(19) Octrooicentrum Nederland

(11) **1031224**

(12) C **OCTROOI**[20]

(21) Aanvrage om octrooi: **1031224**

(22) Ingediend: **23.02.2006**

(51) Int.Cl.:
A23L3/46 (2006.01) ***A23C1/00*** (2006.01)

(41) Ingeschreven:
03.09.2007 I.E. 2007/11

(47) Dagtekening:
03.09.2007

(45) Uitgegeven:
01.11.2007 I.E. 2007/11

(73) Octrooihouder(s):
Friesland Brands B.V. te Meppel.

(72) Uitvinder(s):
Gerrit Marten Westhoff te Amersfoort.
Marnix Victor ten Kortenaar te Wezep.
Albert Thijs Poortinga te Apeldoorn.

(74) Gemachtigde:
Mr. Drs. C.J.J. van Loon c.s. te 2508 DH Den Haag.

(54) Het bereiden van gedroogde deeltjes met behulp van een superkritisch medium.

(57) De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van deeltjes uit een waterhoudende vloeibare samenstelling die verder een bestanddeel bevat om de deeltjes van te vormen, waarbij de samenstelling in contact wordt gebracht met een superkritisch medium, onder vorming van de deeltjes. Voorts heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het drogen van waterhoudende samenstelling, omvattende het verwijderen van water uit de samenstelling door het in contact brengen van de samenstelling met een superkritisch medium, onder vorming van een gedroogd product.

NL C 1031224

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Octrooicentrum Nederland worden ingezien. Octrooicentrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

Titel: Het bereiden van gedroogde deeltjes met behulp van een superkritisch medium

De uitvinding heeft betrekking op het bereiden van deeltjes uit waterhoudende samenstellingen, respectievelijk het drogen van een samenstelling. Voorts heeft de uitvinding betrekking op aldus bereide deeltjes, alsmede op de toepassing van een superkritisch medium.

Voor het bereiden van deeltjes uit waterhoudende samenstellingen respectievelijk het drogen van waterhoudende samenstellingen zijn allerlei technieken bekend.

Voor het bereiden en drogen van deeltjes is sproeidrogen een gangbare techniek. Bij sproeidrogen worden gewoonlijk natte emulsies of dispersies in een sproeitoren onder druk versproeid en vervolgens in contact gebracht met warme lucht bij een temperatuur van 140-300 °C. Sproeidrogen kan echter leiden tot problemen ten gevolge van een hoge thermische belasting van het product, hetgeen tot kwaliteitsverlies kan leiden in het bijzonder indien het product een bestanddeel bevat dat hittegevoelig is. Ook kunnen problemen optreden met de regelbaarheid van de producteigenschappen zoals deeltjesgrootteverdeling, vorm en/of oplosbaarheid; er bestaat het gevaar van stofexplosies. Verder is het hoge energieverbruik een probleem. Voor conventioneel sproeidrogen ligt het energieverbruik in de orde van 3700 kJ per kg water dat verwijderd wordt.

WO 99/17868 beschrijft een werkwijze voor het bereiden van een poedervormig product uit een vloeistof. De te behandelen vloeistoffen zijn organische vloeistoffen of deeltjesvormend materiaal in een organisch oplosmiddel. Hierbij wordt onder druk een gas opgelost in de vloeistof. De druk kan in een breed bereik gekozen worden en mag beneden de superkritische druk liggen. Vervolgens wordt de oplossing geëxpandeerd bij een temperatuur die beneden de kritische temperatuur ligt. In aanwezigheid van een poedervormige hulpstof worden vervolgens de deeltjes gevormd. Toepassing

van organische oplosmiddel maakt deze werkwijze ongeschikt voor de bereiding van voedingsmiddelen.

Het is een doel van de uitvinding te voorzien in een nieuwe werkwijze waarmee deeltjes kunnen worden bereid respectievelijk een samenstelling kan worden gedroogd, in het bijzonder een werkwijze waarmee een of meer van de hierin genoemde problemen wordt opgelost.

Het is voorts een doel te voorzien in een nieuw deeltjesvormig product, in het bijzonder een nieuw deeltjesvormig product met gewenste producteigenschappen zoals een grote mate van rondheid, een goede oplosbaarheid in water en/of goede schuimvormende eigenschappen.

Er is nu verrassenderwijs gevonden dat een doel van de uitvinding wordt bereikt middels een werkwijze waarbij uit een waterhoudende samenstelling water wordt gescheiden van een deeltjesvormend bestanddeel door toepassing van een specifiek medium.

Derhalve heeft de uitvinding in een eerste aspect betrekking op een werkwijze voor het bereiden van deeltjes uit een waterhoudende vloeibare samenstelling die verder een bestanddeel bevat om de deeltjes van te vormen, waarbij de samenstelling in contact wordt gebracht met een superkritisch medium, onder vorming van de deeltjes.

In een tweede aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het drogen van een waterhoudende samenstelling, omvattende het verwijderen van water uit de samenstelling door het in contact brengen van de samenstelling met een superkritisch medium.

Een superkritisch medium is een stof bij een temperatuur en druk boven het thermodynamisch kritische punt. Het kritische punt bepaalt de condities (temperatuur, druk) waarbij de vloeistoffase in feite niet meer bestaat. Als een vloeistof wordt verhit, neemt de dichtheid af terwijl de druk en dichtheid van de damp die gevormd wordt toeneemt. De dichtheden van de vloeistof en damp naderen elkaar bij verdere verhitting tot de kritische temperatuur wordt bereikt waar beide dichtheden aan elkaar gelijk zijn en de

vloeistof-gas (damp) fas scheiding verdwijnt, In meer algemene termen is het kritische punt het eindpunt van een fase-evenwichtscurve, die twee onderscheidbare fasen scheidt. Op dit punt zijn de fasen niet langer onderscheidbaar.

