

## **EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1994**

### **EPREUVE B CHIMIE**

#### **Cette épreuve contient:**

- |                                       |                 |
|---------------------------------------|-----------------|
| • Instructions aux candidats          | 94/B(C)/f/1     |
| • Description de la demande           | 94/B(C)/f/2-10  |
| • Revendications                      | 94/B(C)/f/11    |
| • Notification                        | 94/B(C)/f/12-14 |
| • Document I (Etat de la technique)   | 94/B(C)/f/15-16 |
| • Document II (Etat de la technique)  | 94/B(C)/f/17-18 |
| • Document III (Etat de la technique) | 94/B(C)/f/19    |
| • Document IV (Etat de la technique)  | 94/B(C)/f/20-21 |
| • Document V (Etat de la technique)   | 94/B(C)/f/22    |

## INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats Contractants comportant les documents ci-joints (\*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a émis la notification officielle jointe en annexe.

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 réponse complète à la notification officielle. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, accompagnée, le cas échéant, d'un jeu modifié de revendications. Toutefois, vous ne devez pas modifier la description.

Les revendications doivent procurer la protection la plus étendue possible, tout en satisfaisant aux exigences de la Convention. Dans votre réponse, vous devez exposer vos arguments à l'appui de la brevetabilité de la ou des revendications indépendantes.

Si, dans votre réponse, vous proposez qu'une partie de la demande fasse l'objet d'une ou de plusieurs demandes divisionnaires, vous devrez alors, dans une note, indiquer clairement l'objet de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire et votre raison d'agir ainsi. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque demande divisionnaire.

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.

---

(\*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule ni la meilleure solution de l'épreuve A (Chimie)

### Description de la demande

La présente invention concerne des émulsifiants et des agents moussants à base d'esters d'acides gras et de polyglycérols, en particulier pour le secteur alimentaire. Dans un sens plus étroit, l'invention a pour but de rendre possible la fabrication d'aliments à valeur nutritive réduite conformément à la tendance vers une alimentation "allégée" et aux produits diététiques, sans amoindrissement de leurs propriétés optiques et sensorielles.

Un grand nombre d'émulsifiants utilisés jusqu'à ce jour dans le secteur alimentaire, notamment les esters d'alcools de sucre et leurs dérivés polyéthoxylés, se sont révélés non sans inconvénients au plan physiologique. De ce fait, le document I propose comme émulsifiants appropriés des esters et esters partiels de polyglycérols solubles dans l'eau avec des acides gras "à chaînes relativement courtes". Il est indiqué que les polyglycérols peuvent être constitués de 2 à 10 unités de glycérol rattachées les unes aux autres et présenter de 4 à 12 groupes hydroxyle. En conséquence, le nombre des acides gras ainsi estérifiés peut être de 1 à 12. La solubilité dans l'eau des composés varie en fonction de leur composition. Il est indiqué que des chaînes de polyglycérols plus courtes, des acides gras plus longs et une estérification plus forte réduisent de façon non désirée considérablement la solubilité dans l'eau. C'est pour cette raison que seuls deux esters des acides hexanoïque et octanoïque y sont mentionnés comme exemple, ces esters ayant été examinés.

Le document II décrit une émulsion alimentaire à valeur nutritive réduite stable au stockage, en particulier une pâte à tartiner le pain, du genre beurre et légèrement mousseuse, qui a été fabriquée en utilisant 5 à 7% en poids d'esters d'acides gras de polyglycérols ou un mélange de tels esters. Ces esters et leurs propriétés ne sont pas décrits plus en détail.

La présente invention concerne un groupe de composés nouveaux qui peuvent être utilisés comme émulsifiants ou agents moussants pour

diverses applications. A l'aide de ces composés il est possible de fabriquer des produits de consistances diverses, allant de produits crémeux à moussage léger jusqu'à des produits du type crème chantilly à fort moussage. Les propriétés de tels produits sont  
5 influencées dans une importante mesure par les émulsifiants ou les agents moussants. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ces composés permettent aussi de fabriquer notamment une sorte de glace alimentaire.

10 Il est vrai que des esters d'acides gras de polyglycérols sont en principe connus par les documents cités, mais les composés particuliers selon l'invention n'ont pas encore été décrits. Il s'agit dans le cas de ces composés de certains esters de dérivés du glycérol avec une série d'acides gras.

15

Il est commun aux produits susmentionnés, qui sont basés généralement sur des émulsions aqueuses, stabilisées avec les émulsifiants présents, de posséder une valeur nutritive nettement plus basse que leurs équivalents conventionnels, étant donné que  
20 les composés permettent par exemple de réduire la teneur en des ingrédients gras ou même de les remplacer entièrement. Cependant, avantageusement 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  
25 sensorielles au niveau de la bouche (mouthfeel) ne doivent pas pâtir.

