

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.11.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 31.05.02 Bulletin 02/22.

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

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR et B.S.A. —  
FR.

72 Inventeur(s) : VASLIN SOPHIE, BOURRIOT  
SOPHIE, KIEFER JEAN CLAUDE, BOST PIERRE  
ETIENNE, BARACHON NICOLAS et LAMBERT  
DENIS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54 COGRANULES DE PROTEINES ET DE POLYSACCHARIDES, LEUR PROCÉDE D'OBTENTION ET LEURS  
UTILISATIONS.

57 L'invention concerne les cogranulés comprenant au  
moins une protéine et au moins un polysaccharide, possé-  
dant un diamètre moyen compris entre 50 µm et 1000 µm,  
et présentant une teneur résiduelle en eau inférieure ou  
égale à 14% en poids des cogranulés.

Elle a également pour objet le procédé d'obtention des-  
dits cogranulés ainsi que leurs utilisations.

FR 2 817 261 - A1



## **COGRANULES DE PROTEINES ET DE POLYSACCHARIDES, LEUR PROCÉDE D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS**

La présente invention est relative à des cogranulés à base de protéines et de polysaccharides, leur procédé d'obtention et leurs utilisations.

5 Dans divers domaines tels que les domaines de la cosmétique, de l'alimentaire, de la détergence, de l'agrochimie, des formulations industrielles, pharmaceutiques, des matériaux de construction, des fluides de forage, les industriels sont constamment à la recherche de nouveaux composés capables de modifier les propriétés fonctionnelles des milieux dans le but de fabriquer des produits de texture variée. Le choix de tout  
10 nouveau composé dépend notamment :

- de sa capacité à améliorer les propriétés fonctionnelles du milieu et, le cas échéant de former des gels, des mousses, des émulsions, etc.
- de sa compatibilité avec les milieux dans lesquels il est incorporé,
- de sa stabilité dans une large gamme de température et de pH,
- 15 - de sa mise en forme.

Afin d'illustrer ce que peut signifier « les propriétés fonctionnelles », on peut citer les propriétés foisonnantes par exemple dans le domaine des mousses alimentaires, les propriétés émulsifiantes par exemple dans le domaine des sauces, les propriétés épaississantes, stabilisantes et gélifiantes par exemple dans le domaine des crèmes  
20 desserts.

Selon le domaine industriel concerné, d'autres contraintes peuvent s'ajouter à celles mentionnées. Par exemple, dans le domaine de la cosmétique ou de l'alimentaire, il est essentiel que l'utilisation de tels composés n'altèrent pas les perceptions sensorielles ou organoleptiques du produit final.

25 Pour répondre à l'ensemble de ces exigences, les industriels utilisent habituellement dans une même formulation, plusieurs composés ayant chacun une propriété fonctionnelle déterminée, ce qui peut conduire à des formulations complexes et coûteuses.

Un autre problème qui peut se poser est la tendance actuelle notamment dans les  
30 domaines alimentaires qui est de réduire le nombre d'additifs incorporés dans les formulations. Bien entendu une telle réduction ne doit en aucun cas ni affecter, ni détériorer la texture desdites formulations, lesquelles doivent satisfaire les exigences des consommateurs sur le plan sensoriel, organoleptique et nutritionnel.

Un autre problème non résolu est la présentation et la mise en forme des  
35 composés. En effet, pour de nombreuses applications, il convient de mettre les composés sous une forme sèche.

Il est connu que l'inconvénient majeur d'une telle mise en forme, par exemple sous forme de poudre, pour ces composés est leur difficulté à se dissoudre rapidement

même sous forte agitation. En outre, ces poudres posent des problèmes de sécurité en raison des particules fines responsables de nuage de poussière.

C'est la raison pour laquelle il serait avantageux de développer un composé, sous forme sèche et sans poussière, pouvant être hydraté facilement lorsqu'il est prêt à l'emploi.

Le but de la présente invention est principalement de répondre à l'ensemble de ces exigences.

La présente invention a plus particulièrement pour but de proposer de nouveaux composés capables d'exercer à la fois plusieurs propriétés fonctionnelles dans un milieu de formulation donné.

L'invention a encore pour but de mettre à disposition un composé sous forme sèche qui soit sans poussière et pouvant facilement être hydraté.