Voorts heeft de uitvinding betrekking op deeltjes verkrijgbaar middels een werkwijze volgens de uitvinding. Voorkeursvoorbeelden van deeltjes volgens de uitvinding zijn poedervormige creamer, in het bijzonder koud oplosbare creamer, koffiepoeder, in het bijzonder cappuccinopoeder.

Figuur 1 en Figuur 2 tonen schematisch een installatie waarmee een werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd;

Figuur 3A toont een foto genomen met scanning elektronen microscopie van een cappuccinofoamer volgens de uitvinding (Voorbeeld 1);

Figuur 3B toont een foto genomen met scanning elektronen microscopie van een koud oplosbaar poeder volgens de uitvinding (Voorbeeld 2);

Figuur 3C toont een foto van een koud oplosbaar poeder volgens de stand der techniek; en

Figuur 4 toont het oplosgedrag van een aantal poeders bereid volgens de uitvinding een poeder volgens de stand der techniek.

Een werkwijze volgens de uitvinding is gunstig met het oog op het energieverbruik. Het water dat door het superkritisch medium wordt opgenomen kan worden verwijderd door absorptie aan droogmiddelen (zeolieten) en/of condenseren van het water uit het superkritisch medium. Het desorptieproces van de droogmiddelen kan bij relatief hoge temperaturen plaatsvinden. De restwarmte welke vrijkomt bij het desorptieproces kan weer worden benut. Tevens kan het droogproces in compactere apparatuur plaatsvinden, hetgeen warmteverliezen naar de omgeving verlaagt, vergeleken met conventioneel drogen. De totale energiebesparing kan in de orde van 500 kJ/kg bedragen.

Daarnaast kan de werkwijze in een kleinere installatie worden uitgevoerd dan een conventioneel sproeidroogproces. In het bijzonder kan worden volstaan met een kleinere precipitatieruimte (droogtoren) bij gelijkblijvende capaciteit, ofwel heeft een even grote precipitatieruimte een hogere capaciteit.

De werkwijze volgens de uitvinding is zeer geschikt om te worden uitgevoerd bij een relatief lage temperatuur, in het bijzonder een temperatuur van maximaal 100 °C. Dit maakt de uitvinding ook uitermate geschikt voor toepassing op een samenstelling die een hittegevoelig bestanddeel bevat.

Verder is het middels de uitvinding mogelijk om de deeltjes te vormen in afwezigheid van andere oplosmiddelen dan water. In het bijzonder kan de uitvinding worden uitgevoerd zonder gebruikmaking van organische of anorganische oplosmiddelen die ongewenst, ongeschikt of verboden zijn voor toepassing in producten voor menselijke of dierlijke consumptie.

Een werkwijze volgens de uitvinding biedt voorts een voordeel met betrekking tot de veiligheid. Doordat een relatief lage temperatuur volstaat is er weinig ontploffingsgevaar ten opzichte van een conventioneel sproeidroog-proces. Ook het niet hoeven gebruiken van organische oplosmiddelen biedt in dit opzicht voordelen.

Middels de uitvinding is het mogelijk de producteigenschappen van de deeltjes respectievelijk het gedroogde product goed te beheersen. Zo kan de deeltjesgrootteverdeling goed beheerst worden en kunnen middels de uitvinding producten gevormd worden die goede oplossingseigenschappen hebben in water. Ten opzichte van op conventionele wijze bereide producten is gevonden dat middels de uitvinding een product verkrijgbaar is met een homogenere deeltjesgrootteverdeling.

Ook voorziet de uitvinding in een product met een (meer) homogene samenstelling. Figuur 3C toont een koud oplosbaar poeder volgens de stand der techniek. Hierin zijn lactose kristallen waarneembaar (1), die niet in de deeltjes zijn opgenomen. Middels de uitvinding is het mogelijk gebleken

poeders te vervaardigen die althans in hoofdzaak vrij zijn van vrije kristallen van de afzonderlijke ingrediënten, in het bijzonder althans in hoofdzaak vrij van vrije kristallen van een in het poeder aanwezig vast drager materiaal. In het bijzonder is het mogelijk gebleken suikerhoudende poeders te vervaardigen, zoals lactosehoudende poeders, die althans in hoofdzaak vrij zijn van vrije suikerkristallen, zoals lactosekristallen.

Van een deeltjesvormig product volgens de uitvinding is gevonden dat het goede stromingseigenschappen heeft in vergelijking met een conventioneel verkregen product. Ook voorziet de uitvinding in deeltjes met een gladder oppervlak en/of een hoge mate van rondheid (bolvormigheid) (zie bijvoorbeeld in vergelijking figuur 3C). Zonder gebonden te willen zijn aan enige theorie wordt vermoed dat de gladheid en/of hoge mate van rondheid bijdragen aan de gunstige stromingseigenschappen.

Verder is gevonden dat deeltjes verkrijgbaar middels de uitvinding een goede oplosbaarheid hebben, in het bijzonder een betere oplosbaarheid (met name een hogere initiële oplossnelheid) hebben in een oplosmiddel, zoals water, dan deeltjes met een vergelijkbare samenstelling, bereid in een conventioneel sproeidroogproces (zie bijvoorbeeld figuur 4).

Voorts is gevonden dat een product verkrijgbaar middels de uitvinding een geringere neiging tot agglomeratie en/of plakken vertoont dan een conventioneel gesproeidroogd product.