L'invention ne concerne pas uniquement les esters en tant que tels, mais une méthode nouvelle pour leur fabrication ainsi qu'une voie  
30 particulièrement élégante pour leur mise en oeuvre et leur utilisation.

Un premier aspect de l'invention concerne donc des esters de polyglycérols ayant 3 à 10 unités de glycérol reliées par des  
35 groupes éther en une chaîne de polyglycérol, dont un ou plusieurs — des groupes hydroxyle sont estérifiés par des restes d'acide gras linéaires saturés ou non saturés ayant de 12 à 26 atomes de carbone.

Les acides gras appropriés vont des acides gras linéaires 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 (acide arachidique) au total. 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 appropriées à nos applications. A l'intérieur de ce groupe nous avons obtenu des émulsions particulièrement stable 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 d'écarter les distéarates d'hexaglycérol et de décaglycérol. Le meilleur produit est le monostéarate de triglycérol.

Le procédé pour la fabrication de tels esters consiste en la transformation du polyglycérol correspondant avec un ester d'acide gras linéaire sélectionné en présence d'un savon d'acide gras et d'un catalyseur constitue un second aspect de l'invention. 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'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.

5

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  
10 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.

15 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  
20 exemple 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  
25 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.

Un autre aspect de l'invention consiste à amener l'ester selon  
30 l'invention sous une forme finement divisée au moyen d'un procédé spécial. Ceci est réalisé en introduisant 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 de refroidissement en utilisant un séchoir à pulvérisation de telle  
35 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 une activité suffisamment émulsifiante à partir d'une quantité d'eau 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 5 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 de beurre, que l'on peut faire fortement mousser et qui convient alors comme 10 garniture (topping) sous forme de crème chantilly pour des 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 15 ingrédients et une quantité appropriée d'eau chaude et on 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 20 température entre 50 et 100°C est appropriée. 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.

25 En tant qu'autres ingrédients, il est possible de mettre en oeuvre par exemple des graisses, des aromates, des colorants, des épaississants (bodying agent) tels que du lait en poudre, de la poudre de petit-lait, de l'oeuf en poudre, du sucre ou des édulcorants artificiels. Le dextrane par exemple est un 30 épaississant approprié lorsque l'on souhaite 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 35 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 exemple 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  
5 n'a pratiquement pas de goût.

Après de nombreux essais infructueux, il a été trouvé que dans le  
cas des desserts réfrigérés, par exemple les glaces, l'épaississant  
et la part des ingrédients non aqueux cités ne devaient pas  
10 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 l'ester de polyglycérol selon  
l'invention et l'eau. Le mélange et le battage avec l'air sont  
régles de telle sorte que l'on obtient une expansion d'un facteur  
15 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  
20 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  
25 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.

Le procédé de fabrication des esters de polyglycérol selon  
30 l'invention qui vient d'être décrit en rapport avec le deuxième  
aspect de l'invention convient aussi pour la fabrication d'autres  
esters basés sur des polyols qui doivent avoir au moins 3 groupes  
hydroxyle et sur des acides gras qui sont liquides à la température  
de la réaction. Toutefois, c'est pour les esters susmentionnés que  
35 la méthode convient le mieux.

Les exemples qui suivent permettent de mieux illustrer l'invention.  
Les pourcentages se rapportent au poids.



### Exemple 1

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  
5 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  
10 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 mmoles de KOH) sont dissous, à la température ambiante, à l'intérieur d'un bécher dans 25 ml d'eau.  
15

Etape 2b : 314 g (environ 1060 mmoles) d'ester méthylique d'acide gras d'huile de soja (>95% : 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  
20 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  
25 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  
30 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.  
35

### Exemple 2

On a dispersé 8 g de monostéarate de triglycérol dans 8 g d'eau et on a laissé reposer la solution pendant la nuit à 52 - 57°C. Le  
5 lendemain, les ingrédients ci-après 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  
10 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  
15 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.

20 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 que la structure de la mousse n'était pas aussi fine et lors de l'utilisation de l'ester  
25 d'arachinate, la structure était encore un peu plus grossière qu'avec le distearate.

### Exemple 3

30 Un concentré à valeur calorique réduite pour garnitures a été fabriqué 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 polyglycérol avec un acide gras provenant d'huile de ricin déshydratée (essentiellement des acides  
35 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 5 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.

