

(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
10 mars 2011 (10.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/027078 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/78 (2006.01) C07C 31/26 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051822

(22) Date de dépôt international :
1 septembre 2010 (01.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09 55959 1 septembre 2009 (01.09.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BOIT, Baptiste** [FR/FR]; 299, rue de Conon, F-62400 Bethune (FR). **LEFEVRE, Philippe** [FR/FR]; 3600, rue de Merville, F-59660 Haverskerque (FR). **LIS, José** [FR/FR]; 322 Pavé de Laventie, F-59253 La Gorgue (FR).

(74) Mandataires : **BOULINGUIEZ, Didier** et al.; Cabinet Plasseraud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

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

(54) Title : MANNITOL CRYSTAL POWDER HAVING A LOW FINE-PARTICLE CONTENT, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Titre : POUDRE DE CRISTAUX DE MANNITOL DEFINIE, SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract : The invention relates to a powder composition of mannitol crystals, produced by: (i) the crystallization of mannitol in a solvent; followed by (ii) a step of separating the crystals from the resulting crystal suspension; (iii) a step of drying said crystals; and (iv) a selection step, said composition having a particle size distribution, as determined by laser particle sizing, of 72 to 99.9 vol % of particles having a particle size greater than 75 µm, of 0.1 to 60 vol % of particles larger than 250 µm, and a mean diameter of between 100 and 300 µm. The invention also relates to a method for producing such a composition by means of a step of crystallizing a mannitol syrup followed by drying the mannitol crystals, a step of selecting particles, and a step of collecting a fraction of the powder composition including 72 to 99.9 % of particles having a particle size greater than 75 µm.

(57) Abrégé : L'invention porte sur une composition pulvérulente de cristaux de mannitol obtenue par (i) cristallisation de mannitol dans un solvant suivie (ii) d'une étape de séparation des cristaux de la suspension de cristaux obtenue, (iii) d'une étape de séchage des cristaux et (iv) d'une étape de sélection, ladite composition présentant une répartition granulométrique en volume, déterminée par granulométrie laser, de 72 à 99,9% de particules de granulométrie supérieure à 75µm, de 0,1 à 60% de particules supérieures à 250µm, et un diamètre moyen de 100 à 300µm. L'invention porte également sur un procédé d'obtention d'une telle composition par une étape de cristallisation d'un sirop de mannitol suivie d'un séchage des cristaux de mannitol, une étape de sélection des particules, et une étape de récupération d'une fraction de composition pulvérulente comprenant de 72 à 99,9% de particules de granulométrie supérieure à 75µm.

WO 2011/027078 A1

-1-

POUDRE DE CRISTAUX DE MANNITOL DEFINIE, SON PROCEDE
DE FABRICATION

La présente invention est relative à une composition
5 pulvérulente de cristaux de mannitol pauvre en fines
particules. L'invention porte également sur le procédé
d'obtention d'une telle composition pulvérulente de
mannitol.

Le 1,2,3,4,5,6-hexanehexol ($C_6H_{14}O_6$), appelé
10 communément mannitol, est un polyol obtenu par extraction
de végétaux tels que des algues ou par synthèse telle que
par hydrogénation catalytique du mannose ou du fructose.
L'hydrogénation du mannose s'effectue avec un rendement
stoechiométrique et fournit le mannitol. Alors que
15 l'hydrogénation catalytique du fructose, bien que
permettant l'obtention de mannitol, possède un rendement
non stoechiométrique puisque l'hydrogénation du fructose
n'est pas stéréospécifique et fournit du sorbitol en
quantité égale.

20 Le mannitol présente un grand intérêt en raison de
sa stabilité chimique, d'une hygroscopicité presque
nulle, de son faible pouvoir calorique et de son index
glycémique inférieur à celui du saccharose, tout en
possédant avantageusement une solubilité élevée, un goût
25 sucré et rafraichissant en bouche. De plus, le mannitol
possède la particularité de n'être pas cariogène, ce qui
présente un intérêt dans l'industrie pharmaceutique ou
alimentaire, notamment dans le domaine des confiseries,

-2-

et plus particulièrement des chewing-gums. Il permet donc la fabrication de confiseries non cariogènes dans la mesure où les autres ingrédients de la formulation n'apportent pas de sucres fermentescibles.

5 L'art antérieur décrit l'utilisation de mannitol cristallisé dans les procédés d'obtention de chewing-gums, qui comportent de manière générale cinq étapes (Formulation and production of chewing and bubble gum, édité par Douglas Fritz, Kennedy's Publications Ltd,
10 London, UK). Au cours de la première étape, les différents composés sont mélangés au moyen d'un pétrin comprenant 2 pales en forme de z. Le cycle entier de l'opération dure de 15 à 20 minutes et les ingrédients sont ajoutés au fur et à mesure dans le pétrin. Afin de
15 rendre la gomme base malléable, celle-ci est chauffée préalablement et en cours de mélange. En fin de malaxage, la température de la pâte est d'environ 50°C. Parmi les ingrédients constitutifs des chewing-gums, on distingue deux grands groupes que sont les éléments insolubles dans
20 l'eau et donc dans la salive, tels que principalement la gomme base, et les éléments solubles dans l'eau conférant au chewing-gum sa saveur, tels que les édulcorants notamment. L'étape de mélange est suivie d'une seconde étape d'extrusion à chaud afin d'obtenir une bande de
25 chewing-gum plus ou moins large suivant l'appareil utilisé. Afin de réduire l'épaisseur de la bande obtenue, une étape de laminage est prévue. Au cours de cette étape, la bande passe successivement entre plusieurs paires de rouleaux d'écartement décroissant. L'étape de
30 laminage est suivie d'une dernière étape de

-3-

formage/découpage, pouvant être une simple étape de mise en forme associée à une découpe ou prédécoupe de la bande obtenue avant conditionnement. Or, après l'étape d'extrusion à chaud, la bande de gomme est extrêmement collante. De fait, afin d'éviter sa destruction ou la perte de son intégrité au cours du laminage, il est classiquement procédé à une étape de saupoudrage sur les deux faces de la bande entre les étapes d'extrusion et de laminage. De nombreux agents sont utilisés dans les poudres de saupoudrage. On retrouve ainsi des agents fluidifiants ou des agents anti-mottants tels que le talc, le carbonate de calcium, le phosphate tricalcique, la silice ou les silicates. Tous ces agents minéraux sont susceptibles de dégrader les propriétés organoleptiques des chewing-gums obtenus. En effet, ces agents sont insolubles, sans saveur, voire désagréables en bouche.

