



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 103612

(13) C2

(51) МПК

A23F 5/24 (2006.01)

A23F 5/36 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2010 12054</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Аймісон Томас Філіп (GB)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>12.03.2009</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>КРАФТ ФУДЗ АР ЕНД ДІ, ІНК.,</b> Three Lakes Drive, Northfield, Illinois 60093, United States of America (US)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>11.11.2013</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр.</b> <b>№115</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>0804618.7</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2003/0005826 A1, 09.01.2003 US 5008125 A, 16.04.1991 US 3652293 A, 28.03.1972
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>12.03.2008</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>GB</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>25.01.2011, Бюл.№ 2</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>11.11.2013, Бюл.№ 21</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/US2009/036964,</b> <b>12.03.2009</b>		

**(54) ПІНЛИВА КАВОВА КОМПОЗИЦІЯ****(57) Реферат:**

Винахід стосується пінливої композиції розчинної кави, яка містить частинки, які мають насипну густину від 0,16 до 0,45 г/см<sup>3</sup>, причому вказані частинки включають безперервну фазу, що містить матрицю з розчинної кави, і переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента, що містить газ, причому переривчаста фаза захоплена всередині матриці із розчинної кави. Винахід належить також способу одержання пінливої композиції розчинної кави.

UA 103612 C2



Даний винахід стосується пінливої кавової композиції і способу її одержання. Конкретніше, винахід стосується пінливої швидкорозчинної кавової композиції, такої як піддана сублімаційному сушінню або агломерована гранулярна швидкорозчинна кавова композиція, яка при додаванні до неї гарячої води забезпечує одержання кавового напою, що має піну на його

5

поверхні. Швидкорозчинні кавові композиції добре відомі. По суті, швидкорозчинна кава являє собою висушений водний екстракт смаженої, меленої кави. Зерна, які використовуються для одержання швидкорозчинної кави, перемішуються, смажаться і піддаються помелу, як і при приготуванні звичайної кави. Для одержання швидкорозчинної кави, смажена, мелена кава

10

потім завантажується в колонки, які називаються перколаторами, через які прокачується гаряча вода, що приводить до одержання концентрованого кавового екстракту. Потім екстракт сушиться для одержання кінцевої кавової композиції, яка продається споживачеві. Композиція при бажанні може також перемішуватися з іншими інгредієнтами, такими як сухе молоко і вершки або порошкоподібний або гранульований замінник молока або вершків і/або

15

підсолджувач.

Концентрований кавовий екстракт звичайно сушиться розпилювальним сушінням або сублімаційним сушінням. Загалом, сублімаційне сушіння забезпечує одержання більш якісного продукту, який має більш привабливий зовнішній вигляд, ніж швидкорозчинна кава, висушена розпилювальним сушінням, і має кращий аромат, оскільки сублімаційне сушіння не піддає

20

кавову композицію впливу підвищених температур, необхідних для розпилювального сушіння.

У деяких обставинах, бажане одержання швидкорозчинної кавової композиції, яка піниться, тобто, іншими словами, яка має піну на її поверхні після її відновлення вологомисткості в гарячій воді. Така піна може, наприклад, в більшій або меншій мірі імітувати піну, яка утворюється на одержаному з кави еспресо напої, виготовленому з смаженої і меленої кави еспресо, або може просто забезпечити споживачеві інше смакове відчуття або комплекс сприйняття від випитої кави.

25

Пінлива висушена розпиленням порошкоподібна кавова композиція розкрита, наприклад, в патенті США № US-A-5882717. У способі, описаному, наприклад, в даному посиланні, кавовий екстракт піниться інжекцією газу, спінений екстракт гомогенізується для зменшення розміру пухирців, і гомогенізований екстракт сушиться розпиленням для одержання частинок, що мають пухирці газу, включені в нього, більшість пухирців газу має розмір 10 мкм або менше. Цей спосіб забезпечує можливість одержання пінливої висушеної розпиленням швидкорозчинної кавової композиції, але його не можна використовувати для кавової композиції, підданої сублімаційному сушінню, оскільки розпилювальне сушіння являє собою істотну стадію для затримування газових пухирців в кавовій композиції. Оскільки одержаний таким чином, підданий розпилювальному сушінню порошок сушиться з емульсії газових пухирців, диспергованих в безперервній рідкій фазі, то передбачається, що в емульсії, утвореній інжекцією газу в рідину, певні поверхнево-активні хімічні речовини, присутні в рідині, в результаті їх хімічних і фізичних властивостей, стануть розподіленими на поверхні розділу між рідиною і захопленими газовими

30

35

40

пухирцями під час утворення емульсії. У певному випадку одержання кави, вважається, що такі сполуки включають полісахариди, які виявляються в розчинному у воді екстракті смажених кавових зерен. Емульсія, яка утворена інжекцією газу, в подальшому сушиться для утворення порошкоподібного продукту випарювання води під час сушіння розпиленням, і, отже, передбачається, що вказані хімічні види залишаться на цій поверхні закритих пор, певною мірою присутніх всередині бажаних порошкових частинок. Коли в порошок відновлюється вологомисткість, то захоплений газ зсередини частинок вивільняється і утворюється шар піни на поверхні напою. Передбачається, що відносно висока концентрація вказаних вище поверхнево-активних хімічних видів на внутрішній поверхні закритих пор всередині частинок, може сприяти утворенню і стабілізації шару піни на поверхні напою, таким чином, допомагаючи забезпеченню збільшеного об'єму піни.

45

50

Швидкорозчинні висушені розпиленням кавові порошки, одержані таким чином, звичайно мають насипну густину в діапазоні від близько 0,12 до близько 0,25 г/см<sup>2</sup>, середній розмір частинок близько 100-150 мкм, і об'єм закритих пор до близько 1,0 мл/г. Такі порошки легко розчиняються при відновленні вологомисткості гарячою водою, утворюючи привабливий шар піни на поверхні напою.

55

У розчинній кавовій гранулі після сублімаційного сушіння утворюється тільки фракція внутрішніх пор в результаті захоплення газових пухирців в розчинний кавовий екстракт перед сублімаційним сушінням. Інші пори в швидкорозчинній кавовій гранулі після сублімаційного сушіння утворюються в результаті сублімації крижаних кристалів під час сублімаційного

60

сушіння. Передбачається, що утворені таким чином пори можуть не містити необхідний рівень поверхнево-активних видів на поверхні пор для сприяння утворенню піни і стабілізації після відновлення вологомисткості і тому можуть сприяти гіршому піноутворенню кавових гранул після сублімаційного сушіння, на відміну від висушеного розпиленням кавового порошку після інжекції газу.

Швидкорозчинні висушені розпиленням кавові порошки, одержані таким чином, звичайно мають насипну густину в діапазоні від близько 0,12 до близько 0,25 г/см<sup>2</sup>, середній розмір частинок близько 100-150 мкм і об'єм закритих пор до близько 1,0 мл/г. Такі порошки легко розчиняються при відновленні вологомисткості гарячою водою, утворюючи привабливий шар піни на поверхні напою.

У розчинній кавовій гранулі після сублімаційного сушіння тільки фракція внутрішніх пор утворена в результаті захоплення пухирців газу в розчинний кавовий екстракт перед сублімаційним сушінням. Інші пори в швидкорозчинній кавовій гранулі після сублімаційного сушіння утворені в результаті сублімації крижаних кристалів під час сублімаційного сушіння. Передбачається, що пори, утворені таким чином, можуть не містити необхідний рівень поверхнево-активних видів на поверхні пор для сприяння утворенню і стабілізації піни після відновлення вологомисткості напою, і тому може сприяти гіршому піноутворенню кавових гранул після сублімаційного сушіння, на відміну від висушеного розпиленням кавового порошку після інжекції газу.

Патент EP-A-1627568 стосується пінливої кавової композиції, яка може бути одержана розпилювальним сушінням або сублімаційним сушінням. Відповідно до описаного в даному посиланні способу, раніше одержана розчинна кавова композиція, яка може бути одержана сублімаційним сушінням або розпилювальним сушінням, нагрівається під достатнім тиском для примушення газу до надходження у внутрішні пустоти висушеної розчинної кави, нагріта висушена розчинна кава охолоджується і потім піддається декомпресії. Оскільки температура, до якої нагрівається композиція під тиском, вище температури склування композиції, то одержані кавові частинки мають поверхню, по суті що не містить пустот, і газ залишається захопленим всередині внутрішніх пустот після охолодження і декомпресії композиції. Цим способом охолоджені кавові частинки мають внутрішні пустоти (що також називаються закритими порами), заповнені стиснутим газом. У випадку одержаних сублімаційним сушінням розчинних кавових гранул, вважається, що додаткові внутрішні пустоти утворюються всередині гранул в результаті процесу нагрівання. Коли композиція має додану в неї воду, то вона забезпечує одержання пінливого кавового напою. Однак хоча в цьому способі як вихідний матеріал може також використовуватися кава після сублімаційного сушіння, кінцева композиція має характеристики, відмінні від кавової композиції після сублімаційного сушіння, що звичайно продається споживачеві. Зокрема, композиція не має звичайного, привабливого зовнішнього вигляду композиції після сублімаційного сушіння, оскільки вона набагато темніша після впливу подальших умов способу, викладених вище. Крім того, густина композиції істотно збільшується. Наприклад, в прикладі 8 патенту EP-A-1627568 кавова композиція після сублімаційного сушіння, що має насипну густину 0,24 г/см<sup>2</sup>, перетворюється в пінливу кавову композицію, яка має насипну густину 0,63 г/см<sup>2</sup>. Така композиція може не бути особливо придатна або прийнятна як швидкорозчинна кавова композиція для продажу споживачеві. У ідеалі, для того, щоб бути комерційно задовільною, кавова композиція повинна мати насипну густину від 0,16 до 0,45 г/см<sup>2</sup>, переважніше від 0,16 до 0,30 г/см<sup>2</sup>, або переважніше від 0,19 до 0,25 г/см<sup>2</sup>, оскільки тоді стандартна повна чайна ложка забезпечить одержання кавового напою відповідної міцності, яку чекає споживач. Кавова композиція, що має значно більш високу насипну густину, забезпечила б одержання кавового напою, який був би, ймовірно, дуже міцним для середнього споживача. По цих же причинах, деякі споживачі віддають перевагу каві, що має насипну густину від 0,16 до 0,30 г/см<sup>2</sup>.

