

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-528811

(P2004-528811A)

(43) 公表日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.Cl.⁷

A23D 7/00

A23L 1/24

F I

A23D 7/00

504

A23L 1/24

A

テーマコード (参考)

4B026

4B047

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2002-533664 (P2002-533664)
 (86) (22) 出願日 平成13年10月4日 (2001.10.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月31日 (2003.3.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/011431
 (87) 国際公開番号 W02002/030211
 (87) 国際公開日 平成14年4月18日 (2002.4.18)
 (31) 優先権主張番号 00/13010
 (32) 優先日 平成12年10月11日 (2000.10.11)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 590003065
 ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノート
 シヤープ
 オランダ国、3013・エイエル・ロッテ
 ルダム、ヴェーナ 455
 (74) 代理人 100071010
 弁理士 山崎 行造
 (74) 代理人 100104086
 弁理士 岩橋 赳夫
 (74) 代理人 100121762
 弁理士 杉山 直人
 (74) 代理人 100126767
 弁理士 白銀 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生きた微生物を含有する食用エマルジョン及びその食用エマルジョンを含有するドレッシング又は添えソース

(57) 【要約】

内部水相においてビフィズス菌を含有するW/O/W型のドレッシング。その微生物は、味のために存在し得るが、又、栄養的理由のためでもある。そのエマルジョンは、外部水相が0.1乃至9%の有機酸を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

生きた微生物を含有する内部水性相、
前記微生物を保護するための脂質相、
油中水型一次エマルジョンが分散される保存外部水性相
を含有し、内部水性相及び脂質相が前記油中水型一次エマルジョンを形成する水中油中水型食用エマルジョンであり、外部水性相が 0.1% 乃至 9% の有機酸を含有することを特徴とする、水中油中水型食用エマルジョン。

【請求項 2】

内部水性相が、1.5% 酢酸等価未満の最大酸度値を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のエマルジョン。 10

【請求項 3】

内部水性相が、混合されているか又は混合されていない、乳酸発酵物、乳酸酵母又は乳酸菌に基く微生物を含有することを特徴とする、請求項 2 又は請求項 3 に記載のエマルジョン。

【請求項 4】

内部水性相が水と、微生物のためのキャリアーとの混合物を含有することを特徴とする、請求項 3 に記載のエマルジョン。

【請求項 5】

キャリアーがヨーグルト又はカテージチーズにより形成されることを特徴とする、請求項 4 に記載のエマルジョン。 20

【請求項 6】

微生物が、ラクトバシラス・ブルガリカス (Lactobacillus Bulgaricus)、ラクトバシラス・カゼイ (Lactobacillus Casei)、ラクトバシラス・アシドフィラス (Lactobacillus Acidophilus)、ラクトコッカス・ラクチス (Lactococcus Lactis)、ストレプトコッカス・サーモフィラス (Streptococcus Thermophilus)、ビフィドバクテリウム・ビフィダム (Bifidobacterium Bifidum)、ビフィドバクテリウム・リンガム (Bifidobacterium Lingum) から選ばれることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョン。 30

【請求項 7】

脂質相が、内部水性相と油中水型エマルジョンを生成するために、植物油及び親油性乳化剤に基くことを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョン。

【請求項 8】

内部水性相対脂質相の重量比が 1:1 乃至 1:4、好ましくは 1.5:2.5 乃至 1.5:6.0 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョン。

【請求項 9】

一次エマルジョン対外部水性相の重量比が 80:20 乃至 40:60 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョン。 40

【請求項 10】

一次エマルジョンにおける小滴サイズが 5 μm 以下、好ましくは 1 μm 以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョン。

【請求項 11】

最終エマルジョンにおける小滴サイズが 1 乃至 200 μm の範囲であることを特徴とする、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョン。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 請求項に記載のエマルジョンを含有する、ドレッシング又は添えソース、特にサラダソース。

【請求項 13】

前記エマルジョンと混合された風味付け成分を含有することを特徴とする、請求項 12 に記載のドレッシング又は添えソース、特にサラダソース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、内部水性相を含有する水中油中水型食用エマルジョンであり、内部水性相が、前記食用エマルジョンに特定の栄養的性質を付与するのに十分な量で生きた微生物を含有する、水中油中水型食用エマルジョンに関する。

【0002】

本発明は、生きた微生物を含有する内部水性相、
前記微生物に対して保護的な脂質相、
油中水型一次エマルジョンが分散される保存外部水性相
を含有し、内部水性相及び脂質相が前記油中水型一次エマルジョンを形成する、水中油中水型食用エマルジョンに関する。

【0003】

水中油中水型食用エマルジョンの内部水性相において生きた微生物を用いる水中油中水型食用エマルジョンの加工はすでに知られている。唯一の公知の態様は、内部水性相が活性な細菌体含有し、外部水性相が、発酵されているか又は発酵されていない酪農製品により生成されている、水中油中水型エマルジョンを形成する酪農製品又はその誘導体に関する。

【0004】

その他に、先に記載した酪農食用エマルジョンにおいて用いられる活性な細菌体又は生きた微生物はすべて、その性質及び高い入手可能性ゆえに農業食品工業において広範に用いられる生きた生物体であるピフィズス系細菌の使用に関する。

【0005】

そのような生きた微生物含有水中油中水型食用エマルジョンの実施についての基本的な原則は、そのエマルジョンに特定の性質及び特定の官能性品質を付与するそれらの生きた微生物の存在によりそれらが利点を得なくてはならないということであり、生きた微生物は、それらをその官能性品質をエマルジョンに（又はドレッシング自体に）付与する、外部水性相（有機酸）の成分と接触させたときに破壊される。このことは、そのようなエマルジョン又はドレッシング中で微生物を生きさせ続けるという問題を課する。

【0006】

従って、しばしば用いられる 1 つの技術は、その細菌が保存されるべき媒体又は外部相に特に耐性であるピフィズス系細菌を特定し、選択することにある。そのような技術は広範に適用されておらず、極く限定的であり得て、それらのコスト及び実施時間がしばしば工業的要求と適合せず、従って、そのような技術の使用はかなり限られている。

