

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 11.08.00.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.02.02 Bulletin 02/07.

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

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BARRY CALLEBAUT FRANCE
Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LECOUCPEAU JEAN PAUL.

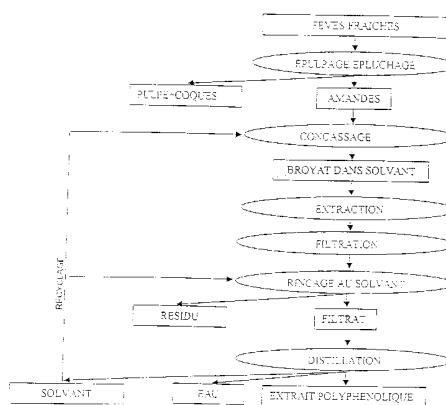
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ARMENGAUD AINE.

⑤④ PROCEDE DE PRODUCTION DE POLYPHENOLS A PARTIR DE FEVES DE CACAO.

⑤⑦ Procédé d'extraction des composés polyphénoliques
contenus dans le cacao caractérisé en ce qu'il consiste à :

- partir de fèves fraîches, fermentées ou non, qui sont débarrassées de leurs pulpe et coque, de manière à obtenir des amandes propres;
- concasser lesdites amandes en présence d'un solvant;
- filtrer le mélange obtenu;
- rincer le filtrat à l'aide dudit solvant et
- distiller le filtrat afin d'obtenir un extrait riche en polyphénols.



La présente invention concerne un procédé de production de polyphénols à partir de fèves de cacao.

On sait que le cacao contient des polyphénols. Ainsi, la graine fraîche de cacao contient environ 40% d'eau, 30 à 35% de matière grasse, 4 à 6% de polyphénols, 1,5% de xanthines, le reste étant constitué de protéines de l'amidon, de la cellulose et des sucres. A cet égard on peut se reporter notamment aux articles suivants :

- « Cacao procyanidins: major flavanoids and identification of some minor metabolites » de L.J. Porter, Z. Ma et B.G. Chan, publié dans *Phytochemistry* vol.35, n°5 pp 1657-1663, 1991 et

- « Epicatechin content in fermented and unfermented cocoa beans » de H. Kim et P.G. Keeney, publié dans *Journal of food science* - vol.49 (1984) pp 1090-1092 .

On sait que le cacao est originaire d'Amérique du Sud et que ses fruits ou cabosses sont cueillis, les fèves extraites sont mises à fermenter pendant généralement cinq à six jours avant d'être séchées. Au cours de cette fermentation il se produit un certain nombre de réactions biochimiques se traduisant notamment par la destruction des germes, la formation de précurseurs d'arôme et une dégradation partielle des polyphénols par suite d'une oxydation enzymatique ou d'un tannage des protéines. On considère que 70 à 80% des polyphénols sont dégradés lors de la fermentation.

Par ailleurs, il est connu que les polyphénols présentent notamment des propriétés anti-oxydantes et anti-radicalaires qui peuvent être utilisées avec profit en médecine pour le traitement notamment de maladies cardio-vasculaires, de l'hypertension, du cholestérol, des affections virales et microbiennes. En outre, des études montrent leur capacité d'inhibition de certaines souches cancéreuses. On peut se reporter à cet égard à l'article « Chemical and Physiological functions of green tea polyphenols » publié dans *Innovations in food technology*, novembre 1998, pp 41-46.

Compte tenu du fait que le cacao contient des polyphénols et de l'importance de l'utilisation des polyphénols dans le domaine médical, on a été

amené à tenter d'extraire du cacao, les composés polyphénoliques qu'il contient, notamment dans le but de réaliser des aliments et boissons diététiques contenant cet anti-oxydant. Ainsi WO 98/09533 et US-A-6 015 913 décrivent un procédé d'extraction des polyphénols contenus dans le cacao. Ce procédé connu exige un

5 pré-traitement préliminaire des fèves de cacao qui est généralement constitué d'un traitement thermique et/ou chimique en vue notamment de réaliser un dégraissage des fèves. Un tel pré-traitement constitue un inconvénient majeur en ce sens qu'il nuit au rendement de l'extraction des polyphénols contenus dans le cacao.

