

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 891732 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **891732**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 69/67
C07H 13/02
A23D 9/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.08.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.04.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.04.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **12.08.1988 PCT/US1988/002732**
Internationell ansökan - International
application

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

13.08.1987 US 085434

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Nabisco Brands Inc., 200 DeForest Avenue East Hanover, N.J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Klemann, Lawrence P., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Finley, John W., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Vähäkalorisia rasvanvastikkeita, jotka muodostuvat kaboksi/karboxylaa ttiestereistä

Kalorifattiga fattersättningar som bildas av karboxi/karboxylatestrar

Vähäkalorisia rasvanvastikkeita, jotka muodostuvat karboksi/karboksylaattiestereistä

5 Käsiteltävänä oleva keksintö koskee syötäviä rasvamaaisia materiaaleja ja erityisesti yhdisteitä, joissa halutut ominaisuudet yhtyvät sekä niiden käyttöä ruoka-

10 Lihavuutta pidetään aikamme yleisenä ongelmana. Monen ihmisen kohdalla tämän tilan syyksi katsotaan kulu-
tusta suurempaa kalorien nauttimista. Joskin geneettiset ja tottumustekijät näyttelevät olennaista osaa, ollaan kuitenkin yleensä yksimielisiä siitä, että elintarvikkeiden kalorisäällön järkevä muuntaminen voi olla avuksi lihavuuteen taipuvan henkilön pyrkiessä saavuttamaan ihan-
15 nepaino.

Monet maittavat elintarvikkeet sisältävät huomattavia rasvamääriä. Tästä voi muodostua ongelma näistä elintarvikkeista pitävälle henkilölle, koska rasvojen kaloritihyys on suunnilleen kaksi kertaa suurempi kuin
20 proteiinien ja hiilihydraattien. On jopa arvioitu, että ruoan kokonaiskaloritihydestä n. 40 % muodostuu rasvoista. Jo pitkään on haluttu vähentää ravintorasvojen tarjolla olevaa kalorimäärää huonontamatta ulkonäköä tai rasvapitoisilta elintarvikkeilta odotettua maittoa. On mainittu,
25 että tämä on mukava ja käytännöllinen tapa lihavuuden säätelemiseksi ideaalitavalla tarvitsematta turvautua ravintoasiantuntijaan kokonaisravinnonsaannin rajoittamiseksi.

Mutta millään tähän saakka ehdotetulla rasvanvastikkeella ei kuitenkaan ole saavutettu kaikkia toivottuja,
30 luonnontriglyseridirasvoihin ja -öljyihin liittyviä ominaisuuksia. Joihinkin tähän saakka ehdotettuihin yhdisteisiin liittyy itse asiassa joukko ei-toivottuja ominaisuuksia.

35 Eräänä yrityksenä syötävien rasvojen kalorisäällön vähentämiseksi on ollut ihmissysteemiin imeytyvän trigly-

seridimäärän vähentäminen, koska tavanomaiset syötävät triglyseridirasvat imeytyvät lähes täysin. (Ks. The Lipids, vol. II (1955), H.J. Deuel, Interscience Publishers, Inc., New York, s. 215 - 227.) Triglyseridirasvojen imeytyvyyttä voidaan pienentää muuttamalla molekyylin joko alkoholi- tai rasvahappo-osaa. Eräät kokeet ovat osoittaneet määrättyjen rasvahappojen, kuten erukahapon, imeytyvyyden pienentyneen [H.J. Deuel, A.L.S. Cheng ja M.G. Morehouse, Journal of Nutrition, vol. 35 (1948), s. 295] ja steariinihapon imeytyvyyden pienentyneen, kun se on tristeariinin muodossa [F.H. Mattson, Journal of Nutrition, vol. 69 (1959), s. 338]. Myös Minichin US-patenttijulkaisusta 2 962 419 käy ilmi, että neopentyyliytimen sisältävät rasvahappoesterit eivät sula, kuten tavanomaiset rasvat ja siten niitä voidaan käyttää rasvanvastikkeina elintarvikkeissa.

Monissa muissakin patenttijulkaisuissa kuvataan syötäviä koostumuksia, jotka eivät sula tai imeydy samassa määrin kuin luonnontriglyseridit. US-patenttijulkaisussa 3 579 548 White kuvaa määrättyjen haarautuneiden karboksyylihappojen valikoituja glyseroliestereitä, joihin liittyy tällaisia ominaisuuksia. Ja US-patenttijulkaisussa 3 600 186 Mattson ja Volpenhein kuvaavat vähintään neljä rasvahappoesteriryhmää sisältäviä sokeri- ja sokerialkoholirasvahappoestereitä. Kaikkien näiden yhdisteiden kerrotaan omaavan fyysisiä ominaisuuksia, jotka vastaavat tavanomaisen triglyseridirasvan ominaisuuksia, mutta syötynä ne imeytyvät huonommin. Valitettavasti juuri tämä ominaisuus aiheuttaa ei-toivottuja ja mahdollisesti haitallisia sivuvaikutuksia mukaan lukien materiaalien välitön poistuminen suolesta.

Kauempana tavanomaisesta glyseridiesterikemiasta Trostin CA-patenttijulkaisussa 1 106 681 mainitaan glyserolidialkyylietteriyhdisteitä, joiden kerrotaan omaavan tavanomaisia rasvoja vastaavia funktionaalisia ominaisuuksia.

sia, mutta jotka eivät merkittävässä määrin imeydy ruoan-
sulatussysteemissä. Vastaavalla tavalla Ward, Gros ja
Feuge julkaisussa "New Fat Products; Glyseride Esters of
Adipic Acid", JAACS, vol. 36 (1959), s. 667, mainitsevat,
5 että suuriviskoosiset öljyt, jotka muodostuvat kahden gly-
serolimolekyylin reagoidessa kaksiarvoisen hapon, kuten
fumaari-, meripihka- ja adipiinihapon kanssa ja jokaisen
glyseroliosan yhden hydroksyyli-ryhmän reagoidessa sitten
rasvahapon kanssa, ovat käyttökelpoisia elintarviketeol-
10 lisuudessa ensisijaisesti liukastusaineina ja kuorrutuk-
sina.

US-patenttijulkaisussa 4 508 746 Hamm kuvaa vähäka-
lorista vastiketta, jolla ainakin osaksi korvataan öljy-
pohjaisten elintarvikkeiden syötävä öljykomponentti. Vas-
15 tike muodostuu olennaisesti vähintään yhdestä vähäkalori-
sesta öljykomponentista valittuna ryhmästä termisesti sta-
biilit, 2 - 4 karboksyylihapporyhmää sisältävät polykar-
boksyylihapot, jotka on esteröity tyydyttyneillä tai tyy-
dyttymättömällä alkoholeilla, joissa on suoria tai haarau-
20 tuneita 8 - 30 hiiliatomia sisältäviä hiiliketjuja. Ks.
myös D.J. Hamm, "Preparation and Evaluation of Trialkoxy-
carballylate, Trialkoxycitrate, Trialkoxyglycerylether,
Jojoba Oil, and Sucrose Polyester as Low Calories (sic)
Replacement of Adible Fats and Oils", J. of Food Science,
25 vol. 49 (1984), s. 419 - 426.

Toisessa yrityksessä rasvojen luonnollisten ominai-
suuksien simuloimiseksi Fulcher kuvaa määrättyjä dieste-
reitä US-patenttijulkaisussa 4 582 927. Näissä yhdisteissä
on vähintään kaksi karboksylaattiryhmää sidottuina yhtei-
30 seen hiiliatomiin, jolloin jokainen karboksylaattiryhmä
sisältää C₁₂₋₁₈-alkyyli-, alkenyyli- tai dienyylialkoholi-
tähteen.

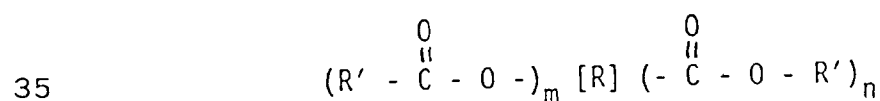
Yritettäessä formuloida rasvamaisia yhdisteitä,
joiden imeytyvyys on pienentynyt ja joilla siten on vähä-
35 kalorisia ominaisuuksia, yhtenä pääongelmana on syötävien

rasvojen toivottujen ja tavanomaisten fyysisten ominaisuuksien ylläpitäminen. Siten on yhdisteen, jotta sitä voitaisiin käytännössä käyttää vähäkalorisena rasvana, muistutettava tavanomaisia triglyseridirasvoja siten, että
 5 se on yhtä lailla käyttökelpoinen monissa rasvapitoisissa elintarvikkeissa, kuten leivontarasvoissa, margariinissa, kakkujauheseoksissa ja vastaavissa sekä paistamisessa tai leivonnassa. Valitettavasti mikään aikaisemmista yrityksistä ei ole siinä määrin ollut menestyksellinen, että
 10 niitä käyttävät kauppatuotteet olisivat saaneet virallisen hyväksynnän tai saavuttaneet haluamansa kuluttajien yleisen suosion.

Imeytymättömien rasvamaisten materiaalien ongelmia on todennäköisesti se, että ne uuttavat kehosta rasvaliu-
 15 koisia vitamiineja ja kivennäisaineita ja että ne suuressa määrin käytettyinä toimivat ulosteina. On pyritty monin tavoin ratkaisemaan nämä ja vastaavat ongelmat, mutta paremmassa ratkaisussa käytetään kuitenkin kemiallisia periaatteita, jotka sopivat paremmin yhteen ihmisen sulatus-
 20 prosessin kanssa samalla kun ne pienentävät merkitsevästi glyseridirasvojen kaloritiheyttä.

Käsiteltävänä oleva keksintö tarjoaa uuden ryhmän rasvamaisia yhdisteitä, näitä sisältäviä uusia elintarvikkeita sekä tavan näiden yhdisteiden käyttämiseksi elintar-
 25 vikekoostumuksissa. Uudet rasvamaiset yhdisteet ovat este-reitä, jotka muodostuvat vähintään yhdestä rasva-alkoholistasta ja vähintään yhdestä rasvahaposta ja hydroksikarboksyylilihaposta.

Rasvamaississa yhdisteissä on sekä karboksylaattietä
 30 että karboksiryhmiä, jotka liittyvät hiilirunkoon, niitä kutsutaan tässä karboksi/karboksylaattiestereiksi ja ne voidaan määritellä seuraavalla kaavalla



jossa R on orgaaninen ryhmä, R' on 1 - 30 hiiliatomia sisältävä alifaattinen esteri- tai eetteriryhmä, jolloin erilaiset ryhmät R' voivat olla samoja tai erilaisia ja m ja n ovat kokonaislukuja vähintään 1 siten, että summa m + n on vähintään 2.

Yllä olevassa kaavassa ryhmä R on sama kuin glyserolitähde, joka muodostaa luonnonrasvojen rungon. Summa m + n eli runkoon R sitoutuneiden karboksi- ja karboksylaattiryhmien kokonaismäärä, ryhmien sijainti rungossa, rungon rakenne ja erilaisten ryhmien R' valinta määräytyvät halutun yhdisteen sekä biologisten että fyysisten ominaisuuksien mukaan.

Koostumuksensa, konfiguraationsa ja kokonsa ansiosta orgaanisella radikaalilla, joka on sopiva runkoryhmä R yllä olevassa kaavassa, pystytään siihen liittyvien karboksi- ja karboksylaattiryhmien R' (joita seuraavassa kutsutaan sivuryhmiksi) kera aikaansaamaan yhdiste, jonka luonne on huomattavan rasvamainen. Ryhmä R valitaan substituoiduista ja substituomattomista alifaattisista ryhmistä ja karboksyyli-ryhmistä. Tietävästi mikään seikka ei rajoita ryhmän R kokoa tai mahdollisuutta substituoida menestyksellisesti mikä tahansa hiili- tai vetyatomeista rikillä, tyypellä tai hapella; ryhmä R sisältää kuitenkin tyypillisesti 20 hiiliatomia tai vähemmän.

Joskaan lukujen m ja n arvoille ei tunneta mitään ylärajaa, summa ei käytännön synteeseissä juurikaan ylitä arvoa 25 ja tyypillisesti summa on alle 12. Lukujen m ja n suhteen valinta samoin kuin sopivien ryhmien R ja R' valinta ja ryhmien R' sijainti perusrungossa R vaikuttavat yhdisteiden sekä biologisiin että fyysisiin ominaisuuksiin. Jos useampi sivuryhmä metaboloituu minkä tahansa tällaisen tekijän vaikutuksesta, rasvamaisen yhdisteen kaloris sisältö kasvaa. Edullisimmissa yhdisteissä on vähintään kolmasosa, tyypillisesti 50 - 90 % vähemmän kaloreita kuin tavanomaisissa glyseridirasvoissa. Lukujen m ja n

suhde voi olla alueella 1:10 - 3:1, ahtaammin alueella 1:8 - 1:1.

Ryhmät R' ovat samoja kuin luonnonrasvojen rasvahappoesterien alifaattiset osat ja ne voidaan valita mistä tahansa alifaattisista ryhmistä, esteritai eetteriryhmistä, joiden avulla saadaan rasvamaaisia materiaaleja. Edustavat alifaattiset ryhmät ovat rasvahappojen tai rasvaalkoholien tähteitä. Eetteriryhmien rakenne on tyypillisesti $-R''-O-R'''$, jossa R'' ja R''' ovat alifaattisia ryhmiä. Esteriryhmien rakenne on tyypillisesti



Yhdisteitä käytetään kaikissa syötävissä materiaaleissa tai kaikissa tavoissa elintarvikkeiden valmistamiseksi, joissa normaalisti käytetään rasvaa tai öljyä (eli triglyseridirasvaa) korvaamaan ne kokonaan tai osittain.

Valitsemalla järkevällä tavalla rakennetyyppi, molekyylikoko ja hiilivetytähteiden lukumäärä, on mahdollista halutulla tavalla vähentää kalorien määrää ja samalla edullisesti saavuttaa maksimietu, jonka näiden vastikeaineiden yhdistelmä tarjoaa.

Seuraavassa kuvataan rasvamaisten yhdisteiden uutta ryhmää ja niiden lisäämistä kaikenlaisiin elintarvikkeisiin tai niiden käyttöä kaikenlaisten elintarvikkeiden materiaalien yhteydessä. Sanonta "rasva" käsittää kiintoaineet, nesteet ja plastiset konsistenssit. Sanonta "syötävät materiaalit" on laaja ja käsittää kaiken syötävän riippumatta siitä, onko se tarkoitettu syötäväksi tai ei ja sellaisina voivat olla esim. lisäaine, kuten kiintoaineiden tai öljyjen antioksidantti, "räiskymisen" estoaine, emulgointiaine, rakenteen muuntoaine, esim. purukumin kostutusaine tai muut vähäisemmät funktionaaliset aineosat, kuten kantaja- ja laimennusaineet, joita käytetään makuaineissa, lääkkeissä ja vastaavissa. Niinpä keksintö käsittää purukumin, makua antavat kuorrutukset, öljyt ja ras-

vat, jotka on pelkästään tarkoitettu paistamiseen tai vastaavaan. Näissä tavanomainen rasva korvataan kokonaan tai osittain keksinnön mukaisella yhdisteellä, jonka konsistenssi voi vastata korvattavan rasvan konsistenssia, esim.

5 juokseva, plastinen tai kiinteä.

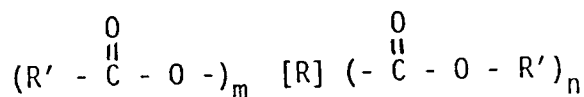
Syötävien materiaalien edustavia esimerkkejä, jotka voivat sisältää keksinnön mukaisia rasvamaisia yhdisteitä korvaamaan kokonaan tai osaksi luonnonrasvoja, ovat jäädytetyt jälkiruoat, esim. mehujäätelö, kermajäätelö, jääte-
 10 löjälkiruoat tai maitopirttelöt, vanukkaat ja torttutäytteet, margariinin korvikkeet tai margariiniseokset, maustetut voilevitteet tai maustettu keksitahna, majoneesi, salaattikastike, sekä emulgoitu että emulgoimaton, täytetty meijerituotteet, kuten täytetty kerma tai täytetty
 15 maito, meijerituotetut tai ei-meijerituotetut kermajuustot, juoksevat tai kuivatut kermanvastikkeet, maustetut dipit, paistinrasvat ja -öljyt, lihajalosteet ja jauheliha, lihakorvikkeet tai -jatkeet, kermavaahto, päällystysseokset, kuorrutukset ja täytteet, kaakaovoikorvikkeet tai
 20 -seokset, makeiset, erityisesti rasvapitoiset makeiset, kuten maapähkinävoi tai suklaa, purukumi, leipomotuotteet, kuten kakut, ruokaleipä, pullat, konditoriakakut, pikkukakut, pienet teeleivät, juustokeksit, seokset tai aineosien esiseokset kaikkiin näihin sekä systeemit, joista vapautuu
 25 makuaineita, ravintoaineita, lääkeaineita tai funktionaalisia lisäaineita.

Karboksi/karboksylaattiestereitä voidaan käyttää margariinikorvikkeissa, jotka voivat olla pehmeitä tai kovia. Margariini myydään tavallisesti kahtena periaatteessa toisistaan eroavana tyyppinä eli muotoiltuna kova-
 30 eli harkkomargariinina tai pehmeänä eli rasiamargariinina. Molemmat nämä tuotteet sisältävät kovettamattomia ja kovetettuja raaka-ainekomponentteja. Käsiteltävänä olevan keksinnön yhtenä etuna on se, että eliminoimalla tavanomaisten margariinien kovetettu raaka-aineosa osittain tai

35

kokonaan, voidaan saavuttaa monityydyttymättömien ja tyydyttyneiden rasvahappojen parempi suhde ja vähentää korkealuokkaisten margariinituotteiden trans-isomeerien määrää.

- 5 Keksinnön mukaisia rasvamaaisia yhdisteitä kutsutaan "karboksi(karboksylaattiestereiksi". Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaisissa karboksi/karboksylaattiestereissä ei vain ole tavanomaisten rasvojen karboksiesteriryhmiä, vaan niissä on myös karboksylaattiesteryhmiä, kuten seuraavasta kaavasta ilmenee:
- 10



- 15 jossa R on orgaaninen ryhmä, R' on 1 - 3 hiiliatomia sisältävä alifaattinen, ester- tai eetteriryhmä, jolloin erilaiset ryhmät R' voivat olla samoja tai erilaisia ja m ja n ovat kokonaislukuja vähintään 1 siten, että summa m + n on vähintään 2.
- 20 Yllä olevassa kaavassa ryhmä R on sama kuin glyserolitähde, joka muodostaa luonnonrasvojen rungon. Koostumuksensa, konfiguraationsa ja kokonsa ansiosta orgaanisella ryhmällä, joka on sopiva runkoryhmä R yllä olevassa kaavassa, pystytään karboksi- ja karboksylaattisivuryhmien
- 25 R' kera aikaansaamaan yhdiste, jolla on selvästikin rasvamainen luonne. Ryhmä R valitaan substituoiduista ja substituomattomista alifaattisista ryhmistä ja karboksyyliryhmistä, jotka tyypillisesti sisältävät 20 hiiliatomia tai vähemmän. Tietävästi mikään seikka ei rajoita ryhmän
- 30 R kokoa tai mahdollisuutta substituoida menestyksellisesti mikä tahansa hiili- tai vetyatomeista rikillä, typellä tai hapella. Sokerimolekyylijohdannaiset, kuten sakkaroosi, fruktoosi, glukoosi, maltoosi ja vastaavat voivat nekin toimia runkomateriaaleina, joskin on tietenkin välttämätöntä liittää niihin karboksyyliryhmiä reagoimaan rasva-
- 35

happojen kanssa tai muodostaa yllä olevan kaavan osoittamalla tavalla yksi tai useampi karboksylaattiryhmä. Summa $m + n$ eli runkoon R sitoutuneiden karboksi- ja karboksylaattiryhmien kokonaismäärä, ryhmien sijainti rungossa, rungon rakenne ja erilaisten ryhmien R' valinta määräytyvät halutun yhdisteen sekä biologisten että fyysisten ominaisuuksien mukaan.