Тому, є необхідність в наданні швидкорозчинної кавової композиції, що має зовнішній вигляд і приблизну насипну густину стандартної кавової композиції після сублімаційного сушіння, але яка також забезпечує ефект піноутворення, коли до неї додається гаряча вода. Даний винахід стосується такої композиції і способу одержання вказаної композиції.

Даний винахід стосується пінливої швидкорозчинної кавової композиції, яка містить частинки, що мають насипну густину від 0,16 до 0,45 г/см<sup>2</sup>, причому вказані частинки включають безперервну фазу, яка містить швидкорозчинну кавову матрицю, і переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента, який містить газ.

У першому варіанті здійснення, даний винахід стосується пінливої, підданої сублімаційному сушінню швидкорозчинної кавової композиції, яка містить частинки, що мають насипну густину від 0,16 до 0,45 г/см<sup>2</sup>, причому вказані частинки включають безперервну фазу, яка містить

швидкорозчинну кавову матрицю після сублімаційного сушіння, що має захоплену в ній переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента, який містить газ. Переважно, пінливий компонент має закриті пори, що містять газ і/або містить клатрат, який містить газ. Переважно, пінливий компонент має закриті пори, і частинки композиції мають об'єм закритих пор щонайменше  $0,10 \text{ г/см}^2$ .

У другому варіанті здійснення, даний винахід стосується пінливої швидкорозчинної кавової композиції, яка містить частинки, що мають насипну густину від  $0,16$  до  $0,45 \text{ г/см}^2$ , причому вказані частинки включають безперервну фазу, яка містить агломеровані швидкорозчинні кавові частинки, і переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента, що містить газ. Переважно, пінливий компонент має закриті пори, що містять газ, і/або містить клатрат, який містить газ. Переважно пінливий компонент має закриті пори, і частинки композиції мають об'єм закритих пор щонайменше  $0,10 \text{ г/см}^2$ .

Даний винахід, крім того, стосується способу одержання визначеної вище композиції, зокрема, композиції за першим варіантом здійснення, який включає:

i. змішування частинок пінливого компонента з водним кавовим екстрактом для утворення кавової суміші;

ii. заморожування кавової суміші перш ніж частинки пінливого компонента розчиняться;

iii. гранулювання замороженої кавової суміші; і

iv. утворення кавової композиції, підданої сублімаційному сушінню, шляхом видалення води сублімацією.

Крім того, ще даний винахід стосується способу одержання визначеної вище композиції, зокрема, композиції за другим варіантом здійснення, який включає:

i. змішування частинок пінливого компонента з частинками швидкорозчинних кавових частинок;

ii. агломерацію суміші швидкорозчинних кавових частинок і частинок пінливого компонента для утворення агломерованих частинок, що мають безперервну фазу, яка містить швидкорозчинні кавові частинки, і

переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента; і

iii. сушіння агломерованих частинок.

Даний винахід також стосується способу одержання кавового напою, який включає додавання гарячої води до визначеної вище композиції.

Композиція за даним винаходом має насипну густину від  $0,16$  до  $0,45 \text{ г/см}^2$ , яка являє собою доцільну насипну густину для кавових композицій, що продаються середньому споживачеві. Кавова композиція також має звичайні характеристики, пов'язані з швидкорозчинною кавовою композицією після сублімаційного сушіння, наприклад, такі ж або по суті такі ж візуальні характеристики і смакові характеристики. Крім того, композиція має ту перевагу, що вона є пінливою.

Простий спосіб тестування можна використовувати для вимірювання кількості піни, яка генерується композиціями за даним винаходом, після відновлення вологомисткості, що далі називається кількісним тестом піноутворення в чашці. Цей спосіб оснований на використанні скляного мірного циліндра ємністю  $100 \text{ см}^3$  діаметром  $25 \text{ мм}$  і висотою  $250 \text{ мм}$ , в який відважують  $1,8 \text{ г}$  кави, а потім в нього виливають  $70 \text{ см}^3$  води при  $80^\circ\text{C}$  з хімічної склянки через лійку, вміщену зверху на мірний циліндр, протягом періоду близько  $5$  секунд. Використовувана лійка складається з конічного відділу з діаметром у основі  $50 \text{ мм}$  і висотою  $40 \text{ мм}$ , з'єднаною з трубчастим відділом з внутрішнім діаметром  $5 \text{ мм}$  і довжиною  $50 \text{ мм}$ . Призначення лійки в регулюванні додавання води, що використовується для відновлення вологомисткості композиції. Об'єми піни композиції, що генерується, після відновлення вологомисткості, відмічаються через інтервали часу  $1$  і  $10$  хвилин. Всі вимірювання проводяться в двох повтореннях.

Типові результати показані нижче в таблиці 1

Таблиця 1

Зразок	Об'єм піни (см <sup>3</sup> )	
	1 хв	10 хв
Пінлива висушена розпиленням кава, яка випускається промисловістю	4,5	3,0
Порошок не пінливої висушеної розпиленням кави	0,0	0,0
Агломеровані швидкорозчинні кавові гранули, які випускаються промисловістю	0,0	0,0
Кава А, яка випускається промисловістю, піддана сублімаційному сушінню	1,5	0,5
Контрольний зразок гранул за даним винаходом (одержаний згідно зі способом прикладу 1, але без додавання пінливого компонента)	0,5	0
Гранули за даним винаходом, одержані з використанням пінливого компонента кави (Приклад 1)	3,0	1,0
Гранули за даним винаходом, одержані з використанням пінливого компонента на основі мальтодекстрину (Приклад 2)	4,0	1,75
Гранули за даним винаходом, одержані з використанням пінливого компонента на основі мальтодекстрину (Приклад 3)	4,0	1,75
Гранули за даним винаходом, одержані з використанням пінливого компонента у вигляді кристалічного пінливого компонента клатрату альфа-циклодекстрину-СО <sub>2</sub> (Приклад 4)	2,75	1,5
Гранули за даним винаходом, одержані з використанням пінливого компонента кави (Приклад 5)	5,0	1,0

Композиція за даним винаходом, зокрема, за першим варіантом здійснення, може бути одержана модифікацією стандартної процедури одержання кавової композиції після сублімаційного сушіння. У такому способі, водний кавовий екстракт, наприклад, який містить від 20 до 60 % сухих речовин кави, переважно, від 40 до 50 ваг. %, пініться, наприклад, інжекцією газу, такого як азот, змішуванням, наприклад, в мішалці з високим зсувом. Насипну густину готового кавового продукту після сублімаційного сушіння можна регулювати зміною насипної густини спіненого кавового екстракту перед заморожуванням шляхом збільшення або зменшення об'єму газу, інжектваного в екстракт. Потім ця композиція піддається плитковому заморожуванню по суті видаленням води шляхом сублімації у вакуумі або частковому вакуумі для одержання кавової композиції, підданої сублімаційному сушінню. Така композиція не зберігає будь-якої здатності піноутворення, оскільки в ній мало або відсутній внутрішній об'єм закритих пор, що містять газ. Пори, які залишаються в частинках, по суті відкриті для атмосфери, оскільки саме з цих пор видалена вода в атмосферу під час процесу сублімаційного сушіння.

Було виявлено, що звичайні кавові композиції після сублімаційного сушіння звичайно мають об'єм закритих пор менше ніж близько 0,1 см<sup>3</sup>/г, звичайно, менше ніж близько 0,05 см<sup>3</sup>/г. В таблиці 2 (див. нижче) перерахований об'єм закритих пор деяких наявних кавових композицій після сублімаційного сушіння. Навпаки, пінливі висушені розпиленням кавові композиції, такі як композиції, описані в патенті США US-A-5882717, звичайно мають об'єм закритих пор до близько 1,0 см<sup>3</sup>/г.