Afin de pallier les inconvénients des procédés connus d'extraction des

10 polyphénols à partir du cacao, l'invention apporte un procédé nouveau traitant les fèves sans leur faire subir de pré-traitement préalable, notamment de dégraissage, ce qui permet d'obtenir une amélioration du rendement d'extraction.

En conséquence, la présente invention a pour objet un procédé d'extraction des composés polyphénoliques contenus dans le cacao caractérisé en

15 ce qu'il consiste à :

- partir de fèves fraîches, fermentées ou non, qui sont débarrassées de leurs pulpe et coque, de manière à obtenir des amandes propres;
- concasser lesdites amandes en présence d'un solvant;
- filtrer le mélange obtenu;
- 20 - rincer le filtrat à l'aide dudit solvant et
- distiller le filtrat afin d'obtenir un extrait riche en polyphénols.

Selon une variante de la présente invention, on met en oeuvre des fèves de cacao marchandes c'est-à-dire de fèves ayant subies une fermentation , et

25 séchées, dont les grains sont réhumidifiés avant concassage, par exemple avec 30 à 50% d'eau tiède.

Parmi les solvants pouvant être utilisés dans le procédé, objet de l'invention, on peut citer notamment le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le butanol 2, le propanol 2, en toutes proportions, en mélange avec de l'eau, notamment de l'eau

30 pure. De préférence, la teneur en solvant est supérieure à 50% en volume.

Selon la présente invention, l'étape de distillation du filtrat contenant les composés polyphénoliques est conduite à une température comprise entre 50 et

60° C sous une pression résiduelle de 12 à 20 KPa, afin d'évaporer l'eau contenue dans le filtrat.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-après en référence aux dessins annexés qui en illustrent deux exemples de mise en oeuvre dépourvus de tout caractère limitatif. Sur les dessins :

- la figure 1 est un schéma représentant les étapes successives du procédé, objet de l'invention, et

- la figure 2 est un schéma similaire à celui de la figure 1 illustrant la variante du procédé de l'invention selon laquelle on met en oeuvre des fèves marchandes dont les grains sont réhumidifiés avant de subir les opérations de broyage dans un solvant, d'extraction et de distillation.

On se réfère en premier lieu à la figure 1.

Selon l'invention, les fèves fraîches fermentées ou non, sont débarrassées de la pulpe et de la coque par une opération d'épulpage/épluchage, par exemple en utilisant un dispositif du type « parmentière ». On obtient ainsi des amandes propres qui sont concassées, par exemple dans un broyeur à couteaux, en présence d'un solvant qui ainsi qu'on l'a précisé ci-dessus peut être choisi dans le groupe comprenant notamment le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le butanol 2, le propanol 2, en toutes proportions, en mélange avec de l'eau, notamment de l'eau pure. De préférence, la teneur en solvant est supérieure à 50% en volume (en tenant compte de l'eau apportée par les fèves).

Le mélange amandes concassées/solvant peut éventuellement être laissé à infuser de quelques heures à plusieurs jours à chaud ou à froid. Si cette infusion est effectuée à chaud, il convient d'éviter des températures trop élevées (c'est-à-dire supérieures à 60°C) afin de limiter l'oxydation enzymatique et la dégradation chimique des composés polyphénoliques, ce qui permet de préserver au maximum les vertus anti-oxydantes de ces derniers.

Le mélange est ensuite filtré et rincé plusieurs fois à l'aide du solvant utilisé. On effectue ensuite une distillation en vue d'obtenir un extrait sec, riche en polyphénols. Cette distillation est de préférence conduite à une température de 50 à 60°C afin d'éviter une dégradation des composés polyphénoliques, soit une pression résiduelle de 12 à 20 KPa en vue d'évaporer l'eau contenue dans le filtrat.

Comme indiqué sur le schéma de la figure 1, le solvant récupéré lors de l'étape de distillation du filtrat peut être recyclé dans l'étape de concassage des amandes.