Elle a, en outre, pour but de proposer de nouveaux composés présentant les propriétés fonctionnelles recherchées aux faibles concentrations.

Un autre but de l'invention est de fournir un procédé simple et peu coûteux pour la préparation des composés ci-dessus.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et les exemples qui vont suivre.

Ainsi, l'invention a pour objet des cogranulés comprenant au moins une protéine et au moins un polysaccharide, possédant un diamètre moyen compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , et présentant une teneur résiduelle en eau inférieure ou égale à 14% en poids des cogranulés.

L'invention a également pour objet un procédé pour la préparation desdits cogranulés.

Elle a enfin pour objet l'utilisation des cogranulés dans les différents domaines industriels.

L'invention concerne tout d'abord les cogranulés comprenant au moins une protéine et au moins un polysaccharide, possédant un diamètre moyen compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , et présentant une teneur résiduelle en eau inférieure ou égale à 14% en poids des cogranulés.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « cogranulés » signifie non pas un simple mélange d'au moins deux composés mais une association dans laquelle les composés sont intimement liés. Autrement dit, les constituants essentiels des cogranulés, à savoir, le(s) protéine(s) et le(s) polysaccharide(s) sont au moins physiquement liés entre eux.

Il a été constaté, de manière tout à fait inattendue, que le fait d'avoir le(s) protéine(s) et le(s) polysaccharide(s) sous forme de cogranulés avait pour conséquence d'obtenir des propriétés fonctionnelles très intéressantes qui n'auraient pas pu être

obtenues si chaque constituant était employé séparément ou sous forme de simple mélange, de poudres ou de cogranulés.

Le premier constituant essentiel des cogranulés est la protéine.

Les cogranulés selon l'invention peuvent comporter une ou plusieurs protéines.

5 Les protéines peuvent être d'origine végétale ou animale.

Ces protéines peuvent appartenir à une même ou à des familles différentes, par exemple un mélange de protéines animale(s) et végétale(s).

10 A titre d'exemple de protéines végétales, on peut citer les protéines provenant de pois, de féverole, de lupin, de haricot, de lentille, du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet, du soja, de l'arachide, du tournesol, du colza, du sénévé (notamment moutarde), de la noix de coco (coprah), de luzerne, d'orties, de pomme de terre, et de betterave.

15 A titre de protéines animales, on peut citer de façon non limitative les protéines laitières comme par exemple les caséines, les protéines de la phase soluble du lait, les protéines issues des lactosérums doux et / ou acides de fromagerie, les protéines issues des lactosérums de caséinerie acide et / ou présure, les protéines de l'œuf comme les ovalbumines, les protéines issues des os et / ou de la peau des bœufs, porcs ou poisson, comme la gélatine.

Avantageusement, les protéines sont solubles en milieu aqueux.

20 Dans le cadre de l'invention, conviennent tout particulièrement les protéines solubles en milieu aqueux, comme les caséinates obtenus par solubilisation de la caséine sous l'action d'un alcali (soude, chaux, magnésie, potasse...) ou les protéines solubles du lait ou des différents types de lactosérums.

25 Les protéines solubles issues de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérums peuvent être choisies parmi les  $\alpha$ -lactalbumines, les sérumalbumines, les  $\beta$ -lactoglobulines et les immunoglobulines, seules ou en mélanges.

De préférence, les protéines sont issues de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérums et correspondent à des mélanges de  $\alpha$ -lactalbumines, les sérumalbumines, les  $\beta$ -lactoglobulines et les immunoglobulines.

30 Des protéines de type de celles précitées peuvent être obtenues en mettant en œuvre des procédés physiques de séparation membranaire. Parmi ces techniques à membranes, on peut citer les filtrations tangentielles comme la microfiltration, l'ultrafiltration et / ou la nanofiltration. De telles technologies peuvent être utilisées indépendamment ou de manière couplée comme par exemple microfiltration et  
35 ultrafiltration, ou ultrafiltration et nanofiltration ou microfiltration et nanofiltration. Sur la technique de l'ultrafiltration on peut se référer à l'ouvrage de H. STRATHMAN intitulé « Membrane Separation Technology, Principles and application. » (R.D. Noble, S.A. Stern (Eds) Elsevier, Amsterdam, 1995, Chapitre 6).