10

## Revendications

1. Esters de polyglycérol contenant de 3 à 10 unités de glycérol reliées par des groupes éther en une chaîne de polyglycérol, dont un ou plusieurs des groupes hydroxyle sont estérifiés par des restes d'acide gras linéaires saturés ou insaturés ayant de 12 à 26 atomes de carbone.
2. Procédé de fabrication d'esters d'acides gras par réaction d'un polyol contenant au moins 3 groupes hydroxyle avec un ester d'un acide gras linéaire liquide à la température de la réaction en présence d'un savon d'acide gras et d'un catalyseur.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que polyol un polyglycérol ayant de 3 à 10 unités de glycérol reliées par des groupes éther en une chaîne de polyglycérol, et qu'en tant qu'acide gras linéaire un acide gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone.
4. Procédé de transformation de l'ester selon la revendication 1 sous forme finement divisée, caractérisé en ce qu'à l'intérieur d'un séchoir à pulvérisation, l'ester fondu selon l'invention est injecté à travers une buse dans de l'air froid de telle sorte qu'il s'y solidifie sous forme finement divisée.
5. Utilisation des esters de polyglycérol selon la revendication 1 dans des préparations alimentaires sous forme de mousse en des quantités de 0,3 à 5% en poids.
6. Utilisation selon la revendication 5 caractérisé en ce que la préparation alimentaire est une garniture.
7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la préparation alimentaire est une glace.

### Notification

1. On connaît des esters de polyglycérol obtenus à partir de 3 à 10 unités de glycérol attachées l'une à l'autre et d'acides gras en C<sub>12</sub> à C<sub>26</sub>. Ainsi, les documents III et IV citent le monostéarate de triglycérol, le document IV citant également les mono- et diesters des tri-, tetra-, hexa- et décaglycérol avec les acides stéarique, palmitique, arachidique. Ces composés sont cités de façon préférentielle dans la demande. La revendication 1 n'est donc pas nouvelle (art. 52(1), 54(1) et (2) CBE).
2. Le document V décrit comme procédé connu, la réaction de polyols avec des acides gras en présence de savons de sodium à chaîne courte et de lessive de soude (NaOH). Le glycérol, c'est-à-dire un triol, et des acides gras liquides ou fondus, parmi lesquels également ceux du soja qui ont également été utilisés dans l'exemple 1 sont nommément cités, entre autres. Par conséquent, la revendication 2 n'est pas non plus nouvelle.
3. La nouveauté de la revendication 3 est reconnue, car aucun des documents I à V ne décrit en combinaison toutes les caractéristiques de la revendication 3 qui dépend de la revendication 2. Toutefois, il n'est actuellement pas possible d'apprécier compte tenu du procédé décrit dans le document V, en quoi résiderait l'activité inventive. La revendication 3 ne semble donc pas répondre aux exigences des articles 52(1) et 56 CBE.
4. L'utilisation en tant qu'émulsifiants dans les aliments d'esters de polyglycérol dans les quantités selon la revendication 5, est déjà décrite dans le document IV. Par conséquent, l'objet de la revendication 5 est lui aussi dépourvu de nouveauté.

5. Il est vrai que les documents II et IV ne décrivent pas l'utilisation des émulsifiants connus dans les garnitures ou la glace, mais par contre on ne voit pas quelle activité inventive pourrait être impliquée par l'objet des revendications 6 et 7. Ceci d'autant plus qu'il est fait référence dans les documents à la structure mousseuse du produit alimentaire concerné et que l'utilisation de tels émulsifiants en des quantités de 2,5% en poids est déjà connue par le document III dans le cas de produits à fort moussage.
6. L'objet de la revendication 2 semble en outre ne pas faire partie du groupe d'inventions des revendications 1 et 3 à 7. Les revendications 1 et 3 à 7 concernent exclusivement des émulsifiants ayant des caractéristiques techniques particulières, censées différencier l'objet de la demande selon la page 1 des documents I et II qui y sont cités. La revendication 2 ne semble pas avoir de relation avec ces caractéristiques particulières et avec la contribution de celles-ci à l'invention par rapport à l'état de la technique (voir art. 82 et règle 30(1) CBE).
7. Vous êtes par conséquent invité à présenter des revendications tenant compte des objections formulées ci-dessus.

Il vous appartient en outre d'indiquer dans votre réponse la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique, de préciser la signification de cette différence, de présenter l'invention de façon telle que le problème technique à résoudre vis-à-vis de l'état de la technique et la solution trouvée deviennent compréhensibles (cf. règle 27(1)c) CBE).

