(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 922973 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 922973

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
A23L 1/221
A23L 1/302
A23G 3/30

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.06.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.06.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.12.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.06.1991 US 722692

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **WM. Wrigley Jr. Company,** 410 North Michigan Avenue, Chicago, IL 60611, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Barkalow, David G.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Greenberg, Michael J.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **McGrew, Gordon N.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Purukumissa minttuöljyn antioksidanttina käytettävä tokoferoliseos

Tokoferolblandning för användning som antioxidant för krusmyntolja i tuggummi

Tokoferoliseos käytettäväksi minttuöljyn hapettumisenestoaineena purukumissa

Keksintö koskee minttuöljyä ja mintunmakuisia purukumikoostumuksia, jotka sisältävät tietyn tokoferolihomologien seoksen, jolla saadaan parempi hapettumisenestovaikutus.

Kuten alalla tiedetään, sisältävät purukumikoostumukset lukuisia aineosia, joista jotkut ovat alttiita pilaantumaan hapettumalla säilytyksen aikana. Minttuöljyt ovat tärkeitä purukumiaineosia, jotka vaativat stabilointia sekä ennen minttuöljyn tuomista purukumikoostumukseen että sen jälkeen. Termillä "minttuöljy" tarkoitetaan rajoittamatta piparminttuöljyä, viherminttuöljyä, maissiminttuöljyä sekä skottilaista viherminttuöljyä. Piparminttuöljyn käyttö purukumeissa parannettuna pienellä määrällä viherminttuöljyä esitetään US-patentissa 4 948 595, Patel et al.

Monia synteettisiä hapettumisenestoaineita käytetään laajasti minttuöljyn ja mintunmakuisten purukumikoostumusten stabiloinnissa. Eräitä huomionarvoisimmista synteettisistä hapettumisenestoaineista ovat butyloitu hydroksianisoli (BHA), butyloitu hydroksitolueeni (BHT) ja tertiäärinen butyylihydrokinoni (TBHQ). Vaikka BHA, BHT ja TBHQ ovatkin tehokkaita estämään ja vähentämään minttuöljyn ja mintunmakuisten purukumikoostumusten hapettumista, nämä yhdisteet on eläinkokeissa todettu karsinogeenisiksi.

Tokoferolit ovat luonnossa esiintyviä yhdisteitä, joilla tiedetään olevan hapettumista estäviä ominaisuuksia. Tavallisin tokoferoli, alfa-tokoferoli, tunnetaan myös E-vitamiinina. Muita tavallisia homologeja ovat beta-, gamma- ja delta-tokoferolit. Kaikki nämä tokoferolihomologit ovat FDA:n hyväksymiä lisäaineita, jotka eläinkokeissa on todettu turvallisiksi. Luonnon tokoferoleja on tavallisesti johdettu

kasviöljyistä, erityisesti soijaöljystä. Tokoferolia on myös monissa mausteissa, hedelmissä, pähkinöissä, siemenissä ja muissa kasvin osissa.

Valitettavasti tokoferolien on todettu olevan yleensä tehottomampia estämään minttuöljyn ja mintunmakuisen purukumin hapettumista kuin BHA ja BHT. Tokoferolin käyttöpitoisuudella on myös yläraja, jonka yläpuolella minttuöljyn hapettuminen alkaa taas lisääntyä. Tokoferoleja on käytetty menestyksellä purukumistabilisaattoreina yhdessä tiettyjen synteettisten stabilisaattoreiden kanssa. US-patentti 4 489 099, Shaheen et al., esittää E-vitamiinitokoferolin käytön yhdessä dilauryylitiodipropionaatin (DLTDP) kanssa. Aiemmin on kuitenkin ollut vähemmän tehokasta käyttää tokoferoleja yksistään minttuöljyssä tai mintunmakuisissa (tai muissa) purukumikoostumuksissa.

On keksitty, että tiettyjen tokoferolihomologien seoksella tietyssä suhteessa hapettumisenesto-ominaisuudet paranevat yllättäen ja odottamatta kun sitä käytetään minttuöljyssä ja mintunmakuisissa purukumikoostumuksissa. Keksinnössä käyttökelpoiset homologiseokset ovat tehokkaampia minttuöljyn hapettumisen estäjinä kuin mikään koostumuksen homologeista yksinään käytettynä. Keksinnössä käyttökelpoiset tokoferolikoostumukset sisältävät vähintään kolme tokoferolihomologia, alfa-, gamma- ja deltahomologia tiettyinä suhteina. Beta-tokoferolia ja mahdollisesti muita homologeja voi olla mukana pieniä määriä.

Esitettynä aktiivisen aineosan prosenttiosuuksina (ts. painoprosentteina koko tokoferolista) edullinen alue on 7 - 15 % alfa-tokoferolia, 45 - 70 % gamma-tokoferolia ja 20 - 35 % delta-tokoferolia. Edullisin alue on 9 - 13 % alfa-tokoferolia, 55 - 63 % gamma-tokoferolia ja 27 - 32 % delta-tokoferolia. Keksinnössä käytettävät tokoferoliseokset voivat

olla luonnossa esiintyviä tuotteita, luonnossa esiintyvien tuotteiden seoksia, luonnossa esiintyvien tuotteiden muunnoksia, seoksia luonnossa esiintyvien tuotteiden tokoferolikomponenteista ja lisätyistä tokoferolikomponenteista.

Tavallisesti tokoferoliseokset ovat laimentimessa, tavallisimmin kasvisöljyssä. Laimentimen määrä ei ole hapettumiseneston kannalta tärkeä. Noin 70 % aktiivitaso (tarkoittaa noin 70 paino-% tokoferolia ja noin 30 paino-% laimenninta) on edullinen viskositeetin ja käsittelyn kannalta.

Pitäen mielessä edellä esitetyt seikat koskevat keksinnön piirteet ja edut minttuöljyn, erityisesti piparminttuöljyn, stabilointisysteemiä, joka minimoi minttuöljyn hapettumisen ilman kyseenalaisia synteettisiä hapettumisenestoaineita kuten BHA:ta ja BHT:tä.

Keksinnön piirteenä ja etuna ovat myös purukumikoostumuksissa käytettävät minttuöljykoostumukset, erityisesti piparminttuöljykoostumukset, jotka ovat varastointistabiileja ja jotka eivät sisällä kyseenalaisia synteettisiä hapettumisenestoaineita.

Keksinnön piirteenä ja etuna on myös minttuöljyä sisältävät purukumikoostumukset, jotka ovat stabiileja ja täysin käyttöturvallisia ihmiselle ja joilla vältytään käyttämästä kyseenalaisia BHA- ja BHT-hapettumisenestoaineita.

Keksinnön nämä ja muut edut käyvät ilmi seuraavasta selityksestä, joka yhdessä siinä olevien esimerkkien ja piirrosten kanssa luettuna esittää kohta keksinnön edullisia esimerkinomaisia toteutuksia. Tulisi ymmärtää, että tämä selitys on havainnollistava eikä rajoittava mukana olevien patenttivaatimusten ja niiden vastineiden määrittäessä keksinnön piirin.

