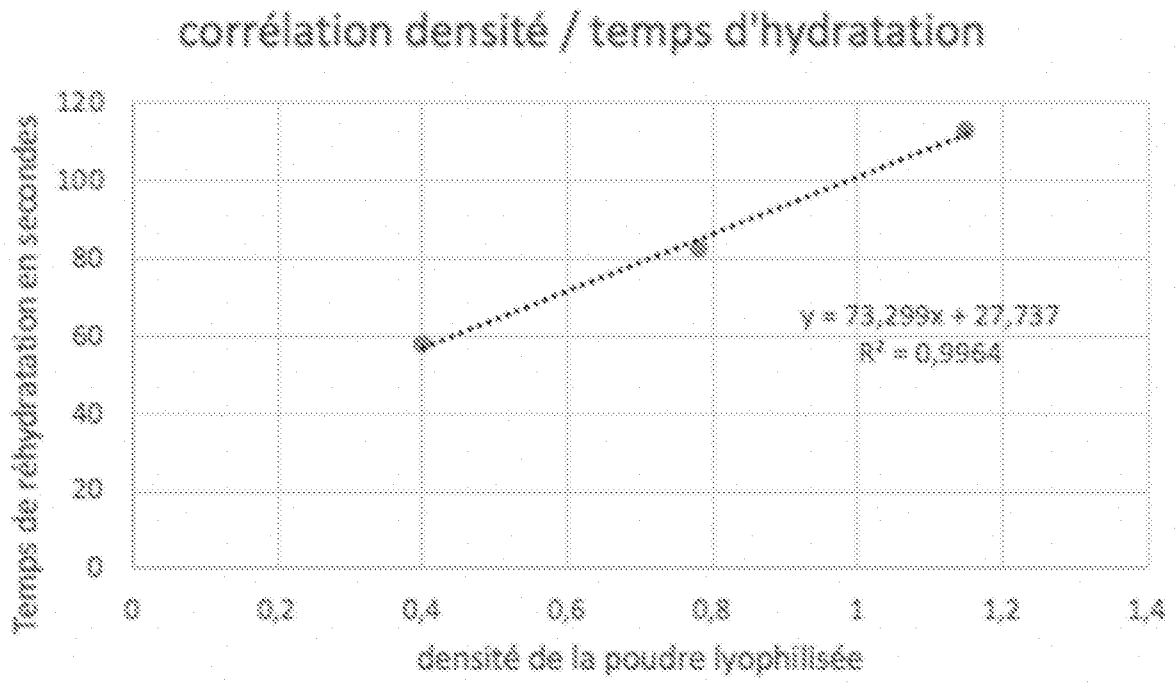


Figure 3

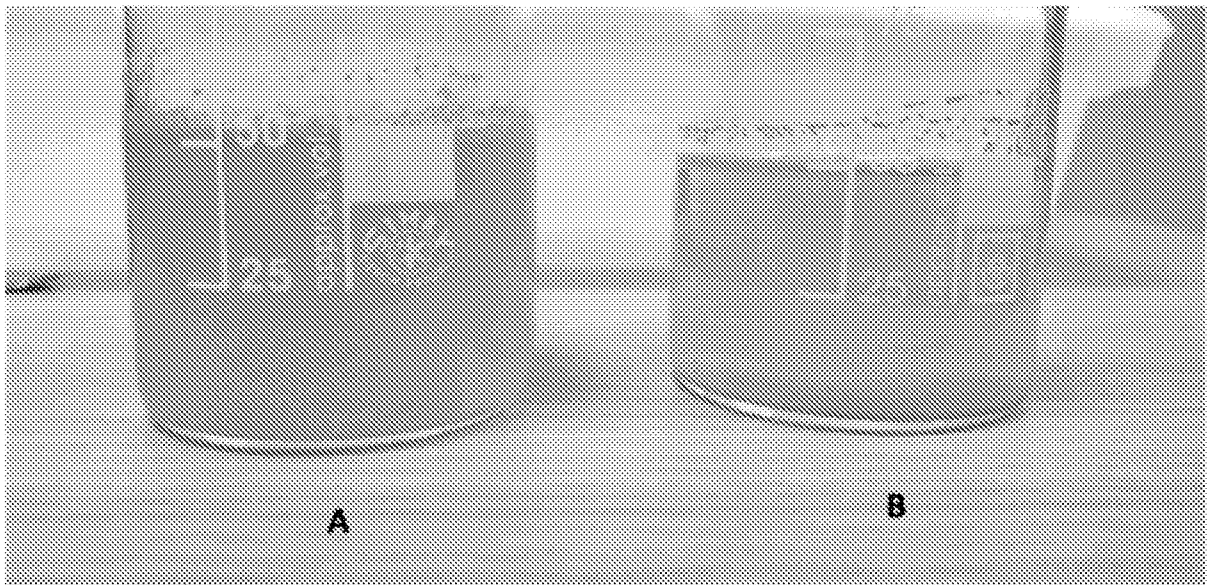


Figure 4

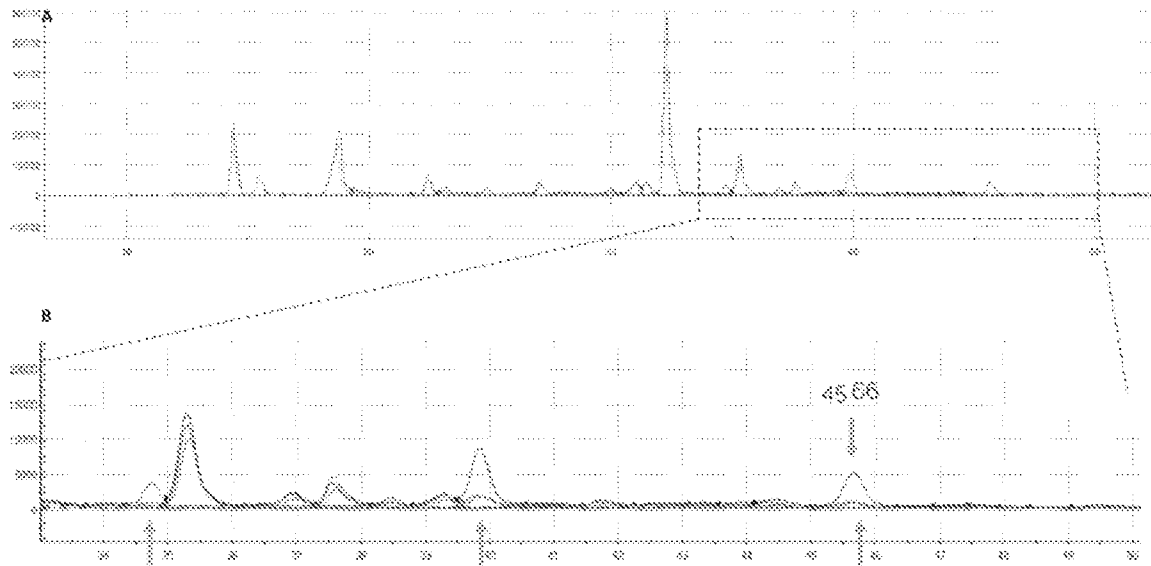


Figure 5

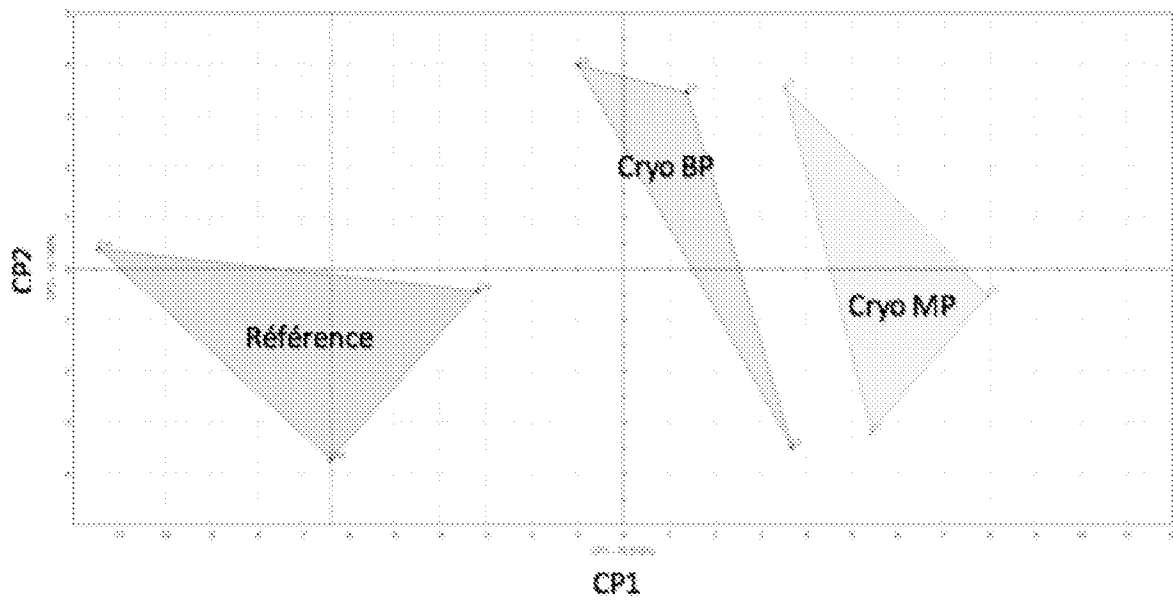


Figure 6

Relation entre luminance et densité

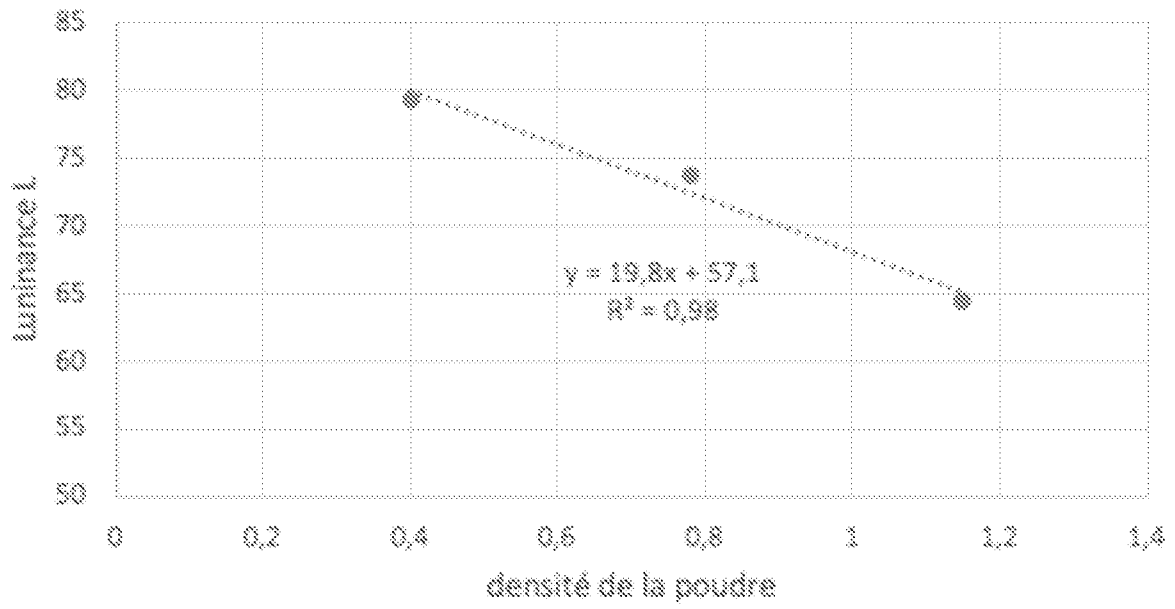


Figure 7

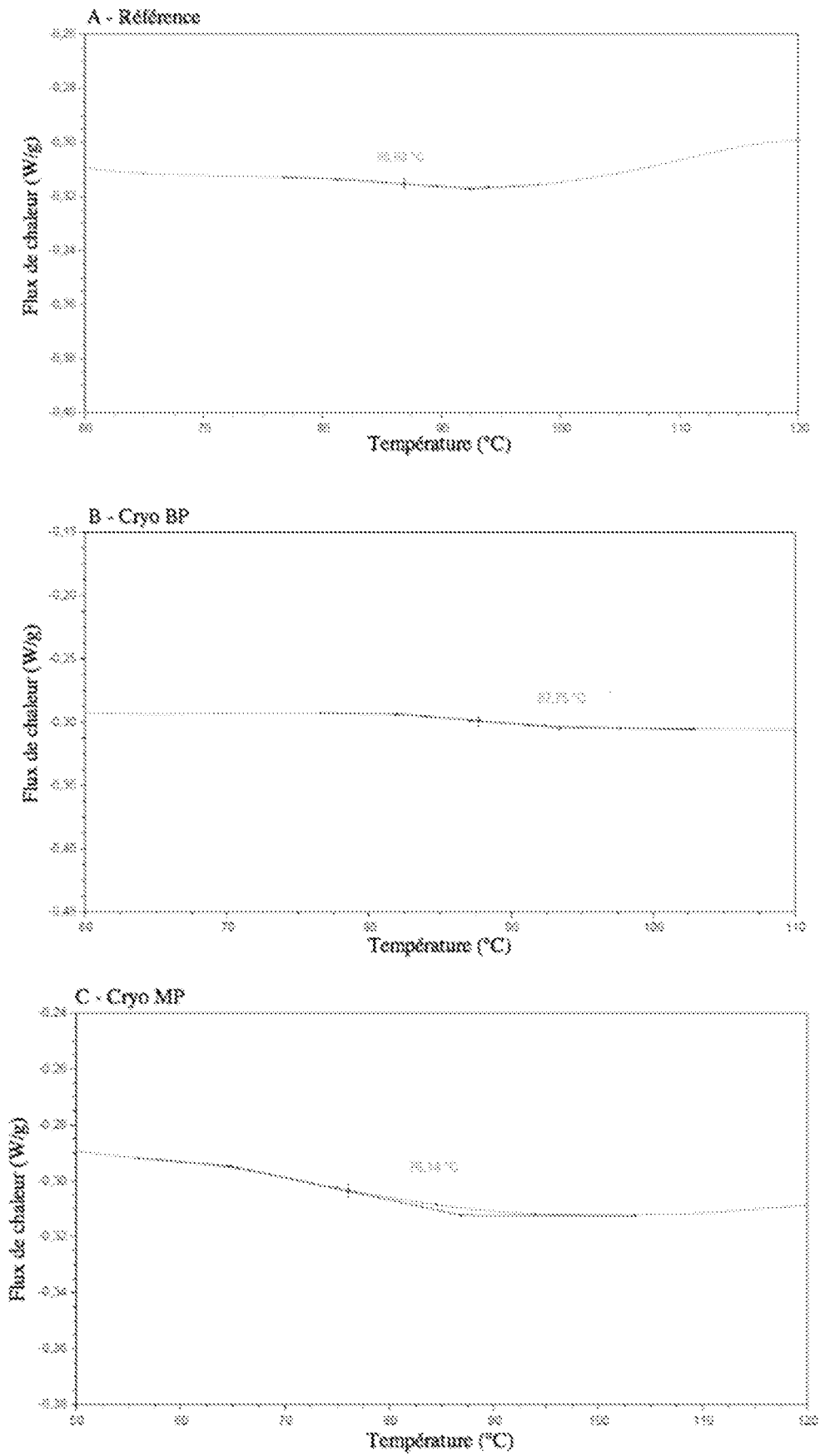


Figure 8

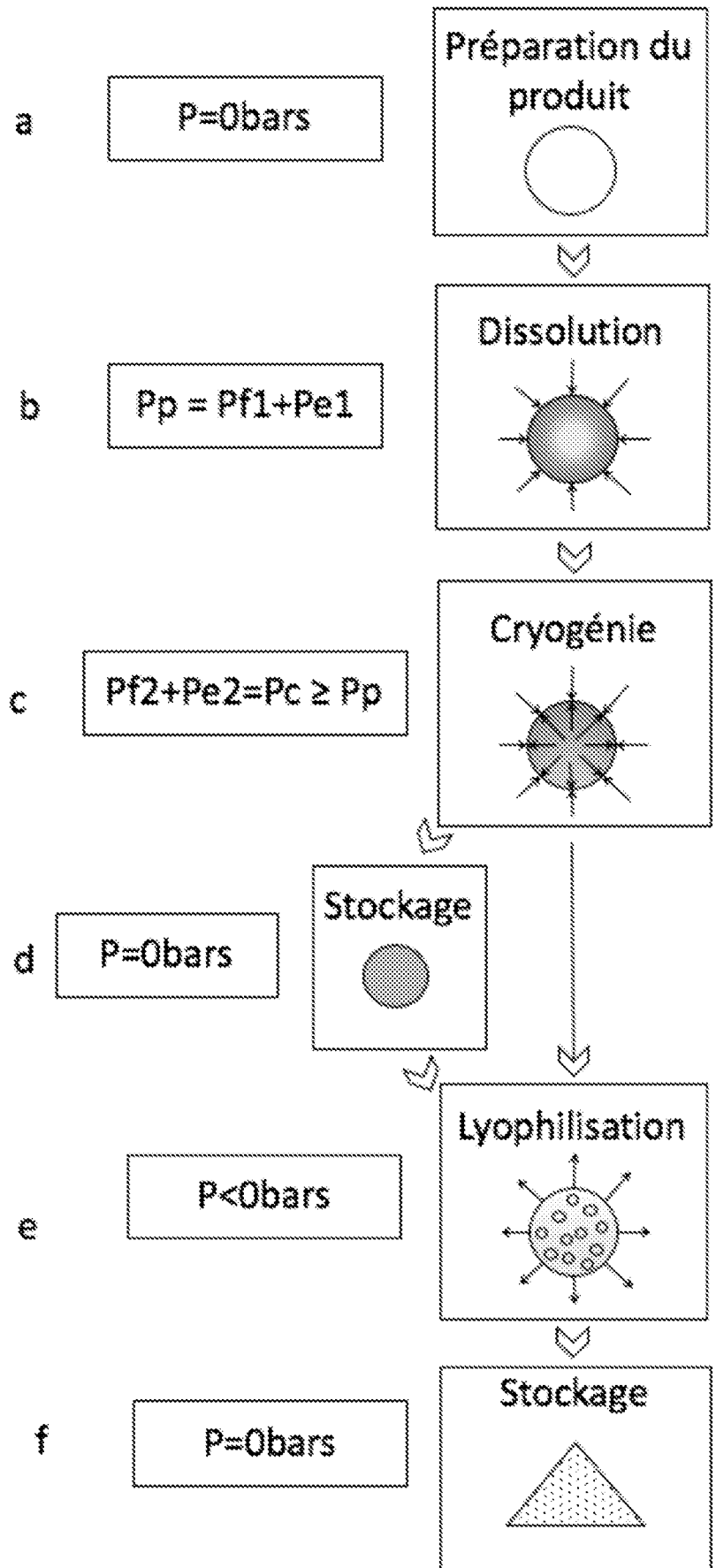


Figure 9

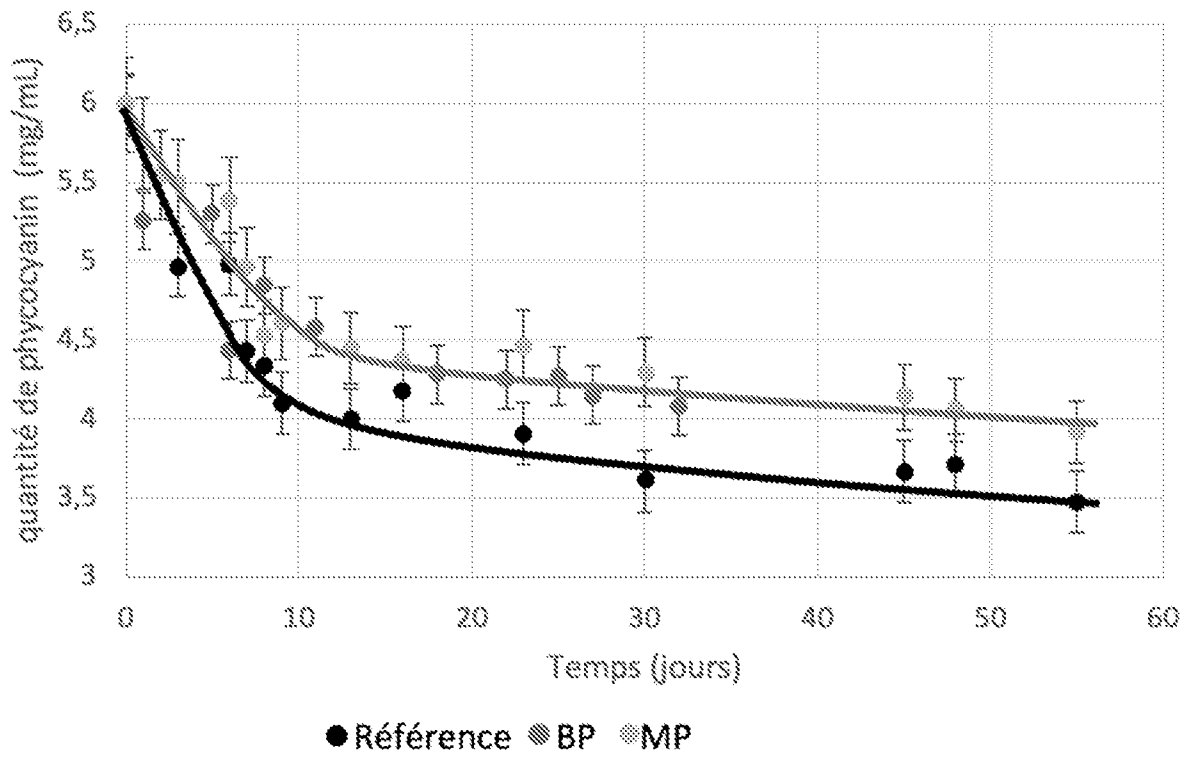


Figure 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/051196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A23B 4/037(2006.01)i; A23L 3/375(2006.01)i; A23L 3/44(2006.01)i; A23L 