Des protéines de type de celles précitées peuvent également être obtenues par exemple par passage sur colonne échangeuse d'ions. Ces procédés sont décrits dans le brevet français 2 321 932 (75 / 26 530) et son certificat d'addition 2 359 634 (76 / 22 985).

5 Les protéines ainsi obtenues avantageusement à l'état natif, présentent la particularité de ne pas être dénaturées lors de leur obtention.

Les protéines obtenues présentent avantageusement un taux de protéines élevé, en général au moins 15% en poids, plus particulièrement compris entre 15 et 95 % en poids, plus avantageusement compris entre 25 et 55% en poids.

10 Elles contiennent un faible taux de matières grasses (maximum 5%), cette fraction constitutive se trouvant même à l'état de traces (<0.5%) si un couplage de différentes technologies membranaires, comme par exemple microfiltration et ultrafiltration, a été mis en œuvre lors de la production des dites protéines.

Pour déterminer le taux de protéines totales, on effectue le dosage de la fraction  
15 azotée soluble selon la méthode de KJELDAHL puis on calcule le taux de protéines, en multipliant le taux d'azote exprimé en pourcentage de poids de produit sec par un facteur 6,38.

La méthode consiste à minéraliser l'échantillon par voie humide à l'aide d'acide sulfurique et de catalyseur minéral (cuivre, sélénium, ...) en chauffant jusqu'à disparition  
20 de toute coloration. La totalité des formes organiques d'azote est convertie en sulfate d'ammonium. La teneur en ammoniacque est déterminée par une technique classique pour l'homme du métier. Le résultat est multiplié par 6,38.

On obtient ainsi le taux de protéines totales dans l'échantillon.

Pour une meilleure compréhension de l'invention, il convient de définir le terme  
25 « dénaturation » des protéines.

La dénaturation est un phénomène physique modifiant l'organisation structurale des protéines, en leur faisant perdre leur conformation tridimensionnelle, sans modification de la structure primaire. Ainsi « déployées », les parties hydrophobes se trouvent alors davantage exposées vers l'extérieur. Ceci entraîne une diminution de leur  
30 affinité pour l'eau d'où leur floculation. Après floculation, les protéines deviennent insolubles.

Le taux de dénaturation des protéines est déterminé par différence entre le taux de protéines totales, calculé selon la méthode de KJELDAHL et le taux de protéines solubles, dosées par CLHP. On obtient le taux de dénaturation et, par conséquent, le  
35 taux de protéines insolubles.

Au moins 5%, de préférence 20% et plus préférentiellement 40% en poids de(s) protéine(s) présente(s) dans les cogranulés selon l'invention sont dénaturées.

Comme déjà mentionné, le deuxième constituant essentiel des cogranulés est le polysaccharide.

Le polysaccharide peut être mis en œuvre seul ou en mélanges avec d'autres polysaccharides, appartenant à la même famille ou à des familles différentes. Cela signifie que l'on peut par exemple envisager d'utiliser un polysaccharide épaississant seul ou en mélange avec un autre polysaccharide épaississant. On peut également envisager de mettre en œuvre un polysaccharide épaississant avec un polysaccharide gélifiant.

Le polysaccharide peut être ionique et/ou non ionique.

De préférence, le cogranulé comprend au moins un polysaccharide ionique et, plus particulièrement, anionique.

Comme exemple de polysaccharides anioniques on peut citer la gomme xanthane ; les carraghénanes du type kappa, lambda, iota ; les alginates ; les pectines.

A titre de polysaccharides non ioniques, on peut citer par exemple les galactomannanes tels que les gommes de guar, de caroube, de tara, les glucomannanes tel que le konjac, l'amidon modifié ou non, les gellanes.

Selon un mode de réalisation préféré, le polysaccharide est le carraghénane.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré, le polysaccharide est un mélange de gommes xanthane et de guar.

Selon le choix de la protéine (ou des protéines) et du polysaccharide (ou des polysaccharides) ainsi que leurs teneurs respectives, les cogranulés peuvent exercer des propriétés fonctionnelles différentes.

Les proportions de protéines et de polysaccharides (protéines / polysaccharides) dans les cogranulés peuvent varier de 10/1 à 1/10, de préférence de 5/1 à 1/2 et plus préférentiellement 3/1 à 1/1.