Aangezien het middels de uitvinding niet nodig is andere oplosmiddelen te gebruiken dan water, is het middels de uitvinding ook mogelijk te voorzien in deeltjes die in wezen vrij zijn van organische oplosmiddelen, of althans vrij van organische oplosmiddelen die niet geschikt zijn voor menselijke consumptie. Met in wezen vrij wordt in het bijzonder een gehalte van minder dan 0,1 gew.%. gebaseerd op het totaalgewicht van de deeltjes meer in het bijzonder met een gehalte van minder dan 0,01 gew. % nog meer in het bijzonder een gehalte beneden de detectiegrens, haalbaar met een conventionele meettechniek zoals GC. Daar waar dergelijke gehaltes

ontoelaatbaar zijn op grond van wettelijke bepalingen voor een bepaald type product, zoals wetgeving op het gebied van voedingsmiddelen, ligt het gehalte typisch beneden de maximaal toegestane waarde voor een dergelijk product, bijvoorbeeld een voedingsmiddel.

De uitvinding is voorts zeer geschikt te worden uitgevoerd onder zuurstofarme, in het bijzonder in wezen zuurstofvrije, condities, dit in tegenstelling tot conventionele sproeidroogprocessen. Hierdoor worden oxidatieve processen onderdrukt. Met "zuurstofarm" wordt in het bijzonder bedoeld een zuurstofconcentratie van minder dan 1 vol. % tijdens het contact tussen de samenstelling en het superkritische medium; met "in wezen zuurstofvrij " wordt in het bijzonder een zuurstofconcentratie van minder dan 0,1 vol. % tijdens het contact tussen de samenstelling en het superkritische medium bedoeld.

Een werkwijze volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd in een continue drooginstallatie die schematisch is weergegeven in Figuur 1. Hierin worden de samenstelling via leiding 1 middels pomp 2 en het superkritische medium via leiding 4 middels pomp 3 naar spuitstuk 5 gevoerd. Via spuitstuk 5 worden superkritisch medium en samenstelling in de precipitatie/droogruimte 6 geleid, waar superkritisch condities heersen. De gevormde deeltjes/gedroogde samenstelling (gewoonlijk ook in deeltjesvorm) worden dan desgewenst met superkritisch medium naar scheider 7 geleid alwaar de deeltjes worden afgescheiden van het superkritisch medium. Het (superkritisch) medium kan dan via koeler 9 (optioneel) naar de droger 10 worden geleid (ook optioneel). Vervolgens kan het (superkritisch) medium, indien nodig na temperatuur- en/of drukverhoging om geschikte superkritische condities te realiseren, worden hergebruikt als droog/precipitatie middel.

Figuur 2 toont een andere installatie waarin de werkwijze batchgewijs kan worden uitgevoerd. Hierin wordt de samenstelling 1 gemengd met een gas 10, bijvoorbeeld stikstof of CO_2. Vervolgens worden samenstelling 1 met het gas 10 en het superkritische medium 4 via spuitstuk 5 in de

droog/precipitatieruimte 6 geleid. Het superkritisch medium wordt via koeler 12 naar condensvat 13 geleid, waar. Het gas wordt na droging van de deeltjes afgelaten, bijvoorbeeld naar de atmosfeer, terwijl de deeltjes op de bodem van de droog/precipitatieruimte achterblijven.

Uiteraard kunnen combinaties worden gemaakt van de onderdelen getoond in Figuur 1 en Figuur 2.

Als waterhoudende samenstelling kan een oplossing van deeltjesvormende bestanddelen in water of een suspensie daarvan worden toegepast.

Bij voorkeur omvat de waterhoudende samenstelling een emulsie. Het watergehalte bedraagt bij voorkeur 10 tot 50 gew.% gebaseerd op het totaalgewicht van de samenstelling. De gewichtsverhouding water tot deeltjesvormende bestanddelen kan binnen de gebruikelijke grenzen worden gekozen, in het bijzonder in het bereik van 20 tot 40%.

De samenstelling kan kunstmatig worden bereid of een natuurlijk product of een fractie daarvan zijn, zoals melk, biest (colostrum) of wei.

In beginsel kan elk bestanddeel dat deeltjes vormt in het superkritisch medium worden gebruikt. In een uitvoeringsvorm worden een of meer bestanddelen toegepast gekozen uit de groep bestaande uit bioactieve verbindingen. Een werkwijze volgens de uitvinding is zeer geschikt voor het bereiden van deeltjes die ten minste een bestanddeel bevatten gekozen uit de groep bestaande uit lipiden - bijvoorbeeld vetten - koolhydraten, eiwitten, peptiden, zuren, vitaminen, smaakstoffen en zouten.

Tot de voorkeursbestanddelen behoren oliën en vetten (zoals gehard kokosvet); koolhydraten, zoals suikers (glucose stroop), zetmeel, emulgatoren (zoals monostearaat), zouten van fosfaten, peptiden en eiwitten (zoals caseinaat). Aan de samenstelling kunnen een of meer hulpstoffen worden toegevoegd, zoals een hulpstof gekozen uit de groep bestaande uit gassen, emulgatoren, vaste dragermaterialen (zoals een suiker, zetmelen, eiwitten en silica).

In het bijzonder voor het bereiden van schuimvormende deeltjes, d.w.z. deeltjes die bij oplossen in een geschikt oplosmiddel (zoals water of een waterhoudend mengsel) schuimen, kan aan de samenstelling een gas worden toegevoegd. Dit gas kan vervolgens ingekapseld worden tijdens de vorming van de deeltjes. Geschikte gassen zijn bijvoorbeeld stikstof, koolstofdioxide en mengsels daarvan. De hoeveelheid gas wordt gewoonlijk gekozen in volume verhouding van gas tot waterhoudende samenstelling (zonder het gas) in het bereik van 0,1 tot 40 w/w%. Een dergelijke werkwijze is bijvoorbeeld zeer geschikt voor het maken van een schuimmiddel voor een drank, zoals koffie.

