

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 972276 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972276**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A23G 9/02
A23G 9/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.11.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.05.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.05.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **30.11.1995** PCT/GB1995/002804
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

30.11.1994 EP 94308835

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Unilever N.V., Weena 455, 3013 AL ROTTERDAM, ALANKOMAA, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cox, David Robert Graham, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Moore, Stephen Raymond, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä jääkidesuspension valmistamiseksi sokeriliuoksessa ja sen kä yttö makeisten valmistamiseksi
Framställningar iskristallsuspension i sockerlösning och dess användni ng för framställning av skötsaker

Menetelmä jääkidesuspension valmistamiseksi sokeriliuoksessa ja sen käyttö makeisten valmistamiseksi - Framställningar is-kristallsuspension i sockerlösning och dess användning för framställning av skötsacker

5

Jääkiteiden suspension valmistaminen on tavanomainen vaihe valmistettaessa jäämakeisia, kuten vesijäitä, mehujäitä, jäätelöä ja sorbee-tyyppisissä tuotteissa. Nämä makeiset muodostetaan vesipitoisesta sokeriliuoksesta, johon saattaa sisältyä valinnaisia komponentteja, esimerkiksi makuainetta, rasvaa, maitoproteiinia, emulgointiaineita, kaasua, värejä ja hedelmäpaloja.

On toivottavaa tuottaa jääkiteiden suspensio, jonka keskimääräinen kidekoko on mahdollisimman pieni.

Tavanomaisesti jääkiteiden suspensio valmistetaan kaavinpintaisella lämmönvaihtimessa (SSHE). Tässä menetelmässä sokereiden vesiliuos sekoitetaan ja jäädytetään samanaikaisesti. Tämän menetelmän epäkohtana on, että SSHE-seinämän ja keskustan välillä on lämpötilagradientti, näin kiteytys paikallistuu SSHE-seinämään. Tuloksena on näin epätasainen kidejakautuma.

Lisä epäkohtana käytettäessä SSHE jääkidesuspension tuottamiseksi on se, että SSHE on kallis laiteosa.

Vaihtoehtoisesti jääkiteiden suspensiota voidaan valmistaa rauhallisen jäädytysprosessin kautta, esimerkiksi jäätelöpuikko-muotissa. Kiteytys tapahtuu muotin seinämällä, jolloin suuria, dendriittikiteitä kasvaa tuotteen keskustaa kohti.

Olemme nyt onnistuneet kehittämään yksinkertaisen menetelmän jääkiteiden suspension tuottamiseksi, jolloin muodostuu jääkiteitä, joilla on haluttu pieni kidekoko. Lisäksi menetelmä mahdollistaa suuren määrän tasaisesti jakautuneiden kideytymien muodostuksen. Menetelmään kuuluu ensiksikin, ensimmäisen väke-

vän sokeriliuoksen ja toisen vähemmän väkevän sokeriliuoksen erillinen jäähdytys ennen jäähdytettyjen liuosten sekoittamista.

5 Näin ollen esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän valmistaa jääkiteitä sisältävä suspensio sokeriliuoksessa, jossa ensimmäinen väkevöity sokeriliuos ja toinen vähemmän väkevöity sokeriliuos tai vesi jäähdytetään erikseen lämpötilaan juuri yli yksittäisten liuosten metastabiilista rajalämpötilasta juuri
10 yli yksittäisen liuoksen sulamispisteeseen ennen sekoittamista; edellyttäen että jos toinen tai molemmat liuoksista jäähdytetään lämpötilaan juuri yli liuoksen metastabiilista rajalämpötilasta juuri alle liuoksen sulamispisteeseen, vastaava liuos alijäähdytetään.

15

Esillä oleva keksintö tarjoaa sopivan menetelmän valmistaa suspensio, joka sisältää joukon suhteellisen pieniä jääkiteitä. Jääkiteiden kokoa voidaan pienentää edelleen jos ainakin toinen liuoksista alijäähdytetään ennen sekoitusta.

20

Ilmaisu "juuri yli sulamispisteen" tarkoittaa lämpötilaa alueella noin 5°C asti yli jään sulamispisteen liuoksessa.