Dans un mode de réalisation selon l'invention, il a été observé de manière inattendue que dans le domaine alimentaire par exemple, une association judicieuse de protéines émulsifiantes, et plus particulièrement des protéines issues de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérum comportant un taux de protéines de 50% en poids, et d'un polysaccharide gélifiant et plus particulièrement le kappa ou l'iota carraghénane permettait d'obtenir des cogranulés ayant d'excellentes propriétés foisonnantes en substitution des mélanges émulsifiant-polysaccharide habituellement utilisés dans ces applications.

Toujours dans le domaine alimentaire, il a en outre été constaté de manière inattendue que la présence de cogranulés selon l'invention permet de réduire partiellement voire totalement, les matières grasses tout en maintenant les aspects sensoriels et organoleptiques agréables des formulations alimentaires.

Du fait de leur mise en forme, les cogranulés selon l'invention présentent l'avantage de ne pas dégager de poussières et de pouvoir s'hydrater facilement. Par ailleurs, une telle mise en forme s'avère économique et avantageuse sur le plan du stockage.

5 Un autre avantage de la présente invention réside dans le fait que les cogranulés conservent leur intégrité moléculaire et par conséquent leurs propriétés dans une large gamme de pH et de température. De ce fait les fonctionnalités des constituants ne seront pas altérées par des conditions physiques et / ou chimiques extérieures telles qu'un traitement thermique ou un pH acide par exemple.

10 Les cogranulés selon l'invention présentent, entre autres, l'avantage de réduire les coûts de formulation pour les industriels.

Le deuxième aspect de la présente invention concerne le procédé de préparation des cogranulés.

15 Le principe de ce procédé consiste à granuler en même temps les deux constituants qui sont de préférence sous forme pulvérulente.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- (i) on met en contact au moins une protéine native et au moins un polysaccharide,
  - (ii) on procède ensuite à la mise en forme des cogranulés par pulvérisation d'une solution aqueuse sur le produit issu de l'étape (i), et on sèche les cogranulés pendant une durée et une température telles que la teneur résiduelle en eau soit inférieure ou égale à 14% en poids de cogranulés.
- 20

Selon une première variante du procédé, les divers éléments essentiels constitutifs des cogranulés, à savoir la protéine et le polysaccharide, sont mis en contact sous forme pulvérulente, dans un ordre indifférent, simultanément ou successivement, dans un mélangeur à poudre, de type LÖDIGE ou tout autre type de mélangeur à ruban, de type Nautamix.

25

La pulvérisation d'une solution aqueuse sur le produit issu de l'étape (i) peut se faire soit par introduction successive du produit issu de l'étape (i) et de la solution aqueuse à pulvériser, soit par introduction conjointe du produit issu de l'étape (i) et de la solution aqueuse à pulvériser.

30

Il est à noter que les protéines utilisées pour le procédé sont avantageusement natives (non dénaturées), au sens de la présente invention telles que définies précédemment.

35 Préalablement à la mise en forme des cogranulés {étape (ii)}, on procède avantageusement à un chauffage du mélange des poudres à une température choisies entre 50 et 90°C, et de préférence entre 70 et 80°C.

La durée du chauffage peut varier entre 0 et 30 minutes.

Dans cette variante, la dénaturation des protéines a lieu, de préférence, dans le mélangeur.

Selon une deuxième variante du procédé, les cogranulés peuvent être obtenus par mise en contact d'au moins une protéine native et d'au moins un polysaccharide par atomisation d'une solution / dispersion {étape (i)}, suivie d'une mise en forme et du séchage des cogranulés selon l'étape (ii) du procédé précédemment décrit.

Selon cette deuxième variante, une solution à atomiser est préparée, contenant les divers constituants précités dans les proportions requises.

Toujours selon cette variante, on peut également envisager de préparer deux solutions aqueuses à atomiser, chacune comportant l'un des constituants.

L'atomisation est réalisée par pulvérisation de ladite solution ou des solutions dans une atmosphère chaude (spray-drying). Elle peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu de l'homme du métier, comme par exemple une buse de pulvérisation du type pression ou bi-fluide ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation pouvant être mises en œuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de K. MASTERS intitulé « Spray-Drying Handbook » (quatrième édition, 1985, Edition John Wiley & Sons, Inc.-New-York).

