



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200527**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Margarinevetmengsel met een verminderde neiging tot zanderigheid.**
- ⑤1 Int.Cl³.: A23D 3/00.
- ⑦1 Aanvrager: Unilever N.V. te Rotterdam.
- ⑦4 Gem.: Dr. A.E. Léon c.s.
Postbus 137
3130 AC Vlaardingen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8200527.
- ②2 Ingediend 12 februari 1982.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 september 1983.

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

Ref.: Case L 598 (R)

Unilever N.V. te Rotterdam

Korte inhoud: Margarinevetmengsel met een verminderde
neiging tot zanderigheid

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een margarinevetmengsel met een verminderde neiging tot zanderigheid. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een margarinevet met een betrekkelijk grote
5 hoeveelheid meervoudig onverzadigde vetzurresten, in het bijzonder van het linolzuur-type. Geschikte vetten bevatten zonnebloemolie, soja-olie, maïsolie e.d. De vetten welke bij voorkeur worden toegepast, zijn in het algemeen die welke een hoeveelheid linolzuurresten be-
10 zitten van ten minste 40%. Voor het verkrijgen van een vetmengsel met een geschikte consistentie, waaronder men verstaat dat de hoeveelheid gekristalliseerd vastvet bij een temperatuur van 10 tot 20°C bij voorkeur dient te variëren van 10 tot 20%, is het gebruikelijk ten minste
15 een deel van de olie te hydrogenen. Voor het verkrijgen van een vetmengsel met bij consumptie juiste smelteigenschappen is het van belang dat de olie gedeeltelijk gehydrogeneerd is.

20 Daartoe wordt het hydrogenen bij voorkeur uitgevoerd onder omstandigheden die de isomerisatie bevorderen, bijvoorbeeld in aanwezigheid van een d.m.v. zwavel vergiftigde nikkelkatalysator die is neergeslagen op kiezelgoer bij een temperatuur variërende van 140 tot 180°C.
25 Onder deze omstandigheden worden vetten verkregen die een betrekkelijk hoog gehalte aan transvetzurresten bezitten.

Deze "transvetten" worden gewaardeerd omdat ze een be-
30 paalde koelheid aan het vet verlenen, wat betekent dat deze vetten een tamelijk steile smeltcurve bezitten binnen het temperatuurstraject van 15-25°C. Aan de andere

kant geven deze "transvetten" soms aanleiding tot zanderigheid.

Deze zanderigheid treedt aan de dag in de vorm van betrekkelijk grote naalden die uit hoog-smeltende vetkristallen bestaan en waarvan de grootte varieert van 10-50 micron.

Het ontstaan van zanderigheid in vetten kan met behulp van een microscoop worden waargenomen. Bovendien voelen deze vetten bij consumptie onprettig aan op het gehemelte.

Het risico van het ontstaan van zanderigheid, en in het bijzonder de mate waarin de genoemde grote kristallen worden gevormd, kan d.m.v. proces- en opslagomstandigheden onder controle worden gehouden.

In het Britse octrooischrift 1.121.662 is voorgesteld de zanderigheid in een geharde zonnebloemolie bevattend vetmengsel te verminderen door omestering van een mengsel dat geharde en ongeharde zonnebloemolie bevat. Dit omgeësterde mengsel maakt ongeveer 60% van het totale mengsel uit. Deze betrekkelijk grote hoeveelheid omgeësterde bestanddelen werd noodzakelijk geacht om de herkristallisatie, die de zanderigheid veroorzaakt, te verminderen.

Bij latere ontwikkelingen werd getracht deze grote hoeveelheid omgeësterde bestanddelen te verminderen en toch de zanderigheid beperkt te houden. Dit leidde tot vetmengsels zoals beschreven in het Canadese octrooischrift 1.113.779, welke 25-50% van een omgeësterd bestanddeel bevatten, verkregen door ongerichte omestering van geharde zonnebloemolie met een laag transgehalte en niet-geharde zonnebloemolie.