25

Ilmaisu "juuri yli metastabiilin rajalämpötilan" tarkoittaa lämpötilaa joka on noin $0,5^{\circ}\text{C}$ yli liuoksen metastabiilin rajalämpötilan tai korkeampi.

30

Ilmaisu "metastabiili rajalämpötila" on hyvin tunnettu ilmaisu alalla. Sopiva mittausmenetelmä on kuvattu teoksessa "Crystallization", J Mullin, Butterworth 1972, s. 178 & 179 & Fig 6.4.

35

Ensimmäinen liuos on väkevöity sokeriliuos. Tämän liuoksen pitoisuus on edullisesti yli noin 45 % paino/paino, edullisimmin yli noin 55 %.

Toinen liuos on joko vesi tai vähemmän konsentroitunut sokeriliuos. Edullisesti toinen liuos on vesi, koska tämä on kaikkein tehokkain menetelmä kaupalliseen käyttöön. Vähemmän väkevöidyn sokeriliuoksen pitoisuus on edullisesti alle noin 20 % paino/paino, suositellummin alle noin 10 %.

Sokeri on yleensä sakkaroosi, mutta muita sokereita, esimerkiksi glukosia, dekstroosia ja fruktoosia, voidaan käyttää. Joissakin menettelyissä voi olla edullista, että kaksi liuosta sisältävät erilaisia sokereita.

Jompi kumpi liuos voi sisältää pieniä määriä makuainetta, sitruunahappoa, natriumsitraattia, rasvoja, maitoproteiineja, emulgointiaineita, kaasua, hedelmäpaloja, hedelmämehua tai stabilointiainetta.

Enemmän kuin kahden liuoksen käyttö, joilla on joko erilaiset tai samanlaiset sokeripitoisuudet, joista jokainen liuos jäädytetään erikseen lämpötilaan juuri yli liuoksen metastabiilista lämpötilasta juuri yli liuoksen sulamispisteeseen ennen sekoitusta, on täysin mahdollista ja kuuluu esillä olevan keksinnön piiriin; edellyttäen, että ainakin yksi liuos on väkevöityä sokeria ja ainakin yksi liuos sisältää vähemmän väkevöityä sokeria tai on vettä.

Tyypillisesti keksinnön mukainen menetelmä tuottaa jääsuspensiota, joka sisältää 0,5 - 10 paino-% jääkiteitä sokeriliuoksessa. Tämä jääsuspensio muodostuu nopeasti. Muodostuneen jään määrä on liian alhainen kaupalliseen käyttöön esimerkiksi jäätelönä tai vesijäänä. Tästä syystä vaaditaan toista jäädytysvaihetta jääfaasin tilavuuden lisäämiseksi suspensiossa. Tämä toinen jäädytysvaihe vaaditaan jään faasitilavuuden lisäämiseksi suspensiossa. Tämä toinen jäädytysvaihe voidaan suorittaa samanaikaisesti sekoitusvaiheen kanssa. Vaihtoehtoisesti keksinnön mukainen jääsuspensio voidaan valmistaa ensin ja sen jälkeen syöttää sopivaan jäädytysjärjestelmään.

Edullisesti voidaan käyttää mitä tahansa sopivaa laitetta jäähtyneiden seosta sekoittamiseksi. Erilaisten sekoitusmenetelmien käyttö modifioi muodostuneiden kiteiden kokoa ja/tai muotoa.

- 5 Näin staattisia sekoittajia, jotka johtavat nestevirtauksia liikkumattoman mekaanisen laitteen läpi virtojen saattamiseksi yhteen ja niiden nopeaksi sekoittamiseksi voidaan käyttää. Esimerkki on Kenics-sekoitin. Tämä tie antaa tulokseksi virtauksen, joka sisältää hienojen jääkiteiden suspension. Keksinnön mukainen menetelmä ulottuu myös virtausten syöttämiseksi astiaan, esimerkiksi muottiin, joka valinnaisesti sisältää sekoittajan. Tämä tie mahdollistaa suspension muodostumisen astiassa jäähdytysaineessa, joten suspensio jäätyy näin rauhallisesti.

