

L'épreuve d'un candidat
(Epreuve A - Chimie)

Revendications

1. Esters de glycérol contenant de 3 à 10 unités de glycérol reliées par des groupes éther dans une chaîne de polyglycérol dont un ou plusieurs des groupes hydroxydes du polyglycérol sont estérifiés par au moins un reste d'acides gras linéaires saturés ou insaturés contenant de 12 à 26 atomes de carbone.
2. Esters de glycérol selon la revendication 1, comprenant un ou deux groupes d'esters d'acides gras.
3. Esters de glycérol selon la revendication 2, choisis parmi les esters de palmitate, d'arachinate et de stéarate.
4. Ester de glycérol selon la revendication 3, étant le monostéarate de triglycérol.
5. Procédé de fabrication d'esters de glycérol selon une quelconque des revendications 1 à 4, par réaction d'au moins un polyglycérol contenant de 3 à 10 unités de glycérol reliées en chaîne par des groupes éther avec au moins un ester d'acide gras linéaire saturé ou insaturé contenant de 12 à 26 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur et d'un savon d'acide gras dont au moins une partie possède une longueur de chaîne de l'acide gras de moins de 15 atomes de carbone, avec un rapport molaire savon/polyglycérol maintenu entre 0,1 : 1 et 2,5 : 1 et un rapport molaire ester d'acide gras/polyglycérol maintenu entre 10 : 1 et 20 : 1.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la partie de savon d'acide gras possédant une longueur de chaîne de l'acide gras de moins de 15 atomes de carbone représente au moins 8% en poids de la quantité totale des acides gras entrant dans la constitution du savon (cf. note 5).
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel le rapport molaire savon/polyglycérol est d'environ 1,6 : 1.
8. Procédé de pulvérisation des esters de glycérol selon une quelconque des revendications 1 à 4, sous forme de fines particules solides, par introduction de l'ester fondu, à travers une buse, dans de l'air maintenu à une température inférieure à 30 C.
9. Compositions utilisables comme préparation alimentaire à faible valeur nutritive, comprenant, sur une base pondérale, de 0,3 à 5% d'ester de polyglycérol selon une quelconque des revendications 1 à 4, de l'eau et des ingrédients non aqueux tels que des graisses, des aromates, des colorants, des épaississants, du sucre ou des édulcorants artificiels.
10. Compositions selon la revendication 9, utilisables comme dessert réfrigéré, comprenant, sur une base pondérale :
 - de 0,5 à 1% d'ester de glycérol selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, de préférence selon la revendication 4,
 - pas plus de 45% d'épaississant,
 - pas plus de 55% des autres ingrédients non aqueux.
11. Compositions selon la revendication 10, comprenant en outre de 0,2 à 0,5% en poids de gomme végétale hydrophile.

12. Compositions selon la revendication 9, utilisables comme garnissage sous forme de crème chantilly, comprenant de 2 à 5% en poids d'ester de glycérol et de 0,2 à 3,5% en poids par rapport à la phase aqueuse de gomme végétale hydrophile.
13. Procédé de préparation de compositions selon les revendications 9 à 12, dans lequel on ajoute l'ester de polyglycérol aux autres ingrédients et à une quantité appropriée d'eau chaude et on y introduit ensuite, avec un batteur mécanique, une quantité d'air jusqu'à ce que le volume de la mousse ainsi formée ne "s'expande" plus, la gomme végétale n'étant introduite dans le cas des compositions de la revendication 12, que lorsque la mousse s'est formée (cf. note 6).
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la température est maintenue entre 50 et 60 C, de préférence entre 52 et 57 C, pendant le battage.

Description

L'invention concerne des esters de polyglycérol, leur préparation et leur utilisation dans des préparations alimentaires à faible valeur nutritive.

Le document I enseigne généralement l'utilisation d'esters de polyglycérol en tant qu'émulsionnants utilisables dans l'industrie alimentaire. Toutefois, seuls des composés constitués de polyglycérol et d'acides gras à chaînes relativement courtes qui sont liés à un ou plusieurs groupes hydroxyle de constituant glycérol sont envisagés. Seuls des composés solubles dans l'eau y sont recherchés.

Le document II décrit une préparation alimentaire contenant de 6 à 8% en poids d'esters d'acides gras de polyglycérols en tant qu'émulsionnants qui est un produit de substitution du beurre. Toutefois, la nature des esters de polyglycérols mis en oeuvre n'est pas précisée.

L'invention vise à fournir certains esters de polyglycérols particuliers, particulièrement bien adaptés à être utilisés dans des préparations alimentaires à valeur nutritive nettement plus basse que leurs équivalents conventionnels, tout en conservant les perceptions agréables du points de vue du goût et des autres perceptions sensorielles au niveau de la bouche.

