



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
29.12.1999 Bulletin 1999/52

(51) Int Cl. 6: **C11B 1/04, C11B 1/06,
C11B 1/10, B30B 9/16**

(21) Numéro de dépôt: **99390012.5**

(22) Date de dépôt: **21.06.1999**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

- **Mouloungui, Zéphirin**
31000 Toulouse (FR)
- **Lacaze-Dufaure, Corinne**
31400 Toulouse (FR)
- **Gaset, Antoine**
31000 Toulouse (FR)

(30) Priorité: **25.06.1998 FR 9808063**

(74) Mandataire:
Cabinet BARRE LAFORGUE & associés
95, rue des Amidonniers
31000 Toulouse (FR)

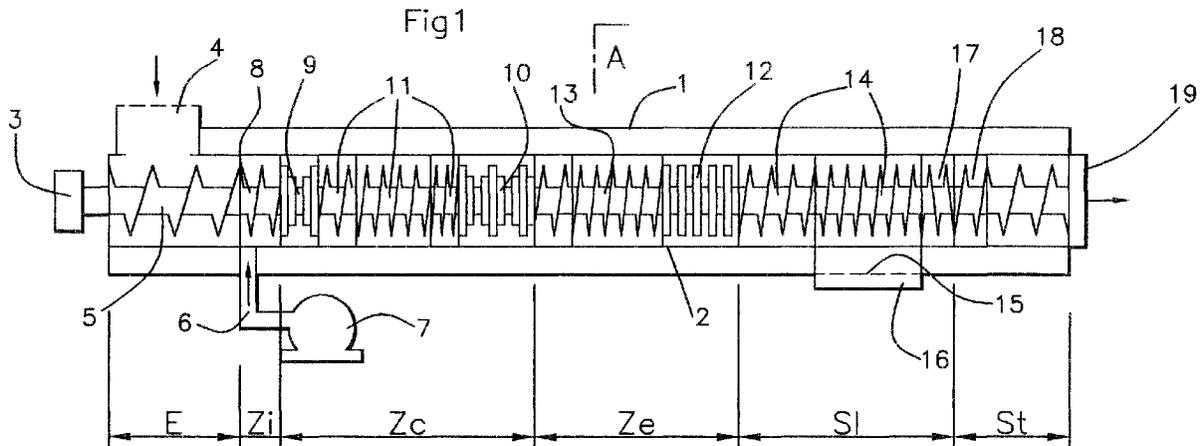
(71) Demandeur: **Toulousaine de Recherche et de
Developpement "T.R.D."**
31190 Auterive (FR)

(72) Inventeurs:
• **Rigal, Luc**
31240 Saint-Jean (FR)

(54) **Procédé et dispositif pour l'extraction d'huile de graines oléagineuses**

(57) L'invention concerne un procédé d'extraction d'huile de graines oléagineuses, du type dans lequel on introduit les graines dans un dispositif bi-vis comprenant deux vis copénétrantes tournant dans une enceinte tubulaire en vue de les soumettre à un traitement thermomécanique, on soutire la phase liquide contenant l'huile et on recueille la phase solide restante. Selon le procédé

de l'invention, on injecte dans le dispositif bi-vis un alcool et de l'acide phosphorique ou un sel de cet acide en vue de combiner au traitement thermomécanique une action chimique de déstructuration des lipides membranaires des graines. Le procédé conduit à des rendements d'extraction en huile de qualité, très supérieurs aux rendements des procédés connus.



Description

[0001] L'invention concerne un procédé d'extraction d'huile de graines oléagineuses, en particulier graines de tournesol entières.

5 [0002] Par "oléagineuse", on entend aussi bien les graines oléagineuses à proprement parler (c'est-à-dire riches en triglycérides), que les graines protéo-oléagineuses (c'est-à-dire riches en triglycérides et en protéines), et que les graines non spécialement connues pour être des oléagineuses mais contenant des triglycérides. Par "graines", on entend tout type d'organe d'une plante dans lequel sont stockés des lipides (graines, fèves, germes, pépins, amandes...). L'invention s'étend à un dispositif spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé.