3/42(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A23B; 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, FSTA, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008043909 A2 (DESJARDINS-LAVISSE ISABELLE [FR]; DESOBRY STEPHANE [FR] ET AL.) 17 April 2008 (2008-04-17) cited in the application abstract page 2, lines 18-28 claims 1-10	1-3,8
X Y	WO 0128525 A2 (ALKERMES INC [US]) 26 April 2001 (2001-04-26) abstract page 9, line 27 - page 10, line 2 claims 1,2,3,4,9,10,37,39,40,45,46	4-6,10,11 1-3,8
X Y	KR 20190071382 A (ADLF [KR]) 24 June 2019 (2019-06-24) abstract paragraphs [0007], [0009], [0016], [0017], [0020], [0021], [0022], [0023], [0024] claims 1-3	11 1-3,8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 September 2020		Date of mailing of the international search report 02 October 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer de La Tour, Camille Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/051196

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KR 20110007128 U (DONG B K) 19 July 2011 (2011-07-19) abstract paragraphs [0002], [0005], [0007] claim 1	11 1-3,8
X	US 2019133150 A1 (LEE EUN JUNG [KR] ET AL) 09 May 2019 (2019-05-09) abstract claims 1-18	4-7,9,10
A	EP 0201698 A1 (NESTLE SA [CH]) 20 November 1986 (1986-11-20) abstract examples 1-7 claims 1-10	1-11