Par ailleurs, la poudre la plus largement utilisée pour le saupoudrage est le talc. Or, le talc peut faire l'objet d'une contamination par un produit de nature chimique très proche et pourtant très toxique : l'amiante. Ainsi, le talc contaminé aurait été impliqué dans des processus de cancérisation, que ce soit du tube digestif suite à une absorption par voie orale, ou du tissu pulmonaire lors d'une absorption par voie respiratoire, notamment au cours de sa manipulation. La manipulation du talc est donc réglementée et des équipements de protection respiratoire sont obligatoires pour le personnel de production.

-4-

Afin de réduire les quantités de talcs incorporées au cours de l'élaboration des chewing-gums, des poudres de polyols non hygroscopiques, tels que notamment le Mannitol, sont régulièrement utilisés. Généralement, les poudres de polyols sont de très fine granulométrie afin de remplacer le talc, lui-même de granulométrie très fine (poudre de granulométrie inférieure à 40µm et de diamètre moyen inférieur à 10µm), et afin de ne pas être ressentie sur la langue lors de la dégustation du chewing-gum.

Cependant, un remplacement total du talc par ces poudres n'est pas recommandé puisqu'elles ont un très mauvais écoulement, les rendant inaptes au saupoudrage. Dans le cas d'un remplacement partiel, le talc ayant un bon écoulement, confère au mélange un écoulement toujours médiocre mais suffisant pour permettre le saupoudrage de la bande de chewing-gum. Or, même dans le cadre d'un remplacement partiel du talc, la réduction d'écoulement du mélange de poudre est telle qu'elle contraint au dépôt d'une grande quantité de poudre sur la bande de chewing-gum, induisant de fait un gaspillage important, une dégradation de la qualité des chewing-gums obtenus, ou une modification des conditions de réglage des appareils.

Par ailleurs, la faible granulométrie de ces poudres augmente la genèse de poussières en suspension dans l'air, accentuant ainsi les risques associés à la présence d'amiante dans le talc pour les manipulateurs.

Enfin, un phénomène de prise en masse des poudres de polyols de fine granulométrie dans leur conditionnement

-5-

est observé. En effet, ces poudres sont instables en ce qu'elles mottent au stockage ou au cours du transport. Les masses obtenues ne peuvent être désolidarisées que sous l'exercice de forces très importantes.

5 Bien que l'utilisation d'anti-mottants dans l'alimentation engendre des contraintes réglementaires puisqu'ils peuvent être considérés comme toxiques ou dangereux, cette solution a été envisagée. Cependant, alors qu'une réduction du mottage a été mise en évidence
10 dans le cas des poudres de polyols hygroscopiques, aucun changement de comportement similaire n'est observé pour des poudres de polyols peu ou non hygroscopiques. En conséquence, ces anti-mottants n'ont qu'un effet sur certaines poudres et pas d'autres tel est le cas du
15 mannitol.

 L'état de la technique propose également afin d'améliorer les caractéristiques des compositions pulvérulentes de mannitol d'effectuer après la cristallisation du mannitol, des étapes supplémentaires
20 d'atomisation ou de granulation. Or, ces procédés s'avèrent relativement coûteux.

 Afin d'obtenir une poudre stable au stockage et au transport, ayant de bonnes caractéristiques d'écoulement, et particulièrement avantageuse lors de sa mise en œuvre
25 au cours des procédés d'obtention du chewing-gum, l'invention porte sur une composition pulvérulente de cristaux de mannitol obtenue par (i) cristallisation de mannitol dans un solvant, préférentiellement dans l'eau suivie (ii) d'une étape de séparation des cristaux de la

-6-

suspension de cristaux obtenue (iii) d'une étape de séchage des cristaux et (iv) d'une étape de sélection, ladite composition présentant une répartition granulométrique en volume, déterminée par granulométrie laser, présentant :

- de 72 à 99,9%, de préférence de 75 à 99%, plus préférentiellement de 80 à 98%, et plus préférentiellement encore de 85 à 97% de particules de granulométrie supérieure à 75µm,

- de 0,1 à 60%, de préférence de 1 à 55%, plus préférentiellement de 2 à 40%, et plus préférentiellement encore de 3 à 35% de particules supérieure à 250µm,

- un diamètre moyen de 100 à 300µm, de préférence de 120 à 270µm, plus préférentiellement de 150 à 250 µm, encore plus préférentiellement de 170 à 230µm.

Au sens de l'invention, on entend par « composition pulvérulente de cristaux de mannitol » ou par « poudre de cristaux de mannitol », le produit obtenu par cristallisation d'une solution pure ou impure de mannitol. À savoir une solution comprenant de 20% à 100% sur matière sèches de mannitol. On citera en exemple le brevet européen EP0202168.

Un tel procédé a la particularité de permettre l'obtention d'une composition de cristaux majoritairement individualisés. Par « majoritairement » on entend plus de 50% de cristaux individualisés, préférentiellement de 60 à 100% voire de 70 à 99,9% et plus préférentiellement 80 à 98% de cristaux individualisées. Par l'usage du terme

-7-

« individualisé » on entend la notion d'unité par opposition à un agglomérat, un agrégat ou un massé de cristaux.

5 Au sens de l'invention, on entend par « cristaux » des polyèdres de structure périodique, directement obtenus par cristallisation à savoir, par le passage d'un corps de l'état liquide, solvaté (dissous dans un solvant) ou gazeux à l'état solide.