Таблиця 2

Кава	Об'єм закритих пор (см <sup>3</sup> /г)
Кава Kraft 1	0,06
Кава Kraft 2	0,04
Кава Kraft 3	0,02
Кава Kraft 4	0,03
Кава Kraft 5	0,04
Кава Kraft 6	0,06
Кава Kraft 7	0,04
Кава Kraft 8	0,02
Кава Kraft 9	0,03
Кава Kraft 10	0,04
Кава Nestle	0,07

Об'єм закритих пор може бути виміряний наступним способом. По-перше, необхідно виміряти густину каркаса ( $\text{г/см}^3$ ) матеріалу шляхом вимірювання об'єму відваженої кількості порошку або гранул з використанням гелієвого пікнометра (Micromeritics AccuPyc 1330) і розподілу ваги на об'єм. Густина каркаса являє собою показник густини, який включає об'єм  
 5 будь-яких пустот, присутніх в частинках, які герметизовані від атмосфери, і виключає інтерстиціальний об'єм між частинками і об'єм будь-яких пустот, присутніх в частинках, які відкриті в атмосферу. Об'єм герметизованих пустот, що називається в даному описі об'ємом закритих пор, виходить також в результаті вимірювання густини каркаса порошку або гранул після розтирання товкачиком в ступці для видалення або відкривання всіх внутрішніх пустот в  
 10 атмосферу. Цей тип густини каркаса, який називається в даному описі істинною щільністю ( $\text{г/см}^3$ ), являє собою дійсну густину тільки сухої речовини, яка містить порошок або гранули. Об'єм закритих пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) визначається відніманням величини, зворотної дійсної густини ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) з величини, зворотної густини каркаса ( $\text{см}^3/\text{г}$ ). Можливе також вираження об'єму закритих пор у вигляді об'єму закритих пор в процентах, включеного в частинки, що містять порошок або  
 15 гранули. Об'єм закритих пор в процентах визначається відніманням величини, зворотної дійсної густини ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) з величини, зворотної густини каркаса ( $\text{см}^3/\text{г}$ ), а потім множенням різниці на густину каркаса і 100 %.

У першому способі за даним винаходом водний кавовий екстракт утворюється таким же або подібним чином, як в стандартній процедурі одержання кавової композиції після сублімаційного сушіння. Таким чином, смажена кава екстрагується гарячою водою для одержання кавового екстракту. Цей кавовий екстракт може при бажанні додатково концентруватися або розбавлятися водою. Водний кавовий екстракт переважно містить від 20 до 60 ваг. % сухих речовин кави, переважніше від 40 до 50 ваг. % сухих речовин кави. Водний кавовий екстракт може, наприклад, просто містити екстраговану каву і воду або можуть додаватися інші  
 25 компоненти, такі як не молочний замінник молока або вершків, молочна добавка до кави або натуральний, або штучний підсолоджувач. Можливе також додавання до екстракту одного або більше ароматизуючих агентів. Переважно застосування високої концентрації сухих речовин кави у водному кавовому екстракті, наприклад, більше 40 ваг. % сухих речовин кави, оскільки при такій високій концентрації сухих речовин буде менше води, доступної для розчинення  
 30 пінливого компонента. Використання водного кавового екстракту з високим вмістом сухих речовин кави у ваг. % також збільшить в'язкість водного кавового екстракту, який зменшить схильність кавового екстракту до змочування і розчинення пінливого компонента.

Використання кавового екстракту з низьким вмістом сухих речовин кави у ваг. % збільшує загальний об'єм крижаних кристалів в екстракті і тому збільшує об'єм відкритих пор кавових  
 35 гранул після сублімаційного сушіння, але не збільшує об'єм закритих пор.

Водний кавовий екстракт може охолоджуватися перед змішуванням з ним пінливого компонента. Наприклад, водний кавовий екстракт може охолоджуватися до температури 5 °C або менше, 0 °C або менше, -5 °C або менше, -10 °C або менше, -15 °C або менше, -20 °C або менше. Бажано охолодити водний кавовий екстракт для зниження схильності або запобігання  
 40 розчиненню в ньому пінливого компонента. Охолодження водного кавового екстракту збільшує в'язкість, а охолодження нижче точки, в якій починається утворення льоду в екстракті, збільшить ефективну концентрацію сухих речовин рідкої частини водного кавового екстракту пінно мірі утворення крижаних кристалів. Обидва ці ефекти знижують схильність пінливого компонента до розчинення, і тому пінливий компонент втримує велику міру структури і  
 45 властивостей піноутворення після змішування з екстрактом і подальшим сублімаційним сушінням. Водний кавовий екстракт бажано інjektується газом, таким як азот, і піддається змішуванню перед додаванням до нього пінливого компонента звичайним чином. Шляхом інжекції газу в композицію, утворюються пустоти, які сприяють кінцевому процесу сублімаційного сушіння і сприяють приданню гранулам прийнятної розчинності після  
 50 відновлення вологомисткості. Інжекцію і дисперсію газу у водному кавовому екстракті перед заморожуванням можна також використовувати в стандартному способі для сублімаційного сушіння кави фахівцем в даній галузі для регулювання насипної густини кавового продукту після сублімаційного сушіння. Переважна насипна густина від близько 0,16 до близько 0,45  $\text{г/см}^3$ , причому більш переважна насипна густина від близько 0,16 до близько 0,30  $\text{г/см}^3$ , при ще більш  
 55 переважній насипній густині, від близько 0,19 до близько 0,25  $\text{г/см}^3$ .

Пінливий компонент змішується з водним кавовим екстрактом для утворення кавової суміші. Істотно те, що пінливий компонент не повністю розчиняється, інакше властивість піноутворення не збережеться. Однак можливо, що деяке розчинення може відбуватися, поки одержана кінцева композиція ще піниться. Для запобігання розчиненню пінливого компонента у водному  
 60 кавовому екстракті, бажано, щоб частинки пінливого компонента, що підлягає охолодженню,

перед тим як вони додаються до водного кавового екстракту. Бажано, щоб частинки пінливих компонентів охолоджувалися до температури 5 °C або менше, переважніше 0 °C або менше, ще переважніше -20 °C або менше, а ще більш переважно -40 °C або менше, а найбільш переважно -60 °C або менше. Частинки пінливого компонента можуть, наприклад,

охолоджуватися поміщенням їх в охолоджуючий газ або рідину, такий як рідкий азот. Для забезпечення того, щоб частинки пінливого компонента повністю не розчинялися, стадія змішування бажано проводиться за короткий час, наприклад, 2 хв або менше, переважно, 1 хв або менше. Придатне обладнання для змішування пінливого компонента з водним кавовим екстрактом включає, наприклад, мішалки порошку/рідини серії MHD від компанії IKA Works (USA) або весь комплект дозуючого і змішуючого обладнання Hoyer Addus FF від компанії Tetra-Pak Hoyer A/S (Denmark). Передбачається, що безперервне змішування в магістралі, безпосередньо після заморожування, збільшує імовірність збереження структури частинок пінливого компонента, і тому їх властивості піноутворення, включаючи газ, захоплений в закриті пори, або кристали клатрату, шляхом обмеження часу, що є для змочування частинок пінливого компонента перед заморожуванням, і тому посилює піноутворення подальшої композиції напою, підданого сублімаційному сушінню, після відновлення вологомисткості.

Потім кавова суміш піддається сублімаційному сушінню. Це може бути звичайний спосіб сублімаційного сушіння того типу, який використовується для одержання підданої сублімаційному сушінню швидкорозчинної кави. Таким чином, кавова суміш може, наприклад, бути піддана плитковому заморожуванню в тунельному морозильному апараті. У подальшому, заморожена кавова суміш гранулюється, і вода віддаляється сублімацією під вакуумом або частковим вакуумом.

Одержана кавова композиція містить піддану сублімаційному сушінню швидкорозчинну каву в формі матриці, що має захоплені в неї частинки пінливого компонента, які мають закриті пори, або клатрати, що містять газ. Піддана сублімаційному сушінню матриця (безперервна фаза) не буде містити істотного числа закритих пор. Спінюючий ефект композиції забезпечується дискретними частинками пінливого компонента. Коли використовується пінливий компонент, що містить частинки із закритими порами, які містять газ, об'єм закритих пор кінцевої композиції становить щонайменше 0,1 см<sup>3</sup>/г композиції для забезпечення прийнятної якості піноутворення. Переважно, він становить щонайменше 0,2 см<sup>3</sup>/г, і ще переважніше, більше 0,3 см<sup>3</sup>/г.

У другому варіанті здійснення способу за даним винаходом, використовується спосіб водної, переважно, парової агломерації. У цьому варіанті здійснення, спосіб включає:

- i. змішування частинок пінливого компонента з частинками швидкорозчинної кави;
- ii. агломерацію частинок швидкорозчинної кави для утворення агломерованих частинок, що мають безперервну фазу, яка включає частинки швидкорозчинної кави, і переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента; і
- iii. сушіння агломерованих частинок.

Частинки швидкорозчинної кави можуть являти собою, наприклад, висушені розпиленням, піддані сублімаційному сушінню, екструдовані або висушені в печі кавові частинки. Частинки можуть піддаватися помелу для зменшення розміру первинних частинок. Так, наприклад, частинки можуть мати розмір менше ніж 200 мкм, наприклад, менше ніж 100 мкм, або менше ніж 50 мкм, або менше ніж 20 мкм.

