
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102979**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Eetbaar vetprodukt.**
- ⑤1 Int.Cl³: C11C3/10.
- ⑦1 Aanvrager: Standard Brands Incorporated te New York.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8102979.
- ②2 Ingediend 19 juni 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 19 juni 1980.
- ③3 Land van voorrang: Canada (CA).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 354417 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 18 januari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Eetbaar vetprodukt.

De uitvinding betreft eetbare vetprodukten, in het bijzonder eetbare vetprodukten die geschikt zijn voor verwerking tot zachte margarines.

Tafelmargarines worden gewoonlijk geproduceerd door
5 het emulgeren van mengsels van onverzadigde vloeibare plantaardige oliën met geharde gehydrogeneerde vetten in variërende hoeveelheden afhankelijk van de gewenste consistentie van het produkt. Een margarineprodukt moet aan bepaalde vloeieigenschappen voldoen, geen olie afgeven en toch
10 snel smelten op de tong. De hydrogenering nodig voor het vormen van een gehard vet dat dergelijke eigenschappen verschaft, leidt tevens tot een residuonverzadigdheid, die trans-isomeervormig is voor mono- en poly-onverzadigde materialen. Dergelijke trans-isomere vormen van vetzuur zijn onderwerp geweest van veel wetenschappelijke discussie en nog altijd wordt nagegaan welke rol zij zouden kunnen spelen voor de gezondheid.

15 Volgens de uitvinding werd nu een specifiek gehard vetmateriaal gevonden, dat bezorgdheid op dit punt wegneemt, terwijl het tegelijkertijd geschikt is voor de vorming van een eetbaar vetmateriaal voor gebruik bij de produktie van margarines, die nagenoeg vrij zijn van trans-isomeren. De uitvinding betreft dus algemeen gesproken een
20 werkwijze voor het vormen van een gehard vetmateriaal dat bruikbaar is voor de bereiding van een vetprodukt met een laag gehalte aan trans-isomeermateriaal, en wel door een willekeurig interveresterd mengsel van verzadigde babassunootolie met een joodgetal van minder dan 2,0 en een tweede verzadigde eetbare olie met een joodgetal van minder dan 2,0 te
25 bereiden, waarbij de gewichtsverhouding van de babassunootolie tot de tweede verzadigde olie tussen 75 : 25 en ca 40 : 60 is gelegen waarbij dit interveresterde mengsel resulteert in een hard vet met een SFI vastestofgehalte van tenminste 45% bij 33,3°C (als bepaald volgens de AOCS SFI-methode). Het verkregen harde vet wordt gemengd met een vloeibare
30 plantaardige olie, liefst in zodanige verhoudingen dat het verkregen mengsel 5 tot 20 gew.% hard vet bevat, waardoor een vetprodukt met een laag trans-isomeergehalte ontstaat.

Daar het in de praktijk niet te verwezenlijken is een produkt te bereiden dat absoluut geen aantoonbaar trans-isomeerge-

halte bezit, beoogt de uitvinding produkten, waarin het gehalte aan trans-isomeren praktisch nihil is. Voorkeursprodukten worden bereid onder een passende controle om te garanderen, dat het gehalte aan trans-isomeer minder dan 1% bedraagt. De hier gebruikte uitdrukking "met een laag gehalte aan trans-isomeer" is aldus gedefinieerd. Het gehalte aan trans-isomeer wordt infrarood spectrofotometrisch bepaald volgens de officiële methode van de American Oil Chemists Association (AOCS) aangeduid Cd-14-61.

De uitdrukking "vet" betekent hier ieder eetbaar vetzuurtriglyceride onverschillig oorsprong, of vast of vloeibaar bij kamertemperatuur. De uitdrukking "vet" omvat dus zowel gewoonlijk vloeibare als gewoonlijk vaste plantaardige en dierlijke vetten en oliën. De uitdrukking "olie" wordt gebruikt om die vetten aan te duiden, die ongemodificeerd gewoonlijk vloeibaar zijn.