In de bovengenoemde octrooischriften worden vetmengsels beschreven waarin de hoeveelheid gehydrogeneerde vetten groter is dan 35% en soms zelfs hoger dan 45%, waardoor niet in voldoende mate wordt voorzien in de behoefte aan
5 een vet met een grotere hoeveelheid linolzuur.

Aanvraagster heeft nu vetmengsels en een werkwijze ter bereiding van dergelijke mengsels gevonden waarbij de kans dat zanderigheid ontstaat gering is en die voor-
10 zien in de al lange tijd gevoelde behoefte aan een uit fysiologische oogpunt geschikt vet, d.w.z. een vet met een hoeveelheid linolzuurresten van meer 40% en goede organoleptische eigenschappen.

15 Het vetmengsel volgens de uitvinding bevat:

Een olie (a) met een hoeveelheid vastvet van niet meer dan 10 gew.% bij 10°C, en een geschikte hoeveelheid van een gedeeltelijk gehydrogeneerd vet (b) met een hoeveelheid
20 palmitinezuurresten van ten minste 10%, verkregen door een geschikte hoeveelheid van een vet (d), dat een aanmerkelijke hoeveelheid palmitinezuurresten bevat, om te esteren met een vet (c) dat een neiging tot zanderigheid vertoont.

25

De olie (a) bevat bij voorkeur een olie met een hoeveelheid linolzuurresten van ten minste 40% en bestaat bij voorkeur uit zonnebloemolie, saffloerolie, soja-olie, maïsolie of mengsels daarvan, doch kan evenzeer een
30 oleïne bevatten, verkregen door fractionering van een plantaardig of dierlijk vet.

Het vet (d) is bij voorkeur een stearinefractie verkregen door fractionering van palmolie. Het is eveneens
35 mogelijk katoenzaadolie, botervet of fracties daarvan toe te passen, zowel in gehydrogeneerde als in niet-gehydrogeneerde vorm.

De palmolie kan droog of nat gefractioneerd worden, doch bij voorkeur vindt het fractioneren plaats in een oplosmiddel zoals beschreven in het Britse octrooischrift 827.172. Een geschikte werkwijze omvat het fractioneren
5 bij 18-24°C in een verhouding van oplosmiddel : olie van 4:1 - 5:1, waarbij aceton wordt toegepast.

Het is eveneens mogelijk een stearinefractie te verkrijgen door palmolie te fractioneren in aanwezigheid van
10 een oppervlakte-actief middel, zoals Na-laurylsulfaat.

Bij voorkeur past men een vet (d) toe met een hoeveelheid palmitinezuurresten van ten minste 50%, en in het ideale geval van 60 tot 90%.

15 Het vet (c) is in het algemeen een vastvet, bij voorkeur gehydrogeneerde zonnebloemolie, soja-olie, maïsolie, raapolie of een mengsel daarvan, dat een hydrogeneringsproces heeft ondergaan.

20 Vanwege de grote hoeveelheid linolzuur en het feit dat zonnebloemolie door de consument algemeen wordt aanvaard, geeft men aan zonnebloemolie de voorkeur.

25 Bij voorkeur past men zonnebloemolie toe die is gehydrogeneerd tot een smeltpunt variërende van 30 tot 48°C, en bij voorkeur van 34 tot 43°C. Dit vanwege de goede smelteigenschappen die daaruit voortvloeien.

30 Het hydrogeneren vindt bij voorkeur plaats onder isomerisatie-omstandigheden die bevorderlijk zijn voor de omzetting van trans enkelvoudig-onverzadigde zuren, bijv. met behulp van een met zwavel vergiftigde nikkelkatalysator bij een temperatuur van 140-180°C. Men past een
35 geschikte hoeveelheid van deze verbinding toe om in het eindmengsel een hoeveelheid transzuren te verkrijgen van

15 tot 30%, en bij voorkeur van 15 tot 20% (gemeten aan de hand van de in A.O.C.S. genoemde Tentative Method Cd 14-61).

- 5 Bij de werkwijze volgens de uitvinding is het eveneens mogelijk een niet-gehydrogeneerde olie eerst om te esteren met het vet dat rijk is aan palmitinezuurresten en vervolgens het omgeësterde mengsel te hydrogeneren tot een smeltpunt variërende van 30 tot 48°C, en bij
10 voorkeur van 34 tot 43°C.

