

(12) 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
1. Juli 2010 (01.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/072637 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A21D 2/14 (2006.01) A21D 2/36 (2006.01)
A21D 2/18 (2006.01) A21D 10/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/067301

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2009 (16.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08172799.2 23. Dezember 2008 (23.12.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIENER, Ralf
[DE/DE]; Raiffeisenstraße 22a, 67435 Neustadt (DE).
SCHNEIDER, Jürgen [DE/DE]; Im Woogtal 34, 67273
Bobenheim am Berg (DE). SEITER, Herbert [DE/DE];
Talstr. 6, 66996 Schindhard (DE). SCHÄFER, Manfred
[DE/DE]; Hardenburgstr.26, 67117 Limburgerhof (DE).
SCHMID, Walther [DE/DE]; Kaiserring 16, 68161
Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigsha-
fen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MIXED CRYSTALS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF BAKED GOODS

(54) Bezeichnung : MISCHKRISTALLE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG IN DER HERSTELLUNG VON BACKWAREN

(57) Abstract: The invention relates to mixed crystals comprising a) leavening agents and b) 0.1 to 5000 ppmw, relative to the total amount of leavening agents, of crystallization promoters in the form of at least one polymer, wherein when using hydrophilic cellulose derivatives as crystallization promoters, the amount thereof is reduced to less than 100 ppmw relative to the total amount of leavening agents. The present invention further relates to the production of mixed crystals and to the use thereof in the production of baked goods, as acidity regulators in foods, in the manufacture of cosmetic products, in the synthesis and formulation of pharmaceutical products, and as blowing agents in technical processes such as the manufacture of foam rubber or for fire extinguishing formulations. The present invention further relates to the production of baked goods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mischkristalle enthaltend a) Backtriebmittel und b) 0,1 bis 5000 Gew.-ppm Kristallisationshilfsmittel, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, in Form von mindestens einem Polymer, wobei beim Einsatz von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel sich deren Menge auf kleiner 100 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, reduziert. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung der Mischkristalle und deren Verwendung in der Herstellung von Backwaren, als Säureregulator in Speisen, in der Herstellung von Kosmetikprodukten, in der Synthese und Formulierung von Pharmaprodukten, sowie als Treibmittel in technischen Verfahren wie z. B. die Herstellung von Moosgummi oder für Feuerlöschformulierungen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung von Backwaren.



WO 2010/072637 A1

Mischkristalle, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung in der Herstellung von Backwaren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischkristalle enthaltend a) Backtriebmittel und b) 0,1 bis 5000 Gew.-ppm Kristallisationshilfsmittel, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, in Form von mindestens einem Polymer, wobei beim Einsatz von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel sich deren Menge auf kleiner 100 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, reduziert. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung der Mischkristalle und deren Verwendung in der Herstellung von Backwaren, als Säureregulator in Speisen, in der Herstellung von Kosmetikprodukten, in der Synthese und Formulierung von Pharmaprodukten, sowie als Treibmittel in technischen Verfahren wie z. B. die Herstellung von Moosgummi oder für Feuerlöschformulierungen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung von Backwaren.

Zur Herstellung von porösen Backwaren wird im Teig vor und/oder während des Backvorgangs ein Gas erzeugt oder der Teig mit Gas versetzt, um im fertigen Backwerk durch die Gasblasen Porosität zu erzeugen. Im einfachsten Fall wird der Teig vor dem Backen mit einem Gas, meist Luft, versetzt, etwa durch intensives Schlagen des Teigs oder eines seiner Bestandteile vor dem Vermischen. Die bekannteste Ausführungsform ist die Zugabe von Eischnee zum Teig. Es ist genauso möglich, ein Gas wie Luft durch Düsen in den Teig einzubringen. Ebenso bekannt sind Verfahren, bei denen Wasserdampf den Teig lockert, beispielsweise bei der Herstellung von Blätterteig. Das meist verwendete Gas ist jedoch Kohlendioxid oder Kohlendioxid im Gemisch mit Ammoniak und Wasserdampf. Kohlendioxid wird beispielsweise biologisch im Zuge der Vergärung von Bestandteilen des Teigs durch Hefen (Hefeteig) und/oder Milchsäurebakterien (Sauerteig) erzeugt. Alternativ oder zusätzlich zur Verwendung von Hefe oder Sauerteig wird Kohlendioxid, oder das Kohlendioxid-, Ammoniak- und Wasserdampfgemisch auch chemisch durch Backzusätze, so genannte Backtriebmittel oder Umgangssprachlich "Backpulver", erzeugt, die dem Teig zugesetzt werden.

Backtriebmittel enthalten im Allgemeinen mindestens ein Carbonat und, falls sich dieses nicht allein durch Temperaturerhöhung zersetzt, eine saure oder säurebildende Substanz. Sie enthalten wahlweise neben Carbonat auch Carbamat (alter Name: "Carbaminat"). Das Carbonat und/oder Carbamat wird dem herzustellenden Backwerk entsprechend gewählt, beispielsweise wird für Leb- oder Honigkuchen häufig Kaliumcarbonat verwendet, für Flachbackwaren Natriumhydrogencarbonat (alter Name: "Natriumbicarbonat"), Ammoniumhydrogencarbonat ("Ammoniumbicarbonat", abgekürzt "ABC"), als alleiniges Carbonat oder im Gemisch mit Ammoniumcarbamat („Ammoniumcarbonat“). Die Säure oder der Säurebildner darf – auch zusammen mit den sich nicht verflüchtigen Resten des Carbonats oder Carbamats – den Geschmack nicht negativ beeinflus-

- sen. Typischerweise werden Verbindungen wie Weinsäure oder ihre Salze, etwa Kalium-, Natrium-, Kaliumhydrogen- und/oder Calciumtartrat, Citronensäure, Calciumhydrogenphosphat, Natriumhydrogenpyrophosphat oder Natriumaluminiumphosphat verwendet. Wenn das Backtriebmittel eine Säure oder einen Säurebildner enthält, wird ihm meist ein Trennmittel zugegeben, das die vorzeitige Kohlendioxidbildung durch Reaktion des Carbonats mit der Säure oder dem Säurebildner verhindert, üblich ist hierfür der Zusatz von Mehl oder Stärke. Die genannten Ammoniumverbindungen ABC und Ammoniumcarbaminat zersetzen sich allein durch Temperaturerhöhung auf mindestens 60°C rückstandsfrei in Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser. Bei typischen Backtemperaturen fallen alle drei Komponenten gasförmig an und führen daher sämtlich zu einer Erhöhung der Porosität des Backwerks. Diese Verbindungen werden daher typischerweise ohne Zusatz einer Säure oder eines Säurebildners verwendet, so dass sich der Zusatz des Trennmittels erübrigt.
- 15 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban & Schwarzenhäuser, München – Berlin 1953, Stichwort "Backpulver" oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Ed., 1999 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 1999, Stichwort "Bread and other baked Products", dort Punkt 2.6: "Leavening Agents", geben einen zusammenfassenden Überblick über die bekannten Verfahren zur Herstellung poröser Backwaren unter Verwendung von Backtriebmitteln. Die Herstellung von Ammoniumverbindungen wie Ammoniumcarbonat, -bicarbonat und -carbaminat durch Umsetzung von dem gewünschten Produkt entsprechenden Mengen Ammoniak und Kohlendioxid in wässriger Mutterlauge, bei dem Produkt entsprechend gewählten Drücken und Temperaturen, gefolgt von Abtrennung und Trocknung des Niederschlags, ist ebenso seit langem bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Ed., 1999 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 1999, Stichwort "Ammonium Compounds", insbesondere Punkt 4.: "Ammonium Carbonates", beschrieben. Die Herstellung der Alkalicarbonat und -hydrogencarbonat ist ebenso bekannt.
- 30 Obwohl bei typischen Backtemperaturen diese Ammoniumverbindungen gasförmig anfallen, wird häufig ein Antibackmittel dem Backtriebmittel zugesetzt, um das als "Verbacken", englisch "caking", bezeichnete Entstehen von Klumpen oder größeren Agglomeraten in dem pulvrigen Backtriebmittel zu verhindern (der Begriff "Verbacken" oder "Antibackmittel" hat außer seinem Wortstamm nichts mit der Herstellung von Backwaren, Gebäck oder dem Begriff "Backtriebmittel" für Stoffe, die zu Porosität im Backwerk führen, zu tun). Als Antibackmittel werden hierfür üblicherweise Maismehl, Magnesiumoxid oder Magnesiumcarbonat in einer Menge von 2000 bis 10000 Gew.-ppm, bezogen auf das Backtriebmittel, verwendet. Gegebenenfalls werden ferner anorganische Salze mit den Antibackmitteln vermischt.
- 40 Das Antibackmittel soll folglich das üblicherweise auftretende Verbacken des Backtriebmittels unter Lagerungsbedingungen verhindern. Die Verbackungen stellen insbe-

sondere bei einer Lagerung unter Druck ein großes Problem dar. Häufig sind diese Verbackungen nur schwer auflockerbar und es bleiben trotz Auflockerung Klumpen übrig. Die Folgen der verbliebenen verbacktem Backtriebmittelklumpen sind vornehmlich unerwünschte große Gasblasen beim Backvorgang und somit große Hohlräume im Backwerk. Diese großen Hohlräume gehen häufig weit über den gewünschten Porendurchmesser von 0,1 bis ca. 5 mm der Poren im Backwerk hinaus. Dies führt zu einem unerwünscht hohen Anteil an Ausschuss, da solches Backwerk zwar einzelne sehr große Hohlräume, aber ansonsten überwiegend Bereiche mit unerwünscht niedriger Porosität enthält, was das Backwerk hart und häufig auch unansehnlich macht. Wenn die großen Hohlräume an der Oberfläche des Backwerkes auftreten, so wird beim Backprozess die dann dünne Teigschicht an der Oberseite wesentlich schneller fertig gebacken und weist dann eine unschöne dunkelbraune bis schwarze Verfärbung auf. Diese Backwaren sind dann nicht verkaufsfähig und erhöhen den Ausschuss bei der Produktion.

EP-A 1 161 872 offenbart den Einsatz von Antibackmitteln auf Basis von hydrophilen Cellulosederivaten. Als bevorzugte hydrophile polymere Cellulosederivate werden Natriumcarboxymethylcellulose genannt. Es wird offenbart, dass das Cellulosederivat in einer Menge von mindestens 100 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, besonders bevorzugt mindestens 500 Gew.-ppm, beispielsweise mit 1000 Gew.-ppm, eingesetzt wird. In EP-A 1 161 872 wird beschrieben, dass das Antibackmittel während oder nach der Kristallisation des Backtriebmittels der Mutterlauge zugesetzt wird. Wird das Antibackmittel nach der Kristallisation des Backtriebmittels zugesetzt, so bilden sich mit Antibackmittel umhüllte Backtriebmittelkristalle, d.h. die Backtriebmittelkristalle weisen eine äußere Schicht von Antibackmittel auf. Diese umhüllten Backtriebmittel weisen im Vergleich zu nicht umhüllten Backtriebmitteln eine deutlich geringere Neigung zum Verbacken auf. Allerdings kann die Antibackmittelschicht bei einer Lagerung unter Druck das Verbacken nicht ausreichend verhindern (siehe Beispiel 5). Wird das Antibackmittel während der Kristallisation des Backtriebmittels zugesetzt, so bilden sich stabförmige Mischkristalle aus Backtriebmittel und Antibackmittel aus (siehe Figur 4C). Diese Mischkristalle neigen allerdings aufgrund der stabförmigen Kristallform und somit einer großen Kontaktfläche zwischen den einzelnen Mischkristallen stark zum Verbacken (siehe Beispiel 4).

