

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-500025
(P2004-500025A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 2 3 G 1/00	A 2 3 G 1/00	4 B O 1 4
A 2 3 D 9/04	A 2 3 D 9/04	4 B O 2 6
C 1 1 C 3/00	C 1 1 C 3/00	4 H O 5 9

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 85 頁)

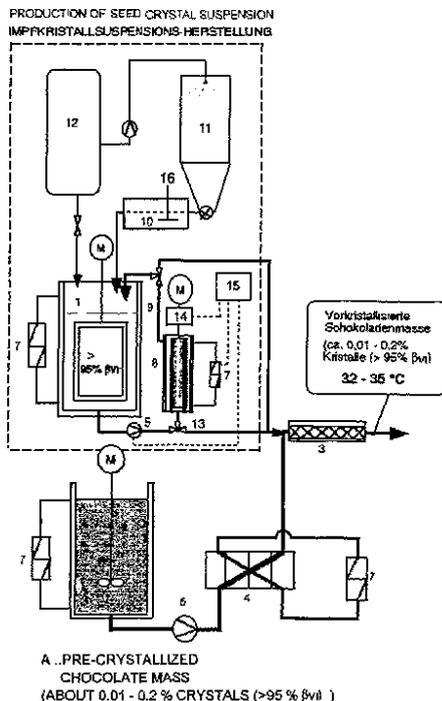
<p>(21) 出願番号 特願2000-620816 (P2000-620816)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成11年5月29日 (1999.5.29)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成13年11月29日 (2001.11.29)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP1999/003734</p> <p>(87) 国際公開番号 W02000/072695</p> <p>(87) 国際公開日 平成12年12月7日 (2000.12.7)</p> <p>(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, MX, NO, PL, RU, TR, UA, US, ZA</p>	<p>(71) 出願人 501462516 インスティテュート フェア レーベンス ミッテルヴィッセンシャフト ラボラトール リウム フェア レーベンスミッテルフェ アファーレンステヒニーク スイス国 チューリッヒ シュメルツベル クシュトラーセ 9 エーテールハーツェ ントルム/エルエフオー</p> <p>(71) 出願人 501462538 カミーユ ブロッホ ソシエテ アノニム スイス国 クルテラリー (番地なし)</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪溶融物をベースとする種結晶懸濁物の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、脂肪溶融物をベースとする種結晶懸濁物、殊に高い v_I 変態分量を有する安定な微細分散カカオバター結晶懸濁物を製造する方法および装置および溶融物に種結晶懸濁物を添加する、チョコレートおよびチョコレート類似材料等のような分散固体粒子を含有する、脂肪をベースとする懸濁物の種結晶化におけるその使用に関する。これにより、結晶粉末での種結晶添加方法に比べて、流動性配量が可能であるので、改善された配量性が生じる。さらに、本発明による種結晶懸濁物の機械的/熱的剪断/伸展流動処理は、従来の粉末をベースとする種結晶化方法によるよりも実質的に少量の種結晶の製造を許容し、こうして改善された微小均質な混合物および高い種結晶添加効率(最適の予備結晶化を得るため種結晶分量の減少)ならびに高度に安定な v_I 結晶変態の増加分量を生じる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪溶融物をベースとする種結晶懸濁物、殊にチョコレート、チョコレート類似材料等のような分散脂肪粒子を含有する脂肪ベースの懸濁物の種結晶化において使用される、調節可能な全結晶含有量 (I)、高融点の v_I 結晶変態分量 (II) ならびに平均結晶の大きさ (III) を有する、高い v_I 変態分量を有する安定な微細分散性カカオバター結晶分散液の製造方法において、冷間噴霧脂肪粉末に段階的熱コンディショニングを、粉末粒子の団塊化なしに多形の脂肪系の変態転移が、熱的に高度に安定な v_I 結晶変態が 10 パーセントの分量に構成されるまで進行するように実施し、このようにコンディショニングされた脂肪粉末を、 v_I 結晶変態の溶融物エンタルピーの最低温度の約 1 ~ 2 下にテンパリングされた結晶不含の脂肪溶融物中に懸濁させ、この脂肪懸濁物を機械的および熱的条件ならびに剪断 / 伸張流中での滞留時間の定義された調整下に、調節すべき特性：全結晶含有量、 v_I 変態分量および平均の結晶の大きさが達成されるまで処理し、こうして製造された種結晶懸濁物を、0.01 ~ 0.2% の間 (全質量に対して) の種結晶分量を有する予備結晶化すべきチョコレートまたはチョコレート類似材料の製品流中に均等に配量し、その後製品流中に慎重、均質および連続的に混合する、脂肪溶融物をベースとする種結晶懸濁物の製造方法。

【請求項 2】

冷間噴霧粉末の製造のため、過冷却室 (噴霧塔) 中でのカカオバター溶融物の噴霧を、1 ~ 200 μm の特定の液滴の大きさで微細に噴霧して製造された溶融物液滴を、それが噴霧される冷ガス気流に対して相対的に運動させ、冷ガスの温度 (-40 ~ 0) および噴霧されるカカオバター溶融物の温度 (+40 ~ +60) ならびに液滴の大きさ分布に調和された冷ガス速度 (0.1 ~ 1 m/s) の定義された調節により限定されて結晶化し、引き続き冷ガス温度で搬出することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

-40 ~ 0 で冷間噴霧されたカカオバター粉末中の v_I 分量の構成 / 増加のために行われる粉末の熱コンディショニングを多段階に、好ましくは 2 段階に、不安定な結晶変態の高度に安定な結晶変態へのできるだけ迅速な変態転移が、脂肪粉末粒子の団塊化なしに、その貯蔵の際に粉末堆積として保証されているように行い、これをたとえば 12 で > 2 日間 (I 段階) およびその後 25 で > 30 日間 (II 段階) の 2 段階組合せにおいて実現させることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

純カカオバター系の場合、十分に結晶不含の過冷却された脂肪溶融物中に熱コンディショニングされた噴霧脂肪粉末 1 パーセントを懸濁させるのを、26 ~ 32.5 の温度で行うことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

剪断 / 伸張流ゾーン中での噴霧脂肪粉末懸濁物の熱的 / 機械的処理を、立体的に均質に、有効剪断応力ないしは剪断速度および温度の調節下に一段階または多段階に行いおよび低融点の結晶変態の部分的溶融および結晶の機械的分散 / 粉碎により約 100 (噴霧脂肪粉末) から < 10 マイクロメートル (μm) への平均の結晶の大きさの減少を行い、5 ~ 35 体積パーセントの懸濁物中の結晶含有量を有する定常状態が調節可能であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

冷間噴霧しおよび熱コンディショニングされたカカオバター粒子から出発して、種結晶懸濁物を製造する場合、この粒子が最高に安定な v_I 結晶変態の 10 パーセントの分量を有し、引き続き脂肪粉末 / 脂肪溶融物懸濁物中の増加した機械的エネルギー導入下に該分量を約 32 ~ 34 で 95 パーセントに増加することを特徴とする請求項 1 および 5 記載の方法。

【請求項 7】

予め製造した種結晶懸濁物の残分に液状カカオバターを添加し、これを一定に保持した調

温および攪拌条件下に60分以下の時間内に新しい種結晶懸濁物の製造のために使用することを特徴とする請求項1および5記載の方法。

【請求項8】

本発明による方法の特殊な実施形において、結晶化促進剤としての冷間噴霧カカオバター（脂肪）粉末の使用を完全に断念し、種結晶懸濁物中の全種結晶含有量を直接に機械的/熱的处理工程において剪断/伸張流区域中で製造し、その際壁温度を10~25に低下し、滞留時間を>150秒に増加し、壁に形成した脂肪結晶を連続的に掻き取り、脂肪溶融物と混合することを特徴とする請求項1および5記載の方法。

【請求項9】

予冷した製品流に32~35の間の温度で結晶懸濁物を添加することを特徴とする請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。 10

【請求項10】

種結晶添加を連続的に配量導入および慎重な微細均質混合により、製品流中の種結晶の部分的溶融をたとえば増加した局部的エネルギー散逸により避けることを特徴とする請求項1から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

製品の全質量に対し、種結晶0.01~0.2%の分量を有する種結晶懸濁物を製品流に連続的に供給することを特徴とする請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

カカオバター脂肪をベースとするチョコレート系の代わりに、懸濁物を連続相としての他の脂肪を比較可能な方法で添加し、その際使用すべき脂肪種結晶は脂肪系特異的に適当な高融点トリグリセリド混合物であることを特徴とする請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。 20

【請求項13】

冷間噴霧塔(11)、調温室、懸濁物攪拌容器、剪断/拡張流モジュール、ポンプおよびスタティックミキサ(3)からなり、その際冷間噴霧塔(11)中でカカオバター脂肪溶融物ないしはカカオバターおよび他の脂肪からなる混合物の冷間噴霧を本発明により、噴霧される脂肪系の最低融点の脂肪成分の結晶化温度の10~50下の温度に調節可能である冷ガス気流中で行うことができおよび1成分ノズルを用いて1~500barゲージ圧の噴霧圧で50~500マイクロメートル(μm)の直径を有する脂肪噴霧粒子を製造することができ、該粒子は引き続き調温室に移され、ここで2段階または多段階の熱コンディショニング(10)において、好ましくは-10および+25ないしは+28の平坦域温度を有する調節可能な温度-時間-経過で、噴霧粉末粒子の団塊化なしに、制御された変態転移(VE分量10~50%の構成)が行われ、および引き続きこのようにコンディショニングされた粉末を、慎重に小さい回転数で均質に混合する攪拌エレメントを備えている約26~32.5にテンパリングされた攪拌/混合容器中で、約26~32.5にまで過冷却されたカカオバター脂肪ないしは脂肪混合物溶融物中に懸濁させならびに引き続きこの噴霧粉末-脂肪結晶懸濁物を、本発明により好ましくは同心または偏心の5mmの間隙直径を有するシリンダ剪断間隙からなる、連続的に軸方向に流過する剪断/伸張流モジュール(8)中で、同時に剪断間隙の軸方向の流過速度を1cm/sに調節下に、5~30の壁温度に調節可能な剪断間隙外壁の冷却および0.2~2m/sの周速で内側シリンダの回転で、剪断間隙からの結晶懸濁物の出口温度が、剪断および熱排出による重畳する粘性エネルギー散逸に基づき、32および34.5の間で0.5に正確に調節可能であるように剪断され、同時に10~20マイクロメートル(μm)の平均直径に結晶の微細分散(出口の大きさ約50~500μmから)が行われ、ならびにさらに剪断間隙中での剪断、壁温度および滞留時間に依存して流出する結晶懸濁物を、回転する内側シリンダに伝達される回転モーメントにより5~35%の結晶含有量(制御および調整可能)に調節することができ、およびその後この種結晶懸濁物が機械的に慎重に作業する配量ポンプ(5)で、32~34.5にテンパリングされた、チョコレート材料またはチョコレート類似材料に連続的に、製品1kgあたり種結晶懸濁 30 40 50

物が 1%の少量で配量され、製品中にスタティックミキサ(3)を用い慎重および均質に混入される、請求項1から12記載の方法を実施するための装置。

【請求項14】

テンパリングされたコンディショニング室が回転または振動する組み込み部材を備えていて、取付けられたエレメントまたは混合室自体の回転ないしは振動により形成される粉末の永久運動を実現し、それと共に高められた温度(v_I 結晶変態の製造の場合28まで)における噴霧粉末の促進された熱状態調節を、団塊形成の回避下に好ましくは可能にすることを特徴とする請求項13記載の装置。

【請求項15】

噴霧粉末懸濁物を処理するための剪断/伸張流モジュール(8)が、内側シリンダと共に回転する、冷却された外側シリンダの内壁に壁搔き取り式に配置された組み込み部材を有しおよび/または内側シリンダおよび外側シリンダの間または付加的に組み込み部材自体中に狭い間隙を構成し、この間隙中で流れの局部的加速が行われ、それと共に伸張流効果が有効になり、それで本発明により改善された微細分散が、冷却された壁でないしは該壁からの脂肪結晶ないしは脂肪結晶凝集物の交互の延展(=伸張+剪断)および搔取りにより達成されることを特徴とする請求項13記載の装置。 10

【請求項16】

剪断/伸張流モジュール(8)が攪拌容器へのバイパス導管中へ組込まれていて、それで剪断モジュール(8)中で処理された微細分散の結晶懸濁物はこの攪拌容器中で、まだ機械的に処理されてない懸濁物と再混合可能となりおよび攪拌容器内容物は剪断モジュール(8)を数回通過した後組込まれた三方コック(13)によりサイクル運転を製品導管中への配量に切り替えることが可能になることを特徴とする請求項13記載の装置。 20

【請求項17】

剪断モジュール(8)に配量ポンプ(5)が前接されていて、該ポンプが剪断モジュール(8)の軸方向の流過速度を、剪断間隙幅、配量材料流および製品流に対する0.01~0.2%の結晶分量の配量に相当する種結晶懸濁物中の結晶濃度に応じて調節でき、結晶懸濁物が剪断モジュール(8)を1回直接流過した後、この懸濁物を製品流中へ配量導入するかまたは剪断モジュール(8)中で数回処理された結晶懸濁物が再混合される攪拌容器からこの懸濁物を製品流中へ配量することを特徴とする請求項13記載の装置。

【請求項18】

剪断モジュール(8)が軸方向に2つのゾーンに分割されていて、第1ゾーンは、約10~15の温度の水で冷却され、それと共にカカオバター脂肪溶融物中に強い結晶形成(v_I 変態、 v 変態および v_I 変態の混合物)を惹起する冷却ゾーンであり、第2ゾーンは不安定な v_I カカオバター結晶を溶融し、 v_I 変態分量を増加しおよび粘度を調節するため、25~30のより高い温度の冷却水でテンパリングされ、その際製造された、 v 結晶変態0~50%および v_I 結晶変態50~100%の割合を有する結晶分量10~30%を有するカカオバター結晶懸濁物は配量ポンプ(5)を用いて直接、0.01および0.2%の間の種結晶分量を有する予備結晶化すべきチョコレート材料またはチョコレート類似材料の製品流中へ均質に配量し、その後製品流中で慎重、均質、連続的に混合されることを特徴とする請求項13および15から17までに記載の装置。 30 40

【請求項19】

回転する内側シリンダの外壁およびテンパリングされた外側シリンダの内壁の間の剪断間隙が、第1冷却段階においては小さく(R_i/R_a 0.8)および第2冷却段階においては大きく(R_i/R_a 0.8)、それで第1冷却段階において強い冷却の際に形成した不安定な結晶は、強い剪断(剪断応力:1000~2000Pa)に基づき迅速に安定な v 結晶および v_I 結晶に転移され、第2冷却段階において剪断は、結晶濃度の増加した結晶懸濁物の粘性エネルギー散逸による付加的な局所的加熱を十分小さくするために、剪断間隙の増大により減少されていることを特徴とする請求項18記載の装置。

【請求項20】

剪断モジュール(8)用の制御/調整ユニットにより、内側シリンダ(場合により組み込 50

み部材と共に)の回転数(調整量1)、外側シリンダの壁冷却温度(調整量2)と材料の流量(調整量3)ないしは切断モジュール(8)の反応室内の滞留時間(滞留時間は配量ポンプ(5)の回転数により調節される)との調和が、懸濁物の出口温度(目標/調整量1)はカカオバターの場合+/-0.25の精度で30および34.5の間および懸濁物の結晶含有量(目標/調整量2)は10および30%の間(+/-1%)に調節できるように行われ、その際間隙の形状大きさおよび回転数により決定される結晶懸濁物の切断/伸張により10~20マイクロメートル(μm)の種結晶の大きさを生じさせることを特徴とする請求項13記載の装置。

【請求項21】

制御/調整ユニットに、付加的に切断モジュール(8)の軸で測定された回転モーメント - 測定信号が供給され、該信号が回転数、質量流量および壁冷却温度の与えられた調節下に、生成した種結晶濃度との直接相関関係を許容し、それと共に出口結晶濃度の制御または調整を実現させることを特徴とする請求項19記載の装置。

10

【請求項22】

種結晶を添加すべき製品(チョコレート製品)の製品流中に組込むべきスタティックミキサ(3)が十分に大きい流過間隙を有し、間隙中でチョコレート製品にとり重要な粘度(約0.1~5Pasの)および設定された材料の流量において局所的粘性エネルギー散逸は、製品の34.5より大きい温度への局所的加熱(純 v_I カカオバター種結晶の場合)を避けるために十分に小さくしおよび95%の混合効率を保証するために、10~12の増加数の静的混合エレメントを直列に接続することを特徴とする請求項13記載の装置。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

利用分野

本発明は、脂肪溶融物をベースとする種結晶懸濁物の製造、殊に高い v_I 変態分量を有する安定な微細分散カカオバター結晶分散液の製造方法、およびチョコレート、チョコレート類似材料等のような、分散した固体粒子を含有する脂肪をベースとする懸濁物の種結晶化におけるその使用に関する。

【0002】

さらに、本発明はこの方法を実施する装置に関する。

30

【0003】

技術水準

チョコレートおよびチョコレート類似材料の慣習的製造におけるいわゆる予備結晶化段階の目的は、材料の成形ないしは注型後、続く冷却工程において十分な固化結晶化を開始させる十分に大量の脂肪種結晶の製造である。この場合、予備結晶化工程において製造される種結晶が所望の安定な結晶変態で存在することがとくに重要である。これは、カカオバター脂肪系については、カカオバターの主要トリグリセリド(SOS、POP、SOP、S=ステアリン、O=オレイン、P=パルミチン)が三斜晶系の結晶格子に配置されて存在するいわゆる v および v_I 結晶変態である。いわゆる不安定な変態は、 v (非晶質)、 v_{II} (六方晶系)および v_{IV} (斜方晶系)結晶構造である。種結晶の変態は、注型された予備結晶化された材料の冷却および固化の際に他の結晶の形成に決定的に影響を及ぼす。

40

【0004】

従って、種結晶が主に不安定な変態からなる限り、製造プロセスにおける冷却工程の終了後、主として不安定に凝固した最終製品が生じる。貯蔵の間、不安定な結晶は低い貯蔵温度においても安定な変態に転移する、それというのもこの変態は熱力学的に安定であり、それと共に低エネルギーであるからである。不安定な変態からなる結晶は、あまり緻密でない凝固構造を有する。この凝固構造ならびに変態転移の際に経過する拡散プロセスは、殊に低融点の脂肪分がチョコレート製品の表面に“運搬”され、そこに結晶性皮膜、いわゆるファットブルーム(Fettreif)を構成する原因となる。このファットブルー

50

ムが、チョコレートの表面の白い変色およびそれと共にチョコレート品質の明らかな損傷を惹起する。予備結晶化の際に十分に安定な種結晶が製造されれば、貯蔵の間ファットブルームの形成は出現しない。

【0005】

予備結晶化の際にできるだけ安定な種結晶を製造するほかに特に、製造される種結晶の全量を、有効な予備結晶化性を損なわずにできるだけ最小にすることが目的でもある、それというのもこれが予備結晶化材料を注型ないしは成形する場合に粘度を低下させ、ひいては加工上の利点を生じるからである。低い材料粘度は、たとえば均等な壁厚を保証するため、充填された製品の外殻（中空体の製造）においてに均質な成形のための前提条件である。

10

【0006】

従来の予備結晶化法においては、全脂肪質量に対して約0.5~2%を種結晶の形で固化させる。カカオバターの出所（原産地）に依存しならびにトリグリセリド（脂肪）と他の配合成分（殊に乳化剤）との間の物理的/化学的相互作用に基づき、結晶化の動力学は種々に経過しうる。これは、工業的プロセスにおいて十分に確定された滞留時間では、必然的に予備結晶化状態に強い変動を生じさせ、このことが製品の品質に対し作用を及ぼす。従来の予備結晶化技術においては、段階的溫度操作のバリエーションによりできるだけ最適の予備結晶化を実現することが試みられる。これは、一方では多数の実験的経験を必要とし、他方では予備結晶化プロセスにおけるわずかな溫度変動（たとえば±1）の場合でも既に結晶化性の調節可能性がしばしば問題になる。

20

【0007】

予備結晶化性の制御のために、従来のプロセス制御（オフライン）ではいわゆるテンパー・メーター法（Temperaturverfahren）が使用される。この測定方法の場合、予備結晶化溫度で予備結晶化装置から取り出されるわずかな量の試料が、溫度センサーが中心に装備されている試料細管中へもたらされる。試料細管は、定義された溫度条件（水浴）下に冷却され、試料中の溫度経過が測定される。測定された溫度経過が、試料中の固化結晶化の経過を反映する。「結晶化の容易さ」は、この方法で試料の予備結晶化の熱放出に基づく特定の溫度推移（時間の関数として）で確認することができる。このような溫度曲線の推移に応じて、専門家は“過剰調温”、“不足調温”および“良好調温”に分類する。

