

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 986

Int.Cl.³ 3(51) A 23 L 1/236
C 08 B 37/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP A 23 L/ 2464 136

(22) 23.12.82

(45) 24.10.84

(71) ADW DER DDR; BERLIN, DD
(72) REHFELD, GERHARD, DR. DIPL.-BIOL.; GASSMANN, BERTHOLD, PROF. DR. DIPL.-LEBENSMITTELCHEM.;
KUMPFERT, LOTHAR, DR. DIPL.-ING.; REINHOLD, MANFRED, PROF. DR. DIPL.-ING.; DD;
WOLF, GUENTER, DR. DIPL.-LEBENSMITTELCHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYKONDENSATEN AUS KOHLENHYDRATEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polykondensaten aus Kohlenhydraten. Ziel der Erfindung ist es, die für die Polykondensation benötigte Reaktionszeit, den Temperatur- und Energieaufwand zu vermindern. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Polykondensationsreaktion unter Einfluß einer negativen Gleichspannung durchgeführt wird, indem das Reaktionsmedium mit Hilfe einer Elektrode unter Spannung gesetzt wird.

1

Erfinder: Dr. Gerhard Rehfeld
Prof. Dr. Berthold Gaßmann
Dr. Lothar Kumpfert
Prof. Dr. Manfred Reinhold
Dr. Günter Wolf

Verfahren zur Herstellung von Polykondensaten aus Kohlenhydraten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung essbarer Polykondensate aus Sacchariden, die insbesondere als massegebende Zuckeraustauschstoffe für energiereduzierte Lebensmittel einsetzbar sind. Die Süße wird durch Zusatz handelsüblicher Süßmittel erzielt. Darüber hinaus können die Polykondensate auch als Fettaustauschstoff verwendet werden. Auf Grund ihrer geschmacklichen und funktionellen Eigenschaften sind die z. B. für diätetische Füllungen, Schokoladenüberzüge, Karamelüberzüge, Schlagkrem, Salatsoßen, Würzsoßen, Brühpasten, Milchmixgetränke, Speiseeis, Puddings, Mayonnaise, Backwaren und Süßwaren einsetzbar. Wasserunlösliche Polykondensate sind als energiereduziertes Mehlsubstitut verwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Saccharide im Vakuum unter Hitzeeinwirkung für sich allein oder gemeinsam mit Polyolen und schwerflüchtigen organischen Polycarbonsäuren zu Saccharid-

polykondensationsprodukten mit zuckerähnlichen Eigenschaften und reduziertem Energiegehalt kondensiert werden können. Die Kondensation erfolgt entweder in einer Schmelze des Reaktionsgemisches oder nach Lösen der Reaktionspartner in Wasser und anschließendem Einengen der Lösung im Vakuum im erhaltenen Konzentrat. Während der Vakuumkonzentration treten keine meßbaren Veränderungen im Reaktionsgemisch ein. Die Qualität der erhaltenen Endprodukte ist abhängig von der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit. Die Höhe der angewendeten Temperatur und die Reaktionsdauer sind voneinander abhängige Größen, d. h., je höher die Temperatur gewählt wird, desto kürzere Reaktionszeiten werden benötigt, und je niedriger die Temperatur ist, desto längere Reaktionszeiten sind notwendig.

Im internationalen Schrifttum und in der Patentliteratur wurden andererseits Verfahren beschrieben, bei denen chemische Reaktionen durch hohe elektrische, meist elektrostatische Felder und durch Stromfluß (Elektrolyse, Elektrophorese) beeinflusst werden. Die Beeinflussung der chemischen Reaktionen durch elektrische Felder erfolgt in einer kondensatorähnlichen Reaktionszelle in der Gasphase, sie benötigt extrem hohe Felder in der Größenordnung von 10^8 bis 10^9 V/cm. Weiterhin wird in der DE-OS 2 721 141 eine technische Lösung zur Oxydation von Arenen zu Chinonen und Epoxiden unter Feldeinfluß beschrieben. Die Oxydation erfolgt in einer Lösung von z. B. Essig-, Ameisen- oder Propionsäure bei Feldstärken in der Größenordnung von 30 bis 100 kV/cm bei $16 \frac{2}{3}$ bis 500 Hz.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch Anwendung eines die Reaktionsbedingungen verbessernden Verfahrens qualitativ hochwertige Produkte bei Anwendung kürzerer Reaktionszeiten und/oder niedriger Temperaturen zu erhalten, wobei die eingesetzten Kohlenhydratkomponenten weitgehend polykondensiert werden und gleichzeitig der notwendige Energie-