Die Verwendung von Cellulosederivaten und Pektin in der Lebensmittelindustrie ist vielfältig:

Hydrophile Cellulosederivate finden sich in Backwaren nicht nur als Antibackmittel, sondern werden ferner als Ballaststoffe in einer Menge von typischerweise 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Backware verwendet (US 4,678,672 und GB 745,926). Ferner ist die Verwendung von Carboxymethylcellulose als Verdickungsmittel in einer üblichen Menge von 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Backware bekannt (EP-A 399 995).

US 2005/233046 beschreibt Stabilisatoren bestehend aus Mikrocellulose und Hydrocolloid, z.B. Pektin, in einem Gewichtsverhältnis von 30/70 bis 90/10. Optional wird ein Salz, z.B. Calciumchlorid oder Kaliumcarbonat, in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% zugegeben. Es wird die Verwendung dieser Stabilisatoren bei der Herstellung von Lebensmitteln offenbart.

WO 01/5246 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen aus mindestens einem Emulgator und mindestens einem Ballaststoff. Bevorzugt werden zusätzlich Emulgator beeinflussende Zusammensetzungen eingesetzt, beinhaltend z.B. eine Mischung aus Pektin und Carrageen in einem Gewichtsverhältnis von 20:80 bis 40:60 und eine Mischung aus Pektin und Guar Gum in einem Gewichtsverhältnis von 30:70 bis 70:30, ferner ein Backtriebmittel.

Im Stand der Technik finden sich zahlreiche Offenbarungen von Backtriebmitteln, die mit einem Schutzfilm (einer Hülle) aus unterschiedlichsten Antibackmitteln überzogen sind. Als Schutzfilm werden beispielsweise Polysaccharide und ihre Derivate beschrieben, insbesondere Stärke, Cellulose, Manna, Natriumalginat, Methylcellulose, Carboxymethylstärke und Carboxymethylcellulose (DE-A 28 21 703, WO 98/56595). Ferner werden zum Überziehen von Partikeln wasserlösliche Celluloseester (EP-A 461 886) oder filmbildenden Polymere wie Methylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose (DE-A 24 35 008) eingesetzt. Gegebenenfalls können weitere Antibackmittel wie Magnesiumsilikat (WO 94/24860, US 5,482,702) oder Phosphorverbindungen (US 5,468,716) eingesetzt werden.

Das Verbacken der gängigen Backtriebmittel beruht unter anderem auf der Kristallform der Produkte. Die technisch gut verfügbaren Salze weisen durch Aufwachsungen und andere Kristallfehler eine sehr raue Struktur auf. Diese Kristallformen können aufgrund der rauen Struktur sehr leicht verhaken und es bilden sich mechanisch stabile Brücken zwischen den einzelnen Kristallen. Diese stabilen Brücken bewirken die bekannt hohe Verbackungsneigung der Produkte. In der Figur 1 ist ein Ammoniumbicarbonat-Agglomerat abgebildet, das üblicherweise im Stand der Technik als Backtriebmittel eingesetzt wird.

Die beschriebene Schutzschicht (Deckschicht/Hülle) bewirkt eine Abrundung der ansonsten rauen Kristallform (siehe Figur 1), indem es die jeweiligen Kristallspitzen, bzw. Kristallaufwachsungen bedeckt und die Zwischenräume ausfüllt, um das Verhaken und somit Agglomerieren der Backtriebmittelkristalle zu reduzieren. Das Antibackmittel wird folglich als Abstandshalter oder zum Beschichten/Coaten der rauen Kristallstruktur, um diese abzurunden, eingesetzt.

In allen folgenden Schriften werden bereits auskristallisierte, meist kommerziell erhältliche Backtriebmittel eingesetzt, die - nach Kristallisation des Backtriebmittels - von einem Antibackmittel umhüllt werden.

- 5 Zusammengefasst liegen in dem folgenden Stand der Technik keine Mischkristalle aus zwei oder mehreren Stoffen vor, sondern ein Reinkristall, der beschichtet/umhüllt wurde. Wie bereits bei der EP-A 1 161 872 beschrieben, weisen umhüllten Backtriebmittel zwar im Vergleich zu nicht umhüllten Backtriebmitteln eine deutlich geringere Neigung zum Verbacken auf. Allerdings kann die Antibackmittelschicht bei einer Lagerung unter
10 Druck das Verbacken nicht ausreichend verhindern (siehe Beispiel 2 und 3).

US 3,930,032 offenbart das Beschichten von Backtriebmitteln mit Celluloseethern zur Erhöhung der Stabilität des Backtriebmittels. Das mit Celluloseethern überzogene Backtriebmittel enthält 3 % Cellulosederivat.

15

- EP-A- 1 260 147 offenbart eine Matrix aus aktiven Komponenten, z.B. Alkali- oder Erdalkalicarbonat, und einem polymerischen Material wie z.B. Polysaccharide oder Cellulose. Das Gewichts-Verhältnis in der Matrix von aktiver Komponente zum Polymer liegt bei 1:99 bis 99:1, insbesondere 40:60 bis 60:40. Folglich liegt der minimale Einsatz des
20 Polymers bei 1 Gew.-% Polymer bezogen auf das Alkali- oder Erdalkalicarbonat.

- WO 2004/48418 beschreibt die Herstellung von Carboxymethylcellulose (CMC) und den Einsatz von CMC bei der Herstellung von Backwaren. Im Beispiel 16 wird ein Teig beschrieben beinhaltend u. a. Natriumcarbonat und CMC hergestellt gemäß Beispiel 9.
25 Im Bezug auf den trockenen Teig wird 0,9 Gew.-% Natriumcarbonat und 0,3 Gew.-% CMC verwendet, d.h. 33 Gew.-% CMC in Bezug auf das Backtriebmittel.

- US 1,643,951 beschreibt Backwaren, insbesondere Schaumgebäck, enthaltend wasserlösliches Pektingelee. Es werden Backwarenteigzusammensetzungen beschrieben,
30 die u. a. 5 Gew.-% Pektin und 2 Gew.-% Natriumcarbonat aufweisen, d.h. 250 Gew.-% Pektin in Bezug auf das Backtriebmittel.

- US 2,791,508 beschreibt die Herstellung von Chips unter Verwendung von Algin oder Pektin. Die Beispiele in D5 offenbaren Chipteigzusammensetzungen beinhaltend Algin oder Pektin und Calciumcarbonat in einem Gewichtsverhältnis: (a) 1:0,12; (b) 1,75:0,12
35 und (c) 1:0,04, d.h. 800 bis 2500 Gew.-% Pektin oder Algin in Bezug auf das Backtriebmittel.

- US 2005/118326 beschreibt leichter bekömmliche Lebensmittel. Im Beispiel 6 wird ein
40 Teig für Tortillas beschrieben enthaltend 0,28 % Backtriebmittel, 1 % Xanthan und 0,3 % Pektin, d.h. 464 Gew.-% Polymer (Xanthan und Pektin) in Bezug auf das Backtriebmittel.

WO 97/12607 beschreibt die Einkapselung von Alkalicarbonaten mit einer organischen hydrophilen Hülle aus beispielsweise Xanthan oder Pektin. Die organische Hülle macht dabei 5 bis 60 Gew.-% der eingekapselten Alkalicarbonaten aus, d.h. ca. 5 bis 150 Gew.-% Polymer (z. B. Xanthan oder Pektin) in Bezug auf das Backtriebmittel.

WO 94/24994 beschreibt Partikel beinhalten einen Kern aus Alkalicarbonat oder Ammoniumcarbonat und eine Hülle aus hydrophilen Polymeren. Als Polymer wird beispielsweise Pektin oder Xanthan beschrieben. Die Polymerbeschichtung macht dabei 5 bis 50 Gew.-% der trockenen beschichteten Partikel aus, d.h. ca. 5 bis 100 Gew.-% Polymer (z. B. Xanthan oder Pektin) in Bezug auf das Alkalicarbonat/Ammoniumcarbonat.

Der Einsatz von Antibackmitteln ist des Weiteren bei Düngemitteln weit verbreitet, da die Düngemittel aufgrund der nur saisonalen Verwendung vergleichsweise lagerstabil sein müssen.

Als Antibackmittel werden ferner beispielsweise Leime auf Basis von Carboxymethylcellulose, die mit Füllstoffen wie Calciumcarbonat oder Calciumoxid vermischt sind (DD-A 117 787), synthetische Polymere wie beispielsweise Carboxymethylcellulose oder Methylcellulose und eine oberflächenaktive Substanz (US 3,388,990/US 5,472,476), Hydroxypropylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose (EP-A 246 719) oder Natriumcarboxymethylcellulose und eine oberflächenaktive Substanz (SU-A 1570255) verwendet.

Zusammengefasst ist am Stand der Technik nachteilig, dass bei den bekannten Maßnahmen zur Verhinderung der Verbackungsneigung, ein Verbacken bei einer Lagerung unter Druck nicht ausreichend verhindert werden kann. Folglich müssen diese Backtriebmittel vor dem Einsatz in einem separaten Schritt aufgelockert werden. Leider bleiben trotz der Auflockerung Verbackungen des Backtriebmittels bestehen, die zur Bildung von unerwünscht großen Gasblasen und in Folge davon unerwünscht großen Hohlräumen im Backwerk führen.

Ferner sind Mischungen aus Backtriebmittel und Antibackmittel beim Einsatz im kontinuierlichen Prozess zur Herstellung von Backwaren (automatisierte Backstraßen) nachteilig. Typischerweise werden diese Mischungen in Pulverform über eine Dosiervorrichtung eingebracht. Um ein Verbacken der Mischung in der Dosiervorrichtung zu verhindern, wird diese ständig gerüttelt. Das Rütteln bewirkt aber eine Separation des Backtriebmittels und des Antibackmittels. Folglich liegt das Antibackmittel nicht mehr gleichmäßig im Backtriebmittel vor und es kann zum Auftreten von Verbackungen des Backtriebmittels und somit zur unerwünschten Bildung von ungleichmäßig großen

Hohlräumen im Backwerk kommen. Folglich besteht die Gefahr, dass es zu vermehrten Ausschuss kommt.

5 Ein weiterer Nachteil der Backtriebmittel aus dem Stand der Technik stellt deren geringe Lagerfähigkeit dar. Insbesondere bei der im Anwendungsgebiet üblichen Lagerung unter Druck werden im Stand der Technik schon nach wenigen Tagen Verbackungen sowohl bei den gecoateten Backtriebmitteln als auch bei der reinen pulvrigen Mischung aus Backtriebmittel und Antibackmittel festgestellt. Eine Lagerung unter Druck ist üblich, da aus Platzmangel die jeweiligen Säcke übereinander gelagert werden.