10 [0003] Traditionnellement, l'extraction d'huile à partir de graines oléagineuses est effectuée par un pressage consistant à soumettre les graines à un traitement mécanique d'écrasement afin d'exprimer l'huile contenue dans celles-ci (A. Williams, *"Extraction of lipids from Natural Sources"*, Lipid Technologies and Applications, F.D. Gunstone et F. B. Padley Editor, Marcel Decker INC, 1997, Chapitre 5, pp 113-135). Ce pressage peut être obtenu au moyen de divers dispositifs, en particulier presses et dispositifs à vis d'écrasement. La première huile exprimée par pressage est une
15 huile de qualité dite "huile vierge", mais les rendements d'extraction de cette huile vierge sont limités (plafond autour de 70 % pour une huile de première pression) ; ces rendements augmentent légèrement avec une augmentation de la température mais la qualité et la stabilité de l'huile obtenue décroît alors en raison des réactions de dégradation qui se développent au coeur de celle-ci et s'amplifient considérablement à partir de 100°/110°C.

20 [0004] Pour accroître le rendement d'extraction, il est possible d'effectuer une succession de pressages en augmentant les températures et/ou d'assurer une extraction secondaire au moyen d'un solvant (hexane, alcool...). Les inconvénients de ces procédés résident, en premier lieu, dans la diminution de la qualité des huiles extraites (présence de phospholipides, de produits d'oxydations et de cires) exigeant une opération ultérieure de raffinage, d'autre part, dans la complexité et le coût du procédé comprenant plusieurs opérations successives.

25 [0005] Les opérations de raffinage classiques comprennent essentiellement une opération de démulculation pour éliminer de l'huile les gommages qui constituent les sous-produits les plus gênants et les plus polluants (J. Denise, *"Dégommage ou démulculation"*, Le Raffinage des corps gras, Les Editions du Beffrois, 1984, pp 55-60). Cette démulculation est généralement obtenue par un traitement acide des huiles extraites (le plus souvent au moyen d'acide citrique, ou d'acide phosphorique aqueux ou d'un mélange des deux). Ce traitement acide combiné à un lavage à l'eau assure la précipitation et l'élimination des gommages en réagissant avec les cations Ca⁺⁺ ou Mg⁺⁺ des phospholipides
30 responsables desdites gommages.

[0006] Il est par ailleurs connu d'utiliser des dispositifs bi-vis comprenant deux vis copénétrantes pour extraire par pressage de l'huile de graines oléagineuses : WO 97/43113 et FR 2.747.128 présentent par exemple des dispositifs bi-vis pour le pressage de graines.

35 [0007] La présente invention se propose de pallier les inconvénients précités des procédés classiques d'extraction d'huile. L'objectif essentiel de l'invention est de réaliser une extraction d'huile à partir des graines oléagineuses en une seule étape, avec des rendements d'extraction en huile de qualité, très supérieurs aux rendements de première pression des procédés classiques ou aux rendements actuellement obtenus au moyen des dispositifs bi-vis.

[0008] Un autre objectif est de supprimer la nécessité des opérations ultérieures de raffinage qui renchérissent les procédés d'extraction connus ou, en tout cas, de réduire le coût de ces opérations.

40 [0009] Un autre objectif est d'obtenir un co-produit solide beaucoup plus facile à valoriser que celui qui est issu des procédés de pressages traditionnels.

[0010] Un autre objectif est d'indiquer un procédé susceptible d'être mis en oeuvre à des conditions de température plus douces que les procédés traditionnels afin de limiter considérablement les réactions de dégradation de l'huile.

45 [0011] A cet effet, le procédé d'extraction visé par l'invention est du type dans lequel on introduit les graines dans un dispositif bi-vis comprenant deux vis copénétrantes tournant dans une enceinte tubulaire en vue de les soumettre à un traitement thermomécanique, on soutire la phase liquide contenant l'huile, et on recueille la phase solide restante ; le procédé conforme à la présente invention se caractérise en ce qu'on injecte dans le dispositif bi-vis un alcool et de l'acide phosphorique ou un sel de cet acide en vue de combiner au traitement thermomécanique une action chimique de déstructuration des lipides membranaires des graines.