Het geharde materiaal, dat bij de uitvinding wordt gebruikt, is een willekeurig interveresterd mengsel van verzadigde babasunootolie en een verzadigde tweede olie in gewichtsverhoudingen tussen 75 : 25 en 40 : 60, liefst tussen 60 : 40 en ca 60 : 40. Deze oliën moeten verzadigd zijn en joodgetallen bezitten van minder dan 2,0. Geschikte verzadigde vetten kunnen worden verkregen door hydrogeneren, ofwel gemengd of afzonderlijk, danwel door een passend vet te fractioneren. De interverestering wordt verkregen bij verhoogde temperaturen en onder vacuum bij aanwezigheid van een passende katalysator ter vorming van een produkt met een vastestofgehalte van niet minder dan ca 45% bij 33,3°C (zie de AOCS SFI-methode) en liefst met een Wiley smeltpunt tussen ca 44 en 49°C. Bij voorkeur moet het vastestofgehalte bij 33,3°C niet lager liggen dan 50% en moet het Wiley smeltpunt liefst zijn gelegen tussen 46 en 48°C. Het volledig verloop van de interveresteringsreactie wordt gewoonlijk bepaald door een verlaging met 5,5°C van het smeltpunt van het produkt vergeleken met het mengsel alvorens dit werd interveresterd.

Het is ook mogelijk het harde vet te vormen door de aangeduide olies eerst inter te veresteren en vervolgens te hydrogeneren tot de gewenste mate van verzadiging. Deze laatste methode verdient echter minder voorkeur omdat een volledig verloop van de interverestering minder gemakkelijk kan worden bepaald dan wanneer de interverestering na verzadiging van de materialen wordt uitgevoerd.

Essentieel voor de uitvinding is de toepassing als uitgangsmateriaal van babassunootolie, d.w.z. olie uit de babassunoot Attalea funifera of zijn equivalent wat betreft vetzuursamenstelling. Dergelijke equivalente vetzuursamenstellingen kunnen worden verkregen door fractioneren van andere laurieroliën. De toepassing van babassunootolie of equivalente materialen resulteert in een hard vet dat margarine van wisselende samenstelling mogelijk maakt met niettemin aanvaardbare eigenschappen terwijl gelijktijdig de gebruikelijke verwerking, inpakmachines en installaties kunnen worden gebruikt.

Ook is essentieel voor de uitvinding de toepassing van een uitgangsmateriaal van een tweede eetbare olie die verzadigd is tot een joodgetal van minder dan 2,0 en die bij voorkeur een smeltpunt heeft tussen 55 en 60°C. Deze tweede olie wordt met de verzadigde babassunootolie interveresterd waardoor een gehard vet ontstaat dat geen residu-trans-onverzadiging bezit. Het ligt binnen het bestek van de uitvinding passende dierlijke en plantaardige vetten toe te passen die verzadigd zijn tot joodgetallen van minder dan 2,0 en bij voorkeur smeltpunten bezitten tussen 55 en 60°C. Deze materialen verlenen een gewenst traject aan fysische eigenschappen en zijn vrij van trans-onverzadiging. De passende vetten zijn die van dierlijke of plantaardige herkomst, die bij verzadiging de gewenste eigenschappen opleveren, maar mogen in hun oorspronkelijke vorm, dus alvorens enige hydrogenering, joodgetallen bezitten tot ongeveer 60, bij voorkeur echter minder dan 50.

Mengsels of fracties van plantaardige vetten zoals palmolie en kokosnootolie alsmede dierlijke vetten, zoals talg, kunnen worden gebruikt voorzover zij aan de boven weergegeven criteria voldoen. Een voorkeurs plantaardig vet volgens de uitvinding is palmolie en een voorkeurs dierlijk vet is talg. Het vereiste lage trans-vet volgens de uitvinding wordt niet bereikt wanneer de tweede eetbare olie een onverzadigde olie is, zoals raapzaadolie (Canola-olie), katoenzaadolie, sojaboonolie of een sterk onverzadigde fractie van deze of andere vetten. Wanneer dergelijke vetten worden gebruikt en de hydrogenering wordt voortgezet tot een punt benodigd voor het bereiken van een smeltraject tussen 55 en 60°C, dan zullen trans-isomeergehalten overblijven, die aantoonbaar duidelijk hoger liggen dan 1%. En, indien de hydrogenering wordt uitgevoerd tot een overeenkomstig hoger smeltpunt is be-

reikt, dan levert het interveresteringsprodukt geen eetbaar vetprodukt met de gewenste SFI-waarden.

Op de markt worden margarines gewoonlijk in twee hoofdvormen verkocht, n.l. de harde of stijve margarine en de zachte of kuipmargarine. Harde of stijve margarine heeft een stevigheidsconsistentie overeenkomend met een penetratietraject van 65 - 120 in eenheden van 0,1 mm bij toepassing van een ASTM-vetkegel bij 7°C. Zachte of kuipmargarine heeft een consistentie overeenkomende met een penetratietraject van 130 - 210 in eenheden van 0,1 mm bij toepassing van dezelfde kegel. Een ondergeschikte hoeveelheid margarine wordt verkocht in een vorm die zo zacht is, dat hij nagenoeg vloeibaar mag worden genoemd, en tenminste uit een buigzame houder kan worden geknepen. De uitvinding is gericht op de produktie van eetbare vetprodukten die geschikt zijn voor de zachte of kuipvorm. De uitvinding betreft tevens vetprodukten die kunnen worden gebruikt voor het bereiden van margarine met een laag caloriegehalte, dieetmargarines, industriële versnijdingsmiddelen, mengsels met dieetprodukten en pasta's met minder dan 80% vet.