Joskaan lukujen m ja n arvoille ei tunneta mitään ylärajaa, summa ei käytännön synteeseissä juurikaan ylitä arvoa 25 ja tyypillisemmin summa on alle 12, esim. 2 - 8. Lukujen m ja n suhteen valinta samoin kuin sopivien ryhmien R ja R' valinta ja ryhmien R' sijainti R-ryhmärungossa vaikuttavat yhdisteiden sekä biologisiin että fyysisiin ominaisuuksiin. Jos useampi sivuryhmä metaboloituu minkä tahansa tällaisen tekijän vaikutuksesta, rasvamaisen yhdisteen kaloris sisältö kasvaa. Edullisimmissa yhdisteissä on vähintään kolmasosa, tyypillisesti 50 - 90 % vähemmän kaloreita kuin tavanomaisissa glyseridirasvoissa. Lukujen m ja n suhde voi olla alueella 1:10 - 3:1, ahtaammin alueella 1:8 - 1:1.

Ryhmät R' ovat samoja kuin luonnonrasvojen rasvahappoesterit siinä mielessä, että ne ovat sitoutuneet molekyylin runkoon. Nämä ryhmät R' valitaan mistä tahansa alifaattisista ryhmistä, esterit- tai eetteriryhmistä, joiden avulla saadaan rasvamaisia yhdisteitä. Edustavat alifaattiset ryhmät ovat rasvahappojen tai rasva-alkoholien tähteitä, joiden rakenne on esim. sama kuin luonnonrasvoissa. Käsiteltävänä olevassa keksinnössä voidaan kuitenkin käyttää happo- ja alkoholitähteitä, joita ei esiinny luonnonrasvoissa. Alifaattiset ryhmät voivat olla suoria tai haarautuneita, tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä. Lisäksi voidaan käyttää rasvahappojen seoksia, jotka on saatu hydrolysoitaessa luonnonrasvoja. Eetteriryhmien rakenne on tyypillisesti $-R''-O-R'''$, jossa R'' ja R''' ovat alifaattisia ryhmiä, joissa on tyypillisesti 1 - 15, ah-

taammin 2 - 10 hiiliatomia. Esteriryhmien rakenne on tyy-

pillisesti $-R-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-OR'''$, jossa R" ja R''' merkitsevät kuten yllä.

5 Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaisten karboksi/-
karboksylaattiesterien "runko" toimii siihen liittyvien
esteritähteiden kiinnityskohtana. Runkoon liittyvillä es-
teritähteillä on sinänsä joko karboksi- tai karboksylaattifunktio siten, että karboksifunktio on sama kuin luon-
10 nontriglyseridien esteritähteillä (esterihappi sidottuna kovalentisti runkoon) ja karboksylaattifunktion rakenne on täysin vastakkainen (karboksylaattihiili sitoutuneena kovalentisti runkoon).

15 Sekä karboksi- että karboksylaattifunktioiden samanaikainen mukanaolo määrättyyn runkoon sitoutuneina tähteinä merkitsee selvää eroa tunnetuista rakenteista, jotka on kuvattu mahdollisina vähäkalorisina öljyn- ja rasvanvastikkeina. Käsiteltävänä olevat, tähän saakka tuntemattomat rakenteet, joilla on sekä karboksi- että karboksylaattifunktio, tarjoavat selviä etuja verrattuna moniin tekniikan tason materiaaleihin, joiden väitetään olevan rasva- ja öljyanalogeja.

25 Edullisissa yhdisteissä hiilirunkoon sitoutuneet karboksi- ja karboksylaattisivuryhmät aikaansaavat erilaisen reaktiivisuuden pilkkoutuessaan ruoansulatusentsyymien vaikutuksesta. Tämä ei vain johda tehollisen kalorisäällön säädelyyn ja rajoitettuun saatavuuteen, vaan myös rasvanvastikkeen selektiiviseen muuttumiseen tuotteeksi tai välituotteeksi, jonka öljymäinen luonne on vähentynyt.

30 Helpommin sulavana karboksyylihappotähteenä (eli karboksifunktiona) voi olla erittäin toivottava essentiaalinen happo tai ravitsemuksellisesti edullinen karboksyylihappo, kuten öljy-, linoli-, linoleeni- tai eikosapentaanihappo sekä pienimolekyyliset karboksyylihapot (esim. etikka-,
35 propioni-, ja voihappo), jotka rajoittavat kalorien vapau-

tumista ja luovat lisämahdollisuuden funktionaalisuuden säätelymiseksi. Voidaan sanoa, että tällaisen säädellyn sulatusprosessin hydrofobisuus on pienentynyt ja vastavasti hydrofiilisyyden on lisääntynyt verrattuna rasvanvastikkeen prekursoriin. Tällaiselle säädellyn sulatusprosessin tuotteelle ei vain ole ominaista vähentynyt öljymäisyys, vaan myös parantunut kyky toimia emulgointiaineena. Tällainen säädellyn ruoansulatuksen tuote ei niinkään esiinny ruoansulatuskanavassa pysyvänä öljynä kuten tunnetut tuotteet. Ideaalitapauksessa keksinnön mukaisista koostumuksista entsyymaattisesti muodostuneen pilkkoutumistuotteen parantunut emulgointikyky voi itse asiassa parantaa ruoansulatusta, koska se olennaisesti ratkaisee suuremman ongelman, joka on tähän saakka rajoittanut erittäin toivottujen vähäkaloristen synteettisten rasvojen ja öljyjen laajempaa käyttöä ja kehittämistä elintarvikkeissa ja elintarvikevalmistuksessa.

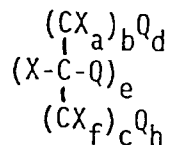
Näihin uusiin koostumuksiin johtavassa synteesissä voidaan karboksyylihappojen tai alifaattisten alkoholien osia liittää peräkkäin erilaisten rakenteiden saamiseksi, joilla on tarkoin määritellyt funktio- ja isomeriaominaisuudet. Tämä looginen molekyylin rakennusmenetelmä, jossa käytetään alla olevista esimerkeistä ilmeneviä kemiallisia vakiotekniikoita, ottaa myös huomioon tällaisten karboksyylihappojen ja alifaattisten alkoholien luonnollisten tai synteettisten seosten käytön samoin kuin karboksyylihappojen ja alifaattisten alkoholien käytön, joissa on olennaisen paljon haaraumia.

Käsiteltävänä olevan keksinnön toisena etuna on mahdollisuus rakentaa tähän saakka tuntemattomia molekyyliä ja rasvanvastikkeita, joissa molekyylipainot, sulamispistealueet ja viskositeettiominaisuudet voidaan konstruoida sellaiselle molekyyli- ja rasvatasolle, että ne ovat samalla toivotulla tasolla, joka on ominainen luonnonrasvoille ja öljyille, jolloin voidaan tarkoin simuloida rasvatuotteis-

sa käytettyjen luonnonrasvojen ja -öljyjen ominaisuuksia ja funktionaalisuutta.

Jos runko R on suoraketjuinen, seuraava kaava edustaa karboksi/karboksylaattiesterien yhtä ryhmää:

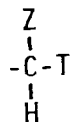
5



10 jossa C on hiiliatomia, X on H, OH, substituoitu tai substituoimaton tai alempi alifaattinen ryhmä (esim. C₁₋₄), jolloin erilaiset ryhmät X voivat olla samoja tai erilai-

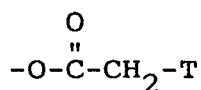
15 sia, Q on $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{-C-O-R'}$ (karboksylaatti), $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel} \text{-C-O-R'}$ (metyyli-
karboksylaatti), $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{-O-C-R'}$ (karboksi) tai $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel} \text{-O-C-R'}$ (metyylikarboksi) sillä edellytyksellä, että jokaisessa molekyylissä on vähintään yksi karboksi- tai metyylikarboksi- ja vähintään yksi karboksylaatti- tai metyylikarboksylaattiryhmä, R' on substituoitu tai substituoimaton orgaaninen ryhmä, jonka määrittelee seuraava kaava

25



30 jolloin erilaiset ryhmät R' voivat olla samoja tai erilaisia, T on vety tai substituoitu tai substituoimaton alifaattinen ryhmä, jossa on esim. enintään 22 hiiliatomia ja joka sisältää 0 - 5 tyydyttymätöntä sidosta (esim. C=C-kaksoissidoksia. C≡C-kolmoissidoksia) tähdettä T kohti, Z on silloitettava sidosvalenssi (esim. sidos hiileen), vety tai alkoholitähde, glykoliesteri, jolla on kaava

35



5 tai eetteri sillä edellytyksellä, että ryhmää R' kohti on vain yksi silloittava sidosvalenssi ja jossa a = 0 - 3, edullisesti 0 - 2, b = 0 - 4, edullisesti 0 - 1, d = 1 tai 2, e = 0 - 5, edullisesti 1 - 2, f = 0 - 3, edullisesti 0 - 2, g = 0 - 4, edullisesti 0 - 1, h = 1 tai 2.

10 Ryhminä R' ovat edullisesti 2 - 5 radikaalia Q alkyyli-, alkenyyli-, alkyylidienyyli-, alkyylitrienyyli- tai alkynyyli-ryhminä, joissa on vähintään 5, edullisesti 8 - 22 hiiliatomia.

15 Tyypillisesti käytetään rasva-alkoholeja, joissa on tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä, vähintään viisi hiiliatomia sisältäviä alifaattisia ryhmiä. Sopivia osia R' ovat voiapon, lauriiniapon, palmitiiniapon, steariiniapon, öljyapon, linoliapon, linoleeniapon, arakidonihapon, dodekaaniapon, heksaaniapon, myristiiniapon, heptadekaaniapon, oktaaniapon, monodekaaniapon ja heksadekaaniapon hiiliketjutähteet sekä yhden tai useamman
20 tällaisen seokset, jotka on johdettu luonnossa esiintyvistä, hydratuista tai hydraamattomista rasvoista ja niitä vastaavista rasva-alkoholeista. Edullisia rasva-alkoholeja ovat oleyyli-, linoleyyli-, linolenyyli-, stearyyli-, palmityyli-, myristyyli-, lauryyli-, kapryyli-, eikosapenta-
25 enyylialkoholi ja vastaavat. Edullisten rasvahappojen ketjunpituudet ja konfiguraatiot vastaavat yllä olevia. On toivottavaa, että yllä määritellyt alifaattiset ryhmät R' on johdettu luonnonrasvahapoista tai niiden pelkistetyistä
30 alkoholivastaavuuksista.

Edulliset suoraketjuiset runkoyhdistäjät perustuvat metaani-, etaani-, propaani-, butaani- ja pentaanikarboksylihappoihin, joissa on vähintään kaksi karboksyylihap-
35 poryhmää ja vähintään yksi hydroksyyli-ryhmä. On toivottavaa, että karboksyylihaporyhmien lukumäärä ylittää rungon

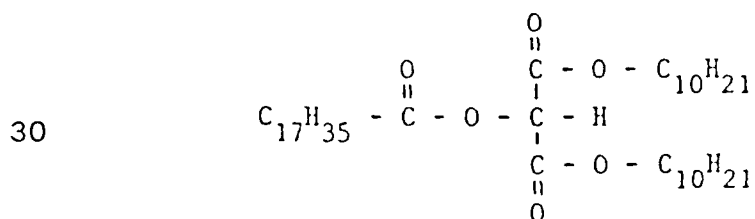
hiiliatomien lukumäärän enintään yhdellä ja että hydrok-
syyli-ryhmien määrä ei ole suurempi kuin karboksyylihap-
pyryhmien määrä. Joissakin tapauksissa on eduksi, että hyd-
roksyyli- ja karboksyylihap-ryhmien suhde on pienempi
5 kuin 1:2.

Rasvahappojen ja -alkoholien erilaiset tyypit voi-
daan valita siten, että saavutetaan yhdisteen haluttu ra-
kenne (sekä kiintoaine että neste) ja sulamispisteominais-
suudet. Karboksi/karboksylaattiesterien seokset toistensa
10 kanssa ja/tai luonnonrasvojen ja -öljyjen ja/tai muiden
rasvamaisten materiaalien, kuten sakkaroosipolyesterien,
kanssa voidaan valita silmällä pitäen haluttu sulamispro-
fiili ja makuelämys. Tämä on erityisen toivottavaa marga-
riinikorvikkeiden kohdalla.

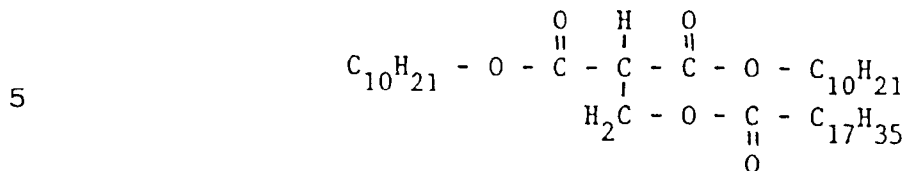
15 Moniin tarkoituksiin edullisia ovat sellaiset karb-
oksi/karboksylaattiesterit, joiden sulamispiste on alle
n. 90 °F, koska nämä materiaalit sulavat täysin suussa ja
aikaansaavat luonnonrasvojen ja -öljyjen organoleptisen
tunnun. Suhteellisen terävä sulamispiste, esim. n. 90-
20 90 °F, on joissakin tuotteissa toivottavaa, koska ne syn-
nyttävät jäähdyttävän tunnun ja sulamisen, jotka vastaavat
kiinteitä, korkealuokkaisia luonnonrasvoja.

Seuraavassa esitetään luettelo, joka käsittää karb-
oksi/karboksylaattiesterien edustavia, mutta ei-rajoitta-
25 via esimerkkejä:

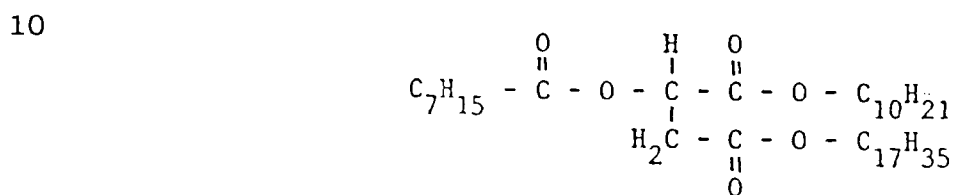
(1) Didekyylistearoyylioksimetaanidikarboksylaatti



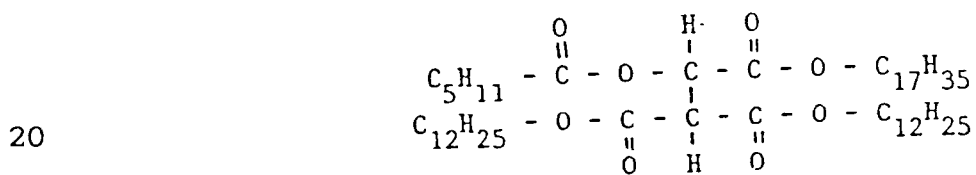
(2) Didekyyli-2-stearoyylioksi-1,1-etaanidikarboksylaatti



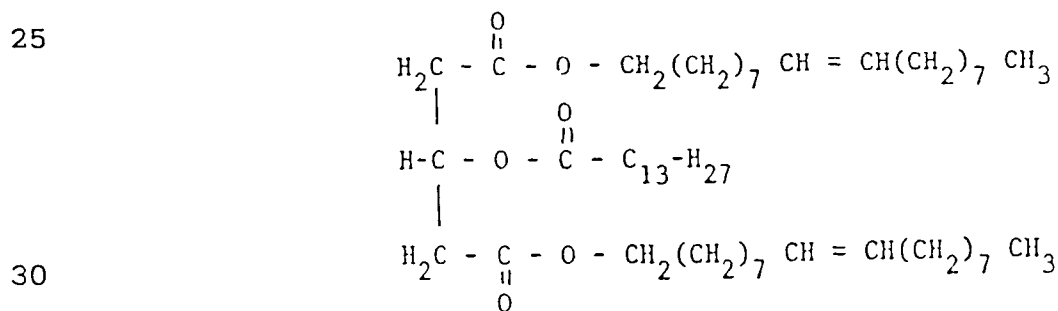
(3) 1-dekyyli-2-stearyyli-1-oktanoyylioksietaanidikarboksylaatti



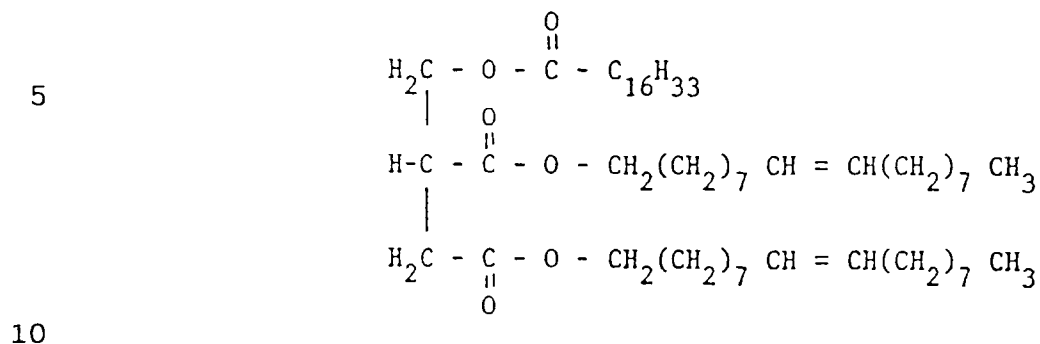
(4) 1-stearyyli-2,2-didodekyyli-1-heksanoyylioksietaanitrikarboksylaatti



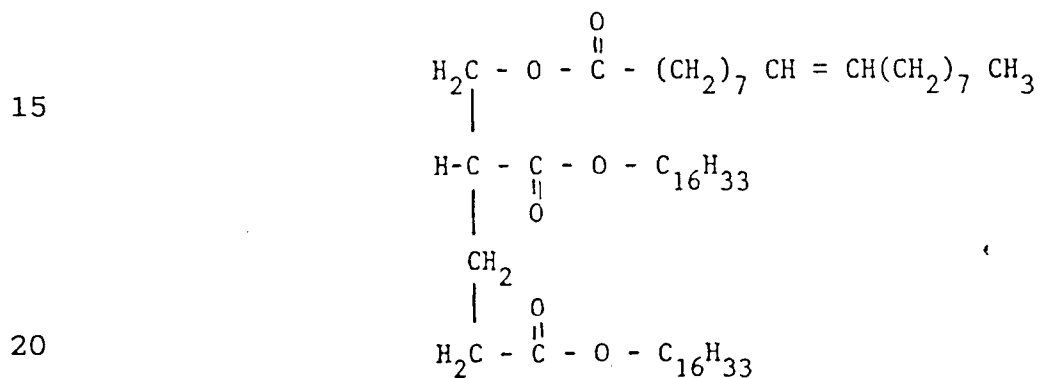
(5) Dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatti



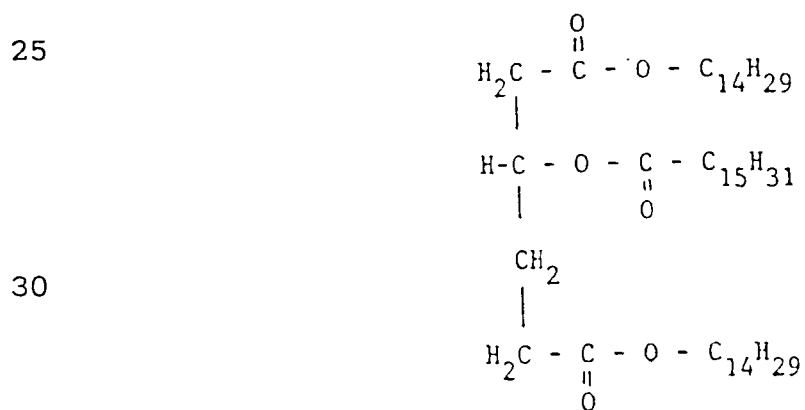
(6) Dioleyyli-3-heptadekanoyylioksi-1,2-propaanidikarboksyylaatti



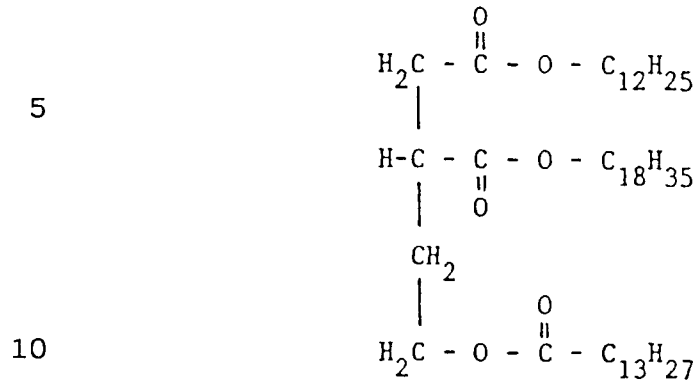
(7) Dipelmityyli-4-oleyylioksi-1,3-butaanidikarboksyylaatti