Kuvio 1 esittää hapettumisen ajan funktiona piaprminttuöljynäytteille, jotka oli stabiloitu Tenox GT-2-tuotteella ja oleellisesti puhtaalla alfa-, beta- ja delta-tokoferolilla, sekä stabiloimattomalle piparminttuöljynäytteelle. Tenox GT-2 on kaupallinen tokoferoliseos, joka sisältää 10,2 % alfa-tokoferolia, 61,6 % gamma-tokoferolia ja 28,2 % delta-tokoferolia (laskettuna kaikesta tokoferolista) soijaöljylaimentimessa (70 % tokoferoliseos, 30 % soijaöljyä). Koeolosuhteet on annettu jäljempänä esimerkeissä 1, 2, 3, 4 ja 9.

Kuvio 2 esittää hapettumisen ajan funktiona piaprminttuöljynäytteille, jotka oli stabiloitu Tenox Gt-2:lla ja erilaisilla E-vitamiiniseoksilla, sekä stabiloimattomalle näytteelle. Kuvio 2 kuvaa tuloksia jäljempänä esitettävistä esimerkeistä 1, 5, 6, 7 ja 9.

Kuvio 3 esittää hapettumisen ajan funktiona piaprminttuöljynäytteille, jotka oli stabiloitu Tenox-GT-2:lla, Covi-Ox T-70:llä ja E-vitamiinilla. Covi-Ox T-70 on kaupallinen tokoferoliseos, joka sisältää 12 % alfa-tokoferolia, 2 % beta-tokoferolia, 30 % delta-tokoferolia ja 56 % gamma-tokoferolia laimennettuna 30 %:lla kasvisöljyä. Kuvio 3 kuvaa koetuloksia esimerkeistä 1, 5 ja 8.

Hapettuminen aiheuttaa ei-toivottuja muutoksia minttuöljyn ja minttuöljyä sisältävien purukumikoostumusten maussa. Purukuminvalmistajien päätarkoituksena on aina ollut ylläpitää maun laatu ja pidentää purukumin varastointi-ikää, mukaan luettuna mintunmakuiset purukumit. Sen vuoksi minttuöljyn hapettuminen ja sen haitallinen vaikutus makuun on keskeinen mielenkiinnon kohde purukuminvalmistajilla.

Minttuöljyt ja erityisesti varsinkin piparminttuöljy sisältävät useita helposti hapettuvia avainkomponentteja. Seuraava taulukko 1 esittää luettelon piparminttuöljykomponenteista

ja osuuksista ja puoliintumisajoista piparminttuöljyssä 85 °F:ssa ja 100 psi happipaineessa.

Taulukko 1

Piparminttuöljyn koostumus ja piparminttuöljyn aineosien puoliintumisajat

Komponentti	Osuus piparminttuöljyssä*	Hapettumisen puoliintumisaika (päiviä, 85°F, 100 psi happipaine)-
alfa-pineeni	1,4	96,4
beta-pineeni	1,8	
sabineeni	0,8	
myrseeni	0,3	111,0
alfa-terpineeni	0,4	16,5
limoneeni	2,5	103,4
1,8-sineoli	7,3	
cis-osimeni	0,4	25,8
gamma-terpineeni	0,4	19,5
trans-osimeni	0,1	25,9
p-kymeeni	0,1	
terpinoleeni	0,1	
3-oktanoli	0,3	34,7
1-okteeni-3-oli	0,1	115,9
trans-sabineenihydraatti	1,0	
mentoni	18,7	
mentofuraani	3,0	36,3
isomentoni	2,5	
linalo-oli	0,3	
cis-sabineenihydraatti	0,1	
beta-burboneeni	0,5	
mentyyliasetaatti	3,6	
neomentoli	3,1	
beta-karyofylliini	0,5	34,1
neoisomentyyliasetaatti	0,1	

Taulukko 1 (jatkettu)

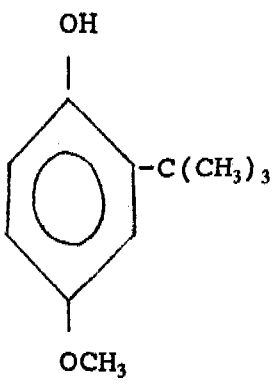
Komponentti	Osuus piparminttuöljyssä*	Hapettumisen puoliintumisaika (päiviä, 85°F, 100 psi happipaine)-
neoisomentoli	0,4	
mentoli	40,0	
pulegoni	0,8	
alfa-terpineoli	0,1	
germakreeni D	1,3	24,4
piperitoni	0,3	
viridifloroli	0,2	

*Lähde: Perfumer & Flavorist, vol. 14, marraskuu/joulukuu 1989, s. 21, artikkelin otsikko "Peppermint Oil Differentiation", Shu ja Harris.

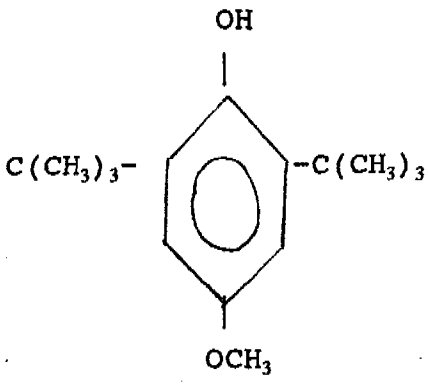
- Tulokset otettu 12 valitusta komponentista

Myös muut minttuöljyt sisältävät hapettuvia komponentteja, joita on mukana piparminttuöljyssä. Esimerkiksi viherminttuöljy ja skottilainen viherminttuöljy sisältävät alfa-pineeniä, limoneenia, 3-oktaniolia ja beta-pineeniä muiden komponenttien ohessa. Maissiminttuöljy sisältää alfa-pineeniä, myrseeniä, limoneenia, gamma-terpineeniä, 3-oktanolia, mentofuraania, beta-karyofylliiniä, germakreeni D:tä ja beta-pineeniä muiden komponenttien ohessa. Sen vuoksi piparminttuöljyä stabiloiva hapettumisenestoaine on yleensä käyttökelpoinen myös muiden minttuöljyjen stabiloinnissa.

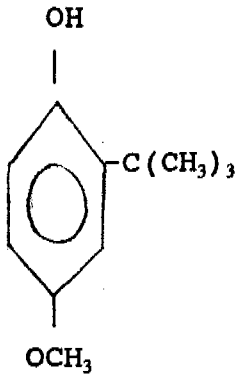
Aiempia synteettisiä hapettumisenestoaineita BHA:ta, BHT:tä ja TBHQ:ta on ensisijassa käytetty piparminttuöljyn ja muiden mintunmakuisten öljyjen stabilointiin. Yleispiirre, joka tekee nämä yhdisteet tehokkaiksi hapettumisenestoaineiksi, on niiden fenolipohjainen rakenne, joka esitetään seuraavassa:



BHA



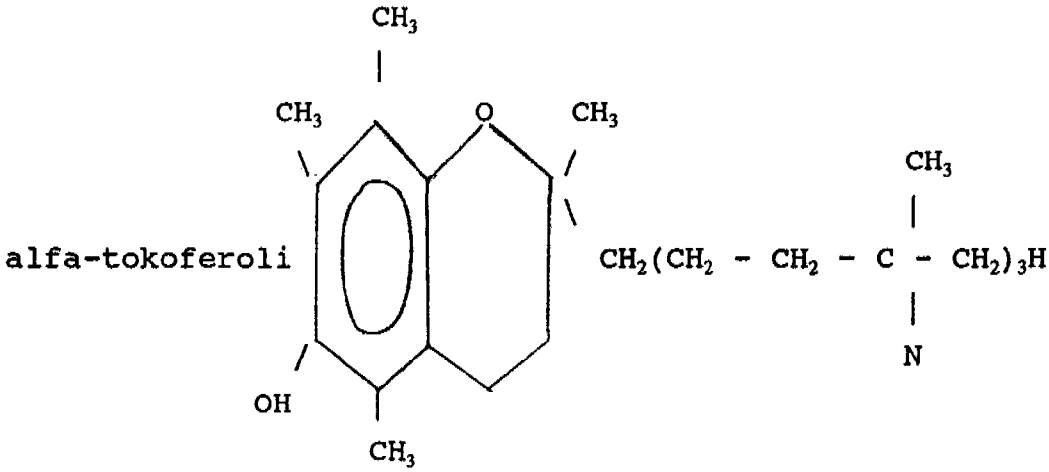
BHT

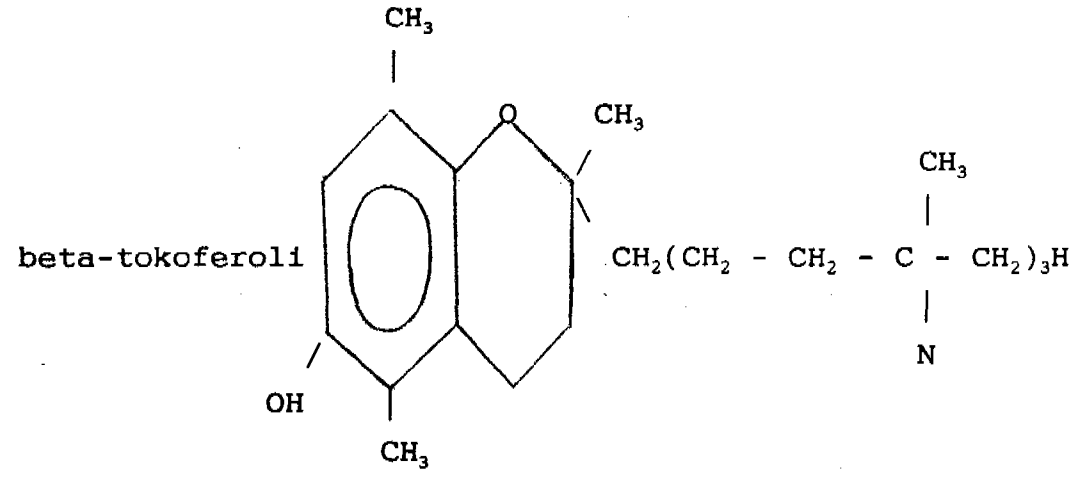


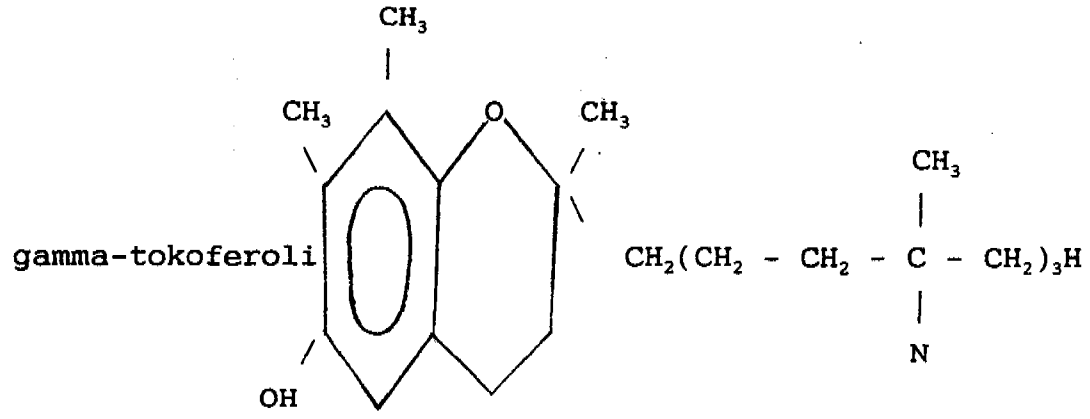
TBHQ

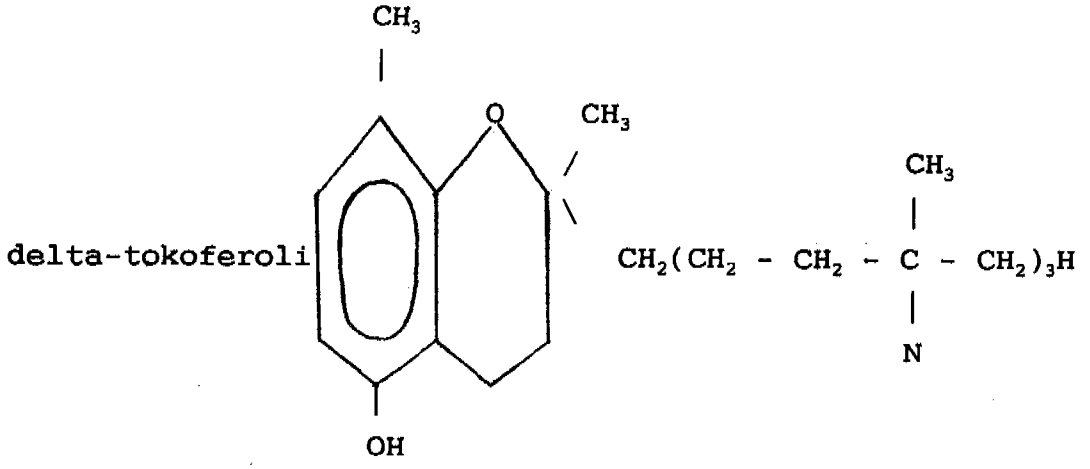
Tokoferolit ovat luonnoaineita, joita tavataan kasveissa ja kasvien siemenissä kuten soijapavussa, auringonkukansiemenissä sekä erilaisissa hedelmissä ja pähkinöissä. Se seikka, että tokoferolit ovat peräisin luonnosta, tekee ne synteettisiä hapettumisenestoaineita houkuttelevammiksi purukumivalmistajille ja kuluttajille. Hapettumiseneston kannalta tokoferolit ovat mielenkiintoisia, koska ne sisältävät samankaltaisia fenolityyppisiä ryhmiä kuin mitä on löydetty BHA:sta, BHT:stä ja TBHQ:sta:

alfa-tokoferoli









Erikseen tarkasteltuina eri tokoferolihomologeilla tiedetään olevan erilainen kemiallinen aktiivisuustaso, mukaan luettuna

erilainen hapettumisenestoaktiivisuuden taso. Tästä syystä on kehitetty menetelmiä yksittäisten homologien eristämiseksi seoksesta ja tokoferolien muuntamiseksi yhdestä homologista toiseksi. Näitä menetelmiä on esitetty US-patentissa 4 977 282, Baldwin et al.