10 Folglich stellen trotz Verwendung von Antibackmitteln und/oder einer Schutzumhüllung der Backtriebmittel Verbackungen, d.h. das Entstehen und Klumpen oder größeren Agglomeraten, bei der Lagerung und dem Einsatz von Backtriebmitteln immer noch ein ungelöstes Problem dar. Die Verbackungen bewirken die Bildung von unerwünscht großen Hohlräumen und somit eine ungleichmäßige Verteilungen von Hohlräumen.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist demnach, ein modifiziertes Backtriebmittel bereitzustellen, das im Vergleich zum Stand der Technik weniger leicht agglomeriert und/oder deren Agglomerate sich einfach wieder auflockern lassen. Ferner soll im Vergleich zum Stand der Technik erstmals die Ursache des Agglomerisierens, d.h. die Kristallform des Backtriebmittels modifiziert werden, anstatt lediglich die Auswirkung der Kristallform zu minimieren. Darüber hinaus soll dieses modifizierte Backtriebmittel trotz Einsatz nur sehr niedriger Mengen an Hilfsmittel auch bei langer Lagerung noch ein freifließendes, rieselfähiges Pulver bilden, das bei Verwendung in automatisierten/kontinuierlichen Backstraßen genau dosierbar bleibt. Insbesondere soll bei der Herstellung von Backwaren die Bildung von unerwünscht großen Hohlräumen vermieden werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Mischkristalle enthaltend

30 a) Backtriebmittel
b) 0,1 bis 5000 Gew.-ppm (0,00001 bis 0,5 Gew.-%) Kristallisationshilfsmittel, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, in Form von mindestens einem Polymer, wobei auch Mischungen verschiedener Polymere verwendbar sind,

35 wobei beim Einsatz von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel sich deren Menge auf kleiner 100 Gew.- ppm (<0,01 Gew.-%), bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels reduziert, eine gleichmäßige und nichtverbackende Kristallstruktur aufweisen.

40 Unter dem Begriff „Mischkristall“ wird in der vorliegenden Erfindung ein Kristall bezeichnet, dass mindestens aus zwei verschiedenen chemischen Elementen oder Stoffen besteht. Diese Fremdstoffe können entweder in den Zwischengitterplätzen eingela-

gert sein, ein Atom oder Stoffgruppe des anderen Elements durch Substitution ersetzen oder an der Kristalloberfläche vorliegen. Um ein Mischkristall zu erhalten ist es zwingend notwendig, dass während der Kristallisation des Mischkristalls die mindestens zwei Elemente, bzw. Stoffe (z.B. in der Kristallisationsmutterlauge) vorliegen. Das

5 Kristallisationshilfsmittel (Komponente b) befindet sich demnach im und/oder auf dem Backtriebmittelkristall (Komponente a), d.h. im Kristall und/oder auf/an der Kristalloberfläche.

Die erfindungsgemäßen Mischkristalle stellen folglich ein modifiziertes Backtriebmittel

10 dar.

Die erfindungsgemäßen Mischkristalle sind vorteilhaft nach einer Lagerung von einem Monat unter einer Belastung von einer Tonne rieselfähig oder auflockerbar. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle nach einer Lagerung von zwei Monaten,

15 bevorzugt vier Monaten, insbesondere sechs Monaten, besonders bevorzugt zwölf Monaten, unter einer Belastung von einer Tonne, bevorzugt zwei Tonnen, insbesondere vier Tonnen, rieselfähig oder auflockerbar.

Unter dem Begriff „rieselfähig“ wird bei der vorliegenden Erfindung verstanden, dass

20 das gelagerte Produkt z.B. nach einer Lagerung oder einem Transport in Säcken nach dem Öffnen der Säcke klumpenfrei (verbackungsfrei) ist und ein freifließendes Pulver darstellt (freie Beweglichkeit und Fließverhalten zeigt). Bildlich gesprochen bedeutet „rieselfähig“, dass das Produkt nach dem Öffnen der Säcke nicht in Form von einem oder mehreren Brocken aus den Säcken heraus fällt (stark verklumpt ist), sondern frei

25 aus den Säcken ausfließt / herausrieselt.

Unter dem Begriff „auflockerbar“ wird bei der vorliegenden Erfindung verstanden, dass das gelagerte Produkt nach 1 bis 5, bevorzugt nach 1 bis 3, insbesondere nach lediglich einem Auflockerungsversuch(en), rieselfähig und somit klumpenfrei wird; wobei ein

30 Auflockerungsversuch in einem einmaligen Fallenlassen der mit Produkt gefüllten Säcke (üblicherweise 25 kg) aus 1,5 m Höhe besteht. Mehrere Auflockerungsversuche bedeuten demnach ein wiederholtes Fallenlassen der mit Produkt gefüllten Säcke.

Unter dem Begriff „klumpenfrei“ wird bei der vorliegenden Erfindung verstanden, dass

35 das rieselfähige Pulver frei von Agglomeraten, die sich während der Lagerung gebildet haben, ist.

Die erfindungsgemäßen Mischkristalle weisen eine gleichmäßige, runde, glatte und somit nichtverbackende Kristallstruktur auf (siehe Figuren 3 A/B, 4 A/B und 5). Die erfindungsgemäßen Mischkristalle sind in der Regel kompakt ohne spitze Aufwachsungen an den Kristalloberflächen. Damit können sich die erfindungsgemäßen Mischkristalle nicht ineinander verhaken (verbacken). Durch die abgerundeten Flächen ist zu-

40

dem auch bei höherem Druck eine Verbackung unwahrscheinlich, da zwischen zwei kugelförmigen Kristallen keine Kontaktfläche, sondern lediglich ein Kontaktpunkt vorliegt.

- 5 Bei Druckbelastung bilden Kristalle mit spitzen Aufwachsungen aufgrund der großen Kontaktfläche große und sehr feste Packungen. Der gleiche Effekt tritt bei Kristallen mit Stäbchenform auf, da diese im Unterschied zu den erfindungsgemäßen, kugelförmigen Mischkristallen sehr große Kontaktflächen zwischen den Kristallen aufweisen.
- 10 Bereits geringe mechanische Belastung (Auflockerungsversuch) trennt die erfindungsgemäßen Mischkristalle, die Auftrennung der Agglomerate aus stäbchenförmigen Kristallen oder Kristallen mit Aufwachsungen ist aber nicht mehr möglich.

- Es bilden sich aufgrund der kompakten, gleichmäßigeren, runden Kristallform bei der Lagerung und bei der Anwendung wesentlich weniger und darüber hinaus leichter wieder auflockerbare Agglomerate und Verbackungen als bei Backtriebmitteln aus dem Stand der Technik.
- 15

- Das Backtriebmittel (Komponente a) enthält mindestens ein Carbonat. Als Carbonat wird oder werden solche Carbonate gewählt, deren Verwendung in Nahrungsmitteln unbedenklich ist und die ebenso wie ihre Zersetzungsprodukte nicht zu unangenehmen Geschmack der fertigen Backwaren führen. Geeignete Carbonate, die einzeln oder im Gemisch enthalten sind, sind dem Fachmann bekannt und typischerweise werden Alkalicarbonat und -hydrogencarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydrogencarbonat sowie Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydrogencarbonat verwendet.
- 20
- 25

- Ebenso geeignet ist das üblicherweise als "Hirschhornsalz" bezeichnete Gemisch aus Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydrogencarbonat, das zusätzlich auch Ammoniumcarbamat enthalten kann.
- 30

- Vorzugsweise ist das Carbonat Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniumcarbonat. Besonders bevorzugt ist das Carbonat Ammoniumhydrogencarbonat (auch Ammoniumbicarbonat, abgekürzt ABC, genannt).
- 35

- Die mittleren Partikeldurchmesser der eingesetzten Carbonate liegen im allgemeinen bei 50 bis 1000 µm, vorzugsweise bei 75 bis 700 µm, bevorzugt bei 150 bis 500 µm.

- Wahlweise enthält das Backtriebmittel zusätzlich ein oder mehrere Carbamat(e). Als Carbamat wird oder werden solche Carbamate gewählt, deren Verwendung in Nahrungsmitteln unbedenklich ist und die ebenso wie ihre Zersetzungsprodukte nicht zu
- 40

unangenehmen Geschmack der fertigen Backwaren führen. Ein geeignetes Carbamat ist beispielsweise Ammoniumcarbamat.

- 5 Falls das Backtriebmittel Carbamat enthält, beträgt die Menge an Carbamat vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere ca. 50% Gew.-%. Das Gemisch aus gleichen Teilen Ammoniumcarbamat und Ammoniumbicarbonat wird auch als Ammoniumcarbonat bezeichnet.
- 10 Wenn das eingesetzte Backtriebmittel Komponenten enthält, die sich beim Erwärmen auf typische Backtemperaturen von beispielsweise 100 bis 200 °C nicht oder nicht ausreichend zersetzen, enthält das Backtriebmittel vorteilhaft zusätzlich eine Säure oder einen Säurebildner. Die Säure oder der Säurebildner ist eine für diesen Verwendungszweck bekannte Verbindung oder Verbindungsgemisch, beispielsweise Kalium-, Natrium-, Kaliumhydrogen- und/oder Calciumtartrat, Citronensäure, Calciumhydrogenphosphat, Natriumhydrogenpyrophosphat und/oder Natriumaluminiumphosphat.
- 15 Falls das Backtriebmittel Säure oder Säurebildner enthält, beträgt die Menge an Säure oder Säurebildner vorzugsweise so viel, wie zur Umsetzung des Backtriebmittels und damit zur Freisetzung von Kohlendioxid benötigt wird. Je nach Säurestärke, Anzahl der Protonen pro Molekül und Molgewicht der Säure und des Backtriebmittels kann diese Menge stark unterschiedlich sein. Als Beispiel gilt bei Verwendung von Natriumbicarbonat und für gebräuchliche Säureträger ein Bereich von 60 bis 250 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, bevorzugt 75 bis 225 Gew.-%.
- 20
- 25 Wenn das Backtriebmittel eine Säure oder einen Säurebildner enthält, wird ihm vorzugsweise auch ein Trennmittel zugegeben, das die vorzeitige Kohlendioxidbildung durch Reaktion des Carbonats mit der Säure oder dem Säurebildner verhindert. Derartige Trennmittel sind bekannt, bevorzugt sind Mehl und/oder Stärke.
- 30 Die mittleren Partikeldurchmesser der eingesetzten Säuren oder Säurebilder liegen im allgemeinen bei 50 bis 1000 µm, vorzugsweise bei 75 bis 700 µm, bevorzugt bei 150 bis 500 µm.
- 35 Die genannten Carbonate, Carbamate, Säuren oder Säurenbildner, sowie Trennmittel sind kommerziell erhältlich.

- Das Kristallisationshilfsmittel (Komponente b) beinhaltet bevorzugt mindestens ein kristallisationsbeeinflussendes Polymer. Unter dem Begriff „kristallisationsbeeinflussend“ wird in der vorliegenden Erfindung verstanden, dass das zugesetzte Polymer die Kristallform der entstehenden Kristalle in geeigneter Art und Weise beeinflusst. Unter der Einwirkung der kristallisationsbeeinflussenden Polymere weisen die Backtriebmittel-Kristalle eine glatte und regelmäßige Struktur auf. Diese Struktur steht im Gegensatz zur Kristall-
- 40

struktur ohne kristallisationsbeeinflussendes Polymer, die durch störende Aufwachsungen und andere Kristallformen mit unregelmäßiger und rauer Oberfläche gekennzeichnet ist.