Частинки швидкорозчинної кави використовуються в надлишку відносно частинок пінливого компонента для забезпечення того, щоб частинки швидкорозчинної кави забезпечили безперервну фазу.

Агломерацію можна, наприклад, провести з використанням рідини, такої як вода або інший зв'язуючий агент, способом без повторного змочування. Як описано в Європейському патенті EP-A-1280412, або нагріванням і/або тиском. Вода при використанні може бути представлена в формі рідини, але переважно в формі пари. Може використовуватися будь-який відомий спосіб водної або парової агломерації, але переважно використовується спосіб агломерації типу агломерації струменем пари. При цьому способі суміші частинок надається можливість падіння через решітку, і об суміш ударяється потік пари. Температура пари може бути вищою 100 °C, наприклад, вище 105 °C або вище 110 °C.

Потім агломеровані частинки сушаться, наприклад, з використанням гарячого повітря, наприклад, що має температуру вище 100 °C, наприклад, вище 105 °C, хоча фахівець в даній галузі може підібрати температуру і потік повітря для збільшення або зменшення часу сушіння. Бажано, вміст води в кінцевій композиції становить менше 10 ваг. %, переважніше, менше 5 ваг. %.

Можливе забезпечення того, щоб агломеровані частинки нагадували звичайні піддані сублімаційному сушінню кавові гранули відповідним вибором розмірів отворів решітки, через які



суміші частинок надається можливість падіння. Наприклад, решітка з квадратними отворами, що мають довжину боку 2,5 м, забезпечує одержання агломерованих гранул, які мають загалом такий же зовнішній вигляд і насипну густину як стандартні піддані сублімаційному сушінню кавові гранули. Використання решітки з меншим розміром отворів, наприклад, квадратних отворів з довжиною боку 1,5 см, забезпечує одержання агломерованих гранул, які мають більш високу насипну густину, ніж стандартні піддані сублімаційному сушінню гранули, наприклад, більшу ніж близько  $0,3 \text{ г/см}^3$ . Однак ці гранули все ж ще дають шар піни після відновлення вологомісткості розчиненням гарячою водою в зв'язку з присутністю пінливого компонента.

Пінливий компонент, що має закриті пори, які містять газ, може приймати різноманітні форми. Так, він може, наприклад, являти собою кавову композицію, таку як швидкорозчинна кавова композиція, наприклад, сушена розпиленням швидкорозчинна кавова композиція, зокрема, сушений розпиленням швидкорозчинний кавовий порошок. Вона може також являти собою композицію, яка містить невелику кількість, або що не містить кави, таку як композиція на основі вуглеводу, наприклад, сушену розпиленням композицію на основі вуглеводу, таку як сушений розпиленням порошок на основі вуглеводу. Пінливий компонент може також містити вуглевод, білок і/або їх суміш. У доповнення до вуглеводу і/або білка, можливе включення у пінливий компонент диспергованого жиру.

Придатні вуглеводи включають, наприклад, цукри (такі як глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза, маноза і мальтоза), багатоатомні спирти (такі як гліцерин, пропіленгліколь, полігліцерини і поліетиленгліколи), цукрові спирти (такі як сорбіт, маніт, мальтит, лактіт, еритрит і ксиліт), олігосахариди, полісахариди, продукти гідролізу крохмалю (такі як мальтодекстрини, глюкозні сиропи, кукурудзяні сиропи, сиропи з високим вмістом мальтози і сиропи з високим вмістом фруктози), смоли (такі як ксантан, альгінати, карагінани, кизельгур, геланова камедь, смола насіння ріжкового дерева і гідролізовані смоли), розчинні волокна (такі як інулін, гідролізована гуарова камедь і полідекстроза), модифіковані крохмалі (такі як фізично або хімічно модифіковані крохмалі, які розчиняються або диспергуються у воді), модифіковані целюлози (такі як метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза і гідроксипропілметилцелюлоза) і/або суміші вказаних сполук.

Придатні білки включають, наприклад, молочні білки, соєві білки, яєчні білки, желатин, колаген, пшеничні білки, гідролізовані білки (такі як гідролізований желатин, гідролізований колаген, гідролізований казеїн, гідролізований сировотковий білок, гідролізований молочний білок, гідролізований соєвий білок, гідролізований яєчний білок, гідролізований пшеничний білок і амінокислоти), і/або суміші вказаних сполук.

Придатні жири включають, наприклад, жири, олії, гідровані олії, взаємні естерифіковані олії, фосфоліпіди і жирні кислоти, одержані з рослинних, молочних або тваринних джерел і фракцій або суміші вказаних сполук. Жири можуть також бути вибрані з воску, стеринів, станолів, терпенів і фракцій або суміші вказаних сполук.

Пінливий компонент може необов'язково по суті не містити вуглеводів і/або по суті не містити білків (таким як, наприклад, розчинний кавовий порошок). Переважні по суті пінливі компоненти, які не містять вуглеводів і/або по суті не містять білків включають сполуки, описані в заявках на патенти США №№ 2006/0040033, 2006/0040034 і 2006/0040038. Приклади таких пінливих компонентів представлені нижче в таблиці 3 з відповідними величинами температур склування цих сполук. Безвуглеводні пінливі компоненти, що використовуються в даному винаході, містять менше ніж близько 1 ваг. %, переважно, менше ніж близько 0,5 ваг. %, і ще переважніше, менше 0,1 ваг. % вуглеводу. Особливо переважні безвуглеводні композиції за винаходом абсолютно не містять вуглеводів. Пінливі компоненти за винаходом, які не містять білка, містять менше ніж близько 1 ваг. %, переважно, менше ніж близько 0,5 ваг. %, і ще переважніше, менше 0,1 ваг. % білка. Особливо переважні пінливі компоненти, які не містять білка за даним винаходом, абсолютно не містять білка.

Таблиця 3

Пінливі компоненти, які по суті не містять білок	Tg (°C)
10 дозових еквівалентів мальтодекстрину	65
92 % 33 дозових еквівалентів SS глюкози 8 % Модифікованого харчового крохмалю	74
92 % 18 дозових еквівалентів мальтодекстрину 8 % Модифікованого харчового крохмалю	100
98,5 % 33 дозових еквівалентів SS глюкози 1 % Полісорбат 20 0,5 % Альгінат пропіленгліколю (PGA)	68
82 % 33 дозових еквівалентів SS глюкози 8 % Модифікованого харчового крохмалю 10 % Гідрованої олії соєвих бобів	65
Пінливі компоненти, які по суті не містять вуглевод	Tg (°C)
Гідролізований желатин	70
Гідролізований казеїнат натрію	69
Вуглеводно-білкова суміш	Tg (°C)
52 % Лактози і 33 дозових еквівалентів SS глюкози 47 % порошка знятого молока 1 % динатрій фосфату	61
Розчинна кава	Tg (°C)
Після розпилювального сушіння	51
Після інжекції газу і розпилювального сушіння	74
Після інжекції газу і екструзії	73
Піддана сублімаційному сушінню	60

• Композиції виражені у вагових процентах по сухій речовині; SS=сухі речовини сиропу; точні пропорції складових компонентів можуть істотно варіюватися, і є функцією композиції і рівня вологості; фізичні властивості можуть значною мірою варіюватися і визначаються способами обробки і умовами, використаними для виготовлення інгредієнтів; даний перелік прикладів не є обмежувальним.

Переважно, пінливий компонент містить інгредієнт або суміш інгредієнтів, вибраних так, щоб структура пінливого компонента була досить міцною для утримання захопленого газу при тиску, який перевищує атмосферний тиск.

Пінливий компонент може також являти собою інгредієнт в формі частинок, що має множину внутрішніх пустот, які містять захоплену надкритичну рідину, наприклад, що має критичну температуру щонайменше 10 °C. Такий компонент може бути одержаний забезпеченням контакту поверхневої рідини, що має критичну температуру щонайменше 10 °C з інгредієнтом в формі частинок, такий як кава або вуглевод, або будь-який з вказаних вище компонентів, які мають температуру склування вище навколишньої температури, при температурі, що перевищує температуру склування інгредієнта в формі частинок, причому інгредієнт в формі частинок містить множину внутрішніх пустот, які втримують інгредієнт в формі частинок при температурі, яка перевищує температуру склування інгредієнта в формі частинок, протягом періоду часу, ефективного для забезпечення можливості перенесення поверхневої рідини у множину внутрішніх пустот інгредієнта в формі частинок і зниження температури до рівня, який нижче температури склування інгредієнта в формі частинок, за допомогою цього, захоплюючи щонайменше частину поверхневої рідини в інгредієнт в формі частинок.

Пінливий компонент може також являти собою клатрат, який являє собою кристалічну суху речовину або молекулярний кристал, що містить одну або більше молекул газу іншої хімічної композиції. Приклади описані в патенті США US-A-5589590 і патентах Японії №№ 62039602 і 63148938. Особливо переважними є клатрати  $\alpha$ -циклодекстрину-газу, причому газ вибраний з  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  або  $O_2$ . Клатрати можуть бути одержані забезпеченням контакту сухої речовини, такої як  $\alpha$ -циклодекстрину, в розчині з газом у придатних умовах температури і тиску.

