



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **335621**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
A23G 1/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20043584	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2004.08.27	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2004.08.27	(30)	Prioritet	2003.09.10, DE, 10342114
(41)	Alm.tilgj	2005.03.11			
(45)	Meddelt	2015.01.12			
(73)	Innehaver	Emmi AG, Habsburgerstrasse 12, Postfach , CH-6002 LUZERN, Sveits			
(72)	Oppfinner	Kraft Foods R & D Inc, Bayerwaldstrasse 8, DE-81737 MÜNCHEN, Tyskland			
		Erich J Windhab, Im Schanzgraben 142, CH-8261 HEMISHOFEN, Sveits			
(74)	Fullmektig	Irene Marti, Josefstrasse 8, CH-8005 ZÜRICH, Sveits			
		Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Suspensjonssystem med flyteevne med partikler av forskjellig formklasse.			
(56)	Anførte publikasjoner	US 5228912 A			
(57)	Sammendrag				

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av flytende konsentrerte suspensjonssystemer med forbedret flyteevne og et ifølge denne fremgangsmåte fremstilt produkt.

Oppfinnelsen vedrører suspensjonssystemer med flyteevne.

Videre vedrører oppfinnelsen en prosess for å forbedre suspensjonssystemer med flyteevne.

5

Suspensjoner er flerfase disperse stoffsystemer. Faststoffpartikler av en eller flere stofftyper (dispergert fase) foreligger derved suspendert i en kontinuerlig fluid fase som kan bestå av en væske eller en væskeblanding. Flyteevnen til suspensjoner står som ved alle fluidsyste-
10 og deres oppførsel under påvirkning av hydrodynamiske spenninger (= fra fluidet i strømming overførte skyve/normalspenninger). Derved yter så vel partikkelegenskapene (størrelse/størrelsesfordeling, partikkelmorfologi, partikkelform, overflateegenskaper) så vel som også fluidegenskapene (viskositet, ikke-Newtoniske egenskaper) viktige bidrag. Videre er vekselvirkninger (WW) mellom partiklene (van der Waals,
15 elektrostatisk) og mellom fluid og partikler (f.eks. hydrofobe vekselvirkninger) av viktighet. Tilstedeværelsen av grenseflateaktive substanser kan endre vekselvirkningen mellom partikler så vel som fluidfasen og partiklene avgjørende.

Generelt uttrykt avhenger flyteevnen til suspensjoner av mekaniske/fluidmekaniske og
20 fysikalsk-kjemiske påvirkningsfaktorer.

Avhengig av faststoffvolumkonsentrasjonen blir suspensjoner oppdelt i fortynnede, halvfortynnede og konsentrerte suspensjoner. Konsentrerte suspensjoner har i motsetning til fortynnede suspensjoner en spesiell belastnings- og tidsavhengig
25 flyteoppførsel. I konsentrerte systemer kan økning av faststoffinnholdet med få prosent føre til en mangedobling av viskositeten. Konsentrasjonen av suspensjonen er begrenset oppover til av den maksimale pakketettheten av de suspenderte partiklene. Denne ligger for monodispergerte kuleformige partikler mellom 0,63 (tilfeldig pakning) og 0,74 (tettete heksagonale kulepakning). Ved anvendelse av polydispergert foreliggende
30 faststoffpartikler kan den maksimale pakningstettheten økes, hhv. kan viskositeten av suspensjonen ved lik konsentrasjon minskes.

Partikkelformen påvirker den maksimale pakningstettheten. For fiberformige partikler faller den maksimale pakningstettheten ved tilfeldig pakning med økende lengde- til
35 diameterforhold. Tilsvarende forventes for suspensjoner med fiberformige partikler høyere viskositeter i forhold til tilsvarende konsentrerte suspensjoner av kuleformige partikler.

Fiber- eller plateformige partikler har dog tendens til å orientere seg i strømningsretningen ved laminare strømningsforhold. Med tiltagende orienteringsgrad synker flytemotstanden og dermed viskositeten av suspensjonen.

5

For forskjellige partikkelformer som plater, ellipser, fibre, kuber/"kvadersteinsformer", og så videre, finnes i faglitteraturen eksperimentelle og delvis også teoretisk frembrakte data om konsentrasjonsavhengigheten av viskositeten. Disse data baserer seg på stoffsystemer med kun en partikkelformklasse.