Als superkritisch medium kan in beginsel elk superkritisch medium worden gebruikt waarin het deeltjesvormende bestanddeel althans in hoofdzaak niet oplost. Gewoonlijk lost water wel althans gedeeltelijk op in het superkritisch medium.

Zeer geschikt als superkritisch medium zijn koolstofdioxide en distikstofoxide, welke alleen of in combinatie kunnen worden toegepast. Het is verrassend dat dergelijk media geschikt zijn voor het verwijderen van water, aangezien ze niet bijzonder hydrofiel zijn.

Met "deeltje" wordt hierin een materiaal bedoeld dat niet moleculair is opgelost in het superkritisch medium en ook niet in het water. In het bijzonder is het "deeltje" geheel of gedeeltelijk vast of gelvormig. Deeltjes kunnen massief, hol of poreus zijn.

In het geval van holle deeltjes kan het deeltje een vaste buitenkant omvatten die een gas of vloeistof omgeeft. Voorbeelden van dergelijke deeltjes zijn bijvoorbeeld oliedeeltjes omgeven door een kapsel van een vast materiaal en cappuccino-schuimers, welke deeltjes ingekapseld gas omvatten, gewoonlijk met een druk hoger dan de atmosferische druk.

In het geval van poreuze deeltjes kan het deeltje een vaste matrix omvatten en poriën gevuld met een gas of een vloeistof. Voorbeelden van dergelijke deeltjes zijn bijvoorbeeld poreuze deeltjes waarvan de poriën een olie bevatten en cappucino-schuimers, waarbij de poriën gevuld zijn met een

gas, gewoonlijk met een druk hoger dan de atmosferische druk. De deeltjesgrootte kan binnen brede grenzen worden ingesteld. Bij voorkeur is de volume-gemiddelde deeltjesgrootte, zoals bepaald middels laserdiffractie in het bereik van 1 tot 200 µm, bij grote voorkeur in het bereik van 1 tot 40 µm.

Het in contact brengen van waterhoudende samenstelling en superkritisch medium omvat bij voorkeur het atomiseren van de samenstelling. Hiertoe is het sproeien van althans de samenstelling in een precipitatiekamer, welke ruimte een temperatuur en druk boven het kritische punt heeft, geschikt.

Sproeien in de precipitatiekamer kan plaatsvinden vanaf de bodem, de top, de zijkant of een combinatie daarvan. Voor het verkrijgen van een product waarin de deeltjes in relatief geringe mate geagglomereerd zijn, is sproeien vanaf de top zeer geschikt bevonden.

Zeer geschikt is een werkwijze waarbij de samenstelling met superkritisch medium wordt gemengd en vervolgens in een precipitatieruimte gesproeid welke ruimte een temperatuur en druk boven het kritische punt heeft, geschikt.

Goede resultaten voor het sproeien van de samenstelling in de precipitatieruimte zijn in het bijzonder bereikt met een sproeistuk (nozzle) met twee ingangen en één uitgang (een T-nozzle), zoals een concentrisch sproeistuk voor twee vloeistoffen, waarbij een van de ingangen dient voor de waterhoudende samenstelling en de andere voor het superkritisch medium.

De temperatuur van het superkritisch medium tijdens het deeltjesvormende contact met de samenstelling kan gekozen worden in een breed bereik. De temperatuur is minimaal de temperatuur behorend bij het kritische punt van het superkritisch medium. Met het oog op een verhoogde droogcapaciteit, is de temperatuur bij voorkeur ten minste 5 °C boven het kritisch punt , met grote voorkeur ten minste 15 °C boven het kritische punt, met grotere voorkeur bij een temperatuur van ten minste 20 °C boven het kritische punt.

Met het oog op de hittebelasting op de deeltjes respectievelijk het materiaal waaruit het deeltje wordt bereid (in het bijzonder indien een hittegevoelig bestanddeel aanwezig is) en/of het energieverbruik bedraagt de temperatuur bij voorkeur maximaal 100 °C tijdens het contact tussen het superkritisch medium en de waterhoudende samenstelling. Goede resultaten met betrekking tot het voorkomen of althans verminderen van thermische degradatiereacties zijn verkregen met een temperatuur van maximaal 80 °C, in het bijzonder van maximaal 70 °C, meer in het bijzonder van maximaal 60 °C.

De druk van het superkritisch medium tijdens het deeltjesvormende contact met de samenstelling kan gekozen worden in een breed bereik. De druk is minimaal de druk behorend bij het kritische punt van het superkritisch medium. Met het oog op een gunstige droogcapaciteit is de druk bij voorkeur ten minste 25 bar boven het kritisch punt met grote voorkeur ten minste 50 bar boven het kritische punt, met grotere voorkeur ten minste 75 bar boven het kritische punt.

Gewoonlijk bedraagt de druk maximaal 500 bar tijdens het contact tussen het superkritisch medium en de waterhoudende samenstelling, al kunnen desgewenst hogere drukken worden toegepast. Zeer geschikt is een druk van maximaal 200 bar.