La mise en forme des cogranulés se fait par pulvérisation d'une solution aqueuse sur le produit issu de l'étape (i) selon l'une des variantes précitées, ledit produit étant sous forme de poudres.

Le procédé de granulation consiste en la mise en forme et au séchage des cogranulés, comme précédemment décrit à l'étape (ii) du procédé.

Quelle que soit la variante mise en œuvre, une solution aqueuse est nécessaire à la cogranulation décrite dans l'étape (ii). On obtient ainsi un cogranulé contenant une teneur résiduelle en eau inférieure ou égale à 14% en poids de cogranulés.

Cette teneur en eau est comprise de préférence entre 2 et 14% en poids de cogranulés, plus particulièrement entre 8% et 12% en poids de cogranulés.

Une telle opération est classiquement mise en œuvre dans un atomiseur multiples effets, par exemple Tour MSD (« Multiple Stage Dryer »).

La température de séchage doit être choisie de telle manière que la température du cogranulé ne dépasse pas 60°C.

Les cogranulés résultants possèdent avantageusement un diamètre moyen compris entre 50 et 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ .

Le diamètre moyen des cogranulés est déterminé à l'aide d'un compteur du type Coulter® LS 230.



Les cogranulés selon l'invention ont la particularité d'être poreux, ce qui influe sur la densité et les propriétés de redispersion. La porosité est déterminée par la densité apparente. La densité apparente est inférieure à  $0,7 \text{ g/cm}^3$  et de préférence comprise entre  $0,2$  et  $0,5 \text{ g/cm}^3$ .

5 La granulation peut également être effectuée après la mise en contact {étape (i)} soit par l'utilisation de matériel spécifiquement dédié à cette opération comme par exemple un granulateur de type ICF (Instantanéiseur) ou de type SCHUGI ou de type FORBERG ou tout autre type de matériel conçu pour réaliser cette opération.

Ces matériels présentent des modes de fonctionnement en continu ou en batch

10 Un autre aspect de la présente invention concerne l'utilisation des cogranulés dans les domaines de la cosmétique, de l'alimentaire, de la détergence, de l'agrochimie, des formulations industrielles, pharmaceutiques, des matériaux de construction, des fluides de forage.

Dans ces domaines les cogranulés selon l'invention peuvent être utilisés dans des compositions par exemple en tant qu'agent émulsifiant, stabilisant, épaississant et/ou gélifiant.

15 Plus particulièrement, les cogranulés selon l'invention peuvent être utilisés dans des compositions destinées au domaine alimentaire par exemple dans des plats préparés, en tant que substituts de repas ou dans les sauces, les desserts laitiers ou les  
20 boissons.

L'invention s'entend ainsi aux formulations alimentaires comprenant des cogranulés selon l'invention.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

## EXEMPLES

### EXEMPLE 1 : Préparation de cogranulés selon l'invention

30 Les protéines utilisées sont des concentrats de protéines issues du lactosérum (WPC 50), obtenus par ultrafiltration, et ayant un taux de protéines totales de 50% en poids. Elles sont fournies par la société Lactalis.

Les polysaccharides utilisés sont des carraghénanes, majoritairement des iota-carraghénanes (Meyprosol SI), commercialisés par la société Gelymar-Rhodia.

35 Les protéines et les polysaccharides sont utilisées dans des proportions initiales protéines / polysaccharides de 5/1.

Atomisation et cogranulation en tour MSD (Multi Stage Dryer) :

Matériels utilisés :

- Mélangeur continu type Lödige (à socs de charrue)
- Doseur de poudres
- 5 - Tour d'atomisation MSD, équipée d'un vibrofluidiseur

Le mélange de poudres dans des proportions protéines / polysaccharides : 5/1 est réalisé dans le mélangeur (équipé d'une double enveloppe chauffée), en continu de telle manière que le temps de contact du mélange à 70°C soit de 10 minutes.

- 10 Ce mélange est ensuite introduit, par l'intermédiaire du doseur dans le haut de la tour d'atomisation, simultanément une pulvérisation d'eau (température 20°C à 70°C) est réalisée au même niveau que l'arrivée du mélange de poudres.