10 Ainsi, une poudre de mannitol obtenue par granulation d'une composition cristalline ne constitue pas une poudre de cristaux de mannitol au sens de l'invention, en ce que les cristaux de cette poudre sont agglomérés. L'homme du métier parle d'agglomérats de cristaux. De même, une poudre obtenue par atomisation
15 d'un sirop de mannitol ne constitue pas une composition de cristaux de mannitol au sens de l'invention car cette poudre est constituée de sphères ayant une structure en éponge composée de microcristaux associés en une masse avec ou sans phase amorphe. Chaque sphère étant obtenue
20 par le séchage d'une goutte du sirop pulvérisé au cours de l'atomisation. L'homme du métier parle d'atomisat. Enfin, une composition de cristaux selon l'invention se distingue des massés obtenus par fondu en ce que les particules obtenues sont formées de microcristaux massés
25 les uns sur les autres. Ces compositions (granulats atomisat et massés) sont différentes structurellement de la composition selon l'invention et de fait, ont des caractéristiques physiques et des applications distinctes.

-8-

Selon une première variante, la cristallisation s'effectue par des procédés de refroidissement ou d'évaporation d'une solution de polyol.

5 Selon une seconde variante, la cristallisation s'effectue par des procédés physicochimiques. Typiquement, la cristallisation s'effectue par adjonction d'un diluant, plus particulièrement d'un solvant organique tel qu'un alcool.

10 Selon une troisième variante, la cristallisation s'effectue de façon fractionnée c'est à dire par cristallisations successives, les cristaux obtenus à chaque étape sont solubilisés dans un solvant puis cristallisés à nouveau.

15 Typiquement, l'étape de cristallisation est suivie d'une étape de sélection des particules éventuellement précédée d'un broyage des cristaux obtenus.

Préférentiellement, la sélection de particules est effectuée par un procédé de classification par tamisage ou sur un séparateur pneumatique.

20 Les valeurs de répartition granulométrique sont déterminées sur un granulomètre à diffraction LASER type LS 230 de la société BECKMAN-COULTER, équipé de son module de dispersion poudre par aspiration (aspirateur de 1400 watts) de l'échantillon (voie sèche), en suivant le
25 manuel technique et les spécifications du constructeur.

Les conditions opératoires de vitesse de vis sous trémie et d'intensité de vibration de la goulotte de dispersion sont déterminées de manière à ce que la

-9-

concentration optique soit comprise entre 4 % et 12 %, idéalement 8 %.

La gamme de mesure du granulomètre à diffraction LASER type LS 230 est de 0,4 μm à 2.000 μm . Les résultats
5 sont calculés en pourcentage volumique, et exprimés en micron (μm). Le mode de calculé utilisé est celui selon la théorie de FRAUNHOFER. Ainsi, une granulométrie supérieure à 75 μm correspond à des particules mesurées entre 75 à 2000 μm , et une granulométrie supérieure à 250 μm
10 correspond à des particules mesurées entre 250 et 2000 μm .

La courbe de distribution granulométrique permet également de déterminer la valeur du diamètre moyen volumique (moyenne arithmétique) D4,3.

Selon une variante de l'invention, la composition
15 pulvérulente de cristaux de mannitol comporte une note d'écoulement supérieure ou égale à 55, préférentiellement située entre 60 et 90, et plus préférentiellement située entre 65 et 85 encore plus particulièrement entre 68 et 80.

20 L'aptitude à l'écoulement est évaluée en utilisant l'appareil POWDER TESTER de type PTE commercialisé par la société HOSOKAWA. Cet appareil permet de mesurer, dans des conditions standardisées et reproductibles, l'aptitude à l'écoulement d'une poudre et de calculer une
25 note d'écoulement, encore appelée indice de coulabilité, en se basant sur les travaux de M. Ralph Carr (1965). La note d'écoulement est calculée à partir des valeurs obtenues par la mise en œuvre des quatre tests suivants : compressibilité, angle de repos, angle de spatule,

-10-

Uniformité (voir manuel technique de l'appareil POWDER TESTER de type PTE). Pour ce dernier test, la granulométrie utilisée est celle obtenue par granulométrie laser décrite plus haut.

5 Une telle valeur d'écoulement confère à la composition pulvérulente selon l'invention de bonnes caractéristiques pour une utilisation au cours du procédé d'obtention de chewing-gum, notamment au cours duquel un réglage précis de la quantité de poudre à déposer sur la
10 gomme base est possible. Cet écoulement est aussi un avantage pour les nombreuses utilisations du mannitol dans de domaine des médicaments. Il permet un remplissage plus facile des sachets, des gélules, et facilite aussi la production des comprimés autorisant un remplissage
15 plus aisé des matrices des presses à comprimer.

 Selon une variante avantageuse, la composition pulvérulente de cristaux de mannitol présente une richesse en mannitol de 96 à 100% en poids, de préférence entre 97% et 99,9% en poids, plus préférentiellement
20 entre 98 et 99,8 % en poids.

 Selon une autre variante avantageuse, la poudre de cristaux de mannitol présente une compressibilité comprise entre 30 et 15%, de préférence entre 27 et 12 %, et plus préférentiellement entre 24 et 10%.

25 Une telle valeur de compressibilité confère à la poudre de mannitol une meilleure stabilité de son état pulvérulent au stockage. Lorsque la valeur de compressibilité est supérieure à 20 %, la poudre ne présente pas d'écoulement libre et a tendance à former

-11-

des voûtes dans la trémie (livret appareil PTE d'HOSOKAWA). Pour des valeurs particulières de compressibilité de 40 - 50 %, il devient même impossible de décharger le matériel de la trémie une fois que le
5 matériel y a été stocké.

Avantageusement, la composition pulvérulente de cristaux de mannitol présente une densité aérée supérieure à 0,480 g/ml, de préférence comprise entre 0,540 et 0,700 g/ml, plus préférentiellement comprise
10 entre 0,580 et 0,650 g/ml, et une densité tassée comprise entre 0,700 et 0,860 g/ml, de préférence comprise entre 0,725 et 0,830 g/ml, et plus préférentiellement comprise entre 0,750 et 0,800 g/ml.