Додаткові можливі інгредієнти включають, наприклад, штучні підсолоджувачі, емульгатори, стабілізатори, загусники, агенти, що забезпечують текучість, барвники, віддушки, ароматизатори і тому подібні. Придатні штучні підсолоджуючі агенти включають сахарин,

цикламати, ацесульфам, підсолоджуючі агенти на основі L-аспартилу, такі як аспартам, і суміші вказаних сполук. Придатні емульгатори включають моногліцериди, дигліцериди, лецитин, складний ефір діацетилвинної кислоти моно-гліцеридів (DATEM), стеароілактати, модифікований харчовий крохмаль, полісорбати, PGA (полігліколева кислота), складні ефіри сахарози і суміші вказаних вище сполук. Придатні стабілізатори включають дикалій фосфат і цитрат натрію. Придатні агенти, які забезпечують текучість, включають, наприклад, алюмінат натрію-оксиду кремнію, діоксид кремнію і трикальцій фосфат.

Пінливий компонент бажано одержують способом, описаним в патенті EP-A0-1627568. У цьому способі, компонент, бажано компонент у вигляді сушеної розчинної кави, нагрівається при достатній температурі для змушування газу до надходження в його внутрішні пустоти, нагріта сушена композиція охолоджується і потім проводиться декомпресія, причому піддана декомпресії охолоджена композиція має пустоти, заповнені стиснутим газом. Бажано, композиція нагрівається до температури, що перевищує температуру склування, для сприяння цьому процесу. Температура склування ( $T_g$ ) відмічає фазову зміну другого порядку, що характеризується трансформацією порошкової композиції з жорсткого скловидного твердого стану у вигляді частинок в розм'якшений каучукоподібний твердий стан у вигляді частинок. Цей розм'якшений каучукоподібний твердий стан у вигляді частинок чітко відрізняється від зрідженого розплавленого стану (в якому всі нагріті частинки об'єдналися б в однорідну в'язку рідину). Загалом, величини розчинності і швидкості дифузії вищі у матеріалів при температурі, яка дорівнює або перевищує  $T_g$ .  $T_g$  залежить від хімічної композиції і рівня вологи і, загалом, більш низька середня молекулярна маса і/або більш високий вміст вологи знизять  $T_g$ .  $T_g$  можна навмисно підвищити або знизити відповідно простим зменшенням або збільшенням вмісту вологи в порошок з використанням будь-якого придатного способу, відомого фахівцеві в даній галузі.  $T_g$  можна виміряти, використовуючи прийняті методики диференціальної скануючої калориметрії або термічного механічного аналізу. Придатна температура становить від 20 до 150 °C, переважно, від 40 до 130 °C. Придатний тиск становить від 20 до 3000 футів/дюйм<sup>2</sup> ( $\approx$  від 3 до 435 кПа). Газ, що використовується для заповнення пустот композиції, може являти собою, наприклад, повітря, але бажано являє собою азот. Пінливий компонент може також містити у внутрішніх пустотах рідину в рівновазі з газовою фазою або надкритичну рідину при температурі і тиску, більших ніж термодинамічна критична точка рідини. Будь-яка захоплена рідина може необов'язково містити добавки, такі як ароматизатори, які розчинні в рідині. Пінливий компонент бажано являє собою кавову композицію, таку як кава, висушена розпиленням, каву, піддану інжекції газу і висушену розпиленням, або каву після сублімаційного сушіння. Найбільш переважно, він являє собою каву, висушену розпиленням.

Загалом, кінцева композиція містить від 10 до 50 ваг. % пінливого компонента, переважно, від 15 до 50 ваг. %, переважніше, від 20 до 30 ваг. % пінливого компонента. Було виявлено, що навіть при цій кількості пінливого компонента в композиції, композиція все ж має зовнішній вигляд і загальний смак кавової композиції після сублімаційного сушіння. Кількість пінливого компонента, необхідна для забезпечення прийнятної якості піноутворення, буде залежати від функціональних і фізичних характеристик, таких як розмір і форма частинок пінливого компонента. Наприклад, пінливий компонент з меншою схильністю до повного розчинення при змочуванні за допомогою контакту з водою, наприклад, під час змішування з водним кавовим екстрактом або під час контакту з парою, збереже більше спінюючих властивостей після сушіння і тому надасть продукт з підвищеною якістю піноутворення.

Насипна густина кінцевої композиції становить від 0,16 до 0,45 г/см<sup>3</sup>, переважно, від 0,16 до 0,30 г/см<sup>3</sup>, переважніше, від 0,19 до 0,25 г/см<sup>3</sup>, а ще переважніше, від 0,20 до 0,24 г/см<sup>3</sup>. Насипна густина після ущільнення легким постукуванням ємністю, що містить композицію, становить загалом від 0,17 до 0,32 г/см<sup>3</sup>, переважно від 0,20 до 0,26 г/см<sup>3</sup>. Вона приблизно така ж, як стандартна кавова композиція після сублімаційного сушіння. Таким чином, споживач може просто використовувати композицію в такій же кількості, в якій звичайно використовувалася б звичайна композиція після сублімаційного сушіння.

Хоча насипна густина і насипна густина після ущільнення легким постукуванням кінцевої композиції приблизно така ж як у стандартної кавової композиції після сублімаційного сушіння, густина каркаса кінцевої композиції звичайно нижча, ніж стандартної кавової композиції після сублімаційного сушіння, в зв'язку з присутністю заповнених газом закритих пор більш низької густини, ніж оточуюча кавова матриця, причому вказані заповнені газом закриті пори утворені захопленням частинок пінливого компонента всередину кавової матриці. Густина каркаса кінцевої композиції звичайно нижче близько 1,3 г/см<sup>3</sup>, тоді як густина каркаса кавових гранул після сублімаційного сушіння звичайно вища близько 1,4 г/см<sup>3</sup>. Істинна густина розчинної кави становить звичайно близько 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Пінлива кавова композиція після сублімаційного сушіння може розчинятися гарячою водою звичайним чином для одержання кавового напою, що має піну на його верхній поверхні. Було виявлено, що ця піна зберігається, навіть коли кавовий напій перемішується.

Далі даний винахід буде описаний в наступних прикладах.

## 5 ПРИКЛАДИ

### Приклад 1

Цей приклад демонструє переваги даного винаходу на швидкорозчинній підданій сублімаційному сушінню каві, після відновлення вологомисткості розчиненням 200 см<sup>3</sup> гарячої води (85 °C) в хімічній склянці ємністю 250 см<sup>3</sup>, що має внутрішній діаметр 65 мм.

10 Швидкорозчинну піддану сублімаційному сушінню каву готували згідно з наступною процедурою. Спочатку одержували водний кавовий екстракт розчиненням 240 г гранул швидкорозчинної підданої сублімаційному сушінню кави із вмістом води близько 2 ваг. %, в рівній кількості гарячої води. Потім цей водний кавовий екстракт охолоджували до температури близько 5 °C. Потім холодний водний кавовий екстракт пінили до густини близько 0,8 г/см<sup>3</sup> шляхом введення газоподібного азоту при одночасному впливі змішування при високому рівні зсуву для однорідного диспергування пухирців газу, захоплених всередині охолодженого водного кавового екстракту. Потім спінений водний кавовий екстракт піддавали подальшому охолодженню до температури близько -10 °C і додатково змішували для забезпечення однорідності.

20 Пінливий компонент одержували згідно з наступними процедурами. По-перше, деяка кількість пористого розчинного кавового порошку після сублімаційного сушіння (що має середній розмір частинок (D50) близько 200 мкм за даними вимірювання лазерною дифракцією при 0 %>500 мкм), що містить множину закритих пор, завантажували в автоклав. Цей розчинний кавовий порошок мав температуру склування (Tg) близько 60 °C і об'єм закритих пор близько 0,75 см<sup>3</sup>/г. Тиск, що вимірюється датчиком в автоклаві, підвищували азотом до рівня близько 40 бар.

Потім посудину нагрівали за допомогою зовнішнього нагрівного кожуха до температури, що перевищує на 90 °C температуру склування розчинної кави. Посудину і вміст втримували при цій температурі протягом періоду близько 10 хвилин. Потім посудину охолоджували до температури близько на 30 °C нижче температури склування розчинної кави, таким чином захоплюючи частину азоту при тиску, що перевищує атмосферний тиск, всередині закритих пор порошку розчинної кави після сублімаційного сушіння. Тиск в посудині скидали, і порошок розчинної кави вивантажували. Коли в 3 г цього порошку розчинної кави, що містить захоплений азот при тиску, який перевищує атмосферний тиск, вологомисткість відновлювали розчиненням, як описано вище, висота піни (виміряна між поверхнею рідини і верхівкою піни) перевищувала 10 мм. Навпаки, висота піни, створеної без додавання стиснутого порошку, становила близько 1,5 мм. Відомі величини густини піни і приросту об'єму піни використовували для оцінки кількості (коригованої до кімнатної температури і тиску) газу, що вивільняється піноутворюючим агентом щонайменше до близько 15 см<sup>3</sup> на грам порошку при навколишній температурі (25 °C).

