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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
18 mars 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/022788 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : C13D 3/16, C13K 13/00, B01D 61/02, A23L 2/74, A23C 9/142, 9/146, 9/144

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002593

(22) Date de dépôt international : 27 août 2003 (27.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 11042 6 septembre 2002 (06.09.2002) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **APPLEXION** [FR/FR]; 264, avenue de la Mauldre, F-78680 Epone (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **THEOLEYRE, Marc-André** [FR/FR]; 14, rue Montecristo, F-75020 Paris (FR).

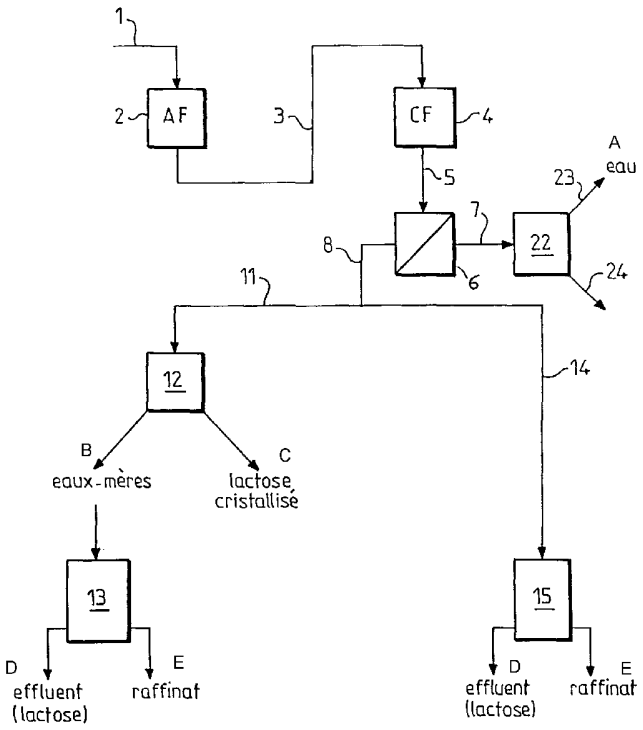
(74) Mandataires : **KEDINGER, Jean-Paul** etc.; Cabinet Malemont, 42, avenue du Président Wilson, F-75116 Paris (FR).

(81) États désignés *(national)* : AU, NZ, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PREPARING GRANULATED SUGAR FROM AN AQUEOUS SUGAR SOLUTION CONTAINING MONOVALENT AND POLYVALENT ANIONS AND CATIONS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SUCRE CRISTALLISÉ Á PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE SUCRÉE CONTENANT DES ANIONS ET DES CATIONS MONOVALENTS ET POLYVALENTS



A... WATER
B... MOTHER LIQUOR
C... CRYSTALLISED LACTOSE
D...EFFLUENT (LACTOSE)
E...RAFFINATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the nanofiltration purification of an aqueous solution containing one or more sugars, polyvalent cations, monovalent metallic cations, mineral polyvalent anions and monovalent anions and/or organic acid anions. The invention is characterised in that it comprises the following operations: (a) substitution of at least one part of said polyvalent cations and/or said mineral polyvalent anions and organic acid anions respectively with monovalent metallic cations and/or monovalent anions; (b) nanofiltration of the solution resulting from operation (a) in order to obtain a retentate; and (c) crystallisation of at least one part of the retentate obtained in operation (b).

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de purification par nanofiltration d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les opération: (a) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents et/ou desdits anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques respectivement par des cations métalliques monovalents et/ou des anions monovalents, (b) de nanofiltration de la solution résultant de l'opération (a) pour obtenir un rétentat, et (c) de cristallisation d'une partie au moins du rétentat obtenu en (b).

WO 2004/022788 A1

(84) États désignés *(régional)* **:** brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AU, NZ, brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)*

— *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

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

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

Procédé de préparation de sucre cristallisé à partir d'une solution aqueuse sucrée contenant des anions et des cations monovalents et polyvalents

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de sucre cristallisé à partir d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, avec purification préalable de cette solution aqueuse par nanofiltration.

La purification par déminéralisation de produits liquides (tels qu'un sirop de glucose, des jus sucrés ou du lactosérum) au moyen de résines échangeuses d'ions est connue depuis de nombreuses années.