Une telle valeur de densité aérée et de densité tassée confère à la poudre de mannitol une densité
15 suffisamment élevée pour que les coûts de conditionnement et de transport respectent les standards du commerce, c'est-à-dire que les industriels ne soient pas obligés de conditionner et de transporter beaucoup d'air en plus du produit. Au contraire, des poudres de densité trop élevée
20 présentent des défauts lors de leurs utilisations technologiques : manque de comprimabilité, dissolution lente, difficulté de dosage précis.

Les valeurs de densité tassée et aérée, et de compressibilité, de la composition pulvérulente de cristaux de mannitol selon l'invention sont déterminées
25 en utilisant l'appareil POWDER TESTER type PTE commercialisé par la société HOSOKAWA, en suivant les spécifications du constructeur.

-12-

Cet appareil permet de mesurer, dans des conditions standardisées et reproductibles, l'aptitude à l'écoulement d'une poudre en mesurant notamment la densité aérée vrac et la densité tassée vrac et ensuite de calculer, à partir de ces données, les valeurs de compressibilité par la formule suivante :

$$\text{Compressibilité(\%)} = \frac{(\text{densité tassée} - \text{densité aérée})}{\text{Densité tassée}} \times 100$$

Les mesures de densité tassée et de densité aérée, sont réalisées sur l'appareil POWDER TESTER de type PTE, comme mentionné ci-avant, selon la méthode préconisée dans le mode d'emploi dudit POWDER TESTER (réglage par défaut sur 180 secousses pour la mesure de la densité tassée).

De telles compositions pulvérulentes ont une résistance au mottage particulièrement importante et ont de très bonnes caractéristiques d'écoulement, de densité vis-à-vis des mannitols de l'état de la technique et sont particulièrement adaptées pour une utilisation dans les procédés de fabrication de chewing-gums, du fait de leur bon écoulement et de leur faible tendance à créer des poussières

L'invention porte également sur le procédé d'obtention d'une composition pulvérulente de cristaux de mannitol comprenant de 72 à 99,9%, de préférence de 75 à 99%, plus préférentiellement de 80 à 98%, et plus préférentiellement encore de 85 à 97% de particules de

-13-

granulométrie supérieure à 75µm selon l'invention comprenant :

- a) une étape de cristallisation de mannitol dans un solvant, préférentiellement dans l'eau,
- 5 b) une étape de séparation des cristaux de la suspension de cristaux obtenue,
- c) une étape de séchage des cristaux,
- d) une étape de sélection des cristaux, et
- 10 e) une étape de récupération de la composition pulvérulente.

Le séchage peut s'effectuer par des moyens connus de l'homme du métier tels que des lits d'air fluidisé par exemple, un séchoir pneumatique ou rotatif.

15 La séparation des cristaux de la suspension de cristaux obtenue s'effectue typiquement par une étape de centrifugation ou de filtration. La mise en œuvre de telles méthodes de centrifugation ou de filtration étant connue de l'homme du métier

20 De façon avantageuse, l'étape de sélection b) s'effectue par un procédé de classification par tamisage ou pneumatique.

25 Par « sélecteurs pneumatiques », on entend des appareils séparant les poudres selon leur granulométrie par l'usage de flux d'air. De tels sélecteurs sont décrits dans l'article « Classification pneumatique » de Pierre BLAZY et El-Aïd JDID Technique de l'ingénieur, traité Génie des Procédés. Ces sélecteurs peuvent être à

-14-

chambres de sélection statiques utilisant un courant gazeux horizontal ou vertical ou mixte, de tels sélecteurs peuvent être avec ou sans chicanes. Un autre type de sélecteur pneumatique est le sélecteur utilisant la force centrifuge. Parmi ces derniers, on décrit des cyclones statiques, les sélecteurs à rotor à axe horizontal et les sélecteurs mécanique à axe vertical.

De façon préférentielle, les poudres cristallines sont obtenues par cristallisation puis sélection de particules. Préférentiellement la sélection de particules est effectuée par un sélecteur pneumatique. Avantageusement le sélecteur pneumatique est un sélecteur statique préférentiellement à courant gazeux vertical. De façon particulièrement avantageuse, le sélecteur pneumatique est un sélecteur zig-zag.

Un tel sélecteur est décrit dans le brevet US 1.861.248.

La sélection dans un sélecteur Zig-Zag est une sélection gravitaire par air. Il s'agit d'un procédé de sélection dans lequel les particules solides sont classifiées selon leur comportement lors de leur chute, car dans la zone de sélection, elles sont soumises à la force gravitaire et à la force de traînée du flux d'air. La sélection est en fait basée sur la différence de trajectoires de particules non identiques dans la zone de sélection.

De façon avantageuse, le sélecteur zig-zag comporte plusieurs étages, le sélecteur comprenant préférentiellement 13 étages. La présence de ces étages

-15-

permet d'utiliser le même air pour tous les étages, et de répéter la sélection à la fois dans le courant ascendant des particules légères et dans le courant d'air descendant des grosses particules.

5 Selon un mode de réalisation préféré du procédé conforme à l'invention, l'étape de sélection b) des particules s'effectue par un sélecteur zig-zag comportant un seul canal. Préférentiellement, le canal présente une largeur de 20 mm et une profondeur de 220mm.

10 Le sélecteur est construit en assemblant un nombre de sections ensemble avec un angle fixé afin de créer le canal du Zig-Zag. Préférentiellement, le sélecteur zig-zag présente des angles de 120°. Le canal a une section rectangulaire. Sa géométrie particulière et la direction
15 du flux d'air induit alors deux courants de particules distincts : un courant de particules fines emportées par le courant d'air ascendant; un courant de particules grosses descendant le long de la paroi la plus basse de chaque section.

20 A chaque étage, les particules des deux courants sont donc soumises à une nouvelle sélection. Après quoi les particules continuent leurs mouvements dans le courant de particules originales ou sont transportées dans le courant de direction opposée.

25 La performance du sélecteur est déterminée par le comportement des particules à chaque étage d'une part et par l'interaction entre les étages d'autre part.

-16-

L'avantage du procédé conforme à l'invention est que le sélecteur Zig-Zag tel que décrit permet de classifier une composition pulvérulente de cristaux de mannitol en deux fractions (fines et grosses).