Conformément à la présente invention, ce problème est résolu au moyen d'esters de glycérol qui contiennent de 3 à 10 unités de glycérol reliées par des groupes éther dans une chaîne de polyglycérol, dont un ou plusieurs des groupes hydroxyle du polyglycérol sont estérifiés par des restes d'acides gras linéaires saturés ou insaturés, contenant de 12 à 26 atomes de carbone. Les acides gras appropriés vont des acides carboxyliques à 12 atomes de carbone au total (acide laurique) jusqu'à ceux ayant 26 atomes de carbone au total (acide cérotique) et englobent ceux à 14 (acide myristique), à 16 (acide palmitique), à 18 (acide stéarique) et à 20 atomes de carbone au total (acide arachidique). Il est aussi bien possible de préparer des composés entièrement solubles dans l'eau, que ceux qui sont entièrement solubles dans l'huile.

Les composés comprenant un ou deux groupes d'esters d'acides gras et qui de préférence ne sont pas solubles dans l'eau mais présentent une bonne dispersibilité dans l'eau se sont révélés comme étant appropriés à nos applications. A l'intérieur de ce groupe nous avons obtenu des émulsions particulièrement stables et se prêtant bien à leur mise en oeuvre ainsi qu'au

moussage à l'aide des esters de palmitate et d'arachinate. Les stéarates conviennent encore mieux. A ce propos il convient de citer les distéarates d'hexaglycérol et de décaglycérol. Le meilleur produit est le monostéarate de triglycérol.

Dans un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation des esters de glycérol selon l'invention. Le procédé utilisé pour la fabrication de ces esters consiste en la transformation du polyglycérol correspondant avec un ester de l'acide gras linéaire sélectionné en présence d'un savon d'acide gras et d'un catalyseur. Parmi ces esters, il convient de citer en particulier les esters méthyliques ou les esters d'un autre alcool dont la température d'ébullition peut aller jusqu'à environ 100°C.

Presque tous les savons d'un acide gras conviennent pour le procédé de fabrication, à condition qu'au moins une partie de ces esters possède une longueur de chaîne de l'acide gras de moins de 15 atomes de carbone. Cette partie devrait représenter au moins 8% en poids de la quantité totale des acides gras entrant dans la constitution du savon. Des chaînes carbonées courtes (à partir de 6 atomes de carbone) conviennent pour le savon, mais les meilleures valeurs correspondent à 10 à 12 atomes de carbone.

Les rapports molaires entre les composés participant à la réaction sont également d'une grande importance: le rapport savon/polyol doit être maintenu entre 0,1:1 et 2,5:1, étant entendu que du point de vue du rendement et de la durée de réaction le rapport d'environ 1,6:1 constitue la meilleure valeur. Le rapport ester/polyol doit être maintenu entre 10:1 et 20:1.

Il est possible d'utiliser en tant que catalyseurs tous les catalyseurs habituels pour ce type de réaction, par exemple toute base forte comme l'hydroxyde de potassium ou de sodium fonctionne. Il est également possible d'utiliser un solvant. La pression est réglée de façon telle que l'alcool à bas point d'ébullition libéré lors de la réaction puisse être éliminé par distillation. La température est généralement maintenue à une valeur de 100 à 180°C, de préférence de 110 à 150°C.

Un autre aspect de l'invention concerne la mise en oeuvre des esters de polyglycérol selon l'invention sous une forme utilisable. En effet, une fois fabriqués, les esters de polyglycérol doivent être mis sous une forme utilisable. Le problème est qu'ils sont de consistance cireuse et qu'ils se prêtent donc mal aux mélanges. Selon un procédé connu on mélange des composés cireux à l'état fondu à une température supérieure à leur point de fusion, par ex. voisine de 70°C au minimum, avec quelques-uns des autres constituants solides, avec lesquels ils doivent être mis en oeuvre. Une autre méthode connue pour la mise en oeuvre des produits cireux consiste à broyer jusqu'à l'obtention d'une poudre les substances congelées à des températures permettant au produit de rester suffisamment cassant. Lors de ce broyage, les conditions de mise en oeuvre nécessitent néanmoins un réglage compliqué et coûteux et le broyeur se bouche souvent.

Nous avons trouvé qu'il vaut mieux, au lieu de cela, introduire l'ester fondu par pulvérisation à travers une buse dans de l'air froid (c'est à dire d'une température inférieure à 30°C) en tant qu'agent refroidissant en utilisant un séchoir à pulvérisation de telle sorte qu'il s'y solidifie sous forme de fines particules. A ce stade de la mise en oeuvre, il est possible, comme pour la poudre broyée, d'ajouter des produits empêchant le mottage des fines particules.

Dans un autre aspect, l'invention concerne des compositions utilisables comme préparation alimentaire à faible valeur nutritive selon la revendication 9.