- 5 Ferner ist das Polymer bevorzugt hydrophil. Es können ungeladene, anionische und/oder kationische kristallisationsbeeinflussende Polymere verwendet werden.

- 10 Ferner können neben einzelnen Polymeren auch Mischungen aus verschiedenen nicht-geladenen, verschiedenen anionischen und/oder verschiedenen kationischen Polymeren eingesetzt werden. Daneben können auch nichtgeladene Polymere als Mischungskomponenten für anionische und/oder kationische Polymermischungen verwendet werden.

- 15 Diese Polymere werden aus offensichtlichen Gründen vorteilhaft so gewählt, dass sowohl das Polymer selbst wie auch etwaige thermische Abbauprodukte in den typischerweise enthaltenen oder entstehenden Mengen als Lebensmittelzusatzstoff geeignet sind und die hergestellten Backwaren geschmacklich nicht beeinträchtigen. Vorzugsweise werden Polymere natürlichen Ursprungs oder solche, die durch Modifikation natürlicher Polymere entstehen, verwendet, die geschmacksneutral und lebensmittelrechtlich zugelassen sind.

- 20 Als geladene natürliche Polymere sind hydrophile Polymere auf Basis von Zuckerderivaten und/oder Peptiden bevorzugt, insbesondere aus den Bereichen der (Hetero)Polysaccharide und/oder (Poly)Peptide.

- 25 Diese Heteropolysaccharide werden üblicherweise durch Fermentation oder durch Isolierung aus natürlichen Quellen gewonnen.

- 30 Besonders bevorzugt sind geladene (Hetero)Polysaccharide mit Carboxyl- oder Sulfonat-Seitenketten, insbesondere mit nichtmodifizierten Carboxylgruppen (z. B. Pektin und/oder Alginat) und mit modifizierten Carboxylgruppen (z. B. amidiertes Pektin).

- 35 Vorteilhafte anionische Polymere stellen beispielsweise Polyacrylsäure und deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Polymethacrylsäure und deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Acrylsäure und deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Methacrylsäure-Copolymere und deren Salze Ammonium, Natrium oder Kalium, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere und deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium dar.

- 40 Die genannten anionischen Polymere können ferner Vinylsulfonsäure in veränderlichen Anteilen enthalten.

Alle genannten anionischen Polymere können teilveresterte Gruppen aufweisen, wobei als Alkoholkomponenten sowohl aliphatische als auch derivatisierte Komponenten auf Basis von endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykole sein können. Für die Herstellung der Polyalkylenglykole können sowohl Ethylenoxid als auch Propylenoxid und
5 höhere Alkylenoxide allein oder in Form von Random oder Blockpolymeren verwendet werden.

Ferner ist Polyasparaginsäure und deren Salze mit mono- und divalenten Kationen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind die Salze der Polyasparaginsäure mit Ammonium, Natrium und Kalium.
10

Vorteilhafte kationische Polymere stellen beispielsweise Polymine, Polyvinylamine und Copolymere mit Polyvinylalkohol und/oder Poly-dimethyl-allyl-ammoniumchlorid dar.

15 Vorteilhafte nicht-ionische Polymere stellen beispielsweise Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Random und Blockpolymere auf Basis Ethylenoxid mit Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid und/oder Butylenoxid dar. Gegebenenfalls weisen diese ferner einen zusätzlichen Endgruppenverschluss auf einer oder beiden Seiten mit aliphatischen Endgruppen auf. Ferner ist Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylpolypyrrolidon bevorzugt.
20

Insbesondere sind solche Polymere bevorzugt, die bereits eine Zulassung als Lebensmittelzusatzstoff aufweisen, wie beispielsweise: Alginsäure (E 400), Natriumalginat (E 401), Kaliumalginat (E 402), Ammoniumalginat (E 403), Calciumalginat (E 404),
25 Propylenglycolalginat (E 405), Agar-Agar (E 406), Carrageen (E 407), Verarbeitete Eucheuma-Algen (E 407a), Johannisbrotkernmehl (E 410), Guarkernmehl (E 412), Traganth (E 412), Gummi arabicum (E414), Xanthan (E 415), Karaya (E 416), Tarakernmehl (E 417), Gellan (E 418), Komjak-Gummi/Konjak-glucomannan (E 425), Sojabohnen-Polyose (E426), Pektin/Amidiertes Pektin (E 440), Mikrokristalline Cellulose/cellulosepulver (E 460), Methylcellulose (E 461), Ethylcellulose (E 462), Hydroxypropylcellulose (E 463), Hydroxypropylmethylcellulose (E 464), Ethylmethylcellulose (E 465), Carboxymethylcellulose/Natriumcarboxymethylcellulose (E 466), Vernetzte Natriumcarboxymethylcellulose (E 468), enzymatisch hydrolysierte Carboxymethylcellulose (E 469), Polydextrose (E 1200), Polyvinylpyrrolidon (E 1201), Polyvinylpolypyrrolidon (E 1202), Pullulan (E 1204), Oxidierte Stärke (E 1404), Monostärkephosphat (E 1410), Distärkephosphat (E 1412), Phosphatiertes Distärkephosphat (E 1413), Acetyliertes Distärkephosphat (E 1414), Acetylierte Stärke (E 1420), Acetylierte Distärkeadipat (E 1422), Hydroxypropylstärke (E 1440), Hydroxypropyldistärkephosphat (E 1442), Stärkenatriumoctenylsuccinat (E 1450), Acetylierte oxydierte Stärke (E 1451).
35
40

Besonders bevorzugt sind Kristallisationshilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alginsäure (E 400), Natriumalginat (E 401), Kaliumalginat (E 402), Ammoni-

umalginat (E 403), Calciumalginat (E 404), Propylenglycolalginat (E 405), Pektin (E 440), amidiertes Pektin (E 440), Carrageen (E 407), Gellan (E 418), Gummi Arabicum (E414), Karaya (E 416), Traganth (E 412), Xanthan (E 415), und/oder Gellan (E 418); ganz besonders bevorzugt sind Kristallisationshilfsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alginsäure (E 400), Natriumalginat (E 401), Ammoniumalginat (E 403), Pektin (E 440), amidiertes Pektin und/oder Gellan (E 418); insbesondere sind Pektin (E 440) und/oder amidiertes Pektin (E 440) bevorzugt.

10 Ferner sind als Kristallisationshilfsmittel lineare und/oder verzweigte (Poly)Peptide bevorzugt. Besonders bevorzugt im Bereich der (Poly)Peptide sind Gelatinequalitäten.

Geeignete Cellulosederivate sind beispielsweise Celluloseether. Dies sind Cellulosederivate, die formal durch Substitution von Wasserstoffatomen an den Hydroxigruppen der Cellulose durch Alkyl- und/oder Arylalkylgruppen hervorgehen, wobei diese Alkyl- und/oder Arylalkylgruppen durch funktionelle nichtionische, anionische und/oder kationische Gruppen substituiert sein können. Die Alkylgruppen sind üblicherweise C1-C8 Alkylgruppen, die geradkettig oder verzweigt sein können. Vorzugsweise ist die Alkylgruppe eine C1-C4-Alkylgruppe, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl. Die Alkylgruppe kann mit einem aromatischen Rest zur Arylalkylgruppe substituiert sein, beispielsweise mit einem Phenylrest. Eine bevorzugte Arylalkylgruppe ist Benzyl. Die Alkyl- oder Arylalkylgruppe kann funktionell substituiert sein, beispielsweise mit Hydroxi-, Carboxi- oder Carboxilatgruppen. Sofern Carboxilatgruppen enthalten sind, sind auch entsprechende Gegenionen enthalten, beispielsweise Alkaliionen wie Natrium oder Kalium, oder Ammoniumionen. Ist nur von "Carboxymethylcellulose" (oft als "CMC" abgekürzt) die Rede, ist üblicherweise Natrium-carboxymethylcellulose gemeint (gelegentlich auch als "Na-CMC" abgekürzt). Es können auch Cellulose-mischether verwendet werden, die mehr als eine Art Alkyl-Arylalkyl- oder funktionell substituierte Alkylgruppe enthalten.

30 Bevorzugte hydrophile polymere Cellulosederivate sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Carboximethyl-, Hydroxiethyl-, Hydroxipropyl-, Methylhydroxidethyl-, Methylhydroxipropyl-, Methylhydroxibutyl-, Ethylhydroxidethyl-, Carboximethylhydroxiethyl- und/oder Benzylcellulose. Unter den Carboximethylcellulosen ist die Natriumverbindung bevorzugt. In bevorzugter Weise enthält das Backtriebmittel Natriumcarboximethylcellulose.

35 Die Celluloseether werden auf bekanntem Wege hergestellt, typischerweise durch Einwirkung von Alkyl- oder Arylalkylhalogeniden, Epoxiden oder aktivierten Olefinen auf mit Basen (beispielsweise Natronlauge) aktivierte Cellulose. Celluloseether sind gängige Handelswaren, die – auch in Lebensmitteln – üblicherweise als Verdickungsmittel verwendet werden. Celluloseether sind beispielsweise unter der Marke "Tylose", hochreine Celluloseether für Lebensmittelanwendungen unter der Marke "Tylopur",

hochreine Na-CMC unter der Marke "Tylopur C" von Clariant GmbH erhältlich.

Als Gegenionen kommen neben Wasserstoff auch Alkali- und/oder Erdalkali-Ionen, sowie substituierte oder unsubstituierte Amine, beispielsweise Ammoniak, in Frage.

5

Die Herstellung der genannten Polymere ist allgemein bekannt und in gängiger Fachliteratur nachzulesen.

Die Mischkristalle enthalten das Kristallisationshilfsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5000 Gew.-ppm (0,00005 bis 0,5 Gew.-%), bezogen auf das Backtriebmittel, bevorzugt von 0,5 bis 2000 Gew.-ppm (0,00005 bis 0,2 Gew.-%), besonders bevorzugt von 1 bis 1000 Gew.-ppm (0,0001 bis 0,1 Gew.-%), insbesondere von 1 bis 500 Gew.-ppm (0,0001 bis 0,05 Gew.-%), ganz besonders bevorzugt von 1 bis 100 Gew.-ppm (0,0001 bis 0,01 Gew.-%), darüber hinaus bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-ppm (0,0001 bis 0,005 Gew.-%), des weiteren bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-ppm (0,0001 bis 0,002 Gew.-%).

Falls hydrophile Cellulosederivate als Kristallisationshilfsmittel eingesetzt werden, beträgt die Menge an hydrophilen Cellulosederivaten im Backtriebmittel vorzugsweise weniger als 80 Gew.-ppm (<0,008 Gew.-%), bezogen auf das Backtriebmittel, bevorzugt zwischen 0,5 und 50 Gew.-ppm (0,00005 bis 0,005 Gew.-%), insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-ppm (0,0001 bis 0,002 Gew.-%).

Die Steigerung der Menge an Kristallisationshilfsmittel über einen Höchstwert führt zu negativen Einflüssen auf die gewünschte Kristallmodifizierung und Kristallisationsneigung. Im Fall des Einsatzes von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel werden bereits ab einem Wert von ca. 100 Gew.-ppm unerwünschte Ausbildungen von Stabkristallen anstatt kugelförmigen Kristallen erhalten (siehe Figur 4 C). Diese Stabkristalle neigen wiederum zum Verhaken und somit zum Verbacken (siehe Beispiel 4), ähnlich wie das Ammoniumbicarbonat aus dem Stand der Technik (siehe Figur 1). Zusätzlich werden sie nach einiger Zeit feucht und bilden dann eine klebrige Masse.