Le principe d'une telle déminéralisation est de faire percoler un tel produit liquide à travers une résine cationique et une résine anionique, le contre-ion de la première étant l'ion H^+ et le contre-ion de la seconde l'ion OH^-.

En passant sur la résine cationique, les cations du produit liquide sont échangés avec les ions H^+ de la résine et en passant sur la résine anionique, les anions du produit sont échangés avec les ions OH^- de cette résine, les ions H^+ et OH^- ainsi libérés desdites résines s'associant pour donner de l'eau.

La régénération des résines ainsi utilisées est réalisée par passage d'un acide sur la résine cationique et d'une base sur la résine anionique et selon les rendements de régénération, les effluents de régénération peuvent contenir jusqu'à 2 à 3 fois la charge minérale extraite du produit liquide traité.

De tels effluents fortement salins constituent indiscutablement une source de nuisance.

En résumé, la déminéralisation de liquides contenant des minéraux au moyen de résines échangeuses d'ions impose l'utilisation d'un acide et d'une base pour leur régénération. Outre le coût de ces produits chimiques, cette opération de déminéralisation produit des effluents salins polluants et dont le traitement est onéreux.

Par ailleurs, la technique de nanofiltration est couramment utlisée comme moyen de pré-concentration de solutions aqueuses contenant des minéraux. Les ions monovalents de ces minéraux traversent la membrane de nanofiltration et se retrouvent donc pour

l'essentiel dans le perméat, tandis que leurs ions polyvalents sont retenus par cette membrane et se retrouvent, pour l'essentiel, concentrés dans le rétentat ; on obtient ainsi un effet de purification par déminéralisation qui reste cependant insuffisant.

Le but de la présente invention est la mise au point d'un procédé de préparation de sucre cristallisé comprenant une purification préalable économe en énergie et en produits chimiques et limitant la quantité et le nombre d'effluents produits.

L'idée à la base de ce procédé réside dans la modification de la composition ionique, sans déminéralisation, de la solution aqueuse à traiter afin d'améliorer l'effet de déminéralisation d'une nanofiltration mise en oeuvre sur la solution aqueuse ainsi modifiée.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation de sucre cristallisé à partir d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, tels que lactate et citrate, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations :

(a) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents et/ou desdits anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques respectivement par des cations métalliques monovalents et/ou des anions monovalents pour obtenir une solution aqueuse appauvrie en cations polyvalents et/ou en anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques et contenant lesdits cations métalliques monovalents et/ou lesdits anions monovalents, et

(b) de nanofiltration de la solution résultant de l'opération (a) pour obtenir en tant que rétentat, un jus sucré aqueux enrichi en sucres, en cations polyvalents et en anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques et en tant que perméat, un effluent aqueux contenant l'essentiel des anions et cations métalliques monovalents,

(c) de cristallisation d'une partie au moins du rétentat résultant de l'opération (b), pour obtenir du sucre cristallisé et des eaux-mères enrichies en anions et cations métalliques monovalents.

L'opération (a) ci-dessus livre une solution aqueuse enrichie en anions et/ou en cations métalliques monovalents et fortement appauvrie en cations polyvalents et en anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques.

Au cours de l'opération (b), les sucres de la solution aqueuse issue de l'opération (a) se retrouvent dans le rétentat dans lequel se retrouvent également principalement les cations polyvalents et les anions polyvalents minéraux et/ou les anions d'acides organiques, restants. Quant aux ions monovalents, ils se retrouvent pour l'essentiel dans le perméat.

Il est à noter que grâce à l'opération (a) préalable, qui ne constitue pas en soi une opération de déminéralisation, on augmente dans la solution aqueuse la proportion des ions monovalents par rapport aux ions polyvalents et anions d'acides organiques ce qui entraîne une augmentation du taux de déminéralisation de ladite solution aqueuse au cours de l'opération (b).

Lorsque l'on cherche à éliminer de préférence les cations polyvalents présents dans la solution aqueuse à purifier, dans l'opération (a) la substitution des cations polyvalents est avantageusement effectuée simultanément à la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques ou encore plus avantageusement effectuée sur la solution aqueuse ayant préalablement subi la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques.