- 15 La cogranulation est effective dès le contact poudres – eau. Les cogranulés ainsi formés (humidité > 25%) tombent dans le lit fluidisé (lit statique) situé en bas de la tour. L'air chaud (environ 150°C) sèche en partie les cogranulés formés. A aucun moment la température des cogranulés ne doit dépasser 60°C, elle est préférablement maintenue entre 35 et 55°C. Les cogranulés sont évacués (en continu) dans le vibrofluidiseur pour atteindre la teneur résiduelle en eau souhaitée. Eventuellement les cogranulés sont refroidis avant tamisage et conditionnement.

- 20 Température de l'air de séchage (entrée de la tour) : 150°C

Débit de poudres : 100 Kg/h

Débit d'eau : 100 l/h

Température de l'air du lit statique : 150°C

Température des cogranulés : 42°C

25

Atomisation suivie de granulation en lit fluidisé :

Matériels utilisés :

- Cuve de préparation de solutions
- 30 - Pompe péristaltique
- Atomiseur NIRO MINOR
- Lit fluidisé discontinu Glatt GPCG 3

Une solution à atomiser est préparée comme suit :

- une solution de polysaccharides à 100 g/l
- 35 - une solution de protéines à 20 g/l

Le mélange de ces deux solutions dans un rapport 1/1 conduit à une solution à 60 g/l.

Cette solution est maintenue à 70°C dans une cuve chauffée durant 10 minutes avant d'être séchée dans l'atomiseur équipé d'une turbine.

Température de l'air d'entrée : 130°C

Température de la poudre de sortie : 55°C

Vitesse de la turbine : 20000 tours/minute

- 5 La poudre ainsi récupérée est transférée dans un lit fluidisé.  
Celle-ci est cogranulée par pulvérisation d'eau sur le lit expansé.  
Température de l'air de fluidisation : 120°C  
Température des cogranulés : 32 à 36°C  
Volume d'eau : 700 ml pour 1 kg de poudre issue de l'atomisation.

10

Le diamètre moyen des cogranulés est déterminé à l'aide d'un compteur du type Coulter® LS 230 à 150 µm.

Après séchage, le produit obtenu a une teneur résiduelle en eau de 7% en poids de cogranulés. Ils présentent une proportion finale protéines / carraghénanes de 5,1 / 0,9.

- 15 Le taux de protéines dénaturées est de 22,5%, déterminé selon la méthode décrite ci-dessus.

**Exemple 2 : Formulation alimentaire (crème dessert) :**

20

Deux formulations de 15 kg chacune de crèmes dessert ont été réalisées pour mettre en évidence l'intérêt d'un système cogranulé par rapport à l'utilisation d'un mélange des poudres initiales.

- 25 Recette de crème dessert mettant en œuvre les cogranulés WPC/Carraghénanes selon l'invention :

Lait écrémé	70%
Crème à 35% en matières grasses	5%
Sucre	9%
Amidon modifié	2,5%
<b>Cogranulé</b>	
<b>WPC 50 / MeyproSol SI</b>	<b>1,2%</b>
Lactose	2,5%
Colorant	0,05%
Arôme	0,25%
Eau	9,5%

Recette de crème dessert mettant en œuvre séparément une poudre de WPC et une poudre de carraghénanes (MeyproSol SI) – Essai comparatif- :

Lait écrémé	70%
Crème à 35% en matières grasses	5%
Sucre	9%
Amidon modifié	2,5%
<b>WPC 50</b>	<b>1%</b>
<b>MeyproSol SI</b>	<b>0,2%</b>
Lactose	2,5%
Colorant	0,05%
Arôme	0,25%
Eau	9,5%

5

Mode opératoire :

Les essais pilotes sont réalisés sur des quantités de 15kg sur une plate forme APV,

Les crèmes dessert sont préparées de la manière suivante :

- 10 On mélange les poudres (sucre, arôme, amidon, carraghénanes et protéines (le cas échéant cogranulés)) avec le lait et la crème

Attente de l'hydratation 15 min

Homogénéisation à 70°C en deux étapes, une étape à 50 bars et la deuxième étape à 150 bars.

- 15 Stérilisation 135°C Flash

Refroidissement 4°C

Conditionnement

Résultats

20

	Formulation à base de cogranulés selon l'invention	Essai comparatif
Viscosité à 2 s <sup>-1</sup>	20 Pa.s	10 Pa.s
Viscosité à 2 s <sup>-1</sup> (après un cycle de cisaillement de 0 à 50 s <sup>-1</sup> et de 50 à 0 s <sup>-1</sup> ).	8 Pa.s	4 Pa.s

Les viscosités apparentes sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée AR 1000N Rheolyst (TA Instruments) équipé d'un système cône – plan, l'échantillon est

disposé entre un plan et un cône (diamètre 4cm, entrefer 56 µm) à 4°C 24h après le conditionnement.