Unter Verwendung von mehr als 5000 Gew.-ppm Kristallisationshilfsmittel werden überwiegend sehr große Kristalle und/oder Kristalle mit rauerer Oberflächen erhalten. Die großen Kristalle müssten dann vor einem Einsatz vermahlen werden. Das Vermahlen würde einen zusätzlichen, kostenintensiven Verfahrensschritt bedeuten, der ferner die Gefahr der Herstellung von Teilchen mit rauen Oberflächen in sich trägt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischkristalle, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Kristallisations-

hilfsmittel vor und/oder während des Kristallisationsschritts des Backtriebmittels zugegeben wird.

5 Bevorzugt wird das Kristallisationshilfsmittel der Mutterlauge, aus der das Backtriebmittel auskristallisiert wird, zugegeben. Hierbei wird das Kristallisationshilfsmittel der üblicherweise im Kreis gefahrenen Mutterlauge, in der das Carbonat und gegebenenfalls Hydrogencarbonat und Carbamat hergestellt und auskristallisiert wird, zugesetzt.

10 Das Verfahren zur Herstellung der Backtriebmittel ist dem Fachmann seit langem bekannt. Beispielsweise werden Ammoniumverbindungen wie Ammoniumcarbonat, -bicarbonat und -carbaminat durch Umsetzung von den entsprechenden Mengen Ammoniak, typischerweise 10 bis 20 %, und im Überschuss zugegebenen Kohlendioxid, typischerweise 30 bis 65 % in wässriger Mutterlauge, bei dem entsprechenden Druck, typischerweise 1 bis 6 bar und Temperatur, typischerweise 30 bis 65 °C gefolgt von Kristallisation, Abtrennung und Trocknung des Niederschlags hergestellt.

Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Backtriebmitteln findet sich beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008 Edition.

20 Die Dosiermenge des Kristallisationshilfsmittels in die Mutterlauge entspricht bei kontinuierlichen Verfahren nach einer Phase der Aufkonzentration der in den abgetrennten Kristallen vorhandenen Menge an Mischungskomponente.

25 Nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischkristalle können diesen wahlweise weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden; beispielsweise bekannte Antibackmittel wie Maismehl, Magnesiumoxid und/oder Magnesiumcarbonat oder bekannte Trennmittel wie Salze von Fettsäuren, beispielsweise Stearinsäure, Calcium- und/oder Magnesiumstearat, Silikate, Siliziumdioxid, Talkum oder andere gebräuchliche Antibackmittel. Es ist jedoch ein Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass solche Zusätze im Gehalt stark reduziert oder sogar völlig auf den Einsatz verzichtet werden kann. Dosierungen von über 5000 ppm Magnesiumcarbonat sind im Allgemeinen nur bei extremen Lagertemperaturen und -zeiten von Vorteil.

35 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischkristalle zur Herstellung von Backwaren, als Säureregulator in anderen Speisen, in Herstellung von Kosmetikprodukten, in der Synthese und Formulierung von Pharmaprodukten, sowie als Treibmittel in technischen Verfahren wie z. B. die Herstellung von Moosgummi oder für Feuerlöschformulierungen.

40 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Backwaren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die erfindungsgemäßen Mischkristalle als modi-

fiziertes Backtriebmittel eingesetzt werden. Das Verfahren zur Herstellung von Backwaren kann beispielsweise kontinuierlich durchgeführt werden (automatische Backstrasse).

5 Das Verfahren zur Herstellung von Backwaren wird ansonsten auf üblicher, dem Fachmann bekannter Weise durchgeführt.

Das Verfahren zur Herstellung von Backwaren ist folglich ferner dadurch gekennzeichnet, dass ein Teig zubereitet wird, der üblicherweise eine Stärkequelle wie Mehl und/oder Kartoffelstärke, eine Proteinquelle wie Eiweiß, häufig Fette wie Butter, Öl
10 und/oder Margarine, und meist weitere Zutaten wie Zucker, Gewürze, Früchte oder ähnliches enthält. Die Zutaten werden wie üblich intensiv mechanisch vermischt, beispielsweise durch Rühren oder Kneten. Neben dem Backtriebmittel können weitere Zutaten verwendet werden, die ebenfalls zu Porosität in den erzeugten Backwaren führen, beispielsweise Hefe und/oder Sauerteig, ebenso kann die Porosität durch Einblasen von
15 Gasen wie Luft in den Teig erhöht werden. Das Backtriebmittel kann wahlweise auch vor der eigentlichen Teigzubereitung mit einzelnen Komponenten des Teigs vorvermischt werden. Es kann ferner mit trockenen Komponenten des Teigs, beispielsweise Mehl, Zucker, Gewürzen, sonstigen Geschmacksstoffen und/oder Trockenei zu einer Backmischung vermischt werden, aus der durch Zugabe von Flüssigkeit ein Teig hergestellt und
20 anschließend gebacken wird.

Die Menge des zugesetzten, Backtriebmittels mit modifizierter Kristallform wird so gewählt, dass die gewünschte Porosität eingestellt wird, dies ist mittels weniger Routineversuche leicht zu optimieren.

25 Üblicherweise wird die Menge an Backtriebmittel so gewählt, dass pro 100 g der eingesetzten Stärkequelle (z. B. Mehl und/oder Kartoffelstärke) vorteilhaft 1,5 bis 3,5 g Gase (Kohlendioxid, Ammoniak und/oder Wasserdampf), bevorzugt 2 bis 3 g Gase, insbesondere 2,35 bis 2,85 g Gase entwickelt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Mischkristalle werden typischerweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten entstehenden Teig, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, insbesondere ca. 1 Gew.-% zudosiert.

35 Werden unporösere Backwaren hergestellt, ist die Menge entsprechend zu verringern; und für porösere entsprechend zu erhöhen.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass die erfindungsgemäßen Mischkristalle eine runde Form und glatte Oberflächen aufweisen. Somit bilden sich bei der
40 Lagerung und bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Mischkristalle als modifiziertes Backtriebmittel wesentlich weniger und darüber hinaus leichter wieder auflo-

ckerbare Agglomerate, d.h. die Ausbildung von großen Gasblasen im Backverfahren und folglich eine inhomogene Porositätsverteilung können verhindert werden.

5 Da das Kristallisationshilfsmittel mit dem Backtriebmittel in einem Mischkristall vorliegt, kann es ferner zu keiner Zeit zu einer unerwünschten Separation führen.

Darüber hinaus wird das Ziel der Verhinderung von Verbackungen bereits mit einer sehr geringen Menge an Kristallisationshilfsmittel erreicht. Ferner ist kein zusätzlicher Verfahrensschritt zur Herstellung des Backtriebmittels erforderlich.

10

Es lassen sich Backwaren einer gut steuerbaren Porosität herstellen.

Beispiele

1. Kristallisation

- 5 Ammoniumbicarbonat (ABC), Wasser und Additiv wurden gemäß Tabelle 1 auf 40 °C unter Rühren erwärmt. Nach kompletter Lösung wurde schnell auf 0°C unter Rühren abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abgekühlt, getrocknet und unter dem Mikroskop mit einer Vergrößerung von 20:1 begutachtet.

10 Tabelle 1:

Blindversuch				
	ABC [g]	Wasser [g]	Additiv	
1. (Vergleichsversuch)	30,8	131,2	0	Figur 2
Pektin				
	ABC [g]	Wasser [g]	Additiv [mg]	
2.	30,8	131,2	0,31 (10 ppm)	Figur 3 A
3.	30,8	131,2	1,5 (50 ppm)	Figur 3 B
Tylose				
	ABC [g]	Wasser [g]	Additiv [mg]	
4.	30,8	131,2	0,15 (5 ppm)	Figur 4 A
5.	30,8	131,2	0,75 (25 ppm)	Figur 4 B
6. (Vergleichsversuch, in Analogie zur EP 1 161 872)	30,8	131,2	31 (1000 ppm)	Figur 4 C
Gelatine				
	ABC [g]	Wasser [g]	Additiv [mg]	
7.	30,8	131,2	0,31 (10 ppm)	Figur 5

Die Ergebnisse sind in den Figuren 2 bis 5 dargestellt.

- 15 Aus Figur 2 und 4C ist deutlich die Agglomerationsneigung der Ammoniumbicarbonat-Kristalle zu erkennen. Die erfindungsgemäßen Mischkristalle (Figuren 3 A/B, 4 A/B und 5) hingegen weisen bei gleicher Vergrößerung nur einzelne Kristalle auf, die keine Agglomerationsneigung zeigen.

2. Penetrationstest

Probe 1: Mischkristalle aus ABC und 2 ppm Pektin, 3000 ppm Magnesiumcarbonat als Antibackmittel

5 Probe 2: ABC ohne Zugabe von Kristallisationshilfsmittel (Stand der Technik), 3000 ppm Magnesiumcarbonat als Antibackmittel

Beide Proben wurden 2 Wochen unter einem Lagerdruck von 1,25 kPa gelagert. Anschließend wurde das Penetrometer auf der Mitte des gelagerten Produkts gelegt und nach und nach mit höheren Gewichten belastet. Ein proportionales und tiefes Eindringen des Kegel pro Gewicht spiegelt ein gut rieselfähiges Produkt wieder. Die Schicht-
 10 dicke betrug 15 mm. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 und in der Figur 6 dargestellt.

Tabelle 2:

Gewicht des Kegels [g]	Probe 1 Eindringtiefe [mm]	Probe 2 Eindringtiefe [mm]
0	0	0
170	3	1
350	5	1
531	10	3
713	12	3
896	15	3
1081		3
1267		5
1454		5
1642		5
1831		5
2021		5
2206		5
2391		5
2579		5

15 Während bei der Probe 2 der Kegel nur schubweise (Plateaus in der Eindringtiefe-Gewichtskurve) und auch bei höherer Gewichtsbelastung nicht tief ins Produkt eindrang, sank der Kegel bei der Probe 1 nahezu proportional mit steigendem Gewicht in das Produkt, bis das Produkt vollständig verdrängt war.

20 Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischkristalle (Probe 1) im Vergleich zum Stand der Technik (Probe 2) sehr gut rieselfähig sind und nicht einmal unter Druck ansatzweise Verbackungen aufweisen. Die Probe aus dem Stand der Technik (Probe 2) weist allerdings bereits bei geringem Druck Verbackungen auf.

3. Rieselfähigkeit nach Lagerung

Für den Lagerversuch wurden 25-kg-Kunststoffsäcke mit frisch produzierter Ware befüllt und mit Gewicht (Paletten mit Lagerware) belastet. Anschließend wurden die Säcke geöffnet und begutachtet. Die Lagerungsbedingungen sind in Tabelle 3.1 bis 3.3 zusammengefasst.

Der Verbackungsgrad von Ammoniumbicarbonat (ABC) wurde in einer Skala von 1 bis 5 eingestuft.

