

## EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1994

### EPREUVE A CHIMIE

#### Cette épreuve contient:

- Instructions aux candidats 94/A(C)/f/1
- Lettre du client 94/A(C)/f/2-9
- Document I (Etat de la technique) 94/A(C)/f/10-11
- Document II (Etat de la technique) 94/A(C)/f/12-13

## INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Vous devez supposer que vous avez reçu de votre client la lettre jointe en annexe, qui comporte la description d'une invention pour laquelle il souhaite obtenir un brevet européen, ainsi que des renseignements relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont votre client a connaissance.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une ou plusieurs revendications indépendantes donnant au demandeur la protection la plus étendue possible et ayant une chance raisonnable d'être admises par l'OEB, sans perdre de vue l'exigence d'activité inventive par rapport à l'état de la technique indiqué, les exigences de la Convention, en particulier concernant la forme des revendications, et les recommandations formulées dans les Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB. Vous devez également rédiger des revendications dépendantes, sans dépasser un nombre raisonnable, telles que vous puissiez y trouver une position de repli au cas où la ou les revendications indépendantes ne pourraient être admises.

Vous devez également rédiger un préambule, c'est-à-dire la partie de la description qui précède les exemples ou l'explication des dessins. Le préambule devrait être suffisant pour supporter les revendications indépendantes. En particulier, vous devrez examiner s'il est opportun de mentionner des avantages de l'invention dans le préambule.

Vous devez rédiger des revendications et un préambule de la description pour une seule demande de brevet européen. Cette demande doit satisfaire aux exigences de la Convention en matière d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, vous demanderiez la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, vous devrez indiquer clairement dans une note l'objet de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

Des jeux de revendications différents ne sont pas nécessaires pour les Etats ayant fait des réserves au titre de l'article 167 (2) CBE.

## EPREUVE A/1994 (Chimie)

### Lettre du client

Je travaille dans le secteur alimentaire et étudie, en collaboration avec un ami chimiste, diverses possibilités de fabrication de denrées alimentaires basses calories conformément à la tendance générale aux produits diététiques ou à une alimentation "allégée".

En ce faisant, nous sommes tombés sur un groupe de composés qui, à cet égard, se prêtent à l'utilisation comme émulsifiants ou agents moussants. A l'aide de ces composés il est possible de fabriquer des produits de consistances diverses, allant de produits crémeux à moussage léger, pouvant être utilisés par exemple comme produit à tartiner, jusqu'à des produits du type "crème chantilly" à fort moussage. Il est possible de fabriquer à l'aide de ces produits par exemple des produits de substitution du beurre. Les propriétés de tels produits sont influencées dans une large mesure par les émulsifiants ou les agents moussants. A l'aide de ces composés il est également possible de préparer un type de glace alimentaire dont la fabrication m'intéresse plus particulièrement. En revanche, mon ami est intéressé à obtenir une protection plus générale, étant donné qu'à son avis les composés sont nouveaux en tant que tels et intéressants de par leur utilisation dans beaucoup de domaines et pas seulement dans le secteur alimentaire. Il s'agit dans le cas de nos composés de certains esters de dérivés du glycérol avec une série d'acides gras.

Il est commun aux produits susmentionnés, qui sont basés généralement sur des émulsions aqueuses, de posséder une valeur nutritive nettement plus basse que leurs équivalents conventionnels, étant donné que les composés que nous avons trouvés permettent par exemple de réduire la teneur en des ingrédients gras ou même de les remplacer entièrement. Cependant, en dépit du remplacement des ingrédients classiques par des constituants à faible valeur nutritive, les perceptions agréables du point de vue du goût et les autres perceptions sensorielles au niveau de la bouche (mouthfeel) ne doivent pas pâtir.

Nous pensons qu'il est à présent temps de faire protéger notre invention par un brevet et nous vous prions par conséquent de bien vouloir entreprendre pour nous deux toutes les démarches nécessaires à l'obtention d'un brevet européen.

Notre invention ne concerne pas uniquement les esters en tant que tels, mais nous pensons avoir également trouvé une méthode non banale pour leur fabrication ainsi qu'une voie particulièrement élégante pour leur mise en oeuvre.

Nos esters de glycérol contiennent de 3 à 10 unités de glycérol reliées par des groupes éther dans une chaîne de polyglycérol. Un ou plusieurs des groupes hydroxyle du polyglycérol peuvent être estérifiés par des restes d'acides gras linéaires saturés ou insaturés. 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 déca-glycérol. Le meilleur produit est le monostéarate de triglycérol.

Le procédé que nous avons 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 acides 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.

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.

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. Nous avons constaté 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.

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.

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 dextrane 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 toute fois 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.

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.