De SFI vaste stofwaarden benodigd voor een eetbaar vetprodukt dat in een zachte margarine moet worden gebruikt, zijn een minimaal vastestofgehalte van 9% bij 10°C, een minimaal vastestofgehalte van 5% bij 21°C en een maximaal vastestofgehalte van 4%. Bij voorkeur moet het maximale vastestofgehalte bij 10°C minder dan 12, bij 21 minder dan 7% en bij 33,3°C minder dan 3, liefst ongeveer 2% bedragen. Bij deze specificatie kan de margarine goed worden gesmeerd bij kamertemperatuur zonder merkbare olieafscheiding en blijft hij toch smeltend op de tong bij ongeveer 35,5°C. Een dergelijk produkt kan volgens de uitvinding worden bereid uit een eetbaar vetprodukt, dat een mengsel is van een vloeibare plantaardige olie en een gehard materiaal volgens de uitvinding waarbij het gehalte hard materiaal 5 - 20 gew.%, bij voorkeur 14 - 20% veelal meer dan 15, liefst 16 - 19 gew.%, bedraagt.

Voor uitknijpbare smeermaterialen met een minimaal gehalte aan gehard materiaal van 5 gew.% moeten de SFI-vastestof-cijfers bij het onderinde van de gegeven trajecten liggen en bij voorkeur een minimaal vastestofgehalte van 2% bij 10°C, van 1% bij 21°C en een maximaal vastestofgehalte van 1% bij 33,3°C bezitten. Liefst bedraagt het maximale vastestofgehalte bij 10°C ca 5% en bij 21°C : 3%.

Het is eerder in het Amerikaanse octrooischrift 3.617.308 voorgesteld bij het bereiden van margarines een willekeurig interveresterd produkt van een mengsel van volledig gehard palmkernolie en een volledig geharde plantaardige olie, zoals palmolie, raapzaadolie (Canola-olie), katoenzaadolie of sojaboonolie te gebruiken. De mengsels van het verkregen geharde en vloeibare plantaardige oliemateriaal bevatten 8 tot 15 gew.%, liefst 8 tot 12 gew.%, gehard materiaal. Een sluiteluitgangsmateriaal bij dit octrooischrift was palmkernolie, t.w. de olie van de kern van de palm Elaeis guineensis, een duidelijk ander uitgangsmateriaal dan bij de uitvinding wordt gebruikt, welke gebaseerd is op de toepassing van babassunootolie. Bovendien is het genoemde octrooischrift niet gericht op de produktie van een vet met een laag trans-isomeergehalte en is in feite van de diverse geharde plantaardige oliën welke voor het veresteringsprodukt kunnen worden gebruikt, alleen palmolie geschikt voor de vorming van een produkt zonder trans-onverzadiging. De sojaboonolie, raapzaadolie (Canola-olie) en katoenzaadolie bevatten bij harding tot slechts 55°C, het onderende van het in het octrooischrift weergegeven traject, aantoonbare hoeveelheden trans-isomeren.

De mogelijkheid een eetbaar vetprodukt met tot 95 gew.% vloeibare plantaardige olie te formuleren maakt het mogelijk hoge niveaus aan polyonverzadigd materiaal te bereiken in kuip- of vloeibare preparaten volgens de uitvinding. Algemeen gesproken kunnen volgens de uitvinding hogere poly-onverzadigde niveaus in margarines worden bereikt dan bij gebruikelijk geformuleerde margarines terwijl tegelijkertijd trans-onverzadigde isomeren uit het produkt afwezig zijn.

Een lange reeks eetbare vloeibare plantaardige oliën kan worden gebruikt voor het bereiden van een eetbaar vetprodukt uit het interveresterde geharde materiaal, zoals saffloerolie, zonnebloemolie, sojaboonolie, maisolie, katoenzaadolie, raapzaadolie (Canola-olie), aardnootolie, lijnzaadolie en tarwekiemolie. De meest geschikte vloeibare plantaardige olies hebben een verhouding van poly-onverzadigd tot verzadigd (P/S) van meer dan 2 : 1.