10

Beurteilung:

- 1 = ABC ist klumpenfrei und gut rieselfähig
- 2 = ABC ist leicht auflockerbar und dann gut rieselfähig; es bleiben keine Klümpchen zurück
- 15 3 = ABC ist auflockerbar und dann rieselfähig; es bleiben Klümpchen zurück
- 4 = ABC ist schwer auflockerbar und dann bedingt rieselfähig; es bleiben größere Klümpchen zurück
- 5 = ABC nicht auflockerbar / nicht rieselfähig

20 Allen Proben der folgenden Tabellen wurden nach der Kristallisation zusätzlich die angegebenen Mengen von Magnesiumcarbonat als Antibackmittel zugesetzt.

Tabelle 3.1:

	ABC nach Stand der Technik, 500 ppm MgCO_3	Mischkristalle aus ABC und 2 ppm Pektin, 500 ppm MgCO_3
Belastung: 1 Tonne Lagerung: 1 Monat	(Figur 7 A)	(Figur 7 B)
Bewertung:	4	1

25 Tabelle 3.2:

	ABC nach Stand der Technik, 3000 ppm MgCO_3	Mischkristalle aus ABC und 2 ppm Pektin, 3000 ppm MgCO_3
Belastung: 2 Tonnen Lagerung: 5 Monate	(Figur 8 A)	(Figur 8 B)
Bewertung:	5	2

Tabelle 3.3:

	ABC nach Stand der Technik, 8000 ppm MgCO ₃	Mischkristalle aus ABC und 2 ppm Pektin, 8000 ppm MgCO ₃
Belastung: 2 Tonnen Lagerung: 6 Monate	(Figur 9 A)	(Figur 9 B)
Bewertung:	4	1

Figur 7: Während das ABC nach Stand der Technik stark verbacken ist und auch beim Bewegen des Pulvers (Auflockerungsversuche) größere Klumpen verbleiben, sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle mit Pektin sehr gut rieselfähig und absolut klümpchenfrei.

Figur 8: Während das ABC nach Stand der Technik sehr stark verbacken ist und selbst bei Aufstoßen des Sackes große, feste Klumpen übrigblieben, sind die erfindungsgemäßen Mischkristalle mit Pektin gut rieselfähig. Die kleinen Klümpchen verschwinden beim Bewegen der Ware.

Figur 9: Während das ABC nach Stand der Technik stark verbacken ist, sind die Mischkristalle mit Pektin gut rieselfähig ohne die Bildung von Klümpchen.

4. Rieselfähigkeit nach Lagerung im Vergleich zu EP 1 161 872 (als Mischkristall)

Es wurde eine ca. 5 mm dicke Schicht aus ABC-Mischkristallen mit 25 ppm und 1000 ppm Tylose mit ca. 6 cm Durchmesser für 10 Minuten unter einem Gewicht von 13,75 kg gelagert (ca. 500 g/cm² Druck). Danach wurde das verdichtete Produkt durch Anheben des Papiers auf ein weiteres Papier umgefüllt und der Verbackungsgrad anhand der Skala aus Beispiel 3 beurteilt.

Tabelle 4:

	ABC mit 1000 ppm Tylose (Vergleichsbeispiel in Analogie zur EP 1 161 872)	ABC mit 25 ppm Tylose
10 Minuten bei 500 g/cm ² Druck	(Figur 10 A)	(Figur 10 B)
Ergebnis:	3	1

Das ABC-Mischkristallen mit 1000 ppm Tylose ist zwar auflockerbar und dann rieselfähig, allerdings bleiben Klümpchen zurück, die im Backprozess zu unerwünscht großen Gasblasen und folglich unerwünschter inhomogener Porenverteilung führen können.

5. Rieselfähigkeit nach Lagerung im Vergleich zu EP 1 161 872 (als mit Tylose umhülltes ABC-Reinkristall)

5 Für den Lagerversuch wurden 25-kg-Kunststoffsäcke mit frisch produzierter Ware befüllt und mit Gewicht (Paletten mit Lagerware) belastet. Anschließend wurden die Säcke geöffnet und begutachtet. Es wurden mit 1000 Gew.-ppm Tylose beschichtetes ABC mit Mischkristallen aus ABC und 25 Gew.-ppm Tylose verglichen. Die Bewertung der Rieselfähigkeit erfolgte anhand der unter Punkt 3 der Beispiele aufgeführten Beurteilungsskala.

10

Tabelle 5:

	Mit 1000 Gew.-ppm Tylose beschichtetes ABC, 500 Gew.-ppm MgCO_3	Mischkristalle aus ABC und 25 Gew.-ppm Tylose, 500 Gew.-ppm MgCO_3
Bewertung (keine Lagerung)	1	1
Bewertung (Belastung: 2 Tonne, 3 Tage Lagerung)	5	1
Bewertung (Belastung: 2 Tonne, 7 Tage Lagerung)	5	1

15 Das mit 1000 Gew.-ppm Tylose beschichtete ABC ist nach einer Lagerung unter üblichen Belastung, z.B. bei einem Transport, nicht mehr auflockerbar und ferner nicht rieselfähig.

Anmerkung: Die Angabe „ppm“ in den Beispielen steht für Gew.-ppm.

Patentansprüche

1. Mischkristalle enthaltend
 - a) Backtriebmittel
 - 5 b) 0,1 bis 5000 Gew.-ppm Kristallisationshilfsmittel, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, in Form von mindestens einem Polymer, wobei beim Einsatz von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel sich deren Menge auf kleiner 100 Gew.- ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des Backtriebmittels, reduziert.
- 10 2. Mischkristalle nach Anspruch 1, wobei das Kristallisationshilfsmittel mindestens ein hydrophiles, kristallisationsbeeinflussendes Polymer beinhaltet.
- 15 3. Mischkristalle nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Kristallisationshilfsmittel mindestens ein Polymer auf Basis von (Hetero)Polysacchariden und/oder (Poly)Peptiden beinhaltet.
- 20 4. Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Komponente b) 0,5 bis 2000 Gew.-ppm Kristallisationshilfsmittel in Form von mindestens einem Polymer beinhaltet, wobei beim Einsatz von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel sich deren Menge auf kleiner 80 Gew.- ppm reduziert.
- 25 5. Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Komponente b) 1 bis 100 Gew.-ppm Kristallisationshilfsmittel in Form von mindestens einem Polymer beinhaltet, wobei beim Einsatz von hydrophilen Cellulosederivaten als Kristallisationshilfsmittel sich deren Menge auf 1 bis 50 Gew.- ppm reduziert.
- 30 6. Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Komponente b) Polyacrylsäure oder deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Polymethacrylsäure oder deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Acrylsäure oder deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Methacrylsäure-Copolymere oder deren Salze Ammonium, Natrium oder Kalium, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere oder deren Salze mit Ammonium, Natrium oder Kalium, Polyasparaginsäure oder deren Salze,
- 35 Polyamine, Polyvinylamine und Copolymere mit Polyvinylalkohol und/oder Polydimethyl-allyl-ammoniumchlorid, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Random und Blockpolymere auf Basis Ethylenoxid mit Alkylenoxiden, Methyl- Ethyl-, Propyl-, Carboximethyl- Hydroxiethyl-, Hydroxiethyl- Methyl-
- 40 hydroxidethyl-, Methylhydroxiethyl-, Methylhydroxiethyl-, Ethylhydroxidethyl-, Carboximethylhydroxiethyl- und/oder Benzylcellulose, Alginsäure (E 400), Natriumalginat (E 401), Kaliumalginat (E 402), Ammoniumalginat (E 403), Calciumalginat (E 404), Propylenglycolalginat (E 405), Agar-Agar

- (E 406), Carrageen (E 407), Verarbeitete Eucheuma-Algen (E 407a), Johannisbrotkernmehl (E 410), Guarkernmehl (E 412), Traganth (E 412), Gummi arabicum (E414), Xanthan (E 415), Karaya (E 416), Tarakernmehl (E 417), Gellan (E 418), Komjak-Gummi/Konjak-glucomannan (E 425), Sojabohnen-Polyose (E426), Pektin/Amidiertes Pektin (E 440), Mikrokristalline Cellulose/cellulosepulver (E 460), Methylcellulose (E 461), Ethylcellulose (E 462), Hydroxypropylcellulose (E 463), Hydroxypropylmethylcellulose (E 464), Ethylmethylcellulose (E 465), Carboxymethylcellulose/Natriumcarboxymethylcellulose (E 466), Vernetzte Natriumcarboxymethylcellulose (E 468), enzymatisch hydrolysierte Carboxymethylcellulose (E 469), Polydextrose (E 1200), Polyvinylpyrrolidon (E 1201), Polyvinylpolypyrrolidon (E 1202), Pullulan (E 1204), Oxidierte Stärke (E 1404), Monostärkephosphat (E 1410), Distärkephosphat (E 1412), Phosphatiertes Distärkephosphat (E 1413), Acetyliertes Distärkephosphat (E 1414), Acetylierte Stärke (E 1420), Acetylierte Distärkeadipat (E 1422), Hydroxypropylstärke (E 1440), Hydroxypropyldistärkephosphat (E 1442), Stärkenatriumoctenylsuccinat (E 1450), und/oder Acetylierte oxydierte Stärke (E 1451), verwendet werden.
7. Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alginsäure (E 400), Natriumalginat (E 401), Kaliumalginat (E 402), Ammoniumalginat (E 403), Calciumalginat (E 404), Propylenglycolalginat (E 405), Pektin (E 440), amidiertes Pektin (E 440), Carrageen (E 407), Gellan (E 418), Gummi Arabicum (E414), Karaya (E 416), Traganth (E 412) und Xanthan (E 415).
8. Mischkristalle nach Anspruch 1, wobei als Komponente b) Pektin und/oder amidiertes Pektin (E 440) verwendet wird.
9. Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Backtriebmittel Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat verwendet wird.
10. Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei als Backtriebmittel Ammoniumhydrogencarbonat verwendet wird.
11. Verfahren zur Herstellung der Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallisationshilfsmittel vor und/oder während des Kristallisationsschritts des Backtriebmittels zugegeben wird.
12. Verfahren zur Herstellung von Backwaren, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 10 als modifiziertes Backtriebmittel eingesetzt werden.

13. Verfahren zur Herstellung von Backwaren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
14. Verwendung der Mischkristalle nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung
5 von Backwaren, als Säureregulator in Speisen, in Herstellung von Kosmetikprodukten, in der Synthese und Formulierung von Pharmaprodukten, sowie als Treibmittel in technischen Verfahren.