10

Det eksempelvis valgte næringsmiddelsystem sjokolade/sjokoladelignende masse vedrører konsentrerte suspensjoner. Den dispergerte fasen består av sukker, partikulære kakaobestanddelar og melkepulver, mens den kontinuerlige fasen for det meste hovedsakelig består av kakaosmør og eventuelt andeler av andre fettstoffer. Til hindring av de interpartikulære vekselvirkninger og dermed viskositeten blir sjokoladen som regel tilsatt grenseflateaktive substanser (for eksempel emulgator: lecitin). Ved fremstilling av sjokolader med redusert fettinnhold, hhv. økt innhold av faste stoffer, blir det enten anvendt optimerte emulgatorer eller partikkelstørrelsesfordelingen endres. En reduksjon av finandelen, dvs. en økning av den midlere partikkelstørrelsen, virker viskositetssenkende. De rheologiske og sensoriske egenskapene skal forbli mest mulig optimal. I 1/1 beskrives eksempelvis anvendelsen av spesielle partikkelstørrelsesfordelinger til endring av de rheologiske egenskapene av sjokolader og sjokoladelignende produkter.

25

Patenter hhv. publikasjoner som vedrører den definerte blanding av bestemte, minst to partikkelkollektiver med forskjellige karakteristiske partikkelformer (forskjellige formklasser), for å beskrive hhv. målrettet å utnytte flyteegenskapene til slike blandinger foreligger ikke så langt.

30

Fra DE 42 07 722 A1 kjennes overflatemodifiserte plateformige pigmenter som til forbedring av omrøringsegenskapene er belagt med et modifiseringsreagens bestående av et polyakrylat eller polymetakrylat hhv. deres vannoppløselige salter. Derved skal redispergeringsegenskapen forbedres uten at andre egenskaper som glans- og uttrykkningsoppførsel påvirkes i negativ retning. De således overflatemodifiserte pigmenter skal ikke støve og foreligge som fritt flytende materiale. Ifølge dette skal alle kjente plateformige metaller som metalloksider, glimmerpigmenter og andre plateformede substrater kunne belegges. Eksempler herpå er glimmer, talkum, kaolin og

35

andre sammenlignelige mineraler så vel som plateformig jernoksid og vismutoksyklorid. Til fremstilling av pigmentene blir utgangspigmentene omsatt med modifiseringsreagenser i en blandebeholder for eksempel en trommel-, vinge-, hjul-, sløyfe- eller fluidblander under omrøring. Pigmentene anvendes deretter spesielt i farger, trykkfarger, lakker og til kosmetikkpreparater.

DE 198 01 809 A1 beskriver også overflatemodifiserte pigmenter som er basert på plateformede substrater som til forbedring av deres avsetnings- og omrøringsegenskaper er belagt med et sjiktsilikat med en diameter på 0,1-25 nm. Derved har det overraskende vist seg at pigmentene som er basert plateformige substrater og som er belagt med et sjiktsilikat fortrinnsvis fra gruppen av smektitt med en diameter på 0,1 – 25 nm (partikkelstørrelse i aktivert, fullstendig dispersert tilstand) utviser en forbedret avsetnings- og omrøringsoppførsel i belegningsmasser.

Fra US 6 391 373 B1 er det kjent å påvirke de rheologiske egenskapene til næringsmidler for eksempel sjokolade ved variering av partikkelstørrelsen til innholdsstoffene.

Fra Zorrl, Ulrich (Hrsg.) Römpf-Lexikon Lacke und Farben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, side 63, kolonne 2, er det kjent å anvende betonitt som gelerings- og tiksotropimiddel i trykkfarger og lakker, spesielt i grundinger, primere, men også i dekk lakker. Gjennom innføring av løse- og bindemidler i de kapillære mellomrommene til bentonitt-platestablene følger en fuktning under påvirkning av skjærekrefter. Dette fører til oppdeling av agglomerater og til en merkelig økning av viskositeten.