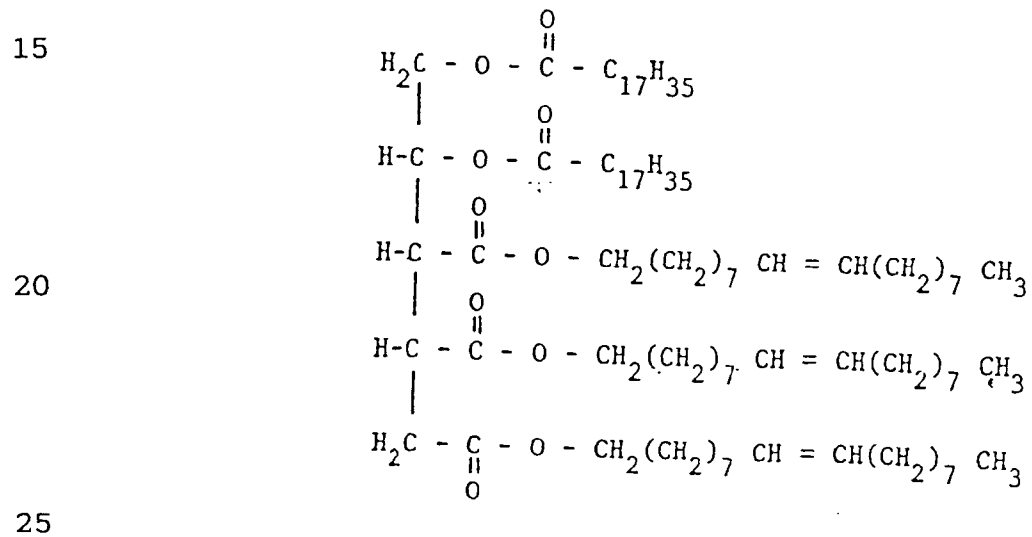
(8) Dimyristyyli-2-palmitoyylioksi-1,4-butaanidikarboksyylaatti



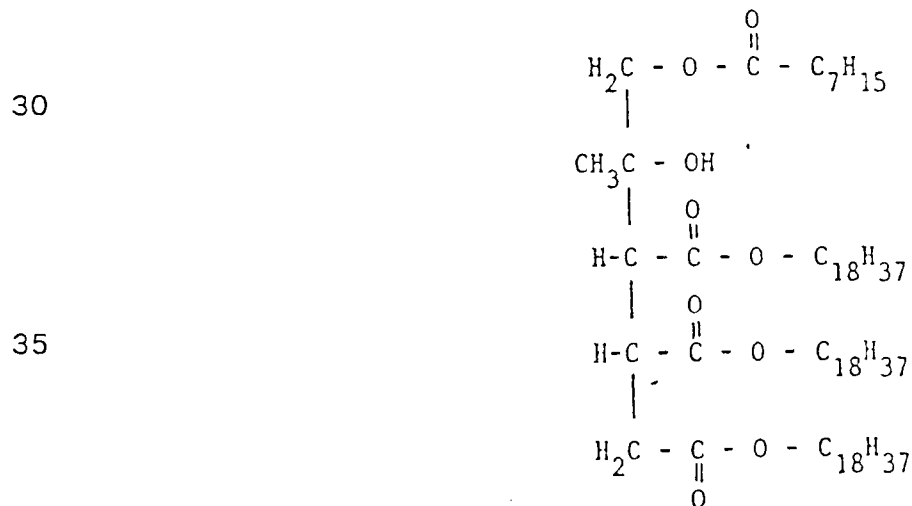
(9) 1-dodekyyli-2-stearyyli-4-myristoyylioksi-1,2-butäänidikarboksylaatti



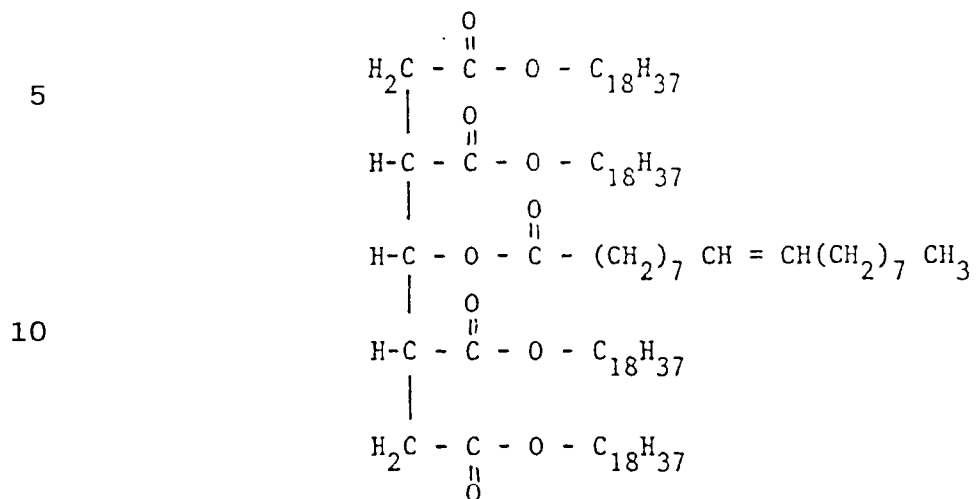
(10) Trioleyyli-4,5-distearoyylioksi-1,2,3-pentatrikarboksylaatti



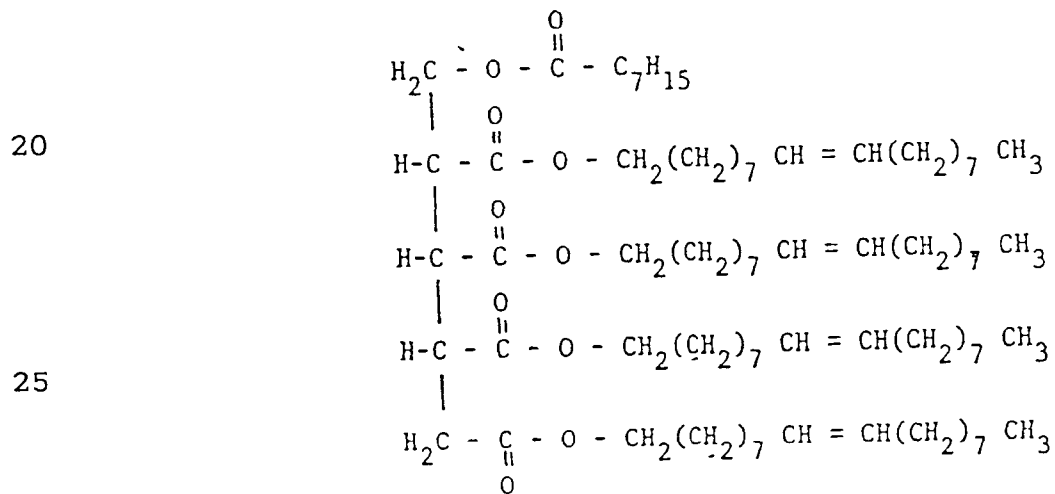
(11) Tristearyyli-5-oktanoyylioksi-4-metyyli-4-hydroksi-1,2,3-pentatrikarboksylaatti



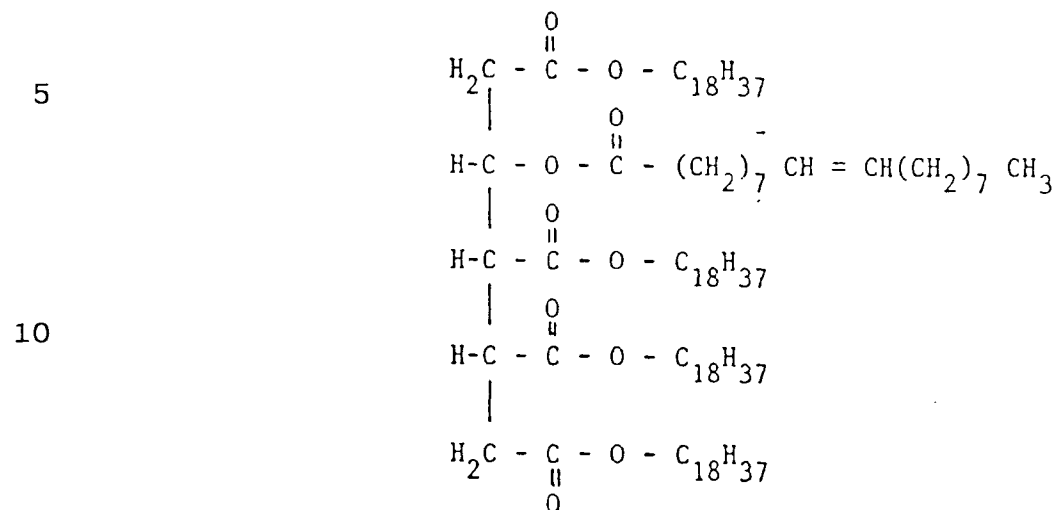
(12) Tetrastearyyli-3-oleoyylioksi-1,2,4,5-penta-
tetrakarboksylaatti



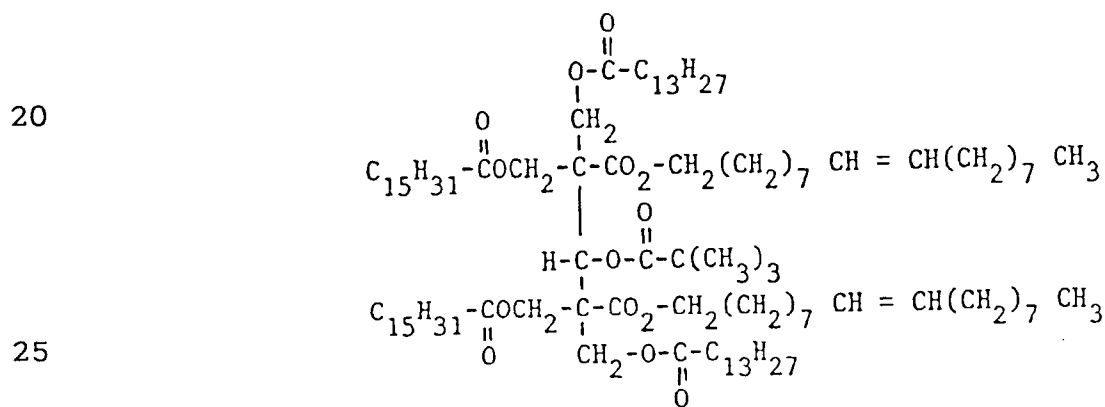
(13) Tetraoleyyli-5-oktanoyylioksi-1,2,3,4-pentaa-
nitetrakarboksylaatti



(14) Tetrastearyyli-2-oleyylioksi-1,3,4,5-pentaani-tetrakarboksylaatti



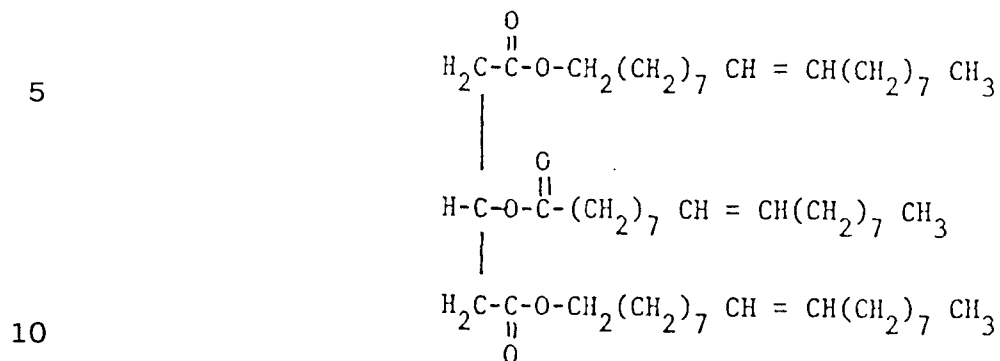
(15) Dioleyyli-2,4-di(metyylipalmitoyylioksi)-3-(2,2-dimetyylipropanoyylioksi)-1,5-dimyristoyylioksipentaani-2,4-dikarboksylaatti



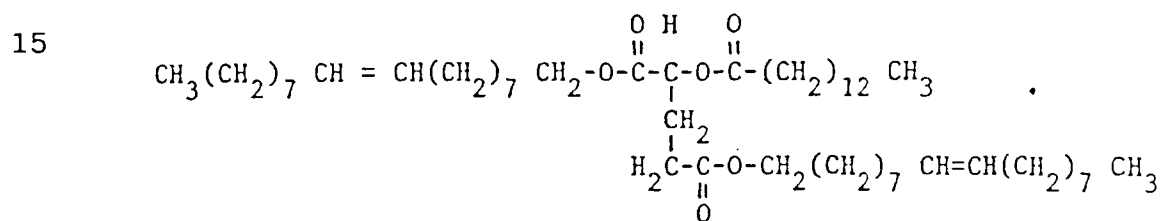
(16) Didekyyli-2-(2,2-dimetyylipropanoyylioksi)-1,3-propaanidikarboksylaatti



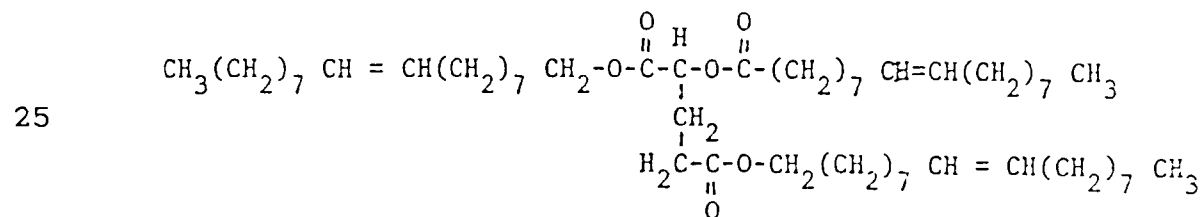
(17) Dioleyyli-2-oleyylioksi-1,3-propaanidikarboksyylaatti



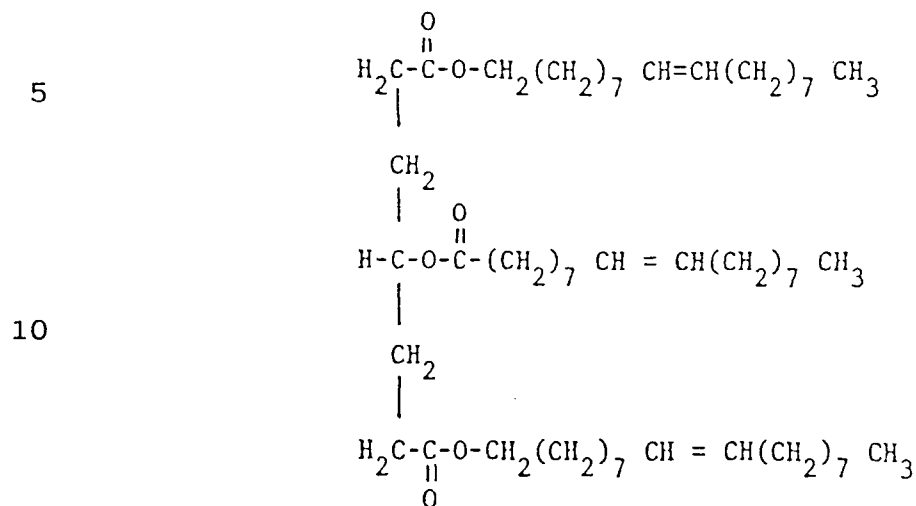
(18) Dioleyyli-1-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksyylaatti



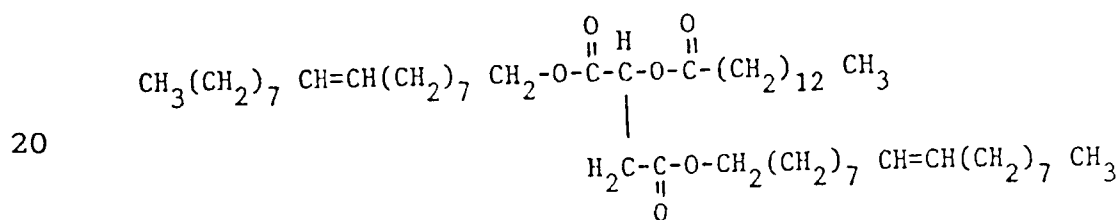
(19) Dioleyyli-1-oleyylioksi-1,3-propaanidikarboksyylaatti



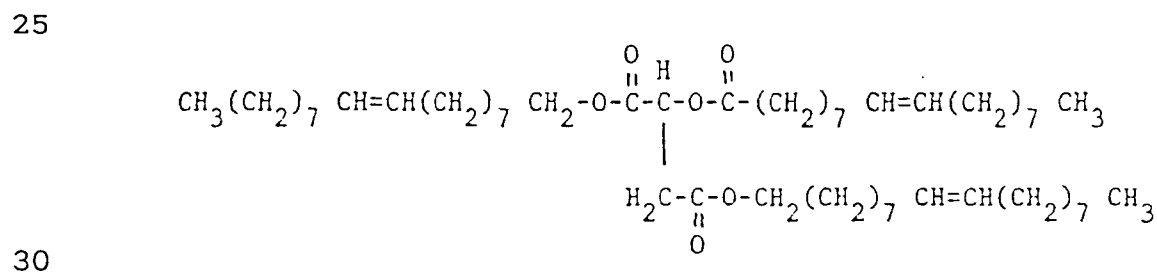
(20) Dioleyyli-3-oleylioksi-1,5-pentaanidikarboksyylaatti



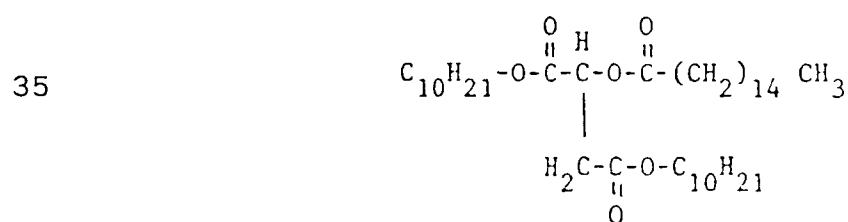
(21) Dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti



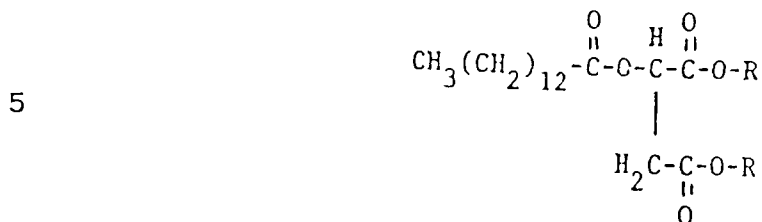
(22) Dioleyyli-2-oleylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti



(23) Didekyyli-2-palmitoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti

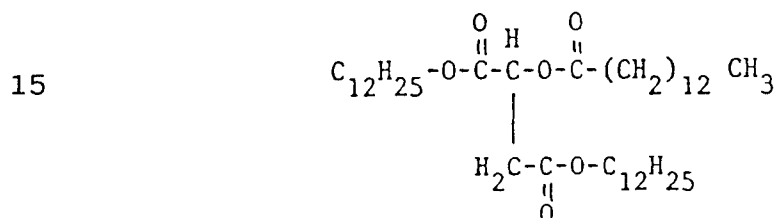


(24) Heksadekyylioleyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanikarboksylaatti

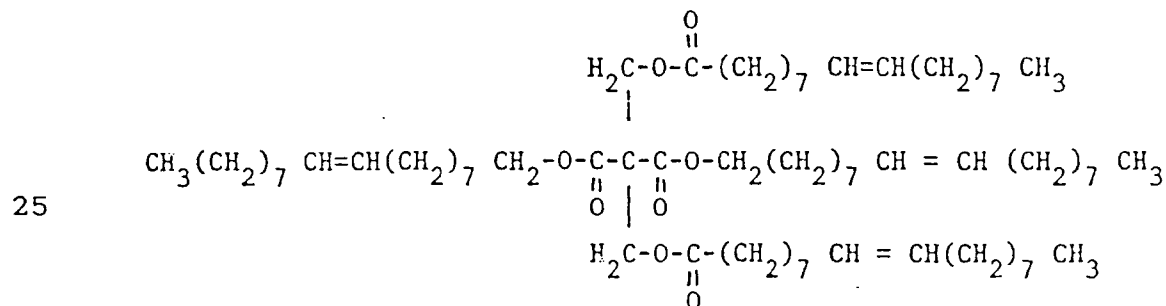


10 jossa R on $-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$:n ja $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$:n 50:50-seos