8. Conformément aux directives relatives à l'examen (C-III, 4.4), il y a lieu d'énumérer clairement dans une revendication indépendante toutes les caractéristiques essentielles qui sont nécessaires à la définition de l'invention, ce qui signifie que toutes les caractéristiques, qui sont nécessaires à la solution du problème qui est à la base de l'invention, doivent être indiquées dans chaque revendication indépendante.

En raison de cette constatation la revendication 3 par exemple ne satisfait pas aux exigences de l'article 84 CBE. Selon la description, les savons d'acides gras utilisés dans la réaction doivent contenir certaines quantités de certains acides gras, ayant des longueurs de chaîne de moins de 15 atomes de carbone. En outre, les rapports molaires des produits participant à la réaction jouent visiblement un rôle décisif.

La température de l'agent réfrigérant dans la revendication 4 semble également jouer un rôle décisif.

9. Nous attirons votre attention sur le fait que la demande ne peut être modifiée d'une manière telle que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande dans sa version initialement déposée (art. 123(2) CBE). Il convient donc, eu égard également aux directives E-II, 1 et C-VI, 5.4, d'indiquer où, dans les documents initiaux de la demande, se trouve la base directe et non ambiguë des nouvelles caractéristiques de revendications reformulées.

## DOCUMENT I (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document I de l'épreuve A)

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  
5 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  
10 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.

15

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  
20 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  
25 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  
30 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

35



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 monooctanoate de 5 tetraglycérol jusqu'au tetrahexanoate de décaglycérol, pour ne citer que ces deux composés à titre d'exemple.

## DOCUMENT II (Etat de la technique)

(Ce document est identique au document II de l'épreuve A)

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

- 5 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
  - 10 l'émulsion,
- ainsi qu'avec des additifs alimentaires du groupe des aromates et des colorants ou leurs mélanges.

Des préparations alimentaires à faible valeur nutritive ont déjà  
15 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  
20 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  
25 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.

30 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.

## 5 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  
10 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  
15 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.

### DOCUMENT III (Etat de la technique)

Nous avons constaté qu'une mousse à raser peut être fabriquée par moussage d'esters d'acides gras des polyglycérols en phase aqueuse. 1,5 à 7% en poids, par rapport au poids total, suffisent généralement. De préférence, on utilise de 2,5 à 5% en poids. Pour  
5 améliorer la consistance de la mousse, on ajoute de 2 à 10% en poids d'une poudre insoluble dans l'eau, par exemple du dextrane, de la cellulose, du talc, de l'acide silicique, du silicoaluminate de sodium, de la terre à foulon, de l'argile, etc. Il est en outre possible d'ajouter un parfum approprié pour améliorer l'odeur du  
10 produit ainsi qu'un agent de conservation antibactérien. Le résultat consiste en une crème à raser unique en son genre, ne contenant ni savon, ni graisse, ni huile, et pouvant être utilisée sans addition supplémentaire d'eau. Son extraordinaire action permet un rasage soigné, dont les résidus peuvent être éliminés par  
15 simple essuyage ou lavage. La sensation qu'elle laisse subsister sur la peau est celle qui résulterait de l'utilisation d'une crème de soin rafraîchissante.

#### Exemple

20

6,5 g de glycérol, 2,5 g de monostéarate de triglycérol et 6,5 g d'eau sont mélangés avec chauffage à 57°C pour former une pâte crémeuse homogène. Le mélange est ensuite refroidi et mélangé avec 80 g d'eau, 3 g de silicoaluminate de sodium, 1,5 g d'une solution  
25 alcoolique de menthol à 5% et 0,03 g d'un agent de conservation constitué d'une partie en poids de propylparaben et de 4 parties en poids de méthylparaben. Le produit a été utilisé comme charge liquide d'une bombe aérosol (c'est-à-dire une bombe sous pression propre à délivrer des quantités souhaitées de mousse). Il est  
30 possible d'utiliser comme agent propulseurs et moussants des composés volatils minéraux ou organiques qui sont au moins partiellement solubles dans la charge liquide et qui ont déjà été utilisés dans des bombes aérosols. A titre d'exemple on peut citer le gaz carbonique, les (chloro)fluorocarbones, l'air et les  
35 hydrocarbures à faible température d'ébullition tels que le propane.



#### DOCUMENT IV (Etat de la technique)

L'invention concerne une émulsion appropriée pour la fabrication de pâte à tartiner pour le pain applicable au moyen d'une bombe sous pression. A cet effet, la bombe est chargée, en plus de l'émulsion, avec du protoxyde d'azote ou des fluorocarbones (hydrocarbures  
5 fluorés) à bas point d'ébullition.