【0007】

微生物、すなわち、ピフィズス菌のそのままの状態の改変、及び安定剤の添加後に乾燥した又は凍結した状態にするようなその状態の改変が考えられている。他の方法は、酸環境におけるその強さを増大するような粉末形態におけるピフィズス菌を得る試みにある。ピフィズス菌を深冷凍結する又は顆粒状態にすることを目的とする、さらに、酸環境におけるその比強度を増大させることを目的とする試みが行われている。

【0008】

それらの技術のいずれも、所定の状況において又はすべての種類の生きた微生物で実施されておらず、酪農製品に基いたもの以外の水中油中水型食用エマルジョンにおいて適用され得ていない。

【0009】

従って、本発明の目的は、先に記載した不利益を克服し、特定な栄養特性及び味を有する水中油中水型食用エマルジョンを提供するのに十分な量の生きた微生物を含有することが

10

20

30

40

50

でき、添えソースとして用いられるのに十分に酸である新規な水中油中水型食用エマルジョンを提供することである。

【0010】

本発明の他の目的は、内部水性相の量において生きた微生物の良好な保存に有利であることができる新規な水中油中水型食用エマルジョンを提供することである。

【0011】

本発明の他の目的は、生きた微生物の特定の種類の又は形態の使用により限定されない新規な水中油中水型食用エマルジョンを提供することである。

【0012】

本発明のさらに他の目的は、特に、生きた微生物に対するキャリアーとして、伝統的な成分の使用のために、実施することが特に単純である新規な水中油中水型食用エマルジョンを提供することである。 10

【0013】

本発明のさらに他の目的は、特に利点を有する官能性及び栄養特性を有する生きた微生物を含有する、ドレッシング又は添えソース、特にサラダソースを提供することである。

【0014】

それらの目的は、

生きた微生物を含有する内部水性相、

前記微生物を保護するための脂質相、

油中水型一次分散体が分散される外部保存水性相 20

を含有し、内部水性相及び脂質相が前記油中水型一次エマルジョンを形成する水中油中水型食用エマルジョンであり、外部保存水性相が0.1%乃至9%の有機酸を含有すること
を特徴とする、水中油中水型食用エマルジョンを用いることにより達成される。

【0015】

それらの目的は、

生きた微生物を含有する内部水性相、

前記微生物を保護するための脂質相、

油中水型一次分散体が分散される外部保存水性相

を含有し、内部水性相及び脂質相が前記油中水型一次エマルジョンを形成する水中油中水型食用エマルジョンであり、外部保存水性相が0.1%乃至9%の有機酸を含有すること 30
を特徴とする、水中油中水型食用エマルジョンを含有する、ドレッシング又は添えソース、特にサラダソースにより又、達成される。

【0016】

本発明の目的は、例として与えられており、本発明を限定するものと解釈すべきでない後に記載された明細書、表及び実施例を考えてよりよく理解されるであろう。

【0017】

本発明の水中油中水型食用エマルジョンは、生きた微生物を含有する内部水性相、前記微生物のための保護脂質相を含有し、一次エマルジョンを生成するように、内部水性相及び脂質相と一緒に乳化する。本発明による水中油中水型食用エマルジョンは又、前記一次エマルジョンが分散される外部保護水性相も含有する。 40

【0018】

本発明の水中油中水型食用エマルジョンは、より特定すると、しかし、限定するものではないが、例えば、液体、クリーム状の、半液体又は半固体の状態であり得る種々の流動学的状態を有する、ドレッシング又は添えソース、特にサラダ、肉又は魚用ソースを生成することを目的とする。

【0019】

本発明によれば、内部水性相は、非制限的には、乳酸発酵物、乳酸酵母もしくは乳酸菌自体に基いて又はそのような発酵物、酵母もしくは菌のいずれかの単純な又は複雑な混合物に基づいていることができる生きた活性の主体、すなわち微生物を含有する。

【0020】

本発明によると、内部水性相は、生きた微生物の存在ゆえにその特異性並びに特定の栄養的及び官能的品質を備えており、従って、生きた微生物のためのキャリアー媒体を構成する、最終エマルジョン中の相である。本発明によると、内部水性相は、水、及びその微生物を含有するキャリアーの混合物により有利に生成される。本発明の特に興味深い態様において、そのキャリアーは、ヨーグルト又はカテージチーズにより形成される。

【0021】

生きた微生物の容認できる量を、例えば、 10^6 細菌/ソース g であるように経時的に維持するために、内部水性相の酸度値は、本発明のエマルジョンにおいて 1.5 % の酢酸等価の最大酸度値を超えなくてはならない。

【0022】

さらに非限定的な利点において、本発明による水性相において用いられ得る微生物は、ラクトバシラス・ブルガリカス (Lactobacillus Bulgaricus)、ラクトバシラス・カゼイ (Lactobacillus Casei)、ラクトバシラス・アシドフィラス (Lactobacillus Acidophilus)、ラクトコッカス・ラクチス (Lactococcus Lactis)、ストレプトコッカス・サーモフィラス (Streptococcus Thermophilus)、ビフィドバクテリウム・ビフィダム (Bifidobacterium Bifidum)、ビフィドバクテリウム・リンガム (Bifidobacterium Lingum) から選ばれる。

10

【0023】

微生物のために保護的な脂質相の主な役割は、微生物を、外部水性相の攻撃から、より特定すると酸度から保護し、さらに内部水性相と脂質相それ自体の一次エマルジョンを形成させることである。このことは、保護的脂質相が、内部水性相とともに油中水型エマルジョンを生成するように油、より特定すると植物油、及び親油性乳化剤に基づいている理由である。乳化操作は、当業者によく知られた伝統的な技術により行なわれる。

20

【0024】

内部水性相と脂質相との重量比が、1 : 1 乃至 1 : 4、好ましくは 1.5 : 2.5 乃至 1.5 : 6.0、すなわち、好ましくは 0.6 乃至 0.25 の範囲である場合、改良された特徴を有する一次エマルジョンが有利に得られる。