Par ailleurs, lorsque l'on cherche à éliminer de préférence les anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques présents dans la solution aqueuse à purifier, dans l'opération (a) la substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques est avantageusement effectuée simultanément à la substitution des cations polyvalents ou encore plus avantageusement effectuée sur la solution aqueuse ayant préalablement subi la substitution des cations polyvalents.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, l'opération (a) de substitution comprend le traitement de la solution aqueuse avec une résine cationique dont le contre-ion est un cation métallique monovalent et/ou avec une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent.

Par ailleurs, le cation métallique monovalent formant le contre-ion de la résine cationique et l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique sont de préférence de même nature que respectivement lesdits cations métalliques monovalents et lesdits anions monovalents présents dans la solution aqueuse de départ; ceci évite l'introduction dans le processus d'ions étrangers et rend plus avantageux, comme on le verra ci-après, les opérations de régénération des résines cationique et anionique susmentionnées.

Selon une caractéristique importante du procédé de la présente invention, ce procédé comprend de préférence également une opération:

(d) de régénération de la résine cationique et/ou anionique, notamment par traitement de celle(s)-ci par du perméat obtenu lors de l'opération (b) de nanofiltration ci-dessus, ce perméat étant préalablement concentré au degré souhaité.

En procédant de la sorte, on fait utilisation, pour la régénération, des ions monovalents initialement présents dans la solution aqueuse à purifier ; ceci évite la mise en oeuvre de produits chimiques coûteux extérieurs au procédé et limite la production d'effluents source de nuisance.

Selon diverses variantes, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une ou plusieurs des opérations suivantes :

(e) chromatographie d'une partie au moins des eaux-mères produites par l'opération (c) de cristallisation, pour obtenir un effluent enrichi en sucre et un raffinat enrichi en anions et cations métalliques monovalents ;

(f) chromatographie d'une partie du rétentat résultant de l'opération (b), pour obtenir un effluent enrichi en sucre et un raffinat enrichi en anions et cations métalliques monovalents ; et

(g) traitement du perméat résultant de l'opération (b), par osmose inverse ou électrodialyse pour produire de l'eau et une fraction aqueuse enrichie en anions et cations métalliques monovalents.

On notera que selon une autre caractéristique du procédé de la présente invention, la résine cationique et/ou la résine anionique peuvent être régénérées par traitement de celle(s)-ci avec au moins

l'un des liquides suivants, éventuellement concentrés, combinés à une partie du perméat obtenu lors de l'opération (b) : eaux-mères obtenues lors de l'opération (c), raffinat obtenu lors de l'opération (e), rfinat obtenu lors de l'opération (f), fraction aqueuse obtenue lors de l'opération (g).

Le procédé selon l'invention peut en particulier être utilisé pour la purification d'un lactosérum, d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum ou d'un jus sucré de betterave, de canne à sucre, de chicorée ou de topinambour, ce lactosérum, perméat ou jus comprenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, des anions Cl^-, des cations Na^+ et K^+ et des anions choisis essentiellement dans le groupe constitué par les anions phosphate et sulfate, les anions issus d'acides organiques et leurs mélanges.

La présente invention est illustrée ci-après, de manière non limitative, par la description d'un exemple de purification, faite en référence à la figure unique qui est la représentation schématique d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

La solution aqueuse soumise à ce procédé est dans l'exemple choisi, un perméat obtenu par ultrafiltration d'un lactosérum. Un tel perméat comprend pour l'essentiel du lactose, des acides organiques et des minéraux (en particulier des cations, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, des anions Cl^- et phosphate et des anions d'acides organiques, tels que citrate et lactate).

Ce perméat est amené par un conduit 1 à l'entrée d'une colonne 2 garnie d'une résine anionique forte (AF), puis de la sortie de cette colonne 2 par un conduit 3 à l'entrée d'une colonne 4 garnie d'une résine cationique forte (CF).

La résine cationique forte est sous la forme Na^+ ou K^+, c'est-à-dire que son contre-ion est l'ion Na^+ ou K^+ ; la résine anionique forte est sous la forme Cl^-, c'est-à-dire que son contre-ion est l'ion Cl^-.