A	ES 2194558 A1 (ROS SANMARTIN RICARDO [ES]) 16 November 2003 (2003-11-16) abstract claim 1	1-11
A	EP 2199258 A1 (CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHE [IT]; SIRI ANTONIO SERGIO [IT]) 23 June 2010 (2010-06-23) abstract paragraphs [0007], [0022] - [0024] claim 1	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/051196

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2008043909	A2	17 April 2008	CA	2666518	A1	17 April 2008
				DK	2086359	T3	03 November 2014
				EP	2086359	A2	12 August 2009
				ES	2520027	T3	11 November 2014
				FR	2906688	A1	11 April 2008
				PL	2086359	T3	27 February 2015
				PT	2086359	E	28 October 2014
				US	2010055285	A1	04 March 2010
				WO	2008043909	A2	17 April 2008
				WO	0128525	A2	26 April 2001
AU	761472	B2	05 June 2003				
CA	2388653	A1	26 April 2001				
EP	1221943	A2	17 July 2002				
JP	2003512316	A	02 April 2003				
US	6284283	B1	04 September 2001				
US	2002028252	A1	07 March 2002				
WO	0128525	A2	26 April 2001				
KR	20190071382	A	24 June 2019	NONE			
KR	20110007128	U	19 July 2011	NONE			
US	2019133150	A1	09 May 2019	US	2019133150	A1	09 May 2019
				WO	2019093584	A1	16 May 2019
EP	0201698	A1	20 November 1986	AU	582426	B2	23 March 1989
				CA	1280031	C	12 February 1991
				CN	86103023	A	29 October 1986
				EP	0201698	A1	20 November 1986
				ES	8706397	A1	16 July 1987
				HU	200898	B	28 September 1990
				IN	167147	B	08 September 1990
				JP	H0795923	B2	18 October 1995
				JP	S61254145	A	11 November 1986
				KR	860008725	A	18 December 1986
				MX	171442	B	26 October 1993
				NZ	215627	A	28 July 1988
				PH	23178	A	19 May 1989
				PT	82488	A	01 May 1986
				SU	1480751	A3	15 May 1989
				ZA	862241	B	26 November 1986
ES	2194558	A1	16 November 2003	NONE			
EP	2199258	A1	23 June 2010	EP	2199258	A1	23 June 2010
				IT	1392558	B1	09 March 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/051196