50 [0012] Les expérimentations ont permis de constater que lorsque l'on combine un pressage par dispositif bi-vis connu en soi, à une réaction chimique par l'acide phosphorique en présence d'alcool, on obtient une amélioration considérable du rendement de pressage. L'alcool joue le rôle de vecteur organique assurant le transport de l'acide phosphorique vers les lipides membranaires des graines. Les études des inventeurs ont montré que cette amélioration du rendement provenait de l'action de l'acide phosphorique sur les membranes lipidiques cellulaires des graines : ces membranes
55 sont fragilisées par l'acide qui, combiné à l'action mécanique, les dissocie supprimant les barrières diffusionnelles qui s'opposent à l'expression des triglycérides.

[0013] Le milieu réactif doit être peu hydraté (hydratation égale ou inférieure à l'hydratation naturelle des graines), et l'alcool et l'acide phosphorique utilisés sont avantageusement anhydres ou peu hydratés.

[0014] De préférence, la proportion pondérale d'alcool par rapport aux graines est choisie sensiblement comprise entre 50% et 200% et la proportion pondérale d'acide phosphorique ou sel par rapport auxdites graines est sensiblement comprise entre 5% et 50%. Ces proportions correspondent à une efficacité optimale du transport de l'acide phosphorique par l'alcool et à une efficacité optimale de l'action de l'acide phosphorique. On peut avantageusement réaliser un mélange préalable de l'acide phosphorique ou sel sous forme cristallisé dans l'alcool sous forme liquide, ce mélange étant injecté dans le dispositif bi-vis en aval de la zone d'introduction des graines.

[0015] Il est à noter que, dans le procédé de l'invention, l'alcool participe également à l'extraction par son rôle connu de solvant ; toutefois, compte tenu des proportions préconisées, ce rôle de solvant est secondaire, et le rôle essentiel de l'alcool est de transporter l'acide phosphorique qui, par son action de destructuration, prépare la graine à l'expression mécanique de l'huile.

[0016] Ainsi, le procédé de l'invention conduit à des huiles de qualité (qualité égale ou supérieure aux huiles de premier pressage) avec des rendements beaucoup plus élevés (de l'ordre de 90%). Cette obtention d'une huile de qualité ne nécessitant aucune opération de raffinage peut être expliquée par le mécanisme d'intervention de l'acide phosphorique (en l'absence d'eau ajoutée) : en milieu essentiellement organique, les phospholipides qui constituent le composé le plus polluant indésirable s'associent avec l'acide phosphorique et conduisent à un complexe phosphoré hydrophile qui reste dans la phase solide hydrophile ; l'huile extraite, hydrophobe, se trouve naturellement débarrassée de ce polluant sans opération ultérieure.

[0017] Selon un mode de mise en oeuvre préféré, on régule la température de l'enceinte du dispositif bi-vis de façon à ajuster la température du mélange graine/alcool/acide phosphorique ou sel dans une plage sensiblement comprise entre 50° C et 100° C. Cette plage de températures modérées conduit aux excellents rendements précités, sans risque de réactions parasites (se produisant au-delà de 100°C/110°C). On évite ainsi l'apparition d'autres produits contaminants (ayant pour conséquence une réduction du rendement d'extraction et une diminution de la qualité de l'huile) et des dégradations des triglycérides les plus fragiles (triglycérides insaturés notamment).

[0018] En particulier, le procédé de l'invention est bien adapté pour l'extraction des huiles des graines entières de tournesol qui sont très riches en triglycérides insaturés.