40 Пінливий компонент охолоджували до температури близько -65 °C, і 160 г пінливого компонента вмішували вручну (з використанням ложки) в охолоджений водний кавовий екстракт. Цей процес змішування продовжувався близько 2 хвилини. Потім одержану суміш піддавали подальшому охолодженню до температури нижче близько -30 °C для утворення твердої пластини шляхом пропускання твердої пластини через лінійний морозильний тунель CES. У морозильному тунелі використовується випаровування рідкого азоту і для одержання потоку охолодженого повітря, який продувається у пластини за допомогою серії вентиляторів, і для прямого охолодження продукту випаровуванням рідкого азоту на поверхню продукту всередині морозильного тунелю. Робочий режим морозильного тунелю встановлювали на рівень температури внутрішнього повітря -70 °C, і час перебування пластини в тунелі був встановлений приблизно на 4 хвилини. Пластину пропускали через тунель 3 рази для забезпечення повного заморожування. Після заморожування, тверду пластину зберігали протягом ночі в морозильній камері при температурі близько -65 °C перед гранулюванням з використанням гранулятора, розташованого всередині холодильної камери, близько при -40 °C. Потім воду видаляли з одержаних гранул сублімацією льоду у водяну пару за допомогою стандартного способу сублімаційного сушіння в частковому вакуумі.

55 Потім одержаний продукт у вигляді кави після сублімаційного сушіння просівали для відділення будь-яких частинок розміром менше 500 мкм від гранул кави після сублімаційного сушіння, які близько нагадували стандартні гранули кави, що випускаються промисловістю після сублімаційного сушіння. Гранули мали насипну густину 0,228 г/см<sup>3</sup>, насипну густину після ущільнення постукуванням 0,237 г/см<sup>3</sup>, густину каркаса 1,06 г/см<sup>3</sup> і об'єм закритих пор 0,29 см<sup>3</sup>/г.

Коли 3 г цих кавових гранул вологомiсткiсть вiдновлювали розчиненням, як описано вище, то спостерiгалoся, що кiлькiсть пiни на поверхнi напою була значно бiльшою, нiж при розчиненнi гранул кави, якi випускаються промисловiстю пiсля сублiмацiйного сушiння, i спостерiгалoся, що шар пiни повнiстю покривав поверхню напою навiть пiсля того, як напiй був перемiшаний. За даними вимiрювання кiлькiсним тестом пiноутворення в чашцi, об'єм пiни пiсля вiдновлення вологомiсткостi становив 3 см<sup>3</sup> через 1 хвилину i 1 см<sup>3</sup> через 10 хвилин.

Було зазначено, що частинки розмiром менше нiж 500 мкм пiсля сублiмацiйного сушiння генерували дуже велику кiлькiсть пiни при вiдновленнi вологомiсткостi розчиненням, як описано вище. Передбачається, що цi дрiбнi частинки, якi мали зовнiшнiй вигляд, подiбний до зовнiшнього вигляду сушеного розпиленням кавового порошку, частково складалися з частинок пiнливого компонента, якi не були досить диспергованi у водний кавовий екстракт з тим, щоб залишатися захопленими в гранули пiсля гранулювання замороженої пластини. Вважається, що цi частинки втримували велику частину захопленого ними газу при атмосферному тиску, навiть пiсля процесу сублiмацiйного сушiння.

У таблицi 4 (нижче) наведенi результати додаткових експериментiв, проведених для iлюстрацiї деяких з ознак винаходу. Всi величини об'ємiв закритих пор в даному прикладi розраховували вiдносно дiйсної густини цiєї розчинної кави, яка, за даними вимiрювання, становила 1,53 г/см<sup>3</sup>.

Таблиця 4

Експериментальнi деталi	Насипна густина (г/см <sup>3</sup> )	Насипна густина пiсля ущiльнення легким постукуванням (г/см <sup>3</sup> )	Густина каркаса (г/см <sup>3</sup> )	Об'єм закритих пор (см <sup>3</sup> /г)	Об'єм пiни (см <sup>3</sup> )	
					1 хв	10 хв
Композицiя, одержана способом прикладу 1	0,228	0,237	1,06	0,29	3	1
Композицiя, одержана способом прикладу 1, але без додавання пiнливого компонента	0,269	0,284	1,4	0,07	0,5	0
Композицiя, одержана способом прикладу 1, але з додаванням 120 г пiнливого компонента до кавового екстракту, охолодженого до +5 °C	0,221	0,232	1,21	0,17	2	0,5
Композицiя, одержана способом прикладу 1, але з додаванням 120 г пiнливого компонента до кавового екстракту, охолодженого до -5 °C	0,223	0,235	1,16	0,21	3	0,5
Композицiя, одержана способом прикладу 1, але з додаванням 60 г пiнливого компонента	0,231	0,248	1,19	0,19	1,5	0
Композицiя, одержана способом прикладу 1, але з додаванням 120 г не обробленого тиском пiнливого компонента*	0,269	0,293	0,65	0,87	2	0
Композицiя, одержана способом прикладу 1, але з додаванням 120 г, але з використанням оброблених тиском пiдданих сублiмацiйному сушiнню кавових гранул, як пiнливого компонента	0,275	0,284	1,23	0,15	5	1

\*Гранули були в цiлому сфероїдними на зовнiшнiй вигляд i не нагадували стандартнi кавовi гранули, пiдданi сублiмацiйному сушiнню.

## Приклад 2

Наступний приклад демонструє переваги даного винаходу на швидкорозчинній кавовій композиції після сублімаційного сушіння, і відновлення вологомисткості розчиненням 200 см<sup>3</sup> гарячої (85 °C) води в хімічній склянці ємністю 250 см<sup>3</sup>, що має внутрішній діаметр 65 мм.

5 Швидкорозчинну піддану сублімаційному сушінню кавову композицію одержували згідно зі способом прикладу 1, використовуючи підданий розпилювальному сушінню пінливий компонент на основі мальтодекстрину, замість пінливого компонента підданого розпилювальному сушінню розчинної кави прикладу 1.

10 Цей підданий розпилювальному сушінню пінливий компонент на основі мальтодекстрину одержували згідно з наступними процедурами. Деяка кількість пористого підданого розпилювальному сушінню порошку, що складається з 92 % мальтодекстрину і 8 % модифікованого харчового крохмалю (що має середній розмір частинок (D50) близько 130 мкм за даними вимірювання лазерною дифракцією при 0 % частинок >500 мкм), що містить множинну закритих пор, завантажували в автоклав. Цей порошок на основі мальтодекстрину мав 15 температуру склування (Tg) близько 100 °C і об'єм закритих пор близько 0,9 см<sup>3</sup>/г. Тиск, що вимірюється датчиком в автоклаві, підвищували азотом до рівня близько 40 бар. Потім посудину нагрівали за допомогою зовнішнього нагрівача до температури, що перевищує на 145 °C температуру склування розчинного порошку на основі мальтодекстрину. Посудину і вміст втримували при цій температурі протягом періоду близько 10 хвилин. Потім 20 посудину охолоджували до температури близько на 50 °C нижче температури склування порошку на основі мальтодекстрину, таким чином захоплюючи частину азоту при тиску, який перевищує атмосферний тиск, всередину закритих пор порошку на основі мальтодекстрину. Тиск в посудині скидали, і порошок на основі мальтодекстрину вивантажували. Коли в 3 г цього порошку на основі мальтодекстрину, що містить захоплений азот при тиску, який перевищує 25 атмосферний тиск, додавали до 11,5 г суміші швидкорозчинний капучіно, який складається з розчинної кави, звичайного пінливого порошку сухого молока або вершків і цукру, вологомисткість відновлювали розчиненням, як описано вище, висота піни (виміряна між поверхнею рідини і верхівкою піни) перевищувала 30 мм. Навпаки, висота піни, створеної без додавання стиснутого порошку, становила близько 10 мм. Відомі величини густини піни і 30 приросту об'єму піни використовували для оцінки кількості (коригованої до кімнатної температури і тиску) газу, що вивільняється піноутворюючим агентом щонайменше до близько 15 см<sup>3</sup>, на грам порошку при навколишній температурі (25 °C).

Пінливий компонент на основі мальтодекстрину охолоджували і вмішували в кавовий екстракт і заморожували, гранулювали, піддавали сублімаційному сушінню і просівали 35 способом прикладу 1 для одержання гранулярної, пінливої швидкорозчинної кавової композиції, підданій сублімаційному сушінню. Гранули мали по суті коричневий колір з виразно видимими частинками підданого розпилювальному сушінню порошку більш світлого кольору, залитими в матрицю гранул. Також були помітні частинки, що складаються з агрегатів світлозabarвлених підданих розпилювальному сушінню частинок, зв'язаних кавовою матрицею, 40 яка має більш темний колір.

Гранули мали насипну густину 0,206 г/см<sup>3</sup>, насипну густину після ущільнення легким постукуванням 0,216 г/см<sup>3</sup>, густину каркаса 1,19 г/см<sup>3</sup> і об'єм закритих пор 0,18 см<sup>3</sup>/г.

Коли в 3 г цих гранул вологомисткість відновлювали розчиненням, як описано вище, то спостерігалось, що піна на поверхні напою повністю покривала напій навіть після 45 перемішування напою і дійсно продовжувала по суті покривати поверхню напою через 5 хв. після відновлення вологомисткості. За даними вимірювання кількісним тестом піноутворення в чашці, об'єм піни після відновлення вологомисткості становив 4 см<sup>3</sup> через 1 хвилину і 1,75 см<sup>3</sup> через 10 хвилин.