Het omesteren kan ongericht en gericht plaatsvinden, wat betekent dat het omesteren kan geschieden in combinatie met kristallisatie van de hoog-smeltende triglyceriden
15 die in het mengsel aanwezig zijn en die vervolgens afgefiltreerd kunnen worden.

- Bij voorkeur vindt het ongericht omesteren onder nage-
noeg vocht-vrije omstandigheden (0,01% water) onder
20 vacuüm plaats en gebruikt men daarbij een conventionele katalysator zoals een alkalimetaal alkoxide, een alkali-metaal zoals natrium of droog natriumhydroxide.

- De olie (a) wordt bij voorkeur toegepast in een hoeveel-
25 heid variërende van 60 tot 75%. De olie (a) bestaat bij voorkeur uit zonnebloemolie met een hoeveelheid linol-zuurresten van 60-70%.

- Het omgeësterde vet (b) wordt bij voorkeur toegepast in
30 een hoeveelheid van 25 tot 40 gew.%.
In het vet (b) varieert de verhouding van het vet (c) tot het vet (d) van 20:1 tot 5:1, en bij voorkeur van 14:1 tot 7:1.

Het bij voorkeur toegepaste vetmengsel dat volgens de uitvinding wordt verkregen, bevat een hoeveelheid linolzuurresten variërende van 30 tot 50%, en bij voorkeur van 40 tot 48%.

5

Het vetmengsel volgens de uitvinding vertoont geen zanderigheid bij opslag bij 20°C gedurende een periode van 9 weken.

- 10 De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende Voorbeelden:

VOORBEELD 1

- 15 Er werd een vetmengsel bereid uit 65% zonnebloemolie en 33% van een ongericht omgeësterd mengsel bestaande uit 91% zonnebloemolie die was gehard tot een smeltpunt van 34°C en 9% van een met behulp van aceton gefractioneerde palmoliestearine en 2% onder milde procesomstandigheden
20 geraffineerde palmolie als kleurmiddel.

- De omestering werd uitgevoerd met behulp van een katalysator bestaande uit een dispersie van natrium in olie van 30 gew.%. Er werd een hoeveelheid van 0,15 gew.% (gebaseerd op het vet) van deze dispersie toegepast. Het
25 omesteren vond gedurende 30 minuten plaats bij 95°C in aanwezigheid van stikstof. De reactie werd tot stilstand gebracht met 2 gew.% water (gebaseerd op het vet) en de zeep die werd aangetroffen, werd verwijderd door toevoeging van 2 gew.% bleekarde. Het mengsel werd gefiltreerd
30 onder toepassing van een hyflo-filtreermiddel.

- Het hydrogeneren werd uitgevoerd met behulp van 0,3 gew.% van een met zwavel vergiftigde nikkelkatalysator (5,5 g
35 S/100 g Ni). Het hydrogeneren van zonnebloemolie werd uitgevoerd in twee trappen: eerst bij 150°C en vervolgens

bij 180°C ter verkrijging van een smeltpunt van 34°C.

Het fractioneren van palmolie werd uitgevoerd met behulp van droog aceton bij 18-24°C. De verhouding oplosmiddel

5 : vet was 4:1.

De hoeveelheid palmitinezuurresten in het omgeësterde mengsel bedroeg 13,8%.

10 De hoeveelheid palmitinezuurresten in de palmolie-stearine die werd verkregen door fractionering met behulp van aceton bedroeg 83,6%.

De hoeveelheid transvetzuren in het totale vetmengsel
15 bedroeg circa 19,5%.

De hoeveelheid linolzuurresten in het totale vetmengsel bedroeg 46,4%.

20 Bij verschillende temperaturen had het vastvetgehalte, dat werd verkregen door kernmagnetische resonantiemetingen, de volgende waarden:

	$N_{10} = 24,7$
	$N_{20} = 13,1$
25	$N_{30} = 2,7$
	$N_{35} = 0$

Er werd een margarine bereid, uitgaande van het bovengenoemde vetmengsel en een waterfase die 16% water, 0,27%
30 taptemelkpoeder, 0,5% zetmeel, 0,3% natrium-chloride en 0,07% kaliumsorbaat bevatte (pH = 4,5) bevatte. De vetfase (82,86%) bevatte 82,74% van het vetmengsel, 0,05% van een monoglyceride en 0,07% lecithine.