De contacttijd van superkritisch medium en de samenstelling onder superkritische condities kan binnen brede grenzen ingesteld worden, afhankelijk van het type van het proces en het gewenste product. Gewoonlijk is een contacttijd van 1200 sec. of minder voldoende, in het bijzonder voor continue bereiding. De contacttijd bedraagt gewoonlijk ten minste 1 seconde. Vanuit praktische overwegingen, bedraagt de contacttijd onder superkritische condities gewoonlijk maximaal ongeveer 5 min., bij voorkeur maximaal ongeveer 1 min, in het bijzonder bij continue bereiding.

Van een werkwijze waarbij de contacttijd ongeveer 45 min. of meer bedraagt is gevonden dat de deeltjes een bijzonder hoge gaafheid hebben.

Na vorming van de deeltjes worden deze gewoonlijk afgescheiden van het superkritische medium. Met het oog op het drooghouden van de deeltjes, worden hierbij bij voorkeur superkritische condities voor het medium gehandhaafd al is het in beginsel ook mogelijk het medium te laten overgaan in de gasfase. Geschikte scheidingsstappen omvatten filtreren en scheiding middels een cycloon.

Het superkritische medium (al dan niet overgegaan naar de gasfase) kan vervolgens worden hergebruikt, nadat water eruit is verwijderd. Het verwijderen van water vindt bij voorkeur plaats door drogen met behulp van een zeoliet, silica of een ander vast droogmiddel. Doordat deze droogmiddelen bij relatief lage temperatuur kunnen worden toegepast, biedt toepassing hiervan ook energetische voordelen De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden namelijk: cappuccinofoamer en koud oplosbaar poeder.

Voorbeeld 1: Cappuccinofoamer:

Experiment omschrijving:

Een tweetal cappuccinofoamers werd geproduceerd in een installatie zoals weergegeven in Figuur 2. Stikstof-gas werd in-line bij de emulsie gemengd voorafgaande aan de dosering van de emulsievloeistof aan het droogvat. De emulsie en CO_2 werd via een two-fluid nozzle in het droogvat gebracht. De procestemperatuur van het droogvat bedroeg bij de productie van de cappuccinofoamers respectievelijk 52°C en 60°C.

De druk in het droogvat bedroeg ongeveer 190 bar. De functionaliteit van het poeder werd geëvalueerd middels een schuimtest, waarbij een hoeveelheid poeder werd bevochtigd met water en de hoogte van de ontstane schuimkraag werd gemeten.

Resultaten en conclusies:

In Figuur 3A is een SEM-foto van de aldus geproduceerde cappuccinofoamer weergegeven. Het is zichtbaar dat de gevormde poeders bolvormig zijn en een bepaalde mate van homogeniteit vertonen.

Tabel 1: Schuimtest resultaten van een tweetal cappuccinofoamers geproduceerd middels het beschreven proces.

Experiment	**Proces-temperatuur [°C]**	**Hoeveelheid [g]**	**Schuimhoogte [mm]**
1	52	2.5	8
2	60	2.5	11

Voorbeeld 2: Koud-oplosbaar poeder:

Experiment omschrijving:

Een emulsie (geproduceerd volgens de klassieke roer- en homogenisatie-techniek) werd versproeid met CO_2 door een nozzle bij een procestemperatuur van 60 °C in een hogedrukvat (175 bar). Het proces is schematisch weergegeven in Figuur 2. De emulsie en het CO_2 werden geïnjecteerd door middel van een concentrische two-fluid nozzle. Een verdringerpomp pompte de emulsie in het vat. De emulsie was op kamertemperatuur. Het poeder werd verzameld op een filter in het vat. SEM-foto's werden gemaakt van de geproduceerde koud oplosbare poeders.

Tabel 2 Procescondities toegepast bij de productie van koudoplosbaar poeder

Experiment	Temperatuur CO_2 [°C]	Temperatuur Hogedrukvat [°C]
2	76	85
3	70	70
4	60	56

Experimentele resultaten:

De verkregen koudoplosbare poederdeeltjes zijn rond (Figuur 3B). Dit is een fundamenteel verschil met de sproeidroogtechniek waarbij de geproduceerde poeders worden gekarakteriseerd door de aanwezigheid van ruwe polydisperse en kristallijne deeltjes.

Het oplosgedrag van de geproduceerde koudoplosbare poeders werd gekarakteriseerd met het obscuratiesignaal van een Malvern laserdiffractie meetapparatuur. In Figuur 4 is het obscuratiesignaal als functie van de tijd weergegeven. Figuur 4 laat zien, dat koudoplosbare poeder volgens de uitvinding een beteroplosgedrag laat zien dan het via sproeidroogproces geproduceerde Vana Blanca 31 A. (Vana Bl 31 A, verkrijgbaar via Kievit, NL). Figuur 4 toont namelijk een hogere oplossnelheid in de eerste seconden voor de producten volgens de uitvinding.

Conclusies

1. Werkwijze voor het bereiden van deeltjes uit een waterhoudende vloeibare samenstelling die verder een bestanddeel bevat om de deeltjes van te vormen, waarbij de samenstelling gemengd is met een gas en in contact wordt gebracht met een superkritisch medium, onder vorming van holle of poreuze deeltjes.

2. Werkwijze voor het drogen van waterhoudende samenstelling welke gemengd is met een gas, omvattende het verwijderen van water uit de samenstelling door het in contact brengen van de samenstelling met een superkritisch medium, onder vorming van een gedroogd hol of poreus deeltjesvormig product.

3. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies waarbij de samenstelling ten minste een bestanddeel voor het vormen van deeltjes omvat gekozen uit de groep bestaande uit voedingsmiddelen en voedingsmiddelingrediënten, in het bijzonder uit de groep van vetten, koolhydraten, polypeptiden (daaronder inbegrepen eiwitten), zuren, smaakstoffen en zouten.