5 Pour ce faire, un jet d'air ascendant (air primaire) est envoyé dans le sélecteur Zig-Zag, sa vitesse permettant de caractériser le diamètre de coupure.

10 Les particules de diamètre supérieur au diamètre de coupure descendent malgré le jet d'air, alors que les autres sont entraînées par l'air ascendant.

De façon avantageuse, chaque étage du sélecteur zig-zag présente une hauteur de 92 mm. Préférentiellement, l'alimentation s'effectue au niveau du 9eme étage.

15 Selon une variante préférentielle, l'étape de sélection b) comprend les étapes suivantes :

b.1) alimenter un sélecteur Zig-Zag avec une composition pulvérulente de cristaux de mannitol présentant un diamètre moyen arithmétique compris entre 80 et 145 μm ,

20 b.2) régler le débit d'air primaire de manière à récupérer une fraction de composition pulvérulente de cristaux de mannitol présentant un diamètre arithmétique compris entre 100 à 300 μm , de préférence de 120 à 270 μm , plus préférentiellement de 150 à 250 μm , et encore plus
25 préférentiellement de 170 à 230 μm , et une répartition granulométrie en volume, déterminée par granulométrie laser de 0,1 à 60%, de préférence de 1 à 55%, plus

-17-

préférentiellement de 1 à 40%, et plus préférentiellement encore de 1 à 35% de particules supérieure à 250µm.

Avantageusement, le débit d'alimentation du sélecteur zig-zag en composition pulvérulente de cristaux de mannitol selon l'étape b.1) est de 9 à 15Kg/h, 5
préférentiellement 10 à 13Kg/h, et plus préférentiellement 12Kg/h.

La composition pulvérulente de cristaux de mannitol conforme à l'invention peut avantageusement être utilisée 10
dans l'industrie alimentaire, par exemple dans les domaines de la confiserie, plus particulièrement dans celui du chewing-gum.

Dans le domaine du chewing-gum, comme il sera exemplifié ci-après, la quasi absence de fines particules 15
dans la composition pulvérulente de cristaux de mannitol conforme à l'invention permet alors d'obtenir une meilleure coulabilité de la poudre, autorisant un remplacement total du talc dans le saupoudrage de la bande de chewing-gum, éliminant tout problème de toxicité 20
potentiel du talc par la contamination éventuelle par de l'amiante, réduisant le passage dans l'air de la poudre, amoindrissant par là même la perte en poudre, et améliorant les conditions de travail des manipulateurs.

Toutefois, rien n'empêche de l'utiliser à une tout 25
autre fin, comme par exemple dans les domaines :

- du baking (dans la garniture de pâtisseries tels les beignets (« doughnut »), plus particulièrement par son aptitude à l'écoulement, dans les systèmes de dosages

-18-

et de mélange dans des applications mix de boulangerie/pâtisserie, boulangeries industrielles (facilité de dosage) ou pâtisserie industrielle.

- des fondants,
- 5 - des formes pharmaceutiques, tels que les sachets, gélules et comprimés,
- des préparations instantanées,
- des supports d'arômes,
- des supports d'édulcorants intenses,
- 10 - des céréales et céréales petit-déjeuner (en glaçage), et
- dans les sauces sans sucre ajouté.

L'invention sera encore mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent, lesquels ne se veulent pas limitatifs et font seulement état de certains modes de réalisation et de certaines propriétés avantageuses de la composition pulvérulente de cristaux de mannitol selon l'invention.

20 **Exemple 1**

Un sirop de mannitol à 96% de mannitol a été cristallisé selon le brevet européen EP0202168.

La cristallisation est suivie d'une étape de séchage, une telle poudre étant commercialisée par la société demanderesse sous la dénomination MANNITOL P 60.

-19-

La poudre de mannitol cristallisé obtenue est introduite dans la trémie d'alimentation d'un sélecteur zig-zag dont le canal possède des angles de 120° , une largeur de 20 mm et une profondeur de 220mm. Il possède
5 treize étages qui ont chacun une hauteur de 92 mm. L'alimentation s'effectue au niveau du 9eme étage. Différentes conduites de sélection sont menées afin d'obtenir des poudres de mannitol cristallisé définées (fraction grosses)

10 Pour cela, on adapte surtout le débit d'alimentation d'air primaire.

La vitesse de l'air ascendant définit en effet le diamètre de coupure du mélange initial.

C'est ainsi qu'en partant de la même poudre de
15 cristaux de mannitol, en l'occurrence ici le MANNITOL 60, la mise en œuvre d'un débit d'air primaire permet de faire varier la répartition granulométrique des poudres de mannitol définées.

Les conditions de mise en œuvre sont présentées dans
20 le tableau 1 suivant.

Tableau 1

			Débit Fractions (kg/h)		Alimentation			Fraction grosse (µm)		
			Débit fraction fines	Débit fraction grosses	Diamètre arithmétique moyen (µm) D(4,3)	% en volume > 75	% en volume > 250	Diamètre arithmétique moyen (µm) D(4,3)	% en volume > 75	% en volume > 250
Poudre de mannitol selon l'invention	Débit poudre (kg/h)	Débit Air primaire (m³/h)								
Produit « A »	12	27	4.2	7.8	134	66.5	10.5	178	85.7	18.4
Produit « B »	12	36	9.6	2.4	134	66.5	10.5	228	95.1	32.5

Exemple 2

5 Les poudres de l'exemple 1 ont été comparées aux poudres de mannitol cristallisées vendues par la demanderesse sous la dénomination Mannitol 35 et Mannitol 60 et à une poudre de mannitol cristallisée à partir d'un extrait du mannitol des algues (Mannitol vendu sous la

10 dénomination mannitol cristallisé BRIGHTMOON®). Les résultats de ces mesures sont présentés au tableau 2.

Les poudres de l'exemple 1 ont été comparées à deux échantillons de mannitol cristallisées Mannitol 35 et Mannitol 60 (commercialisés par la demanderesse) ainsi

15 qu'à une poudre de mannitol cristallisée à partir d'un extrait du mannitol des algues (Mannitol vendu sous la dénomination mannitol cristallisé BRIGHTMOON®). Les résultats de ces mesures sont présentés au tableau 2.