Adhesjonen som holder platene sammen blir ved fortsatt skjærepåvirkning overvunnet under påvirkning av polare tilsetningsstoffer (oppløsningsmidler), for eksempel alkohol/vann, propylenkarbonat/vann, spesielle grenseflateaktive dispergerings- og antiavsetningsmidler. I stillstand gjendannes den opprinnelige rheologiske struktur fullstendig gjennom oppbygning av hydrogen-brobindinger mellom platekantene.

30

Fra EP 0 279 255 A1 kjennes en anordning for senkning av viskositeten i suspensjoner av faste stoffer i fete bærer som sjokolademasser og lignende, hvor denne har en mantelformig beholder, i hvis indre det er anordnet et antall kranser bestående av elementer hvor grensene er anordnet med en avstand seg i mellom, så vel som en inngangsstuss og en utgangsstuss for produktet. I den mantelformede beholderen er der lagret en rotor med et antall kranser bestående av elementer, hvor kransene bestående av elementer er anordnet med den samme avstanden mellom kransene som kransene på den

mantelformede beholderen slik at kransene på beholderen og rotoren alternerer, hvor rotordrivmidlet er anordnet med en regulerbar hastighet. Mellom den mantelformige beholderen og en ytre mantel er det anordnet et oppvarmings-kjølings-termostatiseringsrom, som har en innløpsstuss og en utløpsstuss for en oppvarmings-
5 kjølings-termostatiseringsvæske. Anordningen skal blant annet være fordelaktig ved at senkning av viskositetsverdien foregår gjennom en enkel og passende overføring av mekanisk energi til den behandlede sjokolademassen, hvilket skal føre til en mulig forandring av bestemte faststoffpartikler.

- 10 Til grunn ligger oppgaven å forbedre flytegenskapene til konsentrerte suspensjoner ved konstant faststoffvolumandel. Herved forstås i første rekke en reduksjon av den stasjonære dynamiske skjæreviskositet.

I en utførelsesform av oppfinnelsen er et suspensjonssystem med flyteevne med
15 partikler av forskjellig formklasse etablert gjennom erstatning av en andel av de opprinnelig kubisk terningformede til kulerunde suspensjonspartikler av formklasse A, som omfatter sukker, kakao og melkepulverpartikler, med fiber- eller plateformede melkeproteinpartikler som danner formklasse B, det tilsettes fiberformede melkeprotein- eller melkepulverpartikler med et lengde- til diameterforhold på større
20 enn tre.

Videre til grunn ligger oppgaven å frembringe høykonsentrerte suspensjonsbaserte produkter hvis flytegenskaper uten oppskriftendring er betydelig forbedret sammenlignet med tilsvarende tradisjonelle produkter.

25 En prosess for å forbedre suspensjonssystem med flyteevne omfatter trinnene å erstatte en andel av de opprinnelig kubisk terningformede til kulerunde suspensjonspartiklene av formklasse A, som omfatter sukker, kakao og melkepulverpartikler, med fiber- eller plateformede melkeproteinpartikler som danner formklasse B, og tilsette fiberformede
30 melkeprotein- eller melkepulverpartikler med et lengde- til diameterforhold på større enn tre.

Det ble nå funnet at gjennom tilblanding av en bestemt andel av langstrakte, fiberformige partikler til en konsentrert suspensjon kan denne flyteoppførsel forbedres
35 målrettet. Dette betyr i detalj at avhengig av diameteren, lengden til diameterforholdet (L/D) og andelen av tilblandede fiberformige partikler kan det oppnås en betraktelig senkning av den stasjonære skjæreviskositet til suspensjonssystemet. Derav resulterer

bedre produktegenskaper som for eksempel en bedre håndtering av suspensjonen ved fremstilling/forarbeidning og forbedret konsistens-/flyteegenskaper ved anvendelse hhv. ved konsum. Grunnleggende fremkommer også muligheten med tilsvarende redusert fluidfaseandel å innstille sammenlignbare egenskaper til en ikke-oppfinnelsemessig
5 modifisert suspensjon.