30

【0008】

チョコレートの予備結晶化のための従来の方法ないしは装置は、段階的調温（テンパリング）の原理に従って作業する。これは、>45の溫度でテンパー（予備結晶化装置）に入るチョコレート材料は通常3つの調温ゾーンにおいて、まず軽度に予冷（調温ゾーン1：約30）され、次に過冷却（調温ゾーン2：25~27）されおよび最後に加工溫度に加熱（調温ゾーン3：28~31）されることを意味する。従来の複数の予備結晶化装置（Temper）からの出口溫度は28および31の間であり、まれの場合に31より軽度に上である。材料が記載されたように予備テンパリングされた場合、生じた種結晶はいわゆる直接DSC（示差走査熱量測定法）を用い結晶化装置の後方で取出される材料につき測定が実施される直接分析により、典型的な結晶変態スペクトルを示す。連続脂肪相としてのカカオバターの場合、主要な種結晶成分は ν 結晶（約50~70%）、次が ν 結晶（20~40%）からなりならびに一部は ν 結晶の残部（約10%）からなる。通常は、主要分量の ν 結晶は、固化結晶化がファットブルーム安定性および他の品質特徴（たとえばパキンと割れる特性、柔らかな融解）を保証するために十分な構造品質を達成することを保証する。それにも拘わらず、従来のチョコレート材料では、殊に低融点の脂肪分（たとえば乳脂または胡桃油）が含有されているときでも、しばしばファットブルーム形成による品質低下が生じる。部分的に、ファットブルームは2~3ヶ月（部分的にはより長く）の貯蔵後に始めて現れる。ファットブルームを有するチョコレートは、販売できないかあるいは消費者クレームを生じる。

40

【0009】

50

W O 9 8 / 3 0 1 0 8号から、製品溶融物に結晶粉末を直接添加する、チョコレートの予備結晶化方法が周知である。下記になお記述するように、結晶粉末の添加は多数の実地上の欠点と結びついている。

【 0 0 1 0 】

課題

本発明の根底をなす課題は、微細分散性（粒径 < 1 0 マイクロメートル（ μm ））の、殆ど専ら（ 9 5 % ）熱に高度に安定な（最高融点の多形の結晶変態、たとえばカカオバターでは v_{I} 変態の）脂肪結晶を含有する高濃度（結晶分量 5 ~ 3 5 v o l % ）の種結晶懸濁物を製造しおよび該懸濁物を低濃度（結晶分量約 0 . 0 1 ~ 0 . 2 % ）で予め種結晶添加温度にもたらされた製品流中に連続的に、一様に配量しならびに均質に混入し、それにより材料の温度が今まで常用の予備結晶化温度（チョコレートでは今まで最高で約 3 1 ）以上に明らかに上昇（約 2 ~ 3 ）する場合でも、従来の予備結晶化された材料とは反対に、種結晶は材料の冷却時に所望の結晶化開始能力が失われるように溶融せずに、必要な範囲内に維持され、かつそれによりチョコレートの場合に約 3 4 より高い注型温度またはより大きな注型温度変動の場合でも非常に良好な品質特性を有する申し分なく結晶化した製品を製造することができ、かつさらに本発明による高い加工温度において生じる粘度低下は加工プロセスにおいて有利に利用することができるように、従来の予備結晶化方法を改善することである。

10

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明の根底をなす課題は、本発明による方法を実施する装置を提供することである。

20

【 0 0 1 2 】

課題の解決手段

前記の課題は、請求項 1 および 1 3 に記載された特徴によって解決される。

【 0 0 1 3 】

他の実施態様

本発明による方法の他の実施態様は、請求項 2 ~ 1 2 および 1 4 ~ 2 2 に記載されている。

【 0 0 1 4 】

利点

本発明による方法においては、微細分散性（粒径 < 1 0 マイクロメートル（ μm ））の専ら熱に対し高度に安定な（最高融点の多形の結晶変態、カカオバターでは v_{I} 変態 5 0 ~ 9 5 % 、残余 v 変態の）脂肪結晶を含む高濃度（結晶分量 5 ~ 3 5 体積 % ）の種結晶懸濁物の製造は、3つまでの処理工程を包含する本発明によるプロセスにおいて行われる。これら3つの工程は：

30

1 . 冷間噴霧工程、この工程においては脂肪溶融物（たとえばカカオバター）が過冷却室中へ噴霧され、まず最初に不安定な結晶変態（たとえばカカオバターの場合では、 v_{I} 変態）からなる、約 1 0 0 ~ 2 0 0 マイクロメートル（ μm ）の粉末粒度を有する流動性粉末に固化される。

【 0 0 1 5 】

2 . 多段階の熱コンディショニング工程、この工程においては最高に安定な結晶変態（カカオバターでは v_{I} ）が約 5 0 % 分量に到達するまで脂肪結晶の変態転移が行われる。

40

【 0 0 1 6 】

3 . 剪断 / 伸張処理工程、この工程においては機械的エネルギーの導入下に、脂肪溶融物中に懸濁された、工程 2 からの結晶粉末が剪断 / 伸張処理され、その際機械的エネルギーの導入、温度および滞留時間の適当な調和下に部分的溶融および機械的分割工程による懸濁された結晶粒度の減少および最高融点の結晶変態へのほぼ完全な（ 9 5 % ）変態転移ならびに 5 ~ 3 5 質量 % への結晶分量の調節が行われる。この剪断 / 伸張処理工程は、回転数が調節可能な回転する内側シリンダを有する、軸方向に流過する同心のシリンダ間隙中で行われるのが有利であり、前記の内側シリンダは壁掻き取り組み込み部材を有するこ

50

とができる。その際剪断および拡張の程度は、回転数により材料流とは十分に無関係に調節することができる。

【0017】

冷間噴霧され（工程Ⅰ）およびコンディショニングされた（工程ⅠⅠ）約50%の v_I カカオバター粉末の添加は、原則的に種結晶懸濁物を初めて製造する場合にだけ絶対に必要である。この懸濁物の残りに液状のカカオバターを添加する場合には、一定に保持された調温条件および攪拌条件下に約30～60分（機械的エネルギー導入に依存して）の時間内に新しい種結晶懸濁物を製造することができる。

【0018】

本発明による方法の特別な実施態様においては、種結晶懸濁物の製造を工程ⅠおよびⅠⅠなしに、つまり過冷却脂肪溶融物の剪断処理工程における直接製造によって行うこともできる。しかしこの場合、種結晶形成開始のための必要性は、5～35質量%の所望の種結晶含有量を調節するため、約10～28（カカオバターに対し）の流過する剪断間隙の明らかに低下した壁温度を調節することおよび剪断流れの場中での滞留時間を十分に、つまり20～500秒に延長することである。しかし、工程ⅠⅠⅠに限定するこの特殊な場合には、低下した壁温度下に剪断処理工程を1回通過する際に>50%の v_I 種結晶含有量（カカオバターの場合）を達成することができない。その代わりに、種結晶形成および結晶成長動力学を促進するために必然的に低下した壁温度が、>50%の程度に付加的 v 種結晶の生成（カカオバターの場合）を生じさせる。剪断処理工程の数回流過が実現される限り、第2流過から壁温度を25～32に上げて、 v_I 分量を増加することができる。剪断処理工程の数回流過は、原則的にこのような剪断処理工程の直列接続によって行うこともできる。

10

20

【0019】

5%の全脂肪のカカオバター分量を有するチョコレートまたはチョコレート類似材料では、先に記載したように製造した種結晶懸濁物を結晶分量0.01～0.2質量%（全材料に対して）を有する量割合で、純カカオバター脂肪では32～34.5の間ないしは低融点脂肪分を有する材料では27～34.5の間の温度に予冷された材料が連続的に配量供給される。微細均質混合は、製品導管中に組込まれ、調温されたスタティックミキサー中で行われる。

【0020】

種結晶懸濁物を用いた添加は、結晶粉末を用いる直接添加に比べて明らかな利点を実現させる。これは主に次のことである：

1. 改善された配量性、流動配量が可能なため。脂肪結晶粉末の正確な配量は比較的極めて困難であり、配量性に制限があって開放容器中にのみ可能である。開放容器は、連続的な工業的プロセスにおいては望ましくない（衛生、操業安全性）。

30

【0021】

2. チョコレートマトリックス中での良好な微細均質混合が、懸濁物中での個別化された種結晶の存在に基づいて生じる。種結晶の粉末形での配量では、決まって既に流動相への接触に先立ちまたは接触と同時に粉末粒子の部分的凝集が生じる。

【0022】

3. 明らかに小さい種結晶（約1～10マイクロメートル）を、懸濁物中にその機械的および熱的応力により、一部はいわゆる二次核形成により製造できる。比較のために、冷間噴霧または冷間粉碎した脂肪粉末を用いると、たんに約20～200マイクロメートルの最小脂肪粒度が達成できる。従って、剪断処理した種結晶懸濁物を用いると、明らかに低い種結晶材料の配量において製品体積（チョコレート）中に、粉末を用いるよりも高い種結晶数密度を達成することができる。

40

【0023】

それにより、後続のトンネル式冷却装置中での冷却の際に製品の均質および迅速な固化が生じる。

【0024】

50

4. 比較可能な予備結晶化性（利点1～3に基づき）の調節のために、結晶粉末に比して種結晶懸濁物の使用の場合添加される結晶の全量を減少させたにも拘わらず、高い種結晶添加効率を達成することができる。これは、種結晶配量添加後の材料の加工粘度が種結晶懸濁物の場合には種結晶粉末の添加の際のように増加しないで、むしろさらに低下することができるという結果になる。これは、後続の加工工程（たとえば注型工程）にとり有利である。

【0025】

固化結晶化の場合、 v_I 結晶懸濁物を添加したチョコレート材料ないしはチョコレート類似材料中に、意外にも主要な v 結晶ならびに場合により非常に少量（ $< 5\%$ ）の I v 結晶が製造される。それで、 v_I 種結晶を添加したチョコレート材料は、従来の良好に予備結晶化したチョコレート材料に比べて、一般に明らかにより高い溶融温度にシフトした溶融温度スペクトルを示さない。成分は観察されない。 v 変態は v_I 変態（種結晶）と同様に同じ結晶格子構造（三斜晶系の結晶格子）を有するので、 v_I 種結晶添加の記載された効果、つまり殆ど専ら v 結晶の生成は、意外であるが物理的には完全に論理的である。

10

【0026】

従来の予備結晶化と v_I 種結晶を用いた種結晶化と間の重要な相違は、予備結晶化プロセスからの可能な出口温度の点にある。一般に $28 \sim 31$ の温度でさらに加工される（注型、成形工程）従来の予備結晶化された材料では、 $約 31.5 \sim 32$ の温度において、十分に有効量の種結晶はもはや存在しない。 v_I 種結晶懸濁物を用いた種結晶化の場合には、 $34 \sim 34.5$ の材料出口温度（ないしは種結晶添加温度）でさえ、結晶化の継続した進行を一定に連続させるために、なお十分な種結晶が得られる。

20

【0027】

従来の予備結晶化法で製造される v 種結晶とは異なり、種結晶化の際に配量されるカカオバター v_I 種結晶は、明らかにより高い温度にシフトした溶融温度範囲（ $約 34 \sim 39$ ）を有するが、同じ結晶格子構造（三斜晶系の格子構造）を有する。 v_I 種結晶の溶融開始は $約 34$ である。従来、予備結晶化において製造された種結晶は、 32.5 で既に殆ど完全に溶融した。従って、従来の予備結晶化にとり通常、予備結晶化効率の予備結晶化装置での出口温度（たいてい $約 29 \sim 31$ ）への強い依存性が生じる。製造に通常 $+ / - 0.5 \sim 1$ の変動は、既に強い予備結晶化の差異を惹起しうる。 $約 34$ までの温度範囲（平均温度）内での種結晶添加による予備結晶化における同様の温度変動は、予備結晶化性に対して何の影響も示さない。

30

【0028】

他の有利な性質および作用は、本発明を一部図示して詳説している図面の次の記載から明らかである。

【0029】

図1および2は、高度に安定な脂肪種結晶を有する脂肪をベースとする種結晶懸濁物の製造方法およびその種結晶化における使用を概略的に記載する。

【0030】

図1は、出発種結晶として冷間噴霧した脂肪粉末の使用を考慮し、図2は脂肪粉末の使用なしの特別な本発明による方法の実施形を記載する。ここで、出発種結晶は剪断処理工程において脂肪溶融物中で直接に製造される。

40

【0031】

図3には、高度に安定な微細分散脂肪結晶を有する本発明による高濃度の種結晶懸濁物の製造装置が図示されている。

【0032】

符号1は、結晶懸濁物が $約 32 \sim 33$ で用意される、カカオバター用貯蔵容器を表示する。図3において符号2は、 50 の温度で用意される、チョコレート材料を有する貯蔵容器を表示する。

【0033】

50

3ではスタティックミキサが図解されており、4は熱交換器を示す。

【0034】

符号5で配量ポンプが表示されており、6はチョコレート材料を給送することのできるプロセスポンプを示す。

【0035】

7では循環サーモスタットが図示されており、8はいわゆる切断/伸張モジュールに関する。9で、導管として構成された懸濁物返送装置が表示されており、10で多段階の熱コンディショニング装置が表示されている。

【0036】

符号11は、当該脂肪材料が約 - 40 ~ 0 で冷間噴霧される冷間噴霧塔を表示する。 10

【0037】

カカオバターが50 ~ 60 で用意されるココアバタータンクは符号12で表示されている。

【0038】

13で三方コックが表示されており、14は回転モーメント測定装置に関する。符号15は切断/伸張モジュール8用の制御ユニットに関する。

【0039】

図4は、切断モジュール8中に組込まれた一緒に回転する組み込み部材を記載し、これは一方でテンパリング（冷却）された壁からの新たに形成した結晶の掻き取りを可能にし、他方では相応する本発明による成形の場合、図4に図示されたように、取り付け物（図4、3）が伸張流の生成（流動方向に加速される層流）を実現させる。伸張流は、殊に結晶 20
ないしは結晶凝集物の微細分散の場合に有効である。

【0040】

図4~6には、切断モジュール8中へ組込まれて一緒に回転する、切断/伸張エレメントとして構成された組み込みエレメント16、17、18および19が図示されていて、これらのエレメントは大体において翼形のように構成されおよび同じ側へ円錐形に尖るかないしは先細になるように形成されている。殊に図4から気付くように、組み込みエレメント16および18はその尖るかないしは先細になる縁範囲20、21でドラムの内側シリンダ套面22に接していて、ドラム中にはモーターで駆動される軸体3が同心に配置されている。この軸体23に、直径の相対している側で2つの組み込みエレメント17および 30
19が所属されていて、これらは原則的に組み込みエレメント16および18のように形成されている、従って同様に翼様の延長部（図6）を有しおよびその尖るかないしは先細になる縁範囲24および25で容器23の外周面26に接している。

【0041】

こうして、組み込みエレメント16および18は、内側シリンダ套面に接し、それと共に内側シリンダ套面22および組み込みエレメント16および18の外側縁の間の間隙中の流れを加速することができ、組み込みエレメント17および19は外周面26に掻き取り式に接している。

【0042】

さらに図4から、組み込みエレメント16~19はその都度軸受けエレメント27~30 40
を介して容器23と結合していることが認められる。軸受けエレメント27~30は、同時にまたは個々に調節可能であり、その都度の位置にロック可能であってもよい。さらに、軸受けエレメント27~30を、翼形の組み込みエレメント16~19をその迎え角に関し調節するかまたは調整し、こうして縁範囲20、21ないしは24、25をその都度のシリンダ套面に関して空間的および/または必要な圧着圧で位置決めおよびロックすることができるように構成することが可能である。この目的のために、軸受けエレメント27~30にその都度図示されていないパネエレメントが所属されていてもよく、それで翼形の組み込みエレメントは場合によりパネ弾性的に所属するシリンダ套面に接する。このパネ弾性的に接するのは、水圧シリンダによって達成することもできる（図示されていない）。

【0043】

回転する組み込みエレメント16～19は剪断エレメントとして構成されていて、軸体23と共に回転する。エレメント17および19は、テンパリング（冷却）された壁からの新たに形成した結晶の掻き取りを可能にする。エレメント16および18は、内側シリンダ套面22上の流動性材料を削りおとす。さらに図5から、組み込みエレメント16～19を本発明により相応に造形する場合、一方で翼形組み込みエレメント16～19および他方で所属するシリンダ套面26との間の狭くなる流入部横断面中に伸張流、それと共に加速された層流を実現できることが明らかである。このような伸張流は、殊に図5に概略的および切抜き式に示唆されているように、結晶ないしは結晶凝集体の微細分散の際に有効である。

10

【0044】

冷間噴霧塔11中での脂肪溶融物の冷間噴霧のために、噴霧される脂肪系の結晶化温度の10～50下の温度を有する冷ガス気流が製造され、脂肪噴霧粒子は100～200マイクロメートル（ μm ）の直径を有し、該粒子は続いて調温室として構成された多段の熱コンディショニング装置10中に移され、ここで2段階または多段階の熱コンディショニング装置中で制御された変態転移（ v_I 分量10～50%の構成）が噴霧粉末粒子の団塊化なしに行われる。引き続き、コンディショニングされた粉末はテンパリングされた攪拌/混合容器中で32～32.5に過冷却された脂肪溶融物（ココアバター）中に懸濁されなればこれに続いて噴霧粉末懸濁物は、好ましくは5mmの間隙幅を有する同心のシリンダ剪断間隙からなる、連続的に軸方向に流過する剪断モジュール8中で、剪断間隙外壁、つまり内側のシリンダ套面22の同時冷却下に、内側シリンダとして構成された容器23の回転により剪断間隙の軸方向流過速度の調節下に剪断され、剪断間隙からの結晶懸濁物の出口温度は剪断および熱排出による重畳する粘性エネルギー散逸に基づき32および34の間で0.5に正確に調節できおよび同時に結晶の100～200 μm の発出大きさから10マイクロメートル（ μm ）の直径への微細分散およびさらに剪断間隙中での滞留時間および壁温度に依存して流出する結晶懸濁物は5～35%の結晶含有量に、回転する内側シリンダ23に伝達される回転モーメントにより調整および制御可能に、調節される。その後、種結晶懸濁物は機械的に慎重に作業する配量ポンプで32～34にテンパリングされた製品流に連続的に配量され、この製品流中でスタティックミキサ3により慎重および均質に混入される。

20

30

【0045】

配量ポンプ5は、剪断モジュール8を通る軸方向の流過速度を、剪断間隙幅および配量材料の流れに応じて、製品流に0.01～0.2%結晶分量を配量するために維持し、結晶懸濁物の剪断モジュール8を通る1回の直接流過後にこの懸濁物を製品流中に配量するかまたは剪断モジュール8中で数回処理された結晶懸濁物が再混合される攪拌容器からこの懸濁物を戻り製品流中へ配量することを確保する。

【0046】

剪断モジュール8用の制御/調整ユニットにより、内側シリンダとして構成された軸体23の回転数、外側シリンダの壁冷却温度とそのシリンダ套面22および配量ポンプ5の回転数により調節される、剪断モジュール8の反応室中での材料の流量ないしは滞留時間との調和が、しかも10～20マイクロメートル（ μm ）の種結晶の大きさが調節できおよび懸濁物の出口温度がカカオバターの場合に+/-0.25の精度で32および34.5の間に調節することができるように行われる。

40

【0047】

種結晶添加すべき製品（チョコレート材料等）を製品流中に組込むべきスタティックミキサ3は、十分に大きい流過間隙を有し、該間隙中でチョコレート製品にとり重要な約0.1～5Pasの粘度および設定された材料の流量において、純 v_I カカオバター種結晶の場合34.5より大きい温度への製品の加熱を避けるために、局部的粘性エネルギーの散逸を十分に小さくする。その際、95%の最小混合効率を保証するために、10～12個の増加数のスタティックミキサを直列に接続することが可能である。

50

【0048】

図7には、本発明により壁搔き取りエレメントを、内側シリンダの楕円形状により形成される“ 延展 - 伸張ゾーン (Ausstreich - Dehnzonen) ” と兼備する回転する内側シリンダの選択的形狀大きさが図示されている。

【0049】

図8には、示差熱分析DSCにより記録される溶融温度スペクトルないしは溶融エンタルピスペクトルが、従来の結晶化法および種結晶化法を用いて予備結晶化の経過後の2つの予備結晶化されたチョコレート材料につき比較的図示されている。図8に記録された溶融エンタルピスペクトルは、固化プロセス後に記録されている。従来の結晶化材料および種結晶化材料につき、主に v 結晶分量 (約65 ~ 75%) からなる脂肪結晶組織が明らかになる。34.5 ~ 37 の範囲内の小さいピークは、 v_I 種結晶の存在を示す。

10

【0050】

さらに、純種結晶懸濁物の溶融温度スペクトルは図9に記録されている。

【0051】

図10には、異なる温度で種結晶化されたチョコレート材料のいわゆる温度曲線が図示されている。この温度曲線は、予備結晶化プロセス後に取り出され、8 で水浴中の試料小管中で冷却されるチョコレート材料試料中の結晶熱発生の経過を描写する。予備結晶化材料中に十分に種結晶が存在する限り、S字形の温度経過が成立する。34 の出口温度に対し記録された、種結晶により予備結晶化されたチョコレート材料の調温 (Temper) 曲線は、相変わらず相応するS字形の温度経過を示す。

20

【0052】

図11は、従来の結晶化チョコレートの出口温度32 で記録された調温曲線を、既に明らかに不足調温 (結晶不足) の曲線経過と比較して示す。これは、種結晶がもはや十分に存在しないことを意味する。