La variante du procédé illustrée par la figure 2 diffère du procédé décrit ci-dessus en référence à la figure 1 uniquement par le fait que le procédé est mis en oeuvre à partir de fèves marchandes de cacao, c'est-à-dire de fèves ayant subies une fermentation puis un séchage, les grains ainsi obtenus étant ensuite soumis à une étape de réhumidification après décortiquage, cette étape étant réalisée avec 30 à 50% d'eau tiède, avant l'étape de broyage dans le solvant. Une telle réhumidification permet aux parois cellulaires des amandes de retrouver leur élasticité et donc de ne pas être brisées lors du concassage en présence du solvant. Le pourcentage de lipides extrait, bien que plus important qu'avec les fèves fraîches non réhumidifiées, reste limité.

On a donné ci-après des exemples chiffrés de données résultant de mises en oeuvre du procédé, objet de l'invention.

DEGRE ALCOOLIQUE (24 h maturation)

	Ethanol 20°	Ethanol 50°	Ethanol 70°	Ethanol 87°
% extrait sec	9,8	15,6	11,1	10,8
composition extrait (%)				
lipides	0,3	0,1	3,5	12,2
xanthines	11,6	11,1	8,5	15,1
polyphenols	25,4	36,4	54,3	43,5
activité anti-radicalaire			27,3	

TEMPS D'EXTRACTION AVEC ETHANOL A 70°

5		1 heure	2 heures	4 heures	8 heures
	% extrait sec	11,2	11,4	10	9,6
	composition				
	extrait (%)				
10	lipides	3,3	3,9	6,1	2,8
	xanthines	15,7	15,3	15,3	12,4
15	polyphenols	47,4	50,4	50,8	51,1

TEMPS D'EXTRACTION AVEC ETHANOL A 70° (suite)

20		16 heures	24 heures	72 heures	96 heures
	% extrait sec	9,5	11,1	10,1	10,6
	composition				
	extrait (%)				
25	lipides	2,6	3,5	4	4,6
30	xanthines	9,5	8,5	7,5	10,7
	polyphenols	51,3	54,3	50,8	48
35	activité anti-radicalaire		27,3		

40

45

50

5

AUTRES TYPES DE SOLVANTS 24 heures maturation

10

	eau froide	eau à 60°C	acétone (70%)	Propanol 2 (70%)
% extrait sec	8,8	13,4	12	14,4
composition extrait (%)				
lipides	0,6	8,7	0,1	3,6
xanthines	8,6	9,4	5,6	9,9
polyphenols	17,2	19,1	61,1	45,5

25

ORIGINES DES FEVES DE CACAO (24 heures maturation)

30

	Cameroun	Guinée EQ
% extrait sec	11,1	9,5
composition extrait (%)		
lipides	0,4	4,9
xanthines	8,5	8,3
polyphenols	54,3	40,2
activité anti-radicalaire	27,3	

50

ESSAI SUR FEVES FERMENTEES (24 heures maturation)

5		Côte d'Ivoire
	% extrait sec	9,4
	composition	
	extrait sec (%)	
10	lipides	9,5
	xanthines	10,5
15	polyphenols	19

Dans les données qui précèdent :

- 20
- Xanthines représentent de la théobromine et de la caféine,
 - les pourcentages en polyphénols sont exprimés en équivalent acide gallique, selon la méthode FOLIN CIOCALTEU et
 - l'activité anti-radicalaire a été évaluée selon le test au DPPH (radical 1,1 diphenyl-2-picryl-hydroxy) exprimé en équivalent micromole de catéchine
- 25 nécessaire pour réduire 50% du DPPH.

On a indiqué ci-après des exemples non limitatifs d'utilisation de l'extrait polyphénolique obtenu par la mise en oeuvre du procédé, objet de l'invention. Cet extrait peut être utilisé en temps que supplémentation dans de nombreux produits alimentaires. Le titulaire a testé l'addition de polyphénols extraits

30 avec de l'éthanol à 70°, dans des produits chocolatés. Dans tous les exemples indiqués ci-après on a procédé à une comparaison entre le produit avec addition d'extraits polyphénoliques et un produit exempt d'une telle addition :

CHOCOLAT NOIR

	Composition : pâte de cacao :	56%
35	sucre	27,90%
	beurre de cacao	16%
	vanille :	0,07%
	extrait polyphenols :	1%

Dégustation : le jury était composé de 18 personnes : 12 personnes sur 18 ont préféré le chocolat avec addition d'extrait polyphénolique. Il a été trouvé plus rond et plus aromatique.