La pâte à tartiner mousseuse désirée peut être très facilement étalée sur le pain ou un autre support approprié après sortie du produit de la soupape du dispensateur. La pâte ne se distingue  
10 pratiquement pas du beurre ou de la margarine battus en mousse, que ce soit du point de vue de son aspect extérieur que des autres perceptions sensorielles compte tenu des substances aromatiques et colorantes ajoutées.

15 L'émulsion à valeur nutritive extrêmement faible est constituée par l'agent de remplissage, du sel, des gommes végétales, des colorants et substances aromatiques, l'émulsifiant et de l'eau.

L'émulsifiant, utilisé en des quantités de 4 à 9% en poids, constitue l'ingrédient déterminant. Il s'agit dans ce cas d'esters  
20 de polyglycérol d'acides gras. Cette catégorie de produits a déjà été décrite dans le document I et a été déjà utilisée pour des pâtes à tartiner sur du pain (voir document II). Nous avons à présent trouvé que parmi la pluralité des composés possibles, un certain nombre sont particulièrement bien appropriés. En raison de  
25 leur remarquable dispersibilité, les esters du triglycérol se sont révélés particulièrement appropriés, en particulier les mono- et diesters du triglycérol des acides stéarique, palmitique, et arachidique. Il convient en outre de citer les esters correspondants de ces acides avec le tétraglycérol, l'hexaglycérol  
30 et le décaglycérol. Les monostéarate et distéarate du triglycérol, les monostéarate et distéarate de l'hexaglycérol et les monostéarate et distéarate du décaglycérol sont des exemples de ces composés.

35 Par exemple, une pâte mousseuse à tartiner pour le pain est fabriquée en mélangeant les constituants ci-après à une température

de 75°C dans un mélangeur sans volume de gaz libre au-dessus du liquide. Après le mélange, le produit est homogénéisé mécaniquement et introduit dans la bombe dispensatrice en même temps que le gaz propulseur.

5

170,0 g (89,6%) d'eau

9,5 g (5,0%) de monostéarate de triglycérol

0,2 g (0,1%) de silicoaluminate de sodium

5,0 g (2,6%) de gomme arabique

10 1,0 g (0,5%) de gomme de xanthane

3,5 g (1,8%) de sel

0,54 g (0,3%) d'arôme de beurre et de colorant de beurre.

A la sortie du produit fini par la valve du dispensateur classique,  
15 il se forme une émulsion laiteuse ayant la consistance du beurre battu auquel elle est par ailleurs équivalente du point de vue sensoriel (le goût, mouthfeel) et qui conserve longtemps sa structure légèrement mousseuse.

20

## DOCUMENT V (Etat de la technique)

La valeur nutritive du beurre peut être réduite de façon décisive par transformation de la graisse du beurre et par transformation, avec des émulsifiants, des épaississants et de l'eau, en une pâte à tartiner le pain. Les émulsifiants utilisés sont les esters

- 5 partiels de polyols, notamment du glycérol et des alcools de sucre (par exemple le sorbitanne), avec des acides gras liquides ou fondus, par exemple ceux extraits de l'huile de baleine, de l'huile de ricin déshydratée, de l'huile de palme, du soja ou du coprah.
- 10 Il est possible de préparer facilement de façon connue les émulsifiants à partir de polyols avec des acides gras en présence de savons de sodium à faible longueur de chaîne et de lessive de soude. Dans ce procédé, les acides gras libres ou leurs esters avec des alcools à bas point d'ébullition sont mis à réagir avec le polyol. Ceci est
- 15 réalisé dans des conditions permettant une élimination par distillation de l'alcool à bas point d'ébullition qui est libéré ou de l'eau qui est libérée.

- Pour préparer la pâte à tartiner, on chauffe à 70°C par exemple 50
- 20 parties de graisse de beurre obtenue par centrifugation de beurre fondu. Après addition de 6 parties d'un ester de sorbitanne et d'un acide gras d'huile de ricin déshydratée, on laisse refroidir le mélange à 28°C.

- 25 On prépare une solution à partir de 0,75 partie d'alginate de propylène glycol, 1,5 partie de sel de cuisine et 0,05 partie d'acide citrique dans 50 parties d'eau à 40°C, puis on refroidit la solution également à 28°C.
- 30 On ajoute graduellement la solution aqueuse, par petites fractions, à la phase grasse dans un mélangeur à grande vitesse et on homogénéise deux fois à 28°C sous une pression de 7.1 MPa, ce qui réduit la dimension des gouttelettes d'eau dans l'émulsion eau-dans-l'huile à 2-3 microns. On continue ensuite à refroidir
- 35 lentement jusqu'à 15°C l'émulsion homogénéisée qui est mise en forme et conditionnée.