【0053】

従来のチョコレート材料および種結晶添加および結晶化したチョコレート材料の品質特性の比較実験は、多数の異なる配合物において種結晶化材料の少なくとも同等の品質を示すが、しばしば種結晶化試料の改善されたファットブルーム安定性を示した。構造 (破壊、耐裂性) において、種結晶化材料はしばしば従来技術により製造された材料に比べて軽度増加した強度を有する。この強度増加は、大抵の場合同様に所望の改善として評価される。

30

【0054】

たんに遅延して結晶化する異種脂肪成分を有する特別な材料は、従来の調温装置では全くまたは不完全にしか予備結晶化することができない。これは、長いトンネル式冷却器ないしは低い冷却温度 (表面の光沢に対し持続する不利な結果を有する) ないしはトンネル式冷却器中での長い滞留時間が必要であるという結果となる。これらの欠点は、種結晶化を用いて明らかに減少できる。

【0055】

種結晶化材料では、従来の結晶化材料に比べてその強く低下した粘度およびそれと共に同様に現れるプロセス出口温度でのその改善されたおよび長い加工性がとくに明らかになる (図12参照) 。低下した粘度は、後続の加工の際にとくに有利である。相応に、減少した脂肪分およびそれにも拘わらず十分な流動性を有する配合物も、種結晶化方法を用いて製造できる。

40

【0056】

図13は、熱量測定曲線 (溶融エンタルピスペクトル) につき、1段階の剪断モジュールの単独使用の場合でも、 v_I 結晶分の高割合 (約50% ; 残り v) を達成することができる (結晶分量は図示された曲線下方の面積に相等する) 。

【0057】

図14には、2つの調温ゾーンを有する2段階の剪断モジュールに対し、同様に溶融エンタルピスペクトルにつき、 v_I 結晶分量はこの剪断モジュール構成を用い回転数 (I 段

50

階：9001/min、II段階：最適8001/min)、壁温度(段階I：10、段階II：30)および滞留時間(段階I：420秒、段階II：420秒)の最適調和の場合に約90%にまで増加させることが示されている。

【0058】

図15は、2つの調温ゾーンおよび剪断ゾーンを有する2段階剪断モジュールの概略構造を示す。内側シリング範囲は、付加的に図4および7に記載された組み込み部材ないしは形状大きさを有して実施されていてもよい。

【0059】

図16には、特定の出口温度で定義された種結晶含有量を有する種結晶懸濁物を製造するための制御/調整の原理的構成が図示されている。種結晶含有量の把握は、間接的に剪断モジュール軸で測定された回転モーメントにより行われる。この回転モーメントは、懸濁物の結晶含有量および出現する粘度増加で同様に増加する。結晶含有量の増加は、壁温度の低下および延長した滞留時間により(=減少した材料の流れ)により達成することができる。回転数増加は、結晶形成動力学を最適回転数になるまで加速する。別の回転数増加は、増強されたエネルギー散逸に基づき温度上昇およびそれと同時に出現する結晶の部分的溶解を惹起する。それで、最適回転数は壁温度に依存する。種結晶の大きさは、記載した最適条件(図13、14参照)の場合、約10マイクロメートルに調節される。量：壁温度、回転数および滞留時間(ないしは材料の流れ)と目標/調整量：出口温度および結晶含有量との複雑な関係は、集積実験データから、近似式を用い、制御/調整アルゴリズムとして補充される近似の関係の形で記載することができる。エレガントな方法は、記述した量の間の非線形関係も“学習”および記述させるニューロンのネットワークプログラムの使用である。次いで、“学習”したパターンに従い制御/調整が実現される。

【0060】

図17は、種結晶懸濁物中の約5%および22%の間の製造された調節可能な結晶含有量を回転数の関数として示す(ここでは、壁搔き取り組み込み部材を備え、次の調節量を有する2段階の剪断モジュールの使用下：段階I：n=900rpm、冷却水温度=10、段階II：回転数は変えた、冷却水温度=30(滞留時間図17参照)。

【0061】

要約、特許請求の範囲および明細書に記載されならびに図面から明白な特徴は、個別的にならびに任意の組合わせで本発明の実現のために重要でありうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

高度に安定な脂肪種結晶を有する脂肪をベースとする種結晶懸濁物の製造方法および冷間噴霧した脂肪粉末の使用下での種結晶化におけるその使用を示す図

【図2】

高度に安定な脂肪種結晶を有する脂肪をベースとする種結晶懸濁物の製造方法および脂肪粉末の使用なしの種結晶化におけるその使用を示す図

【図3】

種結晶懸濁物の製造装置ならびに種結晶化における該懸濁物の配量および混入を示す図

【図4】

改善された結晶微細分散のための剪断/伸張モジュール中への組み込み部材の断面図

【図5】

図4からの組み込み部材を拡大尺度で、一部切断して示す図

【図6】

図4からの組み込み部材を切断しおよび拡大尺度で示す同様の断面図

【図7】

交互に展延/伸張過程および壁搔き落とし工程を達成するための回転軸および壁搔き取りナイフ組み込み部材の形状を示す断面図

【図8】

示差熱分析を用いる種結晶化されたチョコレートおよび従来の予備結晶化されたチョコレ

10

20

30

40

50

ートの比較実験を示す熱流束 / 温度曲線図

【図 9】

純種結晶懸濁物の溶融温度スペクトルを示す熱流束 / 温度曲線図

【図 10】

異なる温度での種結晶化されたチョコレート材料の調温 / 時間曲線図

【図 11】

従来の異なる温度での予備結晶化されたチョコレートの調温 / 時間曲線図

【図 12】

種結晶化された材料の粘度 / 時間曲線図

【図 13】

1 段階だけの剪断 / 伸張モジュール中で冷間噴霧カカオバター粉末の使用なしに製造した種結晶懸濁物の溶融温度スペクトルを示す熱流束 / 温度曲線図

【図 14】

2 段階の剪断 / 伸張モジュール中で冷間噴霧カカオバター粉末の使用なしに製造した種結晶懸濁物の溶融温度スペクトルを示す熱流束 / 温度曲線図

【図 15】

2 段階の剪断 / 伸張モジュールの原理を示す図

【図 16】

出口温度および種結晶含有量を調節するための制御 / 調整装置の構成の説明図

【図 17】

種結晶懸濁物中で製造された 5 % ~ 22 % の間の結晶含有量 / 回転数曲線図

【符号の説明】

1 カカオバター結晶懸濁物 (32 から 33) を有する貯蔵容器

2 チョコレート材料 (50) を有する貯蔵容器

3 スタティックミキサ

4 熱交換器

5 配量ポンプ

6 プロセスポンプ

7 循環サーモスタット

8 剪断 / 伸張モジュール、剪断 / 伸張流モジュール

9 懸濁物の返送管

10 熱コンディショニング装置、多段階

11 冷間噴霧塔 (- 40 ~ 0)

12 カカオバタータンク (50 ~ 60)

13 三方コック

14 回転モーメント測定装置

15 剪断モジュール 8 の制御ユニット

16 剪断エレメントとしての組み込みエレメント、翼形

17 同上

18 同上

19 同上

20 縁範囲、先細

21 同上

22 シリンダ套面、内側

23 容器、モーター駆動の軸体

24 縁範囲、先細

25 同上

26 容器 23 の外周面

27 軸受けエレメント

28 同上

10

20

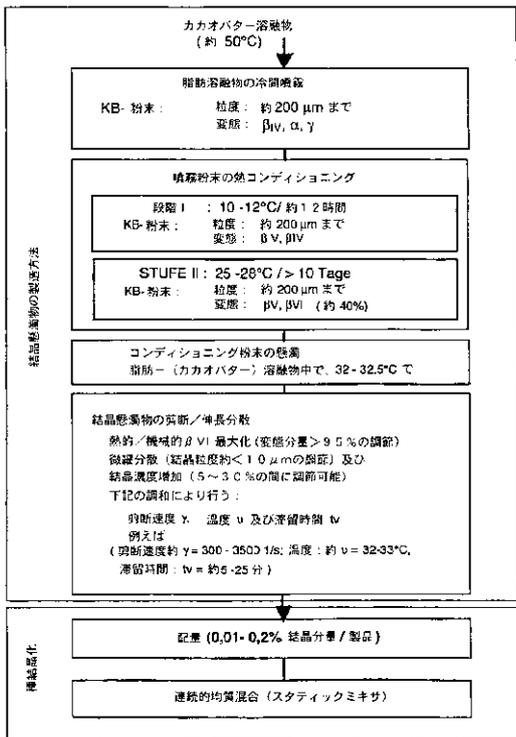
30

40

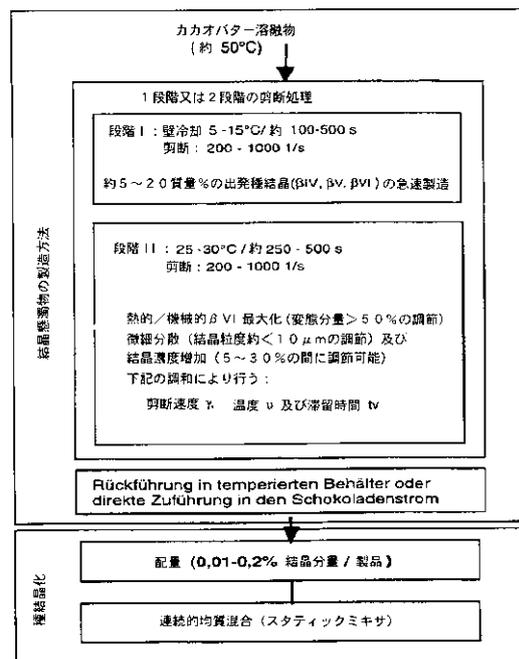
50

- 29 同上
- 30 同上
- M モーター
- SK1 剪断 / 伸張モジュール 1
- SK2 剪断 / 伸張モジュール 2
- t 時間 (分)
- r p m 回転数毎分
- 摂氏度
- R a シリンダ套面の半径
- R i_{I I} 内側シリンダ半径 (剪断モジュール段階 I I)
- R i_I 内側シリンダ半径 (剪断モジュール段階 I)
- v 溶融範囲約 28 ~ 32 を有する結晶変態形
- v_I 溶融範囲約 34 ~ 39 を有する結晶変態形
- P a s パスカル・秒 = 動的粘度の尺度
- m J / (s m g) 熱流束 (ミリジュール毎秒毎ミリグラム)