【0025】

内部水性相と脂質相の混合物は、一次エマルジョンにおける小滴サイズが $5\ \mu$ 以下、好ましくは $1\ \mu$ 以下であるような微細なエマルジョンを生成する高い剪断乳化技術により得られる。

30

【0026】

本発明による水中油中水型食用エマルジョンは又、一次エマルジョンが分散される外部保存水性相を含有し、その相の全体的な役割は、エマルジョンの保存を確保し、かつ、官能的特徴、すなわち、最終の食用エマルジョンの味、に寄与することである。その結果において、外部水性相は、それ自体の味及び風味を外部水性相に付与する有機酸を含有し、前記有機酸は、単独での又は組み合わせての、そして非限定的には、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸又は乳酸を含む。

40

【0027】

有機酸が最終エマルジョンに、生きた微生物が特に感受性を有する酸度を与えるので、味又は風味に、より一般的に言えば、最終食用エマルジョンの官能的性質に悪影響を与えない有機酸の量を限定することは非常に重要である。

【0028】

本発明によれば、前記食用エマルジョンの外部水性相が、望ましくない細菌の成長なしに、時間の経過時の生成物の良好な保存を達成し、一方、満足できる味、風味及び官能的性質を有する食用エマルジョンを得て、かつ内部相において微生物の生存を維持するように、0.1 % 乃至 9 % の有機酸を含有しなくてはならない。

【0029】

50

選択する態様により、主にドレッシング又は添えソース、特にサラダソースに関する態様では、外部水性相は、又、親水性乳化剤、又は味における興味を有する変化を与えるようにヨーグルトさえ含有し得る。

【0030】

一次エマルジョンの外部水性相の混合物は、当業者によく知られている技術及び方法のいずれかにより、特に、STEPHANタイプの緩慢乳化法、好ましくは低温法により得られ、最終エマルジョンにおいて得られる小滴サイズが10乃至200 μ 、好ましくは50乃至100 μ の範囲であることを確実にするために注意をしなければならない。

【0031】

加熱操作を含む方法によっても、外部水性相を生成することは可能である。

10

【0032】

一般的に言えば、一次エマルジョンと外部水性相との重量比が1：80乃至40：60、すなわち、4乃至0.666である最終的な水中油中水型エマルジョンが得られることを確実にするように注意をしなければならない。

【0033】

実際的には、脂質相の量が常に、内部水性相の量よりも多く、最終的な食用エマルジョンにおける脂質相の割合は、達成するのが困難であるけれども、理想的には25%に近いように注意をしなければならない。

【0034】

本発明の好ましい態様は、サラダ用ドレッシングにより形成される水中油中水型エマルジョンに関する。本発明の他の好ましい態様は、油を低含量しか有しない添えソースである。

20

【0035】

両方の場合において、ドレッシング及び添えソース、特にサラダソース、は水中油中水型エマルジョン中に混合された風味成分を含有する。そのような場合、風味成分は、液体又は半液体形態であり得て、芥子、風味付けハーブ、風味付け植物（にんにく、玉ねぎ等）に基づくことができる。

【0036】

実施例 1

このシリーズの実施例において、試験1は、本発明による水中油中水型食用エマルジョンであり、試験2は、外部水性相を組み込んでいない単純な油中水型エマルジョンである。

30

【0037】

試験1において、考え抜かれたエマルジョンの全体的なヨーグルト味は、低温殺菌される外部ヨーグルト水性相により付与される。

【0038】

異なる相の混合物は、STEPHANタイプの伝統的な緩慢乳化技術により生成された。

【0039】

【表1】

表 1
実施例 1

	試験 1 (W-O-W)	試験 2 (W-O)
1. 内部水性相		
水	3.50	16.85
砂糖	1.00	
塩	0.00	1.00
ヨーグルト	10.00	20.00
アルコールビネガー	0.00	3.00
キサントラン		0.15
小計	14.50	41.00
2. 脂質相		
ヒマワリ油	58.60	58.60
PRPG (親油性乳化剤)	0.40	0.40
小計	59.00	59.00
3. 外部水性相		
10° アルコールビネガー	3.00	
塩	0.50	
水	12.65	
ツイーン 60 (親水性乳化剤)	0.20	
キサントラン	0.15	
ヨーグルト	10.00	
小計	26.50	
合計	100.00	100.00
生きている細菌の量：		
【ラクトバシラス・ブルガリカス (Lactobacillus Bulgaricus)+ ストレプトコッカス・サーモフィラス (Streptococcus Thermophilus)]		
t0において	$1.00 \cdot 10^7$	$4.00 \cdot 10^7$
8°Cで t+1 ヶ月において	$5.10 \cdot 10^7$	$6.20 \cdot 10^7$
8°Cで t+2 ヶ月において	$7.00 \cdot 10^7$	$1.00 \cdot 10^4$

10

20

30

【0040】

8 で保存されたエマルジョン中の生存している細菌の数の追跡調査を規則的な間隔、すなわち、最初のエマルジョンが生成されてから1ヶ月後及び2ヶ月後に行なった。 40

【0041】

試験結果の比較分析により、酢の使用による外部相の有意な酸度値の存在にもかかわらず、油中水型エマルジョンにおける2ヵ月後の微生物の累進的破壊が示されたのに対し、水中油中水型エマルジョンにおいて2ヵ月後に微生物が保存されている。

【0042】

【表2】

表 2

	試験 1	試験 2
PH	3.50	3.10
全体の酸度	0.30	0.32
乾燥抽出物 (%)	61.60	61.00

【 0 0 4 3 】

10

表 2 は、試験 1 及び試験 2 の各々では、生成された食用エマルジョンの全体的に物理化学的特徴を示す。

【 0 0 4 4 】

実施例 2 (表 3)

このシリーズの実施例において、試験 A 及び試験 B は本発明による水中油中水型食用エマルジョンに相当し、試験 C は内部水性相を組み込まない単純な油中水型エマルジョンに相当する。