Mon ami a effectué des essais supplémentaires et a découvert que le procédé susmentionné se prête aussi à la fabrication d'autres esters sur la base de polyols. Ces polyols doivent apparemment avoir au moins 3 groupes hydroxyle. La seule condition à laquelle doivent satisfaire les acides gras du point de vue de leur longueur de chaîne est, semble-t-il, qu'ils doivent être liquides à la température de la réaction. Toutefois, c'est pour les esters susmentionnés que la méthode convient le mieux.

Si je suis bien informé, il est recommandé d'ajouter des exemples pour l'illustration de l'invention. Par conséquent on trouvera ci-après la description d'essais extraits du cahier de laboratoire de mon ami:

Etape 1: 690 g (7,5 moles) de glycérol sont introduits avec 6 g de KOH sous azote dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique et chauffés à environ 260°C jusqu'à ce qu'environ 90 g d'eau soient éliminés par distillation. L'huile visqueuse de couleur jaune est ensuite dissoute dans de l'eau distillée, traitée avec une faible quantité de charbon actif, puis séparée par filtration. L'eau est de nouveau séparée par distillation. On obtient un triglycérol pratiquement incolore et sans odeur.

Etape 2a: 18 g (75 mmoles) du triglycérol de l'étape 1 et 1,05 g de lessive de potasse (16 moles de KOH) sont dissous, à la température ambiante, à l'intérieur d'un bécher dans 25 ml d'eau.

Etape 2b: 314 g (environ 1060 mmoles) d'ester méthylique d'acide gras d'huile de soja (>95% en poids: C<sub>14</sub> à C<sub>20</sub>) et 20,8 g (environ 120 mmoles) d'un mélange d'acides gras du commerce (principalement d'une longueur de chaîne de 10 atomes de C) sont mélangés, puis neutralisés à l'aide d'une solution aqueuse de lessive de potasse à 85% (120 mmoles de KOH).

Etape 3: Les solutions des étapes 2a et 2b sont mélangées à une température de 60°C et sous une pression de 3 mbars (3hPa). On maintient constantes les conditions de la réaction pendant 30 minutes. La conversion en un mélange de mono et de diester d'acide gras d'huile de soja du triglycerol était presque complète. Le produit a été lavé plusieurs fois avec une solution aqueuse de soude et avec de l'isopropanol, puis purifié davantage par extraction et par entraînement à la vapeur. Le solide résultant a été fondu, puis a été pulvérisé à l'intérieur d'un séchoir à pulvérisation dans de l'air à 25°C. Le produit finement divisé ainsi obtenu a pu être conservé de façon satisfaisante pendant une durée relativement prolongée à des températures inférieures à 30°C.

Dans l'exemple suivant, on a dispersé 8 g de monostéarate de triglycérol dans 8 g d'eau et on a laissé reposer pendant la nuit à 52 - 57°C. Le lendemain, les ingrédients suivants et de l'eau sont ajoutés à cette dispersion (1000 g au total) :

- 166,2 g de lait en poudre écrémé
- 184,9 g de sucre
- 2,0 g de gomme de guar
- 1,0 g de carragheen
- 0,4 g de polysorbat 80 et
- 629,5 g d'eau.

Le mélange a ensuite été pasteurisé en 20 secondes à 74°C. Une quantité totale de 2 g d'aromates et de colorants a ensuite été ajoutée, l'ensemble a été homogénéisé et introduit dans un appareil réfrigérant commercial pour crèmes glacées à l'italienne. L'appareil a été réglé à un débordement de 60%, grâce à quoi on a obtenu une glace finement émulsifiée.

Des résultats pratiquement identiques ont été obtenus à l'aide de distéarate d'hexaglycérol ainsi qu'avec du di-arachinate de décaglycérol, étant donné toutefois la structure de la mousse n'était pas aussi fine et lors de l'utilisation de l'ester d'arachinate, la structure était encore un peu plus grossière qu'avec le distéarate.

Nous avons fabriqué un concentré à valeur calorique réduite pour garnitures par exemple à partir de 46 parties en poids de sucrose (sucre), 25 parties en poids d'une huile de noix de coco hydrogénée et 5 parties en poids d'un monoester de triglycérol avec un acide gras provenant d'huile de ricin déshydratée (essentiellement des acides octadécadiéniques,  $C_{18}H_{30}COOH$ ) dans 24 parties en poids d'eau.

Le sucre et l'émulsifiant ont tout d'abord été mélangés, puis dispersés dans de l'eau à 45°C. L'huile hydrogénée a été ensuite ajoutée et mélangée dans un mélangeur à grande vitesse.

Le concentré a été battu pendant 3 minutes avec du lait froid à 5°C en un rapport pondéral de 1:1 à l'aide d'un mélangeur domestique à la vitesse la plus élevée jusqu'à ce que l'on obtienne 5 à 6 fois le volume initial, puis l'on a ajouté avec précaution 1 partie en poids de gomme arabique. La perception sensorielle dans la bouche et la texture de la garniture étaient agréables et elle avait un bon goût. Elle a pu être utilisée comme "coiffe de crème chantilly" à la fois ferme et stable.