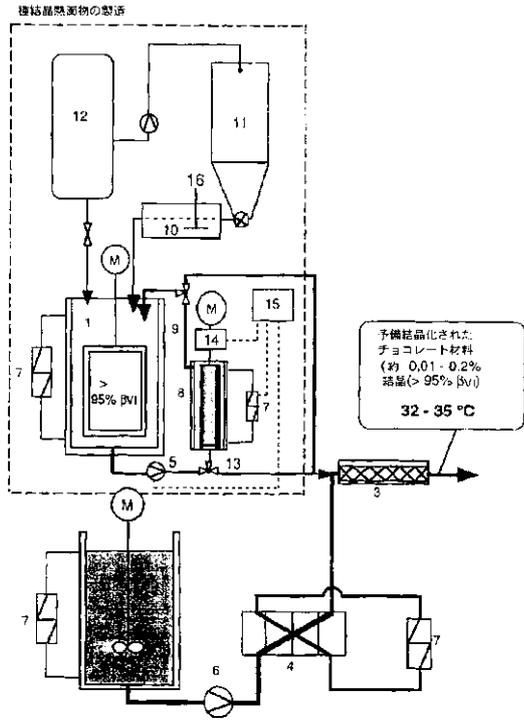
【 図 1 】



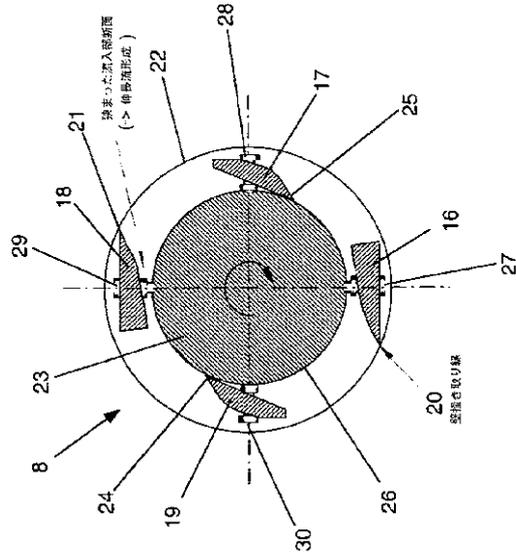
【 図 2 】



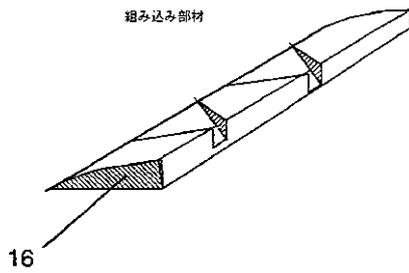
【 図 3 】



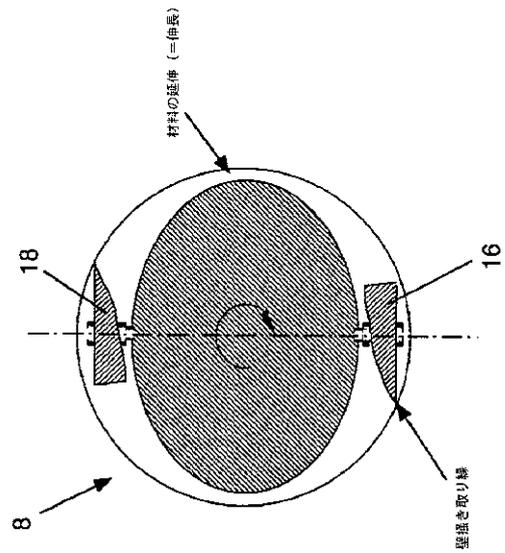
【 図 4 】



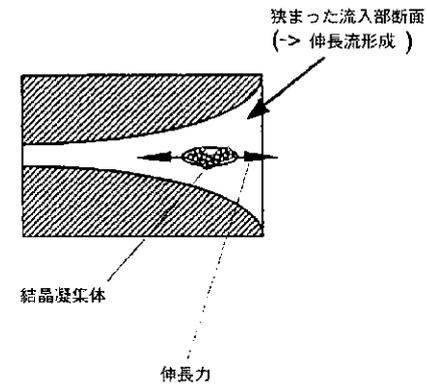
【 図 5 】



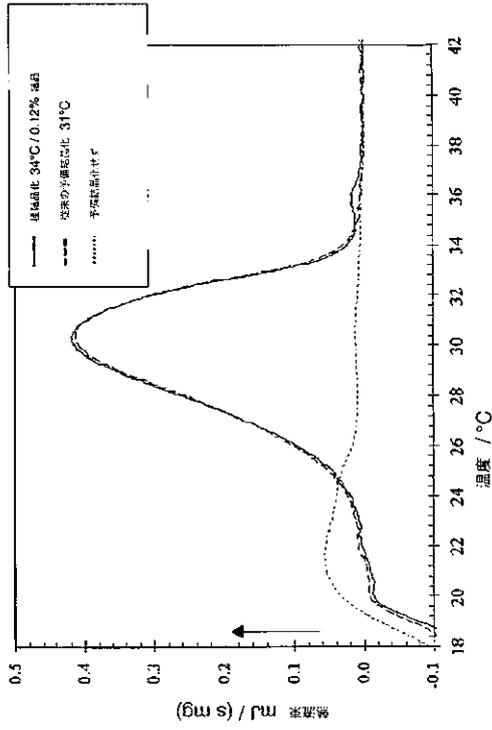
【 図 7 】



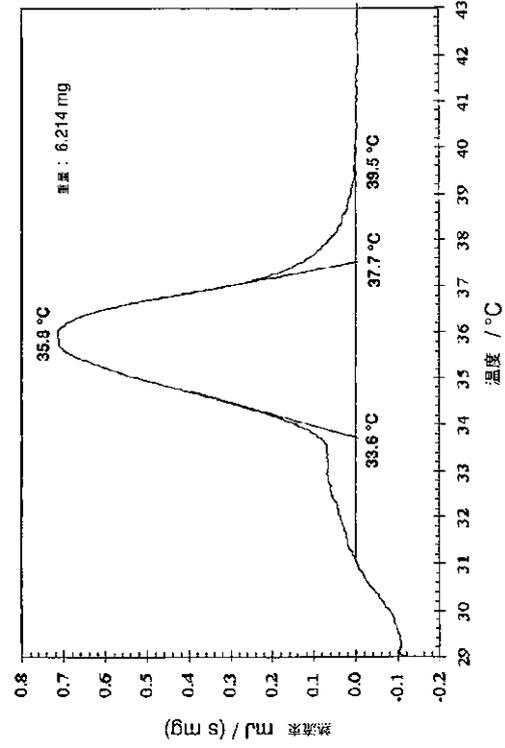
【 図 6 】



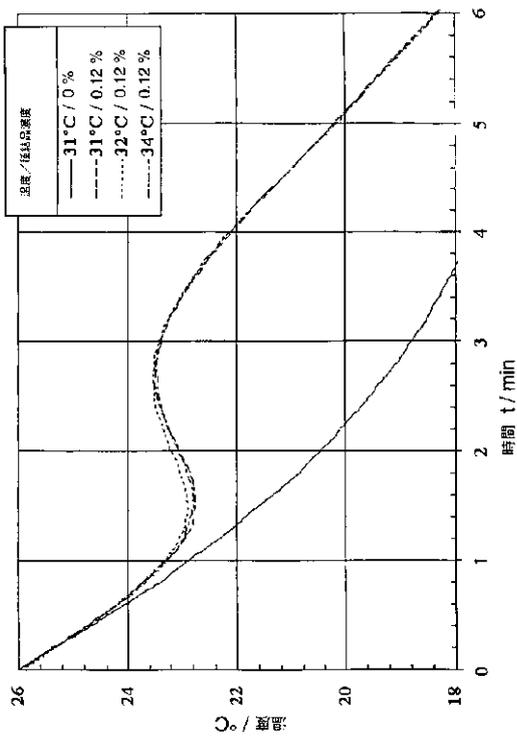
【 8 】



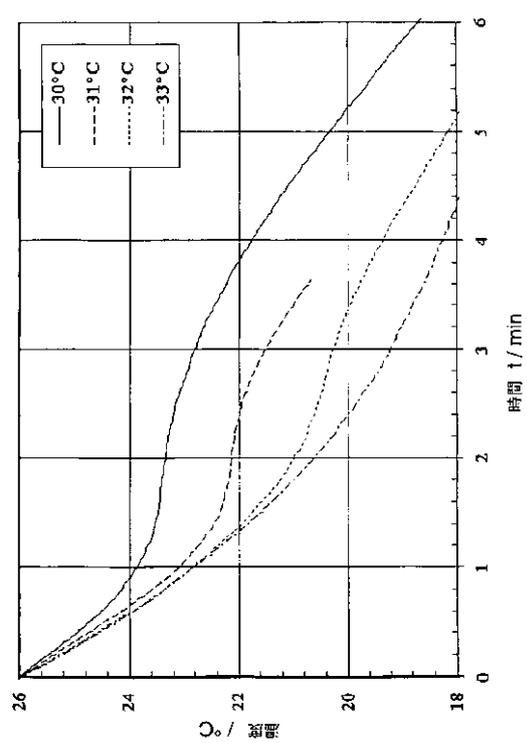
【 9 】



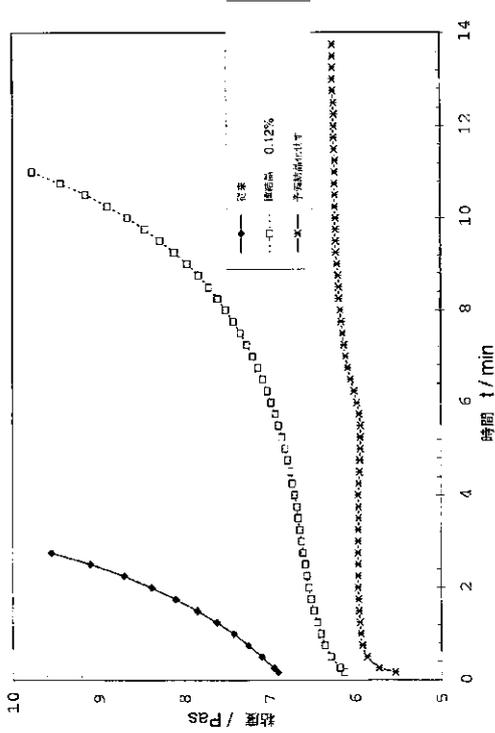
【 10 】



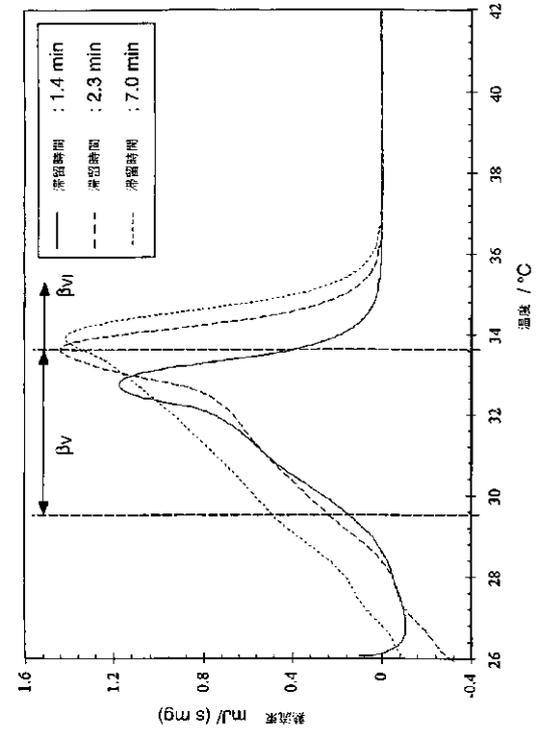
【 11 】



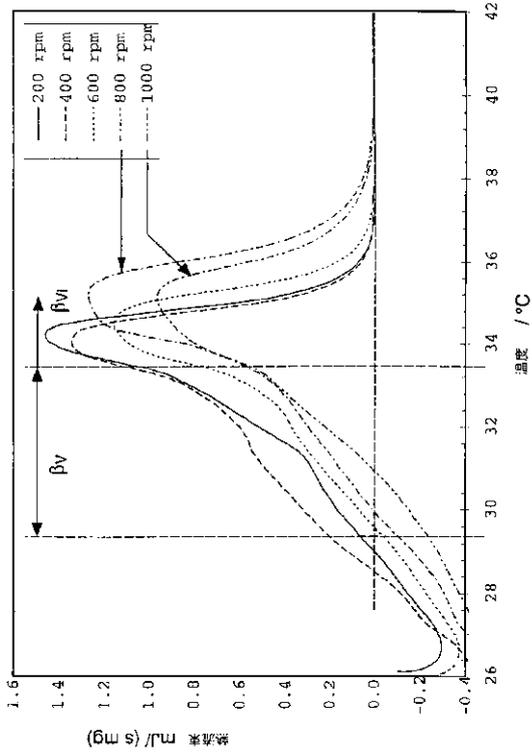
【 図 1 2 】



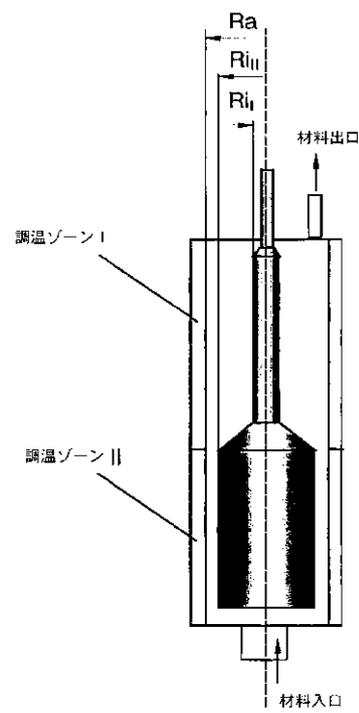
【 図 1 3 】



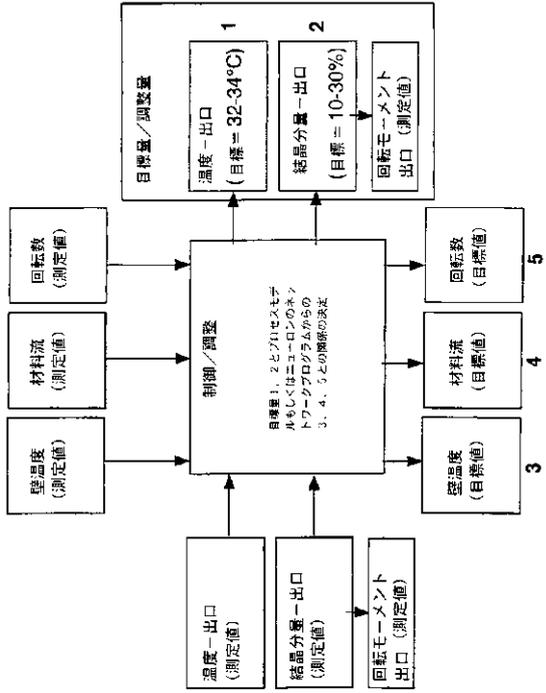
【 図 1 4 】



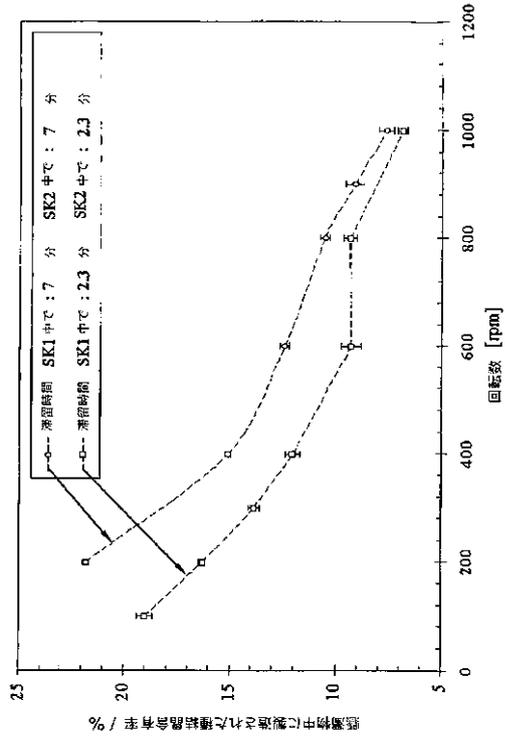
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【国際公開パンフレット】

(32) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/72695 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: A23G 1/18, 1/03, 1/00 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INSTITUT FÜR LEBENSMITTELWISSENSCHAFT LABORATORIUM FÜR LEBENSMITTEL VERFAHRENSTECHNIK [CH/CH]; ETH-Zentrum LFO, Schmelzwegstrasse 9, CH-8003 Zürich (CH); CAMILLE BLOCH S.A. [CH/CH]; CH-2501 Courmayer (CH); MAESTRANI SCHOKOLADEN AG [CH/CH]; St. Georgenstrasse 105, CH-9011 St. Gallen (CH); MAX FELCHLIN AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse 63, CH-6430 Schwyz (CH); SOCIÉTÉ DES PRODUITS NESTLÉ S.A. [CH/CH]; Vevey-doux-Villes, CH-1800 Vevey (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03734
- (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Mai 1999 (29.05.1999)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

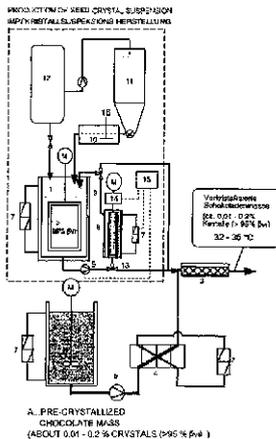
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SEED CRYSTAL SUSPENSIONS BASED ON MELTED FAT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSCHMELZE-BASISCHTEN IMPFKRYSTALLSUSPENSIONEN



WO 00/72695 A1



(57) Abstract: The invention relates to a method and to a device for producing seed crystal suspension that are based on melted fat, especially for producing stable, microdispersed cocoa butter crystal suspensions that have a high β_1 modification share. The invention further relates to the use of said suspensions in the seed crystallization of fat-based suspensions that contain disperse solid particles such as chocolates and chocolate-like masses or the like where the melts are seeded with the crystal seed suspension. The inventive method facilitates an improved dosability vis-à-vis seeding methods that use crystal powders since it is easier to dose liquids. The inventive mechanical/thermal shearing/extensional flow treatment of the seed crystal suspensions allows the production of substantially smaller seed crystals than according to conventional powder-based seed crystallization methods and thus an improved microhomogeneous mixture and higher seeding efficiency (reduced seed crystal share to obtain an optimum pre-crystallization) as well as an increased share of the highly stable β_1 crystal modification.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Fettschmelze-basierten Impfkristallsuspensionen, insbesondere zur Erzeugung stabiler, mikrodisperser Kakaoesterkristallsuspensionen, mit hohem β_1 -Modifikationsanteil und deren Einsatz bei der Impfkristallisation von fettschmelze-basierten, disperse Feststoffpartikel enthaltenden Suspensionen wie Schokoladen und schokoladeförmlichen Massen oder dergleichen, bei welchen die Schmelze mit der Kristallkeimsuspension geimpft wird. Hierdurch ergibt sich gegenüber Animpfverfahren mit Kristallpulvern eine verbesserte Dosierbarkeit, da Fluidisierung möglich ist. Ausserdem lassen sich durch die erfindungsgemässe mechanisch/thermische Scher-/Dehnströmungsbehandlung der Impfkristallsuspension

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/72695 A1



- (72) **Erfinder:** und
(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): WINDHAB, Erich [DE/CH]; Im Schanzgraben 142, CH-8261 Hemishofen (CH). ZENG, Yuesong [CN/CH]; Lerchenhalde 3906, CH-8046 Zürich (CH).
- (74) **Anwalt:** BEYER, Rudi; Am Dickebach 8, D-40883 Ratingen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ, HC, ID, IL, IN, JP, MX, NO, PL, RU, TR, UA, US, ZA.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- Veröffentlicht:**
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

deutlich kleinere Keimbildkerne als in herkömmlichen pulverbasierten Impfkristallisationsverfahren und in der Folge eine bessere mikrohomogene Feinmischung und höhere Impfeffizienz (reduzierter Impfkristallanteil zur Erreichung einer optimalen Vorkristallisation) ebenso wie ein erhöhter Anteil der höchststabilen β_{pp} -Kriszinalmodifikation erzielen.

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSCHMELZE
BASIERTEN IMPFKRISTALLSUSPENSIONEN**

Beschreibung

Gattung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettschmelze basierten Impfkristallsuspensionen, insbesondere zur Erzeugung stabiler mikrodisperser Kakaobutterkristallsuspensionen, mit hohem β_V -Modifikationsanteil, und deren Einsatz bei der Impfkristallisation von fettbasierten, disperse Feststoffpartikel enthaltenden Suspensionen wie Schokolade, schokoladeähnlichen Massen oder dergleichen.

Des weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum Durchführen dieses Verfahrens.

Stand der Technik

Ziel des sogenannten Vorkristallisationsschrittes in der konventionellen Herstellung von Schokolade und schokoladeähnlichen Massen ist die Erzeugung einer hinreichend großen Anzahl an Fettkristallkeimen, welche nach dem Ausformen bzw. Vergießen der Masse im anschließenden Abkühlprozeß die weitergehende Verfestigungskristallisation initiieren. Es ist dabei von besonderer Wichtigkeit, daß die im Vorkristallisationsschritt erzeugten Keimkristalle in einer gewünschten stabilen Kristallmodifikation vorliegen. Für das Kakaobutterfett-system sind dies die sogenannten β_v und β_{v1} -Kristallmodifikationen, in welchen die hauptsächlichsten Triglyceride der Kakaobutter (SOS, POP, SOP, S = Stearin, O = Olein, P = Palmitin) in einem triklinen Kristallgitter angeordnet vorliegen. Sogenannte instabile Modifikationen sind die γ - (amorph), α - (hexagonal) und β_v - (orthorhombisch) Kristallstrukturen. Die Modifikation der Kristallkeime beeinflusst die Bildung weiterer Kristalle bei der Abkühlung und Verfestigung der ausgegossenen vorkristallisierten Massen maßgeblich.

Sofern die Keimkristalle aus überwiegend instabilen Modifikationen bestehen, resultiert folglich auch ein überwiegend instabil erstarrtes Endprodukt nach Abschluß des Kühlvorganges im Produktionsprozeß. Während der Lagerung wandeln sich instabile Kristalle auch bei niedrigen Lagertemperaturen in stabile Modifikationen um, da diese thermodynamisch stabiler und damit energieärmer sind. Kristalle aus instabilen Modifikationen weisen ein weniger dichtes

Erstarrungsgefüge auf. Dieses sowie die bei der Modifikationsumwandlung ablaufenden Diffusionsprozesse bedingen, daß insbesondere niedrig schmelzende Fettanteile an die Oberfläche des Schokoladenproduktes „transportiert“ werden und dort einen kristallinen Film, sogenannter Fetteif, ausbilden. Dieser Fetteif bewirkt die Vergrauung der Schokoladenoberfläche und damit eine deutliche Beeinträchtigung der Schokoladenqualität. Werden bei der Vorkristallisation hinreichend stabile Kristallkeime erzeugt, zeigt sich während der Lagerung keine Fetteifaufbildung.

Neben der Erzeugung möglichst stabiler Kristallkeime bei der Vorkristallisation ist es insbesondere auch Ziel, die Gesamtmenge der erzeugten Kristallkeime ohne Gefährdung der effektiven Vorkristallisationsgüte möglichst zu minimieren, da dies zu einer erniedrigten Viskosität beim Ausgießen bzw. Ausformen der vorkristallisierten Masse und damit zu Verarbeitungsvorteilen führt. Niedrige Masseviskositäten sind Voraussetzung für die gleichmäßige Ausformung zum Beispiel bei Herstellung von Schalen für gefüllte Produkte (Hohlkörperherstellung), um gleichmäßige Wanddicken zu gewährleisten.

In herkömmlichen Vorkristallisationsverfahren werden ca. 0,5 bis 2 %, bezogen auf die Gesamtfettmasse, in Form von Keimkristallen verfestigt. In Abhängigkeit von der Herkunft der Kakaobutter (Provenienz) sowie aufgrund der physikalisch/chemischen Wechselwirkung zwischen den Triglyceriden (Fetten) und anderen Rezepturkomponenten (insbesondere Emulgatoren), kann die Kristallisationskinetik unterschiedlich ablaufen. Dies führt bei weitgehend festgelegter

Verweilzeit im industriellen Prozeß notwendigerweise zu starken Schwankungen im Vorkristallisationszustand, was sich auf die Produktqualität auswirkt. In der herkömmlichen Vorkristallisationstechnik wird versucht, durch Variation einer stufenweisen Temperaturführung eine möglichst optimale Vorkristallisation zu realisieren. Dies erfordert einerseits viel empirische Erfahrung, andererseits wird bereits bei kleinen Temperaturschwankungen im Vorkristallisationsprozeß (z. B. $\pm 1^\circ \text{C}$) die Einstellbarkeit der Kristallisationsgüte häufig problematisch.

Zur Kontrolle der Vorkristallisationsgüte dient in der herkömmlichen Prozeßkontrolle (offline) das sogenannte Tempermeterverfahren. Bei diesem Meßverfahren wird ein kleines Probenvolumen, welches bei Vorkristallisationstemperatur dem Vorkristallisationsapparat entnommen wird, in ein Proberöhrchen verbracht, in welchem ein Temperaturfühler zentrisch installiert ist. Das Proberöhrchen wird unter definierten Temperaturbedingungen (Wasserbad) gekühlt und der Temperaturverlauf in der Probe gemessen. Der ermittelte Temperaturverlauf reflektiert den Verlauf der Verfestigungskristallisation in der Probe. Die „Kristallisationsfreudigkeit“ kann auf diese Weise mit einem bestimmten Temperaturverlauf (als Funktion der Zeit) aufgrund der Vorkristallisationswärmefreisetzung der Probe identifiziert werden. Je nach Verlauf einer derartigen Temperaturkurve teilt der Praktiker in „Über-, „Unter- und „Gut-Temperiert“ ein.

Herkömmliche Verfahren bzw. Anlagen zur Vorkristallisation von Schokoladen arbeiten nach dem Prinzip einer stufenweisen Temperierung. Das bedeutet,

daß die bei Temperaturen $> 45^{\circ}\text{C}$ in einen Temper (Vorkristallisator) eintretende Schokoladenmasse in aller Regel in drei Temperierzonen zunächst leicht vorgekühlt (Temperierzone 1: ca. 30°C), dann unterkühlt (Temperierzone 2: 25° bis 27°C), und zuletzt auf Verarbeitungstemperatur erwärmt (Temperierzone 3: 28° bis 31°C) wird. Die Austrittstemperatur aus herkömmlichen Vorkristallisatoren (Tempem) beträgt zwischen 28° und 31°C , in seltenen Fällen leicht über 31°C . Wird eine Masse wie beschrieben vortemperiert, dann zeigt die direkte Analyse der entstandenen Keimkristalle, welche mittels einer sogenannten direkten DSC (Differential Scanning Calorimetry) Messung an der nach dem Kristallisator entnommenen Masse durchgeführt wird, ein typisches Kristallmodifikationsspektrum. Bei Kakaobutter als kontinuierlicher Fettphase besteht der überwiegende Kristallkeimanteil aus β_v -Kristallen (ca. 50 - 70 %), gefolgt von β_w -Kristallen (20 - 40 %) sowie zum Teil aus Resten an α -Kristallen (ca. 10 %). In aller Regel garantiert ein überwiegender Anteil an β_v -Kristallen, daß die Verfestigungskristallisation eine hinreichende Strukturqualität erreicht, um Fettreifstabilität und andere Qualitätsmerkmale (z. B. knackiges Bruchverhalten, zarter Schmelz) zu gewährleisten. Dennoch treten bei herkömmlich kristallisierten Schokoladenmassen, insbesondere dann, wenn auch niedrigschmelzende Fettanteile (z. B. Milchfett oder Nußöl) enthalten sind, häufig Qualitätsmängel durch Fettreifbildung auf. Teilweise zeigt sich der Fettreif erst nach 2 - 3 monatiger (teilweise auch längerer) Lagerung. Schokoladen mit Fettreif sind nicht verkäuflich bzw. führen zu Kundenreklamationen.

Aus der WO 98/30108 ist ein Verfahren zur Vorkristallisation von Schokoladen vorbekannt, bei welchem die Produktschmelze mit einem Kristallpulver direkt geimpft wird. Wie weiter unten noch dargestellt werden wird, ist das Impfen mittels Kristallpulvern mit zahlreichen Nachteilen für die Praxis verbunden.

Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, konzentrierte (5 – 35 Vol. % Kristallanteil) Impfkristallsuspensionen herzustellen, welche mikrodisperse (Teilchendurchmesser < 10 Mikrometer (μm)) nahezu ausschließlich ($\geq 95\%$) thermisch hochstabile (höchstschmelzende polymorphe Kristallmodifikation, z. B. β_{H} -Modifikation bei Kakacbutter) Fettkristalle beinhalten und diese in geringer Konzentration (Kristallanteil ca. 0.01 – 0.2 %) in den vorher auf Impftemperatur gebrachten Produktstrom kontinuierlich, gleichmäßig zuzudosieren sowie homogen einzumischen und damit herkömmliche Verfahren der Vorkristallisation derart zu verbessern, daß auch bei deutlicher Erhöhung (ca. 2 – 3° C) der Massetemperatur über bislang übliche Vorkristallisationstemperaturen (bei Schokoladen bisher maximal ca. 31° C) im Gegensatz zu herkömmlich vorkristallisierten Massen die Kristallkeime nicht derart abschmelzen, daß die gewünschte Kristallisationsinitierungskapazität bei Abkühlung der Masse verloren geht, sondern im erforderlichen Umfang erhalten bleibt, und daß damit auch bei erhöhten Giestemperaturen von ca. 34° C bei Schokoladen, oder stärkeren Giestemperaturschwankungen, einwandfrei kristallisierte Produkte mit sehr guten Qualitätseigenschaften hergestellt werden können, und darüber hinaus

WO 00/72695

PCT/EP99/03734

7

die bei den erfindungsgemäß hohen Verarbeitungstemperaturen sich einstellende Viskositätsniedrigung im Verarbeitungsprozeß vorteilhaft genutzt werden kann.

Des weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitzustellen.

Lösung der Aufgaben

Die Aufgaben werden durch die in den Patentansprüchen 1 und 13 wiedergegebenen Merkmale gelöst.

Weitere Ausführungsformen

Weitere erfinderische Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verfahrensweise sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 und 14 bis 22 beschrieben.

Einige Vorteile

In dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung konzentrierter (5 - 35 Vol. % Kristallanteil) Impfkristallsuspensionen, welche mikrodisperse (Teilchendurchmesser < 10 Mikrometer (μm)) ausschließlich thermisch hochstabile (höchstschmelzende polymorphe Kristallmodifikation, 50 - 95 % β_{V} -Modifikation bei Kakaobutter Rest β_{V} -Modifikation) Fettkristalle beinhalten in einem

erfindungsgemäßen bis zu drei Behandlungsschritte umfassenden Prozeß. Diese drei Prozeßschritte sind:

1. Ein Kaltsprühschritt, in welchem eine Fettschmelze (z. B. Kakaobutter) in einen unterkühlten Raum eingesprüht und zu einem rieselfähigen Pulver mit Pulverteilchengrößen von ca. $< 100 - 200$ Mikrometern (μm) bestehend aus zunächst instabilen Kristallmodifikationen (z. B. γ , α , β_{N} -Modifikationen bei Kakaobutter) verfestigt wird.
2. Ein mehrstufiger thermischer Konditionierungsschritt, in welchem eine Modifikationsumwandlung der Fettkristalle bis zum Erreichen von ca. 50 %-Anteil der höchststabilen Kristallmodifikation (β_{S} bei Kakaobutter) erfolgt.
3. Ein Scher-/Dehnbehandlungsschritt, in welchem unter mechanischem Energieeintrag das in einer Fettschmelze suspendierte Kristallpulver aus Schritt 2 gesichert/gedehnt wird, wobei unter geeigneter Abstimmung von mechanischem Energieeintrag, Temperatur und Verweilzeit eine Reduktion der suspendierten Kristallpartikelgröße durch partielle Abschmelz- und mechanische Zerteilungsvorgänge und eine nahezu vollständige (> 95 %) Modifikationsumwandlung in die höchstschmelzende Kristallmodifikation sowie eine Einstellung des Kristallanteils auf 5 - 35 Gew. % stattfindet. Der Scher-/Dehnbehandlungsschritt erfolgt bevorzugt in einem axial durchströmten konzentrischen Zylinderspalt mit rotierendem, in der

Drehzahl) einstellbaren Innenzylinder, welcher auch wandschabende Aufbauten aufweisen kann. Über die Drehzahl kann dann der Grad der Scherung und Dehnung weitgehend unabhängig vom Massenstrom eingestellt werden.