【 0 0 4 5 】

それらの実施例の各々において、考え抜かれたエマルジョンの全体的なヨーグルト味は、低温殺菌される外部水性相により付与される。

20

【 0 0 4 6 】

STEPHAN タイプの伝統的な緩慢乳化技術により種々の相と一緒に混合した。

【 0 0 4 7 】

試験 A と試験 B との主な違いは外部相における酢の量に関し、その違いにより、試験 A と比較して試験 B における酸度における増大をもたらす。

【 0 0 4 8 】

このように得られたエマルジョンの比較分析により、本発明によらない試験 C の場合において、エマルジョンが生成された 1 ヶ月後以内に微生物の有意な破壊があることが示された。

【 0 0 4 9 】

30

反対に、本発明の実施例 (試験 A 及び試験 B) において、エマルジョンが製造された 1 ヶ月後に、微生物株の保存における差があり、そのことは、試験 A では外部相において酸の含量がより低いことを意味することは注目され得る。

【 0 0 5 0 】

このことは、外部水性相の酸度値における増大の悪影響は、試験 B の場合における保護的な脂質相の部分的な透過を示し、微生物株の破壊をもたらし、試験 A (外部相において 10 ° のアルコールピネガー 3 %) は良好な結果をもたらすことを示している。

【 0 0 5 1 】

本実施例の態様は、微生物の保存に関する脂質相により形成された中間油状膜の保護的効果を明らかに示している。

40

【 0 0 5 2 】

8 で保存された生成物中の生存している微生物の質の追跡調査を、最終エマルジョンが製造されて 0 及び 1 ヶ月後に行なった。これは、誤差限界を低減させるために 2 つの区別される測定によって行なわれた。

【 0 0 5 3 】

【 表 3 】

表 3
実施例 2

エマルジョンの種類	試験 A (W-O-W)	試験 B (W-O-W)	試験 C (O-W)
1. 内部水性相			
水	3.50	3.50	
砂糖	1.00	1.00	
ヨーグルト	10.00	10.00	
小計	14.50	14.50	0.00
2. 脂質相			
ヒマワリ油	58.60	58.60	60.00
PRPG (新油性乳化剤)	0.40	0.40	
小計	59.00	59.00	60.00
3. 外部水性相			
10° アルコールビネガー	3.00	9.00	3.00
砂糖	0.00	0.00	1.00
塩	0.50	0.50	0.50
水	12.65	6.65	15.15
ツイーン 60 (親水性乳化剤)	0.20	0.20	0.20
キサンタン	0.15	0.15	0.15
ヨーグルト	10.00	10.00	20.00
小計	26.50	26.50	40.00
合計	100.00	100.00	100.00

10

20

4. 分析			
PH	3.55	3.33	3.47
総酸度 (%)	0.44	1.12	0.48
塩 (%)	0.53	0.56	0.59
乾燥抽出物	63.80	63.40	62.30
5. 微生物分析			
t 0 において (細菌数/g)			
(LB+LT)* 1 回目測定	$7.00 \cdot 10^6$	$1.40 \cdot 10^6$	$3.30 \cdot 10^7$
(LB+ST)* 2 回目測定	$5.00 \cdot 10^6$	$1.00 \cdot 10^6$	$3.30 \cdot 10^7$
中等温度好性細菌	<10	<10	10
酵母	<50	<50	<50
糸状菌	<50	<50	<50
糞便大腸菌	<10	<10	<10
6. 微生物分析			
8℃で1ヶ月後 (細菌数/g)			
(LB+ST)* 1 回目測定	$1.30 \cdot 10^3$	20	10
(LB+ST)* 2 回目測定	$1.50 \cdot 10^4$	70	$5.00 \cdot 10^2$

* LB=ラクトバシラス・ブルガリカス (Lactobacillus Bulgaricus)

ST=ストレプトコッカス・サーモフィラス (Streptococcus Thermophilus)

10

20

【 0 0 5 4 】

試験により、有機酸の存在と関連した栄養的性質とともに全体的な酸特徴を有する、最初に、生存する微生物を含有し、その生存する微生物が保護的脂質相により保護され、有機酸の含量は、内部水性相の酸度値と同様に制限されている水中油中水型食用エマルジョンが製造されることができるとい結果が得られた。次にこれらの処置は、十分な時間の経過時に微生物の活性を維持することを可能にし、従って、強力な官能的及び栄養的品質を有する水中油中水型エマルジョンを得る。

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/30211 A1

- (51) International Patent Classification: A23D 7/00, A23L 1/24
- (21) International Application Number: PCT/EP01/11431
- (22) International Filing Date: 4 October 2001 (04.10.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 00/13010 11 October 2000 (11.10.2000) FR
- (71) Applicant (for all designated States except AG, AU, BB, BZ, CA, CY, GB, GD, GH, GM, IE, IL, IN, KE, LK, LS, MN, MW, MZ, NZ, SD, SG, SI, SZ, TT, TZ, UG, ZA, ZW): UNILEVER N.V. [NL/NL]; Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam (NL).
- (71) Applicant (for AG, AU, BB, BZ, CA, CY, GB, GD, GH, GM, IE, IL, KE, LK, LS, MN, MW, MZ, NZ, SD, SG, SI, SZ, TT, TZ, UG, ZA, ZW only): UNILEVER PLC [GB/GB]; Unilever House, Blackfriars, London, Greater London EC4P 4BQ (GB).
- (71) Applicant (for IN only): HINDUSTAN LEVER LTD [IN/IN]; Hindustan Lever House, 165-166 Backbay Reclamation, 400 020 Mumbai (IN).
- (72) Inventors: BECK nee TRESCOL, Laurence; 7, allée Jean Monnet, F-21240 TALANT (FR); FRANCH, Gilles; 4, rue Alexandre Nicolas, F-21000 DIJON (FR); GENEAU DE LAMARLIERE, Isabelle; 5, route de Genlis, F-21110 LONGECOURT EN PLAINE (FR).
- (74) Agent: WURFBAIN, Gilles; Unilever Patent Department, Olivier van Noortlaan 120, NL-3133 AT Vlaardingen (NL).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/30211 A1

(54) Title: EDIBLE EMULSION COMPRISING LIVE MICRO-ORGANISMS AND DRESSINGS OR SIDE SAUCES COMPRISING SAID EDIBLE EMULSION

(57) Abstract: Dressing of W/O/W type containing bifidus m.o. in the internal waterphase. The m.o. can be present for taste reasons, but also for nutritional reasons. The emulsions are characterised in that the outer water phase comprise 0.1-9 % organic acids.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

1

EDIBLE EMULSION COMPRISING LIVE MICRO-ORGANISMS AND DRESSINGS
OR SIDE SAUCES COMPRISING SAID EDIBLE EMULSION

The present invention relates to water-in-oil-in-water edible
5 emulsions comprising an internal aqueous phase, said internal
aqueous phase comprising live micro-organisms in sufficient
quantity to impart specific nutritional properties to said
edible emulsion.