4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de deeltjes een voedingsmiddel, een ingrediënt voor een voedingsmiddel, een geneesmiddel en/of een ingrediënt voor een geneesmiddel vormen.

5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij schuimvormende deeltjes worden gevormd, in het bijzonder een schuimmiddel voor een drank, zoals koffie, meer in het bijzonder een cappuccinoschuimer.

6. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de deeltjesvorming plaatsvindt bij een temperatuur van minimaal de temperatuur behorend bij het kritische punt van het superkritisch medium en maximaal 220 °C.

7. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de deeltjesvorming plaatsvindt bij een druk van minimaal de druk behorend

bij het kritische punt van het superkritisch medium en maximaal 500 bara.

8. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de samenstelling een emulsie is.

9. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het gas waarmee de samenstelling is gemengd, gekozen wordt uit de groep bestaande uit stikstof, koolstofdioxide en distikstofoxide.

10. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij het superkritisch medium superkritisch koolstofdioxide en/of superkritisch distikstofoxide omvat.

11. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de samenstelling wordt geatomiseerd, bij voorkeur door de samenstelling met superkritisch medium te mengen en vervolgens in een precipitatieruimte te sproeien.

12. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies waarbij de deeltjes van het superkritisch medium worden gescheiden.

13. Werkwijze volgens conclusie 12, waarbij de scheiding plaatsvindt onder gebruikmaking van een filter en/of een cycloon.

14. Werkwijze volgens conclusie 12 of 13, waarbij het superkritisch medium wordt hergebruikt voor het in contact brengen met de samenstelling, na verwijdering van water uit het superkritisch medium.