Die Zugabe von kaltgesprühtem (Prozeßschritt I) und konditioniertem (Prozeßschritt II) ca. 50%-igem β_v -Kakaobutterpulver ist grundsätzlich nur beim ersten Ansetzen der Impfkristallsuspension zwingend notwendig. Wird einem Rest dieser Suspension flüssige Kakaobutter zugesetzt, kann unter konstant gehaltenen Temperier- und Rührbedingungen innerhalb einer Zeit von ca. > 30 - 60 Minuten (abhängig vom mechanischen Energieeintrag) neue Impfsuspension erzeugt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Prozesses kann die Erzeugung einer Impfkristallsuspension auch ohne die Prozeßschritte I und II erfolgen, d. h. durch direkte Herstellung in einem Scherbehandlungsschritt der unterkühlten Fettschmelze. Hierbei besteht jedoch die Notwendigkeit zur Kristallkeimbildungsinitiation deutlich erniedrigte Wandtemperaturen der durchströmten Schergeometrie von ca. 10 bis 28° C (für Kakaobutter) einzustellen und die Verweilzeiten im Scherströmungsfeld hinreichend, d. h. auf 20 bis 500 s zu verlängern, um einen gewünschten Keimkristallgehalt von 5 bis 35 Gew. % einstellen zu können. In diesem speziellen Falle der Beschränkung auf Prozeßschritt III kann jedoch beim einmaligen Durchlauf des Scherbehandlungsschnittes unter erniedrigter Wandtemperatur kein β_v -Keimkristallgehalt

(bei Kakaobutter) > 50 % erreicht werden. Statt dessen bewirken die zur Beschleunigung von Kristallkeimbildungs- und Kristallwachstumskinetik notwendigerweise erniedrigten Wandtemperaturen die Entstehung zusätzlicher β_v -Keimkristalle (bei Kakaobutter) im Umfang > 50 %. Sofern ein mehrfacher Durchlauf des Scherbehandlungsschrittes realisiert wird, kann der β_v -Anteil gesteigert werden, wenn ab dem 2. Durchlauf auch eine Erhöhung der Wandtemperatur auf 25 – 32° C erfolgt. Ein mehrfacher Durchlauf des Scherbehandlungsschrittes kann prinzipiell auch durch Hintereinanderschaltung solcher Scherbehandlungsschritte erfolgen.

Bei Schokoladen oder schokoladeähnlichen Massen mit Kakaobutteranteilen am Gesamtfett von ≥ 5 % wird eine wie vorab beschrieben hergestellte Kristallkeimsuspension in Mengenanteilen mit 0,01 bis 0,2 Gew. % Kristallanteil (bezogen auf Gesamtmasse) zu der auf Temperaturen zwischen 32 und 34,5° C bei reinem Kakaobutterfett bzw. zwischen 27 und 34,5° C bei Massen mit Anteilen niedrig schmelzender Fette vorgekühlten Masse kontinuierlich zudosiert. Die mikrohomogene Vermischung erfolgt in einem in die Produktröhreitung integrierten, temperierten statischen Mischer.

Die Animpfung mittels einer Keimkristallsuspension läßt gegenüber einer direkten Animpfung mit Kristallpulvern deutliche Vorteile realisieren. Dies sind im wesentlichen:

1. **Verbesserte Dosierbarkeit**, da Fluiddosierung möglich. Die exakte Dosierung von Fettkristallpulvern ist vergleichsweise äußerst schwierig und mit Einschränkungen an die Dosiergüte nur in offene Behältnisse möglich. Offene Behältnisse sind in kontinuierlichen industriellen Prozessen nicht erwünscht (Hygiene, Betriebssicherheit).
2. **Bessere mikrohomogene Vermischung** in der Schokoladenmatrix ergibt sich aufgrund des Vorliegens einzelner Impfkristalle in der Suspension. Bei Dosierung von Impfkristallen in Pulverform resultiert in aller Regel eine Teilagglomeration der Pulverteilchen bereits vorab oder sobald der Kontakt zur Fluidphase hergestellt ist.
3. **Deutlich kleinere Keimkristalle** (ca. ≤ 1 bis 10 Mikrometer) sind in der Suspension durch deren mechanische und thermische Beanspruchung z. T. über sogenannte Sekundärnukleation erzeugbar. Vergleichsweise lassen sich mit kaltgesprühten oder kaltgemahlene Fettpulvern minimale Fettpartikelgrößen von nur ca. 20 - 200 Mikrometern erreichen. Somit kann mit scherbehandelten Impfkristallsuspensionen bei deutlich niedrigerer Impfkristallmassenzudosierung eine höhere Kristallkeimanzahl dichte im Produktvolumen (Schokolade) als mit Pulvern erreicht werden.

Dies führt zu einer homogenen und schnelleren Verfestigung des Produktes bei anschließender Kühlung in einem Kühltunnel.

4. Eine **höhere Impfeffizienz** kann trotz verringerter Gesamtmenge an zugesetzten Kristallen bei Einsatz von Impfkristallsuspensionen gegenüber Kristallpulvern zur Einstellung einer vergleichbaren Vorkristallisationsgüte (auf Grund Punkte 1 - 3) erreicht werden. Dies hat zur Folge, daß sich die Verarbeitungviskosität der Masse nach Impfkristallzudosierung im Falle von Impfkristallsuspensionen nicht wie bei Zusatz von Impfpulvern erhöht, sondern sogar weiter erniedrigt werden kann. Dies schafft Vorteile für den Weiterverarbeitungsprozeß (z. B. Gießprozeß).

Bei der Verfestigungskristallisation werden in Schokoladenmassen bzw. schokoladeähnlichen Massen, welche mit β_{vT} -Kristallsuspension geimpft wurden, überraschenderweise überwiegend β_v -Kristalle sowie gegebenenfalls ein sehr kleiner Anteil (< 5 %) an β_{vT} -Kristallen erzeugt. Damit weisen mit β_{vT} -Kristallkeimen impfvorkristallisierte Schokoladenmassen im Vergleich zu herkömmlich gut vorkristallisierten Schokoladenmassen in aller Regel kein signifikant zu höheren Schmelztemperaturen verschobenes Schmelztemperaturspektrum auf. α -Anteile werden nicht beobachtet. Da die β_{vT} -Modifikation ebenso wie die β_v -Modifikation (Impfkeime) dieselbe Kristallgitterstruktur (triklines Kristallgitter) besitzen, erscheint die beschriebene Auswirkung der β_{vT} -Animpfung, d.h. die Erzeugung von nahezu ausschließlich β_v -Kristallen, physikalisch durchaus folgerichtig, wenngleich überraschend.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen herkömmlicher Vorkristallisation und Impfvorkristallisation mit β_{vT} -Keimen besteht im Hinblick auf die mögliche

Austrittstemperatur aus dem Vorkristallisationsprozeß. In herkömmlich vorkristallisierten Massen, welche typischerweise bei Temperaturen von 28 - 31° C weiterverarbeitet werden (Gieß-, Formprozesse), sind bei Temperaturen \geq ca. 31,5 bis 32° C keine hinreichend wirksamen Mengen an Keimkristallen mehr vorhanden. Die Masse kristallisiert dann unkontrolliert. Im Falle der Impfkristallisation mit β_{v} -Kristallkeimsuspensionen werden selbst bei Masseaustrittstemperaturen (bzw. Impftemperaturen) von 34° - 34,5° C noch ausreichend Keimkristalle erhalten, um den weiteren Ablauf der Kristallisation definiert abfolgen zu lassen.

Im Unterschied zu im konventionellen Vorkristallisationsprozeß erzeugten β_{v} -Kristallkeimen besitzen die bei der Impfkristallisation zudosierten Kakaobutter β_{v} -Kristallkeime einen zu deutlich höheren Temperaturen verschobenen Schmelztemperaturbereich (ca. 34° - 39° C), jedoch dieselbe Kristallgitterstruktur (trikline Gitterstruktur). Der Schmelzbeginn von β_{v} -Impfkristallen liegt bei ca. 34° C. Herkömmlich erzeugte Keimkristalle in der Vorkristallisation sind bei 32,5° C bereits nahezu komplett abgeschmolzen. Damit resultiert für die herkömmliche Vorkristallisation in der Regel eine starke Abhängigkeit der Vorkristallisationsgüte von der Austrittstemperatur am Vorkristallisator (meist ca. 29° - 31° C). Produktionsübliche Schwankungen von \pm 0,5° - 1° C können bereits starke Vorkristallisationsunterschiede bewirken. Vergleichbare Temperaturschwankungen bei der Impfvorkristallisation im Temperaturbereich bis ca. 34° C (Mitteltemperatur) zeigen keinen Einfluß auf die Vorkristallisationsgüte.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften und Wirkungen ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Zeichnungen, in der die Erfindung - teils schematisch - beispielsweise veranschaulicht ist. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung von fettbasierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen Fettkeimkristallen und deren Einsatz bei der Impfkristallisation unter Einsatz von kaltgesprühtem Fettpulver;
- Fig. 2 eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung von fettbasierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen Fettkeimkristallen und deren Einsatz bei der Impfkristallisation ohne Einsatz von Fettpulver;
- Fig. 3 eine Darstellung der Vorrichtung zur Herstellung der Impfkristallsuspension sowie deren Dosierung und Einmischung bei der Impfkristallisation;
- Fig. 4 Einbauten in das Scher-/Dehnmodul zur verbesserten Kristallfeindispersierung;
- Fig. 5 eine Einzelheit aus Fig. 4 in größerem Maßstab, teils im Schnitt;

- Fig. 6 eine Einzelheit aus Fig. 4. abgebrochen dargestellt und in größerem Maßstab, ebenfalls im Schnitt;
- Fig. 7 Geometrie von rotierender Welle und wandschabenden Messereinheiten zur Erzielung alternierender Ausstreich-/Dehn und Wandabschabevorgängen;
- Fig. 8 eine vergleichende Untersuchung impfvorkristallisierter und konventionell vorkristallisierter Schokolade mittels Differentialthermoanalyse;
- Fig. 9 das Schmelztemperaturspektrum der reinen Impfkristallsuspension;
- Fig. 10 Temperkurven für bei unterschiedlichen Temperaturen impfvorkristallisierten Schokoladenmassen;
- Fig. 11 Temperkurven für eine konventionell bei verschiedenen Temperaturen vorkristallisierte Schokolade;
- Fig. 12 Viskosität impfkristallisierter Massen in Abhängigkeit der Zeit;
- Fig. 13 Schmelztemperaturspektren von nur in einem Scher-/Dehnmodul ohne Einsatz eines kaltgesprühten Kakaobutterpulvers erzeugten Impfkristallsuspensionen;

Fig. 14 Schmelztemperaturspektren von in einem 2-stufigen Scher-/Dehnmodul ohne Einsatz eines kaltgesprühten Kakaobutterpulvers erzeugten Impfkristallsuspensionen;

Fig. 15 Zweistufiges Scher-/Dehnmodul (Prinzipiskizze);

Fig. 16 Aufbau der Steuerung/Regelung zur Einstellung von Austrittstemperatur und Impfkristallgehalt und

Fig. 17 zeigt als Funktion der Drehzahl erzeugte Kristallgehalte einer Impfkristallsuspension zwischen 5 und 22 %.

Die Fig. 1 und 2 beschreiben das Verfahren zur Herstellung von fettbasierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen Fettkeimkristallen und deren Einsatz bei der Impfkristallisation schematisch.

Fig. 1 berücksichtigt den Einsatz von kaltgesprühten Fettpulvern als Ausgangskeimkristalle, während Fig. 2 die besondere erfindungsgemäße Ausführungsform des Verfahrens ohne den Einsatz von Fettpulvern beschreibt. Hier werden die Ausgangskeimkristalle in einem Scherbehandlungsschritt in der Fettschmelze direkt erzeugt.

WO 00/72695

PCT/EP99/03734

17

In Fig. 3 ist die Vorrichtung zur Erzeugung von erfindungsgemäßen konzentrierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen, feindispersen Fettkristallen dargestellt.

Das Bezugszeichen 1 bezeichnet einen Vorlagebehälter für Kakaobutter, in dem die Kristallsuspension bei etwa 32° bis 33° C bereitgehalten wird. Das Bezugszeichen 2 bezeichnet in Fig. 3 einen Vorlagebehälter mit Schokoladenmasse, die mit einer Temperatur von 50° C bereit gehalten wird.

Bei 3 ist ein statischer Mischer veranschaulicht, während 4 einen Wärmetauscher darstellt.

Mit dem Bezugszeichen 5 ist eine Dosierpumpe bezeichnet, während 6 eine Prozeßpumpe darstellt, mit der die Schokoladenmasse gefördert werden kann.

Bei 7 sind Umwälzthermostate dargestellt, während 8 ein sogenanntes Scher-/Dehnmödul betrifft. Mit 9 ist eine als Leitung ausgebildete Suspensionsrückführung bezeichnet und mit 10 eine mehrstufige thermische Konditionierung.

Das Bezugszeichen 11 bezeichnet einen Kältsprühurm, in dem die betreffende Fettmasse bei etwa -40° C bis 0° C kaltesprüh wird.

Ein Kakaobuttertank ist mit dem Bezugszeichen 12 bezeichnet, in dem die Kakaobutter bei 50° bis 60° C bereit gehalten wird.

Mit 13 ist ein 3-Wege Hahn bezeichnet, während 14 eine Drehmomentmeßvorrichtung betrifft. Das Bezugszeichen 15 betrifft eine Regeleinheit für das Scher-/Dehnmolul 8.

Fig. 4 beschreibt in das Schermodul 8 integrierte mitrotierende Einbauten, welche einerseits das Abschaben von neugebildeten Kristallen von der temperierten (gekühlten) Wand ermöglichen und andererseits bei entsprechender erfindungsgemäßer Formgebung der Einbauten (Fig. 4; Pos. 3), wie in Fig. 4 dargestellt, die Erzeugung von Dehnströmungen (in Strömungsrichtung beschleunigte laminare Strömungen) realisieren lassen. Dehnströmungen sind insbesondere effizient bei der Feindispersierung der Kristalle bzw. Kristallagglomerate.

In den Fig. 4 bis 6 sind die in das Schermodul 8 integrierten mitrotierenden, als Scher-/Dehnelemente ausgebildeten Einbauelemente 16, 17, 18 und 19 dargestellt, die im wesentlichen wie Tragflügel ausgebildet und zur einen, gleichen Seite hin konisch spitz bzw. verjüngt zulaufend gestaltet sind. Wie man insbesondere aus Fig. 4 erkennt, liegen die Einbauelemente 16 und 18 mit ihren spitz bzw. verjüngt zulaufenden Kantenbereichen 20, 21 an der inneren Zylinderwandfläche 22 einer Trommel an, in der ein motorsch angetriebener Wellenkörper 23 koaxial angeordnet ist. Diesem Wellenkörper 23 sind auf diametral gegenüberliegenden Seiten die beiden Einbauelemente 17 und 19 zugeordnet, die prinzipiell wie die Einbauelemente 16 und 18 gestaltet sind, also

eine ebenfalls flügelartige Erstreckung (Fig. 6) aufweisen und mit ihren spitz bzw. verjüngt zulaufenden Kantenbereichen 24 und 25 an der äußeren Peripherie 26 des Behälters 23 anliegen. Auf diese Weise sind die Einbauelemente 16 und 18 in der Lage, an der inneren Zylindermantelfläche 22 anzuliegen, und damit die Strömung im Spalt zwischen innerer Zylindermantelfläche 22 und den äußeren Kanten der Einbauelemente 16 und 18 zu beschleunigen, während die Einbauelemente 17 und 19 schabend an der Peripherie 26 anliegen.

Aus Fig. 4 ist ferner zu erkennen, daß die Einbauelemente 16 bis 19 jeweils über Lagerelemente 27 bis 30 mit dem Behälter 23 verbunden sind. Die Lagerelemente 27 bis 30 können synchron oder einzeln einstellbar und in der jeweiligen Position auch arretierbar sein. Des weiteren ist es möglich, die Lagerelemente 27 bis 30 so auszugestalten, daß sie in der Lage sind, die flügelartigen Einbauelemente 16 bis 19 hinsichtlich ihres Anstellwinkels einzustellen oder nachzustellen, um so die Kantenbereiche 20, 21 bzw. 24, 25 in Bezug auf die jeweilige Zylindermantelfläche räumlich und/oder mit dem erforderlichen Anpreßdruck zu positionieren und zu arretieren. Zu diesem Zweck kann den Lagerelementen 27 bis 30 auch ein jeweils nicht dargestelltes Federelement zugeordnet sein, so daß die flügelartigen Einbauelemente gegebenenfalls federelastisch an den zugeordneten Zylindermantelflächen anliegen. Dieses federelastische Anliegen kann auch durch Hydraulikzylinder erzielt werden (nicht dargestellt).

Die rotierenden Einbauelemente 16 bis 19 sind als Scherelemente ausgebildet und rotieren mit dem Wellenkörper 23. Die Elemente 17 und 19 ermöglichen das Abschaben von neu gebildeten Kristallen von der temperierten (gekühlten) Wand. Die Elemente 16 und 18 streichen die Fluidmasse an der inneren Zylindermantelfläche 22 aus. Des weiteren ergibt sich aus Fig. 5, daß bei entsprechender erfindungsgemäßer Formgebung der Einbauelemente 16 bis 19 sich Dehnströmungen in den verengenden Einströmquerschnitten zwischen den flügelartigen Einbauelementen 16 bis 19 einerseits und der zugeordneten Zylindermantelfläche 26 andererseits und damit beschleunigte laminare Strömungen realisieren lassen. Derartige Dehnströmungen sind insbesondere effizient bei der Feindispersierung der Kristalle bzw. Kristallagglomerate wie dies in Fig. 5 schematisch und ausschnittsweise angedeutet ist.

Für das Kaltsprühen der Fettschmelze in dem Kaltsprühturm 11 wird ein Kaltgasstrom erzeugt, welcher eine Temperatur von 10° bis 50° C unterhalb der Kristallisationstemperatur des gesprühten Fettsystems besitzt und Fettsprühpartikeln mit Durchmesser von ≤ 100 bis 200 Mikrometern (μm) besitzen, welche im Anschluß in die als Temperierkammer ausgebildete thermische, mehrstufige Konditionierung 10 überführt werden, wo in einer zwei- oder mehrstufigen thermischen Konditionierung die kontrollierte Modifikationsumwandlung (Ausbildung von ≥ 10 bis 50 % β_{nr} -Anteil) ohne Verklumpung der Sprühpulverpartikeln stattfindet. Anschließend werden die konditionierten Pulver in einem temperierten Rühr-/Mischbehälter in einer auf 32° bis 32,5° C unterkühlten Fettschmelze (Kakaobutter) suspendiert sowie im Anschluß daran diese

Sprühpulversuspension in dem kontinuierlich axial durchströmten Schermodul 8, bevorzugt bestehend aus einem konzentrischen Zylinderscherspalt, welcher ≤ 5 mm Spaltweite besitzt, bei gleichzeitiger Kühlung der Scherspaltaußenwand, also der inneren Zylindermantelfläche 22 unter Einstellung der axialen Durchströmgeschwindigkeit des Scherspalttes durch Rotation des als Innenzylinder ausgebildeten Behälters 23 derart gesichert, daß die Austrittstemperatur der Kristallsuspension aus dem Scherspalt aufgrund überlagerter viskoser Energiedissipation durch Scherung und Wärmeabfuhr zwischen 32° und 34° C auf 0,5° C genau einstellbar ist und gleichzeitig eine Feindispersierung der Kristalle auf Durchmesser von ≤ 10 Mikrometern (μm), von 100 bis 200 μm Ausgangsgröße und ferner Abhängigkeit von Wandtemperatur und Verweilzeit im Scherspalt die austretende Kristallsuspension auf Kristallgehalte von 5 bis 35 %, kontrollier- und regelbar über das auf den rotierenden Innenzylinder 23 übertragene Drehmoment, eingestellt wird. Danach wird die Impfkristallsuspension mit einer mechanisch schonend arbeitenden Dosierpumpe 5 dem auf 32° bis 34° C temperierten Produktstrom kontinuierlich zudosiert und in diesem mittels eines statischen Mischers 3 schonend und homogen eingemischt.