Ennen tätä keksintöä ei kuitenkaan ole ollut tiedossa, että tokoferolihomologien tietyillä seoksilla on minttuöljyssä korkeampi hapettumisenestoaktiivisuuden taso kuin millään homologeista erikseen. Mikä tärkeintä, aiemmin ei tiedetty, että tokoferolihomologien tiettyjä seoksia voitaisiin käyttää menestyksekkäästi hapettumisenestoaineina sovellutuksissa, joissa yksittäiset homologit ovat osoittautuneet tehottomiksi, nimittäin minttuöljyssä ja mintunmakuisissa purukumisovellutuksissa.

Kuten edellä esitettiin keksintö koskee sellaisten tokoferoliseosten käyttöä, joilla on parempi hapettumisenestoaktiivisuus minttuöljyssä ja minttuöljyä sisältävissä purukumeissa. Tokoferoliseoksen edullinen määrä riippuu varsinaisesta minttuöljystä ja/tai varsinaisesta purukumikoostumuksesta. Yleensä edullinen tokoferolimäärä on suurempi kun minttuöljyä on määrä käyttää purukumissa. Tämä johtuu siitä, että osa hapettumisenestoaineesta voi migroitua minttuöljystä kumiperustaan.

Seuraavaan taulukkoon 2 on koottu sekä keksinnön mukaisen tokoferoliseoksen edullinen koostumus että edulliset minttuöljyssä ja mintunmakuisessa purukumissa käytettävät määrät.

TAULUKKO 2

KÄYTETYT TEKOFEROLIKOOSTUMUKSET JA -MÄÄRÄ

	(A)	(B)	(C)
	tekoferolikoostumus (paino-% koko tokoferolista laskettuna)	minttuöljyssä käytetty määrä (paino-% tokoferoleja minttuöljyssä)	purukumiin tarkoitetussa minttuöljyssä käytetty määrä (paino-% tokoferoleja minttuöljyn painosta laskettuna)
Eräs alue	7-15% alfa-tokoferolia 45-70% gamma-tokoferolia 20-35% delta-tokoferolia	tekoferoleja yhteensä 0,05-0,5%	korkeintaan 3% mutta voi vaihdella huomattavasti
Eräs alue	9-13% alfa-tokoferoleja 55-63% gamma-tokoferolia 27-32% delta-tokoferolia	tokoferoleja yhteensä 0,07-0,18%	korkeintaan 2%

Sarake B taulukossa 2 kuvaa tokoferolimäärää, joka on välttämätön käyttämättömän minttuöljyn stabiloinnissa, kuten minttuöljyn varastoinnissa. Sarake C osoittaa, että hapettumisenestotasoa voi olla nostettava ennen minttuöljyn sekoittamista muiden purukumikomponenttien kanssa tai sen aikana.

Mintunmakuisessa purukumissa tyypillisesti käytetty minttuöljymäärä vaihtelee välillä 0,5 - 3 % purukumituotteen painosta laskettuna ja tyypillisimmillään se on noin 1 %. Tokoferolimäärä, joka tarvitaan stabiloimaan purukumissa oleva minttuöljy, vaihtelee riippuen minttuöljyn ja muiden purukumikomponenttien määrästä ja tyypistä. Sen vuoksi sarakkeen C hapettumista estävät määrät voidaan esittää vain yleisesti ja ne tulisi optimoida erikseen yksittäisille purukumeille.

Käytettäessä minttuöljyä purukumissa on edullista, että tokoferoliseos sekoitetaan etukäteen minttuöljyn kanssa. Tokoferoliseos voidaan vaihtoehtoisesti sekoittaa purukumiin yhdessä minttuöljyn kanssa. Kummassakin tapauksessa tokoferoli tulisi sekoittaa perusteellisesti tuotteen kanssa homogeenisen seoksen valmistamiseksi.

Yleensä purukumikoostumus sisältää vesiliuokoisen massaosan, veteen liukenemattoman purukumiperusosan ja tyypillisesti veteen liukenemattomia makuaineita. Vesiliukoinen osuus hajaantuu makuaineosan kanssa jonkin ajan kuluttua pureskeltaessa. Kumiperusosa säilyy suussa koko pureskelun ajan.

Liukenematon kumiperusta sisältää yleensä elastomeereja, hartseja, rasvoja, öljyjä, vahoja, pehmittimiä ja epäorgaanisia täyteaineita. Elastomeeri voi olla polyisobuteeni, isobuteeni/isopreeni-kopolymeeri, styreenibutadieenikumi tai luonnon lateksi kuten chicle. Hartseja voivat olla polyvinyyliasetaatti ja terpeenihartsit. Matalan molekyylipainon omaava polyvinyyliasetaatti on edullinen hartsi. Rasvoja ja öljyjä voivat olla eläinrasvat kuten laardi ja tali, kasvisöljyt kuten soija- ja puuvillansiemenöljyt, hydratut ja osittain hydratut kasvisöljyt sekä kaakaovoi. Yleisesti käytettyjä vahoja ovat petrolivahat kuten paraffiini ja mikrokiteinen vaha, luonnon vahat kuten mehiläisvaha, kandelillavaha, karnaubavaha ja polyeteenivaha. Edullisesti vahojen sulamis-

piste on välillä 95 - 240 °F.

Kumiperus sisältää tyypillisesti täyteainekomponenttia kuten kalsiumkarbonaattia, magnesiumkarbonaattia, talkkia, dikalsiumfosfaattia ja vastaavaa; elastomeereja, mukaan luettuna glyserolimonostearaatti ja glyserolitriasetaatti; sekä valinnaisia aineosia kuten hapettumisenestoaineita, väriaineita ja emulgointiaineita. Kumiperus muodostaa noin 5 - 95 % purukumikoostumuksen painosta, tyypillisemmin 10 - 50 % purukumin painosta ja tyypillisimmin 25 - 35 % purukumin painosta.

Purukumin vesiliukoinen osuus voi sisältää pehmittimiä, massan makeutusaineita, voimakkaita makeutusaineita ja niiden yhdistelmiä. Pehmittimiä lisätään purukumiin kumin purettavuuden ja suutuntuman optimoimiseksi. Pehmittimet, jotka tunnetaan myös plastisoijina tai plastisointiaineina, muodostavat yleensä noin 0,5 - 15 % purukumin painosta. Pehmittimiä voivat olla glyseriini, lesitiini ja niiden yhdistelmät. Pehmittiä voivat olla myös vettä sisältävät makeutusaineliuokset kuten sellaiset, jotka sisältävät sorbitolia, hydrattuja tärkkelyshydrolysaatteja, maissisiirappia ja niiden yhdistelmiä.

Massamakeutusaineet muodostavat 20 - 80 % purukumin painosta ja niitä ovat sekä sokeriset että sokerittomat makeutusaineet ja komponentit. Sokerisia makeutusaineita voivat olla sakkaridia sisältävät komponentit mukaan luettuna mutta rajoittamatta sukroosi, dekstroosi, maltoosi, dekstriini, kuivattu invertti-sokeri, fruktoosi, levuloosi, galaktoosi, maissisiirappikiintoaineet ja vastaavat, yksin tai yhdessä. Sokerittomia makeutusaineita ovat komponentit, joilla on makeutusominaisuuksia mutta jotka eivät ole yleisesti tunnettuja sokereita. Sokerittomia makeutusaineita ovat rajoittamatta sokerialkoholit kuten sorbitoli, mannitoli, ksylitoli, hydratut tärkkelyshydrolysaatit, maltitoli ja vastaavat yksinään tai yhdessä.