35 De margarine werd bereid in een Votator.

Het verkregen produkt werd gedurende 9 weken bij 20°C opgeslagen. Bij consumptie werd geen zanderigheid waargenomen. Bij onderzoek onder de microscoop gaf het produkt geen wezenlijke hoeveelheid naalden van gekristalliseerd vet te zien, wat betekent dat de kans dat het vet bij langere opslag zanderig wordt, gering was.

VOORBEELD 2

10 De algemene procedure volgens Voorbeeld 1 werd herhaald, met dit verschil, dat het vetmengsel bestond uit 67% zonnebloemolie en 30% van een ongericht omgeësterd mengsel bestaande uit 91% zonnebloemolie die gehard was tot een smeltpunt van 37°C en 9% van de met behulp van aceton gefractioneerde palmoliestearine en 2% onder
15 milde procesomstandigheden geraffineerde palmolie.

De hoeveelheid palmitinezuurresten in het omgeësterde mengsel bedroeg 13,4%.

20

De hoeveelheid trans-vetzuren in het totale vetmengsel was circa 18,6%.

De hoeveelheid linolzuurresten in het totale vetmengsel
25 bedroeg 47,1%.

De vastvetgehalten bij verschillende temperaturen waren:

	$N_{10} = 24,8$
30	$N_{20} = 13,9$
	$N_{30} = 3,4$
	$N_{35} = 0$

Bij een microscopisch onderzoek van een margarine bereid
35 met dit vetmengsel volgens de procedure zoals geschetst in Voorbeeld 1 bleek geen zanderigheid na een opslag-

periode van 9 weken bij 20°C. Bij consumptie bleek margarine even goed als het product volgens Voorbeeld 1.

VOORBEELD 3

5

De algemene procedure volgens Voorbeeld 1 werd herhaald met het volgende vetmengsel: 72% zonnebloemolie en 26% van een ongericht omgeësterd mengsel bestaande uit 91% zonnebloemolie gehard tot een smeltpunt van 39°C en 9% met behulp van aceton gefractioneerde palmoliestearine en 2% onder milde procesomstandigheden geraffineerde palmolie.

De hoeveelheid palmitinezuurresten in het omgeësterde mengsel bedroeg 13,4%.

De hoeveelheid trans-vetzuren in het totale vetmengsel bedroeg 13,7%.

De hoeveelheid linolzuurresten in het totale vetmengsel bedroeg 51%.

De vastvetgehalten bij verschillende temperaturen waren:

25

$$N_{10} = 22,7$$

$$N_{20} = 13,0$$

$$N_{30} = 4,0$$

$$N_{35} = 0,7$$

Bij een microscopisch onderzoek van een margarine bereid met dit vetmengsel volgens de procedure zoals geschetst in Voorbeeld 1 bleek geen zanderigheid na een opslagperiode van 9 weken bij 20°C. Bij consumptie bleek de margarine even goed als het produkt volgens Voorbeeld 1.

VOORBEELD 4

De algemene procedure volgens Voorbeeld 1 werd herhaald met het volgende vetmengsel:

- 67% zonnebloemolie,
31% van een omgeësterd vetmengsel bestaande uit 91%
5 zonnebloemolie en 9% met behulp van aceton gefractioneerde palmoliestearine en
2% bij milde procesomstandigheden geraffineerde palmolie.

- 10 Het omgeësterde mengsel werd als één geheel gehydrogeneerd tot een smeltpunt van 37°C.

Het palmitinezuurgehalte van het omgeësterde mengsel bedroeg 12,7%.

- 15 De hoeveelheid transvetzuren in het totale vetmengsel bedroeg 17,1%.

- 20 De hoeveelheid linolzuurresten in het totale vetmengsel bedroeg 48,2%.