Die Dosierpumpe 5 stellt sicher, daß die axiale Durchströmgeschwindigkeit durch das Schermodul 8 entsprechend der Scherspaltweite und dem Dosiermassenstrom für die Zudosierung von 0,01 bis 0,2 % Kristallanteil zum Produktstrom eingehalten wird und entweder nach einmaligem Direktdurchlauf der Kristallsuspension durch das Schermodul 8 diese in den Produktstrom eindosiert oder aber aus dem Rührbehälter, in welchem im Schermodul 8 mehrfach

behandelte Kristallsuspension rückvermischt wird, diese Suspension in den Rückproduktstrom dosiert wird.

Über die Steuer-/Regeleinheit für das Schermodul 8 erfolgt eine Abstimmung der Drehzahl des als Innenzylinder ausgebildeten Wellenkörpers 23, der Wandkühltemperatur des Außenzylinders mit seiner Zylindermantelfläche 22 und dem Massedurchsatz bzw. der Verweilzeit im Reaktionsraum des Schermoduls 8, eingestellt über die Drehzahl der Dosierpumpe 5, und zwar derart, daß sich Impfkristallgrößen von ≤ 10 bis 20 Mikrometern (μm) einstellen lassen und die Austrittstemperatur der Suspension im Falle von Kakaobutter zwischen 32°C und $34,5^\circ\text{C}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,25^\circ\text{C}$, eingestellt werden kann.

Der in den Produktstrom des anzupfendenden Produktes (Schokoladenmassen oder dergleichen) zu integrierende statische Mischer 3 besitzt hinreichend große Durchströmspalten, in welchen bei für Schokoladenprodukten relevanten Viskositäten von ca. 0,1 bis 5 Pas und vorgegebenen Masseströmen die lokale viskose Energiedissipation hinreichend klein bleibt, um eine Erwärmung des Produktes auf Temperaturen größer $34,5^\circ\text{C}$ bei reinen β_V -Kakaobutter-Kristallkeimen zu vermeiden. Dabei ist es möglich, eine erhöhte Anzahl von ≥ 10 bis 12 statischen Mischelementen in Serie zu schalten, um eine minimale Mischgüte von 95 % zu gewährleisten.

In Fig. 7 ist eine alternative Geometrie des rotierenden Innenzylinders dargestellt, welche erfindungsgemäß wandschabende Elemente mit „Ausstreich-Dehnzonen“ erzeugt durch die ovale Geometrie des Innenzylinders vereint.

In Fig. 8 sind die mittels Differentialthermoanalyse DSC aufgezeichneten Schmelztemperatur- bzw. Schmelzenthalpiespektren vergleichend für zwei vorkristallisierte Schokoladenmassen nach Ablauf der Vorkristallisation mittels konventioneller und Impfkristallisationsmethode dargestellt. Die in Fig. 8 aufgezeigten Schmelzenthalpiespektren sind nach dem Verfestigungsprozeß aufgenommen. Es zeigt sich für die konventionell und die impfkristallisierte Masse ein überwiegend aus β_v -Kristallanteilen (ca. 65 – 75 %) bestehendes Fettkristallgefüge. Ein kleiner Peak im Bereich 34,5 – 37° C zeigt das Vorhandensein der β_{vr} -Impfkristalle.

Ferner ist das Schmelztemperaturspektrum der reinen Impfkristallsuspension in Fig. 9 aufgenommen.

In Fig. 10 sind sogenannte Temperkurven für bei unterschiedlichen Temperaturen impfvorkristallisierten Schokoladenmassen dargestellt. Diese Temperkurven beschreiben den Verlauf der Kristallisationswärmeentwicklung in einer Schokoladenmasseprobe, welche nach dem Vorkristallisationsprozeß entnommen und bei 8° C in einem Proberöhrchen im Wasserbad gekühlt wird. Sofern in der vorkristallisierten Masse hinreichend Keimkristalle vorhanden sind, bildet sich der S-förmige Temperaturverlauf aus. Die für 34° C Austrittstemperatur

aufgenommene Temperkurve für impfvorkristallisierte Schokoladenmasse zeigt immer noch den entsprechenden S-förmigen Temperaturverlauf.

Vergleichsweise zeigt Fig. 11 für eine konventionell kristallisierte Schokolade eine bei 32° C Austrittstemperatur aufgenommene Temperkurve mit bereits deutlich untertemperiertem (Kristallmangel!) Kurvenverlauf. Dies bedeutet das nicht mehr hinreichende Vorhandensein von Keimkristallen.

Vergleichende Untersuchungen der Qualitätseigenschaften von konventionell und impfvorkristallisierten Schokoladenmassen zeigten in einer Vielzahl von verschiedenen Rezepturen zumindest gleichartige Qualität der impfkristallisierten Masse, vielfach jedoch verbesserte Fettreifestabilität der impfkristallisierten Proben. In der Textur (Bruch, Bißfestigkeit) weisen impfkristallisierte Massen häufig eine leicht erhöhte Festigkeit gegenüber konventionell hergestellten Massen auf. Diese Festigkeitserhöhung wird in den meisten Fällen ebenfalls als gewünschte Verbesserung bewertet.

Insbesondere Massen mit Fremdfettanteilen, welche nur verzögert kristallisieren, können auf herkömmlichen Temperieranlagen nicht oder nur unvollständig vorkristallisiert werden. Dies hat zur Folge, daß ein langer Kühltunnel bzw. niedrige Kühlttemperaturen (mit nachhaltig negativen Folgen für den Oberflächenglanz) bzw. lange Verweilzeiten im Kühltunnel notwendig sind. Diese Nachteile lassen sich mittels Impfvorkristallisation deutlich reduzieren.

Besonders deutlich wird bei impfkristallisierten Massen deren stark erniedrigte Viskosität gegenüber herkömmlich kristallisierten und deren damit ebenfalls einhergehende verbesserte und längere Verarbeitbarkeit bei Prozeßaustrittstemperatur (vgl. Fig. 12). Eine erniedrigte Viskosität ist bei der Weiterverarbeitung von besonderem Vorteil. Entsprechend lassen sich auch Rezepturen mit verringertem Fettanteil und dennoch hinreichender Fließfähigkeit für den Weiterverarbeitungsprozeß mittels Impfkristallisationsverfahren erzeugen.

Fig. 13 zeigt anhand von kalorimetrischen Meßkurven (Schmelzenthalpiespektren), daß auch bei alleinigem Einsatz eines einstufigen Schermoduls hohe Anteile an β_v -Kristallanteilen (ca. 50 % Rest β_v) erzielt werden können (Kristallanteil entspricht der Fläche unter den gezeigten Kurven).

In Fig. 14 ist für ein zweistufiges Schermodul mit zwei Temperierzonen ebenfalls anhand der Schmelzenthalpiespektren gezeigt, daß der β_v -Kristallanteil mit dieser Schermodulausführung bei optimierter Abstimmung von Drehzahl (Stufe I: 900 1/min, Stufe II: Optimum bei 800 1/min), Wandtemperaturen (Stufe I: 10° C, Stufe II: 30° C) und Verweilzeit (Stufe I: 420 s, Stufe II: 420 s) bis zu ca. 90 % gesteigert werden kann.

Fig. 15 zeigt den schematischen Aufbau eines zweistufigen Schermoduls mit zwei Temperier- und Scherzonen. Die Innenzylinderbereiche können zusätzlich mit den in den Fig. 4 und 7 beschriebenen Einbauten bzw. Geometrien ausgeführt sein.

In Fig. 16 ist der prinzipielle Aufbau der Steuerung/Regelung für die Erzeugung von Impfkristallsuspensionen mit definiertem Impfkristallgehalt bei bestimmter Austrittstemperatur dargestellt. Eine Erfassung des Impfkristallgehaltes erfolgt indirekt über das an der Schermodulweile gemessene Drehmoment. Dieses steigt mit dem Kristallgehalt der Suspension und der einhergehenden Viskositäts-erhöhung ebenfalls an. Eine Erhöhung des Kristallgehaltes kann über eine Erniedrigung der Wandtemperatur und eine verlängerte Verweilzeit (= reduzierter Massenstrom) erreicht werden. Eine Drehzahlerhöhung beschleunigt die Kristallbildungskinetik bis zu einer optimalen Drehzahl. Eine weitere Drehzahlerhöhung bewirkt aufgrund verstärkter Energiedissipation eine Temperaturerhöhung und einhergehend ein teilweises Abschmelzen von Kristallen. Die optimale Drehzahl hängt damit von der Wandtemperatur ab. Kristallkeimgrößen stellen sich bei den beschriebenen Optimalbedingungen (vgl. Fig. 13, 14) auf ca. ≤ 10 Mikrometer ein. Der komplexe Zusammenhang der Größen: Wandtemperatur, Drehzahl und Verweilzeit (bzw. Massenstrom) mit den Ziel-/Regelgrößen Austrittstemperatur und Kristallgehalt kann aus den gesammelten Versuchsdaten in Form approximativer Zusammenhänge mittels Näherungsgleichungen beschrieben werden, welche dann als Steuer-/Regelalgorithmus implementiert werden. Eine elegantere Methode stellt der Einsatz von neuronalen Netzen dar, welche auch nicht lineare Zusammenhänge zwischen den genannten Größen „erlernen“ und beschreiben lassen. Nach dem „erlernten“ Muster wird dann die Steuerung/Regelung realisiert.

Fig. 17 zeigt als Funktion der Drehzahl einstellbare erzeugte Kristallgehalte zwischen ca. 5 und 22 % in der Impfkristallsuspension auf (hier unter Einsatz eines zweistufigen Schermoduls mit wandschabenden Einbauten mit folgenden Einstellgrößen: Stufe I: $n = 900$ rpm, Kühlwassertemperatur = 10° C, Stufe II: Drehzahl wurde variiert, Kühlwassertemperatur = 30° C (Verweilzeiten vgl. Fig. 17).

Die in der Zusammenfassung, in den Patentansprüchen und in der Beschreibung beschriebenen sowie aus der Zeichnung ersichtlichen Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

Bezugszeichentliste

- 1 Vorlagebehälter mit Kakaobutterkristallsuspension (32° - 33° C)
- 2 Vorlagebehälter mit Schokoladenmasse (50° C)
- 3 Mischer, statischer
- 4 Wärmetauscher
- 5 Dosierpumpe
- 6 Prozeßpumpe
- 7 Umwälzthermostate
- 8 Scher-/Dehnmodul, Scher-/Dehnströmungsmodul
- 9 Suspensionsrückführung
- 10 thermische Konditionierung, mehrstufige
- 11 Kältsprühurm (-40° - 0° C)
- 12 Kakaobuttertank (50° - 60° C)
- 13 3-Wege-Hahn
- 14 Drehmomentmeßvorrichtung
- 15 Regeleinheit für Schermodul 8
- 16 Einbauelement als Scherelement, flügelartiges
- 17 " " " " "
- 18 " " " " "
- 19 " " " " "

WQ 00/72695

29

PCT/EP99/03734

20	Kantenbereich, verjüngter
21	" " "
22	Zylindermantelfläche, innere
23	Behälter, motorangetrieben, Wellenkörper
24	Kantenbereich, verjüngter
25	" " "
26	Peripherie des Behälters 23
27	Lagerelement
28	"
29	"
30	"
M	Motoren
SK1	Scher-/Dehnmodul 1
SK2	Scher-/Dehnmodul 2
t	Zeit in Minuten
rpm	Drehzahl pro Minute
°C	Grad Celsius
Ra	Radius der Zylindermantelfläche
R _{ii}	Innenzylinderradius (Schermodul Stufe II)
R _i	Innenzylinderradius (Schermodul Stufe I)
β _v	Kristallmodifikationsform mit Schmelzbereich ca. 26° - 32°C
β _{vi}	Kristallmodifikationsform mit Schmelzbereich ca. 34° - 39°C
Pas	Pascal · Sekunde = Maß für dynamische Viskosität
mJ/(s mg)	spezifischer Wärmestrom (Millijoule pro Sekunde und Milligramm)

WO 00/72695

30

PCT/EP99/03734

Literaturverzeichnis

WO 98/30108

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettschmelze-basierten Impfkristallsuspensionen, insbesondere zur Erzeugung stabiler mikrodisperser Kakaobutterkristallsuspensionen, mit hohem β_V -Modifikationsanteil, und deren Einsatz bei der Impfkristallisation von fettbasierten, disperse Feststoffpartikel enthaltenden Suspensionen wie Schokolade, schokoladeähnlichen Massen oder dergleichen, mit einstellbarem Gesamtkristallgehalt (I), Anteil an hochschmelzender β_V -Kristallmodifikation (II) sowie mittlerer Kristallgröße (III), wobei kaltgesprühte Fettpulver einer stufenweisen thermischen Konditionierung derart unterzogen werden, daß ohne Verklumpung der Pulverteilchen eine Modifikationsumwandlung des polymorphen Fettsystems soweit voranschreitet, daß die thermisch hochstabile β_V -Kristallmodifikation zu einem Anteil von ≥ 10 Prozent ausgebildet wird, das derart konditionierte Fettpulver zu ≥ 1 Prozent in einer kristallfreien auf etwa $1^\circ - 2^\circ$ C unterhalb der Schmelzenthalpiepeak-Minimaltemperatur der β_V -Kristallmodifikation temperierten Fettschmelze suspendiert wird, und diese Fettpulversuspension unter definierter Abstimmung von mechanischen und thermischen Bedingungen sowie der Verweilzeit in einer Scher-/Dehnströmung behandelt wird bis zur Erreichung der einzustellenden Charakteristika: Gesamtkristallgehalt, β_V -Modifikationsanteil und

mittlerer Kristallgröße, und die somit erzeugte Impfkristallsuspension in den Produktstrom einer vorzukristallisierenden Schokolade oder schokoladeähnlichen Masse mit Impfkristallanteilen zwischen 0,01 und 0,2 Prozent (bezogen auf Gesamtmasse) gleichmäßig zudosiert und danach im Produktstrom schonend, homogen und kontinuierlich vermischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung der kaltgesprühten Pulver das Versprühen einer Kakaobutterschmelze in einen tiefgekühlten Raum (Sprühturm) derart erfolgt, daß die mit bestimmter Tropfengrößenverteilung von 1 bis 200 Mikrometern feinstzerstäubt erzeugten Schmelzetropfen zu einem Kaltgasstrom, in welchem sie eingesprüht werden, relativ bewegt und mittels definierter Einstellung der Temperaturen des Kaltgases (-40 bis 0° C) und der eingesprühten Kakaobutterschmelze (+40° bis +60° C) sowie einer auf die Tropfengrößenverteilung abgestimmten Kaltgasgeschwindigkeit (0,1 – 1 m/s) definiert kristallisiert und anschließend bei Kaltgastemperatur ausgetragen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Ausbildung/Erhöhung des β_{II} -Anteils in den bei -40° C bis 0° C kaltgesprühten Kakaobutterpulvern vorgenommene thermische Konditionierung der Pulver mehrstufig, bevorzugt zweistufig derart erfolgt, daß die möglichst schnelle Modifikationsumwandlung von instabilen zu hochstabilen Kristallmodifikationen ohne Verklumpung der Fettpulverpartikel, bei deren

Lagerung als Pulverschüttung gewährleistet ist, was beispielsweise bei der zweistufigen Kombination mit 12° C für > zwei Tage (I Stufe) und danach bei 25° C für > 30 Tage (II Stufe) realisiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Falle eines reinen Kakaobuttersystems die Suspendierung von ≥ 1 Prozent des konditionierten Sprühfettpulvers in einer weitgehend kristallfreien unterkühlten Fettschmelze bei einer Temperatur von 26 - 32,5° C vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermisch/mechanische Behandlung der Sprühfettpulversuspension in einem Scher-/Dehnströmungsfeld räumlich homogen unter Einstellung der wirksamen Schubspannungen bzw. Schergeschwindigkeiten und Temperaturen ein- oder mehrstufig erfolgt und durch teilweises Abschmelzen niedriger schmelzender Kristallmodifikationen und die mechanische Dispergierung/Zerkleinerung der Kristalle eine Reduktion der mittleren Kristallgröße von ca. 100 (Sprühfettpulver) auf < 10 Mikrometer (μm) stattfindet und ein stationärer Zustand mit einem Kristallgehalt in der Suspension von 5 bis 35 Volumenprozenten Kristallanteil einstellbar ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Herstellung einer Impfkristallsuspension, ausgehend von kaltgesprühten und thermisch konditionierten Kakaobutterpartikeln, diese einen

Anteil von ≥ 10 Prozent an höchststabilen β_v -Kristallmodifikationen aufweisen, welcher anschließend unter erhöhtem mechanischen Energieeintrag in der Fettpulver/Fettschmelze-Suspension bei etwa 32° bis 34° C auf > 95 Prozent erhöht wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Rest der vorher erzeugten Impfkristallsuspension flüssige Kakaobutter zugesetzt wird, welche unter konstant gehaltenen Temperier- und Rührbedingungen innerhalb einer Zeit von kleiner 60 Minuten zur Herstellung neuer Impfsuspension verwendet wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf den Einsatz von kaltgesprühtem Kakaobutter(Fett-)pulver als Kristallisationspromotoren ganz verzichtet wird und der gesamte Impfkristallgehalt in der Impfkristallsuspension direkt im mechanisch-/thermischen Behandlungsschritt in einem Scher-/Dehnströmungsfeld erzeugt wird, wobei die Wandtemperatur auf 10 bis 25° C abgesenkt, die Verweilzeit auf > 150 s erhöht und an der Wand gebildete Fettkristalle kontinuierlich abgeschabt und mit der Fettschmelze vermischt werden
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der vorgekühlte Produktstrom bei einer Temperatur zwischen 32° und 35° C mit der Kristallsuspension beimpft wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Impfung kontinuierlich durch Eindosieren und schonendes, mikrohomogenes Vermischen derart vorgenommen wird, daß ein teilweises Aufschmelzen der Impfkristalle im Produktstrom z. B. durch erhöhte lokale Energiedissipation vermieden wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Impfkristallsuspension mit Mengenanteilen von 0,01 bis 0,2 % Impfkristalle, bezogen auf die Gesamtmasse des Produktes, dem Produktstrom kontinuierlich zugeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß anstelle des Kakaobutterfett basierten Schokoladensystems, Suspensionen mit anderen Fetten als kontinuierliche Phase in vergleichbarer Weise angeimpft werden, wobei die einzusetzenden Fettkristallkeime fettsystemspezifisch geeignete höherschmelzende Triglycendmischungen darstellen.
13. Vorrichtung bestehend aus einem Kaltsprühurm (11), einer Temperierkammer, einem Suspensions-Rührbehälter, einem Scher-/Dehnströmungsmodul, einer Pumpe und einem statischen Mischer (3) zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei im Kaltsprühurm (11) das Kaltsprühen der Kakaobutterfettschmelze bzw.

einem Gemisch aus Kakaobutter und anderen Fetten erfindungsgemäß in einem Kaltgasstrom vorgenommen werden kann, welcher auf eine Temperatur von 10° - 50° C unterhalb der Kristallisationstemperatur der am niedrigsten schmelzenden Fettkomponente des gesprühten Fettsystems einstellbar ist und mittels Einstoffdüse bei Sprühdrukken von 1 - 500 bar Überdruck Fettsprühpartikelchen mit Durchmessern < 50 - 500 Mikrometern (μm) erzeugt werden können, welche im Anschluß in die Temperierkammer überführt werden, wo in einer zwei- oder mehrstufigen thermischen Konditionierung (10) bei einstellbaren Temperatur-Zeit-Verläufen mit Plateautemperaturen von bevorzugt -10 und $+25$ bzw. $+28^{\circ}$ C die kontrollierte Modifikationsumwandlung (Ausbildung von > 10 - 50 % β_{w} -Anteil) ohne Verklumpung der Sprühpulverteilchen stattfindet, und anschließend die derart konditionierten Pulver in einem auf ca. 26 - $32,5^{\circ}$ C temperierten Ruhr-/Mischbehälter, welcher mit schonend bei kleinen Drehzahlen homogen mischenden Röhrelementen bestückt ist, in einer auf bis ca. 26 - $32,5^{\circ}$ C unterkühlten Kakaobutterfett- bzw. Fettgemischschmelze suspendiert werden sowie im Anschluß diese Sprühpulver-Fettkristallsuspension in einem kontinuierlich axial durchströmten Scher-/Dehnströmungsmodul (8), erfindungsgemäß bevorzugt bestehend aus einem konzentrischen oder exzentrischen Zylinderscherspalt, welcher ≤ 5 mm Spaltweite besitzt, bei gleichzeitiger auf 5 - 30° C Wandtemperatur einstellbarer Kühlung der Scherspaltaußenwand unter Einstellung der axialen Durchströmungsgeschwindigkeit des Scherspaltess auf ≤ 1 cm/s und Rotation des Innenzylinders mit Umfangsgeschwindigkeiten von 0,2

bis 2 m/s derart geschert wird, daß die Austrittstemperatur der Kristallsuspension aus dem Scherspalt auf Grund überlagerter viskoser Energiedissipation durch Scherung und Wärmeabfuhr zwischen 32° und 34,5° C auf 0,5° C genau einstellbar ist und gleichzeitig eine Feindispersierung der Kristalle auf mittlere Durchmesser von < 10 - 20 Mikrometer (μm) (von ca. 50 - 500 μm Ausgangsgröße) erfolgt sowie ferner abhängig von Scherung, Wandtemperatur und Verweilzeit im Scherspalt die austretende Kristallsuspension auf Kristallgehalte von 5 - 35 %, kontrollier- und regelbar über das auf den rotierenden Innenzylinder übertragene Drehmoment, eingestellt werden kann, und danach diese Impfkristallsuspension mit einer mechanisch schonend arbeitenden Dosierpumpe (5) dem auf 32° - 34,5° C temperierten Produktstrom einer Schokolade oder schokoladeähnlichen Masse kontinuierlich in kleinen Mengen von ≤ 1 % Kristallkeimsuspension pro kg Produkt zudosiert und in diesem mittels eines statischen Mischers (3) schonend und homogen eingemischt wird.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der temperierte Konditionierraum mit rotierenden oder vibrierenden Einbauten (16) bestückt ist, um eine permanente Bewegung der Pulver, erzeugt durch Rotation bzw. Vibration der eingebauten Elemente oder der Mischkammer selbst zu realisieren und damit eine beschleunigte thermische Konditionierung der Sprühpulver bei erhöhten Temperaturen (bis 28° C bei der Erzeugung der β_v -Kristallmodifikation) unter Vermeidung von Klumpenbildung bevorzugt zu ermöglichen.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Scher-/Dehnströmungsmodul (8) zur Behandlung der Sprühpulversuspensionen mit dem Innenzylinder mitrotierende Einbauten besitzt, welche entweder wandschabend an der Innenwand des gekühlten Außenzylinders angeordnet sind und/oder verengte Spalte zwischen Innen- und Außenzylinderwand oder zusätzlich in den Einbauten selbst ausbilden, in welchen eine lokale Beschleunigung der Strömung erfolgt und damit Dehnströmungseffekte wirksam werden, womit erfindungsgemäß eine verbesserte Feindispergierung durch alternierendes Ausstreichen (=Dehnen + Scheren) und Abschaben der Fettkristalle bzw. Fettkristallagglomerate an bzw. von der gekühlten Wand erreicht wird.
16. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Scher-/Dehnströmungsmodul (8) in eine Bypassleitung zu einem Rührbehälter integriert ist, so daß die feindispergierte, im Schermodul (8) behandelte Kristallsuspension in diesem Rührbehälter rückvermischbar wird mit noch nicht mechanisch behandelter Suspension und nach einigen Passagen des Rührbehälterinhaltes durch das Schermodul (8) über einen integrierten 3-Wege-Hahn (13) ein Umschalten des Kreislaufbetriebes auf Zudosierung in die Produktleitung ermöglicht wird.

17. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Schermodul (8) eine Dosierpumpe (5) vorangeschaltet ist, welche die axiale Durchströmungsgeschwindigkeit des Schermoduls (8) entsprechend der Scherspaltweite dem Dosiermassenstrom und der Kristallkonzentration in der Impfkristallsuspension entsprechend einer Zudosierung von 0,01 bis 0,2 % Kristallanteil zum Produktstrom einstellen läßt und entweder nach einmaligem Direktdurchlauf der Kristallsuspension durch das Schermodul (8) diese in den Produktstrom eindosiert oder aus dem Rührbehälter, in welchem im Schermodul (8) mehrfach behandelte Kristallsuspension rückvermischt wird, diese Suspension in den Produktstrom dosiert.
18. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13 und 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Schermodul (8), axial in zwei Zonen geteilt ist, und die erste Zone eine Kühlzone darstellt, die mit Wasser einer Temperatur von ca. 10 bis 15° C gekühlt wird und damit eine starke Kristallbildung (Gemisch von β_{V1} -, β_{V2} - und β_{V3} -Modifikationen) in der Kakaobutterfettschmelze hervorruft, und wobei die zweite Zone mit Kühlwasser einer höheren Temperatur von 25 – 30° C temperiert wird, um die instabilen β_{V1} -Kakaobutterkristalle aufzuschmelzen, den β_{V1} -Modifikationsanteil zu erhöhen und die Viskosität einzustellen, wobei dann die erzeugte Kakaobutterkristallsuspension mit 10 bis 30 % Kristallanteil mit Anteilen von 0 – 50 % β_{V2} - und 50 bis 100 % β_{V1} -Kristallmodifikation mittels Dosierpumpe (5) direkt in den Produktstrom einer vorzukristallisierenden Schokolade oder schoko-

ladeähnlichen Masse mit Impfkristallanteilen zwischen 0,01 und 0,2 % (bezogen auf Gesamtmasse) gleichmäßig zudosiert und danach im Produktstrom schonend, homogen, kontinuierlich vermischt wird.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Scherspalt zwischen der Außenwand des rotierenden Innenzylinders und der Innenwand des temperierten Außenzylinders in der ersten Kühlstufe klein ist ($Ri/Ra \geq 0,8$), und in der zweiten Kühlstufe groß ist ($Ri/Ra < 0,8$), so daß die in der ersten Kühlstufe bei starker Kühlung gebildeten instabilen Kristalle aufgrund starker Scherung (Scherspannungen: 1000 – 2000 Pa) schnell zu stabilen β_v - und β_{vT} -Kristallen umgewandelt werden, und in der zweiten Kühlstufe die Scherung durch die Vergrößerung des Scherspaltes reduziert ist, um eine zusätzliche lokale Erwärmung der mit Kristallen angereicherten Kristallsuspension durch viskose Energiedissipation hinreichend klein zu halten.
20. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß über eine Steuer-/Regelinheit für das Schermodul (δ) eine Abstimmung der Drehzahl (Stellgröße 1) des Innenzylinders (gegebenenfalls mit Einbauten), der Wandkühltemperatur (Stellgröße 2) des Außenzylinders und dem Massendurchsatz (Stellgröße 3) bzw. der Verweilzeit im Reaktionsraum des Schermoduls (δ), letztere eingestellt über die Drehzahl der Dosierpumpe (5) derart erfolgt, daß sich die Austrittstemperatur der Suspension (Ziel-/Regelgröße 1) im Falle von Kakaobutter zwischen 30 und 34,5° C

mit einer Genauigkeit von $\pm 0,25^\circ \text{C}$ und der Kristallgehalt der Suspension (Ziel-/Regelgröße 2) zwischen 10 und 30 % ($\pm 1\%$) einstellen lassen, wobei durch die über Spaltgeometrie und Drehzahl bestimmte Scherung/Dehnung der Kristallsuspension Impfkristallgrößen von $\leq 10 - 20$ Mikrometer (μm) entstehen lassen.

21. Vorrichtung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Steuer-/Regeleinheit zusätzlich ein an der Welle des Schermoduls (8) gemessenes Drehmoment-Meßsignal zugeführt wird, welches unter gegebenen Einstellungen für Drehzahl, Massenstrom und Wandkühltemperatur eine direkte Korrelation mit der erzeugten Impfkristallkonzentration zuläßt und damit eine Kontrolle oder Steuerung der Austrittskristallkonzentration realisieren läßt.

22. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der in den Produktstrom des anzuimpfenden Produktes (Schokoladenprodukt) zu integrierende statische Mischer (3) hinreichend große Durchströmungsspalte besitzt, in welchen bei für Schokoladenprodukte relevanten Viskositäten (von ca. $0,1 - 5 \text{ Pas}$) und vorgegebenen Massenströmen, die lokale viskose Energiedissipation hinreichend klein bleibt, um eine lokale Erwärmung des Produktes auf Temperaturen größer $34,5^\circ \text{C}$ (bei reinen β_V -Kakaobutter Kristallkeimen) zu vermeiden, und eine erhöhte Anzahl von > 10 bis 12 statischen Mischelementen in Serie geschaltet werden, um eine Mischgüte von 95 % zu gewährleisten.

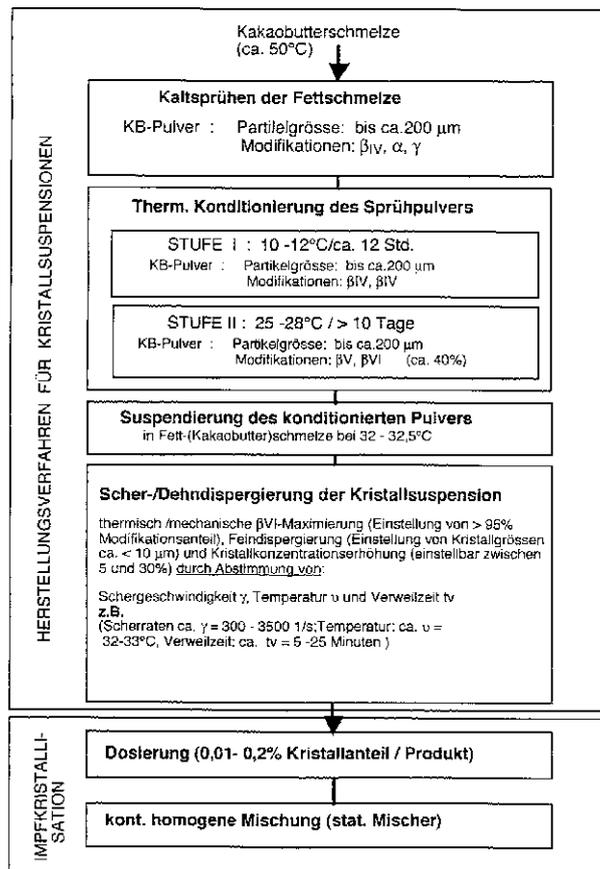


Fig. 1

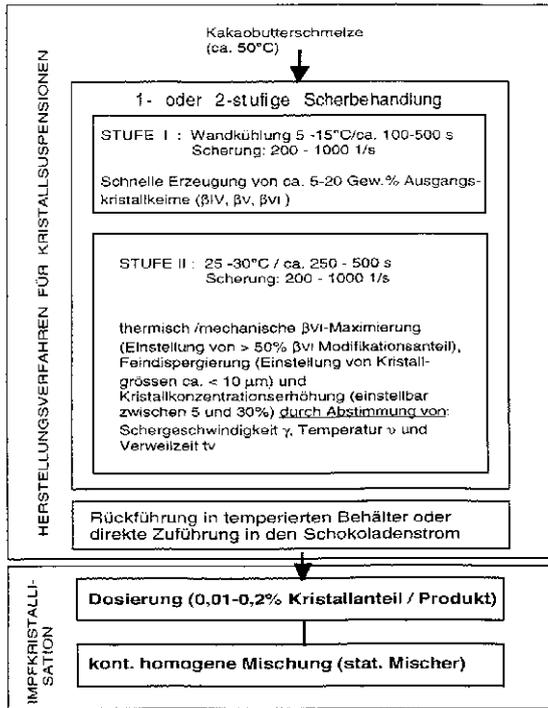
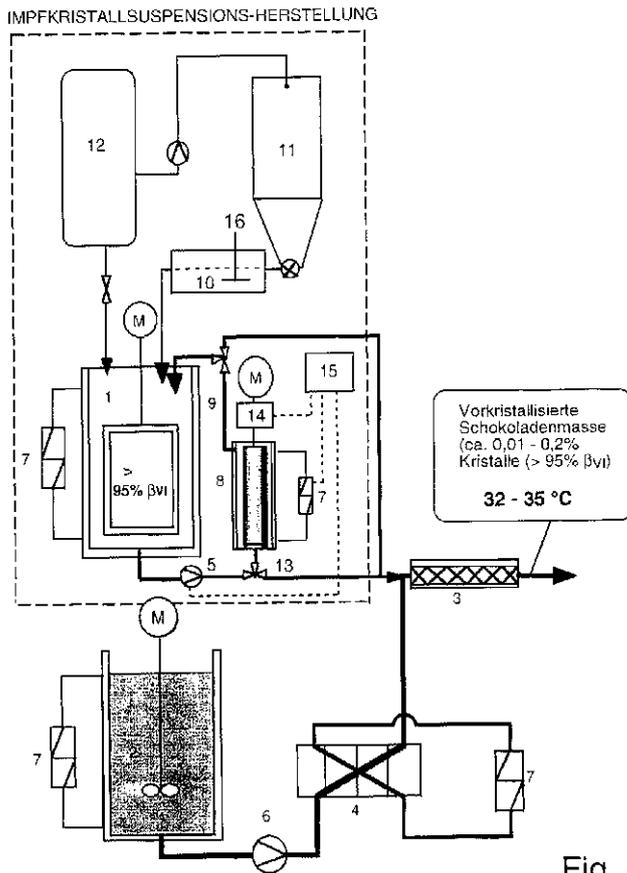


Fig. 2



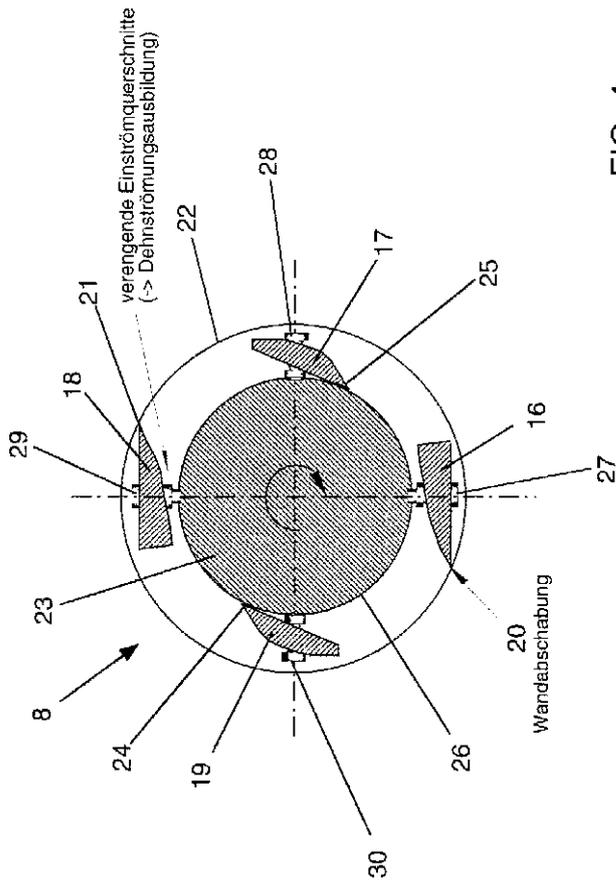
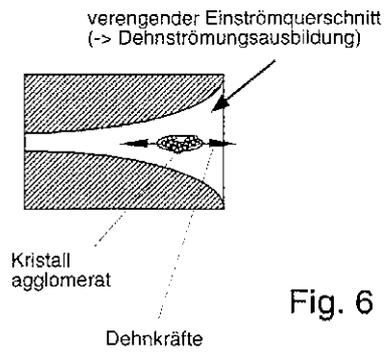
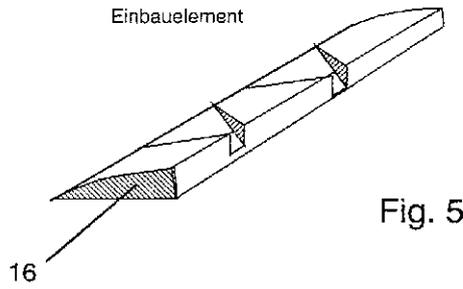