[0019] L'huile extraite contient une certaine quantité d'alcool. Il est possible dans certaines applications d'utiliser directement le mélange huile/alcool obtenu par exemple comme réactif de départ de certaines réactions lipochimiques ; il est également possible de soumettre la phase liquide après soutirage à une opération de séparation de l'alcool, en particulier par distillation. (Cette opération classique est peu coûteuse et est opérée avant raffinage dans les procédés classiques pour éliminer le solvant). De préférence, on utilise dans le procédé de l'invention un alcool à chaîne courte ayant un nombre de carbone inférieur ou égal à 12, qui est plus facile à éliminer par distillation ; il est à noter que le méthanol et l'éthanol peuvent être utilisés en cas de mise en oeuvre à basse température en raison de leur faible température d'ébullition.

[0020] Le procédé de l'invention conduit à des coproduits solides qui sont recueillis dans la zone terminale du dispositif bi-vis, caractérisés par une faible teneur en triglycérides (de l'ordre de 2 à 3 fois inférieure aux teneurs résiduelles des procédés d'expression classique) : ces coproduits sont ainsi plus faciles à valoriser, car les triglycérides représentent généralement une gêne pour réaliser cette valorisation et un facteur de réduction de leur stabilité (rancissement dans le temps).

[0021] Le procédé de l'invention est de préférence mis en oeuvre dans un dispositif bi-vis comprenant une zone, dite de cisaillement, dotée de malaxeurs de cisaillement, suivie d'une zone, dite d'écrasement, dotée de malaxeurs d'écrasement, l'alcool et l'acide phosphorique ou son sel étant injectés en amont de la zone de cisaillement. Une zone de soutirage pourvue d'un filtre comporte un ou des modules de compression axiale (contrefilets ajourés situés en aval du filtre) pour assurer la sortie de l'huile à travers le filtre. L'action mécanique de cisaillement livre les membranes lipidiques cellulaires à l'action de l'acide phosphorique, et l'action mécanique d'écrasement assure ensuite l'extraction de l'huile libérée des barrières membranaires.

[0022] L'invention s'étend à un dispositif bi-vis spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé précité. Ce dispositif comprend une enceinte tubulaire, des moyens de régulation thermique de ladite enceinte, des modules bi-vis à deux vis co-pénétrantes, une entrée de graines à une extrémité amont, une sortie de matières solides à une extrémité aval, des moyens de soutirage de liquide pourvus d'un filtre et situés en amont de la sortie de matières solides ; selon l'invention, ce dispositif se caractérise en ce qu'il comprend, d'une part, des moyens d'injection d'alcool et d'acide phosphorique ou sel, situés en aval de l'entrée de graines, d'autre part, et des malaxeurs de cisaillement et malaxeurs d'écrasement situés entre ces moyens d'injection et les moyens de soutirage de liquide.

[0023] L'invention est illustrée par les exemples qui suivent, mis en oeuvre dans un dispositif bi-vis tel que représenté aux dessins ; sur ces dessins :

- la figure 1 est une représentation longitudinale symbolique dudit dispositif bi-vis,
- la figure 2 en est une coupe transversale par un plan A.

EP 0 967 264 A1

[0024] Le dispositif a été réalisé à partir de modules commercialisés par la Société "CLEXTRAL" (marque déposée) sous la référence générale "BC21". Chaque module comprend une enceinte tubulaire à double paroi 1 et 2 qui permet une régulation thermique du cœur de l'enceinte où sont logés les organes actifs. Certains modules sont du type comprenant deux vis identiques copénétrantes, à pas direct ou à pas inverse, d'autres du type comprenant des malaxeurs de cisaillement composés de disques bilobes, d'autres du type comprenant des malaxeurs d'écrasement composés de disques monolobes. Les divers modules sont entraînés en rotation en synchronisme par un moteur électrique 3 permettant d'obtenir une vitesse de rotation de son arbre de sortie pouvant atteindre 600 tr/min. Dans les exemples, la vitesse de rotation choisie est de 125 tr/min.