Fig. 1:

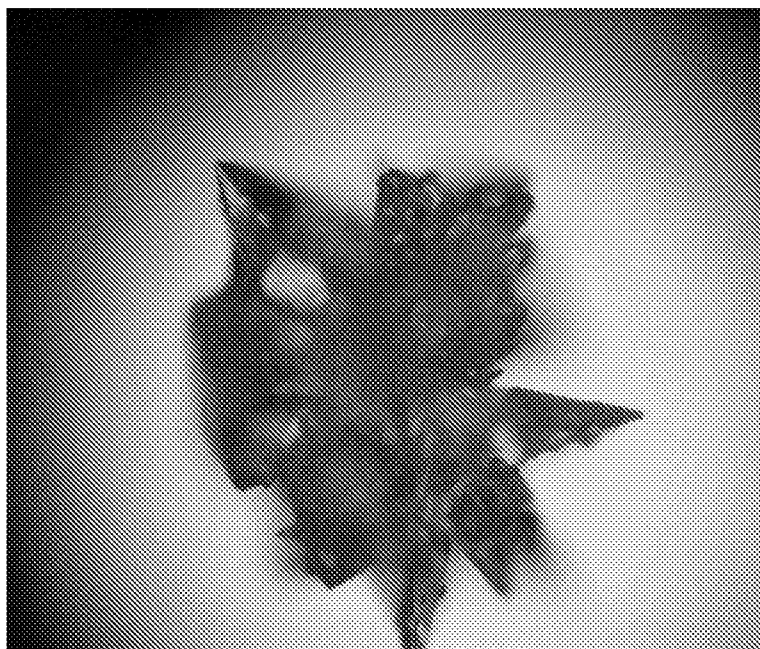


Fig. 2:

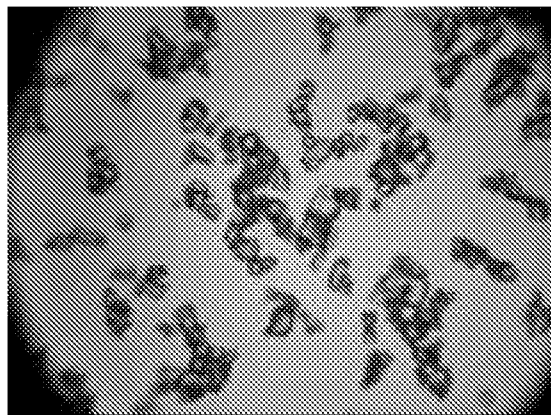
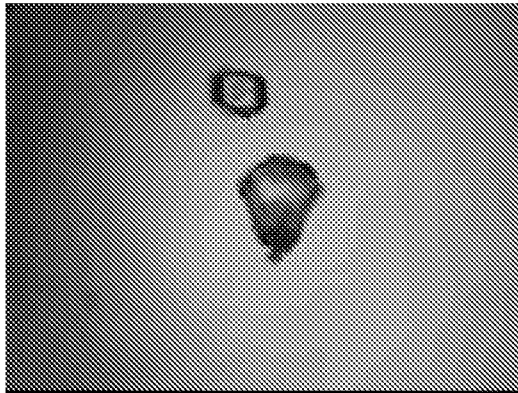


Fig. 3:

A:

5



B:

10

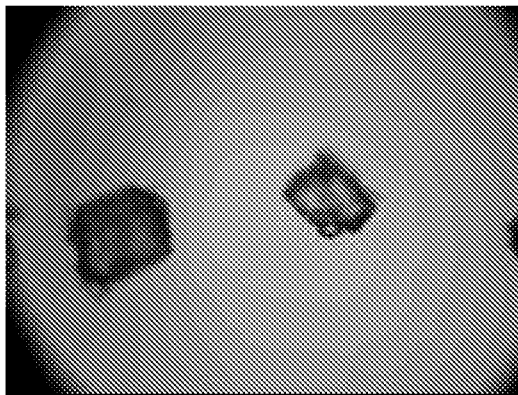
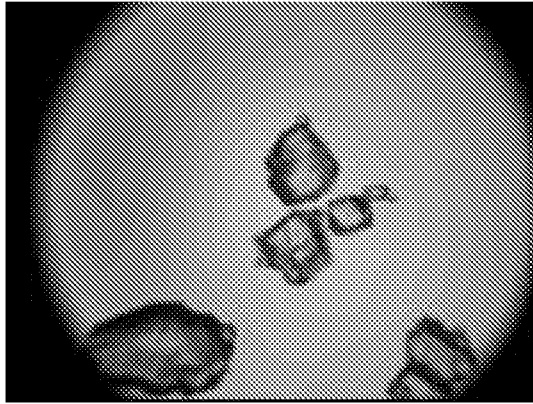


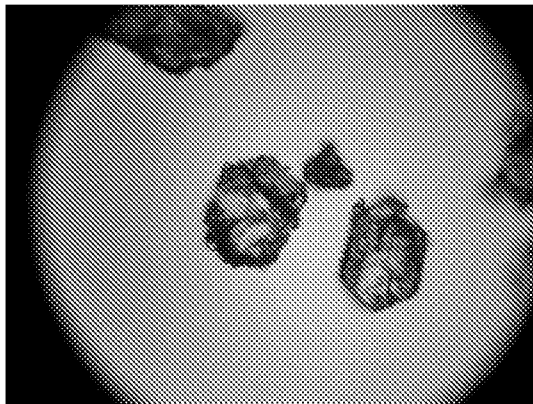
Fig. 4:

A:



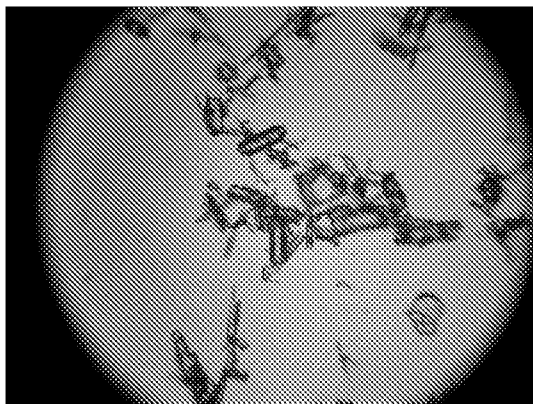
5

B:



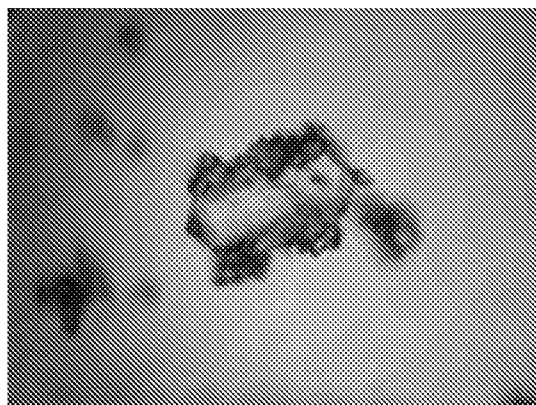
10

C:



15

Fig. 5:



5

Fig. 6:

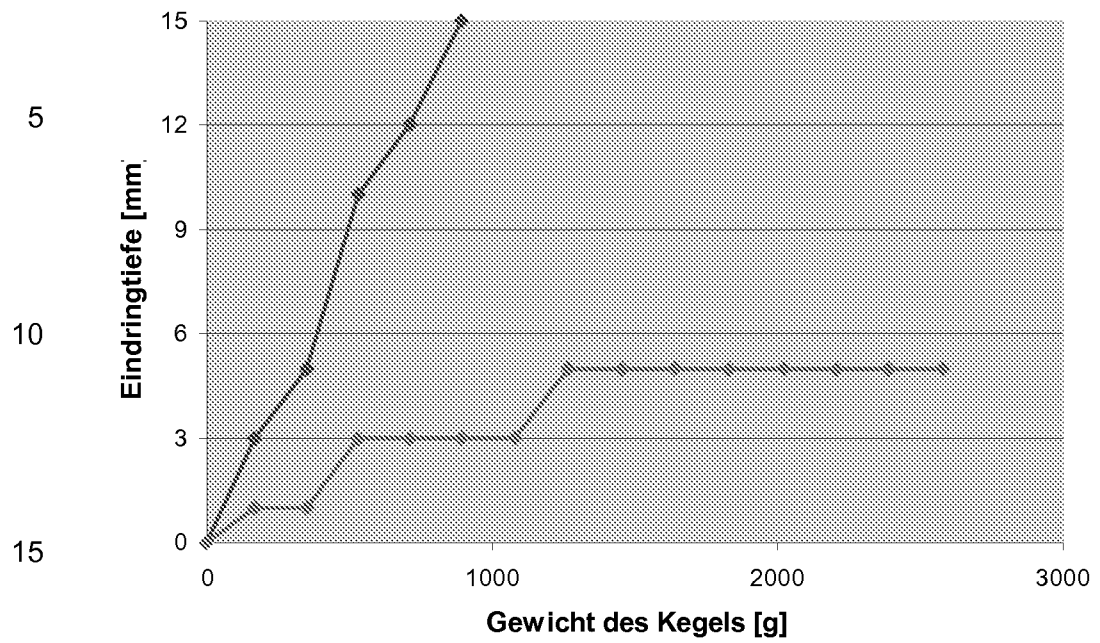


Fig. 7:

A:



B:

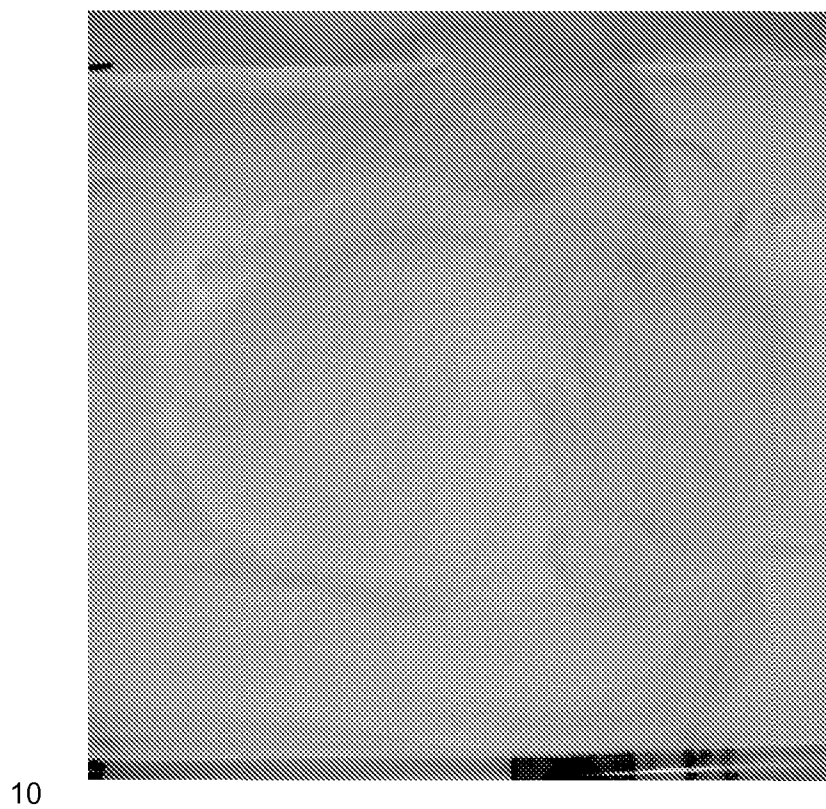
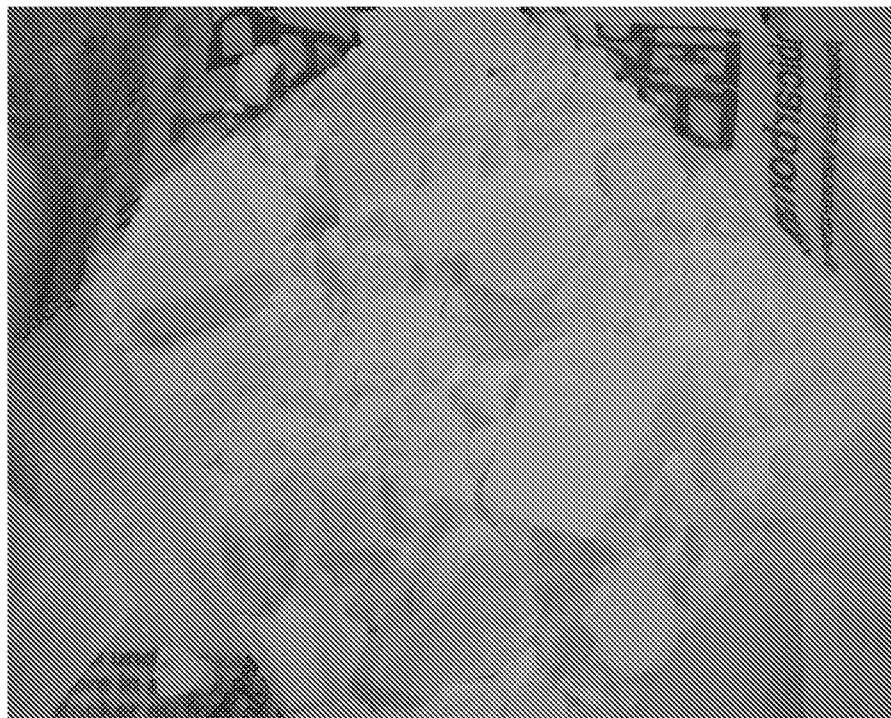