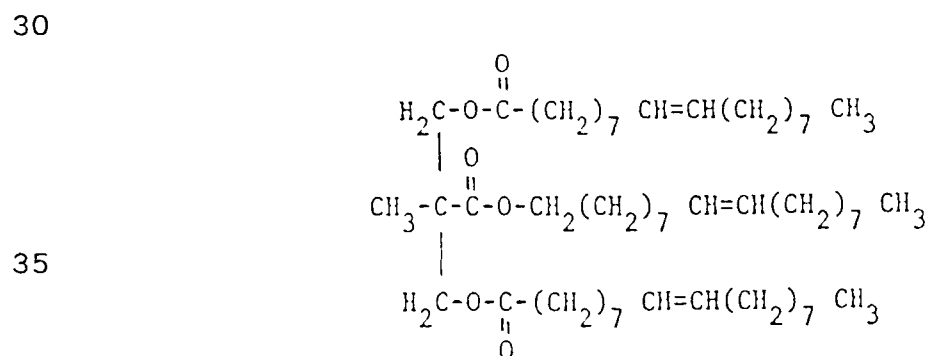
(25) Didodekyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti



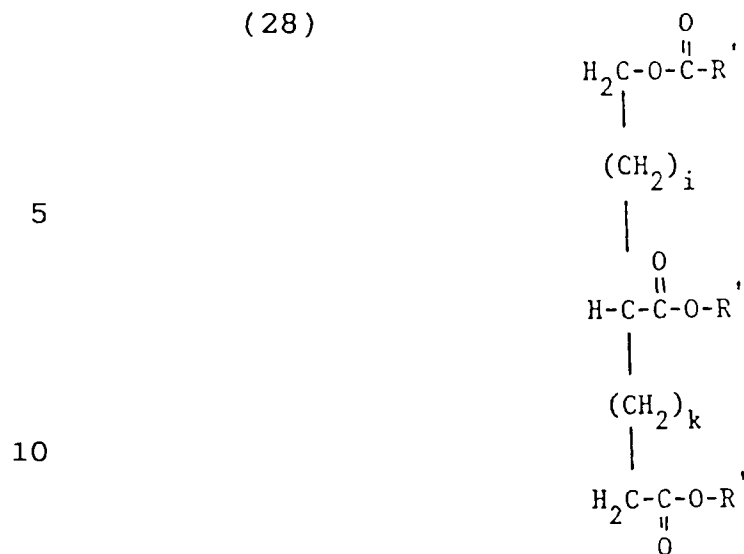
20 (26) Dioleyyli-1,3-di(oleoyylioksi)-2,2-propaanidikarboksylaatti



(27) Oleyyli-1,3-oleoyylioksi-2-metyylipropaani-2-karboksylaatti

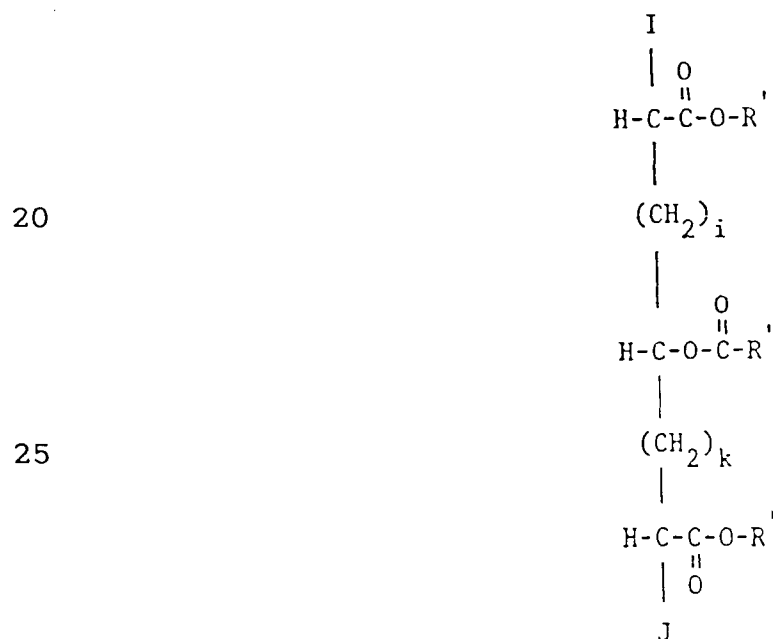


(28)



jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä
ja jokainen i ja k on muista riippumatta 0 tai 1.

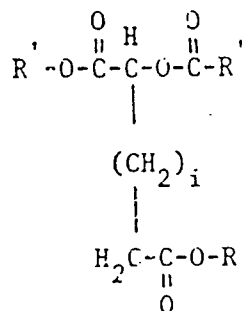
(29)



jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä,
I ja J valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä H, -CH₃,
sidosvalenssi muihin tai ne muodostavat yhdessä alifaat-
tisen segmenttisillan ja jokainen i ja k ovat toisistaan
riippumatta 0 tai 1 sillä edellytyksellä, että hiiliato-
mien lukumäärä ketjussa mukaan lukien I ja K on 3 - 6 ja
jos kyseessä on syklinen yhdiste, lukumäärä on 5 tai 6.

(30)

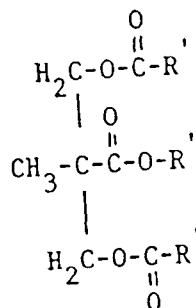
5



10 jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä
ja i on 0, 1, 2 tai 3.

(31)

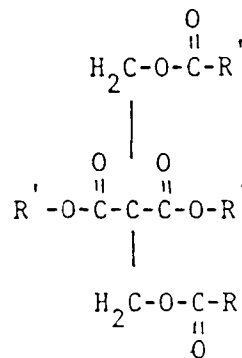
15



20 jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

(32)

25

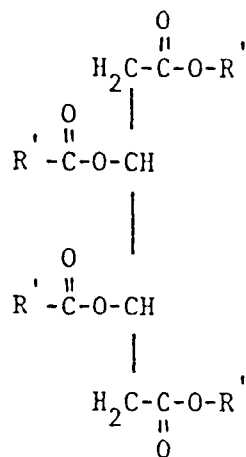


30 jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

(33)

5

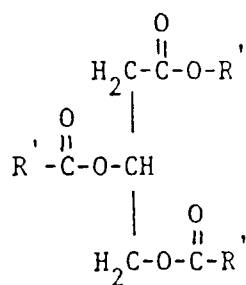
10



jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

(34)

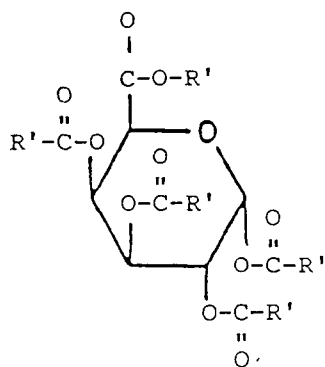
15



20 jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

(35)

25

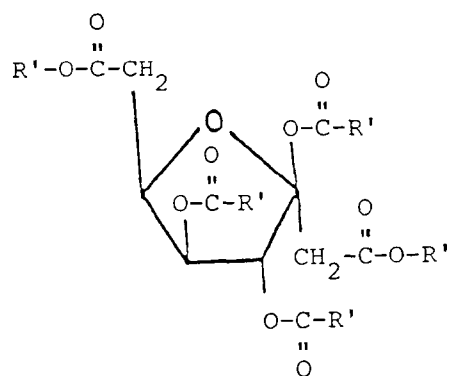


jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

30

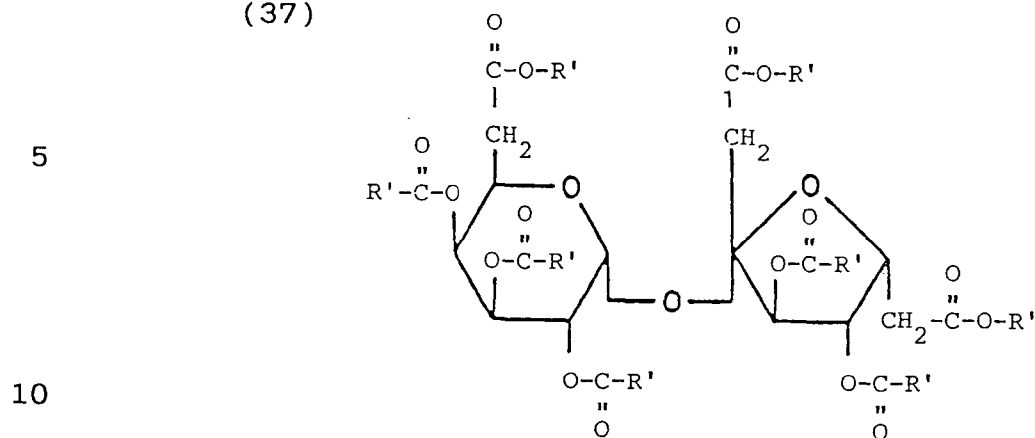
(36)

35



jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

(37)



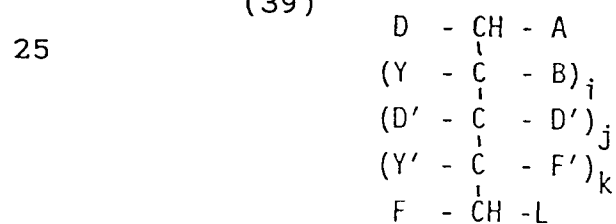
jossa jokainen R' merkitsee muista riippumatta kuten yllä.

(38)



jossa A ja B valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$, D valitaan ryhmästä $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$, R on alifaattinen, 1 - 5 hiiliatomia sisältävä ryhmä ja R' on alifaattinen tai karbosyklinen, 4 - 30 hiiliatomia sisältävä ryhmä siten, että A, B ja D valitaan vähintään parin ryhmän $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$ saamiseksi.

(39)



30 A, B ja L valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$, D, Y, F, D', Y', F' ja D'' valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CR}$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$, i, j ja k valitaan toisistaan riippumatta ryhmästä 0 ja 1 ja R' on alifaattinen tai karbosyklinen, 4 - 30 hiiliatomia sisältävä ryhmä sillä edellytyksellä, että vähintään yksi

35

ryhmistä $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja vähintään yksi ryhmistä $-\text{O}_2\text{CR}'$ ovat alkaaniyhdisteen substituentteja ja D' , D'' , Y' ja F' valitaan siten, että hiiliatomiketjuun ei liity hiiliatomipareja, vaan se on pelkästään substituoitu vedyllä, etyyllillä tai näiden seoksilla.

Elintarvikkeiden lisäaineina edullisimmat karboksi/karboksylaattiesterit ovat sellaisia, joista kehon ruoansulatusentsyymien vaikutuksesta pilkkoutuu tähteitä, mm. rasvahappoja, jotka metaboloituvat normaalisti ja lisäksi karboksylaattitähde, jonka hydrofiili/lipofiilisuhte (HLB) on sellainen, että se tehokkaasti vähentää tähteen öljymäistä luonnetta ja vähentää siten vaikutusta ruoansulatuskanavaan. Nämä karboksylaattitähteet ovat sinänsä tähän saakka tuntemattomia yhdisteitä.

Seuraavat esimerkit valaisevat tai selittävät lisää käsiteltävänä olevaa keksintöä ja niitä ei ole missään suhteessa pidettävä rajoittavina. Jollei muuta ilmoiteta, kaikki osat ja paino-osat ja prosenttiarvot ovat painon mukaan.

20 Esimerkki 1

Tässä esimerkissä kuvataan keksinnön mukaisten rasvamaisten materiaalien valmistus välituotteista lopullisiin molekyyleihin.

Didekyyli-1,3-asetonidikarboksylaatti

25 Trikloorietikkahappoa (0,82 g, 0,005 mol) dekyylialkoholia (33,56 g, 0,212 mol, n. 5 mooli-%:inen ylimäärä) ja dimetyyli-1,3-asetonidikarboksylaattia (17,42 g, 0,100 mol) sekoitetaan 250 ml:n yksikaulakolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu vakuumisulkuhanalla.

30 Nesteiden kaksifaasiseosta sekoitetaan voimakkaasti vakuu-
missa (n. 150 mmHg) ja samalla kuumennetaan kolme tuntia öljyhauteessa 130 - 140 °C:ssa. Tämän ajan päätyttyä havaitaan painohukka 6,37 g (teoreettinen 6,41 g). Saanto (n. 44,6 g) homogeeniä, väritöntä nestettä, on olennaisesti kvantitatiivinen. Tämä tuote karakterisoidaan protoni-

NMR-spektroskooppisesti kloroformi-d:ssä: (kemiallinen siirtymä, intensiteetti, moninkertaisuus, rakenne): (4,31 ppm, 4H, tripletti, $-\text{OCH}_2$), (3,61 ppm, 4H, singletti, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2$), (1,64 ppm, 4H, multipletti, alkoholin $-\text{CH}_2-$),
 5 (1,27 ppm, 28H, multipletti, alkoholin $-\text{CH}_2-$), (0,88 ppm, 6H, tripletti, $-\text{CH}_3$).

Didekyylipropan-2-oli-1,3-dikarboksylaatti

Natriumboorihydridiä (4,36 g, n. 115 mmol), 100 ml jäävettä (n. 5 °C), didekyyli-1,3-asetonidikarboksylaattia
 10 (17,18 g, 40,3 mmol) ja 50 ml pentaania sekoitetaan 500 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu lämpömittarilla ja kaasunpoistojohdolla. Kaksifaasiseosta sekoitetaan voimakkaasti kolme tuntia ympäristönlämpötilassa. Sitten ylempi faasi erotetaan, pestään
 15 100 ml:lla tislattua vettä ja kuivataan vedettömän MgSO_4 :n päällä. Kun on imusuodatettu, pentaaniliuos konsentroidaan vakuumikiertohaihduttimessa ja saadaan 15,2 g keltaista öljyä (saanto n. 88 % moolipainosta laskettuna). Protoni-NMR (kloroformi-d:ssä) on yhtäpitävä otsikkoyhdisteen
 20 kanssa: (ppm, intensiteetti, moninkertaisuus, rakenne); (4,44 ppm, 1H, dublettien muodostama kvintetti, metiinin H), (4,09 ppm, 4H, tripletti, $\text{O}-\text{CH}_2$), (3,40 ppm, dubletti, $J = 4,3 \text{ Hz}$, 1H, $-\text{OH}$), (2,54 ppm, 4H, dubletti, $J = 6,3 \text{ Hz}$, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2$), (1,62 ppm, 4H, multipletti, alkoholin
 25 $-\text{CH}_2-$), (1,25 ppm, 28H, multipletti, alkoholin $-\text{CH}_2-$) ja (0,87 ppm, 6H, tripletti, $-\text{CH}_3$). Homoytiminen COSY-koe varmentaa A_2MX -spinsysteemin assosioituneena ryhmän $-\text{OH}$ sijaintiin; tuote sisältää hieman reagoimatta jäänyttä dekyylialkoholia.

30 Didekyyli-2-(2,2-dimetyylipropanoyylioksi)-1,3-propanidikarboksylaatti

Yllä mainittua tuotetta (4,28 g, 0,01 mol) ja trimetyyliasetyylikloridia (0,012 mol) sekoitetaan 25 ml:aan tetrahydrofuraania ja lisätään tiputtaen viiden minuutin
 35 aikana ja sekoittaen liuos, jossa on trietyyliamiinia

(1,09 g, 0,011 mol) 20 ml:ssa tetrahydrofuraania. Kun on sekoitettu yli yön, eristetään suodattamalla 1,0 g valkoista kiintoainetta (trietyyliammoniumkloridin teoreettinen saanto on 1,38 g). Suodos haihdutetaan kuiviin ja jäännös liuotetaan 50 ml:aan pentaania. Tämä liuos pestään 100 ml:lla natriumkarbonaattivesiliuosta ja kuivataan sitten vedettömän magnesiumsulfaatin päällä. Suodattamalla ja haihduttamalla pentaani, saadaan 4,18 g vaaleankeltaista öljyä (teoreettinen saanto 5,1 g). Tuotteen NMR-spektri kloroformi-d:ssä osoittaa -OH-protonien hävinneen ja uuden metiiniprotonikvintetin kohdassa 4,52 ppm, joka vastaa, kuten otsikkoyhdisteestä käy ilmi, karboksifunktion liittämistä.

Tällä tuotteella on sama öljymäinen tuntu kuin kasviöljyllä.

Esimerkki 2

Valmistetaan toinen rasvanvastike (dioleyyli-2-myristoyylioksipropani-1,3-dikarboksylaatti) valmistamalla ensin dioleyyli-1,3-asetonidikarboksylaatti.

Trikloorietikkahappoa (9,8 g, 0,06 mol), dimetyyli-1,3-asetonidikarboksylaattia (139,3 g, 0,80 mol) ja oleyylialkoholia (451,1 g, 1,68 mol) sekoitetaan 2 000 ml:n kolvissa, joka on varustettu tislauuspäällä, lämpömittarilla ja magneettisauvalla. Systeemiin imetään vakuumi n. 150 mmHg ja kuumennetaan 17 tuntia 130 - 40 °C:ssa. Kirkkaan, oranssinvärisen öljyn saanto on kvantitatiivinen. Protoni-NMR-spektri kloroformi-d:ssä on yhtäpitävä ehdotetun rakenteen kanssa: (kemiallinen siirtymä, intensiteetti, rakenne): (5,35 ppm, 4H, =C-H), (4,13 ppm, 4H, O-CH₂-), (3,61 ppm, 4H, O=C-CH₂-CO₂), (2,01, 1,62 ja 1,27 ppm, 56H, C-CH₂-C) ja (0,88 ppm, 6H, -CH₃).

Sitten tämän tuotteen annetaan reagoida dioleyylipropan-2-oli-1,3-dikarboksylaattiksi. Natriumboorihydridiä (11,23 g, 0,3 mol), 400 ml jäävettä, didioleyyli-1,3-asetonidikarboksylaattia (97,06 g, n. 0,15 mol) ja 200 ml pen-

taania sekoitetaan 1 000 ml:n kolvissa, joka on varustettu magneettisauvalla ja lämpömittarilla. Seosta sekoitetaan voimakkaasti n. seitsemän tuntia, jonka jälkeen lisätään kyllästettyä NaCl-liuosta ja lisätään pentaania ja eristetty orgaaninen faasi pestään peräkkäin 5-%:isella HCl:llä ja tislattulla vedellä. Pentaaniliuos kuivataan vedettömän MgSO_4 :n päällä, suodatetaan ja haihdutetaan kuiviin ja saadaan 83,9 g (saanto 86 mooli-%) kirkasta keltaista öljyä, jonka protoni-NMR-spektri kloroformid:ssä tukee ehdotettua rakennetta: (kemiallinen siirtymä, intensiteetti, rakenne): (5,35 ppm, 4H, =C-H), (4,46 ppm, 1H, metiiniprotoni), (4,10 ppm, 4H, O-CH₂-), (3,45 ppm, 1H, -OH), (2,55 ppm, 4H, O=C-CH₂-CO₂), (2,00, 1,63 ja 1,26 ppm, 56H, C-CH₂C) ja (0,88 ppm, 6H, -CH₃). Tuote sisältää n. 8 % pelkistymättä jäänyttä dioleyyli-1,3-asetonidikarboksylaattia.

Sitten tämän välituotteen annetaan reagoida dioleyyli-2-myristoyylioksipropani-1,3-dikarboksylaattiksi. Dioleyylipropan-2-oli-1,3-dikarboksylaattia (6,49 g, n. 0,01 mol) ja myristoyylikloridia (2,92 g, n. 0,012 mol) kuumennetaan 22 tuntia 110 °C:ssa ja vakuumissa n. 200 mmHg. Kirkkaan, oranssinvärisen öljymäisen tuotteen (8,81 g) protoni-NMR-analyysi osoittaa, että yli 95 % moolipainosta laskettuna on muuttunut otsikkorakenteeksi: (kemiallinen siirtymä, intensiteetti, rakenne): (5,51 ppm, 1H, metiiniprotoni), (5,35 ppm, 4H, =C-H), (4,07 ppm, 4H, O-CH₂-), (2,70 ppm, 4H, O=C-CH₂-CO₂), (2,27, 2,01, 1,61 ja 1,27 ppm, 80H, C-CH₂-C) ja (0,88 ppm, 9H, -CH₃).

Tämä materiaali on öljymäinen neste, joka muistuttaa kasviöljyä.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki osoittaa, että esimerkin 2 rasvanvastike voi läpikäydä selektiivisen entsyymihydrolyysin elävän nisäkkään ruoansulatussysteemissä hydrofiilisemmäksi pilkkoutumistuotteeksi, jolla itsenäisesti on emulgoivia ominaisuuksia.