[0025] Le dispositif comprend essentiellement les zones fonctionnelles suivantes (d'amont en aval) :

- une entrée de graines E, comprenant une trémie 4 d'alimentation en graines et un module de bi-vis à pas direct 5,
- une zone d'injection Z_i d'une solution d'acide phosphorique ou de son sel dans de l'alcool, comprenant un conduit 6 doté d'une pompe 7 d'injection de la solution, et un module de bi-vis à pas direct 8,
- une zone de cisaillement Z_c , combinant des malaxeurs de cisaillement 9 et 10, et des modules de bi-vis à pas direct tels que 11, de pas décroissant de l'amont vers l'aval,
- une zone d'écrasement Z_e , combinant un ou des malaxeurs d'écrasement 12 et des modules de bi-vis à pas direct tels que 13, de pas décroissant de l'amont vers l'aval,
- une zone de soutirage de la phase liquide S_ℓ , combinant des modules de bi-vis à pas direct de pas décroissant tels que 14, un filtre 15, une sortie de liquide 16, et un module bi-vis à pas inversé 17, (contrefilets ajourés) réalisant une compression axiale en aval du filtre 17,
- et une zone terminale de recueil des matières solides S_s , comprenant des modules de bi-vis à pas direct tels que 18 et une sortie 19 de l'extrudat.

[0026] Ce dispositif a été utilisé dans tous les exemples qui suivent, avec un débit de graine fixé à 8 kg/h. Les graines utilisées sont des graines de tournesol oléique (variété "Olbaril") à 52 % d'huile par rapport à la matière sèche et à 5,7 % d'humidité. L'alcool utilisé est le 2-éthyl hexanol et l'acide phosphorique à 99 % de pureté est préalablement dissout dans l'alcool avant injection du mélange. Dans chaque exemple, on réalise au préalable une expression de l'huile sans injection d'alcool et/ou d'acide phosphorique. Les résultats de rendement d'extraction et de pureté de l'huile extraite sont comparés.

EXEMPLE 1:

[0027] Les conditions particulières dans cet exemple sont les suivantes :

- ratio acide phosphorique/graine : 130 % en poids par rapport à la graine,
- ratio alcool/graine : 24 % en poids par rapport à la graine.

[0028] La température est réglée à la consigne de 80° C.

[0029] Le filtrat récupéré est centrifugé à 3500 tr/min pendant 1 heure afin de séparer les particules solides passées par le filtre, qui composent le pied de l'huile. La masse d'huile surnageante est pesée. Le rendement d'extraction en huile est calculé après dosage des triglycérides et la teneur en phospholipides de l'huile est déterminée.

| Conditions opératoires | Rendements d'extraction (en % par rapport à l'huile dans la graine) | Teneur en phospholipides (mg de phosphore par kg d'huile) |
|---|---|---|
| Sans injection d'alcool ou d'acide phosphorique | 69 | 235 |
| Avec injection d'alcool et d'acide phosphorique | 88 | 29 |

[0030] Cet exemple illustre les performances du procédé en terme de rendement d'extraction à basse température et de pureté de l'huile extraite.

EXEMPLE 2 :

[0031] Les conditions particulières dans cet exemple sont les suivantes :

EP 0 967 264 A1

- ratio acide phosphorique/graine : 195 % en poids par rapport à la graine,
- ratio alcool/graine : 24 % en poids par rapport à la graine.

[0032] La température est réglée à la consigne de 90° C.

5 [0033] Le filtrat récupéré est centrifugé à 3500 tr/min pendant 1 heure afin de séparer les particules solides passées par le filtre, qui composent le pied de l'huile. La masse d'huile surnageante est pesée. Le rendement d'extraction en huile est calculé après dosage des triglycérides et la teneur en phospholipides de l'huile est déterminée.

| Conditions opératoires | Rendements d'extraction (en % par rapport à l'huile dans la graine) | Teneur en phospholipides (mg de phosphore par kg d'huile) |
|--|---|---|
| 10 Sans injection d'alcool ou d'acide phosphorique | 80 | 220 |
| 15 Avec injection d'alcool et d'acide phosphorique | 89 | 98 |

[0034] Cet exemple illustre les performances du procédé en terme de rendement d'extraction et de qualité d'huile lors de l'augmentation de température.