Fig. 8:

A:



5

B:



10

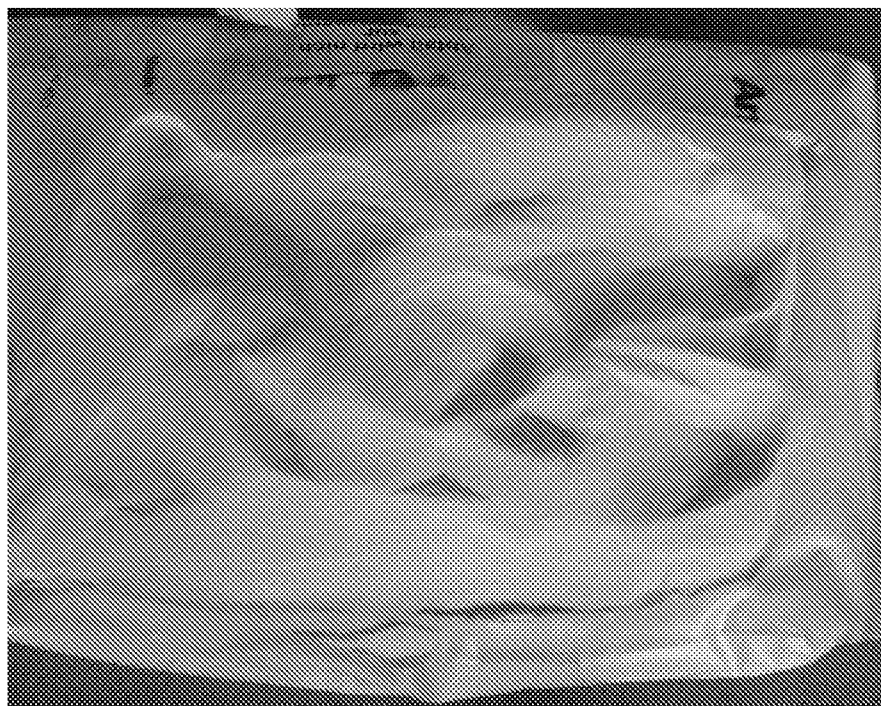
Fig. 9:

A:



5

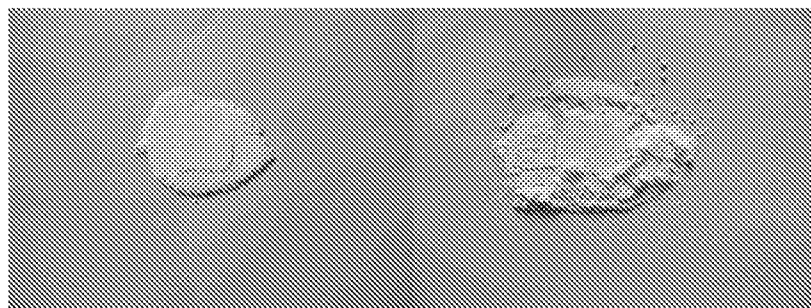
B:



10

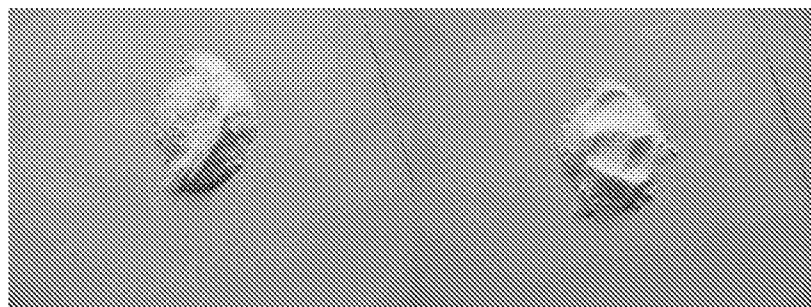
Fig. 10:

A:



5

B:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/067301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A21D2/14 A21D2/18 A21D2/36 A21D10/00
ADD.

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)

A21D

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)

EPO-Internal, WPI Data, FSTA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 930 032 A (HARRIS NORMAN E ET AL) 30 December 1975 (1975-12-30) column 2, lines 30-63 column 3, line 30 - column 4, line 2 example 1 column 5, lines 3-14 column 8, lines 13-25 claims 1-10	1-14
A	EP 1 260 147 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB] LODERS CROKLAAN BV [NL]) 27 November 2002 (2002-11-27) paragraphs [0004] - [0006] examples I, II, 4 claims 1, 3, 5, 8-11 ----- -/--	1-6, 9, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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 throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring 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

"T" 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2010

Date of mailing of the international search report

13/04/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Piret-Viprey, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/067301

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/048418 A (HERCULES INC [US]) 10 June 2004 (2004-06-10) examples 9,16 -----	1-6,9,14
A	US 1 643 951 A (ALBERT LEO) 4 October 1927 (1927-10-04) the whole document -----	1-9,14
A	US 2 791 508 A (JOEL RIVOCHÉ EUGENE) 7 May 1957 (1957-05-07) examples 1-13 -----	1-8,14
A	US 2005/118326 A1 (ANFINSEN JON R [US] ET AL) 2 June 2005 (2005-06-02) example 6 -----	1-9,14
A	WO 97/12607 A (CHURCH & DWIGHT CO INC [US]) 10 April 1997 (1997-04-10) page 10, line 14 - page 12 examples I,II -----	1-9,11, 14
A	WO 94/24994 A (CHURCH & DWIGHT CO INC [US]) 10 November 1994 (1994-11-10) cited in the application the whole document -----	1-11,14
A	EP 1 161 872 A (BASF AG [DE]) 12 December 2001 (2001-12-12) cited in the application the whole document -----	1-6,9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/067301

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3930032	A	30-12-1975	NONE	
EP 1260147	A	27-11-2002	AU 781709 B2	09-06-2005
			AU 2762102 A	03-10-2002
			CA 2379236 A1	26-09-2002
			JP 2002345415 A	03-12-2002
			KR 20020076143 A	09-10-2002
			US 2002172746 A1	21-11-2002
			ZA 200202373 A	25-09-2003
WO 2004048418	A	10-06-2004	AU 2003298762 A1	18-06-2004
			BR 0316623 A	11-10-2005
			CA 2503507 A1	10-06-2004
			CN 1717419 A	04-01-2006
			EP 1565496 A2	24-08-2005
			JP 2006514935 T	18-05-2006
			MX PA05005001 A	03-08-2005
			RU 2334762 C2	27-09-2008
US 1643951	A	04-10-1927	NONE	
US 2791508	A	07-05-1957	NONE	
US 2005118326	A1	02-06-2005	NONE	
WO 9712607	A	10-04-1997	AU 6969896 A	28-04-1997
			US 5702687 A	30-12-1997
WO 9424994	A	10-11-1994	AU 6548594 A	21-11-1994
			CA 2144660 A1	10-11-1994
EP 1161872	A	12-12-2001	DE 10028197 A1	13-12-2001
			NO 20012841 A	10-12-2001
			US 2002018836 A1	14-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/067301

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A21D2/14 A21D2/18 A21D2/36 A21D10/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A21D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, FSTA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 930 032 A (HARRIS NORMAN E ET AL) 30. Dezember 1975 (1975-12-30) Spalte 2, Zeilen 30-63 Spalte 3, Zeile 30 - Spalte 4, Zeile 2 Beispiel 1 Spalte 5, Zeilen 3-14 Spalte 8, Zeilen 13-25 Ansprüche 1-10	1-14
A	EP 1 260 147 A (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB] LODERS CROKLAAN BV [NL]) 27. November 2002 (2002-11-27) Absätze [0004] - [0006] Beispiele I, II, 4 Ansprüche 1, 3, 5, 8-11	1-6, 9, 11-14
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"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 beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/04/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Piret-Viprey, E

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/048418 A (HERCULES INC [US]) 10. Juni 2004 (2004-06-10) Beispiele 9,16 -----	1-6,9,14
A	US 1 643 951 A (ALBERT LEO) 4. Oktober 1927 (1927-10-04) das ganze Dokument -----	1-9,14
A	US 2 791 508 A (JOEL RIVOCHÉ EUGENE) 7. Mai 1957 (1957-05-07) Beispiele 1-13 -----	1-8,14
A	US 2005/118326 A1 (ANFINSEN JON R [US] ET AL) 2. Juni 2005 (2005-06-02) Beispiel 6 -----	1-9,14
A	WO 97/12607 A (CHURCH & DWIGHT CO INC [US]) 10. April 1997 (1997-04-10) Seite 10, Zeile 14 - Seite 12 Beispiele I,II -----	1-9,11, 14
A	WO 94/24994 A (CHURCH & DWIGHT CO INC [US]) 10. November 1994 (1994-11-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11,14
A	EP 1 161 872 A (BASF AG [DE]) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-6,9-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/067301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3930032	A	30-12-1975	KEINE
EP 1260147	A	27-11-2002	AU 781709 B2 09-06-2005 AU 2762102 A 03-10-2002 CA 2379236 A1 26-09-2002 JP 2002345415 A 03-12-2002 KR 20020076143 A 09-10-2002 US 2002172746 A1 21-11-2002 ZA 200202373 A 25-09-2003
WO 2004048418	A	10-06-2004	AU 2003298762 A1 18-06-2004 BR 0316623 A 11-10-2005 CA 2503507 A1 10-06-2004 CN 1717419 A 04-01-2006 EP 1565496 A2 24-08-2005 JP 2006514935 T 18-05-2006 MX PA05005001 A 03-08-2005 RU 2334762 C2 27-09-2008
US 1643951	A	04-10-1927	KEINE
US 2791508	A	07-05-1957	KEINE
US 2005118326	A1	02-06-2005	KEINE
WO 9712607	A	10-04-1997	AU 6969896 A 28-04-1997 US 5702687 A 30-12-1997
WO 9424994	A	10-11-1994	AU 6548594 A 21-11-1994 CA 2144660 A1 10-11-1994
EP 1161872	A	12-12-2001	DE 10028197 A1 13-12-2001 NO 20012841 A 10-12-2001 US 2002018836 A1 14-02-2002