5 La formulation mettant en œuvre les cogranulés WPC/Carraghénanes selon l'invention conduit à l'obtention de produits finis ayant une plus grande viscosité ainsi qu'une plus grande résistance au cisaillement (viscosité après un cycle de cisaillement) par rapport à la formulation de l'essai comparatif mettant en œuvre séparément les poudres de WPC et de carraghénanes. Pour obtenir un produit équivalent, il est donc nécessaire d'utiliser une quantité plus faible de cogranulés que de poudres, ce qui implique donc  
10 une réduction du coût de formulation.

### **EXEMPLE 3 : Formulation alimentaire (Sorbet)**

#### Recette :

Eau	69.7%
Sucre	22%
<b>Cogranulé WPC/XG/GG</b>	<b>0,3%</b>
Sirop de glucose	6%
Jus de citron concentré	2%

15

Dans cette recette, les cogranulés utilisés mettent en œuvre les WPC 50 de la société Lactalis, la gomme xanthane, XG (Rhodigel 200, commercialisé par la société Rhodia) et la gomme guar, GG (Meyproguar CSAA 200, commercialisé par la société Rhodia) dans des proportions : WPC / XG / GG: 30-80 / 10-50 / 5-35.

20

#### Mode opératoire :

La formulation alimentaire est préparée de la manière suivante :

Les essais pilotes sont réalisés sur des quantités de 15 kg sur une plate forme APV

Chauffer l'eau à 60°C

25 Ajouter les poudres (sucre, arôme, amidon, carraghénanes et protéines (le cas échéant cogranulés)) et le sirop de glucose sous agitation forte

Chauffer à 65°C pendant 15 min

Chauffer à 72°C et homogénéisation à 150 bars

Pasteurisation à 85°C pendant 40 secondes

30 Refroidissement à 4°C

Maturation du mix à 40°C pendant au moins 3 heures

Ajouter le jus de citron concentré

Foisonnement (Freezer WCM) et congélation dans tunnel (-40°C)

L'effet émulsifiant développé par les cogranulés dans ces formulations alimentaires permet de supprimer l'emploi d'autres agents émulsifiants.

5 **Exemple 4 : Formulation alimentaire (flan au lait entier) :**

Recette :

Lait entier	65%
Crème	3%
Sucre	10%
<b>Cogranulés</b>	
<b>WPC/Carraghénanes</b>	<b>1,5%</b>
Amidon natif	1%
Eau	19,2%
Arôme	0,25%
Colorant	0,05%

10 Dans cette recette, les cogranulés utilisés mettent en œuvre les WPC 50 de la société Lactalis, les carraghénanes (MeyproLact FLR, Rhodia-Gelymar) dans des proportions : 5-4 / 1.

Mode opératoire :

La formulation alimentaire est préparée de la manière suivante :

15

Les essais pilotes sont réalisés sur des quantités de 15 kg sur une plate forme APV  
Mélange des poudres (sucre, arôme, amidon, carraghénanes et protéines (le cas échéant cogranulés)) avec le lait et la crème

Attente de l'hydratation 15 min

20

Homogénéisation (65°C 50 bars)

Stérilisation 135°C Flash

Refroidissement 75°C

Conditionnement à chaud

Refroidissement à 4°C

25

L'utilisation des cogranulés permet de substituer une partie du lait entier tout en conservant un aspect très fondant en bouche et un flan cassant à la cuillère.