Konsentrerte suspensjonssystemer finnes i de fleste industriområder (kjemi, matvare, farmasøytisk industri, gruvedrift, oljeutvinning/petrokjemi) som utgangs-, mellom- og sluttprodukter. Flyteevnen til disse systemer er spesielt viktig ved hydraulisk transport
10 så vel som ved formgivning-, doserings- og avfyllingsprosesser. Såfremt det foreligger produkter i form av konsentrerte suspensjoner blir deres anvendelsesegenskaper avgjørende bestemt av flyteegenskapene. Innen næringsmiddelområdet teller oppførselen ved inntak/forbruk til en av de viktigste kvalitetskarakteristika. Flyteegenskapene til produktet bestemmer konsistensoppførselen ved bevegelse i
15 munnhulen så vel som ved svelging.

Ved fremstilling av bestemte næringsmiddelprodukter som eksempelvis sjokolade og sjokoladelignende masser, tilstreber man med mest mulig redusert fettinnhold (fluidfase i smeltet tilstand) hhv. økt innhold av faste stoffer, likevel å oppnå bra rheologiske og
20 dermed koplede bra sensoriske egenskaper.

For å oppnå dette kan veien ifølge oppfinnelsen anvendes for å modifisere naturen til faststoffpartiklene på en slik måte at de danner en redusert flytemotstand i suspensjonsstrømmingen. I de eksperimentelle undersøkelserne som ligger til grunn for
25 oppfinnelsen viste det seg at ved siden av kjente flytforbedrende virkende tiltak tillater anvendelsen av større partikler og/eller bredere partikkelstørrelsesfordeling, spesielt innstillingen av partikkelformen til en bestemt faststoffpartikkel-delfraksjon spesielt utpreget virkning på viskositetsreduksjonen. Overraskende viste det seg derved at det ikke var fortilpasningen av hele eller en overveiende andel av partikkelkollektivet,
30 men kun en faststoffandel på opptil ca. 30% (ifølge oppfinnelsen fortrinnsvis mellom 5 og 30%) føre til innstilling av et flyteoptimum med minimal viskositet. Den for denne faststoffpartikkelandel innstilte partikkelform er fiber- eller plateformig.

Ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan flyteegenskapene til
35 høykonsentrerte suspensjonssystemer forbedres uten at det foretas resepturendringer. Alene er erstatningen av del av faststoffandelen med slike stoffer av samme natur, men med fase-/plateform gir fordelen ifølge oppfinnelsen.

Herved fremkommer også muligheten for å spare den i mange produktanvendelser dyre fluidfase (for eksempel kakaosmør ved konfektproduksjon) da det med høyere faststoffandel kan innstilles sammenlignelig flyteegenskaper som med fluidrike tradisjonelle produkter.

Videre er det en fordel for bestemte produkter fra næringsmiddelområdet at en utpreget fiber-/plateorientering ved inntak i munnhulen (skjærestømning mellom tunge og gane) trekker forbedringen av flyteegenskapene også med seg en forbedring av sensoriske kvalitetskjennetegn (for eksempel mykhet, kremighet).

For forskjellige konsentrerte suspensjoner ble det overraskende funnet at tilblending av partikler med lik hhv. sammenlignbar midler partikkeldiameter av minst to forskjellige formklasse A og B kan viskositeten av suspensjonssystemet ved lik totalfaststoffkonsentrasjon senkes, såfremt en av de partikkelformklassene (for eksempel formklasse B) omfatter slike partikkelformer som i laminær strømning av den tilsvarende konsentrerte suspensjon delvis eller fullstendig kan orientere seg i strømningsretningen.

Gjennom den målrettede erstatning av en volumandel av de foreliggende partiklene av en formklasse A, som for eksempel har kuleformig eller kubisk terneformig form (som ikke muliggjør en fortrinnsvis orientering i laminær strømning) med fiber- eller plateformige partikler fra en formklasse B (fortrinnsvis orientering av den lengste partikkelakse i strømningsretningen er mulig) kan den stasjonære suspensjonsviskositeten for konstant holdt faststoffvolumkonsentrasjon senkes signifikant, dvs. med mer enn 5% i noen tilfeller med mer enn 25%.

Denne kjensgjerning ifølge oppfinnelsen blir fremført ved hjelp av de to etterfølgende eksemplene.

Til grunn for eksempel 1 ligger et modellsystem av glasskuler/glassfibrer med hhv. ca. 10 til 15 μm (mikrometer) diameter.

Eksempel 2 vedrører et reelt sjokoladesystem i hvilket en del av de terningsformige/kubiske sukkerkomponenter er erstattet med melkeproteinfibrer med respektiv diameter på ca. 20 μm .