On notera qu'en variante, ces deux résines pourraient être utilisées en mélange, auquel cas une seule colonne serait suffisante.

Lors du passage du perméat sur la résine anionique, il échange ses anions polyvalents minéraux (phosphate) et anions d'acides

organiques (lactate, citrate) avec les ions Cl^- de la résine ; lors de son passage sur la résine cationique, il échange ses cations polyvalents (Ca^{2+}, Mg^{2+}) avec les ions Na^+ ou K^+ de la résine.

Le perméat se trouve ainsi débarrassé d'une partie substantielle de ses cations et anions polyvalents minéraux et de ses anions d'acides organiques, lesquels cations et anions ont été remplacés par des cations et anions monovalents ; ce perméat contient donc pour l'essentiel du lactose, des ions Na^+, K^+ et Cl^-, des cations Ca^{2+}, Mg^{2+} résiduels, des anions phosphate résiduels et des anions d'acides organiques résiduels.

La solution aqueuse issue de la colonne 4 est ensuite amenée par un conduit 5 dans un appareil de nanofiltration 6 comportant une ou des membranes de nanofiltration perméables aux ions monovalents mais retenant le lactose, les ions polyvalents et les ions d'acides organiques.

Ainsi, sont issus de l'appareil 6 :

- d'une part, par le conduit 7 un perméat enrichi en ions Cl^-, Na^+ et K^+, et
- d'autre part, par le conduit 8 un rétentat enrichi en lactose et en anions phosphate, anions issus d'acides organiques et cations Ca^{2+} et Mg^{2+}, résiduels ; ce rétentat contient en outre, une faible quantité d'ions Na^+, K^+ et Cl^-.

Par ailleurs, une partie du rétentat de nanofiltration est soumise à une cristallisation. A cet effet, une dérivation 11 est prévue sur le conduit 8, cette dérivation 11 aboutissant dans une unité de cristallisation 12 où est produit du lactose cristallisé et des eaux-mères contenant la plupart des minéraux (notamment Na^+, K^+ et Cl^-).

Si on le souhaite, une partie au moins de ces eaux-mères peuvent être soumises à une chromatographie dans une colonne de chromatographie 13 pour obtenir d'une part, un effluent enrichi en lactose et un raffinat enrichi en minéraux (essentiellement Na^+, K^+ et Cl^-).

En outre, une autre partie du rétentat de nanofiltration peut être soumis à une chromatographie. A cet effet, une seconde dérivation 14 est prévue sur le conduit 8, cette dérivation aboutissant à l'entrée d'une colonne de chromatographie 15. On

extrait de cette dernière, d'une part un effluent enrichi en lactose et d'autre part un raffinat enrichi en minéraux (essentiellement Na^+, K^+ et Cl^-).

On ajoutera que le perméat de nanofiltration évacué par le conduit 7 peut être traité dans une unité d'osmose inverse 22 pour obtenir d'une part de l'eau extrait par le conduit 23 et d'autre part, une fraction aqueuse (évacuée par le conduit 24) concentrée en ions Na^+, K^+ et Cl^-.

Comme cela ressort de ce qui précède, on dispose de toute une gamme de liquides produits au cours du procédé et avantageusement utilisables, éventuellement après concentration, pour la régénération de la résine cationique forte et la résine anionique forte garnissant les colonnes 2 et 4.

Il s'agit :

- d'une fraction du perméat de nanofiltration évacuée par le conduit 7,
- de la fraction aqueuse saline évacuée de l'unité d'osmose inverse par le conduit 24,
- d'une fraction du rétentat de nanofiltration,
- des eaux-mères issue de l'unité de cristallisation 12,
- des raffinats issus des unités de chromatographie 13 et 15.

On précisera que selon la teneur en cations et anions monovalents Na^+, K^+ et Cl^- de ces différents liquides utilisables pour la régénération des résines des colonnes 2 et 4, cette régénération pourra être effectuée soit en série, soit en parallèle.

On notera cependant que la régénération en parallèle est particulièrement préférée car elle évite tout risque de précipitation de sels insolubles tels que le phosphate de calcium, sur la résine cationique forte présente dans la colonne 4.

Cependant, la régénération en série des deux résines est possible sous réserve de contrôler le pH pour éviter tout risque de précipitation dans les résines.