10 The invention relates to a water-in-oil-in-water edible
emulsion comprising:

- an internal aqueous phase comprising live micro-organisms ;
- 15 - a protective lipid phase for the micro-organisms, said
internal aqueous phase and said lipid phase forming a
primary water-in-oil emulsion;
- an external conservation aqueous phase in which the
primary emulsion is dispersed.

20 The processing of water-in-oil-in-water edible emulsions using
live micro-organisms in the internal aqueous phase of an edible
water-in-oil-in-water emulsion is known already. The only known
embodiments are concerned with dairy products or derivatives
25 therefrom, forming a water-in-oil-in-water emulsion in which
the internal aqueous phase comprises active bacterial bodies,
the external aqueous phase being formed by a dairy product,
whether fermented or not.

30 In addition to that, available information on active bacterial
bodies or live micro-organisms used in the above mentioned
dairy edible emulsion all refer to the use of the bifidus-type
bacteria which, because of its properties and large

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

2

availability, is a live organism which is widely used in the agro-food industry.

The basic principle for the implementation of such live micro-organisms-containing water-in-oil-in-water emulsions is that they should benefit from the presence of these live micro-organisms which impart specific properties and a specific organoleptic quality to the emulsion, whereas live micro-organisms would be destroyed when put into contact with the components of the external aqueous phase (organic acids) which give its organoleptic qualities to the emulsion (or to the dressing itself). This sets the problem of keeping micro-organisms alive in such emulsions or dressings.

Therefore, one technique which is frequently used consists in identifying and selecting bifidus-type bacteria which are particularly resistant, according to the medium or to the external phase in which the bacteria is to be preserved. Such techniques are not widely applied and can be extremely limitative, with their cost and implementation time being often incompatible with industrial requirements; the use of such techniques is therefore rather limited.

The modification of the very state of micro-organisms has also been contemplated, i.e. of the bifidus bacteria, and a modification of its state so as to get it in dried or frozen state after addition of a stabiliser has been envisaged. Other processes consisted in trying to obtain the bifidus bacteria in a powder form so as to increase its strength in an acid environment. Trials have also been carried out aiming at deep-freezing the bifidus bacteria or at getting it in a granular state, still with an aim to increasing its specific strength in an acid environment.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

3

None of these techniques can be implemented in any given situations or with all types of live micro-organisms, nor can they be applied in water-in-oil-in-water edible emulsions other than those based on dairy products.

5

It is therefore an object of the present invention to offer a novel water-in-oil-in-water edible emulsion which would overcome the drawbacks mentioned above and which would be capable of comprising a sufficient level of live micro-organisms so as to provide the emulsion with specific nutritional properties and taste, said water-in-oil-in-water emulsion being sufficiently acid to be used as a side sauce.

Another object of the present invention is to offer a novel water-in-oil-in-water edible emulsion which can, at the level of its internal aqueous phase, favour a good conservation of live micro-organisms.

Another object of the present invention is to offer a novel water-in-oil-in-water edible emulsion which is not restricted by the use of a particular type or form of live micro-organisms.

Yet another object of the present invention is to offer a novel water-in-oil-in-water edible emulsion which is particularly simple to implement, thanks to the use of traditional ingredients, notably as carriers for live micro-organisms.

Yet a further object of the present invention is to offer a dressing or a side sauce, notably a salad sauce, comprising live micro-organisms, having particularly beneficial organoleptic and nutritional properties.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

4

These objects are achieved by means of a water-in-oil-in water edible emulsion comprising :

- 5 - an internal aqueous phase comprising live micro-organisms;
- a protective lipid phase for the micro-organisms, said internal aqueous phase and said lipid phase forming a primary water-in-oil emulsion ;
- 10 - an external conservation aqueous phase in which said primary dispersion is dispersed,

characterised in that the external phase comprises between 0.1 % and 9 % of organic acids.

- 15 These objects are also achieved by a dressing or a side sauce, notably a salad sauce, comprising a water-in-oil-in-water edible emulsion comprising:

- 20 - an internal aqueous phase comprising live micro-organisms;
- a protective lipid phase for the micro-organisms, said internal aqueous phase and said lipid phase forming a primary water-in-oil emulsion;
- 25 - an external conservation aqueous phase in which said primary dispersion is dispersed,

characterised in that the external phase comprises from 0.1 % to 9 % of organic acids.

- 30 The objects of the present invention will be better understood in the light of the specification, tables and examples of the embodiments described hereafter, which are given by way of

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

5

example and should not be construed as being a limitation to the present invention.

The water-in-oil-in-water edible emulsion of the invention comprises an internal aqueous phase comprising live micro-organisms, a protection lipid phase for the micro-organisms, said internal aqueous phase and said lipid phase being emulsified together so as to yield a primary emulsion. The water-in-oil-in-water edible emulsion according to the invention also includes an external conservation aqueous phase in which the primary emulsion as described earlier is then dispersed.

The water-in-oil-in water edible emulsion of the invention is more specifically, but not exclusively, aimed at forming a dressing or a side sauce, notably a sauce for salads, meat or fish, having a variable rheological state, which can be for example a liquid, creamy, semi-liquid or semi-solid state.