-21-

Parmi les échantillons testés, on remarque que seuls les échantillons A et B comportent à la fois une note d'écoulement traduisant de très bonnes caractéristiques d'écoulement et une compressibilité, reflet d'une grande stabilité au stockage. Ainsi, bien que comprenant une faible portion de particules inférieures à 75µm (10,7%), le Mannitol extrait d'algues présente une granulométrie moyenne supérieure à 300µm (315µm). Inversement, bien que comportant une granulométrie moyenne entre 100 et 300µm, le Mannitol 60 présente un taux de particules inférieures à 75µm élevé de 33,5%.

Ces deux échantillons présentent un écoulement nettement inférieure aux échantillons A et B (le Mannitol extrait d'algues 52%, Mannitol 60 51,5%, A 62%, B 64,5%) mais néanmoins meilleur que l'échantillon Mannitol 35 (41,5%). Ceci démontre qu'une granulométrie comprise entre 100 et 300µm est une caractéristique en soi insuffisante pour obtenir une poudre cristalline de mannitol ayant un bon écoulement. Il en est de même d'une simple réduction de la proportion de particules de moins de 75µm. Par contre, une forte proportion de particules ayant une granulométrie inférieure à 75µm et une granulométrie moyenne en dehors des bornes 100 et 300µm induit un très mauvais écoulement de la poudre (Mannitol 35 note d'écoulement 41,5%).

Concernant la caractéristique de compressibilité, le mannitol extrait d'algues présente une meilleure stabilité au stockage que le Mannitol 60 (respectivement une compressibilité de 28,1 et 34,8) mais celles-ci restent

-22-

médiocres comparativement aux échantillons A et B (25,2 et 19,6). Ainsi, la stabilité au stockage dépend à la fois de la granulométrie moyenne de la poudre et de la richesse en particule de moins de 75µm. Le Mannitol 35 qui présente à la fois une grande richesse en particules inférieures à 75µm et un diamètre moyen inférieure à 100µm comporte lui une très grande instabilité au stockage (compressibilité 43,4).

On remarque ainsi qu'il n'y a pas une adjonction des effets induits par ces deux caractéristiques de la poudre cristalline de mannitol (diamètre moyen de la poudre cristalline et taux de particules inférieure à 75µm) mais réellement une coopération.

Tableau 2

Echantillons	Mannitol 35	Mannitol 60	Produit « A »	Produit « B »	Mannitol extrait d'algues
Taux de particu- les inférieures à 75 µm (%)	65,9	33,5	14,3	4,9	10,7
Taux de particu- les supérieures à 250µm	0,01	10,6	18,4	32,7	46,1
Diamètre moyen (µm)	67	135	178	228	315
Note d'écou- lement (sur 100)	41,5	51,5	62	64,5	52
Densité aérée	0,450	0,535	0,595	0,615	0,615
Densité tassée	0,795	0,82	0,795	0,765	0,855
Compressibilité	43,4	34,8	25,2	19,6	28,1

Exemple 3

5 Un test de mottage est réalisé en laboratoire. Ce test permet de simuler le mottage qui apparait dans les big-bags (sacs contenant de 500 à 1500Kg de poudre) de mannitol.

10 Une quantité de 1300 grammes de produit est placée dans un sachet de polyéthylène de 100 µm d'épaisseur (dimension à plat de 32,4 cm sur 20,9 cm). Ce sachet est ensuite fermé hermétiquement après avoir chassé le maximum

-24-

possible d'air occlus. Il est ensuite placé dans un cylindre perforé de 22 cm de hauteur et 13 cm de diamètre, percé de trous de 8mm de diamètre, disposés en quinconce avec une distance de 12 mm entre les centres des trous
5 voisins. Un disque métallique de diamètre juste inférieur au cylindre est placé sur le sachet. Sur ce disque est posé un poids de 6.6 kg, soit l'équivalent d'une pression de 580kg/m², pression identique à celle que subit la poudre située au fond d'un big-bag.

10 L'ensemble est ensuite placé dans une enceinte climatique réglée de manière à lui faire subir 15 cycles de 6 heures (3 heures à une température de 15°C et une humidité relative de 85%, puis de 3 heures à une température de 30°C et une humidité relative de 85%).

15 A la fin de ces cycles, le sachet est retiré délicatement du cylindre et coupé. Une première observation de la poudre est effectuée. La totalité de la poudre est ensuite introduite dans un tonnelet de 5 litres (diamètre d'ouverture supérieur au diamètre du cylindre
20 perforé), qui est mis en rotation une minute dans un mélangeur à retournement MIXOMAT A14 (FUSCHS/Suisse). La totalité de la poudre est ensuite versée sur un tamis dont les mailles ont des ouvertures carrées d'environ 8mm sur 8mm. On ne récupère ainsi que les mottes de produit de
25 plus de 8mm environ de diamètre, dont le poids total est mesuré. Le taux de produit motté est calculé en divisant le poids de ces mottes par le poids initial de mannitol mis en œuvre (1300 grammes).

-25-

Tableau 3

Echantillons	Mannitol 35	Mannitol 60	A	B	Mannitol extrait d'algues
Aspect de la poudre	Bloc dur	Bloc friable	Bloc très friable	Poudre fluide	Bloc très friable
Taux de produit motté	24%	18%	8%	0%	10%

Les Mannitol 35 et Mannitol 60 ont un taux de produit
 5 motté élevé, ce qui indique que la poudre située au fond
 des big-bags va acquérir de la cohésion très rapidement
 après remplissage et que ces big-bags deviendront très
 difficiles à vider. Ce conditionnement est donc à
 déconseiller pour ces deux échantillons. Pour
 10 l'échantillon A et le mannitol extrait d'algues qui
 présentent un taux de mottage de 8%-10%, ce
 conditionnement est donc envisageable, mais le stockage
 devra être limité dans le temps. Pour l'échantillon B, le
 remplissage, le stockage et le vidage des big-bags ne
 15 présentera aucune difficulté : il peut sans souci être
 commercialisé dans ce type d'équipement.

Exemple 4

Une production industrielle de chewing-gum est
 20 réalisée sur une ligne de production de marque TOGUM
 (BOSCH-TOGUM).