Kerättiin rotan ulosteita kaksi päivää sen jälkeen kun oli syätetty 10 mg/kg eläimen kehonpainosta laskettuna dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaattia. Kerätty ulostenäyte kylmäkuivattiin ja säilytettiin peitettyssä lasiastiassa. 1,0 g:n näyte kylmäkuivattua ulostettä esijauhettiin mekaanisesti ja sekoitettiin sitten 10 ml:ssa kloroformin ja metanolin seosta 2:1 (t/t). Suodatettu uute pestiin vastaavalla määrällä vettä ja haihdutettiin kuiviin typpivirrassa. Jäljelle jäänyt aine liuotettiin mahdollisimman pieneen määrään dietyylieetteriä ja muodostunut liuos siirrettiin ohutkerroskromatografiselle, piidioksidilla preparoidulle levyille 20 x 20 cm. TLC-kromatogrammi kehitettiin heksaanin, eetterin ja etikkahapon seoksella 40:60:1 (t/t/t). Kuivuttuaan TLC-levy asetettiin hetkeksi jodihöyryä sisältävään kammioon. Tämä menettely mahdollisti kehitettyjen kaistojen havaitsemisen silmin. Poistettiin piidioksidikaista, jonka leveys oli n. 1 cm ja jonka keskikohta oli R_f -arvon 0,78 kohdalla. Talteenotettu piidioksidi uutettiin dietyylieetterillä ja uute suodatettiin suodatinpaperin läpi. Poistamalla liuotin haihduttamalla saatiin öljymäinen keltainen jäännös. Tämä jäännös liuotettiin kloroformi-3:een ja tutkittiin protoni-NMR-spektroskooppisesti 300 MHz:n laitteella. Fouries-transformaatioanalysoimalla 64 transienttia, saatiin spektri, joka vastasi ruoansulatuksessa muodostuneen hydrolyysituotteen (dioleyyli-2-hydroksi-1,3-propaanidikarboksylaatin) ja reagoimatta jääneen öljyn (dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatin) 62:38-seosta (mol/mol).

30 Esimerkki 4

Tässä esimerkissä kuvataan dioleyyli-1-oleyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatin eli toisen keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen valmistusta.

35 Dioleyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaatti
 Trikloorietikkahappokatalyyttiä (6,53 g, 0,04 mol),
 458,0 g (1,70 mol) teknistä oleyylialkoholia, jossa oli

70 % monotyydyttymätöntä C_{18} :ta ja 134,2 g (1,0 mol) 2-hydroksimeripihkahappoa sekoitetaan 2 000 ml:n kaksikaulakolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu tislaukskolonnilla ja vakuumiliittimellä ja -etuastialla.

5 Laitteeseen imetään vakuumi 150 mmHg ja kuumennus ja sekoitus aloitetaan. Kun dispersion lämpötila kohoaa 110 °C:seen, havaitaan eksoterminen reaktio, vettä poistuu tislautumalla ja kaksiarvoinen happo liukenee ja saadaan kirkas, vaaleankeltainen liuos. 30 minuutin kuluttua lämpötila kohotetaan 140 °C:seen ja kuumennusta jatketaan 17 tuntia. Reaktioseosta seisotetaan ympäristönlämpötilaan jäähtymiseen saakka ja valutetaan valuva kalvo-tislaukskolonnin (168 °C, 1,4 mmHg) läpi. Vaaleankeltaisen öljyn saanto on 514,6 g (95 %). Protoni-NMR kloroformi-d:ssä:

15 kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,36 (multiplletti, 4H, HC=CH), 4,44 (dublettien dubletti, J = 6,0 ja 4,8, 1H, metiiniprotoni), 4,20 (päällekkäisiä triplettejä, 2H, O-CH₂-), 4,11 (tripletti, 2H, O-CH₂-), 3,30 - 2,75 (hyvin leveä, epävarma piikki, 1H, -OH), 2,81 (dublettien dubletti, J = 16,3 ja 4,9, 1H, -CH₂-CO₂:-n puolikas), 2,73 (dublettien dubletti, J = 1,63 ja 6,0, 1H, -CH₂-CO₂:-n puolikas), 2,02 (multiplletti, 8H, C=C-CH₂-), 1,65 (multiplletti, 4H, O-C-CH₂-), 1,32 (multiplletti, 44H, -CH₂-) ja 0,89 (tripletti, 6H, -CH₃), hydrok-

20 siprotonit eivät synnytä näkyvää terävää resonanssia. Hiili-NMR: 173,5 ja 170,8 (C=O), 130,0 ja 129,8 (C=C), 67,3, 66,1 ja 63,1, 39,0, 10 piikkiä välillä 21,8 ja 33,0 (-CH₂-) ja 14,3 (-CH₃).

Diolleyyli-1-olleyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti

30 4-dimetyyliaminopyridiiniä (1,29 g, 0,01 mol), 43,85 g (0,21 mol) N,N'-disykloheksyylikarbodi-imidiä ja 400 ml metyleenikloridia sekoitetaan 1 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva. Tähän liuokseen lisätään 56,49 g (0,20 mol) öljyhappoa ja 127,00 g (0,20 mol) dioleyyli-2-

35 hydroksisukkinaattia 100 ml:ssa metyleenikloridia. Alkaa

välittömästi muodostua sakka ja sekoitusta jatketaan 21 tuntia huoneenlämpötilassa. Sivutuote N,N'-disykloheksyyliurea poistetaan vakuumisodattamalla ja suodos haihdutetaan kuiviin ja liuotetaan 400 ml:aan dietyylieetteriä ja pestään 5-%:isella HCl:llä (4 x 250 ml). Kun on kuivattu magnesiumsulfaatin päällä ja suodatettu, esteri poistetaan haihduttamalla ja saadaan 163,0 g vaaleaa epäpuhdasta tuotetta. Tämä liuotetaan vastaavaan määrään hekseeniä ja kromatografoidaan 265 g:lla piidioksidia. Haihduttamalla hekseenieluaatti saadaan väritön öljy. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: 5,47 (tripletti, J = 6,2 Hz, 1H, metiini), 5,35 (multipletti, 6H, HC=CH). 4,15, 4,14 ja 4,12 (päällekkäisiä tripletejä, 4H, O-CH₂), 2,87 (dubletti, J = 6,2 Hz, 2H, O-C-CH₂-C=O), 2,37 ja 2,38 (päällekkäisiä tripletejä, 2H, O=C-CH₂), 2,02, 1,64 ja 1,30 (multiplettejä, 82H, -CH₂-) ja 0,89 (tripletti, 9H, -CH₃).

Analyysi C₅₈H₁₀₆O₆, mp. 899,47

Laskettu: C 77,45 H 11,88 O 10,67 %

Saatu: C 77,22 H 12,01 = (erotuksena) 10,77 %

20 Esimerkki 5

Tässä esimerkissä kuvataan dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatin eli toisen keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen valmistus.

25 Dioleyyli-1-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti

4-dimetyyliaminopyridiiniä (1,83 g, 0,015 mol), 68,1 g, (0,33 mol) N,N'-disykloheksyylikarbodi-imidiä ja 300 ml metyleenikloridia sekoitetaan 2 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva. Lisätään dispersio, jossa on 30 68,5 g myristiinihappoa (0,3 mol) 400 ml:ssa metyleenikloridia ja välittömästi tämän jälkeen lisätään liuos, jossa on 190,5 g (0,3 mol) dioleyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaattia 600 ml:ssa metyleenikloridia. Seosta sekoitetaan jäissä jäähdyttäen 30 minuuttia, seisotetaan 35 sitten huoneenlämpötilaan lämpenemiseen saakka ja pidetään

- tässä lämpötilassa vielä 90 tuntia. Kiinteä disykloheksyyliurea (DCU) poistetaan imusuodattamalla ja suodos haihdutetaan kuiviin. Saatu jäännös liuotetaan 800 ml:aan dietyylieetteriä, pestään 2 000 ml:lla 5-%:ista HCl:ää ja
- 5 kuivataan vedettömän magnesiumsulfaatin päällä. Suodattamalla ja haihduttamalla kuiviin saadaan 206,5 g epäpuhdasta tuotetta. Tämä liuotetaan 100 g:aan heptaania ja pika-
- 10 kromatografoidaan 150 g:lla piidioksidia. Haihduttamalla heptaanieluaatti (1 000 ml) kuiviin, saadaan 146,2 g vaaleankeltaista öljyä. Tämä vakuumistripataan höyryn ja haju-
- jun poistimessa ja saadaan 114,5 g puhdistettua öljyä. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,47 (tripletti, J = 6,4 Hz, 1H, metiini), 5,35 (multipletti, 6H, HC=CH), 4,15, 4,14 ja 4,12 (päällekkäisiä triplettejä, 4H, O-CH₂), 2,87 (dubletti, J = 6,4 Hz, 2H, O-C-CH₂C=O), 2,371 ja 2,365 (päällekkäisiä triplettejä, 2H, O=C-CH₂), 2,00, 1,63 ja 1,30 (multiplettejä, 78H, -CH₂-) ja 0,88 (tripletti, 6H, -CH₃).
- 20 Analyysi C₅₄H₁₀₀O₆, mp. 845,38
Laskettu: C 76,72 H 11,92 O 11,36 %
Saatu: C 76,58 H 11,90 O (erotuksena) 11,52 %
- Dioleyyli-1-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatin vaihtoehtoinen synteesi
- 25 Myristoyylikloridia 266,8 g (1,08 mol) ja 635,1 g (1,00 mol) dioleyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaattia sekoitetaan 2 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu lämpömittarilla ja vakuumiliitännällä, joka johtaa loukkuun, jossa on 74 g (1,32 mol)
- 30 KOH-pellettejä. Reaktantit kuumennetaan paineessa 170 torr lämpötilaan 75 °C, jolloin eksoterminen reaktio ja kaasunkehitys alkavat. 45 minuutin aikana lämpötila kohotetaan 115 °C:seen ja tätä lämpötilaa ylläpidetään seitsemän tuntia. Ympäristönlämpötilaan jäähtymisen jälkeen epäpuhdas
- 35 tuote valutetaan valuva kalvo -tislauuskolonnin läpi (168°,

0,8 torr) ja saadaan 835,6 g (saanto 99 %) oranssinpunaista öljyä.

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä kuvataan vielä erään keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen eli didodekyyli-1-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatin valmistus.

Didodekyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaatti

Triklloorietikkahappoa (13,2 g, 0,08 mol) 302,2 g (2,25 mol) D,L-omenahappoa ja 931,9 g (5,00 mol) dodekano-
lia sekoitetaan 3 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu lämpömittarilla ja vakuumitislauuskolonilla. Laitteeseen imetään vakuumi 170 torr ja kuumennetaan 6,5 tuntia 135 °C:ssa. Näissä olosuhteissa vettä poistuu reaktioseoksesta tislautumalla. Reaktioseos jäädytetään 60 °C:seen ja valutetaan kahdesti valuva kalvo -tislauuskolonin läpi (168 °C, 0,8 torr) ja saadaan 935,6 g (88 %) otsikkovalmistetta valkoisena kiintoaineena, sp. 27 - 30 °C. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 4,49 (dublettien dubletti, J = 6,0, 4,5 Hz, 1H, metiiniprotoni), 4,20 (päällekkäisiä tripletejä, 2H, O-CH₂), 4,11 (tripletti, 2H, O-CH₂), 2,86 (dublettien dubletti, J = 16,5, 4,5 Hz, 1H, O=C-C-CH₂-C=O:n puolikas), 2,78 (dublettien dubletti, J = 16,5, 6,0 Hz, 1H, O=C-C-CH₂-C=O:n puolikas), 1,64 (multipletti, 4H, O-C-CH₂), 1,29 (multipletti, 36H, -CH₂-) ja 0,89 (tripletti, 6H, -CH₃). Hydroksyyliprotonin kemiallinen siirtymä ei ole selvästi havaittavissa.

Didodekyyli-1-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti

Didodekyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaattia (935,6 g, 1,99 mol) ja myristoyylikloridia (512,3 g, 2,05 mol) sekoitetaan 2 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu lämpömittarilla ja vakuumiliitännällä, joka johtaa loukkuun, jossa on 142,8 g

(2,55 mol) KOH-pellettejä. Laitteeseen imetään vakuumi (170 torr) ja reaktantit kuumennetaan 75 °C:seen, jolloin alkaa kehittyä kaasua. Kirkas öljy kuumennetaan 45 minuutin aikana 115 °C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa kuusi tuntia. 60 °C:seen jäähtymisen jälkeen tuote valutetaan valuva kalvo -tislauuskolonnin läpi (168 °C, 0,8 torr) ja saadaan vaaleankeltainen neste. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: 5,47 (tripletti, 1H, metiiniprotoni), 4,15 ja 4,11 (päällekkäisiä triplettejä, 4H, O-CH₂), 2,88 (dubletti, 2H, O=C-C-CH₂-C=O), 2,38 (päällekkäisiä triplettejä, 2H, O=C-CH₂-), 1,62 ja 1,29 (multiplettejä, 62H, -CH₂-) ja 0,89 (tripletti, 9H, -CH₃).

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä kuvataan keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen valmistus, joka muodostuu karboksylaattiesterifunktion omaavien rasvakomponenttien seoksesta.

Oleyyliheksadekyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaatti

Trikloorietikkahappoa (6,6 g, 0,04 mol), 201,1 g (1,50 mol) omenahappoa, 283,7 g (1,17 mol) 1-heksadekanoolia ja 538,4 g (2,01 mol) teknistä oleyylialkoholia sekoitetaan 2 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu lämpömittarilla ja vakuumitislauuskolonnilla ja -etuastialla. Seokseen imetään vakuumi (170 mmHg) ja kuumennetaan 142 °C:ssa 23 tuntia. Saadaan kirkas liuos ja tänä aikana reaktioseoksesta poistuu vettä tislautumalla. Epäpuhdas tuote, jonka lämpötila on 60 °C, siirretään valuva kalvo -tislauuskolonnein, jossa kahdessa ajossa (168 °C, 0,6 mmHg) reagoimatta jäänyt alkoholi poistetaan lähes täysin. Ympäristönlämpötilaan jäähtymisen jälkeen öljymäinen tuote jähmettyy. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä osoittaa odotusten mukaiset kemialliset siirtymät ja intensiteetit, jotka ovat yhtäpitäviä esterivalmisteseoksen kanssa; tuote sisältää keskimäärin 1,04 tyydyttymätöntä rasva-alkoholiryhmää molekyyliä kohti ja epäpuhtautena 2,7 % reagoimatta jäänyttä alkoholia.

Oleyyliheksadekyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidi-
karboksylaatti

Myristoyylikloridia (108,6 g, 0,44 mol) ja 243,9 g
(0,40 mol) oleyyliheksadekyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidi-
5 karboksylaattia sekoitetaan 1 000 ml:n kolvissa, joka on
varustettu lämpömittarilla ja vakuumisulkuhanalla. Seok-
seen imetään vakuumi (175 torr) ja kuumennetaan 115 °C:ssa
22 tuntia. Huoneenlämpötilaan jäähtymisen jälkeen saadaan
354,8 g (saanto kvantitatiivinen) öljyä, joka jähmettyy
10 ympäristönlämpötilassa. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: ke-
miallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti,
rakenne): 5,48 (tripletti, 1H, metiiniprotoni), 5,35 (mul-
tipletti, 2H, HC=CH), 4,16 ja 4,11 (päällekkäisiä triplet-
tejä, 4H, O-CH₂), 2,89 (dubletti, 2H, O₂C-C-CH₂-CO₂), 2,38
15 (päällekkäisiä triplettejä, 2H, myristoyylin O=C-CH₂),
2,02 (multipletti, 4H, C=C-CH₂), 1,63 (multipletti, 6H,
alkoholin O-C-CH₂ ja myristoyylin O=C-C-CH₂), 1,31 (multi-
pletti, 68H, CH₂) ja 0,89 (tripletti, 9H, CH₃). Spektri
vastaa valmistetta, jossa oleyylialkoholiesterien ja hek-
20 sadekyylialkoholiesterien suhde on 1:1.

Esimerkki 8

Tässä esimerkissä kuvataan oleyyli-1,3-oleyylioksi-
2-propaanikarboksylaatin eli keksinnön mukaisen rasvanvas-
tikkeen valmistus

25 2,2-bis(oleyylioksimetyyli)propaanihappo

Oleyylikloridia (96,3 g, 0,32 mol) lisätään mekaa-
nisesti sekoittaen liuokseen, jossa on 13,4 g (0,099 mol)
2,2-bis(hydroksimetyyli)propionaattia 36 ml:ssa pyridiiniä
ja muodostuu pyridiniumhydrokloridisakka. Kun on sekoitet-
30 tu 18 tuntia ympäristönlämpötilassa, reaktioseos suodate-
taan silikageelikerroksen läpi ja suodos pestään peräkkäin
5-%:isella HCl:llä ja vedellä ja kuivataan sitten natrium-
sulfaatin päällä. Yhdistetään 72,3 g anhydridivälituotetta
ja 18 g silikageeliä, 200 ml 5-%:ista HCl:ää ja 100 ml
35 dietyylieetteriä ja dispersiota sekoitetaan 24 tuntia.

Orgaaninen faasi erotetaan ja valutetaan valuva kalvo-tislauskolonnin läpi (168 °C, 0,8 torr) öljyhapon ylimäärän poistamiseksi ja otsikkoyhdisteen saamiseksi.

2,2-bis(oleyylioksimetyyli)propanoyylikloridi

5 2,2-bis(oleyylioksimetyyli)propionihappoa (39,7 g, 0,06 mol) ja 20 ml (0,27 mol) tionyylikloridia yhdistetään ja sekoitetaan huoneenlämpötilassa 18 tuntia. Reagoimatta jääneen tionyylikloridin ylimäärä poistetaan kiertohaiduttimessa ja saadaan otsikkoyhdiste öljynä. Protoni-NMR
10 kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,35 (multipletti, 4H, HC=CH), 4,29 (singletti, 4H, O-CH₂), 2,32 (tripletti, 4H, O=C-CH₂), 2,01 (multipletti, 8H, C=C-CH₂), 1,61 (multipletti, 4H, O=C-C-CH₂), 1,39 (singletti, 3H, propaanin
15 CH₃), 1,30 (multipletti, 40H, CH₂) ja 0,89 (tripletti, 3H, CH₃).

Oleyyli-2,2-bis(oleyylioksimetyyli)propanoaatti

37,8 g (0,055 mol) 2,2-bis(oleyylioksimetyyli)propanoyylikloridia lisätään tiputtaen ja sekoittaen liuokseen, jossa on oleyylialkoholia (16,1 g, 0,060 mol)
20 7 ml:ssa pyridiiniä. 24 tunnin kuluttua reaktioseos pestään peräkkäin 5-%:isella HCl:llä ja vedellä, suodatetaan sitten silikageelikerroksen läpi ja saadaan epäpuhdas tuote. Tämä valutetaan valuva kalvo -tislauskolonnin läpi
25 (168 °C, 0,8 torr) ja saadaan lopputuote öljynä. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,35 (multipletti, 6H, HC=CH), 4,22 (singletti, 4H, rungon O-CH₂), 4,11 (tripletti, 2H, oleyylialkoholin O-CH₂), 2,29 (tripletti, 4H, O=C-
30 CH₂), 2,01 (multipletti, 12H, C=C-CH₂), 1,61 (multipletti, 6H, CH₂), 1,31 (multipletti, 62H, CH₂), 1,23 (singletti, 3H, propaanin CH₃) ja 0,89 (tripletti, 9H, CH₃).

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä kuvataan vielä erään keksinnön
35 mukaisen rasvanvastikkeen eli dioleyyli-2-oleyylioksiglu-

taraatin (ts. dioleyyli-1-oleyylioksi-1,3-propaanidikarbo-
oksylaatin) valmistus

Dioleyyli-2-ketoglutaraatti

Trikloorietikkahappoa (2,1 g, 0,01 mol), 2-ketoglu-
5 taarihappoa (25,0 g, 0,17 mol) ja oleyylialkoholia
(95,9 g, 0,36 mol) sekoitetaan 500 ml:n kolvissa, joka on
varustettu tislauuskolonnilla, lämpömittarilla ja magneet-
tisauvalla. Systeemiin imettiin vakuumi n. 150 mmHg ja
kuumennettiin 130 - 140 °C:ssa 20 tuntia. Saadaan ruskea
10 öljy. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä
ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,35 (mul-
tiplletti, 4H, HC=CH), 4,25 (tripletti, 2H, O-CH₂-), 4,05
(tripletti, 2H, O-CH₂-), 3,15 (tripletti, 2H, O=C-CH₂-),
2,65 (tripletti, 2H, -CH₂-C=O), 2,02, 1,73, 1,62, 1,30
15 (multiplettejä, 56H, C-CH₂-C) ja 0,88 (tripletti, 6H,
-CH₃).