Myös voimakkaita makeutusaineita voi olla läsnä. Näitä ovat rajoittamatta sukraloosi, aspartaami, asesulaamin suolat, alitaami, sakkariini ja sen suolat, syklaamihappo ja sen suolat, dihydrokalkonit, taumatiini, monelliini ja vastaavat, yksin tai yhdessä.

Yhdistelmiä sokerisista ja/tai sokerittomista makeutusaineista voidaan käyttää purukumissa. Makeutusaineet voivat myös toimia purukumissa kokonaan tai osaksi vesiliukoisina massaa lisäävinä aineina. Lisäksi myös pehmittimet voivat tuoda lisämakeutta esimerkiksi vesiliukoisten sokeri- tai alditoliliuosten kanssa.

Purukumissa on yleensä mukana yhtä tai useampaa makuainetta noin 0,1 - 10 % purukumin painosta, edullisesti 0,5 - 3 % purukumin painosta. Makuaineita ovat eteeriset öljyt, synteettiset makuaineet ja niiden seokset mukaan luettuna mutta rajoittamatta kasvi- ja hedelmäperäiset öljyt kuten sitruunaöljyt, hedelmäesanssit, piparminttuöljy, viherminttuöljy, muut minttuöljyt, neilikkaöljy, talvikkiöljy, anis ja vastaavat. Myös keinotekoisia makuaineita ja komponentteja voidaan käyttää. Luonnon ja keinotekoiset makuaineet voidaan yhdistää millä tahansa aistinvaraisesti hyväksyttävällä tavalla.

Purukumiin voidaan sisällyttää myös valinnaisia aineosia, kuten väriaineita, emulgointiaineita ja farmaseuttisia aineita.

Purukumi valmistetaan yleensä lisäämällä peräkkäin erilaiset purukumiaineosat missä tahansa alalla tunnetussa kaupallisessa sekoittajassa. Sen jälkeen kun aineosat on sekoitettu perusteellisesti, kumimassa poistetaan sekoittajasta ja muotoillaan haluttuun muotoon, esimerkiksi telaamalla levyiksi ja leikkaamalla nauhoiksi, ekstrudoimalla paloiksi tai valamalla pelleteiksi. Yleensä aineosat sekoiteaan sulattamalla ensin

kumiperusta ja lisäämällä se käynnissä olevaan sekoittajaan. Kumiperusta voidaan vaihtoehtoisesti sulattaa sekoittajassa. Väriaineet ja emulgointiaineet voidaan lisätä samaan aikaan.

Pehmitin kuten glyseriini voidaan lisätä seuraavaksi yhdessä siirapin ja osan massaosuuden kanssa. Loput massaosasta voidaan lisätä sitten sekoittajaan. Makuaineet lisätään tyypillisesti viimeisen massaosan kanssa. Koko sekoitusprosessi kestää tavallisesti 5 - 15 minuuttia, joskin toisinaan tarvitaan pitempiä sekoitusaikoja. Alan ammattilaiset tietävät, että muutoksia tähän sekoitusmenetelmään ja muihin sekoitusmenetelmiin voidaan tehdä.

Monet muutokset ja muunnokset edellä esitettyihin keksinnön toteutuksiin ovat ilmeisiä alan ammattilaiselle. Seuraavia esimerkkejä ei ole laadittu keksintöä rajoittamaan vaan ne ovat mukana pelkästään edullisten toteutusten havainnollistamiseksi.

Esimerkki 1

250 g piparminttuöljyä pantiin 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiaan. 0,25 g Kodak Tenox GT-2:ta (70 % tokoferoliseosta 30 %:ssa soijaöljyä) lisättiin ja sekoitettiin perusteellisesti, jolloin aktiiviseksi tokoferolipitoisuudeksi saatiin 0,07 %. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Parr-pommireaktori paineistettiin 100 psi paineeseen hapella ja pantiin 85 °F:seen uuniin.

Käytetty Kodak Tenox GT-2 -erä sisälsi 10,3 % alfa-tokoferolia, 61,4 % gamma-tokoferolia ja 28,3 % delta-tokoferolia koko tokoferolin painosta laskettuna, ja sisälsi yhteensä 68,4 % aktiivista tokoferolia ja 31,6 % lamenninta. Tenox GT-2 on keksinnössä käyttökelpoinen. Vertailua varten valmistettiin 8 muuta näytettä seuraavasti. Kussakin esimerkissä 2 - 8

erilainen tokoferoli tai tokoferoli seos korvattiin Tenox GT-2:lla. Tokoferolimäärä, joka lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä, vastasi kussakin tapauksessa noin 0,07 % aktiivista tokoferolitasoa piparminttuöljyssä. Esimerkki 9, vertailunäyte, ei sisältänyt tokoferolia.

Lopuissa esimerkeissä käytetyt tokoferolit ja piparminttuöljyyn lisätyt määrät olivat seuraavat.

Esimerkki 2

0,175 g Sigma Chemical Co:n tuotetta T-3251 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. T-3251 sisältää käytännöllisesti katsoen 100 % alfa-tokoferolia eikä lainkaan laimenninta. Näytten sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 3

0,175 g Sigma Chemical Co:n tuotetta T-2028 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. T-2028 sisältää 83,3 % delta-tokoferolia ja 16,7 % muita tokoferoleja, enimmäkseen gamma-tokoferolia, eikä lainkaan laimenninta. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 4

0,175 g Kodakin tuotetta 1187962 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. Kodak 1187962 sisältää 99,6 % gamma-tokoferolia ja 0,4 % muita tokoferoleja eikä lainkaan laimenninta. Näytteen sisältävä

lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 5

0,344 g Kodakin E-vitamiinia 4-50 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. E-vitamiini 4-50 sisältää 52,9 % alfa-tokoferolia, 11,8 % delta-tokoferolia ja 35,3 % gamma-tokoferolia kasvisöljylaimentimessa, seoksen sisältäessä yhteensä 50,7 % aktiivista tokoferolia ja 49,3 % laimenninta. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 6

0,260 g Kodakin E-vitamiinia 4-80 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. E-vitamiini 4-80 sisältää 83,0 % alfa-tokoferolia, 0,8 % delta-tokoferolia ja 16,2 % gamma-tokoferolia kasvisöljylaimentimessa, seoksen sisältäessä yhteensä 71,7 % aktiivista tokoferolia ja 28,3 % laimenninta. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 7

0,418 g Kodakin E-vitamiinia 5-40 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. E-vitamiini 5-40 sisältää 99,1 % alfa-tokoferolia ja 0,9 % gamma-tokoferolia kasvisöljylaimentimessa, seoksen sisältäessä yhteensä 43,6 % aktiivista tokoferolia ja 56,4 % laimenninta. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin

kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 8

0,25 g Henkelin tuotetta Covi-ox T-70 lisättiin 250 grammaan piparminttuöljyä 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiassa. Covi-ox T-70 on keksinnössä käyttökelpoinen ja valmistajan ilmoituksen mukaan se sisältää 12 % alfa-tokoferolia, 2 % beta-tokoferolia, 30 % delta-tokoferolia ja 56 % gamma-tokoferolia kasvisöljylaimentimessa, seoksen sisältäessä yhteensä 70 % aktiivista tokoferolia ja 30 % laimenninta. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori asetettiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1.