CHOCOLAT AU LAIT

5	Composition : pâte de cacao :	7,60%
	sucre	41,60%
	beurre de cacao	27,50%
	lait gras :	22,70%
	lecithine :	0,57%
10	vaniline :	0,01%
	extrait polyphénols :	0,50%

Dégustation : le jury était composé de 15 personnes.

Résultat : couleur légèrement plus rosée; aucune
15 différence significative n'a été relevée en ce qui concerne le goût du produit.

PREPARATION BOISSON POUR DISTRIBUTEUR AUTOMATIQUE

	Composition : sucre	53%
20	poudre de cacao	
	fortement dégraissée	14%
	vaniline :	0,01
	lait (0%)	33%
	extrait polyphénolique :	0,30%

25

Dégustation : le jury était composé de 9 personnes.

25 grammes de cette préparation ont été additionnés de
200 ml d'eau chaude.

Résultat : aucune différence significative n'a été relevée
30 entre les deux préparations.

Il demeure bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux divers exemples de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus mais qu'elle englobe toutes les variantes.

REVENDICATIONS

5

1/ Procédé d'extraction des composés polyphénoliques contenus dans le cacao caractérisé en ce qu'il consiste à :

- partir de fèves fraîches, fermentées ou non, qui sont débarrassées de leurs pulpe et coque, de manière à obtenir des amandes propres;
- concasser lesdites amandes en présence d'un solvant;
- filtrer le mélange obtenu;
- rincer le filtrat à l'aide dudit solvant et
- distiller le filtrat afin d'obtenir un extrait riche en polyphénols.

15

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre des fèves de cacao marchandes c'est-à-dire des fèves ayant subies une fermentation, et séchées, dont les grains sont réhumidifiés avant concassage, par exemple avec 30 à 50% d'eau tiède.

20

3/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solvants utilisés sont choisis dans le groupe comprenant notamment le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le butanol 2, le propanol 2, en mélange avec de l'eau, notamment de l'eau pure.

25

4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur en solvant, dans ledit mélange, est supérieure à 50% en volume.

5/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de distillation du filtrat contenant les composés polyphénoliques est conduite à une température comprise entre 50 et 60° C sous une pression résiduelle de 12 à 20 KPa.

30

6/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange amandes concassées/solvant est laissé à infuser de quelques heures à plusieurs jours, à chaud ou à froid avant l'étape de filtration.

7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la température durant ladite étape d'infusion est inférieure à 60°C.