De volgens de uitvinding verkregen vetmengsels kunnen worden geëmulgeerd tot margarines en wel op een gebruikelijke wijze maar eveneens tot mengsels en pasta's. Meestal wordt het eetbare vetpro-

dukt geëmulgeerd met een waterfase bij verhoogde temperaturen waarbij het vetprodukt vloeibaar is, waarna vervolgens snel wordt gekoeld. Deze procedure kan worden uitgevoerd met gebruikelijke apparatuur, zoals een of meer tubulaire warmteuitwisselaars, b.v. een Votator-apparatuur, waarin de emulsie wordt opgewerkt tot een water-in-olie-emulsie met een passende consistentie voor smeren. De extra gekoelde emulsie wordt vervolgens in houders afgevuld.

Desgewenst kan het aanvankelijke vetmengsel nog worden gekristalliseerd hetzij voor of na emulgeren of voor de uiteindelijke koeltrap, en voorts kan b.v. een kristallisatie worden verkregen door enige tijd in de apparatuur te laten rusten, b.v. een Votator B-eenheid of een klopeenheid alvorens de plastische emulsie af te vullen. Ook kan de plastische emulsie mechanisch worden bewerkt tussen de rust- of bewerkingsapparatuur en de vul- of vormapparatuur.

De uitvinding wordt door de volgende voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeeld 1

Dit voorbeeld illustreert de vorming van een hard materiaal met een laag trans-isomeergehalte uit babassunootolie en palmolie dat in de onderhavige produkten kan worden gebruikt.

Babassunootolie werd bij 149°C gehydrogeneerd onder toepassing van een suspensie van 0,2% nikkelkatalysator (26% Ni) berekend op de olie en wel tot een joodgetal van minder dan 2,0 waardoor een verzadigd produkt werd verkregen met een smeltpunt van 45°C . De palmolie werd overeenkomstig gehydrogeneerd met een nikkelkatalysator tot een joodgetal van minder dan 2,0 waarbij een verzadigd produkt ontstond met een smeltpunt van 60°C . De gehydrogeneerde materialen werden gefiltreerd om het nikkel te verwijderen.

De verkregen verzadigde babassunootolie en verzadigde palmolie werden gemengd in een gewichtsverhouding van 70 : 30 en met stoom doorblazen om het vrije vetzuurgehalte beneden 0,03 gew.% te brengen. Onder een hoog vacuum van 2 - 3 mm Hg werd het mengsel bij aanwezigheid van 0,05% natriummethoxydekatalysator onder 15 minuten roeren op 121°C verhit. Een monster van het produkt werd geanalyseerd om na te gaan of de interverestering volledig was, zoals wordt bepaald door een verlaging van $5,5^{\circ}\text{C}$ van het smeltpunt van het produkt vergeleken met het meng-

sel vóór de interverestering.

De temperatuur werd vervolgens op 82°C verlaagd en 0,4 gew.% van een 30%'s waterige oplossing van magnesiumsulfaat in heet water toegevoegd om katalysatorresten te ontleden. De temperatuur werd
5 vervolgens weer verhoogd op 99°C en 1% bleekaarde toegevoegd om het produkt te bleken. Vervolgens werd het interveresterde materiaal afgekoeld en gefiltreerd.

Het geharde produkt had een SFI vastestofgehalte van 36,0% bij 33,3°C en een Wiley-smeltpunt van 43°C. Bovendien bleek
10 het geharde produkt geen trans-isomere vormen als bepaald volgens infrarood-spectrofotometrie te bevatten.

Voorbeeld 2

Dit voorbeeld geeft het mengen weer van een gehard materiaal volgens voorbeeld 1 met een vloeibare plantaardige olie en de
15 vorming van een kuipmargarine met een laag trans-isomeergehalte uit dit mengsel.

Het geharde materiaal volgens voorbeeld 1 werd gemengd met zonnebloemolie tot een mengsel met 16 gew.% hard materiaal. Het verkregen mengsel had een onverzadigde tot verzadigde verhouding van
20 2,2 : 1 (57% poly-onverzadigd en 24% verzadigd, berekend op het totale gewicht van het vet), en vertoonde de volgende SFI-vastestofwaarden:

9,4% bij 10°C,
6,2% bij 21°C en
2,0% bij 33,3°C.

25 Het mengsel werd gecombineerd met ca 20% van zijn gewicht aan een waterfase en met de gebruikelijke Votator A-eenheden en werk-B eenheid verwerkt tot een water-in-olie-emulsie, die vervolgens werd ingepakt als een kuipmargarine. De verkregen margarine smeerde gemakkelijk, vertoonde geen olieafscheiding tijdens de verwerking of na
30 dien bij kamertemperatuur en voelde prettig aan in de mond. Deze margarine had een penetratie van 160 in eenheden van 0,1 mm bij toepassing van een ASTM-vetkegel bij 7,2°C.