Par ailleurs, le tableau ci-après montre l'influence du type de décalcification préalable à la nanofiltration, sur la performance de cette nanofiltration, le liquide traité étant un perméat résultant l'ultrafiltration d'un lactosérum (dénommé perméat de lactosérum dans ce tableau), le facteur de concentration de la nanofiltration

étant de 4 et la membrane de nanofiltration étant du type DESAL 5 de la société américaine OSMONICS.

Tableau

	Perméat de lactosérum	Rétentat de nanofiltration		
		Témoin	CF	AF puis CF
matière sèche (g/l)	50,0	187	187	187
cations totaux (éq./kg de matière sèche)	1,7	1,22	1,14	0,90
taux de réduction globale des cations (%)		28	33	47

Témoin : absence totale de décalcification avant la nanofiltration.

CF: décalcification par passage sur une résine cationique forte (SR1 LNA de la société américaine Rohm and Haas).

AF puis CF: décalcification par passage en série sur une résine anionique forte (IRA 458 de la société américaine Rohm and Haas) puis sur une résine cationique forte.

Les données contenues dans ce tableau montre que le taux de réduction globable des cations est augmenté lorsque utilisation est faite du système CF seul et particulièrement augmenté lorsque utilisation est faite du système AF-CF ; ce tableau montre donc la forte influence sur les performances de la nanofiltration d'une réduction préalable de la teneur en cations polyvalents, en anions polyvalents minéraux et en anions d'acides organiques aptes à former des complexes avec lesdits cations polyvalents.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de sucre cristallisé à partir d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sucres, des cations polyvalents, des cations métalliques monovalents, des anions monovalents et des anions polyvalents minéraux et/ou des anions d'acides organiques, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations :

(a) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents et/ou desdits anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques respectivement par des cations métalliques monovalents et/ou des anions monovalents, pour obtenir une solution aqueuse appauvrie en cations polyvalents et/ou en anions polyvalents minéraux et anions d'acides organiques et contenant lesdits cations métalliques monovalents et anions monovalents,

(b) de nanofiltration de la solution résultant de l'opération (a) pour obtenir en tant que rétentat, un jus sucré aqueux enrichi en sucres, en cations polyvalents et en anions polyvalents minéraux et/ou en anions d'acides organiques et en tant que perméat, un effluent aqueux enrichi en anions et cations métalliques monovalents, et

(c) de cristallisation d'une partie au moins du rétentat résultant de l'opération (b), pour obtenir du sucre cristallisé et des eaux-mères enrichies en anions et cations métalliques monovalents.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de substitution des cations polyvalents est effectuée simultanément à l'opération de substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques ou effectuée sur la solution aqueuse ayant subi préalablement l'opération de substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération de substitution des anions polyvalents minéraux et/ou anions d'acides organiques est effectuée simultanément à l'opération de substitution des cations polyvalents ou effectuée sur la solution

aqueuse ayant préalablement subi l'opération de substitution des cations polyvalents.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'opération (a) de substitution comprend le traitement de la solution aqueuse avec une résine cationique dont le contre-ion est un cation métallique monovalent et/ou avec une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le cation métallique monovalent formant le contre-ion de la résine cationique et l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique sont de même nature que respectivement lesdits cations métalliques monovalents et lesdits anions monovalents présents dans la solution aqueuse de départ.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une opération :

(d) de régénération de la résine cationique et/ou de la résine anionique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'opération (d) de régénération comprend le traitement de la résine cationique et/ou de la résine anionique avec du perméat obtenu lors de l'opération (b) de nanofiltration, après concentration de celui-ci au degré souhaité.

8. Procédé selon l'une des revendications 1-7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'opération :

(e) de chromatographie d'une partie au moins des eaux-mères produites par l'opération (c) de cristallisation, pour obtenir un effluent enrichi en sucre et un raffinat enrichi en anions et cations métalliques monovalents.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'opération :

(f) de chromatographie d'une partie du rétentat résultant de l'opération (b), pour obtenir un effluent enrichi en sucre et un raffinat enrichi en anions et cations métalliques monovalents.