Dioleyyli-2-hydroksiglutaraatti

Natriumboorihydridiä (14,4 g, 0,38 mol) 300 ml:ssa
jäävettä ja dioleyyli-2-ketoglutaraattia (164,1 g,
20 0,25 mol) 300 ml:ssa dietyylietteriä sekoitetaan huoneen-
lämpötilassa 22 tuntia 2 000 ml:n kolvissa, joka oli va-
rustettu magneettisauvalla ja palautusjäähdyttimellä (ek-
sotermisen reaktio). Eetterifaasi erotetaan, pestään 3 x
200 ml:lla 5-%:ista HCl:ää, 3 x 200 ml:lla tislattua vettä
25 ja kuivataan vedettömän natriumsulfaatin päällä. Suodat-
tamalla ja konsentroimalla kiertohaihduttimessa saadaan
154,6 g otsikkoyhdistettä kirkkaana öljynä. Tätä puhdis-
tetaan lisää valuttamalla valuva kalvo -tislauuskolvin läpi
(168 °C, 1,0 torr). Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: 5,35
30 (moninkertaisuus, 4H, HC=CH), 4,19 (vastaavasti päällekkäin
tripletti ja multipletti, 3H, O-CH₂ ja metiiniproto-
ni), 4,08 (tripletti, 2H, O-CH₂), 2,92 (leveä dubletti,
1H, OH), 2,48 (näkyvä oktetti, 2H, O=C-CH₂), 2,18 (multi-
pletti, 1H, O=C-C-CH₂-C-C=O:n puolikas), 2,02 (multiplet-
35 ti, 8H, C=C-CH₂), 1,97 (multipletti, 1H, O=C-C-CH₂-C-C=O:n

puolikas), 1,63 ja 1,31 (multiplettejä, 48H, $-\text{CH}_2-$) ja 0,89 (tripletti, 6H, $-\text{CH}_3$).

Dioleyyli-2-oleyylioksiglutaraatti

Dioleyyli-2-hydroksiglutaraattia (20,0 g, 0,03 mol), öljyhappoa (8,8 g, 0,03 mol) ja 4-dimetyyliaminopyridiiniä (0,37 g, 0,003 mol) liuotetaan minimimäärään dikloorimetaania ja tämä liuos lisätään liuokseen, jossa on N,N'-disykloheksyylikarbodi-imidiä (6,4 g, 0,03 mol) dikloorimetaanissa 500 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva. Käytetään yhteensä 110 ml liuotinta ja seosta sekoitetaan ympäristönlämpötilassa yli yön. Reaktioseos imusuodatetaan disykloheksyyliurean ylimäärän poistamiseksi ja suodos haihdutetaan kuiviin. Muodostunut jäännös liuotetaan 250 ml:aan dietyylieetteriä, pestään 3 x 200 ml:lla 5-%:ista HCl:ää ja 3 x 200 ml:lla tislattua vettä. Kun on kuivattu natriumsulfaatin päällä, eetteriliuos suodatetaan ja haihdutetaan kuiviin ja saadaan 24,6 g (87 % teoreettisesta) otsikkovalmistetta kirkkaana, oranssinvärisenä öljynä. Pikakromatografoimalla tämä materiaali piidioksidin läpi (heksaani-EtOAc 18:1) ja kuiviin haihduuttamalla, saadaan kirkas, keltainen öljy. Protoni-NMR-spektri kloroformi-d:ssä: 5,35 (multipletti, 6H, $\text{HC}=\text{CH}$), 5,03 (dublettien dubletti, 1H, metiiniprotoni), 4,13 ja 4,08 (päällekkäisiä tripletejä, 6H, $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ja $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$), 2,02 (multipletti, 12H, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$), 1,63 ja 1,31 (multiplettejä, 70H, $-\text{CH}_2-$) ja 0,89 (tripletti, 9H, $-\text{CH}_3$).

Esimerkki 10

Tässä esimerkissä kuvataan vielä erään keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen eli dioleyyli-2-myristoyylioksiglutaraatin (ts. dioleyyli-1-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatin) valmistus.

Dioleyyli-2-myristoyylioksiglutaraatti

Otsikkovalmiste saadaan korvaamalla esimerkissä 9 kuvatussa menetelmässä öljyhappo myristiinihapolla. Protoni-NMR-spektri kloroformi-d:ssä: 5,35 (multipletti, 4H,

HC=CH), 5,03 (dublettien dubletti, 1H, metiiniprotoni), 4,13 ja 4,08 (päällekkäisiä tripletejä, 4H, O-CH₂), 2,48 - 2,12 (päällekkäisiä multiplettejä, 6H, O=C-C-CH₂-CH₂-C=O ja O=C-CH₂), 2,02 (multipletti, 8H, C=C-CH₂), 1,63 ja 1,31 (multiplettejä, 70H, -CH₂-) ja 0,89 (tripletti, 9H, -CH₃).

Esimerkki 11

Tässä esimerkissä kuvataan dioleyyli-1,3-bis(oleyylioksi)propaani-2,2-dikarboksylaatin eli vielä erään keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen synteesi

Dioleyylimalonaatti

Malonihappoa (62,4 g, 0,60 mol), 65-%:ista oleyylialkoholia (329,4 g, 1,28 mol) ja trikloorietikkahappoa (7,5 g, 0,045 mol) sekoitetaan 1 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu lämpömittarilla ja vakuumitislauuskolonnilla ja -etuastialla. Laitteeseen imetään vakuumi (n. 150 mmHg) ja kuumennetaan "Variac"-kuumennusvaipan avulla 180 °C:ssa seitsemän tuntia. Reaktantit sekoittuvat n. 135 °C:ssa ja reaktio on eksotermisen ja vettä poistuu. Ympäristönlämpötilaan jäähtymisen jälkeen saadaan kvantitatiivisena saantona punaisenruskea öljy. Alkoholin ylimäärä poistetaan tuotteesta syöttämällä epäpuhdas tuote valu kalvo -tislauuskolonnin läpi lämpötilassa 168 °C ja paineessa 0,8 mmHg. Saadun tuotteen saanto on 85,7 % teoreettisesta. Puhdistamalla edelleen pikakromatografoimalla silikageelillä käyttäen heksaania eluentina, saadaan tuote vaaleankeltaisena öljynä. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,37 (multipletti, 3,25H, HC=CH), 4,15 (tripletti, 4H, O-CH₂-), 3,38 (singletti, 2H, O₂C-CH₂-CO₂), 2,03 (multipletti, 6,35H, C=C-CH₂-), 1,66 (näkyvä kvintetti, 4H, O-CH₂-CH₂-), 1,32 (päällekkäisiä multiplettejä, 44H, C-CH₂-C) ja 0,88 (tripletti, 6H, -CH₃).

Dioleyyli-1,3-dihydropropaani-2,2-dikarboksylaatti

Formaldehydivesiliuosta (41,8 ml 37-%:ista liuosta, 0,515 mol) ja 2,088 g (0,020 mol) kaliumvetykarbonaattia sekoitetaan 1 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu erotussuppilolla. Dioleyylimalonaattia (150,0 g, 0,248 mol) lisätään tiputtaen 15 minuutin aikana samalla sekoittaen. Kun on sekoitettu ympäristönlämpötilassa 20 tuntia lisää, reaktioseos laimennetaan 100 ml:lla dietyylieetteriä ja pestään 3 x 150 ml:lla NaCl-vesiliuosta emulsion rikkomiseksi. Eetteriliuos kuivataan vedettömän magnesiumsulfaatin päällä, suodatetaan ja haihdutetaan kuiviin ja saadaan otsikkoyhdiste saantona 63,2 %. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne): 5,37 (multipletti, 3,42 H, HC=CH), 4,80 (singletti, 0,5H, epäpuhtauspiikki), 4,19 ja 4,12 (vastaavasti päällekkäinen tripletti ja singletti, 8H, O-CH₂-), 2,90 (leveä singletti, 2,0H, -OH), 2,02 (multipletti, 6,68H, C=C-CH₂-), 1,65 (multipletti, 4H, O-CH₂-CH₂-), 1,33 (päällekkäisiä multipletteja, 44H, C-CH₂-C) ja 0,89 (tripletti, 6H, -CH₃).

Dioleyyli-1,3-bis(oleyylioksi)propaani-2,2-dikarboksylaatti

Teknistä oleyylikloridia (46,88 g, 0,162 mol) ja dioleyyli-1,3-dihydropropaani-2,2-dikarboksylaattia (50,00 g, 0,075 mol) sekoitetaan 500 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu tislauskolonnilla ja etuastialla. Seokseen imetään vakuumi (n. 150 mmHg) ja kuumennetaan "Variac"-kuumennusvaipan avulla 110 °C:ssa. 24 tunnin kuluttua reaktioseoksen annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan ja valutetaan valuva kalvo -tislauskolonnin läpi (168 °C, 0,8 mmHg) reagoimatta jääneen happokloridin poistamiseksi. Tetraesterituotteen saanto on 85,62 g (92,1 % teoreettisesta). Pikakromatografoimalla tämä tuote silikageelillä eluoiden heksaanilla ja haihduttamalla heksaaniliuos kuiviin, saadaan tuote vaaleankeltaisena öljy-

nä. Protoni-NMR kloroformi-d:ssä: 5,37 (multipletti, 8H, HC=CH), 4,58 (singletti, 4H, O-CH₂-), 4,16 (tripletti, 4H, O-CH₂-CH₂), 2,29 (tripletti, 4H, O=C-CH₂-CH₂), 2,02 (multipletti, 12H, =C-CH₂), 1,63 (multipletti, 4H, O-CH₂-CH₂), 1,32 (päällekkäisiä multipletteja, 44H, C-CH₂-C) ja 0,89 (tripletti, 12H, -CH₃) sekä oleyylioleaattiepäpuhtauspiikit kohdissa 4,08 (tripletti) ja 2,29 (tripletti) ja tunnistamaton epäpuhtaus kohdassa 2,46 (tripletti).

Esimerkki 12

- 10 Tässä esimerkissä kuvataan yksityiskohtaisesti vielä erään keksinnön mukaisen rasvanvastikkeen eli didekyyli-1-palmitoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatin valmistus
- Didekyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaatti
- Triklloorietikkahappoa (7,9 g, 0,049 mol), 506,5 g
- 15 (3,2 mol) dekyylialkoholia ja 201,1 g (1,5 mol) omehappoa sekoitetaan 2 000 ml:n kolvissa, jossa on magneettisauva ja joka on varustettu vakuumitislauuskolonnilla ja -etuasialla. Kun laitteeseen on imetty vakuumi (175 mmHg), dispersio kuumennetaan 110 °C:seen, jossa alkaa eksoterminen
- 20 reaktio, vettä poistuu tislautumalla ja reaktioseos muuttuu homogeeniksi. Liuoksen lämpötila kohotetaan 140 °C:seen ja liuos pidetään tässä lämpötilassa 70 tuntia. Huoneenlämpötilaan jäädyttämisen jälkeen epäpuhtas tuote valutetaan valuva kalvo -tislauuskolonnin läpi
- 25 (98 °C, 1,0 mmHg) reagoimatta jääneen alkoholin poistamiseksi. Kirkkaan, oranssinvärisen öljyn saanto on 590,3 g (95 %). Protoni-NMR-spektri kloroformi-d:ssä: kemiallinen siirtymä ppm (moninkertaisuus, intensiteetti, rakenne):
- 30 4,49 (dublettien dubletti, J = 6,0 ja 4,7 Hz, 1H, metiini-protoni), 4,20, 4,19 ja 4,10 (päällekkäisiä tripleteja, 4H, O-CH₂), 3,25 (hyvin leveä piikki, 1H, -OH), 2,85 (dublettien dubletti, J = 16,4 ja 4,7 Hz, 1H, O=C-C-CH₂-C=O:n puolikas), 2,79 (dublettien dubletti, J = 16,4 ja 6,0 Hz, 1H, O=C-C-CH₂-C=O:n puolikas), 1,63 ja 1,30 (multipletti,
- 35 32H, -CH₂-) ja 0,89 (tripletti, 6H, -CH₃).

Didekyyli-1-palmitoyylioksi-1,2-etaanidikarboksy-
laatti

Didekyyli-1-hydroksi-1,2-etaanidikarboksylaattia
(298,96 g, 0,70 mol) ja palmitoyylikloridia (202,04 g,
5 0,735 mol) sekoitetaan 1 000 ml:n kolvissa, joka on varus-
tettu lämpömittarilla, vakuumiliitännällä ja magneettisau-
valla. Laitteeseen imetään vakuumi (175 torr) ja kuumen-
netaan 85 °C:seen. Reaktio käynnistyy, lämpötila kohoaa
113 °C:seen ja kehittyy kaasua (HCl). Seitsemän tunnin
10 kuluttua reaktioseos jäädytetään ympäristönlämpötilaan.
Protoni-NMR-spektri kloroformi-d:ssä: 5,48 (tripletti, 1H,
metiiniprotoni), 4,15 (päällekkäisiä tripletejä, 2H,
O-CH₂), 4,11 (tripletti, 2H, O-CH₂), 2,88 (dubletti, 2H,
O=C-C-CH₂-C=O), 2,38 (päällekkäisiä tripletejä, 2H, O=C-
15 CH₂), 1,62 ja 1,29 (multiplettejä, 58H, -CH₂-) ja 0,89
(tripletti, 9H, -CH₃).

Esimerkki 13

Tämä esimerkki osoittaa, miten tähän saakka tunte-
mattomat, keksinnön mukaiset rasvanvastikkeiden kalorisaatavuudet
20 seulontatutkitaan huolella suoritettujen eläin-
ruokintakokeiden avulla.

Synteettisten rasvanvastikkeiden kalorisaatavuuden
arvioimiseksi in vivo on tarpeen määrittää kokeellisesti
nautittujen kalorien kokonaismäärän ja eläimen kehonpainon
25 lisääntymisen välinen suhde. Tämä suoritetaan tarkkaile-
malla kehonpainon kasvua, joka johtuu ravinto-opillisesti
tasapainotetusta ruoasta, joka sisältää vaihtelevina kon-
sentraatioina vertailuainetta, kuten maissiöljyä, jonka
kalorisaatavuus tunnetaan. Nautittujen kalorien kokonais-
30 määrän ja kehonpainon kasvun välinen korelaatio on erin-
omainen ($r = 0,99$).

Tuntemattoman aineen kalorisaatavuus arvioidaan
korvaamalla määrätty osa tuntemattomasta aineesta vertai-
luaineella ja rekisteröimällä kehonpainon kasvu. Kehonpai-
35 non kasvu vastaa kalorien kokonaismäärää ottaen huomioon

aikaisemmin määriteltä korrelaatio vertailuarvoihin. Saatu määrä nautittuja kaloreita jaetaan tuntemattoman aineen painolla, jolloin saadaan tarjolla olevien kalorien määrä per gramma tuntematonta ainetta.

5 Testieläimet ovat Sprague-Dawley-koirasrottia. Testiaika on 14 päivää. Ravinnontarve todetaan tarkkailemalla eläinten todellista rehunkulutusta, joiden rehunkulutusta ei ole rajoitettu. Kaikki ruokakoostumukset valmistetaan siten, että ne sisältävät 50 % todetusta ravinnontarpeesta
10 plus vertailuainelisiä tai tuntemattomien aineiden lisiä. Kaikissa näin toteutetuissa kokeissa testieläinten terveys säilyy hyvänä.

Seuraten yllä kuvattuja testipöytäkirjoja, voidaan eläinkokeissa todeta, että esimerkissä 2 valmistettu ras-
15 vanvastike (dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksyylaatti) sisältää 1,5 kcal/g (n. 18 % täysin sulavan rasvan kaloritiheydestä).

Esimerkki 14

Tämä esimerkki osoittaa kalorisaatavuusseulontates-
20 tien tulokset käytettäessä esimerkissä 13 kuvattuja testipöytäkirjoja ja esimerkissä 5 valmistettuja rasvanvastikkeita. Dioleyyli-1-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksyylaatin eläinruokintakokeissa määritetty kalorisaatavuus on 0,4 kcal/g (n. 4 % täysin sulavan rasvan kaloritiheydestä).
25

Esimerkki 15

Tämä esimerkki osoittaa kalorisaatavuusseulontates-
tien tulokset käytettäessä esimerkissä 13 kuvattuja testipöytäkirjoja ja esimerkissä 6 valmistettua rasvanvastiket-
30 ketta. Didodekyyli-1-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksyylaatin eläinruokintakokeissa määritetty kalorisaatavuus on 2,7 kcal/g (n. 30 % täysin sulavan rasvan kaloritiheydestä).

Esimerkki 16

35 Tämä esimerkki osoittaa kalorisaatavuusseulontates-
tien tulokset käytettäessä esimerkissä 13 kuvattuja tes-

tipöytäkirjoja ja esimerkissä 12 valmistettua rasvanvastiketta. Didekyyli-1-palmitoyylioksi-1,2-dikarboksylaatin eläinruokintakokeissa määritetty kalorisaatavuus on 3,8 kcal/g (n. 41 % täysin sulavan rasvan kaloritiheydestä).

Esimerkki 17

Seurataan olennaisilta osin samaa menetelmää, joka on yksityiskohtaisesti kuvattu esimerkeissä 1 ja 2 ja annetaan dimetyyli-1,3-asetonidikarboksylaatin reagoida kahden mooliekvivalentin kanssa yhtä suuria määriä oleyylialkoholia ja palmityylialkoholia. Sitten tuote pelkistetään natriumboorihydridillä eetteri-vesiemulsiona ja näin saatu tuote eristetään ja sen annetaan reagoida yhden mooliekvivalentin kanssa seosta, jossa on myristoyyli-, stearoyyli- ja butyryylikloridia moolisuhteessa 2:1:1 ja saadaan rasvamainen valmiste, jolla on luonnonrasvaa vastaavia ominaisuuksia.

Esimerkki 18

Täytetty kerma. Noin 18 kg rasvanvastiketta (sp. 32 - 35 °C) esimerkistä 17 homogenoidaan 82 kg:n kera kuorittua maitoa tavanomaisessa meijerisekoittimessa ja saadaan "täytetty kermatuote".

Esimerkki 19

Kermajäätelö. Sekoitetaan esimerkistä 18 saatua "täytetty kerma" -tuotetta (68 osaa) ja 15 osaa kuorittumaitotiivistettä, 15 osaa sokeria, 0,5 osaa gelatiinia, 1,0 osaa makuainetta ja 0,25 osaa väriainetta ja saadaan kermajäätelöseos, joka työstetään tavalliseen tapaan muunnetuksi kermajäätelötuotteeksi.

Esimerkki 20

Täytetty maito. Sekoitetaan noin 100 osaa esimerkissä 18 valmistettua täytettyä kermatuotetta ja noin 620 osaa kuorittua maitoa ja saadaan "täytetty maitotuote".

Esimerkki 21

Juustotuotteita. Esimerkissä 20 saatua täytettyä maitotuotetta käsitellään samalla tavoin kuin luonnonmai-

toa normaalin juustonvalmistuksen yhteydessä (esim. valmistettaessa cheddar- tai tahkojuustoa). Tässä menettelyssä täytetyn maitotuotteen rasvanvastikeosaan lisätään edullisesti 10 % voiöljyä juustotuotteiden oikean makuehityksen parantamiseksi.

Esimerkki 22

Valmistetaan kermavaahtokuorrutus sekoittamalla

<u>Aineosa</u>	<u>g</u>
Sokeria	227,0
10 Esimerkin 2 rasvanvastiketta	70,8
Vettä	28,4
Rasvatonta maitojauhetta	14,0
Emulgointiainetta (käytetään vain dialkyyli- glyserolieetteriseoksen yhteydessä)	1,4
15 Suolaa	1,0
Vaniljaa	1,0

Kaikki aineosat sekoitetaan sekoituskoneessa keskinkertaisella nopeudella.

Esimerkki 23

20 Vaniljavohveleita. Sekoitetaan 25 osaa (plastista) rasvanvastiketta, 100 osaa jauhoja, 72 osaa raesokeria, viisi osaa runsaasti fruktoosia sisältävää maissisiirappia, yksi osa rasvatonta maitojauhetta, yksi osa suolaa, 1/10 osaa ammoniumvetykarbonaattia, yksi osa keltuaisjauhetta, 1/10 osaa natriumvetykarbonaattia ja 55 osaa vettä.