Eksempel 1: Modellsystem glasskule/glassfibrer

Suspensjonen med forskjellig fasevolumandel i et totalt faststoffinnhold på 50 volum-% ble fremstilt. Som kontinuerlig fase ble silikonolje med newtonsk flyteoppførsel og en viskositet på 1,94 Pas (25°C) anvendt. De dispergerte bestanddelene besto av hule glasskuler med midlere diameter $X_{50,3}$ på 11 μm og glassfiber med en sammenlignelig midlere diameter $X_{50,3}$ på 13,3 μm så vel som et midlere lengde- til diameterforhold på 7,6.

Flyteoppførselen til denne suspensjon ble målt i et deformasjonsstyrt rotasjonsrheometer. Som målegeometri ble det anvendt en konsentrisk sylinderpalte med en spaltebredde på 1 mm. Figur 1 viser trykkspenningsforløpet avhengig av skjærehastigheten for suspensjoner med forskjellig fibervolumandel.

På figur 2 vises den relative viskositet i området midlere skjærehastighet (1,0 1/s) som funksjon av fiberandelen i suspensjonen.

På fig. 1 og 2 ser man tydelig at suspensjonene i hvilke en volumandel i området 1/6 (16,7%) ble erstattet med fiberformige partikler måles den minste trykkspenning, hhv. viskositet. Ved høyere fiberandel viser det seg her igjen en viskositetsstigning.

Eksempel 2: Modellsjokolade med melkeproteinfibrer

50 kg av en modellsjokolademasse bestående av 59 % sukker, 11% kakaopulver, 29,5% kakaosmør (fluid fettfase i smeltet tilstand) og 0,5% licitin ble fremstilt i Pilot Plant målestokk. Faststoffkomponentene ble derved valset fint med en del av kakaosmøret ($X_{50,3} = 6 \mu\text{m}$; $X_{95,3} = 21 \mu\text{m}$) og konsjert (overlagret termisk, mekanisk elte/blandebehandling). Ved avslutning av konsjeringen ble det tilsatt ytterligere kakaosmør og licitin for å gjøre den flytende. Til rheologisk undersøkelse av påvirkningen av fibervolumandelen på flyteoppførselen av modellsjokolade-suspensjonen ble faststoffvolumandelen innstilt til 50%. Som fiberformig bestanddel ble det anvendt et fiberformig melkepulver (utvunnet ved hjelp av en spinneprosess) med en midlere fiberdiameter $X_{50,0}$ på 18,5 μm og et lengde- til diameterforhold på ca. 4.

Flyteoppførselen til modellsjokoladen ble målt i et deformasjonsstyrt rotasjonsrheometer. Som målegeometri ble det anvendt en konsentrisk sylinderpalte med en spaltebredde på 1 mm. Sjokoladeprøver ble før måling smeltet til en temperatur

på 50°C. Målingen foregikk ved en temperatur på 40°C. Figur 3 viser trykkspenningsforløpet avhengig av skjærehastigheten for denne modellsjokoladen med forskjellig fibervolumandel. I fig. 4 er den relative viskositeten i området høy skjærehastighet som funksjon av fiberandel i modellsjokoladen vist. Ut fra fig. 3 og fig. 4 ble det tydelig at
 5 ved økende andel langstrakte (fiberformige) partikler minsker viskositeten av modellsjokoladen.

Løsning av oppgaven vedrørende de suspenderte produkter

10 Denne oppgave ble løst gjennom de i patentkrav 1 og 5 beskrevne kjennetegn.

Ytterligere oppfinneriske utførelsesformer er beskrevet i patentkravene 2 til 4 og 6 til 9.

De i sammendraget, patentkravene og i beskrivelsen beskrevne så vel som fra
 15 tegningene synlige kjennetegnene kan være vesentlig så vel enkeltvis som også i valgfri kombinasjon for virkeliggjøring av oppfinnelsen.

Litteraturliste

20 DE 42 07 722 A1
 DE 198 01 908 A1
 US 6.391.373 B1
 EP 0 279 255 A1

25 Zorrl, Ulrich (Hrsg.) Römpf-Lexikon Lacke und Farben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, side 63, kolonne 2.