Esimerkki 9

250 g piparminttuöljyä pantiin 1/8 gallonan (0,568 l) lasiastiaan käytettäväksi vertailua varten Parr-pommissa. Tokoferolia ei lisätty. Näytteen sisältävä lasiastia pantiin Parr-pommireaktoriin. Reaktori pantiin samoihin paine- ja lämpötilaolosuhteisiin kuin käytettiin esimerkissä 1. Toinen vertailunäyte pantiin yhden gallonan meripihkalasikannuun, jossa oli polyeteenillä verhottu kansi, ja varastoitiin jääkaapissa, ja se toimi vertailustandardina tulosten normalisoimiseksi.

Analyysi ja tulokset kokeista

Esimerkkien 1 - 9 Parr-pommirekatoreita pidettiin 100 psi happipaineessa ja varastoitiin 85 °F:ssa 50 päivää. Näytteet otettiin analyysiä varten 0, 7, 14, 21, 28, 35, 42 ja 49 päivän kuluttua. Näytteistä analysoitiin kaasukromatografisesti para-kymeeni, alfa-terpineeni ja gamma-terpineeni. Terpineenit ovat hapettuvia komponentteja, jotka kuluvat loppuun ajan kuluessa. Para-kymeeni on hapetustuote kahdesta ter-

pineenistä ja sen konsentraatio kasvaa hapettumisen edetessä.

Tulokset laskettiin hapetussuhteena tuotteille reagenssien suhteen normalisoituina jääkaapissa säilytettyyn näytteeseen nähden:

Hapetussuhde (x päivän jälkeen)

$$= \frac{\text{parakymeeni(Tx)/kokonaisterpineenit(Tx)}}{\text{parakymeeni(to)/kokonaisterpineenit(To)}}$$

jossa Tx on konsentraatio x päivän kuluttua Parr-pomminäytteessä, ja
To on jääkapissa olleen referenssinäytteen konsentraatio mitattuna samaan aikaan kuin Parr-pomminäytteet.

Hapettumattomalle Parr-pomminäytteelle suhteen tulisi olla 1/1 ja suhde suurenee näytteen hapettuessa. Tulokset on esitetty graafisesti kuvioissa 1 - 3.

Kuviossa 1 on verrattu keksinnössä käyttökelpoisia Tenox GT-2 -näytteitä (esimerkki 1) kolmen aineosana olevan tokoferolihomologin (esimerkit 2 - 4) ja suojaamattoman Parr-pomnmivertailunäytteen (esimerkki 9) suhteen. Parr-pommivertailunäyte hapettui hyvin nopeasti ja kaikilla tokoferolinäytteillä (esimerkit 1 - 4) oli merkittävä hapettumisenestovaikutus. Keksinnössä käyttökelpoisella tokoferoliseoksella (esimerkki 1) oli merkittävästi suurempi hapettumisenestoaktiivisuus kuin millään aineosana olleella homologilla (esimerkit 2 - 4), erityisesti pidemmillä aikaväleillä. Kuvio 1 havainnollistaa selvästi yllättävää ja ja edullista synergististä suhdetta kolmen homologin välillä kun homologit on sekoitettu keksinnön mukaisina pitoisuuksina.

Kuviossa 2 on verrattu Tenox GT-2 -näytteitä (esimerkki 1)

kolmen E-vitamiininäytteen kanssa (esimerkit 5 - 7), jotka ovat keksinnön mukaisten rajojen ulkopuolelle jääviä tokoferoliseoksia. Keksinnössä käyttökelpoisella Tenox GT-2:lla on merkittävästi suurempi hapettumisenestoaktiivisuus kuin millään E-vitamiinituotteella. Tosiasiassa E-vitamiini ei toiminut yhtään paremmin ja ryhmänä se oli huonompi kuin esimerkien 2 - 4 yksittäiset homologit, jotka on piirretty kuvioon 1.

Kuviossa 3 on verrattu Tenox GT-2 -näytettä (esimerkki 1) Covi-ox T-70 -näytteeseen (esimerkki 8), joka myös on käyttökelpoinen keksinnössä. Molempia edellisiä verrattiin E-vitamiini 4-50 -näyytteeseen (esimerkki 5) jopa 35 päivän ajan. Tenox GT-2:lla ja Covi-ox T-70:lla li oleellisesti samanlaiset hapettumisenesto-ominaisuudet ja molemmat olivat parempia kuin E-vitamiini 4-50 -näyte. Kuvio havainnollistaa sitä, että keksinnöllä saatu yllättävä ja edullinen vaikutus on toistettavissa.

Vaikka tässä esitetyt keksinnön toteutukset onkin nyt katsottava edullisiksi, voidaan erilaisia muunnoksia ja parannuksia tehdä poikkeamatta keksinnön hengestä ja piiristä. Keksinnön piiri on esitetty liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa ja kaikkien muutosten, jotka kuuluvat patenttivaatimusten tarkoittamaan ekvivalenttialueeseen, on tarkoitettu siihen sisältyväksi.

Patenttivaatimukset

1. Stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää:
minttuöljyn, joka on piparminttuöljy, viherminttuöljy, maissiminttuöljy, skottilainen viherminttuöljy tai niiden seos, ja
0,05 - 3,0 paino-% minttuöljyyn sekoitettua tokoferoliseosta, jossa on 7 - 15 paino-% alfa-tokoferolia, 45 - 70 % gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-% delta-tokoferolia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,05 - 2,0 paino-% tokoferoliseosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,05 - 0,50 paino-% tokoferoliseosta.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,07 - 2,0 paino-% tokoferoliseosta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,07 - 0,18 paino-% tokoferoliseosta.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että tokoferoliseos käsittää 9 - 13 % alfa-tokoferolia, 55 - 63 % gamma-tokoferolia ja 27 - 32 % delta-tokoferolia.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa 0,5 - 3 % purukumin painosta minttuöljyn ollessa piparminttu-

öljy.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa 0,5 - 3 % purukumin painosta minttuöljyn ollessa viherminttuöljy.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa 0,5 - 3 % purukumin painosta minttuöljyn ollessa seos piparminttuöljystä ja viherminttuöljystä.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa 0,5 - 3 % purukumin painosta minttuöljyn ollessa maissiminttuöljy.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa 0,5 - 3 % purukumin painosta minttuöljyn ollessa skottilainen viherminttuöljy.

12. Stabiloitu piparminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää piparminttuöljyä ja 0,05 - 3 paino-% hapettumisenestoainetta, joka koostuu oleellisesti 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen stabiloitu piparminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen stabiloitu piparminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,07 - 2 paino-% hapettumisenestoainetta.

15. Stabiloitu viherminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää viherminttuöljyä ja 0,05 - 3 paino-% hapettumisenestoainetta, joka koostuu oleellisesti 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen stabiloitu viherminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa.