FIG. 1

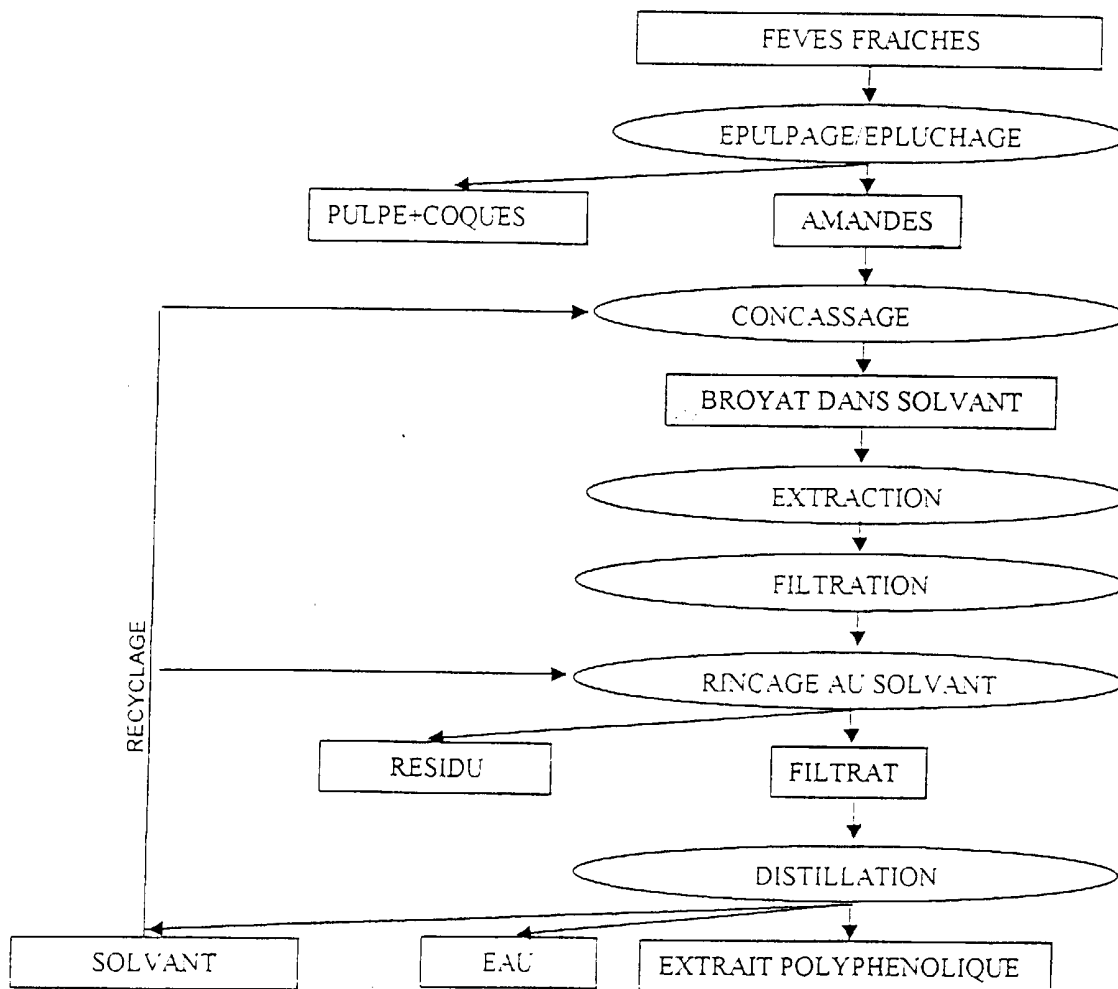
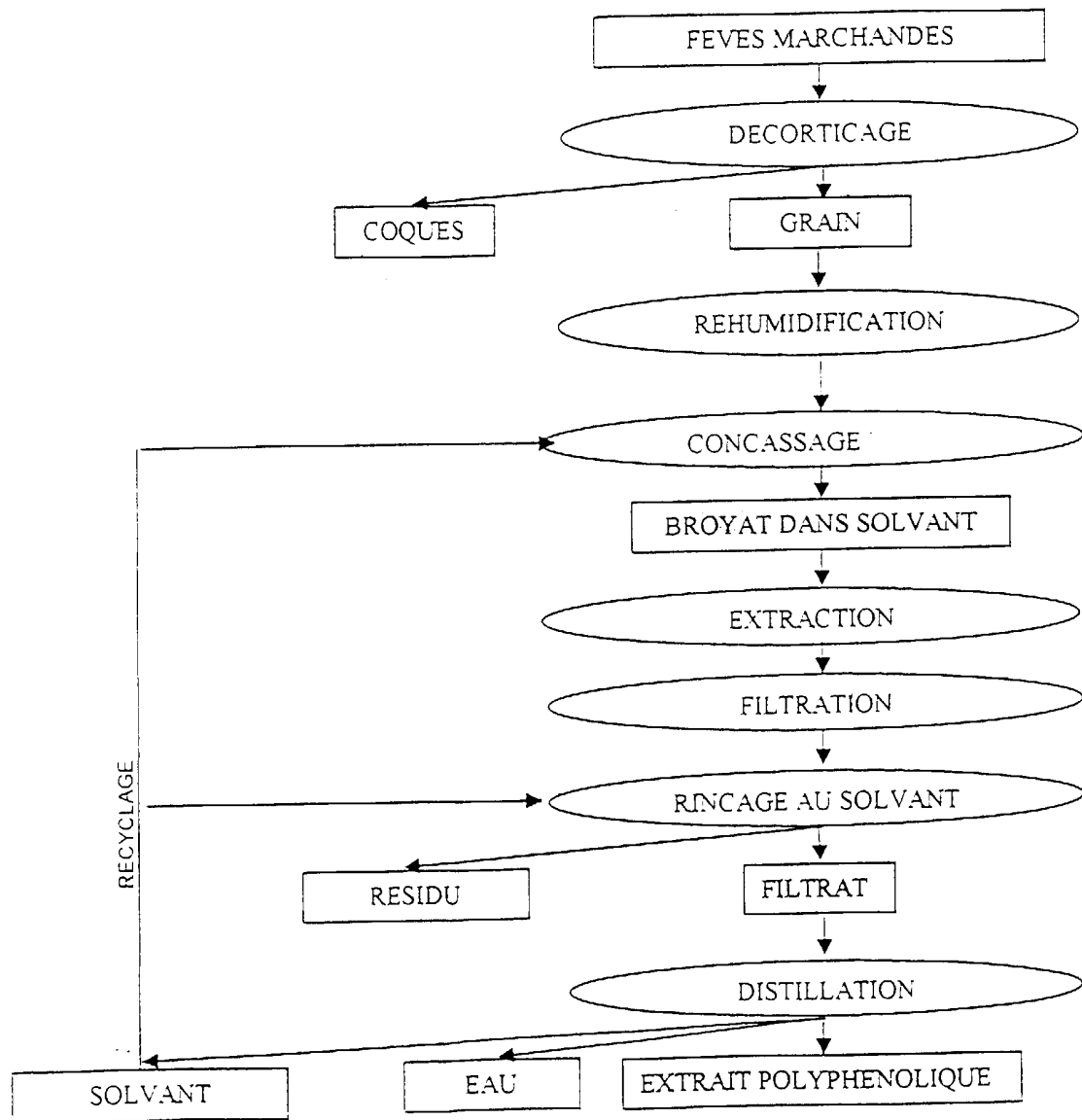