According to the invention, the internal aqueous phase comprises live active principles, i.e. micro-organisms, which can be - in a non limitative way - based on lactic ferments, lactic yeasts or lactic bacteria per se, or based on a simple or complex mixture of any of such ferments, yeasts or bacteria.

According to the invention, the internal aqueous phase is the phase in the final emulsion which will provide it with its specificities and specific nutritional and organoleptic qualities due to the presence of live micro-organisms and which will therefore make up the carrier medium for the live micro-organisms. According to the invention, the internal aqueous phase is advantageously formed by a mixture of water and of a carrier containing the micro-organisms. In a particularly

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

6

interesting embodiment of the invention, the carrier is formed by yogurt or cottage cheese.

In order to maintain an acceptable level of live micro-organisms over time, as for example 10^5 bacteria/gram of sauce, the acidity level of the internal aqueous phase should exceed a maximum acidity level of 1,5 % acetic acid eq. in an emulsion according to the invention.

10 In an advantageous yet non limitative manner, the micro-organisms which can be used in the aqueous phase according to the invention are selected among the following species :
Lactobacillus Bulgaricus, Lactobacillus Casei, Lactobacillus Acidophilus, Lactococcus Lactis, Streptococcus Thermophilus,
15 Bacterium Bifidum and Bifidobacterium Lingum.

The main role of the protective lipid phase for the micro-organisms is to protect micro-organisms against the attack, and more specifically against the acidity, of the external aqueous
20 phase, still enabling a primary emulsion to be achieved between the internal aqueous phase and the lipid phase itself. This is the reason why the protective lipid phase will be based on oil, more particularly on vegetable oil, and on a lipophilic emulsifier so as to yield a water-in-oil emulsion along with
25 the internal aqueous phase. Emulsification operations will be carried out according to traditional techniques which are well known to those skilled in the art.

Advantageously, a primary emulsion having improved
30 characteristics is obtained when the weight ratio between the internal aqueous phase and the lipid phase ranges from 1:1 to 1:4, preferably from 15:25 to 15:60, i.e. preferably from 0.6 to 0.25.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

7

The mixture of the internal aqueous phase and the lipid phase can be achieved by means of a high shear emulsification technique which yields a fine emulsion so that the droplet size in the primary emulsion is smaller or equal to 5 microns, 5 preferably smaller or equal to 1 micron.

The water-in-oil-in-water edible emulsion according to the invention also comprises an external conservation aqueous phase in which the primary emulsion is dispersed, the overall role of 10 said phase being to insure the preservation of the emulsion and to contribute to its organoleptic feature, i.e. to the taste of the final edible emulsion. In that end, the external aqueous phase comprises organic acids which give it its own taste and flavour, said organic acids comprising, either alone or in 15 combination, and in a non limitative way, acetic acid, citric acid, malic acid tartaric acid, gluconic acid or lactic acid.

As organic acids impart to the final emulsion an acidity to which live micro-organisms are particularly sensible, it is 20 crucial to limit the level of organic acids without having a negative impact on the taste or flavour, and more generally speaking on the organoleptic properties of the final edible emulsion.

25 According to the invention, it has been shown and demonstrated that the external aqueous phase of the edible emulsion should comprise from 0.1 % to 9 % organic acids so as to achieve good conservation of the product over time, without the growth of undesirable germs, while obtaining an edible emulsion having 30 satisfactory taste, flavour and organoleptic properties and maintaining micro-organisms alive in the internal phase.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

B

Depending on the selected embodiments, the external aqueous phase can also comprise a hydrophilic emulsifier, or even yogurt, so as to provide an interesting variation in taste, mainly for embodiments concerning dressings or side sauces,
5 notably salad sauces.

The mixture of the external aqueous phase and of the primary emulsion can be achieved via any of the techniques and processes which are well known to those skilled in the art and
10 notably via a slow emulsification process of the STEPHAN type, preferably a cold process, and care should be taken to make sure that the droplet size obtained in the final emulsion is in the range of from 10 to 200 microns, preferably from 50 and 100 microns.

15

It is also possible to produce an external aqueous phase obtained by a process involving a cooking operation.

Generally speaking, care should be taken so as to make sure
20 that a final water-in-oil-in-water edible emulsion is obtained, in which the weight ratio between the primary emulsion and the external aqueous phase is between 1:80 and 40:60, i.e. between 4 and 0.666.

25 Practically speaking, care should be taken so as to obtain a final edible emulsion in which the quantity of lipid phase is always greater than that of the internal aqueous phase, the proportion of the lipid phase in the final edible emulsion being ideally close to 25 % although this level is difficult to
30 achieve.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

9

The preferred embodiments of the invention relate to a water-in-oil-in-water emulsion formed by a dressing for salads. Other preferred embodiments of the invention are side sauces having a low level of oil.

5

In both cases, dressings and side sauces, notably salad sauces, will include flavour ingredients admixed in the water-in-oil-in-water emulsion. In such a case, flavour ingredients can be in a liquid or semi-liquid form and can be based on mustard,
10 flavouring herbs, flavouring vegetables (garlic, onions, etc.).

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

10

Example 1

In this series of examples, trial 1 is a water-in-oil-in-water
edible emulsion according to the invention, trial 2 being a
5 simple water-in-oil emulsion which does not incorporate the
external aqueous phase.

In trial 1, the overall yogurt taste of the considered
emulsions is provided by the external yogurt aqueous phase
10 which is pasteurised.