25 Näin saatu taikina kaulitaan, leikataan langalla paksuuteen 1/4" ja leivotaan tavalliseen tapaan vaniljavohveleiksi.

Esimerkki 24

30 Kookospähkinäöljynvastike. Didodekyylipropan-2-oli-1,3-dikarboksylaatin (10 osaa), joka on valmistettu esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, annetaan reagoida seoksen kanssa, jossa on 1,4 osaa palmitoyylikloridia, 1,4 osaa oleyylikloridia, yksi osa kapryloyylikloridia ja yksi osa

35 dekanoyylikloridia, vakuumissa ja lämpötilassa 115 °C 22

tuntia ja saadaan rasvanvastike, jolla on luonnonkookospähkinööljyn ominaisuudet.

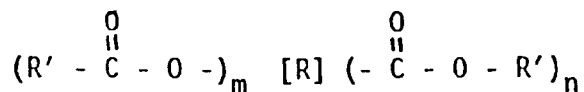
Esimerkki 25

Päällystettyjä keksejä. Taikinasta, joka on valmistettu 100 osasta jauhoja, viidestä osasta sokeria, 1,5 osasta maltaita, 7,5 osasta esimerkissä 24 valmistettua rasvanvastiketta, yhdestä osasta suolaa, 0,9 osasta natriumvetykarbonaattia, 2,5 osasta rasvatonta maitojauhetta, 2,5 osasta runsaasti fruktoosia sisältävää maissisiirappia, 0,75 osasta monokalsiumfosfaattia ja 28 osasta vettä, meistitään paloja, jotka paistetaan keksituotteeksi.

Yllä olevan kuvauksen tehtävänä on selittää käsiteltävänä olevan keksinnön mukaiset toteuttamismuodot. Esimerkeissä esitettyjen synteositekniikkojen ja tähän saakka tuntemattomien yhdisteiden rakennetuntemuksen pohjalta pystyy keskimääräinen ammattimies syntetisoimaan keksinnön mukaiset yhdisteet. Tämän kuvauksen tarkoituksena ei ole yksityiskohtaisesti kuvata kaikkia muunnoksia ja vaihtoehtoja, jotka kuvauksen lukemisen jälkeen ovat ammattimiehelle ilmeisiä. Tarkoituksena on kuitenkin, että kaikki tällaiset muunnokset ja vaihtoehdot kuuluvat käsiteltävänä olevan keksinnön piiriin, joka määritellään seuraavissa patenttivaatimuksissa.

Patenttivaatimukset:

1. Yhdiste, joka on käyttökelpoinen rasvoja kor-
vaavana aineena syötäväksi kelpaavissa materiaaleissa,
5 t u n n e t t u siitä, että sillä on seuraava kaava:



- jossa R on orgaaninen ryhmä, R' on alifaattinen ryhmä,
10 ester- tai eetteriryhmä, jossa on 1 - 30 hiiliatomiä,
jolloin eri ryhmät R' ovat samoja tai erilaisia, ja m ja
n ovat kokonaislukuja suuruudeltaan vähintään 1, jolloin
lukujen m ja n summa on vähintään 2.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n-
15 n e t t u siitä, että ryhmässä R on hiiliatomeja 20 tai
sitä vähemmän.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n-
n e t t u siitä, että summa m + n on välillä 3-
25.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, t u n-
20 n e t t u siitä, että summa m + n on 12 tai sitä pienem-
pi.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen yhdiste, t u n-
n e t t u siitä, että suhde m:n on välillä 1:10 - 3:1.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen yhdiste,
25 t u n n e t t u siitä, että suhde m:n on välillä
1:8 - 1:1.

7. Yhdiste, jolla on seuraava kaava



- jossa C on hiiliatomi, X on H, OH, substituoitu tai
substituioimaton tai alempi alifaattinen ryhmä, jolloin eri
35 X-ryhmät ovat samoja tai erilaisia, Q merkitsee ryhmää

$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-R'}$ (karboksylaatti), $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-O-R'}$ (metyylikarboksy-
 laatti), $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-R'}$ (karboksi) tai $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-R'}$ (metyylikarbok-
 5 si), edellyttäen, että jokaisessa molekyylissä on vähin-
 tään yksi karboksi- tai metyylikarboksi- ja vähintään yksi
 karboksylaatti- tai metyylikarboksylaattiryhmä, R' on
 substituomaton tai substituoitu orgaaninen ryhmä, jonka
 10 määrittelee seuraava kaava

$$\begin{array}{c} \text{Z} \\ | \\ \text{-C-T} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

jolloin eri R'-ryhmät ovat samoja tai erilaisia, T on vety
 tai substituoitu tai substituomaton alifaattinen ryhmä,
 Z on sillan muodostava sidos hiileen, vety tai alkoholi-
 15 tähde, glykoliesteriryhmä, jolla on kaava

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-CH}_2\text{-T} \end{array}$$

tai eetteriryhmä, edellyttäen, että yhtä R'-ryhmää kohti
 on vain yksi sillan muodostava sidosvalenssi, ja jossa a
 20 on 0 - 3, b on 0 - 4, d on 1 tai 2, e on 0 - 5, f on 0 -
 3, g on 0 - 4 ja h on 1 tai 2.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen yhdiste,
 t u n n e t t u siitä, että a on 0 - 2, b on 0 - 1,
 d on 1 tai 2, e on 1 - 2, f on 0 - 2, g on 0 - 1 ja h on
 25 1 tai 2.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen yhdiste,
 t u n n e t t u siitä, että vähintään 2 - 5 Q-ryhmää
 sisältää R'-ryhmiä, joissa on alkyyli-, alkenyyli-, alka-
 dienyyli-, alkatrienyyli- tai alkynyyli-ryhmiä, joissa on
 30 vähintään 5 hiiliatomia.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen yhdiste, t u n -
 n e t t u siitä, että karboksiryhmien ja karboksylaatti-
 ryhmien välinen suhde on pienempi kuin 1:1.

11. Rasvamainen yhdiste, jolla on kaava



t u n n e t t u siitä, että A ja B on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, jonka muodostavat $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{CO}_2\text{CR}'$, R on alifaattinen ryhmä, jossa on 1 - 5 hiiliatomia ja R' on alifaattinen tai karbosyklinen ryhmä, jossa on 4 - 20 hiiliatomia, edellyttäen, että A, B ja D on valittu siten, että aikaansaadaan vähintään pari ryhmiä $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$.

12. Rasvamainen alkaaniyhdiste, jolla on kaava:

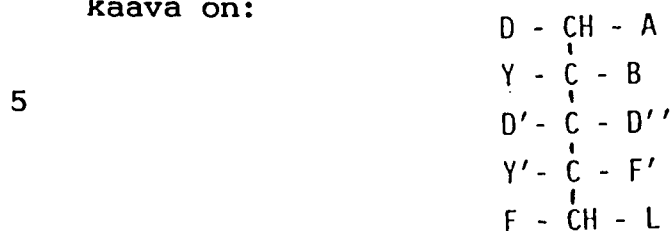


t u n n e t t u siitä, että A, B ja L on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, jonka muodostavat $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja $-\text{O}_2\text{CR}'$, D, Y, F, F ja D on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, jonka muodostavat $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CR}'$, i, j ja k on toisistaan riippumatta valittu luvuista 0 ja 1 ja R' on alifaattinen tai karbosyklinen ryhmä, jossa on 4-30 hiiliatomia, edellyttäen, että vähintään yksi ryhmä $-\text{CO}_2\text{R}'$ ja vähintään yksi ryhmä $-\text{O}_2\text{CR}'$ on alkaaniyhdisteen substituentteina, ja D', D'', Y' ja F' on valittu siten, että hiiliketjussa ei ole sellaisten vierekkäisten hiiliatomien pareja, jotka on substituoitu pelkästään vedyllä, metyyllillä tai niiden seoksilla.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen alkaaniyhdiste,

35 t u n n e t t u siitä, että lukujen i, j ja k summa on vähintään 2.

14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen alkaaniyhdiste,
t u n n e t t u siitä, että i, j ja k ovat kukin 1 ja
kaava on:



15. Patenttivaatimuksen 15 mukainen alkaaniyhdiste,
10 t u n n e t t u siitä, että i ja j ovat kumpikin 1, k
on 0 ja kaava on:



16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen alkaaniyhdiste,
t u n n e t t u siitä, että i on 1, j ja k ovat kumpikin
20 0 ja kaava on:



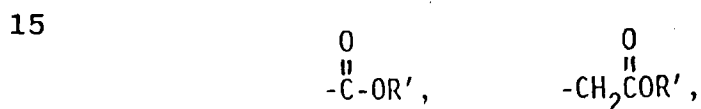
17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen alkaaniyhdiste,
t u n n e t t u siitä, että i, j ja k ovat kukin 0 ja
kaava on:



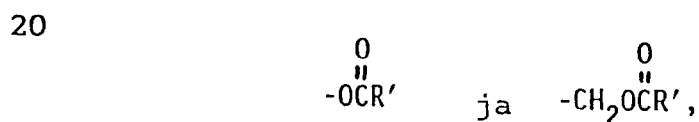
18. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 11 - 17
mukainen alkaaniyhdiste, t u n n e t t u siitä, että
R' on alkyyl-, alkenyyli-, alkynyyli-ryhmä tai karbonyk-
35 linen ryhmä, joissa on 8 - 30 hiiliatomia.

19. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 11 - 18 mukainen syötäväksi kelpaava alkaaniyhdiste, jolla on merkittävästi rasvamainen luonne, tunnetaan siitä, että R' on voihiapon, lauryylihiapon, palmitiinihiapon, steariinihiapon, öljyhiapon, linolihiapon, linoleenihiapon, arakidonihapon, dodekaanihiapon, heksaanihiapon, myristiinihiapon, heptadekaanihiapon, oktaanihiapon, monodekaanihiapon tai heksadekaanihiapon tai niiden pelkistettyjen alkoholijohdannaisien hiiliketjiryhmä.

20. Vähäkalorinen rasvamainen yhdiste, joka käsittää syötäväksi kelpaavan, ruoansulatuksessa osittain imeytyvän rasvan, jossa on orgaaninen runko R, joka runko on substituoitu vähintään yhdellä substituentilla, jolla on kaava



ja vähintään yhdellä substituentilla, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat



joissa R' on substituoitu tai substituoimaton alifaattinen ryhmä.

21. Syötäväksi kelpaava ravintoainekoostumus, joka sisältää aineosanaan kiinteää tai nestemäistä rasvaa, tunnetaan siitä, että syötäväksi kelpaava ravintoaine sisältää vähäkalorisen rasvakomponentin, jonka rasvasta ainakin osa koostuu patenttivaatimuksen 20 mukaisesta rasvamaaisesta yhdisteestä.

22. Vähäkalorinen rasva, joka sisältää syötäväksi kelpaavaa koostumusta, tunnetaan siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 20 mukaista rasvamaista yhdistettä.

23. Patenttivaatimuksen 20 mukainen syötäväksi kelpaava rasvakoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää margariinin.

24. Patenttivaatimuksen 20 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R' on substituoitu alifaattinen ryhmä.

25. Patenttivaatimuksen 20 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on alifaattinen tai karbo-
syklinen runkoryhmä.

26. Patenttivaatimuksen 20 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R on puhdas hiilirunko, jossa jokainen rungon R hiili on substituoitu patenttivaatimuksessa 20 määritellyllä substituentilla.

27. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 20 - 26 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R' on tyydyttynyt tai tyydyttymätön olefiiniesteri- tai eetteri-ryhmä.

28. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 20 - 27 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että R'-ryhmien sijoittuminen pitkin R-ryhmärunkoa muodostaa parin ryhmiä $-CO_2R'$ ja $-O_2CR'$, parin ryhmiä $-CH_2-CO_2R'$ ja $-CH_2O_2CR'$, parin ryhmiä $-CH_2-CO_2R'$ ja $-O_2CR'$ tai parin ryhmiä $-CH_2-O_2CR'$ ja $-O_2CR'$.

29. Rasvamainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vähintään osan rasvapitoisesta happo-polyoli -esteriyhdisteestä, jossa vähintään yhden esteriosan karboksyyli-ryhmä mutta vähemmän kuin kaikkien esteriosien karboksyyli-ryhmät on varattu siten, että karboksyyli-ryhmän hiili on sitoutunut polyoliketjun hiileen.

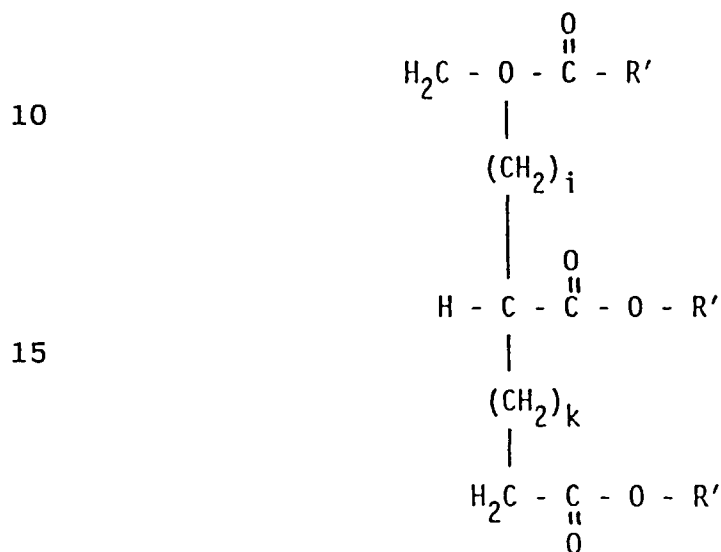
30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että polyoliketju käsittää puhtaan hiilirunгон.

31. Patenttivaatimuksen 29 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että esteriosat on valittu siten, että saavutetaan merkittävästi rasvamainen luonne.

32. Patenttivaatimuksen 29 mukainen valmiste,
t u n n e t t u siitä, että polyoli sisältää vähintään
yhden metyleeniryhmän.

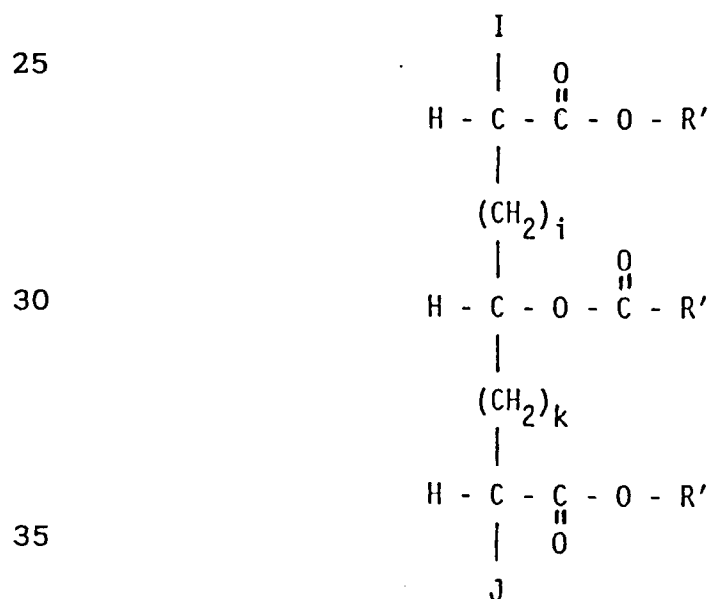
33. Patenttivaatimuksen 29 mukainen valmiste,
5 t u n n e t t u siitä, että se on syötäväksi kelpaava.

34. Yhdiste, jolla on rakenne:



jossa kukin R' muista riippumatta on edellä määriteltä ja
i ja k ovat toisistaan riippumatta 0 tai 1.

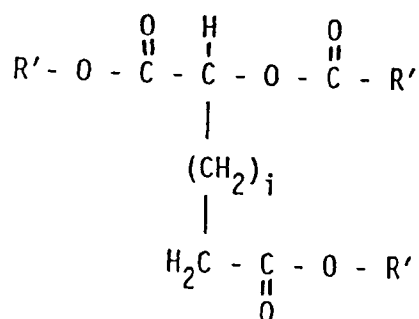
35. Yhdiste, jolla on rakenne:



jossa I ja J on valittu ryhmästä, jonka muodostavat H, -CH₃, sidosvalenssi toisiinsa tai mahdollisesti sillan muodostavaan alifaattiseen ryhmään, kukin R' on muista riippumatta alifaattinen ryhmä, jossa on 3 - 30 hiiliatomia, ja i ja k ovat toisistaan riippumatta 0 tai 1, edellyttäen, että ketjussa olevien hiiliatomien lukumäärä I ja J mukaanluettuna on kolmesta kuuteen tai, jos kyseessä on syklinen yhdiste, viisi tai kuusi.

36. Yhdiste, jolla on rakenne:

10



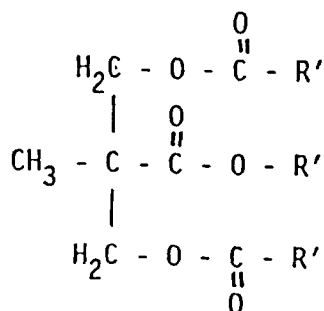
15

jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä, jossa on 3 - 30 hiiliatomia, ja i on 0, 1, 2 tai 3.

20

37. Yhdiste, jolla on rakenne:

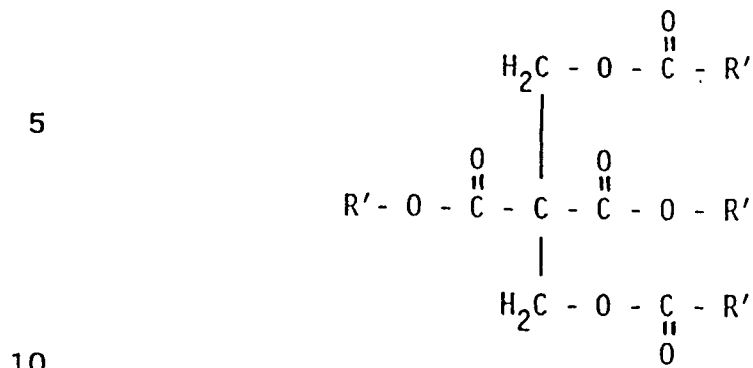
25



30

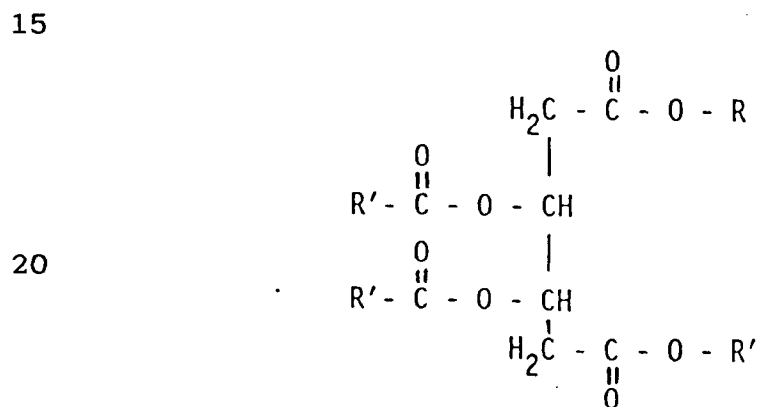
jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä, jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

38. Yhdiste, jolla on rakenne:



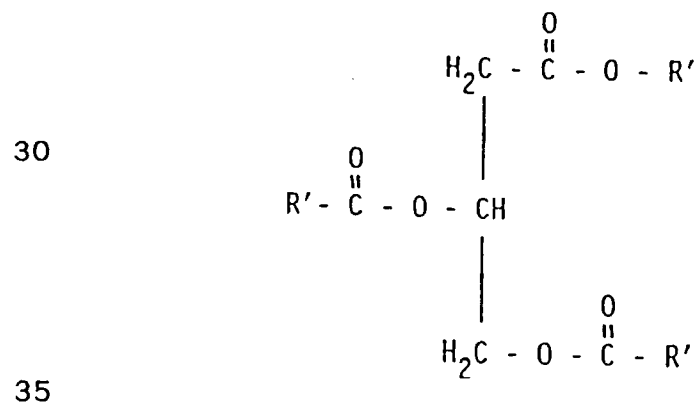
jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä,
jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