15. Deeltjes verkrijgbaar middels een van de voorgaande conclusies.

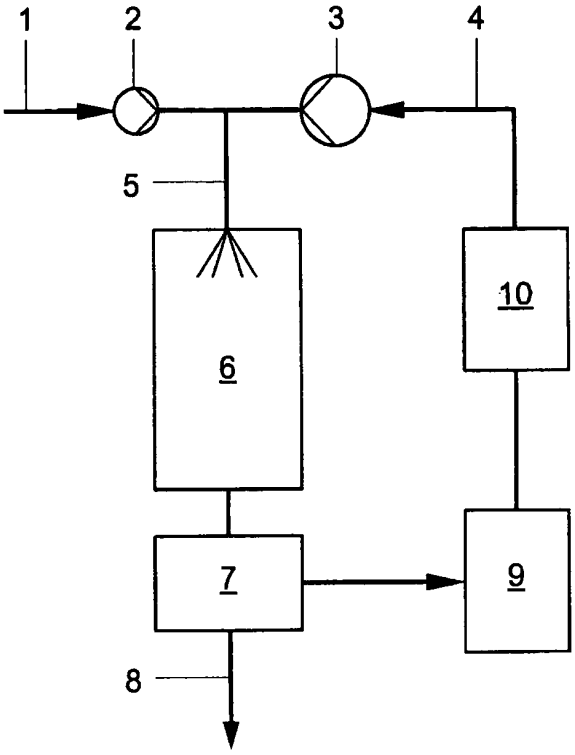

Fig. 1

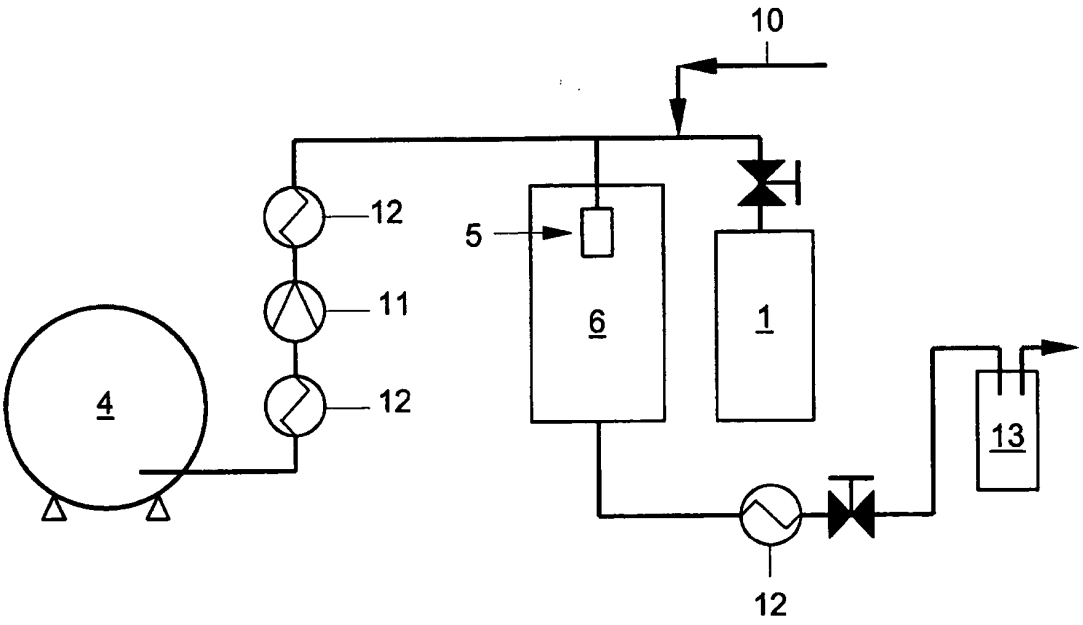

Fig. 2

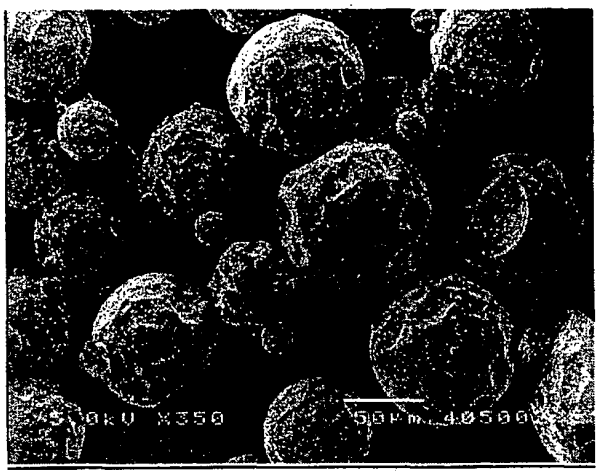

Fig. 3A

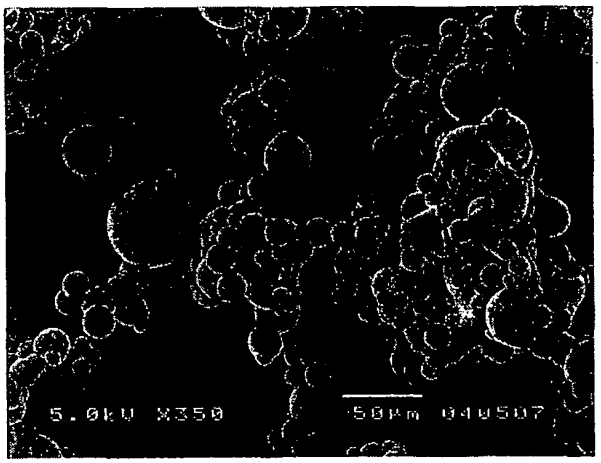

Fig. 3B

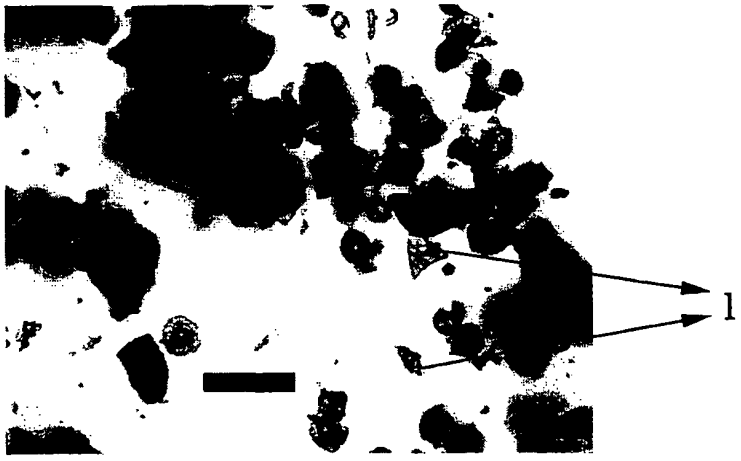

Fig. 3C

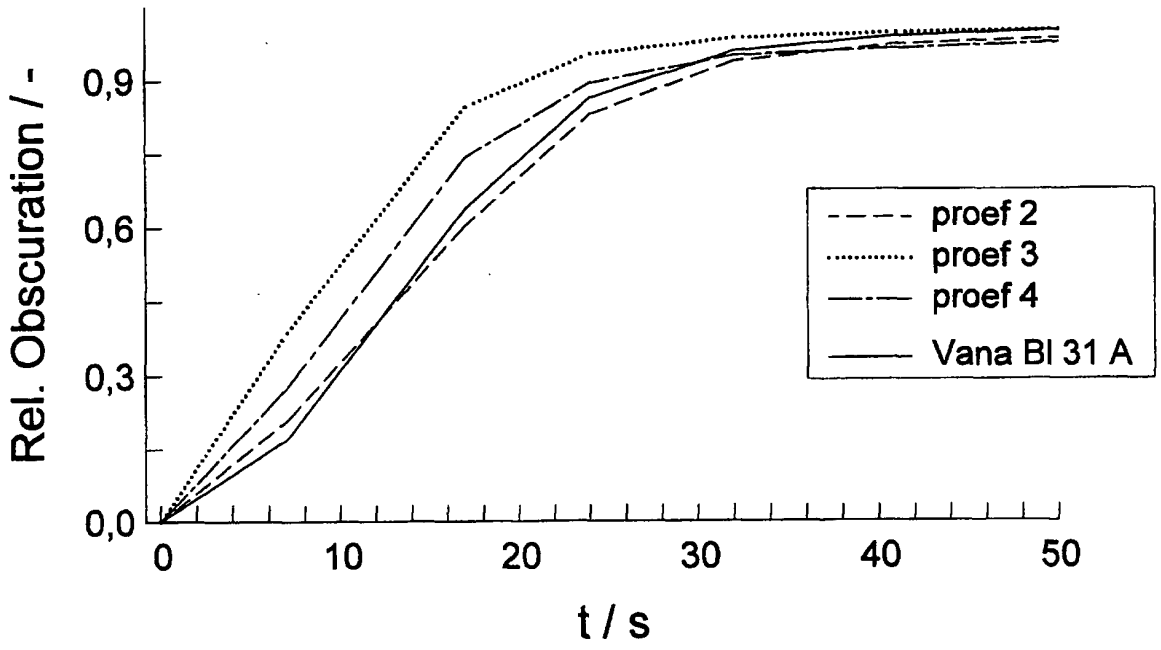
Rel. Obscuration / -
0,0
0,3
0,6
0,9
0
10
20
30
40
50
t / s
proef 2
proef 3
proef 4
Vana BI 31 A