FIG. 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

2812873

N° d'enregistrement
national

FA 590025
FR 0010603

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 234018 A (MEIJI SEIKA KAISHA LTD), 9 septembre 1997 (1997-09-09) * abrégé *	1-7	C07C37/74 C07C39/00
Y	US 4 352 746 A (REHACEK JOSEF ET AL) 5 octobre 1982 (1982-10-05) * colonne 2, ligne 16 - ligne 23 * * colonne 5, ligne 8 - ligne 18; revendications 1,5,6 *	1,3,4	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 février 2000 (2000-02-29) & JP 11 308978 A (MEIJI SEIKA KAISHA LTD), 9 novembre 1999 (1999-11-09) * abrégé *	1,3,4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 février 1996 (1996-02-29) & JP 07 274894 A (MEIJI SEIKA KAISHA LTD), 24 octobre 1995 (1995-10-24) * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A23G
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 11, 26 décembre 1995 (1995-12-26) & JP 07 213251 A (MEIJI SEIKA KAISHA LTD), 15 août 1995 (1995-08-15)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 427 (C-1235), 10 août 1994 (1994-08-10) & JP 06 128164 A (HITOSHI ITO;OTHERS: 01), 10 mai 1994 (1994-05-10)		
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 avril 2001		Guyon, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

2812873

N° d'enregistrement
national

FA 590025
FR 0010603

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 943 675 A (FRISCHE GMBH) 22 septembre 1999 (1999-09-22) * le document en entier *	1	
A	GB 2 223 944 A (LOTTE CONFECTIONERY CO LTD) 25 avril 1990 (1990-04-25) * revendications; exemples 1,2 *	1-7	
A	US 6 015 913 A (HAMMERSTONE JR JOHN F ET AL) 18 janvier 2000 (2000-01-18)		
A	WO 99 45788 A (MARS INC ;MYERS MARY E (US); WHITACRE ERIC J (US); NWOSU CHIGOZIE) 16 septembre 1999 (1999-09-16) * page 9, ligne 29 - ligne 32 * * page 13, ligne 30 - page 14, ligne 20; revendications 1,5,7,10,17,25,28 *	1	
A	WO 97 36597 A (HAMMERSTONE JOHN F JR ;POST LAURIE S (US); BUCK MARGARET M (US); M) 9 octobre 1997 (1997-10-09)		
A	EP 1 026 164 A (ADM COCOA B V) 9 août 2000 (2000-08-09)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 avril 2001		Guyon, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)