20 EXEMPLE 3 :

[0035] Les conditions particulières dans cet exemple sont les suivantes :

- 25 - ratio acide phosphorique/graine : 130 % en poids par rapport à la graine,
- ratio alcool/graine : 12 % en poids par rapport à la graine.

[0036] La température est réglée à la consigne de 85° C.

30 [0037] Le filtrat récupéré est centrifugé à 3500 tr/min pendant 1 heure afin de séparer les particules solides passées par le filtre, qui composent le pied de l'huile. La masse d'huile surnageante est pesée. Le rendement d'extraction en huile est calculé après dosage des triglycérides et la teneur en phospholipides de l'huile est déterminée.

| Conditions opératoires | Rendements d'extraction (en % par rapport à l'huile dans la graine) | Teneur en phospholipides (mg de phosphore par kg d'huile) |
|--|---|---|
| 35 Sans injection d'alcool ou d'acide phosphorique | 73 | 235 |
| Avec injection d'alcool et d'acide phosphorique | 86 | 262 |

40 [0038] L'injection d'acide phosphorique et d'alcool se traduit par un rendement d'extraction élevé. La quantité d'acide phosphorique injectée étant faible dans cet exemple, la pureté de l'huile obtenue reste équivalente à celle de l'huile obtenue par pression directe des graines de tournesol oléiques sans injection d'alcool ou d'acide phosphorique.

45 EXEMPLE 4 :

[0039] Les conditions particulières dans cet exemple sont les suivantes :

- 50 - ratio acide phosphorique/graine : 130 % en poids par rapport à la graine,
- ratio alcool/graine : 24 % en poids par rapport à la graine.

[0040] La température est réglée à la consigne de 100° C.

55 [0041] Le filtrat récupéré est centrifugé à 3500 tr/min pendant 1 heure afin de séparer les particules solides passées par le filtre, qui composent le pied de l'huile. La masse d'huile surnageante est pesée. Le rendement d'extraction en huile est calculé après dosage des triglycérides et la teneur en phospholipides de l'huile est déterminée.

EP 0 967 264 A1

| Conditions opératoires | Rendements d'extraction (en % par rapport à l'huile dans la graine) | Teneur en phospholipides (mg de phosphore par kg d'huile) |
|---|---|---|
| Sans injection d'alcool ou d'acide phosphorique | 72 | / |
| Avec injection d'alcool et d'acide phosphorique | 90,5 | 452 |

10 **[0042]** Cet exemple illustre les performances du procédé en terme de rendement d'extraction. La forte température d'extraction entraîne une teneur en phosphore dans l'huile un peu élevée.