Композицію також одержували способом прикладу 2, але при утриманні пінливого 50 компонента при навколишній температурі (приблизно 20 °C) перед додаванням до кавового екстракту. Одержана пінлива кавова композиція після сублімаційного сушіння мала насипну густину 0,233 г/см<sup>3</sup>, насипну густину після ущільнення легким постукуванням 0,245 г/см<sup>3</sup>, густину каркаса 1,17 г/см<sup>3</sup> і об'єм закритих пор 0,19 см<sup>3</sup>/г. При відновленні вологомисткості розчиненням, як описано вище, утворився шар піни, який повністю покривав поверхню напою після його 55 перемішування. За даними вимірювання кількісним тестом піноутворення в чашці, об'єм піни після відновлення вологомисткості, становив 4 см<sup>3</sup> через 1 хвилину і 1,5 см<sup>3</sup> через 10 хвилин.

Всі величини об'єму закритих пор в цьому прикладі розраховувалися відносно дійсної густини даної кавової композиції, яка, за даними вимірювання, становила 1,51 г/см<sup>3</sup>.

## Приклад 3

Наступний приклад ілюструє одержання гранульованої пінливої швидкорозчинної кавової композиції шляхом парової агломерації швидкорозчинного кавового порошку і частинок пінливого компонента.

Деяку кількість швидкорозчинного, підданого розпилювальному сушінню кавового порошку мололи, за допомогою цього руйнуючи всі закриті пори, і потім змішували з пінливим компонентом прикладу 2 з тим, щоб пінливий компонент становив 25 ваг. % змішаної порошкової композиції.

Змішану композицію формували в гранули з використанням відомого пристрою парової агломерації, далі в даному описі що називається пристроєм, прискорюючим розчинення і диспергування в'язких сухих речовин, який поставляється компанією ICF INDUSTRIE CIBEC S.p.a., Maranello, Italy. Забезпечували падіння змішаної композиції через решітку з розміром отворів 2,5 см, і об суміш ударявся потік пари. Частина цієї пари конденсувалася на поверхнях частинок, викликаючи їх адгезію одна до одної, таким чином, утворюючи агломеровані частинки, що включають швидкорозчинну кавову матрицю, яка містить захоплені частинки пінливого компонента. Потім ці агломеровані частинки пропускали через обертовий барабан сушильної камери, в якій використовували гаряче повітря з температурою близько 110 °C, використовували для видалення вологи з агломерованих частинок з тим, щоб вміст вологи в кінцевій композиції був нижчим ніж близько 5 ваг. %

Потім кінцеву композицію просівали для видалення будь-яких дрібних або не агломерованих частинок, що мають розмір менше ніж 500 мкм.

Фахівець в даній галузі може легко підібрати розміри решітки, продукту і швидкість потоку пари і температуру сушіння для утворення гранул бажаної форми і загального зовнішнього вигляду. Було виявлено, що шляхом використання параметрів, показаних нижче в таблиці 5, можна одержати бажані агломеровані частинки, що нагадують за формою і загальним зовнішнім виглядом стандартну швидкорозчинну каву після сублімаційного сушіння, і мають таку ж насипну густину, причому вказані агломеровані частинки містять матрицю швидкорозчинної кави з частинками пінливого компонента, укладеними в них. Крім того, було виявлено, що структура пінливого компонента, захопленого всередину вказаних агломерованих частинок, була істотно збережена, так що агломеровані частинки мали об'єм закритих пор 0,10 см<sup>3</sup>/г, причому закриті пори містили захоплений газ.

Коли в 3 г кінцевої композиції вологомисткість відновлювали розчиненням в 200 см<sup>3</sup> гарячої (85 °C) води в хімічній склянці ємністю 250 см<sup>3</sup>, яка має внутрішній діаметр 65 мм, то спостерігалось, що шар піни повністю покривав поверхню напою навіть після перемішування напою і дійсно по суті покривав поверхню напою через 5 хв. після відновлення вологомисткості.

Таблиця 5

Експериментальні деталі	Пінливий компонент ваг. %	Швидкість потоку пари	Насипна густина	Насипна густина після ущільнення легким постукуванням	Густина каркаса	Дійсна густина
	(%)	(кг/ч)	(г/см <sup>3</sup> )	(г/см <sup>3</sup> )	(г/см <sup>3</sup> )	(г/см <sup>3</sup> )
Композиція, одержана способом прикладу 3, але без додавання пінливого компонента	0	40	0,275	0,292	1,48	1,48
Композиція 1, одержана способом прикладу 3	25	40	0,269	0,298	1,31	1,51
Композиція 2, одержана способом прикладу 3	25	40	0,252	0,271	1,31	1,51

Експериментальні деталі	Об'єм закритих пор (см <sup>3</sup> /г)	Об'єм піни (см <sup>3</sup> )	
		1 хв	10 хв
Композиція, одержана способом прикладу 3, але без додавання пінливого компонента	0,00	0	0
Композиція 1, одержана способом прикладу 3	0,10	4	1,75
Композиція 2, одержана способом прикладу 3	0,10	4	1,5

## Приклад 4

Вологомісткість в гранулах після сублімаційного сушіння відновлювали розчиненням рівною кількістю гарячої води для одержання кавового екстракту з концентрацією сухих речовин приблизно 50 %. Цей кавовий екстракт охолоджували до приблизно 5 °C і пінили за допомогою

5 додавання газоподібного азоту для одержання екстракту з щільністю спіненого екстракту 810 г/л. Потім кавовий екстракт піддавали подальшому охолодженню до приблизно -5 °C.

У 40 г кавового екстракту вмішували 10 г кристалів клатрату альфа-циклодекстрину- $\text{CO}_2$ . Одержану суміш заморожували до температури нижче -40 °C і піддавали сублімаційному сушінню. Продукт після сублімаційного сушіння вручну гранулювали і просівали для видалення

10 дрібних частинок, що мають розмір менше ніж 500 мкм.

Контрольний зразок також одержували таким же способом, але без додавання кристалів клатрату.

Зразок, що містить клатрати, дещо набухав під час сушіння, в порівнянні з контрольним зразком, і мав насипну густину 0,18 г/см<sup>3</sup>. Зразок мав каркасну густину 1,29 г/см<sup>3</sup> та істинну

15 густину 1,49 г/см<sup>3</sup>, даючи об'єм закритих пор 0,10 см<sup>3</sup>/г. Зразок мав загальний зовнішній вигляд стандартних кавових гранул після сублімаційного сушіння, але з деякою кількістю захоплених в них білих кристалів. Було виявлено, що зразок, що містить кристали клатрату, забезпечував значно більше піноутворення після відновлення вологомісткості гарячою водою і перемішування і відразу після перемішування, і через 5 хвилин. За даними кількісного тесту піна в чашці, об'єм

20 піни після відновлення вологомісткості становив 2,75 см<sup>3</sup> через 1 хвилину і 1,5 см<sup>3</sup> через 10 хвилин. У контрольному зразку (без додавання пінливого компонента перед сушінням) не було піни.

## Приклад 5

Цей приклад стосується швидкорозчинної підданої сублімаційному сушінню кави, вологомісткість в якій відновлено 200 см<sup>3</sup> гарячої (85 °C) води, в хімічній склянці ємністю 250

25 см<sup>3</sup>, що має внутрішній діаметр 65 мм.

Швидкорозчинну піддану сублімаційному сушінню каву одержували згідно з наступними процедурами. Спочатку водний кавовий екстракт одержували розчиненням гранул швидкорозчинної підданої сублімаційному сушінню кави із вмістом води близько 2 ваг. % в

30 рівній кількості гарячої води. Потім цей водний кавовий екстракт охолоджували до температури близько 5 °C. Потім охолоджений водний кавовий екстракт пінили до густини близько 0,8 г/см<sup>3</sup> введенням газоподібного азоту при одночасному змішуванні при високому рівні зсуву для однорідного диспергування захоплених пухирців газу всередині охолодженого водного кавового екстракту. Потім спінений водний кавовий екстракт піддавали подальшому охолодженню до

35 температури близько -5 °C і продовжували змішувати для забезпечення однорідності.

Пінливий компонент одержували згідно з наступними процедурами. Спочатку, деяку кількість підданих сублімаційному сушінню кавових гранул, що містять частинки розміром від близько 500 мкм до близько 3 мм, завантажували в автоклав. Ця розчинна кава мала

40 температуру склування (T<sub>g</sub>, виміряну диференціальною скануючою калориметрією, DSC) близько 60 °C, насипну густину близько 0,24 г/см<sup>3</sup> і об'єм закритих пор близько 0,02 см<sup>3</sup>/г. Тиск, що вимірюється датчиком в автоклаві, підвищували азотом до близько 40 бар.

Потім посудину нагрівали за допомогою зовнішнього нагрівача до температури, що перевищує на 90 °C температуру склування розчинної кави. Посудину і вміст втримували при цій температурі протягом періоду близько 10 хвилин. Потім посудину охолоджували до

45 температури близько на 30 °C нижче температури склування розчинної кави. Тиск в посудині скидали, і порошок розчинної кави вивантажували.