15

Vaihtoehtoisessa tavassa sekoitusvaihe suoritetaan astiassa, joka mahdollistaa dynaamisen jäädytyksen, toisin sanoen kaavinpintalämmönvaihtimessa (SSHE) tai onkalosiirtosekoittimessa. Tässä tavassa jääkiteiden suspensio muodostetaan laitteessa, joka tuottaa toisen jäädytysvaiheen.

20

Näin menetelmässä muodostetaan suuri määrä pieniä kiteitä vesimassassa eikä sisältävän astian pinnalla.

- 25 Kun suspensio on muodostettu virraksi se voidaan johtaa SSHE jonka puitteissa jäädytys viedään loppuun. Tässä vaiheessa voidaan myöskin lisätä ilmastusta.

- 30 Toinen tai molemmat liuoksista voidaan alijäähdyttää ennen sekoitusta. Alijäähdytys mahdollistaa erityisen pienten jääkiteiden muodostuksen.

- Alijäähdytyksellä tarkoitetaan sitä, että liuos on jäähdytetty alempaan lämpötilaan kuin jään sulamislämpötila liuoksessa ilman jään muodostusta. Liuoksen alijäähdyttämiseksi liuos 35 jäähdytetään hitaasti. Alijäähdytys voidaan saavuttaa millä

tahansa tunnetulla tekniikalla tai se voidaan suorittaa jäähdyttämällä liuos järjestelmässä, jossa jäähdytysaineen lämpötila ei koskaan ole liuoksen metastabiilin rajan alapuolella.

- 5 Halutun lopullisen jäämakeisen, esimerkiksi jääveden, jäätelön, mehujään, jäämassan tuottamiseksi saatu jääkiteiden suspensio voidaan sekoittaa jäämakeisen komponenttien kanssa. Vaihtoehtoisesti, ja suositellusti, jäämakeisen komponentit voidaan lisätä toiseen tai molempiin liuoksiin, joita käytetään alustavan jääsuspension muodostamiseksi. Tyypillisesti jäämakeisen lisäkomponentit sisällytetään veteen tai vähemmän konsentroituu sokeriliuokseen. Lisävaihtoehtossa jäämakeisen komponentit voidaan lisätä sekoitusvaiheessa.
- 10
- 15 Esimerkit esitetään nyt keksinnön mukaisen menetelmän valaistamiseksi mutta ei sen rajoittamiseksi.

Vesijäälietteitä muodostetaan sekoittamalla kahta liuosta.

- 20 Väkevöity sakkaroosivirta A (30-62 % paino/paino sakkaroosia) jäähdytettiin lämpötilaan, joka on välillä 0 - 4°C korkeampi kuin sen tasapainoinen sulamispiste. Tähän sekoitetaan laimennettu sakkaroosivirta B (0-15 % paino/paino sakkaroosia) joka jäähdytettiin lämpötilaan, joka on välillä 0 - 4°C korkeampi
- 25 kuin sen tasapainoinen sulamispiste. Molemmat virtaukset voivat sisältää pieniä määriä makuainetta, sitruunahappoa, natriumsitraattia, hedelmäpaloja tai stabilointiainetta, esim. guaria ja LBG. Molemmat virtaukset sekoitetaan painosuhteessa välillä 8:1 ja 1:2 väkevöity (A) laimennettuun virtaukseen (B). Kokonaisvirtaus oli 300 Kg hr^{-1} . Näin muodostui sekavirtaus, jonka alkulämpötila oli alempi kuin virtauksen tasapainotettu sulamispiste ja osa vedestä kiteytyi. Virtauksen lämpötila oli välillä -18°C ... -3,0°C.
- 30
- 35 Käytetty sekoitin oli Kenics-staattinen putkisekoitin (saatavissa yhtiöltä Chemineer Ltd, Derby, Englanti) joka sisälsi

putken, jonka pituus oli 30 cm ja halkaisija 2,5 cm. Tämä putki sisälsi 12 kaarevaa elementtiä järjestettynä pitkin nestevirtauksen kanssa yhdensuuntaista putkea ja jossa oli vastakkaisia elementtejä, jotka olivat kohtisuorassa vierekkäisten elementtien kanssa. Jokainen kaareva elementti kierrättää nestevirtausta vastakkaiseen suuntaan.