**REVENDEICATIONS**

1. Cogranulé comprenant au moins une protéine et au moins un polysaccharide, possédant un diamètre moyen compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , et présentant une teneur résiduelle en eau inférieure ou égale à 14% en poids des cogranulés.  
5
2. Cogranulé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la protéine est d'origine végétale ou animale.
- 10 3. Cogranulé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la protéine est une protéine soluble, issue de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérum et peut être choisie parmi les  $\alpha$ -lactalbumines, les sérumalbumines, les  $\beta$ -lactoglobulines et les immunoglobulines, seules ou en mélanges.  
15
4. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la protéine est issue de la phase soluble du lait et / ou des différents types de lactosérums et correspond à un mélange de  $\alpha$ -lactalbumines, de sérumalbumines, de  $\beta$ -lactoglobulines et d'immunoglobulines.  
20
5. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au moins 5%, de préférence 20% et plus préférentiellement 40% en poids de(s) protéine(s) sont dénaturées.
- 25 6. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polysaccharide est ionique et/ou non ionique.
7. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'au moins un polysaccharide est ionique, et plus particulièrement anionique.  
30
8. Cogranulé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le polysaccharide anionique est choisi parmi la gomme xanthane ; les carraghénanes du type kappa, lambda, iota ; les alginates ; les pectines.
- 35 9. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le polysaccharide est non ionique, et choisi parmi les galactomananes tels que les

gommés de guar, de caroube, de tara, les glucomannanes tel que le konjac, l'amidon modifié ou non, les gellanes.

- 5 10. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polysaccharide est le carraghénane.
11. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le polysaccharide est un mélange de gommés xanthane et de guar.
- 10 12. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les proportions en poids de protéines et de polysaccharides (protéines/polysaccharides) varient de 10/1 à 1/10, de préférence de 5/1 à 1/2 et plus préférentiellement 3/1 à 1/1.
- 15 13. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, présentant une teneur résiduelle en eau inférieure ou égale à 14 %, de préférence comprise entre 2 et 14% en poids de cogranulés, plus particulièrement comprise entre 8% et 12% en poids de cogranulés.
- 20 14. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, possédant un diamètre moyen compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 100  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ .
- 25 15. Cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, présentant une densité apparente inférieure à 0,7  $\text{g/cm}^3$ , et de préférence comprise entre 0,2 et 0,5  $\text{g/cm}^3$ .
- 30 16. Procédé de préparation de cogranulés selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comprenant les étapes suivantes:
- (i) on met en contact au moins une protéine native et au moins un polysaccharide,
- (ii) on procède ensuite à la mise en forme des cogranulés par pulvérisation d'une solution aqueuse sur le produit issu de l'étape (i), et on sèche les cogranulés pendant une durée et une température telles que la teneur
- 35 résiduelle en eau soit inférieure ou égale à 14% en poids de cogranulés.



17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la protéine et le polysaccharide, sont mis en contact sous forme pulvérulente, dans un ordre indifférent, simultanément ou successivement, dans un mélangeur à poudre.
- 5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que préalablement à l'étape (ii), on procède avantageusement à un chauffage du mélange des poudres à une température choisies entre 50 et 90°C, et de préférence entre 70 et 80°C.
- 10 19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le produit issu de l'étape (i) est obtenu par atomisation d'une solution / dispersion comprenant la protéine et le polysaccharide.
- 15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'on procède à la mise en forme des cogranulés par pulvérisation d'une solution aqueuse sur le produit issu de l'étape (i), et on sèche les cogranulés pendant une durée et une température telles que la teneur résiduelle en eau soit comprise de entre 2 et 14% en poids de cogranulés, de préférence comprise entre 8% et 12% en poids de cogranulés.
- 20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que la température de séchage est choisie de telle manière que la température du cogranulé ne dépasse pas 60°C.
- 25 22. Utilisation d'au moins un cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans les domaines de la cosmétique, de l'alimentaire, de la détergence, de l'agrochimie, des formulations industrielles, pharmaceutiques, des matériaux de construction, des fluides de forage.
- 30 23. Utilisation d'au moins un cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 en tant qu'agent émulsifiant, stabilisant, épaississant et/ou gélifiant.
24. Formulation alimentaire comprenant au moins un cogranulé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 514 666 A (CERDA ET AL.) 7 mai 1996 (1996-05-07)  * colonne 3, ligne 49 - ligne 67 * * exemple 2 *  ---	1-8, 12-15, 22-24	
A	WO 98 24542 A (AGGLOMERATION TECHNOLOGY LIMITED) 11 juin 1998 (1998-06-11) * revendications *  ---	16,17	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198038 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1980-67043C XP002170879 & JP 55 032341 B (NISSHIN OIL MILLS LTD), 25 août 1980 (1980-08-25) * abrégé *  -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		27 juillet 2001	Mazet, J-F
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			