Одержані гранули розчинної кави мали насипну густину 0,62 г/см<sup>3</sup>, густину каркаса 1,17 г/см<sup>3</sup> і об'єм закритих пор 0,20 см<sup>3</sup>/г.

Об'єм закритих пор гранул розчинної кави, підданих сублімаційному сушінню, істотно збільшився в результаті вказаної вище обробки тиском, що може бути викликано закриттям

50 деяких відкритих пор і/або створенням деяких нових закритих пор між частинками, які злилися під час нагрівання.

Коли в 3 г цих гранул розчинної кави, що містять захоплений азот при тиску, який перевищує атмосферний тиск, відновлювали вологомісткість, як описано вище, то висота піни (виміряна між поверхнею рідини і верхівкою піни) перевищувала 21 мм. Навпаки, висота піни, створеної, коли в гранулах перед обробкою тиском відновлювали вологомісткість, як описано вище, була дуже маленькою для того, щоб її можна було практично виміряти, тобто, < 1 мм. Відомі

55 величини густини піни і приросту об'єму піни використовували для оцінки кількості (коригованої до кімнатної температури і тиску) газу, що вивільняється пінливим компонентом щонайменше до близько 15 см<sup>3</sup> на грам порошку при навколишній температурі (25 °C).

60



Деяку кількість пінливого компонента вмішували вручну (з використанням ложки) в охолоджений спінений водний кавовий екстракт. Цей процес змішування продовжувався близько 2 хвилин. Пінливий компонент не охолоджували перед змішуванням, і, отже, температура пінливого компонента перед змішуванням становила близько 20 °С. Потім одержану суміш охолоджували до температури нижче близько -30 °С для утворення твердої пластини шляхом пропускання твердої пластини через лінійний морозильний тунель CES. У морозильному тунелі використовується випаровування рідкого азоту і для одержання потоку охолодженого повітря, який продувається у пластини за допомогою серії вентиляторів, і для прямого охолодження продукту випаровуванням рідкого азоту на поверхню продукту всередині морозильного тунелю. Робочий режим морозильного тунелю встановлювали на рівень температури внутрішнього повітря -70 °С, і час перебування пластини в тунелі був встановлений приблизно на 4 хвилини. Пластину пропускали через тунель 3 рази для забезпечення повного заморожування. Після заморожування, тверду пластину зберігали протягом ночі в морозильній камері при температурі близько -65 °С перед гранулюванням з використанням гранулятора, розташованого всередині холодильної камери, близько при -40 °С. Потім воду видаляли з одержаних гранул сублімацією льоду у водяну пару за допомогою стандартного способу сублімаційного сушіння в частковому вакуумі.

Потім одержаний продукт у вигляді кави після сублімаційного сушіння просівали для відділення будь-яких частинок розміром менше 500 мкм від кавових гранул після сублімаційного сушіння, які близько нагадували стандартні гранули кави, що випускаються промисловістю після сублімаційного сушіння, хоча частинки пінливого компонента, включені в кавові гранули, були видні при близькому візуальному огляді. Гранули мали величини насипної густини, насипної густини після ущільнення постукуванням, густини каркаса і об'єм закритих пор, як зазначено нижче в таблиці 6. Коли в 3 г цих кавових гранул відновлювали вологомісткість, як описано вище, то спостерігалось, що кількість піни на поверхні напою була значно більшою, ніж при розчиненні гранул кави, які випускаються промисловістю після сублімаційного сушіння, і спостерігалось, що шар піни повністю покривав поверхню напою навіть після того як напій був перемішаний. За даними вимірювання кількісним тестом піноутворення в чашці, об'єм піни після відновлення вологомісткості показаний нижче в таблиці 6.

Було зазначено, що піддані сублімаційному сушінню кавові частинки, одержані способом прикладу 5, створювали помітний звук потріскування після відновлення вологомісткості гарячою водою, вказуючи на присутність стиснутого газу всередині закритих пор пінливого компонента, включених всередину матриці підданих сублімаційному сушінню гранул.

Дещо більший об'єм піни, що одержується при використанні підданого сублімаційному сушінню пінливого компонента, в порівнянні з використанням пінливого компонента після розпилювального сушіння може бути пов'язано зі зниженою схильністю підданого сублімаційному сушінню пінливого компонента до розчинення у водному охолодженому кавовому екстракті, в порівнянні з пінливим компонентом після розпилювального сушіння.

Всі об'єми закритих пор в цьому прикладі розраховувалися відносно дійсної густини даної розчинної кави, яка, за даними вимірювання, становила 1,53 г/см<sup>3</sup>.

Таблиця 6

Експериментальні деталі	Кількість пінливого компонента	Кількість кавового екстракту	Насипна густина продукту	Насипна густина продукту після ущільнення легким постукуванням	Густина каркаса	Об'єм закритих пор продукту
	(г)	(г)	(г/см <sup>3</sup> )	(г/см <sup>3</sup> )	(г/см <sup>3</sup> )	(см <sup>3</sup> /г)
Композиція, одержана способом прикладу 5	80	600	0,184	0,209	1,18	0,19
Композиція, одержана способом прикладу 5	160	480	0,275	0,284	1,23	0,16

Експериментальні деталі	Кількість пінливого компонента	Кількість кавового екстракту	Об'єм піни (см <sup>3</sup> )	
			1 хв	10 хв
Композиція, одержана способом прикладу 5	80	600	3,0	1,0
Композиція, одержана способом прикладу 5	160	480	5,0	1,0

### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Пінлива композиція розчинної кави, яка містить частинки, які мають насипну густину від 0,16 до 0,45 г/см<sup>3</sup>, причому вказані частинки включають безперервну фазу, що містить матрицю з розчинної кави, і переривчасту фазу, яка містить частинки пінливого компонента, що містить газ, причому переривчаста фаза захоплена всередині матриці із розчинної кави.
- 10 2. Композиція за п. 1, в якій частинки мають безперервну фазу, що містить піддану сублімаційному сушінню матрицю з розчинної кави, яка має захоплену в ній переривчасту фазу, що містить частинки пінливого компонента.
3. Композиція за п. 1, в якій частинки мають безперервну фазу, яка містить агломеровані частинки розчинної кави, і переривчасту фазу, що містить частинки пінливого компонента.
- 15 4. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій частинки композиції мають об'єм закритих пор щонайменше 0,10 см<sup>3</sup>/г.
5. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій пінливий компонент містить підданий сублімаційному сушінню порошок на основі вуглеводу або підданий сублімаційному сушінню порошок розчинної кави.
- 20 6. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій матриця із розчинної кави також містить цукор і/або забілювач.
7. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, яка містить від 10 до 50 ваг. % пінливого компонента від загальної ваги композиції.
8. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій пінливий компонент являє собою інгредієнт у вигляді частинок, що мають множину внутрішніх пустот, які містять захоплений газ під тиском вище атмосферного, або являє собою інгредієнт у вигляді частинок, які мають множину внутрішніх пустот, що містять конденсовану рідину або надкритичну рідину.
- 25 9. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, в якій пінливий компонент являє собою газовмісний клатрат.
10. Спосіб одержання композиції за будь-яким з пп. 1-9, який включає:
- 30 i) змішування частинок пінливого компонента з водним кавовим екстрактом для утворення кавової суміші,
- ii) заморожування кавової суміші перш ніж частинки пінливого компонента розчиняться,
- iii) гранулювання замороженої кавової суміші, і
- iv) утворення кавової композиції, підданої сублімаційному сушінню, шляхом видалення води
- 35 сублімацією.
11. Спосіб за п. 10, в якому частинки пінливого компонента охолоджують до 5 °C або менше перед змішуванням з водним кавовим екстрактом.
12. Спосіб за п. 11, в якому частинки пінливого компонента охолоджують в рідкому азоті.
13. Спосіб за будь-яким з пп. 10-12, в якому водний кавовий екстракт має вміст сухих речовин
- 40 щонайменше 40 ваг. %.
14. Спосіб за будь-яким з пп. 10-12, в якому водний кавовий екстракт охолоджують до 0 °C або менше перед змішуванням з частинками пінливого компонента.
15. Спосіб за будь-яким з пп. 10-12, в якому частинки пінливого компонента змішують з водним кавовим екстрактом протягом 2 хв. або менше перед заморожуванням.
- 45 16. Спосіб одержання композиції за будь-яким з пп. 1-9, який включає:
- i) змішування частинок пінливого компонента з частинками розчинної кави,
- ii) агломерацію суміші частинок розчинної кави і частинок пінливого компонента при температурі вище температури склування пінливого компонента, який містить газ, з утворенням агломерованих частинок, що мають безперервну фазу, яка містить матрицю з розчинної кави, і
- 50 переривчасту фазу, що містить частинки пінливого компонента, і
- iii) сушіння агломерованих частинок.
17. Спосіб за п. 16, в якому агломерат утворюється водою, переважно, в формі пари.
18. Спосіб за п. 17, в якому суміші частинок дозволяють падати через решітку, і на них впливають потоком пари.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 16-18, в якому агломеровані частинки сушать при температурі вище 100 °С.

20. Спосіб одержання кавового напою, який включає додавання гарячої води до композиції за будь-яким з пп. 1-9.

5

---

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601