17. Patenttivaatimuksen 13 mukainen stabiloitu viherminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 0,07 - 2 paino-% hapettumisenestoainetta.

18. Stabiloitu minttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää piparminttuöljyä ja viherminttuöljyä ja 0,05 - 3 paino-% hapettumisenestoainetta, joka koostuu oleellisesti 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

19. Stabiloitu maissiminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää maissiminttuöljyä ja 0,05 - 3 paino-% hapettumisenestoainetta, joka koostuu oleellisesti 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen stabiloitu maissiminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa.

21. Stabiloitu skottilainen viherminttuöljykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää skottilaista viherminttuöljyä ja 0,05 - 3 paino-% hapettumisenestoainetta, joka koostuu oleellisesti 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-

tokoferolia.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen stabiloitu skottilainen viherminttuöljy, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään purukumissa.

23. Mintunmakuinen purukumikoostumus, joka käsittää vesiliukoisen massaosuuden, veteen liukenemattoman purukumiperusosan ja aromiaineen, t u n n e t t u siitä, että aromiaine käsittää piparminttuöljyn ja hapettumisenestoaineen, joka koostuu ensisijassa 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

24. Mintunmakuinen purukumikoostumus, joka käsittää vesiliukoisen massaosuuden, veteen liukenemattoman purukumiperusosan ja aromiaineen, t u n n e t t u siitä, että aromiaine käsittää viherminttuminttuöljyn ja hapettumisenestoaineen, joka koostuu ensisijassa 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

25. Mintunmakuinen purukumikoostumus, joka käsittää vesiliukoisen massaosuuden, veteen liukenemattoman purukumiperusosan ja aromiaineen, t u n n e t t u siitä, että aromiaine käsittää maissiöljyn ja hapettumisenestoaineen, joka koostuu ensisijassa 7 - 15 paino-%:sta alfa-tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

26. Mintunmakuinen purukumikoostumus, joka käsittää vesiliukoisen massaosuuden, veteen liukenemattoman purukumiperusosan ja aromiaineen, t u n n e t t u siitä, että aromiaine käsittää skottilaisen viherminttuöljyn ja hapettumisenestoaineen, joka koostuu ensisijassa 7 - 15 paino-%:sta alfa-

tokoferolia, 45 - 70 paino-%:sta gamma-tokoferolia ja 20 - 35 paino-%:sta delta-tokoferolia.