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A23B4/037 A23L3/375 A23L3/44 A23L3/42 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) A23B 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, FSTA, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2008/043909 A2 (DESJARDINS-LAVISSE ISABELLE [FR]; DESOBRY STEPHANE [FR] ET AL.) 17 avril 2008 (2008-04-17) cité dans la demande abrégé page 2, lignes 18-28 revendications 1-10	1-3,8
X	WO 01/28525 A2 (ALKERMES INC [US]) 26 avril 2001 (2001-04-26) abrégé	4-6,10,11
Y	page 9, ligne 27 - page 10, ligne 2 revendications 1,2,3,4,9,10,37,39,40,45,46	1-3,8
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 23 septembre 2020	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/10/2020	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé de La Tour, Camille	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KR 2019 0071382 A (ADLF [KR]) 24 juin 2019 (2019-06-24)	11
Y	abrégé alinéas [0007], [0009], [0016], [0017], [0020], [0021], [0022], [0023], [0024] revendications 1-3	1-3,8
X	----- KR 2011 0007128 U (DONG B K) 19 juillet 2011 (2011-07-19)	11
Y	abrégé alinéas [0002], [0005], [0007] revendication 1	1-3,8
X	----- US 2019/133150 A1 (LEE EUN JUNG [KR] ET AL) 9 mai 2019 (2019-05-09) abrégé revendications 1-18	4-7,9,10
A	----- EP 0 201 698 A1 (NESTLE SA [CH]) 20 novembre 1986 (1986-11-20) abrégé exemples 1-7 revendications 1-10	1-11
A	----- ES 2 194 558 A1 (ROS SANMARTIN RICARDO [ES]) 16 novembre 2003 (2003-11-16) abrégé revendication 1	1-11
A	----- EP 2 199 258 A1 (CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHER [IT]; SIRI ANTONIO SERGIO [IT]) 23 juin 2010 (2010-06-23) abrégé alinéas [0007], [0022] - [0024] revendication 1	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/051196

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2008043909	A2	17-04-2008	CA	2666518	A1	17-04-2008
			DK	2086359	T3	03-11-2014
			EP	2086359	A2	12-08-2009
			ES	2520027	T3	11-11-2014
			FR	2906688	A1	11-04-2008
			PL	2086359	T3	27-02-2015
			PT	2086359	E	28-10-2014
			US	2010055285	A1	04-03-2010
			WO	2008043909	A2	17-04-2008

WO 0128525	A2	26-04-2001	AT	304349	T	15-09-2005
			AU	761472	B2	05-06-2003
			CA	2388653	A1	26-04-2001
			EP	1221943	A2	17-07-2002
			JP	2003512316	A	02-04-2003
			US	6284283	B1	04-09-2001
			US	2002028252	A1	07-03-2002
			WO	0128525	A2	26-04-2001

KR 20190071382	A	24-06-2019	AUCUN			

KR 20110007128	U	19-07-2011	AUCUN			

US 2019133150	A1	09-05-2019	US	2019133150	A1	09-05-2019
			WO	2019093584	A1	16-05-2019

EP 0201698	A1	20-11-1986	AU	582426	B2	23-03-1989
			CA	1280031	C	12-02-1991
			CN	86103023	A	29-10-1986
			EP	0201698	A1	20-11-1986
			ES	8706397	A1	16-07-1987
			HU	200898	B	28-09-1990
			IN	167147	B	08-09-1990
			JP	H0795923	B2	18-10-1995
			JP	S61254145	A	11-11-1986
			KR	860008725	A	18-12-1986
			MX	171442	B	26-10-1993
			NZ	215627	A	28-07-1988
			PH	23178	A	19-05-1989
			PT	82488	A	01-05-1986
			SU	1480751	A3	15-05-1989
			ZA	862241	B	26-11-1986

ES 2194558	A1	16-11-2003	AUCUN			

EP 2199258	A1	23-06-2010	EP	2199258	A1	23-06-2010
			IT	1392558	B1	09-03-2012