Cette production est réalisée avec une formule
 standard de chewin-gum « sans sucre » :

- Gomme base : 32%

-26-

- Sorbitol poudre NEOSORB® P60W : 49%
- Mannitol 60 : 7%
- Sirop de maltitol LYCASIN® 80/55HDS : 9%
- Glycérine: 0,2%
- 5 - Aspartame : 0,2%
- Arôme menthe liquide : 2,1%
- Arôme menthe poudre : 0,5%

10 L'étape de mélange est réalisée dans un pétrin bras en z TOGUM GT120, d'une capacité d'environ 60kg. Le mélange est réalisé en continu.

15 A t=0, on introduit dans le pétrin la gomme base préalablement chauffée une nuit à 50°C et la moitié du sorbitol poudre. A t=3 min, on introduit le mannitol, à t=5 min le sirop de maltitol, à t=7 min la moitié du sorbitol et l'aspartame, à t= 11min la glycérine, à t=12 min les arômes. A t = 16 min, le mélange est stoppé et la pâte déchargée. La température de la pâte est alors d'environ 55°C. On divise celle-ci en pains d'environ 2 kg qui sont stockés 1 heure à 20°C et 50% d'humidité relative, ce qui amènera la température de la pâte à 47°C avant extrusion.

20 L'étape d'extrusion est réalisée sur un équipement TOGUM TO-E82, avec le corps de l'extrudeuse chauffé à 40°C et la tête à 45°C.

25 L'étape de saupoudrage et l'étape de laminage sont réalisées sur un laminoir TOGUM TO-W191. Il est équipé en premier lieu de deux postes de saupoudrage, un situé sur le dessus de la bande de chewing-gum extrudée et un au dessus d'une bande transporteuse située en dessous de la

-27-

bande de chewing-gum, et dont le rôle est d'apporter la poudre de saupoudrage sur la face interne du chewing-gum. Ainsi, la bande de chewing-gum est saupoudrée sur les deux faces avant le premier poste de laminage. Il est équipé
5 ensuite de 4 paire de rouleaux de laminage, avec, situé entre la seconde et la troisième paires, un système de dépoussiérage constitué d'une paire de brosses, l'une située sur le dessous et l'autre sur le dessus de la bande de chewing-gum. Ce système sert à enlever l'excès de
10 poudre sur les deux faces de la bande de chewing-gum. Il est équipé enfin de deux paires de rouleaux pour le formage et la découpe afin de conférer au chewing-gum la forme finale recherchée, dans le cas présent, les coussinets.

15 Les poudres de mannitol de l'exemple 2 ont été testées en saupoudrage. La poudre de saupoudrage était constituée uniquement de ces poudres de mannitol : aucun talc n'a été ajouté.

Les observations effectuées ont été : la facilité à
20 obtenir l'écoulement de la poudre de l'équipement de saupoudrage, la maîtrise de la quantité de poudre déposée par rapport à la quantité souhaitée, la quantité de poudre perdue, la formation de poussières en suspension dans l'air, et l'aspect du chewing-gum après dépoussiérage. De
25 plus, les chewing-gums ont été testés par un jury de 15 panelistes pour déterminer si l'augmentation de la taille des particules de la poudre de saupoudrage confère au chewing-gum une texture sableuse. Les essais sont effectués selon la norme AFNOR V 09-014 (avril 1982) sur
30 les échantillons A à Z par groupe de 5 ou 6 échantillons par essai. Les 5 ou 6 échantillons ont été présentés simultanément, en imposant un ordre de dégustation différent pour chaque membre du jury. Le descripteur

-28-

imposé à savoir le caractère sableux en bouche, est évalué sur une échelle à 6 points graduée de la façon suivante : absence, très faible, faible, net, prononcé, très prononcé. L'analyse de variance (ANOVA de Friedman) discrimine les échantillons sur leurs caractères sableux (p < 0.05). Les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau 4.

Tableau 4

Echantillons	Mannitol 35	Mannitol 60	Echan- tillon A	Echan- tillon B	Mannitol extrait d'algues
Ecoulement de la poudre	Mauvais	Mauvais	Moyen	Bon	Mauvais
Maîtrise de la quantité de poudre saupoudrée	Mauvaise	Passable	Plutôt bonne	Bonne	Mauvaise
Quantité de poudre perdue	Très élevée	Elevée	Moyenne	Faible	Moyenne
Particules en suspension dans l'air	Beaucoup	Beaucoup	Peu	Très peu	Très peu
Aspect du chewing-gum après dépoussiérage	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
Sensation sableuse à la dégustation en bouche	Absence	Absence	Absence	Absence	Net

10

Les Mannitol 35, Mannitol 60 et le mannitol extrait d'algues, présentent un mauvais écoulement, ce qui rend difficile le réglage de l'équipement de saupoudrage. La quantité déposée est donc difficile à maîtriser. En

-29-

conséquence, le taux de perte est important. Or, alors que les Mannitols 35 et 60 comportent un taux de particules inférieures à 75µm supérieur à 28%, le mannitol extrait d'algues comporte lui, un taux particulièrement faible de ces mêmes particules. Les échantillons A et B, présentant moins de 25% de particules inférieures à 75µm et un diamètre moyen de particules de 178 et 228µm possèdent un écoulement qui permet de maîtriser la quantité de poudre déposée et de limiter les pertes.

Par ailleurs, de par la présence de fines dans les Mannitol 35 et Mannitol 60, le taux de particules en suspension dans l'air est élevé, par opposition aux échantillons A et B ou au Mannitol extrait d'algues pour lesquels on observe une faible densité de particules dans l'air. La faible quantité de particules en suspension est un avantage pour la propreté des locaux et la santé des opérateurs.

Le diamètre moyen des poudres A et B permet à la fois de favoriser l'écoulement des poudres, de réduire le taux de particules dans l'air lors de la manipulation de ces poudres tout en n'ayant pas de conséquences négatives sur les qualités organoleptiques du chewing-gum obtenu. En effet, alors que l'usage du mannitol extrait d'algues induit une sensation sableuse en bouche, les échantillons A et B tout en permettant une bonne gestion de dépôt de poudre de saupoudrage avec un taux réduit de poudre en suspension dans l'air ainsi qu'un saupoudrage uniforme des bandes de chewing-gum après dépoussiérage n'entraîne aucune sensation sableuse en bouche.