FIG. 4



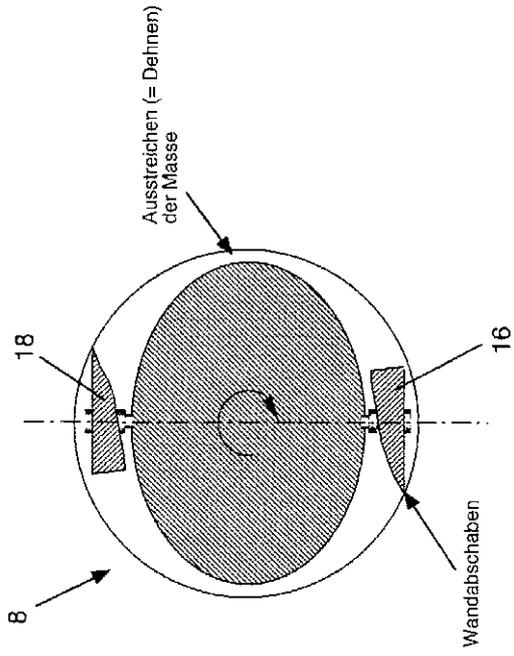


Fig. 7

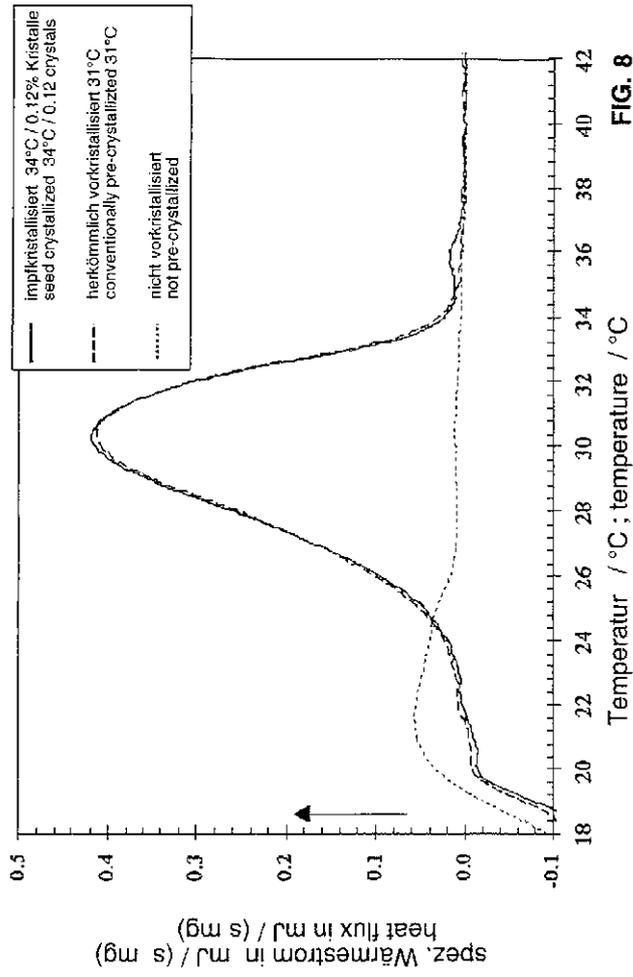


FIG. 8

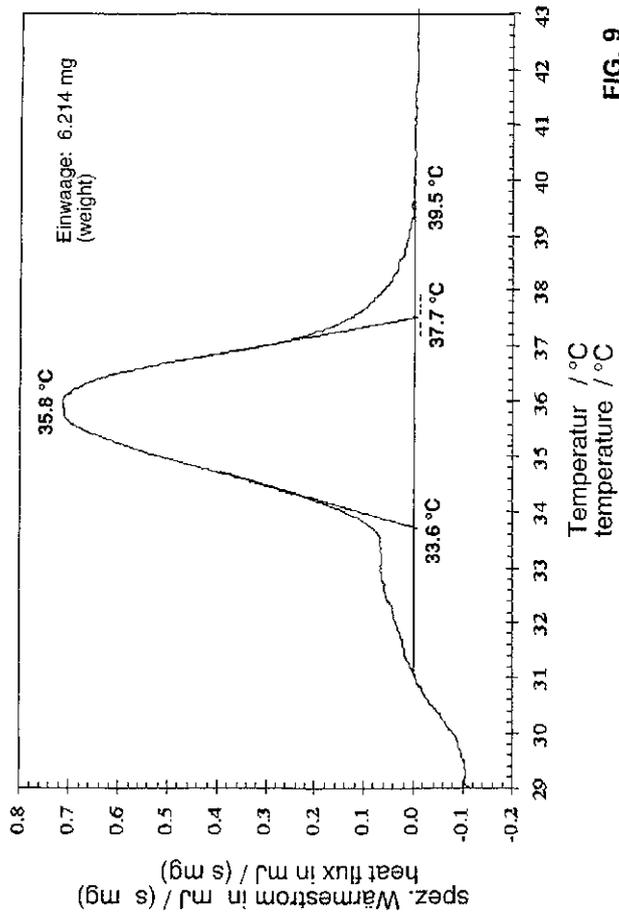


FIG. 9

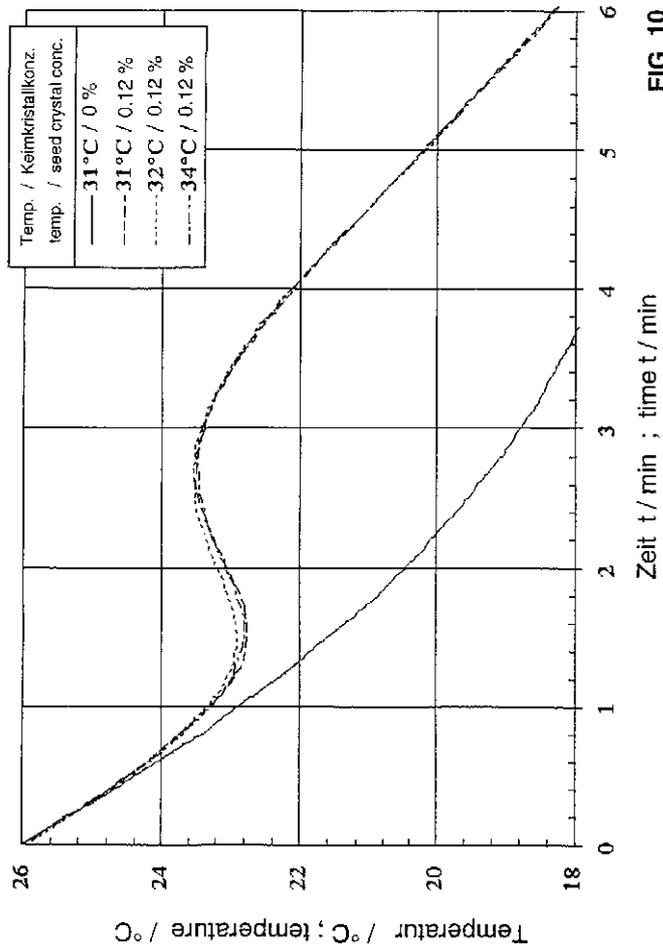


FIG. 10

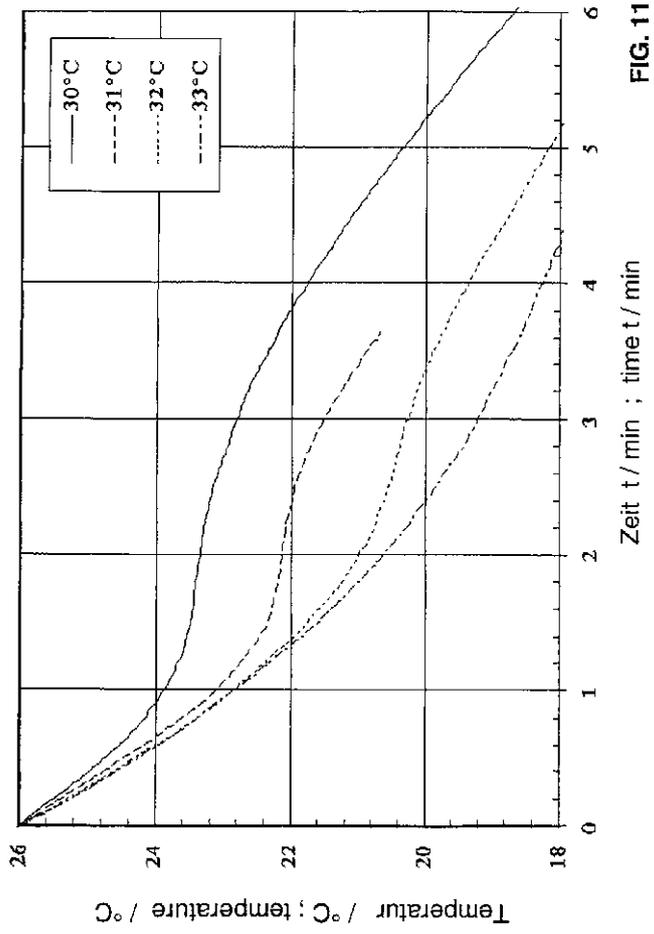


FIG. 11

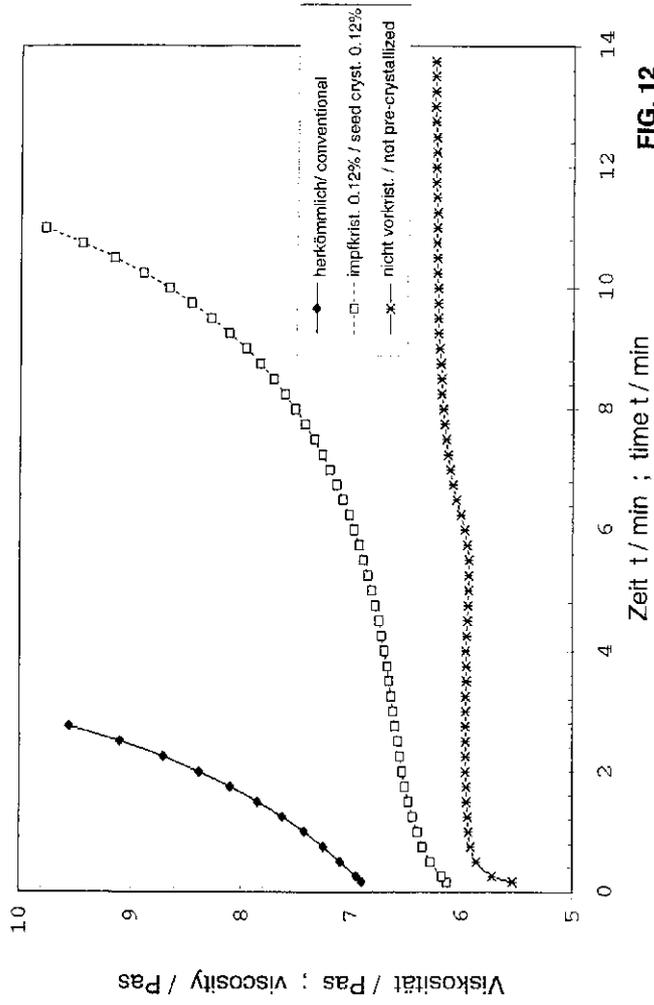


FIG. 12

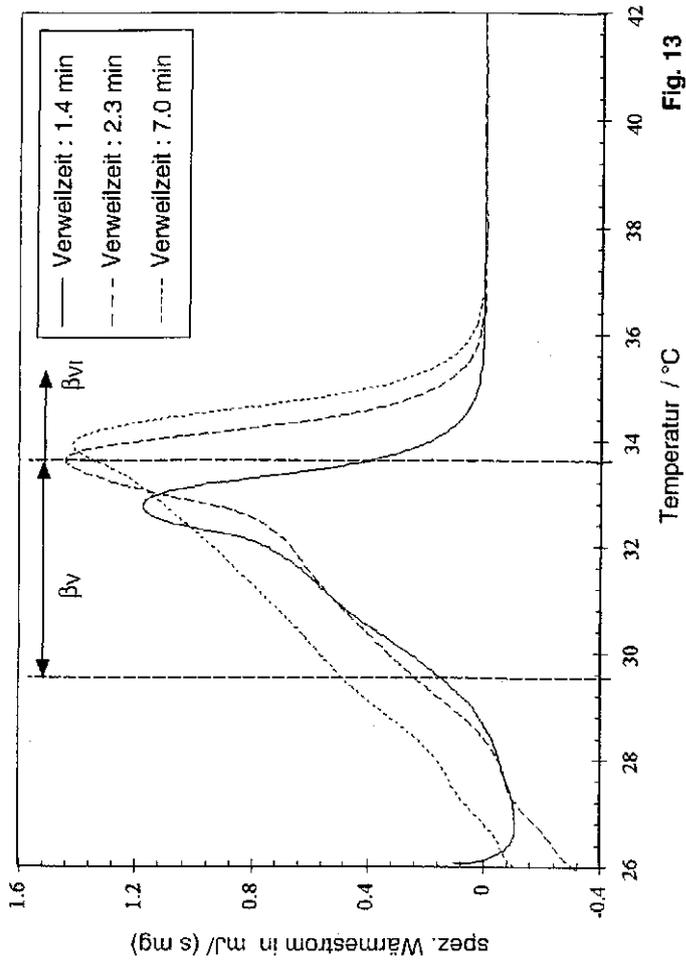


Fig. 13

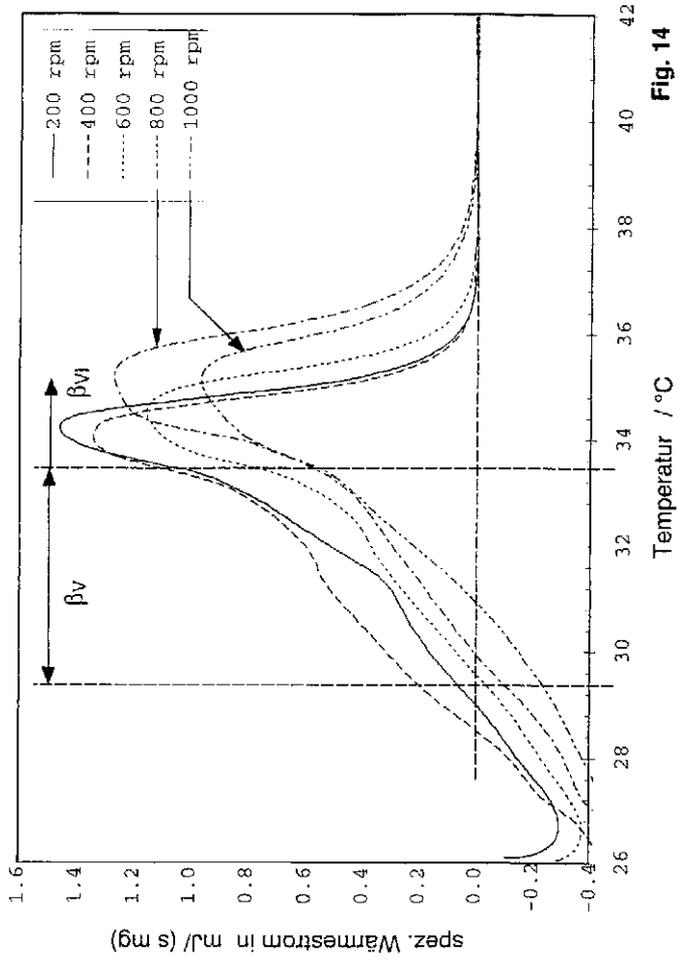


Fig. 14

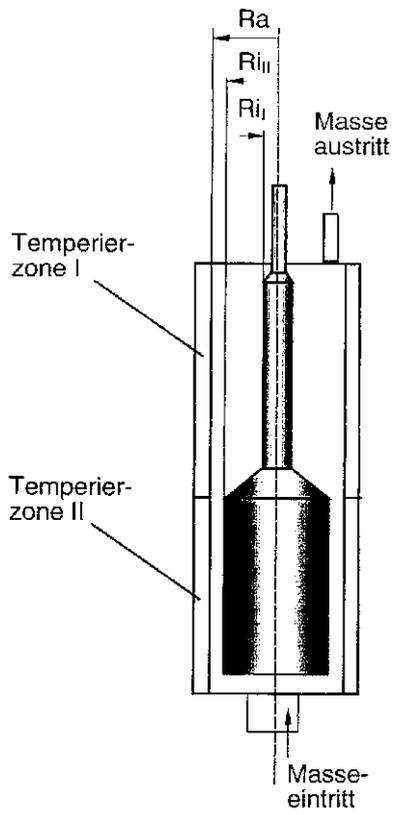


Fig. 15

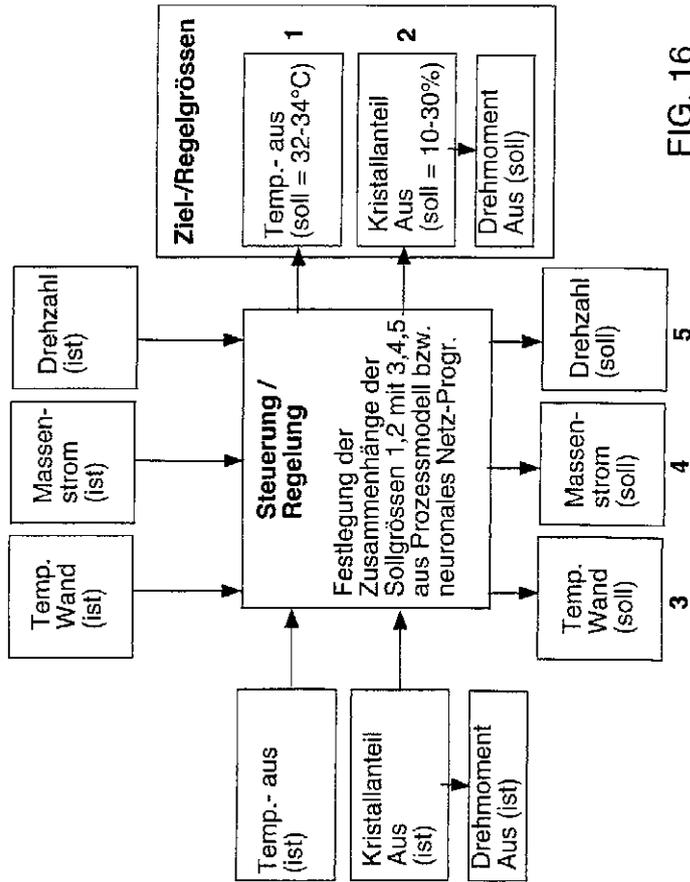


FIG. 16

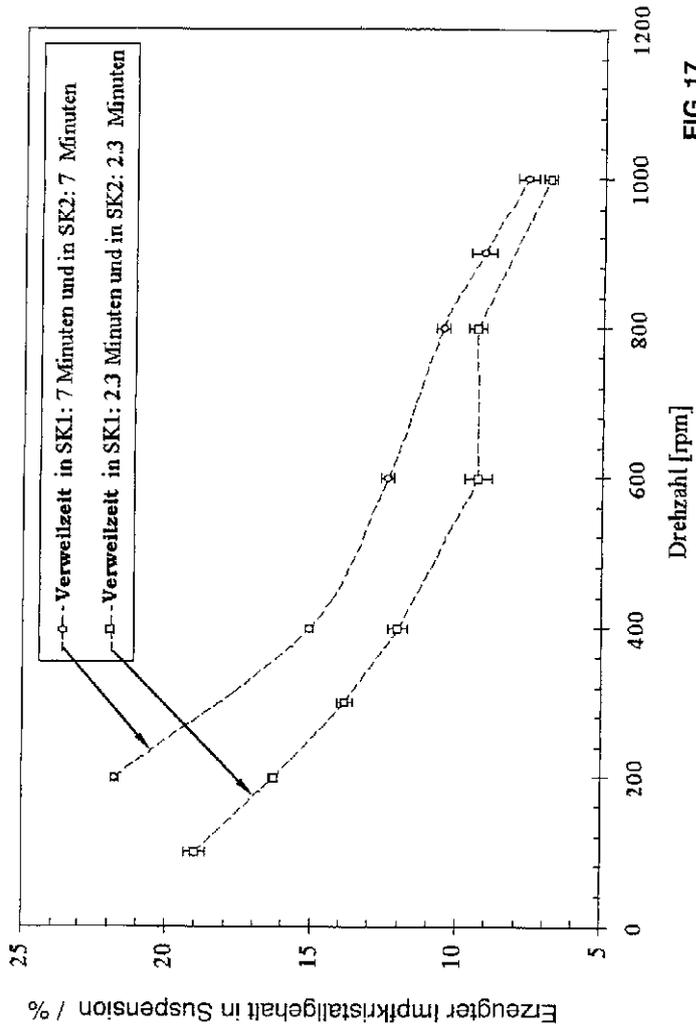


FIG. 17

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/EP 99/03734
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A23G1/18 A23G1/04 A23G1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A23G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 521 205 A (UNILEVER PLC) 7 January 1993 (1993-01-07) the whole document	1-22
A	EP 0 496 310 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29 July 1992 (1992-07-29) abstract page 2, line 35 -page 4, line 39 claims: examples	1-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 562 (C-0788), 13 December 1990 (1990-12-13) & JP 02 242639 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 27 September 1990 (1990-09-27) abstract	1
--- /---		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are cited in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may show doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referred to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search:		Date of the filing of the international search report
27 January 2000		04/02/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5818, Pöschelstr. 2 40 - 2000, NL E, Delft Tel: (+31-70) 340-2040, Te: 31 851 600 00 Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Boddaert, P

Form PCT-ISA 210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 99/03734

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Classification	Designation of document & its indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 30108 A (MARS INC) 16 July 1998 (1998-07-16) cited in the application abstract page 55, line 14 - line 20	1
A	US 4 594 194 A (DIEFFENBACHER ALBRECHT) 10 June 1986 (1986-06-10)	

1

Form PCT/IS4210 (continuation of second sheet, July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members			International Application No. PCT/EP 99/03734	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members)	Publication date	
EP 0521205 A	07-01-1993	AT 121593 T	15-05-1995	
		DE 69109281 D	01-06-1995	
		DE 69109281 T	09-11-1995	
		JP 6284864 A	11-10-1994	
		US 5342644 A	30-08-1994	
EP 0496310 A	29-07-1992	CH 681846 A	15-06-1993	
		IL 100496 A	30-03-1995	
JP 02242639 A	27-09-1990	JP 2733286 B	30-03-1998	
WO 9830108 A	16-07-1998	AU 5819398 A	03-08-1998	
		EP 0964618 A	22-12-1999	
US 4594194 A	10-06-1986	CH 658163 A	31-10-1986	
		CA 1214064 A	18-11-1986	
		DE 3471495 A	30-06-1988	
		EP 0139177 A	02-05-1985	
		GB 2147605 A, B	15-05-1985	
		IN 158233 A	27-09-1986	
		JP 60101197 A	05-06-1985	
		PH 22071 A	20-05-1988	
		SG 66287 G	04-03-1988	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Seite 31485 Aktenzeichen
PCT/EP 99/03734

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A23G1/18 A23G1/04 A23G1/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherche einer Mindestzifferliste (Klassifikationsystem und Klassifikationsnummern) IPK 7 A23G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestzifferliste gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Wählweise der internationalen Recherche-Konferenz (Name der Datenbank und vvl. verwendete Suchregeln)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UMYTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anzahlnr.
A	EP 0 521 205 A (UNILEVER PLC) 7. Januar 1993 (1993-01-07) das ganze Dokument	1-22
A	EP 0 496 310 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29. Juli 1992 (1992-07-29) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 35 - Seite 4, Zeile 39 Ansprüche: Beispiele	1-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 562 (C-0788), 13. Dezember 1990 (1990-12-13) & JP 02 242639 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 27. September 1990 (1990-09-27) Zusammenfassung	1

-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> X	Weitere Veröffentlichungen sind der Einsetzung von Field C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> X
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. *E* A series Document, das jedoch eine Art oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei zu erkennen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum mit anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungen beziffert werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben). *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht. *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach dem prioritätsrechtlichen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche: 27. Januar 2000		
Datum der internationalen Rechercheabgabe: 04/02/2000		
Name und Postfach der internationalen Rechercheinrichtung: Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 4000, Fax: (+31-70) 340-2015		
Bevollmächtigter Beauftragter: Boddaert, P		

1

Formular PCT/ISA 210 (Rev. 01 Juli 1999)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aftersuchen
PCT/EP 99/03734

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich, unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitrag Ansprüche
A	WO 98 30108 A (MARS INC) 16. Juli 1998 (1998-07-16) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 55, Zeile 14 - Zeile 20 -----	I
A	US 4 594 194 A (DIEFFENBACHER ALBRECHT) 10. Juni 1986 (1986-06-10) -----	

I

Formblatt PCT/ISA 210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung von und für diese Patentfamilie gegeben

no: 10965 Abgrenzungen
PCT/EP 99/03734

im Recherchebereich angeführtes Patentdokument	Status der Veröffentlichung	Mitglieds- der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0521205 A	07-01-1993	AT 121593 I	15-05-1995
		DE 69109281 D	01-06-1995
		DE 69109281 I	09-11-1995
		JP 6284864 A	11-10-1994
		US 5342644 A	30-08-1994
EP 0496310 A	29-07-1992	CH 681846 A	15-06-1993
		IL 100496 A	30-03-1995
JP 02242639 A	27-09-1990	JP 2733286 B	30-03-1999
WO 9830108 A	16-07-1998	AU 5819398 A	03-08-1998
		EP 0964618 A	22-12-1999
US 4594194 A	10-06-1986	CH 658163 A	31-10-1986
		CA 1214064 A	18-11-1986
		DE 3471495 A	30-06-1988
		EP 0139177 A	02-05-1985
		GB 2147605 A, B	15-05-1985
		IN 158233 A	27-09-1986
		JP 60101197 A	05-06-1985
		PH 22071 A	20-05-1988
		SG 66287 G	04-03-1988

Formblatt PCT/ISA210 (Anhang 1) (Erfindungsbeschreibung) (Juli 1993)

フロントページの続き

- (71)出願人 501462549
マエストラニ ショコラーデン アクチエンゲゼルシャフト
スイス国 ザンクト ガレン ザンクト ゲオルゲンシュトラーセ 105
- (71)出願人 501462550
マックス フェルヒリン アクチエンゲゼルシャフト
スイス国 シュヴィーツ バーンホフシュトラーセ 63
- (71)出願人 501462561
ソシエテ デ プロデュイ ネスレ ソシエテ アノニム
スイス国 ヴェヴェイ アントル - ドゥ - ヴィル (番地なし)
- (74)代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
- (74)代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
- (72)発明者 エーリッヒ ヴィントハーブ
スイス国 ヘミスホーフエン イム シャンツグラーベン 142
- (72)発明者 ツェン ユアントン
スイス国 チューリッヒ レルヒェンハルデ 39/06
- F ターム(参考) 4B014 GB01 GE01 GG14 GK12 GL07 GP01 GQ17 GY03
4B026 DC06 DG01 DH10 DP04 DP10 DX01
4H059 BC13 CA72 CA97 CA99 DA02 DA16 DA24 DA30