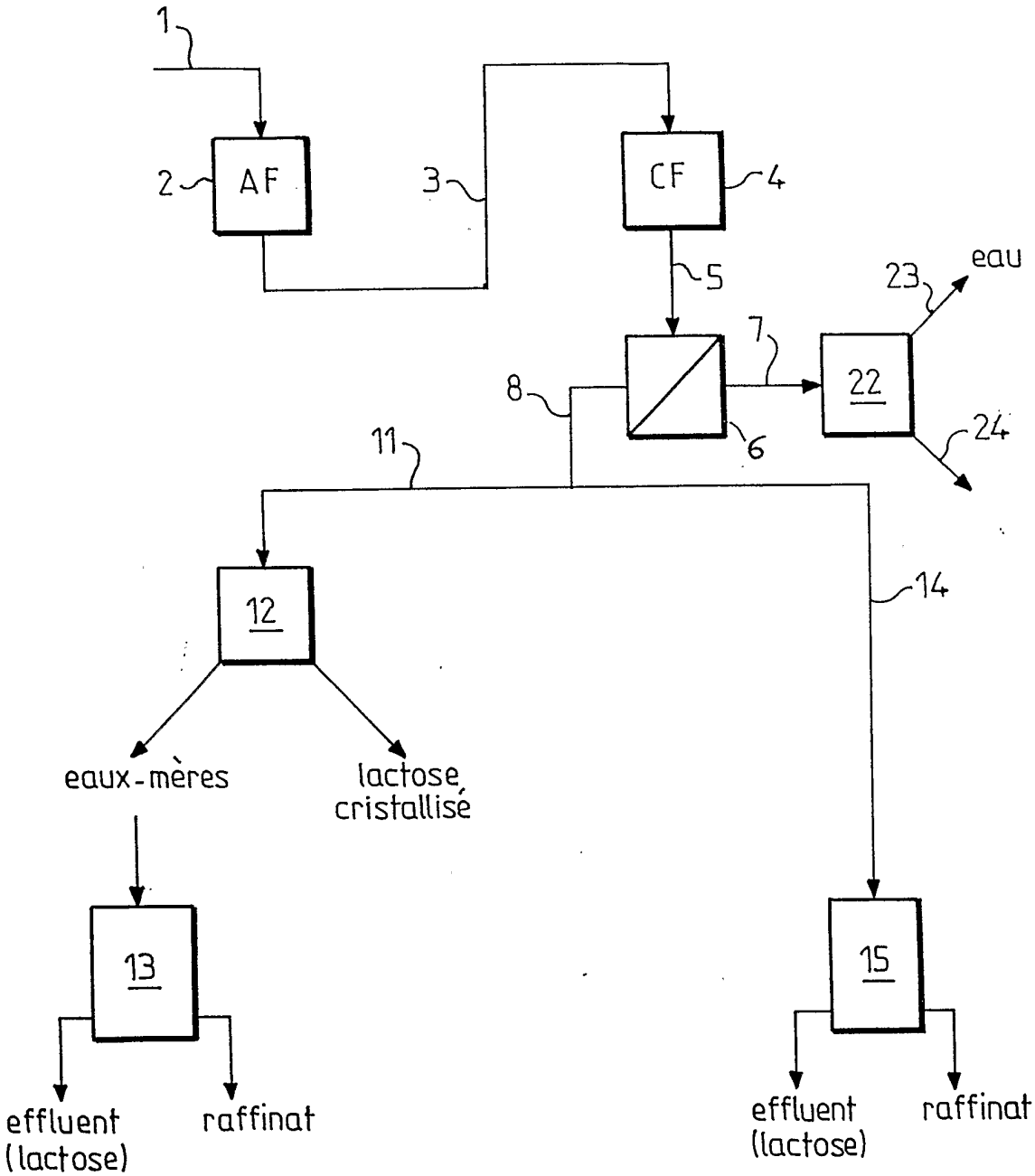
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'opération :

(g) de traitement du perméat résultant de l'opération (b), par osmose inverse ou électrodialyse pour produire de l'eau et une fraction aqueuse enrichie en anions et cations métalliques monovalents.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend l'opération :

de régénération de la résine cationique et/ou de la résine anionique par traitement de celle(s)-ci avec au moins l'un des liquides suivants, éventuellement concentrés, combinés à une partie du perméat obtenu lors de l'opération (b) : eaux-mères obtenues lors de l'opération (c), raffinat obtenu lors de l'opération (e), raffinat obtenu lors de l'opération (f), fraction aqueuse obtenue lors de l'opération (g).

12. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la purification d'un lactosérum, d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum ou d'un jus sucré de betterave, de canne à sucre, de chicorée ou de topinambour, ce lactosérum, perméat ou jus comprenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}, des anions Cl^-, des cations Na^+ et K^+ et des anions choisis essentiellement dans le groupe constitué par les anions phosphate et sulfate, les anions issus d'acides organiques et leurs mélanges.


1
2
AF
3
CF
4
5
23
eau
7
8
22
6
24
11
12
14
eaux-mères
lactose cristallisé
13
15
effluent (lactose)
raffinat
effluent (lactose)
raffinat

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C13D3/16 C13K13/00 B01D61/02 A23L2/74 A23C9/142
A23C9/146 A23C9/144

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C13D C13K B01D A23L A23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 383 540 B1 (R.NOEL) 7 May 2002 (2002-05-07) claims	1,10,12
A	WO 99/04903 A (UNIVERSITY OF WESTERN SYDNEY) 4 February 1999 (1999-02-04) the whole document	1-9
A	& US 2 937 959 A (A.C.REENTS ET AL) 24 May 1960 (1960-05-24) claims	1-8
A	US 5 443 650 A (M.SASKA ET AL) 22 August 1995 (1995-08-22) claims	1-6
A	US 5 254 174 A (O.HANSEN ET AL) 19 October 1993 (1993-10-19) claims	1,10,11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 2004	26/01/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Cordero Alvarez, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02593

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 198835 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988-245629 XP002244671 & JP 63 177800 A (ITOCHU SEITO KK) 21 July 1988 (1988-07-21) abstract	10-12
A	US 5 932 106 A (L.ROCHA SAN MIGUEL BENTO) 3 August 1999 (1999-08-03) claims	6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6383540 B1	07-05-2002	FR 2793652 A1	24-11-2000
		AT 249749 T	15-10-2003
		AU 745883 B2	11-04-2002
		AU 3021200 A	07-12-2000
		CA 2308891 A1	17-11-2000
		DE 60005242 D1	23-10-2003
		EP 1053685 A1	22-11-2000
		JP 3295696 B2	24-06-2002
		JP 2000350551 A	19-12-2000
		NZ 504393 A	27-07-2001
WO 9904903 A	04-02-1999	AU 726559 B2	09-11-2000
		AU 8426498 A	16-02-1999
		WO 9904903 A1	04-02-1999
		EP 1023121 A1	02-08-2000
		JP 2001510730 T	07-08-2001
		NZ 502015 A	30-11-2001
		US 6475390 B1	05-11-2002
US 2937959 A	24-05-1960	NONE	
US 5443650 A	22-08-1995	AT 178099 T	15-04-1999
		AU 668305 B2	26-04-1996
		AU 6467694 A	15-12-1994
		CA 2125749 A1	12-12-1994
		CN 1111678 A ,B	15-11-1995
		CZ 9401393 A3	15-02-1995
		DE 69417292 D1	29-04-1999
		DE 69417292 T2	02-09-1999
		DK 629707 T3	11-10-1999
		EP 0629707 A2	21-12-1994
		ES 2130375 T3	01-07-1999
		GR 3030118 T3	30-07-1999
		PL 303771 A1	09-01-1995
		RU 2122031 C1	20-11-1998
		SK 70594 A3	08-03-1995
		ZA 9404017 A	09-02-1995
US 5254174 A	19-10-1993	DK 468889 A	23-03-1991
		DE 69022056 D1	05-10-1995
		WO 9104342 A1	04-04-1991
		EP 0485527 A1	20-05-1992
JP 63177800 A	21-07-1988	JP 1809648 C	10-12-1993
		JP 5018560 B	12-03-1993
US 5932106 A	03-08-1999	PT 101740 A	30-04-1996
		AU 698642 B2	05-11-1998
		AU 4273396 A	18-02-1997
		BR 9510619 A	27-07-1999
		CA 2223883 A1	06-02-1997
		DE 69523483 D1	29-11-2001
		DE 69523483 T2	29-08-2002
		DK 840805 T3	18-02-2002
		EP 0840805 A1	13-05-1998
		ES 2166835 T3	01-05-2002
		WO 9704134 A1	06-02-1997
		PT 840805 T	29-04-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5932106 A		ZA 9604948 A	26-02-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02593