Voorbeeld 3

35 Dit voorbeeld geeft de vorming weer van een gehard materiaal met een laag trans-isomeergehalte overeenkomstig voorbeeld 1, alleen was de gewichtsverhouding 55% verzadigde babassunootolie op 45%

verzadigd talgvet, welk materiaal vervolgens werd interveresterd. Het geharde materiaal dat aldus werd verkregen had een SFI vastestof-waarde van 45,7% bij 33,3°C en een Wiley-smeltpunt van 46,7°C.

C O N C L U S I E S

=====

1. Werkwijze voor het vormen van een gehard vetmateriaal bruikbaar voor de bereiding van een eetbaar vetprodukt met een laag trans-isomeergehalte, met het kenmerk, dat men een willekeurig interveresterd mengsel van een verzadigde babassunootolie met een joodgetal van
5 minder dan 2,0 en een tweede verzadigde eetbare olie met een joodgetal van minder dan 2,0 vormt, welk mengsel de babassunootolie en de tweede olie in gewichtsverhoudingen tussen 75 : 25 en 40 : 60 bevat, welk interveresterd mengsel een gehard materiaal vormt met een SFI vastestofgehalte van tenminste ca 45% bij 33,3°C.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het geharde materiaal wordt gemengd met een vloeibare plantaardige olie en wel in zodanige verhoudingen, dat het verkregen mengsel voor 5 - 20% uit het geharde materiaal bestaat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk,
15 dat de tweede olie een smeltpunt heeft tussen 55 en 60°C.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het verkregen harde vetmateriaal een Wiley-smeltpunt bezit tussen 44,4 en 49°C.
5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk,
20 dat het geharde materiaal en de vloeibare plantaardige olie zodanig worden gemengd, dat het verkregen mengsel een SFI vastestofgehalte bezit van tenminste 9% bij 10°C, van tenminste 5% bij 21°C en maximaal 3% bij 33,3°C.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat
25 het mengsel voor 14 - 20 gew.% uit gehard vetmateriaal bestaat.
7. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het mengsel 16 - 19 gew.% aan gehard materiaal bevat.
8. Werkwijze volgens conclusies 4 - 7, met het kenmerk, dat het verkregen mengsel een SFI-vastestofgehalte van maximaal 12% bij
30 10°C en 7% bij 21°C bevat.
9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 8, met het kenmerk, dat de verzadigde babassunootolie en/of de tweede olie wordt bereid door hydrogeneren.

10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 9, met het kenmerk, dat de tweede olie een vet van dierlijke of plantaardige herkomst is met een joodgetal van ten hoogste 60 en liefst minder dan 50 vóór de hydrogenering.
- 5 11. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, met het kenmerk, dat de tweede olie palmolie, kokosnootolie, talgvet of combinaties daarvan is.
12. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, met het kenmerk, dat de tweede olie in hoofdzaak uit palmolie bestaat.
- 10 13. Werkwijze volgens conclusies 2 - 12, met het kenmerk, dat de vloeibare plantaardige olie wordt gevormd door saffloerolie, zonnebloemolie, sojaboonolie, maisolie, katoenzaadolie, raapzaadolie, aardnootolie, lijnzaadolie of tarwekiemolie, danwel mengsels daarvan.
14. Werkwijze volgens conclusies 1 - 13, met het kenmerk,
- 15 dat het geharde materiaal een SFI-vastestofgehalte van 50% bij 33,3°C bezit.
15. Werkwijze volgens conclusies 1 - 14, met het kenmerk, dat men het verkregen mengsel tot een zachte kuip-margarine verwerkt.
16. Gehard vetmateriaal voor het bereiden van een eet-
- 20 baar vetprodukt met een laag trans-isomeergehalte en een gehalte aan SFI-vastestof van tenminste 45% bij 33,3°C, welk gehard materiaal een willekeurig interveresterd mengsel van verzadigde babassunootolie met een joodgetal van minder dan 2,0 en een tweede verzadigde eetbare olie met een joodgetal van minder dan 2,0 is, waarbij het mengsel de babassunootolie
- 25 en de tweede olie in gewichtsverhoudingen van 75 : 25 tot 40 : 60 bevat.
17. Een eetbaar vetprodukt met een laag trans-isomeergehalte, bestaande uit een mengsel van een gehard vetmateriaal volgens conclusie 16 en een vloeibare plantaardige olie.