bedarf für die Herstellung der Polykondensate gesenkt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, spezielle Verfahrensbedingungen aufzuzeigen, die die obige Zielstellung zu realisieren gestatten.

Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von Polykondensaten aus Kohlenhydraten, vorzugsweise Glucose, Maltose oder Stärkeabbauprodukten in Gegenwart von Polyolen, vorzugsweise Sorbitol oder Glycerol und genießbaren mehrbasischen Säuren, z. B. Äpfelsäure, Zitronensäure, in dem die Polykondensation bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C, vorzugsweise bei 160 °C, und einem Vakuum kleiner als 13 330 Pa, vorzugsweise von 2000 bis 4000 Pa unter Rühren im Stickstoffstrom 1/2 bis 2 Stunden durchgeführt wird, wobei erfindungswesentlich eine Einwirkung einer hohen Gleichspannung von 0,1 bis 50,0 kV, vorzugsweise 10 kV, vorgenommen wird. Dazu sind mittels einer Elektrode das Reaktionsmedium an den negativen Pol einer Gleichspannungsquelle zwischen 0,1 und 50 kV angeschlossen.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wird eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit erreicht. Bei Reaktion mit Glucose sinkt, bezogen auf die Restglucose, durch die Polung des Reaktionsmediums mit einer Gleichspannungsquelle die Reaktionszeit bei gleichem Umsetzungsgrad auf die Hälfte. Hierbei verringert sich gleichzeitig die benötigte thermische Energie für die Polykondensation um 50 %, während die zusätzlich aufgewendete Energie zur Erzeugung der Hochspannung demgegenüber vernachlässigt werden kann. Der bei den Versuchen fließende Strom für die chemische Reaktion konnte mit üblichen Meßgeräten (Viel-fachmesser Z 4313) nicht gemessen werden. Er ist demnach kleiner als 1 ~~W~~ A.

Es ist nur die Leistung für die Hochspannungserzeugung aufzuwenden. Verwendet wurde der Generator GS 90 - 09,1

vom VEB Steremat, Berlin.

Die Leistungsaufnahme beträgt bei Vollast 0,07 kVA (90 kV Ausgangsspannung, 2 mA Belastungsstrom), bei Leerlauf 0,03 kVA. Hieraus ergibt sich für den vorgeschlagenen Arbeitsbereich von 10 kV (bei $I = 0$ A) eine abgeschätzte Leistung von maximal 40 VA.

Die Erfindung wird durch das folgende Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

200 g Glucose, 30 g Sorbit und 2 g Zitronensäure werden in 100 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bei 60 °C Badtemperatur im Vakuum (ca. 3330 Pa) bis auf einen Restwassergehalt von 4 % konzentriert. Der erhaltene Sirup wird unter Rühren nach Anlegen des negativen Pols einer Gleichspannungsquelle von 10 kV mit Hilfe einer in das Reaktionsmedium reichenden Elektrode eine halbe Stunde im Vakuum (ca. 3330 Pa) im Stickstoffstrom auf einer Temperatur von 160 °C erhitzt. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit wird das viskose Produkt ausgetragen und nach Erstarren pulverisiert. Das Reaktionsprodukt ist weitgehend wasserlöslich. Die Einstellung des Süßgrades erfolgt mit handelsüblichen Süßmitteln.