L'ester de polyglycérol présente un activité suffisamment émulsifiante à partir d'une quantité d'au moins 0,3% en poids. La consistance des produits d'émulsion ainsi fabriqués varie en fonction de la quantité d'ester. Au-dessus de 5 % en poids et en dépit du battage avec de l'air, la consistance des produits devient grasseuse comme celle du beurre, comme enseigné de manière générale par le document II. Par contre, nous avons constaté de manière surprenante, lors de nos essais que l'addition de 2 à 5 % en poids d'ester de polyglycérol donne lieu à un mélange n'ayant pas la consistance du beurre, que l'on peut faire fortement mousser et qui convient alors comme garniture (topping) sous forme de crème chantilly pour les aliments. L'expansion des produits est réglée par la puissance avec laquelle ils sont fouettés ou mélangés.

En tant qu'autres ingrédients, il est possible de mettre en oeuvre par ex. des graisses, des aromates, des colorants, des épaississants (bodying agent) tels que du lait en poudre, de la poudre de petit-lait, l'oeuf en poudre, du sucre ou des édulcorants artificiels. Le dextrans par exemple est un épaississant approprié lorsque l'on souhaite une valeur nutritive très basse.

Les produits fortement moussés retombent en peu de temps, sauf si on leur ajoute comme stabilisant de la mousse une quantité de 0,2 à 3,5% en poids par rapport à la phase aqueuse de gomme végétale hydrophile (vegetable gum). La gomme arabique (acacia gum), la gomme de xanthane, la gomme de guar, le carragheen sont particulièrement appropriés ici. Il y a toutefois à tenir compte du fait que la gomme végétale limite pour le moins le moussage. Pour la préparation de mousses entièrement expansées (par ex. pour les garnitures), la gomme ne peut donc être introduite dans le mélange que lorsque la mousse s'est formée. Le mélange est alors souple et n'a pratiquement pas de goût.

En outre, après de nombreux essais infructueux, nous avons trouvé que dans le cas des desserts réfrigérés, par ex. les glaces, l'épaississant et la part des ingrédients non aqueux cités ne devaient pas dépasser respectivement 45% et 55% en poids de l'ensemble du mélange. A cela s'ajoutent ensuite de 0,5 à 1% en poids (par rapport au poids total) de notre ester de polyglycérol et l'eau. Le mélange et le battage avec l'air sont réglés de telle sorte que l'on obtient une expansion d'un facteur de 0,5 à 1,1 (débordement de 50 à 110%), ceci pour obtenir une émulsion stable du dessert qui donne une sensation agréable dans la bouche.

Mise à part ses propriétés de stabilisant, la gomme végétale améliore aussi la texture du produit final. Par exemple, elle retarde ou empêche la cristallisation non désirée de la glace ou du sucre. Dans le cas des desserts réfrigérés on souhaite obtenir une masse fondue liquide - cela est empêché par une trop grande quantité de stabilisant et donne lieu à la formation d'une masse rigidifiée de type "pudding". Ce phénomène est désigné par l'expression résistance à la liquéfaction. Par conséquent on limite dans ce cas la quantité de stabilisant à 0,2 à 0,5% en poids.

Dans un autre aspect, l'invention concerne encore un procédé de préparation des compositions selon l'invention.

Dans ce but on ajoute l'ester de polyglycérol aux autres ingrédients et à une quantité appropriée d'eau chaude et on y introduit ensuite avec un batteur mécanique (même un mixeur domestique électrique suffit) une quantité telle d'air que la mousse ainsi formée ne continue pas à devenir plus volumineuse

(expansée). La température de l'eau n'est pas aussi déterminante et une température entre 50 et 100 C est appropriée. Mais pour obtenir une meilleure structure du mélange, il est cependant nécessaire de maintenir la température entre 50 et 60 C, ou mieux encore entre 52 et 57 C, pendant le battage.

NOTE A L'EXAMINATEUR

1. Je propose de déposer une demande divisionnaire sur un procédé général de fabrication d'esters de polyols similaire au procédé de la revendication 5, au départ de tout polyol comprenant au moins 3 groupes hydroxyles.
2. Bien que cela constitue une généralisation non fondée sur les faits communiqués par le client, je propose de déposer une demande divisionnaire sur le procédé de pulvérisation de la revendication 8, appliqué à tout produit cireux.
3. Le procédé de préparation du triglycérol (étape 1 de l'exemple pages 6 - 7) est nouveau au vu de l'art antérieur. Une demande divisionnaire pourrait également être déposée sur ce sujet.
4. Bien qu'aucun des documents de l'art antérieur ne précise que les polyglycérols et les acides gras mis en oeuvre sont connus, j'ai basé ma réponse sur ce principe. Sinon, des revendications indépendantes sur ces composés devraient être ajoutées.
5. Cette caractéristique a été placée en revendication dépendante car l'utilisation de "devrait" (p. 7, § 2) ne permet pas d'être sûr qu'il s'agit d'un élément technique essentiel du procédé au sens de R. 29(3).
6. Les compositions 9 à 12 étant brevetables, leur procédé d'obtention est brevetable par analogie (T 119/82), malgré la divulgation d'un procédé similaire dans DII.