P a t e n t k r a v

1.

Suspensjonssystem med flyteevne med partikler av forskjellig formklasse, k a r -
 5 a k t e r i s e r t v e d at suspensjonssystemet med flyteevne er
 etablert gjennom erstatning av en andel av de opprinnelig kubisk terningformede til
 kulerunde suspensjonspartikler av formklasse A, som omfatter sukker, kakao og
 melkepulverpartikler, med fiber- eller plateformede melkeproteinpartikler som danner
 formklasse B, det tilsettes fiberformede melkeprotein- eller melkepulverpartikler med et
 10 lengde- til diameterforhold på større enn tre.

2.

Suspensjonssystem med flyteevne ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
 v e d at 5 til 30% av de opprinnelige suspensjonspartiklene av formklassen A som
 15 faststoffpartikler erstattes med fiberformede melkeprotein- eller melkepulverpartikler
 som danner formklassen B.

3.

Suspensjonssystem med flyteevne ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -
 20 s e r t v e d at de tilsatte melkeprotein- eller melkepulverpartikler er fremstilt
 fra proteinkonsentrat ved hjelp av en spinnefremgangsmåte og etterfølgende
 formgivning, tørking og oppdeling.

4.

25 Bruk av suspensjonssystem med flyteevne ifølge krav 1 eller ett av krav 2 og 3,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at suspensjonssystemet med flyteevne
 kan anvendes for å forbedre dets flyteevner innen området matvarer eller
 konditorprodukter.

30 5.

Prosess for å forbedre suspensjonssystem med flyteevne, k a r a k t e r i -
 s e r t v e d at prosessen omfatter trinnene:
 erstatte en andel av de opprinnelig kubisk terningformede til kulerunde
 suspensjonspartiklene av formklasse A, som omfatter sukker, kakao og
 35 melkepulverpartikler, med fiber- eller plateformede melkeproteinpartikler som danner
 formklasse B, og

tilsette fiberformede melkeprotein- eller melkepulverpartikler med et lengde- til diameterforhold på større enn tre.

6.

- 5 Prosess ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at 5 til 30% av det opprinnelige partikkelinnholdet av formklassen A erstattes med fiber- og/eller plateformede partikler av formklassen B.

7.