In der Tab. 1 und 2 sind Stoffumsätze, wiedergegeben als % Restglucose, % Reduktionsvermögen, pH und Verbrauch an n/10 NaOH in Abhängigkeit von Temperatur, Reaktionszeit und angelegter Spannung wiedergegeben. Aus den Tabellen geht hervor, daß die benötigte Reaktionszeit bei Anlegen einer Gleichspannung um die Hälfte geringer ist als unter gleichen Bedingungen ohne Gleichspannung.

Tabt. 1 Die Produktcharakteristik in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Temperatur nach Reaktion ohne und bei 20 kV

| Temperatur | Zeit | Reaktionsbedingungen | % Glucose (i.T.) (enzym. Best.) | % Reduktionsvermögen (i.T.) nach Luff-Schoorl ber. als Glucose) | pH (5 %ige Lösung) | Verbrauch ml n/10 NaOH pro g Feststoff |
|------------|------|----------------------|---------------------------------|---|--------------------|--|
| 150 | 0,5 | ohne Spannung | 29,5 | 59,9 | 2,9 | 1,60 |
| 150 | 0,5 | 20 kV | 7,1 | 40,9 | 3,1 | 1,35 |
| 160 | 0,5 | ohne Spannung | 5,0 | 33,6 | 3,0 | 1,55 |
| 160 | 0,5 | 20 kV | 3,1 | 27,3 | 3,0 | 1,50 |
| 170 | 0,5 | ohne Spannung | 4,5 | 30,9 | 3,0 | 1,45 |
| 170 | 0,5 | 20 kV | 0,5 | 17,1 | 3,0 | 1,30 |
| 150 | 1,0 | ohne Spannung | 8,7 | 42,6 | 2,9 | 1,50 |
| 150 | 1,0 | 20 kV | 3,5 | 28,2 | 3,0 | 1,40 |
| 160 | 1,0 | ohne Spannung | 3,2 | 28,7 | 3,0 | 1,50 |
| 160 | 1,0 | 20 kV | 1,7 | 23,2 | 3,1 | 1,45 |
| 170 | 1,0 | ohne Spannung | 1,1 | 21,8 | 2,9 | 1,40 |
| 170 | 1,0 | 20 kV | 0,8 | 20,1 | 3,0 | 1,35 |

Tab. 2 Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Spannung

| °C | h | | % Glucose (i.T.) (enzym. Best.) | % Reduktionsvermögen (i.T.) (nach Luff-Schoorl ber. als Glucose) |
|-----|-----|---------------|---------------------------------|--|
| 150 | 0,5 | 20 kV | 7,1 | 40,9 |
| 150 | 1,0 | ohne Spannung | 8,7 | 42,6 |
| 160 | 0,5 | 20 kV | 3,1 | 27,3 |
| 160 | 1,0 | ohne Spannung | 3,2 | 28,7 |
| 170 | 0,5 | 20 kV | 0,5 | 17,1 |
| 170 | 1,0 | ohne Spannung | 1,1 | 21,8 |

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polykondensaten aus Kohlenhydraten, vorzugsweise Glucose, Maltose, oder Stärkeabbauprodukten in Gegenwart von Polyolen, vorzugsweise Sorbitol oder Glycerol und genießbaren mehrbasigen Säuren dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation bei Anlegen einer hohen Gleichspannung zwischen dem Reaktionsgemisch und dem Reaktionsgefäß durchgeführt wird, wobei das Reaktionsgemisch mit dem negativen Pol einer Gleichspannungsquelle verbunden ist und die Spannung zwischen 0,1 und 50,0 kV, vorzugsweise bei 10 kV, liegt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Temperatur im Bereich von 150 bis 200 °C, vorzugsweise 160 °C, eingestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszeit 1/2 bis 2 Stunden, vorzugsweise 1/2 Stunde, beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vakuum von weniger als 13 330 Pa, vorzugsweise 2000 bis 4000 Pa angelegt wird.