Mixtures of the different phases have been produced according
to traditional slow emulsification techniques of the STEPHAN-
type.
15

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

11

TABLE 1

Example 1

	Trial 1 (W-O-W)	Trial 2 (W-O)
1. INTERNAL AQUEOUS PHASE		
Water		
Sugar	3.50	16.85
Salt	1.00	
Yogurt	0.00	1.00
Alcohol vinegar	10.00	20.00
Xanthan	0.00	3.00
		0.15
SUB TOTAL	14.50	41.00
2. LIPID PHASE		
Sunflower oil	58.60	58.60
PPPG (lipophilic emulsifier)	0.40	0.40
SUB TOTAL	59.00	59.00
3. EXTERNAL AQUEOUS PHASE		
10° alcohol vinegar	3.00	
Salt	0.50	
Water	12.65	
Tween 60 (hydrophilic emulsifier)	0.20	
Xanthan	0.15	
Yogurt	10.00	
SUB TOTAL	26.50	
TOTAL	100.00	100.00
Quantity of living germs : (Lactobacillus Bulgaricus + Streptococcus Thermophilus)		
At t0	$1.00 \cdot 10^7$	$4.00 \cdot 10^7$
At t+1 month at 8°C	$5.10 \cdot 10^7$	$6.20 \cdot 10^7$
At t+2 months at 8°C	$7.00 \cdot 10^7$	$1.00 \cdot 10^4$

The follow-up of the number of living bacteria in the
 5 emulsions, stored at 8°C, has been carried out at regular
 intervals, i.e. one month and two months after the initial
 emulsions were produced.

A comparative analysis of trials results indicates a
 10 progressive destruction of micro-organisms after two months in
 a water-in-oil emulsion, whereas micro-organisms are being
 preserved after two months in a water-in-oil-in-water emulsion,

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

12

despite the presence of a significant acidity level of the external phase due to the use of vinegar.

TABLE 2

5

	TRIAL 1	TRIAL 2
PH	3.50	3.10
Overall acidity (%ac)	0.30	0.32
Dry extract (%)	61.60	61.00

Table 2 above shows, for each of trials 1 and 2, the overall physico-chemical features of the produced edible emulsions.

10 Example 2 (Table 3)

In this series of trials, Trials A and B correspond to water-in-oil-in-water edible emulsions according to the invention, trial C corresponds to a simple water-in-oil emulsion which
15 does not incorporate the internal aqueous phase.

In each of these examples, the overall yogurt flavour of the considered emulsions is imparted by the external aqueous phase.

20 The various phases have been mixed together via traditional STEPHAN-type emulsification techniques.

It can be noted that the major differences between trials A and B concern the quantity of vinegar in the external phase which
25 leads to an increase in acidity in trial B as compared to trial A.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

13

The comparative analysis of the thus obtained emulsions shows that in the case of trial C which is not according to the invention, there is a significant destruction of micro-organisms within 1 month after emulsions have been produced.

5

Conversely, it can be noted that in the examples according to the invention (trials A and B), there is a difference in the conservation of micro-organisms strains 1 month after the emulsions have been manufactured, indicating an improved conservation for trial A in which the acid level in the external phase is lower.

This shows the negative impact of an increase in the acidity level of the external aqueous phase, indicating a partial permeation of the protective lipid phase in the case of trial B, leading to a destruction of the strains; trial A (3 % of 10° alcohol vinegar in the external phase) yielded good results.

The embodiment of this example clearly shows the protective effect of the intermediary oily membrane formed by the lipid phase over the conservation of micro-organisms.

A follow-up of the quality of live micro-organisms in the product stored at 8°C, has been carried out at t0 and 1 month after the final emulsions were manufactured; this was achieved by means of two distinct measurements so as to reduce error margins.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

14

TABLE 3

Example 2

TYPE OF EMULSION	TRIAL A (W-O-W)	TRIAL B (W-O-W)	TRIAL C (O-W)
1. INTERNAL AQUEOUS PHASE			
Water	3.50	3.50	
Sugar	1.00	1.00	
Yogurt	10.00	10.00	
SUB TOTAL	14.50	14.50	0.00
2. LIPID PHASE			
Sunflower oil	58.60	58.60	60.00
PRPG (lipophilic emulsifier)	0.40	0.40	
SUB TOTAL	59.00	59.00	60.00
3. EXTERNAL AQUEOUS PHASE			
10° alcohol vinegar			
Sugar	3.00	9.00	3.00
Salt	0.00	0.00	1.00
Water	0.50	0.50	0.50
Tween 60	12.65	6.65	15.15
(hydrophilic emulsifier)	0.20	0.20	0.20
Xanthan	0.15	0.15	0.15
Yogurt	10.00	10.00	20.00
SUB TOTAL	26.50	26.50	40.00
TOTAL	100.00	100.00	100.00

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

15

4. ANALYSIS			
PH	3.55	3.33	3.47
Total acidity (%)	0.44	1.12	0.48
Salt (%)	0.53	0.56	0.59
Dry extract	63.80	63.40	62.30
5. MICRO-BIOLOGICAL ANALYSIS			
AT t0 (germs/g)			
(LB + LT)* 1 st measurement	$7.00 \cdot 10^6$	$1.40 \cdot 10^6$	$3.30 \cdot 10^7$
(LB + ST)* 2 nd measurement	$5.00 \cdot 10^6$	$1.00 \cdot 10^6$	$3.30 \cdot 10^7$
Total mesophilic germs	< 10	< 10	10
Yeasts	< 50	< 50	< 50
Moulds	< 50	< 50	
Faec. Col.	< 10	< 10	< 10
6. MICRO-BIOLOGICAL ANALYSIS			
AFTER 1 MONTH AT 8°C (germs/g)			
(LB + ST)* 1 st measurement	$1.30 \cdot 10^3$	20	10
(LB + ST)* 2 nd measurement	$1.50 \cdot 10^4$	70	$5.00 \cdot 10^2$

* LB = Lactobacillus Bulgaricus
Thermophilus

ST = Streptococcus

5

Trials lead to the conclusion that water-in-oil-in-water edible emulsions can be produced which initially contain live micro-organisms, said water-in-oil-in-water edible emulsions having an overall acidic character along with nutritional properties
10 linked to the presence of organic acids, with the proviso that live micro-organisms are protected by a protective lipid phase and with the proviso that the level of organic acids is limited, as well as the acidity level of the internal aqueous phase. These measures then make it possible to maintain the
15 activity of micro-organisms over a sufficient period of time

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

16

and hence to obtain a water-in-oil-in-water edible emulsion
having strong organoleptic and nutritional qualities.