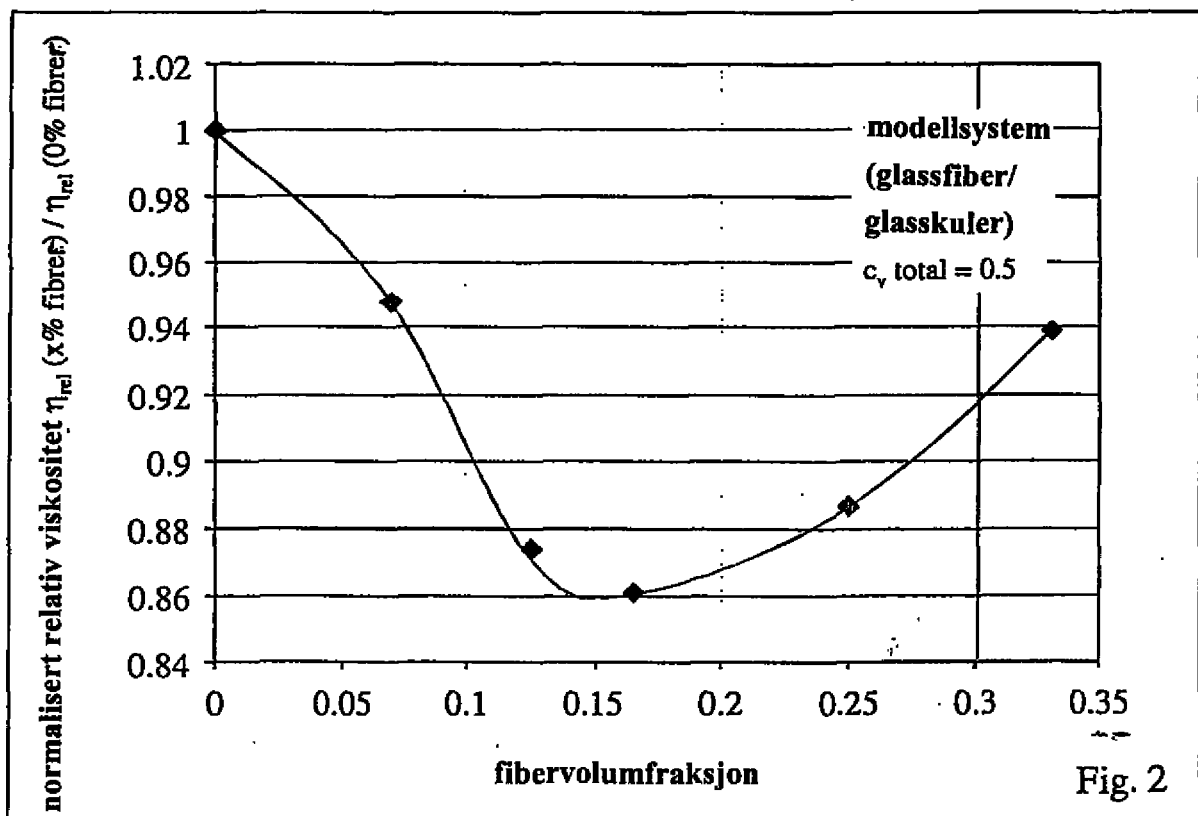
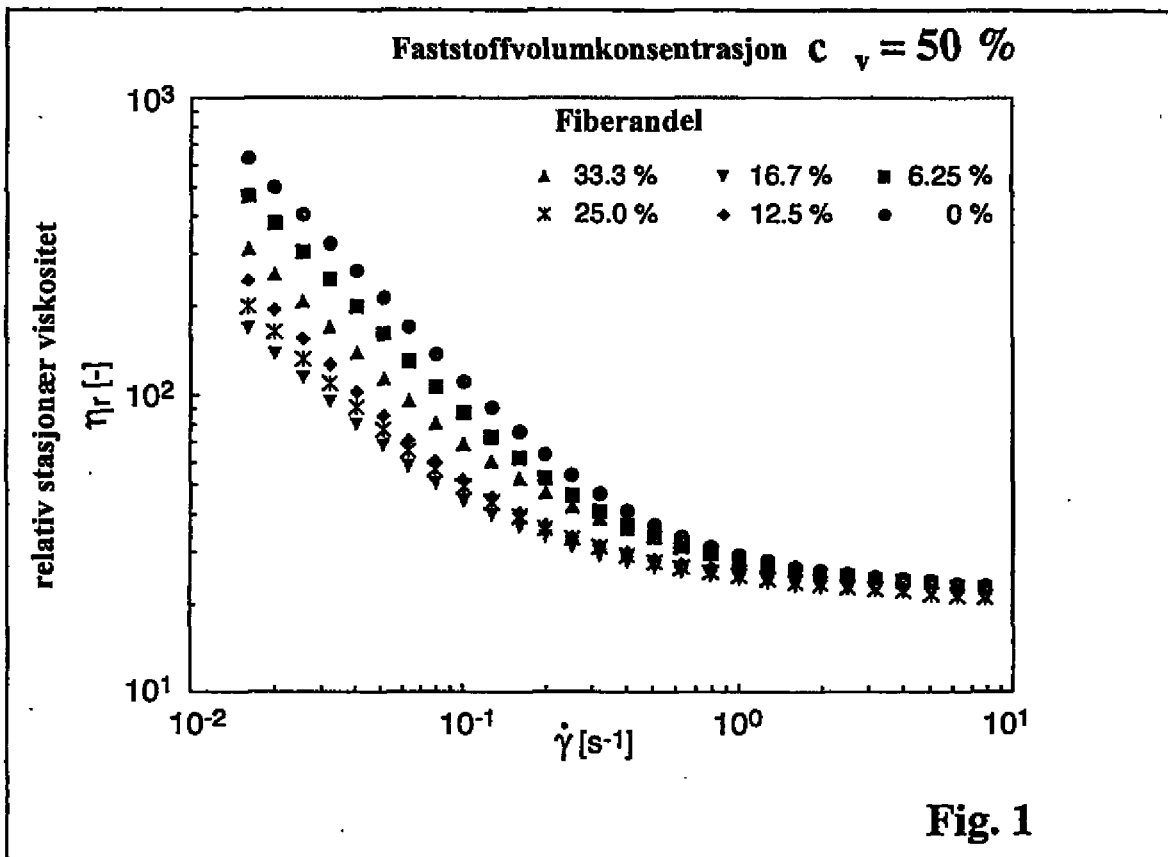
- 10 Prosess ifølge krav 5 eller 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsatte fiberformede partikler av formklassen B har en lengde til diameterforhold på ≥ 3 .