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C13D3/16 C13K13/00 B01D61/02 A23L2/74 A23C9/142
A23C9/146 A23C9/144

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C13D C13K B01D A23L A23C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 383 540 B1 (R.NOEL) 7 mai 2002 (2002-05-07) revendications	1,10,12
A	WO 99/04903 A (UNIVERSITY OF WESTERN SYDNEY) 4 février 1999 (1999-02-04) le document en entier	1-9
A	& US 2 937 959 A (A.C.REENTS ET AL) 24 mai 1960 (1960-05-24) revendications	1-8
A	US 5 443 650 A (M.SASKA ET AL) 22 août 1995 (1995-08-22) revendications	1-6
A	US 5 254 174 A (O.HANSEN ET AL) 19 octobre 1993 (1993-10-19) revendications	1,10,11

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 janvier 2004	26/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Cordero Alvarez, M

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02593

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 198835 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1988-245629 XP002244671 & JP 63 177800 A (ITOCHU SEITO KK) 21 juillet 1988 (1988-07-21) abrégé	10-12
A	US 5 932 106 A (L.ROCHA SAN MIGUEL BENTO) 3 août 1999 (1999-08-03) revendications	6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02593

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6383540 B1	07-05-2002	FR 2793652 A1	24-11-2000
		AT 249749 T	15-10-2003
		AU 745883 B2	11-04-2002
		AU 3021200 A	07-12-2000
		CA 2308891 A1	17-11-2000
		DE 60005242 D1	23-10-2003
		EP 1053685 A1	22-11-2000
		JP 3295696 B2	24-06-2002
		JP 2000350551 A	19-12-2000
		NZ 504393 A	27-07-2001
WO 9904903 A	04-02-1999	AU 726559 B2	09-11-2000
		AU 8426498 A	16-02-1999
		WO 9904903 A1	04-02-1999
		EP 1023121 A1	02-08-2000
		JP 2001510730 T	07-08-2001
		NZ 502015 A	30-11-2001
		US 6475390 B1	05-11-2002
US 2937959 A	24-05-1960	AUCUN	
US 5443650 A	22-08-1995	AT 178099 T	15-04-1999
		AU 668305 B2	26-04-1996
		AU 6467694 A	15-12-1994
		CA 2125749 A1	12-12-1994
		CN 1111678 A ,B	15-11-1995
		CZ 9401393 A3	15-02-1995
		DE 69417292 D1	29-04-1999
		DE 69417292 T2	02-09-1999
		DK 629707 T3	11-10-1999
		EP 0629707 A2	21-12-1994
		ES 2130375 T3	01-07-1999
		GR 3030118 T3	30-07-1999
		PL 303771 A1	09-01-1995
		RU 2122031 C1	20-11-1998
		SK 70594 A3	08-03-1995
		ZA 9404017 A	09-02-1995
US 5254174 A	19-10-1993	DK 468889 A	23-03-1991
		DE 69022056 D1	05-10-1995
		WO 9104342 A1	04-04-1991
		EP 0485527 A1	20-05-1992
JP 63177800 A	21-07-1988	JP 1809648 C	10-12-1993
		JP 5018560 B	12-03-1993
US 5932106 A	03-08-1999	PT 101740 A	30-04-1996
		AU 698642 B2	05-11-1998
		AU 4273396 A	18-02-1997
		BR 9510619 A	27-07-1999
		CA 2223883 A1	06-02-1997
		DE 69523483 D1	29-11-2001
		DE 69523483 T2	29-08-2002
		DK 840805 T3	18-02-2002
		EP 0840805 A1	13-05-1998
		ES 2166835 T3	01-05-2002
		WO 9704134 A1	06-02-1997
		PT 840805 T	29-04-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02593

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5932106 A		ZA 9604948 A	26-02-1997