Revendications

- 15 1. Procédé d'extraction d'huile de graines oléagineuses, dans lequel on introduit les graines dans un dispositif bi-vis comprenant deux vis copénétrantes tournant dans une enceinte tubulaire en vue de les soumettre à un traitement thermomécanique, on soutire la phase liquide contenant l'huile et on recueille la phase solide restante, caractérisé en ce qu'on injecte dans le dispositif bi-vis un alcool et de l'acide phosphorique ou un sel de cet acide en vue de combiner au traitement thermomécanique une action chimique de déstructuration des lipides membranaires des graines.
- 20 2. Procédé d'extraction d'huile selon la revendication 1, dans lequel on régule la température de l'enceinte contenant les deux vis de façon à ajuster la température du mélange graine/alcool/acide phosphorique ou sel dans une plage sensiblement comprise entre 50° C et 100° C.
- 25 3. Procédé d'extraction d'huile selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on injecte dans le dispositif bi-vis une proportion pondérale d'acide phosphorique ou sel par rapport aux graines sensiblement comprise entre 5 % et 50%.
- 30 4. Procédé d'extraction d'huile selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on injecte dans le dispositif bi-vis une proportion pondérale d'alcool par rapport aux graines sensiblement comprise entre 50 % et 200 %.
- 35 5. Procédé d'extraction d'huile selon l'une des revendications 1, 2, 3/ ou 4, caractérisé en ce qu'on réalise un mélange préalable de l'acide phosphorique ou sel sous forme cristallisé dans l'alcool sous forme liquide et en ce qu'on injecte ce mélange dans le dispositif bi-vis en aval de la zone d'introduction des graines.
- 40 6. Procédé d'extraction d'huile selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la phase liquide est soumise après soutirage à une opération de séparation de l'alcool, en particulier par distillation.
- 45 7. Procédé d'extraction d'huile selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise un alcool à chaîne courte ayant un nombre de carbone inférieur ou égal à 12.
- 50 8. Procédé d'extraction d'huile selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un dispositif bi-vis comprenant une zone dite de cisaillement Z_c dotée de malaxeurs de cisaillement, suivie d'une zone dite d'écrasement Z_e dotée de malaxeurs d'écrasement et d'une zone de soutirage de la phase liquide S_f pourvue d'un filtre (15) et d'un ou de modules de compression axiale, l'alcool et l'acide phosphorique ou son sel étant injectés en amont de la zone de cisaillement.
- 55 9. Procédé d'extraction d'huile conforme à l'une des revendications précédentes, dans lequel les graines oléagineuses sont des graines de tournesol entières.
10. Dispositif bi-vis, spécialement conçu pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'une des revendications précédentes, du type comprenant une enceinte tubulaire (1, 2), des moyens de régulation thermique de ladite enceinte, des modules bi-vis à deux vis co-pénétrantes (5, 8, 11, 13), une entrée de graines (4) à une extrémité amont, une sortie de matières solides (19) à une extrémité aval, des moyens de soutirage de liquide (14-17) pourvus d'un filtre situés en amont de la sortie de matières solides, caractérisé en ce qu'il comprend, d'une part,

EP 0 967 264 A1

des moyens d'injection d'alcool et d'acide phosphorique ou sel (6, 7), situés en aval de l'entrée de graines, d'autre part, des malaxeurs de cisaillement (9, 10) et malaxeurs d'écrasement (12) situés entre ces moyens d'injection (6, 7) et les moyens de soutirage de liquide (15-17).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