30

-30-

REVENDICATIONS

1. Composition pulvérulente de cristaux de mannitol obtenue par (i) cristallisation de mannitol dans un solvant suivie (ii) d'une étape de séparation des cristaux de la suspension de cristaux obtenue, (iii) d'une étape de séchage des cristaux et (iv) d'une étape de sélection, ladite composition caractérisée en ce qu'elle présente une répartition granulométrique en volume, déterminée par granulométrie laser, présentant :

- de 72 à 99,9%, de préférence de 75 à 99%, plus préférentiellement de 80 à 98%, de particules de granulométrie supérieure à 75µm,

- de 0,1 à 60%, de préférence de 1 à 55%, plus préférentiellement de 2 à 40%, de particules supérieures à 250µm,

- un diamètre moyen de 100 à 300µm, de préférence de 120 à 270µm.

2. Composition pulvérulente selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une note d'écoulement supérieur ou égale à 55, préférentiellement située entre 60 et 90.

3. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une richesse en mannitol de 96 à 100% en poids, de préférence entre 97% et 99,9% en poids.

4. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle

-31-

présente une compressibilité comprise entre 30 et 15%, de préférence entre 27 et 12.

5 5. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente une densité aérée supérieure à 0,480 g/ml, de préférence comprise entre 0,540 et 0,700 g/ml, et une densité tassée comprise entre 0,700 et 0,860 g/ml, de préférence comprise entre 0,725 et 0,830 g/ml.

10 6. Procédé d'obtention d'une composition pulvérulente de cristaux de mannitol comprenant de 72 à 99,9%, de préférence de 75 à 99%, plus préférentiellement de 80 à 98%, et plus préférentiellement encore de 85 à 97% de particules de granulométrie supérieure à 75µm, ledit procédé comprenant :

- 15 a) une étape de cristallisation de mannitol dans un solvant, préférentiellement dans l'eau
- b) une étape de séparation des cristaux de la suspension de cristaux obtenue
- c) une étape de séchage des cristaux
- 20 d) une étape de sélection des cristaux, et
- e) une étape de récupération de la composition pulvérulente.

25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape de sélection b) s'effectue par tamisage ou sélecteur pneumatique.

-32-

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape de sélection b) s'effectue par un sélecteur zig-zag.

5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape de sélection b) s'effectue par un sélecteur zig-zag comprenant plusieurs étages, préférentiellement 13 étages.

10 10. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que l'étape de sélection b) des particules s'effectue par un sélecteur zig-zag comprenant un seul canal, ce canal présentant préférentiellement une largeur de 20 mm et une profondeur de 220mm.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 caractérisé en ce que l'étape de sélection b) comprend les étapes suivantes :

- 20 - b.1) alimentation d'un sélecteur Zig-Zag avec une composition pulvérulente de cristaux de mannitol présentant un diamètre moyen arithmétique compris entre 80 et 145 μm ,
- b.2) réglage du débit d'air primaire de manière à récupérer une fraction de composition pulvérulente de cristaux de mannitol présentant un diamètre moyen de 100 à 300 μm et une
25 répartition granulométrie en volume, déterminée par granulométrie laser, de 0,1 à 60% de particules supérieures à 250 μm .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/78 C07C31/26
ADD.

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)
C07C

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 645 096 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 29 March 1995 (1995-03-29) the whole document	1-5
X	EP 1 138 661 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 4 October 2001 (2001-10-04) the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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

12 November 2010

Date of mailing of the international search report

18/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klein, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0645096	A1	29-03-1995	AT 160676 T 15-12-1997
			AU 675732 B2 13-02-1997
			AU 7423994 A 13-04-1995
			CA 2133012 A1 29-03-1995
			CN 1107516 A 30-08-1995
			DE 69407123 D1 15-01-1998
			DE 69407123 T2 23-04-1998
			DK 645096 T3 04-05-1998
			ES 2109635 T3 16-01-1998
			FI 944464 A 29-03-1995
			FR 2710637 A1 07-04-1995
			GR 3025720 T3 31-03-1998
			HU 70804 A2 28-11-1995
			JP 3492428 B2 03-02-2004
			JP 7184590 A 25-07-1995
			NO 943586 A 29-03-1995
			US 5573777 A 12-11-1996
EP 1138661	A1	04-10-2001	FR 2807034 A1 05-10-2001
			HU 0101222 A2 28-01-2004
			ID 29742 A 04-10-2001
			JP 2001346600 A 18-12-2001
			NO 20011580 A 01-10-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051822

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C07C29/78 C07C31/26
 ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C07C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 645 096 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 29 mars 1995 (1995-03-29) le document en entier	1-5
X	EP 1 138 661 A1 (ROQUETTE FRERES [FR]) 4 octobre 2001 (2001-10-04) le document en entier	1-7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/11/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Klein, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051822

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0645096	A1	29-03-1995	AT 160676 T	15-12-1997
			AU 675732 B2	13-02-1997
			AU 7423994 A	13-04-1995
			CA 2133012 A1	29-03-1995
			CN 1107516 A	30-08-1995
			DE 69407123 D1	15-01-1998
			DE 69407123 T2	23-04-1998
			DK 645096 T3	04-05-1998
			ES 2109635 T3	16-01-1998
			FI 944464 A	29-03-1995
			FR 2710637 A1	07-04-1995
			GR 3025720 T3	31-03-1998
			HU 70804 A2	28-11-1995
			JP 3492428 B2	03-02-2004
			JP 7184590 A	25-07-1995
			NO 943586 A	29-03-1995
			US 5573777 A	12-11-1996
EP 1138661	A1	04-10-2001	FR 2807034 A1	05-10-2001
			HU 0101222 A2	28-01-2004
			ID 29742 A	04-10-2001
			JP 2001346600 A	18-12-2001
			NO 20011580 A	01-10-2001