8.

- 15 Prosess ifølge krav 5 eller ett av krav 6 og 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsatte fiberformede partikler av formklassen B utvinnes av spunne fibrer gjennom oppdeling.

9.

- 20 Prosess ifølge krav 5 eller ett av kravene 6 til 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsatte fiberformede partikler av formklassen B utvinnes av proteinkonsentrat gjennom en spinneprosess med etterfølgende tørking og oppdeling.



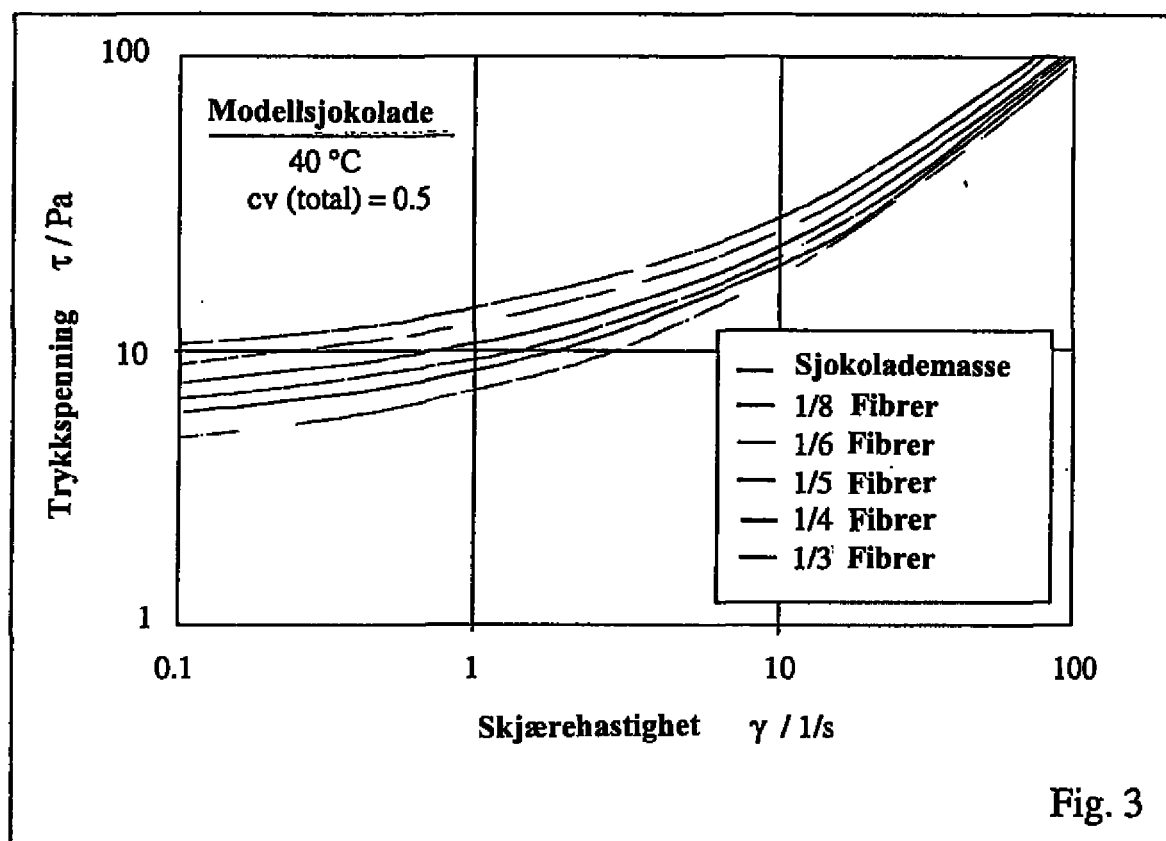


FIG.4