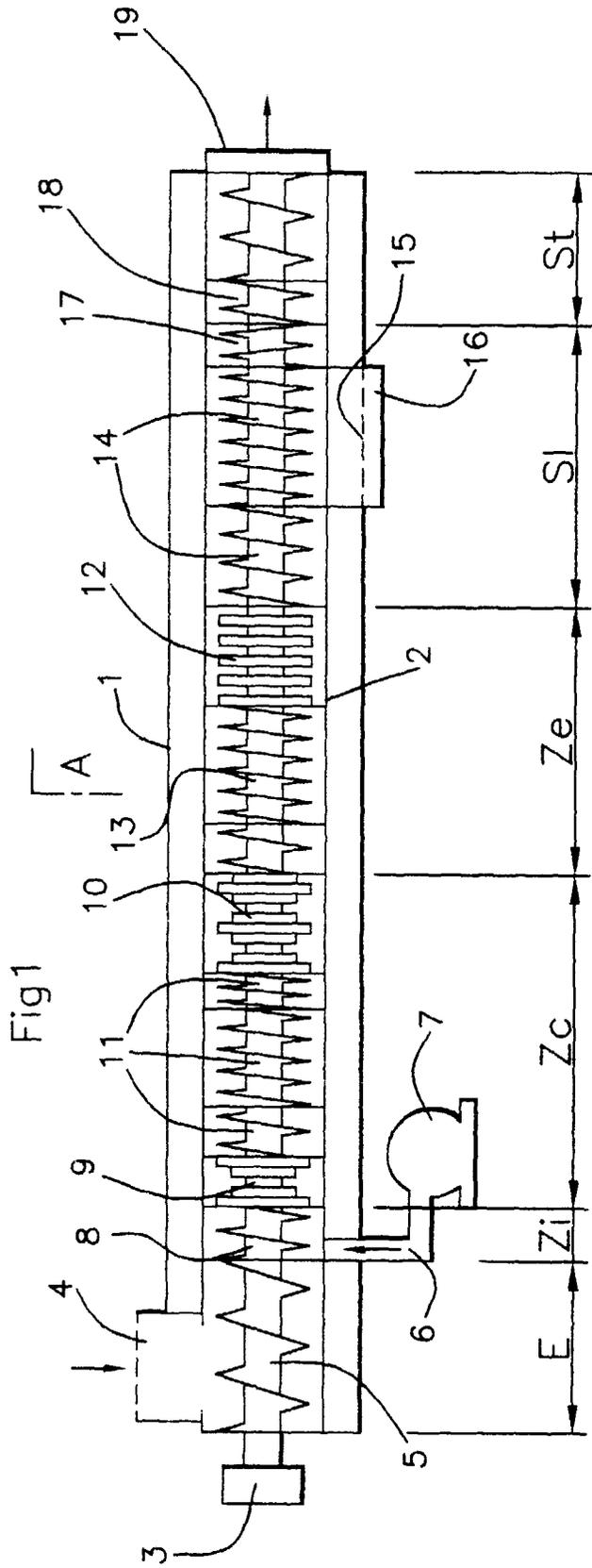


Fig 1

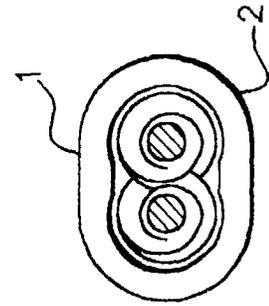


Fig 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 39 0012

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6) |
| D,A | WO 97 43113 A (CLEXTRAL ;BOUVIER JEAN MARIE (FR); GUYOMARD PHILIPPE (FR)) 20 novembre 1997 (1997-11-20) * page 17, ligne 6 - ligne 10 * * exemples 1-3 * * figures 1-4 * * revendications 1-13 * --- | 1,2,8-10 | C11B1/04 C11B1/06 C11B1/10 B30B9/16 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 8147 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D23, AN 81-86843D XP002097912 & SU 806 747 B (KHARKOV POLY), 25 février 1981 (1981-02-25) * abrégé * | 1 | |
| A | GB 2 096 634 A (DRAVO CORP) 20 octobre 1982 (1982-10-20) * revendications 1,2 * | 1,7 | |
| D,A | FR 2 747 128 A (TOULOUSAIN DE RECH ET DE DEV) 10 octobre 1997 (1997-10-10) * figures 1,2 * | 10 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C11B B30B |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 162 (C-1042), 30 mars 1993 (1993-03-30) -& JP 04 323297 A (NATL FOOD RES INST), 12 novembre 1992 (1992-11-12) * abrégé * | 1,10 | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 011, 26 décembre 1995 (1995-12-26) -& JP 07 197074 A (NISSHIN OIL MILLS LTD:THE), 1 août 1995 (1995-08-01) * abrégé * | 1,10 | |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 4 octobre 1999 | Examineur Dekeirel, M |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| 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 | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 39 0012

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-10-1999

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 9743113 A | 20-11-1997 | FR 2748685 A | 21-11-1997 |
| | | EP 0914243 A | 12-05-1999 |
| SU 806747 B | | AUCUN | |
| GB 2096634 A | 20-10-1982 | US 4359417 A | 16-11-1982 |
| | | DE 3206647 A | 16-09-1982 |
| | | ES 509875 A | 01-06-1983 |
| | | JP 57158298 A | 30-09-1982 |
| FR 2747128 A | 10-10-1997 | EP 0863966 A | 16-09-1998 |
| | | WO 9738069 A | 16-10-1997 |
| JP 04323297 A | 12-11-1992 | JP 2034892 C | 28-03-1996 |
| | | JP 7062149 B | 05-07-1995 |
| JP 07197074 A | 01-08-1995 | CN 1108685 A | 20-09-1995 |

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82