Fig. 4

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE ----------
Nederlands aanvraag nr. 1031224	Indieningsdatum 23 februari 2006
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) Friesland Brands B.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 46802 NL

I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)

Volgens de internationale classificatie (IPC)

Int.Cl.8: A23L3/46 A23C1/00 B01D1/18 F26B3/00 A61K9/14

II. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie

Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.8:	A23L A61K B01D F26B A23C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

III. ☐ **GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES** (opmerkingen op aanvullingsblad)

IV. ☐ **GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING** (opmerkingen op aanvullingsblad)

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1031224

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
INV. A23L3/46 A23C1/00 B01D1/18 F26B3/00 A61K9/14

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte miminum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
A23L A61K B01D F26B A23C

Onderzochte andere documentatie dan de mimimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)
EPO-Internal, WPI Data, FSTA, BIOSIS, EMBASE

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO 02/092213 A (SEPAREX SA [FR]; PERRUT MICHEL [FR]; JUNG JENNIFER [FR]; LEBOEUF FABRI) 21 november 2002 (2002-11-21) bladzijde 14, regels 1-15 bladzijde 16, regel 16 - bladzijde 17, regel 22 bladzijde 19, regels 3-29 voorbeelden 1-6 -----	1-15
X	US 5 639 441 A (SIEVERS ROBERT E [US] ET AL) 17 juni 1997 (1997-06-17) kolom 4, regel 61 - kolom 5, regel 21 kolom 6, regels 17-28 voorbeelden 1,2 -----	1-15
	-/--	

[X] Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

[X] Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvrage, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
26 Oktober 2006	
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	**De bevoegde ambtenaar** Vermeulen, Stéphane

2

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1031224

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	WO 02/058674 A2 (ASTRAZENECA AB [SE]; ASTRAZENECA UK LTD [GB]; SUNDHOLM GORAN ERIC [SE]) 1 augustus 2002 (2002-08-01) bladzijde 4, regels 1-10 bladzijde 9, regels 13-21 voorbeelden 1-5	1-5,7-15
X	US 6 063 138 A (HANNA MAZEN [GB] ET AL) 16 mei 2000 (2000-05-16) voorbeelden 1-7	1-5,7-15
X	EP 0 711 586 A2 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 15 mei 1996 (1996-05-15) kolom 4, regel 48 - kolom 5, regel 27 kolom 11, regels 13-22 kolom 21, regels 45-57 kolom 25, regel 50 - kolom 27, regel 1	1-15
X	US 2003/215515 A1 (TRUONG-LE VU [US] ET AL) 20 november 2003 (2003-11-20) alinea [0010] - alinea [0012] alineas [0014], [0016] alinea [0018] - alinea [0019]	1-15
X	DE 199 04 990 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 27 april 2000 (2000-04-27) kolom 3, regels 24-58	1-15
X	JOVANOVIC NATASA ET AL: "Stabilization of proteins in dry powder formulations using supercritical fluid technology" PHARMACEUTICAL RESEARCH (DORDRECHT), deel 21, nr. 11, november 2004 (2004-11), bladzijden 1955-1969, XP002404648 ISSN: 0724-8741 het gehele document	1-15

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek: NL 1031224

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)		Datum van publicatie
WO 02092213	A 21-11-2002	EP	1390136 A1	25-02-2004
		FR	2824754 A1	22-11-2002
		US	2004110871 A1	10-06-2004
US 5639441	A 17-06-1997	AT	158716 T	15-10-1997
		CA	2131393 A1	16-09-1993
		DE	69314326 D1	06-11-1997
		DE	69314326 T2	09-04-1998
		EP	0627910 A1	14-12-1994
		MX	9301246 A1	01-09-1993
		WO	9317665 A1	16-09-1993
		US	5301664 A	12-04-1994
WO 02058674	A2 01-08-2002	BR	0206439 A	30-12-2003
		CA	2433838 A1	01-08-2002
		CN	1487825 A	07-04-2004
		EP	1357901 A2	05-11-2003
		JP	2004521891 T	22-07-2004
		MX	PA03006537 A	22-09-2003
		NO	20033241 A	17-07-2003
		NZ	526942 A	29-04-2005
		US	2004058007 A1	25-03-2004
		ZA	200304953 A	25-08-2004
US 6063138	A 16-05-2000	AT	174531 T	15-01-1999
		AU	688526 B2	12-03-1998
		AU	2800395 A	25-01-1996
		CA	2192811 A1	11-01-1996
		DE	69506707 D1	28-01-1999
		DE	69506707 T2	01-07-1999
		DK	767702 T3	23-08-1999
		EP	0767702 A1	16-04-1997
		ES	2128743 T3	16-05-1999
		WO	9600610 A1	11-01-1996
		GR	3029531 T3	30-06-1999
		IN	191374 A1	29-11-2003
		JP	3386470 B2	17-03-2003
		JP	10502016 T	24-02-1998
		ZA	9505437 A	16-02-1996
EP 0711586	A2 15-05-1996	AT	195665 T	15-09-2000
		AU	692936 B2	18-06-1998
		AU	3779495 A	23-05-1996
		CA	2162744 A1	15-05-1996
		DE	69518487 D1	28-09-2000
		DE	69518487 T2	19-04-2001
		DK	711586 T3	27-12-2000
		ES	2151581 T3	01-01-2001
		GR	3034890 T3	28-02-2001
		KR	239613 B1	15-01-2000
		PT	711586 T	29-12-2000
		US	5716558 A	10-02-1998
US 2003215515	A1 20-11-2003	GEEN		
DE 19904990	A1 27-04-2000	GEEN		