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

17

Claims

1. A water-in-oil-in-water edible emulsion comprising :
 - an internal aqueous phase comprising live micro-organisms;
 - a lipid phase to protect micro-organisms, said internal aqueous phase and said lipid phase forming a primary water-in-oil emulsion;
 - a conservation external aqueous phase in which the primary emulsion is dispersedcharacterised in that the external aqueous phase comprises between 0.1 % and 9 % of organic acids.
2. An emulsion as claimed in claim 1, characterised in that the internal aqueous phase has a maximal acidity level below 1,5 % acetic acid equivalent.
3. An emulsion as claimed in claim 2 or 3, characterised in that the internal aqueous phase comprises micro-organisms based on lactic ferments, lactic yeasts or lactic bacteria, either mixed or not.
4. An emulsion as claimed in claim 3, characterised in that the internal aqueous phase is comprised of a mixture of water and of a carrier for the micro-organisms.
5. An emulsion as claimed in claim 4, characterised in that the carrier is formed by yoghurt or cottage cheese.
6. An emulsion as claimed in any of claims 1 to 5, characterised in that micro-organisms are selected among the following strains: *Lactobacillus Bulgaricus*, *Lactobacillus Casei*, *Lactobacillus Acidophilus*, *Lactococcus Lactis*,

WO 02/30211

PCT/EP01/11431

18

Streptococcus Thermophilus, Bifidobacterium Bifidum,
Bifidobacterium Lingum.

7. An emulsion as claimed in any of claims 1 to 6,
characterised in that the lipid phase is based on vegetable
oil and on a lipophilic emulsifier to yield a water-in-oil
emulsion with the internal aqueous phase.
8. An emulsion as claimed in any of claims 1 to 7,
characterised in that the internal aqueous phase: lipid
phase weight ratio is in the range of 1:1 to 1:4, preferably
15:25 to 15:60.
9. An emulsion as claimed in any of claims 1 to 8,
characterised in that the primary emulsion: external aqueous
phase weight ratio is ranging from 80:20 to 40:60.
10. An emulsion as claimed in any of claims 1 to 9,
characterised in that the droplet size in the primary
emulsion is below or equal to 5 microns, preferably below
or equal to 1 micron.
11. An emulsion as claimed in any of the preceding claims,
characterised in that the droplet size in the final
emulsion ranges from 1 to 200 microns.
12. Dressing or side sauce, notably salad sauce, comprising an
emulsion according to any of the preceding claims.
13. A dressing or a side sauce, notably a salad sauce, as
claimed in claim 12, characterised in that it comprises
flavouring ingredients in admixture with the emulsion.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No. PCT/EP 01/11431		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A23D7/00 A23L1/24		
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 A23D 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, FSTA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 141 477 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 15 May 1985 (1985-05-15) example VI claim 1	1, 12, 13
Y	EP 0 997 075 A (ST ILEN LTD) 3 May 2000 (2000-05-03) page 3, line 39 - line 44 page 4, line 2 - line 30 claims 1, 7, 8, 15-18	1, 12
A	---	7, 9, 11
	--- -/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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 claims(s) or which is cited to establish the publication date of another claim 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		
** 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 ** document of particular relevance to 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 *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 January 2002	Date of mailing of the international search report 25/01/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 s-p-o.nl Fax: (+31-70) 340-2016	Authorized officer Dekeirel, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	onal Application No
PCT/EP 01/11431	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199310 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1993-079405 XP002170356 -& JP 05 023133 A (KANEKA CORP), 2 February 1993 (1993-02-02) abstract ---	1,12
Y	EP 0 508 701 A (QUEST INT) 14 October 1992 (1992-10-14) page 2, line 49 - line 50 claims 1,4,11,13 ---	1,12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199719 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1997-206600 XP002170357 -& JP 09 056351 A (KAO CORP), 4 March 1997 (1997-03-04) abstract ---	1,12
A	US 5 332 595 A (GAONKAR ANILKUMAR G) 26 July 1994 (1994-07-26) column 14, line 25 - line 52 ---	1,12
A	US 4 626 443 A (TAKAHASHI YASUYUKI ET AL) 2 December 1986 (1986-12-02) example 1 -----	1,12

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 01/11431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0141477	A	15-05-1985	NL 8303848 A 03-06-1985 NL 8401026 A 03-06-1985 EP 0141477 A2 15-05-1985 JP 60120960 A 28-06-1985 US 4650690 A 17-03-1987
EP 0997075	A	03-05-2000	EP 0997075 A1 03-05-2000 GB 2343610 A 17-05-2000
JP 5023133	A	02-02-1993	NONE
EP 0508701	A	14-10-1992	AT 140265 T 15-07-1996 AU 652815 B2 08-09-1994 AU 1473892 A 15-10-1992 CA 2064954 A1 09-10-1992 DE 69212034 D1 14-08-1996 DE 69212034 T2 23-01-1997 DK 508701 T3 28-10-1996 EP 0508701 A2 14-10-1992 ES 2089398 T3 01-10-1996 GR 3021069 T3 31-12-1996 IE 921092 A1 21-10-1992 JP 3186202 B2 11-07-2001 JP 5252934 A 05-10-1993 KR 123456 B1 19-11-1997 NZ 242195 A 27-04-1995 US 5589168 A 31-12-1996 US 5728380 A 17-03-1998
JP 9056351	A	04-03-1997	NONE
US 5332595	A	26-07-1994	NONE
US 4626443	A	02-12-1986	JP 60184366 A 19-09-1985 US 4632840 A 30-12-1986 US 4626444 A 02-12-1986

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ベック・ネ・トレスコル、ローレンス

フランス国、タラン エフ - 2 1 2 4 0、アレ・ジャン・モネ、7

(72)発明者 フランチ、ジール

フランス国、ディジョン エフ - 2 1 0 0 0、リュ・アレクサードル・ニーコーラー、4

(72)発明者 ジェノー・デ・ラマリール、イーザベル

フランス国、ロンジェクー・エン・ブレン エフ - 2 1 1 1 0、ロトゥ・デ・ジャンリース、5

Fターム(参考) 4B026 DC01 DC05 DG01 DL08 DL09 DX06

4B047 LB09 LE03 LF01 LG09 LG10 LG51 LG56 LP02