Il est probablement intéressant pour vous de savoir ce que nous avons trouvé dans la littérature. J'ai donc joint les documents à cette fin.

## DOCUMENT I (Etat de la technique)

Par la modification qui vient d'avoir lieu en rapport avec la législation sur les produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques la possibilité d'utiliser les émulsifiants dans l'industrie alimentaire a été limitée de façon draconienne. Eu égard à des résultats de recherches récents, de nombreux émulsifiants jusqu'à présent fréquemment utilisés ne peuvent désormais être employés qu'en petites quantités. Parmi ces émulsifiants utilisés jusqu'à maintenant on peut citer les esters d'alcools de sucre ou leurs dérivés polyéthoxylés, par exemple les esters de sorbitanne du genre de ceux qui, ne se dégradent pas dans le corps et qui doivent donc être éliminés ou qui s'accumulent éventuellement dans certains organes, ces émulsifiants ne sont plus autorisés qu'à de très faibles concentrations. On soupçonne dans leur cas des effets cumulatifs.

Compte tenu de cet état de choses, il y avait un besoin de pouvoir disposer d'émulsifiants solubles dans l'eau, physiologiquement sans inconvénients et présentant un large spectre d'application. Nous avons trouvé qu'une série d'esters de polyglycérol satisfait largement à ces conditions. Ces composés sont constitués de polyglycérols et d'acides gras à chaînes relativement courtes qui sont liés à un ou plusieurs groupes hydroxyle du constituant glycérol. Nous avons examiné une série de ces composés et constaté que la solubilité dans l'eau devient trop faible lorsqu'au moins deux des conditions suivantes sont remplies, à savoir : des chaînes de polyglycérols plus courtes, des acides gras plus longs et/ou une estérification plus forte.

Les polyglycérols comportent 4 à 12 groupes hydroxyle en fonction du nombre des unités de glycérol rattachées les unes aux autres qui peut comprendre de 2 à 10 de ces unités de glycérol. En conséquence, le nombre des acides gras qui sont liés à ces polyglycérols peut être théoriquement de 1 à 12. Il est également possible d'utiliser des mélanges de différents acides gras.

Les composés que nous avons examinés vont du monoctanoate de tetraglycérol jusqu'au tetrahexanoate de décaglycérol, pour ne citer que ces deux composés à titre d'exemple.

## DOCUMENT II (Etat de la technique)

L'invention concerne une préparation alimentaire constituée d'une émulsion stable au stockage et d'une faible valeur nutritive comprenant, sur une base pondérale :

0,1 à 1 partie de graisse neutre  
1 partie d'eau  
1 à 2 parties de dextrane  
6 à 8% en poids d'esters d'acides gras de polyglycérols  
en tant qu'émulsifiants par rapport au poids total de  
l'émulsion,

ainsi qu'un des additifs alimentaires du groupe des aromates et des colorants ou leurs mélanges.

Des préparations alimentaires à faible valeur nutritive ont déjà été fabriquées à maintes reprises. Toutefois, dans tous ces essais la stabilité au stockage indispensable, notamment pour l'utilisation industrielle faisait défaut. Par exemple, on a déjà proposé une émulsion comestible contenant du monostéarate de sorbitanne, du sucre et de l'eau. Il a toutefois été constaté qu'une telle émulsion, prenait dès un court stockage à la température ambiante, la consistance rigide d'une graisse de cuisine qui ne peut plus être tartinée.

Il est vrai que d'autres préparations connues présentaient par rapport à celles qui précèdent une aptitude au stockage améliorée, mais avaient un goût désagréable du fait de leur teneur en oléate de potassium, autrement dit d'un savon, et étaient hautement visqueuses.

La préparation trouvée à présent fait preuve non seulement d'une stockabilité nettement améliorée, mais a de plus une grande aptitude à l'étalement et se distingue par une stabilité élevée à l'égard d'une détérioration microbienne et par l'absence de tout goût de savon.

### Exemple

Une émulsion aqueuse stable a été fabriquée en utilisant comme émulsifiant un mélange d'esters de polyglycérol. Le concentré d'émulsion était constitué de 20% de graisse, 25% d'eau, 49% de dextrane et 6% d'émulsifiant. Un peu de colorant et d'arôme de beurre ont également été ajoutés.

Le concentré d'émulsion est fabriqué en mélangeant tous les ingrédients à l'exception de l'eau, le tout étant ensuite mélangé à l'eau à une température de 85°C. Après stockage pendant 24 heures à la température ambiante, on a préparé à partir de ce concentré par battage mécanique, une pâte à tartiner pour le pain, du type beurre et légèrement mousseuse.