De vastvetgehalten bij verschillende temperaturen waren:

- | | |
|----|-----------------|
| | $N_{10} = 24,9$ |
| 25 | $N_{20} = 13,5$ |
| | $N_{30} = 3,5$ |
| | $N_{35} = 0$ |

- 30 Bij een microscopisch onderzoek van een met dit vetmengsel bereide margarine volgens de procedure zoals geschetst in Voorbeeld 1 bleek geen zanderigheid na een opslagperiode van 9 weken bij 20°C. Bij consumptie bleek de margarine even goed te zijn als het produkt volgens Voorbeeld 1.

CONCLUSIES

1. Margarinevetmengsel met een verminderde neiging tot zanderigheid, met het kenmerk, dat dit een olie (a) bevat met een hoeveelheid vastvet van niet meer dan 10% bij 10°C, een gedeeltelijk gehydrogeneerd
5 vet (b) met een hoeveelheid palmitinezuurresten van ten minste 10%, verkregen door een geschikte hoeveelheid van een vet (d) dat een aanmerkelijke hoeveelheid palmitinezuurresten bevat, om te esteren met een vet (c) dat een neiging tot zanderigheid vertoont.
10
2. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat de olie (a) bestaat uit een olie met een hoeveelheid linolzuurresten van ten minste 40%.
- 15 3. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 2, met het kenmerk, dat de olie (a) bestaat uit zonnebloemolie, saffloerolie, soja-olie, maïsolie of mengsels daarvan.
4. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het
20 kenmerk, dat het vet (c) bestaat uit geharde zonnebloemolie, geharde saffloerolie, geharde soja-olie, geharde maïsolie, geharde raapolie of mengsels daarvan.
5. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 4, met het
25 kenmerk, dat het vet (c) bestaat uit zonnebloemolie gehydrogeneerd tot een smeltpunt variërende van 30-48°C.
6. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 5, met het kenmerk, dat het vet (c) bestaat uit zonnebloemolie gehydrogeneerd tot een smeltpunt variërende van 34 tot 43°C.
30
7. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 5, met het kenmerk, dat de hoeveelheid trans-vetzuren niet groter is dan 30%.

8. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 7, met het kenmerk, dat de hoeveelheid trans-vetzuren varieert van 15 tot 20%.
- 5 9. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat de hoeveelheid linolzuurresten varieert van 30-50%.
- 10 10. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 9, met het kenmerk, dat de hoeveelheid meervoudig onverzadigde vetzuurresten varieert van 40-48%.
- 15 11. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat het vet (d) een hoeveelheid palmitinezuurresten bezit, variërende van 50 tot 90%.
- 20 12. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat het vet (d) de stearinefractie is, verkregen door palmolie te fractioneren.
- 25 13. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 12, met het kenmerk, dat de palmolie stearinefractie is verkregen door palmolie te fractioneren in aanwezigheid van een oplosmiddel.
- 30 14. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 13, met het kenmerk, dat de palmolie stearinefractie een fractie is, verkregen door te fractioneren in aanwezigheid van aceton bij een temperatuur variërende van 18 tot 24°C.
- 35 15. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat het vet (b) is verkregen door:
 (i) vet (c) en vet (d) ongericht om te esteren, en
 (ii) het omgeësterde mengsel of van vet (d) en/of vet (c) te hydrogeneren alvorens om te esteren tot een smeltpunt variërende van 30 tot 48°C.

16. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 5, met het kenmerk, dat de olie (a) aanwezig is in een hoeveelheid variërende van 60 tot 75%.

5 17. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat het vet (b) aanwezig is in een hoeveelheid variërende van 25 tot 40%.

18. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het
10 kenmerk, dat de olie (a) bestaat uit zonnebloemolie en vet (c) bestaat uit gehydrogeneerde zonnebloemolie.

19. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 1, met het kenmerk, dat de verhouding van vet (c) tot vet (d)
15 varieert van 20:1 tot 5:1.

20. Margarinevetmengsel volgens Conclusie 19, met het kenmerk, dat de verhouding van vet (c) tot vet (d) varieert van 14:1 tot 7:1.