Vaihtoehtoinen sekoitin on Sulzer-tyyppinen (saatavissa yhtiöltä Sulzer-Chemtech, Winterhur, Sveitsi).

10

Tämä sekoitus loi fysikaalisen ympäristön, jossa jääkiteitä muodostui spontaanisesti. Muodostui vesijääliete, joka sisälsi välillä 0,5 % ja 15 % paino/paino jäätä. Neljä esimerkkiä toteutettiin ja niiden olosuhteet on esitetty taulukoissa I ja II. Saatujen jäälietteiden lasketut massafraktiot olivat välillä 1 % - 5 %.

15

Toisen jäähdytysvaiheen jälkeen saatu lopullinen rakenne oli pehmeälaatuinen ja erosi dendriittirakenteesta, joka saatiin rauhallisella jäähdytyksellä.

20

Esim.	Virtaus A		Virtaus B			
	Sakkaroosipitoisuus (% paino/paino)	Lämpötila (°C)	Sakkaroosipitoisuus (% paino/paino)	Lämpötila (°C)	Virtaus- suhde (A/B)	Jää- sisältö* (massa- fraktio)
I	62	-13,5	0	0	1	0,05
II	50	- 7,1	0	0	1,6	0,01
III	62	-13,5	15	-1,1	0,5	0,02
IV	55	- 9,2	15	-1,1	0,67	0,01

25

30

Taulukko II

Käytettyjen liuosten sulamispisteet:

	<u>Sakkarooosi (% paino/paino)</u>	<u>°C</u>
5	nolla	0°C
	15	- 1°C
	50	- 7,5°C
	55	- 9,3°C
	62	-13,8°C

10

Tämä liete, joka sisälsi erikokoisten jääkiteiden massan, jäädytettiin edelleen toisessa vaiheessa puhallinjäähdyttimessä tai vastaavanlaisessa laitteessa vesijään muodostamiseksi, jolla oli epätavallinen rakenne, joka säilytti pienten kiteiden suuren määrän. Saadulle jäälietteelle suoritettiin alavirtajäähdytys kaupallisesti käyttökelpoisen vesijään muodostamiseksi. Tämä alavirran, eli sekoituksen jälkeinen, jäädytysvaihe voi olla rauhallinen, esimerkiksi muoteissa, jotka kulkevat jäädytysvyöhykkeiden läpi, tai liikkeen kanssa, esimerkiksi kaavinpintalämmönvaihdin. Esimerkkejä jäädytysvyöhykkeistä rauhallista jäädytystä varten ovat suolakylvyt, joihin muotit sijoitetaan sekä jäädytystunnelit, joissa käytetään erittäin kylmiä kaasuja. Käytetyt tarkat jäädytysolosuhteet riippuvat lopullisen tuotteen halutusta rakenteesta ja muodosta.

25

Käytettiin menetelmää, joka on identtinen yllä kuvatun kanssa ilmastetun vesijään valmistamiseksi. Joko väkevöity tai laimennettu virtaus ilmastettiin ilmalla (tai muulla sopivalla kaasulla) ennen sekoitusvaihetta. Pieniä ilmakuplia jakautui kautta koko suspension ja joutuivat sisään suljetuksi jäädytettyyn tuotteeseen.

30

Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen jäävesien muodostamiseksi, mutta sitä voidaan myös käyttää muiden ravintoaineiden valmistuksessa, jossa jää on eräs komponentti. Näin menetelmää voidaan käyttää jäätelön valmistukseen.

35

Esimerkki V

Muodostetaan vesijääliete sekoittamalla kaksi liuosta.

- 5 Väkevä sakkaroosivirta A (62 paino-%) jäähdytettiin lämpötilaan $-10,9^{\circ}\text{C}$. Tämä sekoitettiin veden kanssa, joka sisälsi lisäksi 1,4 paino-% sitruunahappoa, 0,7 paino-% natriumsitraattia, 0,3 paino-% sitruunaromia, joka oli jäähdytetty lämpötilaan $0,3^{\circ}\text{C}$. Molemmat virrat sekoitettiin painosuhteessa 1:1. Koko-
- 10 naisvirtaus oli 3,3 kg/min. Käytetty sekoitin oli 12 elementtinen Kenics-sekoitin. Jääkiteitä havaittiin poistovirrassa, jonka lämpötila oli $-2,1^{\circ}\text{C}$.