FIG. 1

Piparmintun hapetussuhteet
Tenox GT-2 ja puhtaat tokoferolit

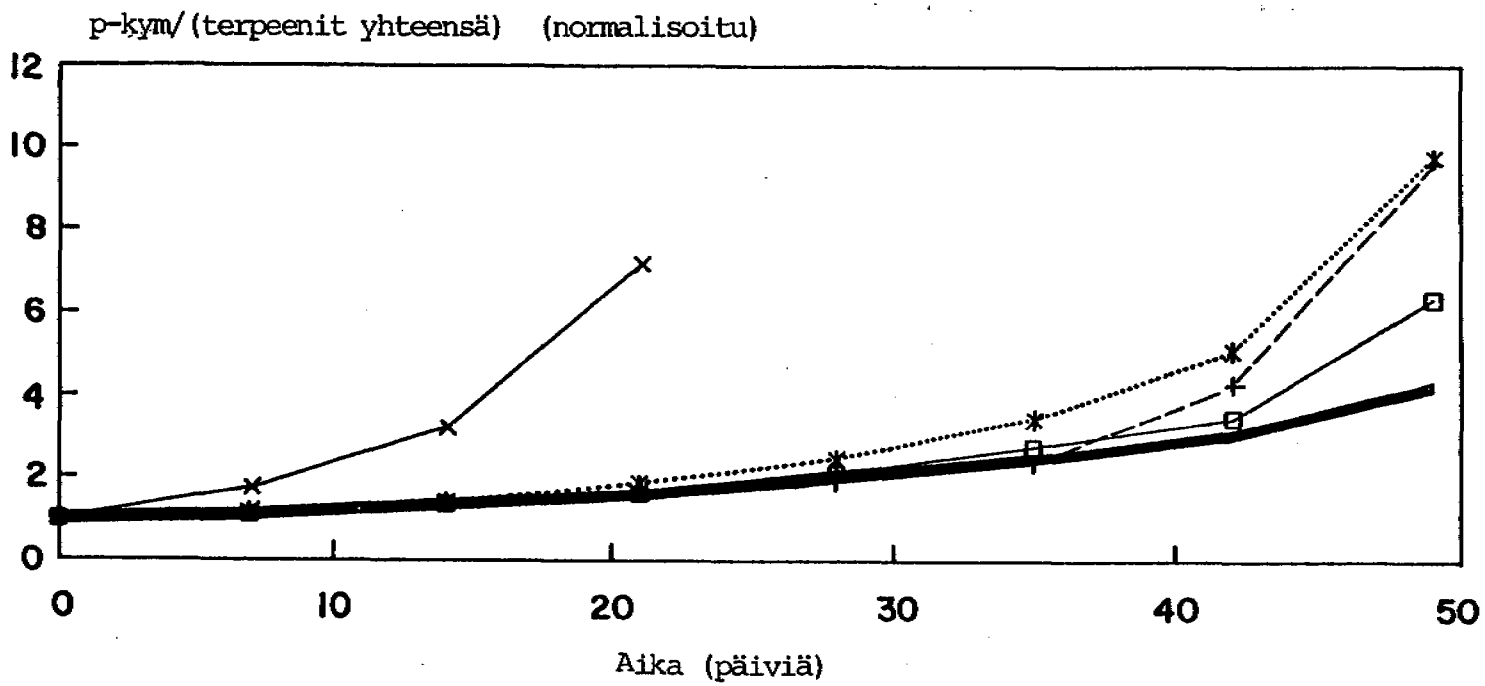


FIG. 2

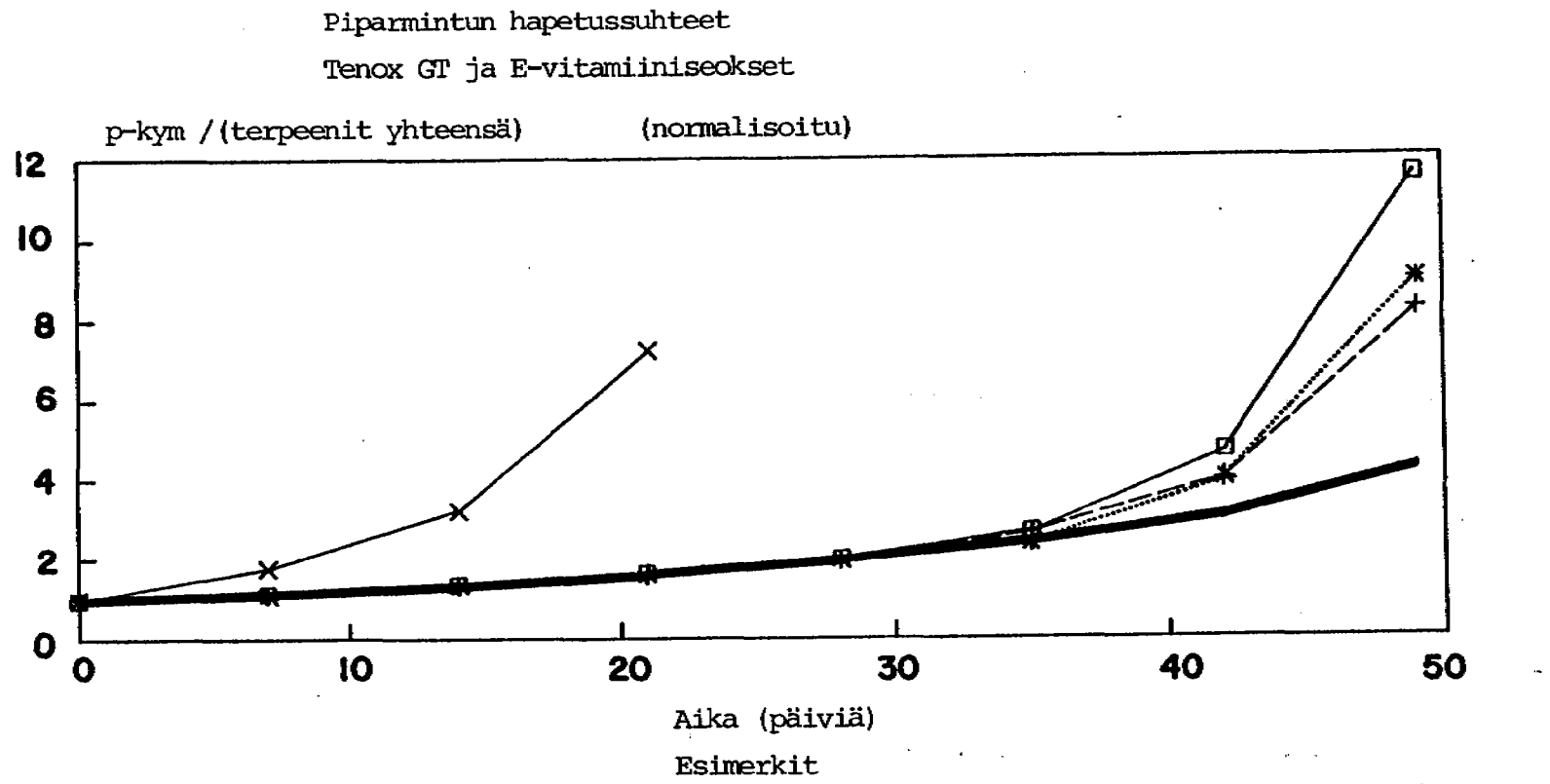
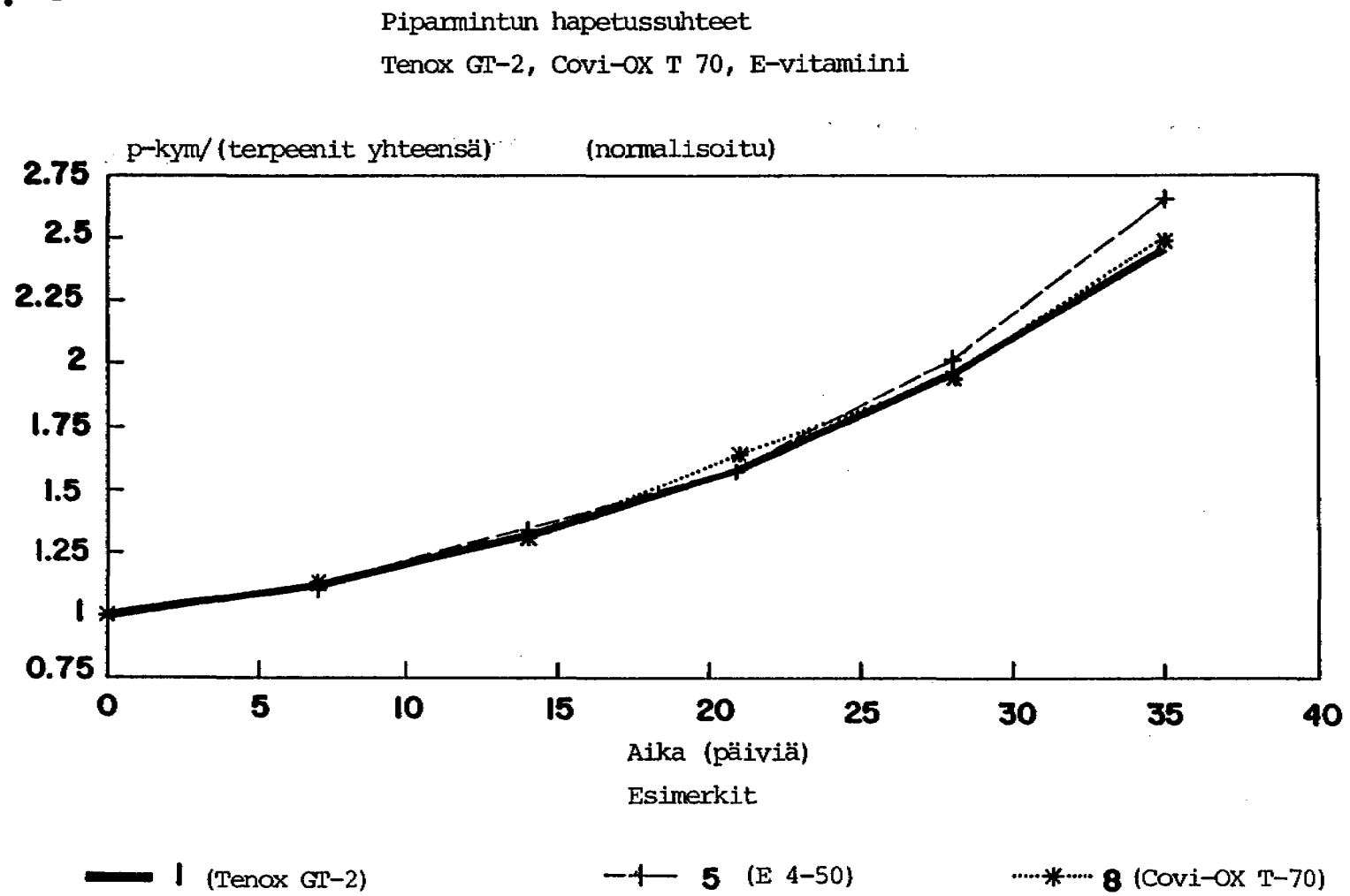

Piparmintun hapetussuhteet
Tenox GT ja E-vitamiiniseokset
p-kym /(terpeenit yhteensä) (normalisoitu)
12
10
8
6
4
2
0
0
10
20
30
40
50
Aika (päiviä)
Esimerkit
1 (Tenox GT-2)
5 (E 4-50)
6 (E 4-80)
7 (E 5-40)
9 (Vertailu)

FIG. 3


Piparmintun hapetussuhteet
Tenox GT-2, Covi-OX T 70, E-vitamiini
p-kym/(terpeenit yhteensä) (normalisoitu)
2.75
2.5
2.25
2
1.75
1.5
1.25
1
0.75
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Aika (päiviä)
Esimerkit
1 (Tenox GT-2)
5 (E 4-50)
8 (Covi-OX T-70)