Esimerkki VI

15

Muodostettiin vesijääliuos sekoittamalla kaksi liuosta.

- 0,45 kg 55 paino-% sakkaroosiliuosta (sulamispiste $-9,2^{\circ}\text{C}$) jäähdytettiin lämpötilaan $-7,5^{\circ}\text{C}$. Tämä sekoitettiin 0,5 kg
- 20 kanssa vettä joka oli alijäähdytetty lämpötilaan $-1,7^{\circ}\text{C}$. Sekoit-
tus suoritettiin käyttämällä Rushton-turbiinia pyörimisnopeu-
della 200 rpm. Seoksessa havaittiin jääkiteiden muodostuksen
lähes välittömästi.

25 Esimerkki VII

- Sakkaroosiliuosta (60 paino-%) lämpötilassa $-12,8^{\circ}\text{C}$ sekoitet-
tiin veden kanssa lämpötilassa $0,1^{\circ}\text{C}$ painosuhteessa 3:2
Rushton-turbiinisekoittajassa nopeudella 240 rpm, jolloin muo-
30 dostui virtaus A, joka sisälsi jääkiteiden lietteen.

35

Virtaus B oli seos, joka sisälsi, painona,

	Vettä	53,8 %
	kuorittua maitojauhetta	25,0 %
5	voirasvaa	20,0 %
	locust-pavun kumia	0,4 %
	emulgoitainetta	0,8 %

joka pastöroitiin ja homogenisoitiin. Virrat A ja B (lämpötilassa -2,6°C) sekoitettiin painosuhteessa 1:1 ja saatu virtaus ilmastettiin samanaikaisesti lisäämällä typpeä ja leikattiin tahmean tuotteen tuottamiseksi. Tämä tuote kovetettiin rauhallisesti lämpötilaan -16°C jäätelö-makeisen muodostamiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistaa suspensio, joka sisältää jääkiteitä sokeriliuoksessa, jossa jäähdytetään erikseen ensimmäinen liuos
5 väkevöityä sokeria ja toinen liuos vähemmän väkevöityä sokeria tai vettä lämpötilaan juuri yli vastaavan liuoksen metastabiilista rajalämpötilasta juuri yli vastaavan liuoksen sulamispisteeseen ennen sekoitusta; edellyttäen, että toinen tai molemmat liuoksista jäähdytetään lämpötilaan juuri yli vastaavan liuoksen
10 sen metastabiilista rajalämpötilasta vastaavan liuoksen sulamispisteen alle, vastaava liuos alijäähdytetään.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa ensimmäinen liuos on väkevöity sokeriliuos, jonka sokeripitoisuus on yli
15 noin 45 % paino/paino, edullisesti yli noin 55 % paino/paino.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa toinen liuos on vesi tai vähemmän väkevöity sokeriliuos, jonka sokeripitoisuus on alle noin 20 % paino/paino, edullisesti alle noin
20 10 % paino/paino.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, jossa toinen liuos on vesi.
- 25 5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, jossa ainakin toisen liuoksen lämpötila on noin juuri yli liuoksen metastabiilista rajalämpötilasta alle liuoksen sulamispisteen.
- 30 6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, jossa sekä ensimmäisen että toisen liuoksen lämpötila on juuri yli vastaavan liuoksen metastabiilista rajalämpötilasta alle vastaavan liuoksen sulamispisteen.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, jossa ainakin toisen liuoksen lämpötila on sen sulamislämpötila tai juuri sen yli.

5 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, jossa sekä ensimmäisen että toisen liuoksen lämpötila on vastaava sulamispiste tai juuri sen yli.

9. Menetelmä valmistaa tuote, joka sisältää jääsuspension,
10 jossa jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen suspensio saatetaan jäädytysvaiheeseen samanaikaisesti sekoitusvaiheen kanssa.

10. Menetelmä valmistaa tuote, joka sisältää jääsuspension,
15 jossa jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen suspensio saatetaan jäädytysvaiheeseen sekoituksen jälkeen.