39. Yhdiste, jolla on rakenne:



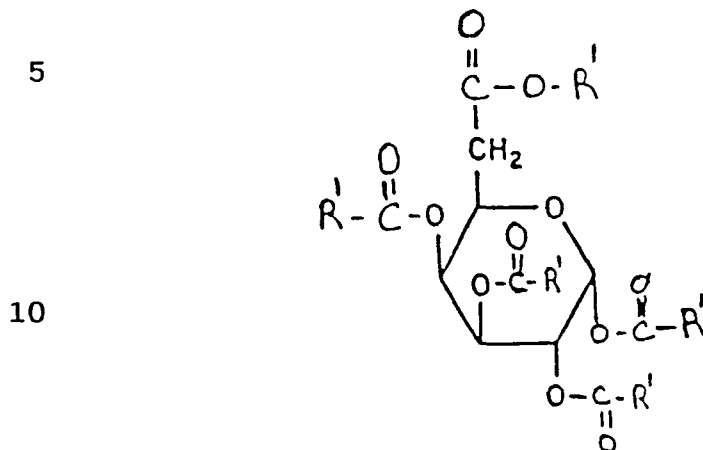
jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä,
25 jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

40. Yhdiste, jolla on rakenne:



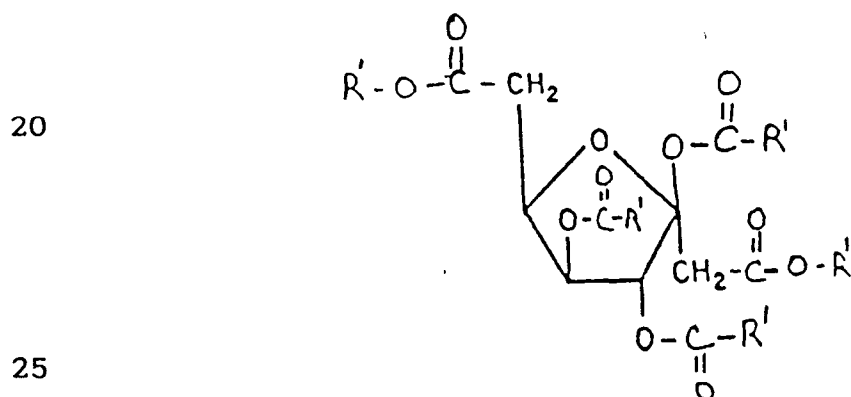
jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä,
jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

41. Yhdiste, jolla on rakenne:



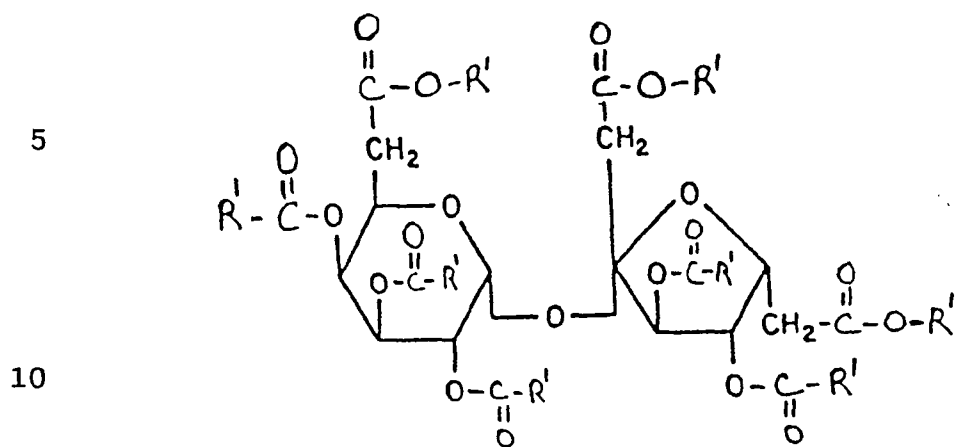
15 jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä,
jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

42. Yhdiste, jolla on rakenne:



jossa kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä,
jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

43. Yhdiste, jolla on rakenne:



t u n n e t t u siitä, että kukin R' muista riippumatta on alifaattinen ryhmä, jossa on 3 - 30 hiiliatomia.

15 44. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 35 - 43 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa alifaattisista ryhmistä on johdettu luonnon rasvahoitoista tai niiden pelkistetyistä alkoholijohdannaisista.

20 45. Yhdiste didekyylistearoyylioksimetaanidikarboksylaatti.

46. Yhdiste didekyyli-2-stearoyylioksi-1,1-etaanidikarboksylaatti.

47. Yhdiste 1-dekyyli-2-stearyyli-1-oktanoyylioksietaanidikarboksylaatti.

25 48. Yhdiste 1-stearyyli-2,2-didodekyyli-1-heksanoyylioksietaanitrikarboksylaatti.

49. Yhdiste dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatti.

30 50. Yhdiste dioleyyli-3-heptadekanoyylioksi-1,2-propaanidikarboksylaatti.

51. Yhdiste dipalmityyli-4-oleoyylioksi-1,3-butaanidikarboksylaatti.

52. Yhdiste dimyristyyli-2-palmitoyylioksi-1,4-butaanidikarboksylaatti.

53. Yhdiste 1-dodekyyli-2-stearyyli-4-myristoyylioksi-1,2-butaanidikarboksylaatti.

54. Yhdiste trioleyyli-4,5-distearoyylioksi-1,2,3-pentaanitrikarboksylaatti.

5 55. Yhdiste tristearyyli-5-oktanoyylioksi-4-metyyli-4-hydroksi-1,2,3-pentaanitrikarboksylaatti.

56. Yhdiste tetrastearyyli-3-oleoyylioksi-1,2,4,5-pentaanitetrakarboksylaatti.

10 57. Yhdiste tetraoleoyyli-5-oktanoyylioksi-1,2,3,4-pentaanitetrakarboksylaatti.

58. Yhdiste tetrastearyyli-2-oleoyylioksi-1,3,4,5-pentaanitetrakarboksylaatti.

59. Yhdiste didekyyli-2-(2,2-dimetyylipropanoyylioksi)-1,3-propaanidikarboksylaatti.

15 60. Yhdiste dioleyyli-2,4-di(metyylipalmitoyylioksi)-3-(2,2-dimetyylipropanoyylioksi)-1,5-dimyristoyylioksipentaani-2,4-dikarboksylaatti.

61. Yhdiste didekyyli-2-(2,2-dimetyylipropanoyylioksi)-1,3-propaanidikarboksylaatti.

20 62. Yhdiste dioleyyli-2-oleoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatti.

63. Yhdiste dioleyyli-1-myristoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatti.

25 64. Yhdiste dioleyyli-1-oleoyylioksi-1,3-propaanidikarboksylaatti.

65. Yhdiste dioleyyli-3-oleoyylioksi-1,5-pentaanidikarboksylaatti.

66. Yhdiste dioleyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti.

30 67. Yhdiste dioleyyli-2-oleoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti.

68. Yhdiste didekyyli-2-palmitoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti.

35 69. Yhdiste heksadekyylioleyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti.

70. Yhdiste didodekyyli-2-myristoyylioksi-1,2-etaanidikarboksylaatti.

71. Yhdiste dioleyyli-1,3-di(oleoyylioksi)-2,2-propaanidikarboksylaatti.

5 72. Yhdiste oleoyyli-1,3-oleoyylioksi-2-propaanikarboksylaatti.

73. Syötäväksi kelpaava preparaatti, joka sisältää vähintään yhtä syötäväksi kelpaavaa materiaalia ja vähintään yhtä minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 20 ja
10 24 - 72 mukaista valmistetta.

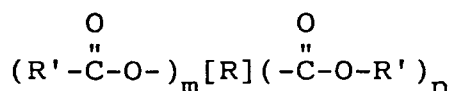
74. Margariinia korvaava tuote, joka käsittää vesipitoisen faasin ja rasvapitoisen faasin, t u n n e t t u siitä, että rasvapitoinen faasi sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 20 ja 24 - 72 mukaista yhdistettä.
15

75. Rasvapitoinen tuote, joka on tehokas ruokien paistamiseen, t u n n e t t u siitä, että se sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 20 ja 24 - 72 mukaista yhdistettä.

20 76. Farmaseuttinen valmiste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 20 ja 24 - 72 mukaista yhdistettä.

77. Menetelmä syötäväksi kelpaavan tuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa
25 tuotteen rasvasisällöstä korvataan minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 71 mukaisella valmisteella.

1. Förening som är användbar som fettersättande medel i till livsmedel tjänliga material, • k ä n n e -
5 t e c k n a d därav, att den har följande formel:



10 varvid R är en organisk grupp, R' är en alifatisk grupp, ester- eller etergrupp med 1 - 30 kolatomer, varvid de olika grupperna R' är identiska eller olika och m och n är heltal av storleksordningen minst 1, varvid summan av talen m och n är minst 2.

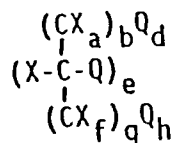
2. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e -
15 t e c k n a d därav, att gruppen R innehåller 20 eller färre kolatomer.

3. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att summan m + n är inom intervallet 3 - 25, företrädesvis 12 eller mindre.

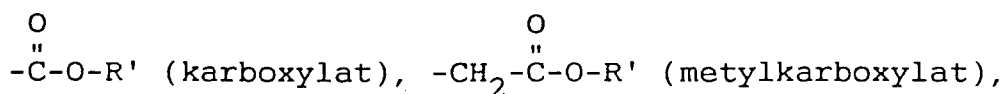
- 20 4. Förening enligt patentkravet 3, k ä n n e - t e c k n a d därav, att förhållandet m:n ligger inom intervallet 1:10 - 3:1, företrädesvis 1:8 - 1:1.

5. Förening med formeln

25



30 vari C betecknar kol, X betecknar H, OH, en substituerad eller osubstituerad eller lägre alifatisk grupp, varvid de olika grupperna X är samma eller olika, Q betecknar

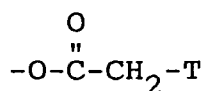


$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$$
 (karboxi) eller
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$$
 (metylkarboxi), förut-
 satt, att varje molekyl har minst en karboxi- eller metyl-
 karboxi- och minst en karboxylat- eller metylkarboxylat-
 5 grupp, R' är en substituerad eller osubstituerad organisk
 grupp med formeln



10

varvid de olika grupperna är samma eller olika, T är väte
 eller en substituerad eller osubstituerad alifatisk grupp;
 Z är en grupp som bildar en brygga till kolet, väte eller
 15 en alkoholrest, en glykolestergrupp med formeln



20 eller en etergrupp, förutsatt att det endast finns en
 bryggbildande bindningsvalens per R'-grupp och a = 0 - 3,
 företrädesvis 0 - 2; b = 0 - 4, företrädesvis 0 - 1; d =
 1 eller 2; e = 0 - 5, företrädesvis 1 - 2; f = 0 - 3,
 företrädesvis 0 - 2; g = 0 - 4; företrädesvis 0 - 1 och
 25 h = 1 eller 2.

6. Förening enligt patentkravet 5, k ä n n e-
 t e c k n a t därav, att minst 2 - 5 Q-grupper innehåller
 R'-grupper som utgörs av alkyl-, alkenyl-, alkyldienyl-,
 alkyltienyl- eller alkynylgrupper med minst 5 kolatomer.

30 7. Förening enligt patentkravet 6, k ä n n e-
 t e c k n a t därav, att förhållandet mellan karboxyl-
 grupper och karboxylatgrupper är mindre än 1:1.

8. Fettartad förening med formeln



35

k ä n n e t e c k n a d därav, att A och B självständigt betecknar $-\text{CO}_2\text{R}'$ och $-\text{O}_2\text{R}'$ och $-\text{O}_2\text{CR}'$ uppnås.

9. Fettartad alkanförening med formeln



10 k ä n n e t e c k n a d därav, att A, B och L oberoende av varandra är valda ur en grupp, som består av $-\text{CO}_2\text{R}'$ och $-\text{O}_2\text{CR}'$; D, Y, F, D', Y', F' och D'' oberoende av varandra är valda ur en grupp som består av $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CR}'$ och $-\text{O}_2\text{CR}'$; i, j och k är oberoende av varandra 0 eller 1
 15 och i, j och k är oberoende av varandra 0 eller 1 och R' är en alifatisk eller karbocyklisk grupp med 4 - 30 kolatomer, förutsatt att minst en grupp $-\text{CO}_2\text{R}'$ och minst en grupp $-\text{O}_2\text{CR}'$ är substituenten hos alkanföreningen och D', D'', Y' och F' är valda så att kedjan av kolatomer är fri
 20 från par av bredvid varandra belägna kolatomer, som är substituerade med enbart väte, metyl eller blandningar av dessa.

10. Alkanförening enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att summan av talen i, j, och k
 25 är minst 2.

11. Alkanförening enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att i, j och k var för sig är 1 och formeln är:



eller i och j är 1, k är 0, och formeln är:



eller i är 1, j och k är 0, och formeln är:



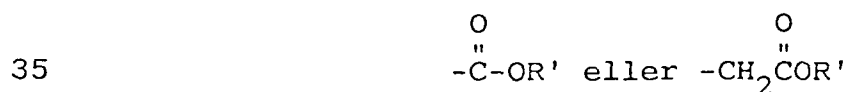
eller i, j och k är 0, och formeln är:



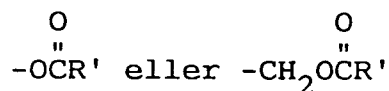
12. Alkanförening enligt något av patentkraven 8-11, k ä n n e t e c k n a d därav, att R' är en alkyl-, alkenyl-, alkynyl- eller en karbocyklisk grupp med 8 - 30 kolatomer.

13. Ätlig alkanförening enligt med tydlig fettartad karaktär enligt något av patentkraven 8 - 12, k ä n n e t e c k n a d därav, att R' är kolkedjeresterna av smörsyra, laurinsyra, palmitinsyra, stearinsyra, oljesyra, linolsyra, linolensyra, arakidonsyra, dodekansyra, hexansyra, myristinsyra, heptadekansyra, oktansyra, monodekansyra eller hexadekansyra eller deras reducerade alkoholanaloger.

14. Kalorifattig fettartad förening, omfattande ett ätligt fett som delvis absorberas i matsmältningskanalen, och som har en organisk stomme R, som är substituerad med minst en substituent med formeln



och minst en substituent med formeln



5

där R' är en substituerad eller osubstituerad alifatisk grupp.

15. Förening enligt patentkravet 14, k ä n n e-
t e c k n a d därav, att R' är en substituerad alifatisk
10 grupp, eller R är en alifatisk eller karbocyklisk stomme,
eller R är en ren kolstomme där varje kolatom hos stommen
R är substituerad med en substituent definierad i patent-
kravet 20.

16. Förening enligt patentkravet 14 eller 15,
15 k ä n n e t e c k n a d därav, att R' är en mättad eller
omättad olefinester- eller etergrupp.

17. Förening enligt patentkraven 14 - 16, k ä n-
n e t e c k n a d därav, att placeringen av R'-grupperna
längs R-stommen bildar ett par av grupperna $-\text{CO}_2\text{R}'$ och
20 $-\text{O}_2\text{CR}'$, ett par av grupperna $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'$ och $-\text{CH}_2\text{O}_2\text{CR}'$, ett
par av grupperna $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'$ och $-\text{O}_2\text{CR}'$ eller ett par av
grupperna $-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{CR}'$ och $-\text{O}_2\text{CR}'$.

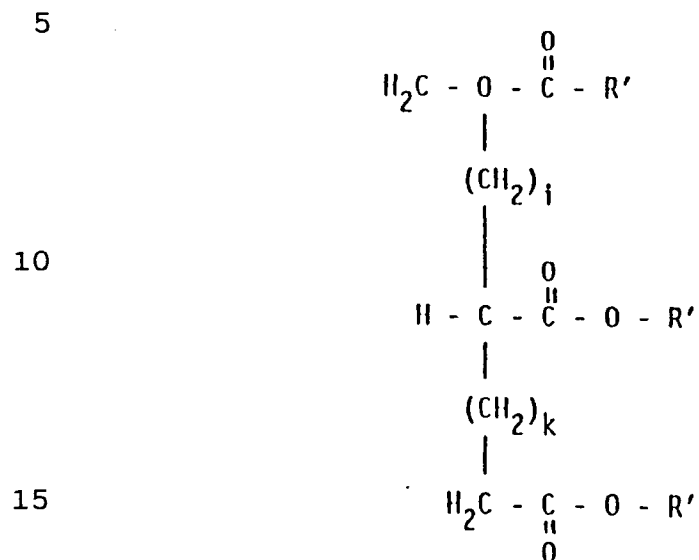
18. Fettartad förening, k ä n n e t e c k n a d
25 därav, att den omfattar minst en del av en fetthaltig
syra-polyol-esterförening vari karboxylgruppen hos minst
en, men hos mindre är alla esterdelarna är sålunda rever-
serade att karboxylgruppens kol är bundet till ett kol i
polyolkedjan.

19. Förening enligt patentkravet 18, k ä n n e-
30 t e c k n a d därav, att polyolkedjan omfattar en ren
kolstomme.

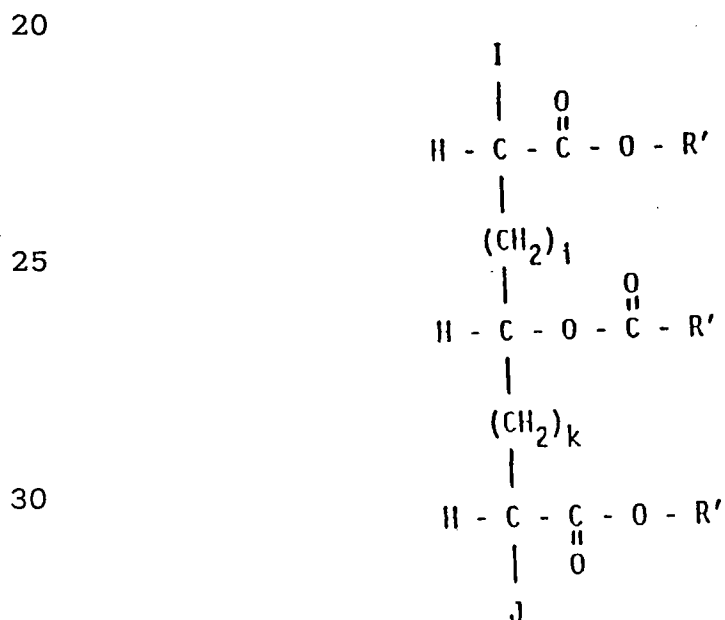
20. Förening enligt patentkravet 18, k ä n n e-
t e c k n a d därav, att esterdelarna är valda sålunda
att en märkbar fettartad karakter uppnås.

21. Produkt enligt patentkravet 18, k ä n n e-
t e c k n a d därav, att polyolen innehåller minst en
metylengrupp.

22. Förening med formeln

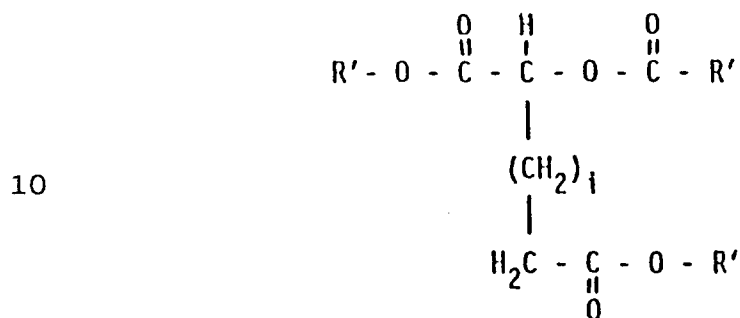


vari vart och ett ett R' självständigt är definierad ovan
och i och k självständigt är 0 eller 1; eller

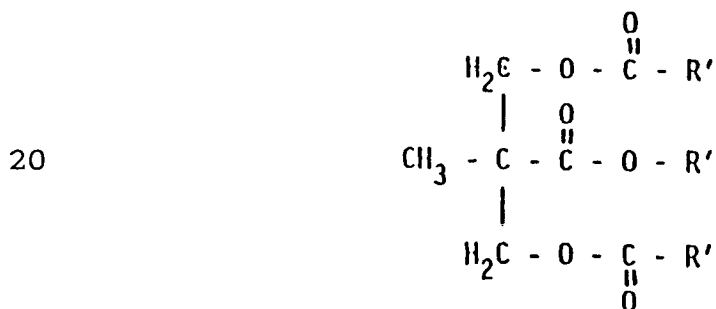


vari I och J betecknar H, -CH₃, en bindningsvalens till
varandra eller ett gemensamt bryggbildande alifatiskt

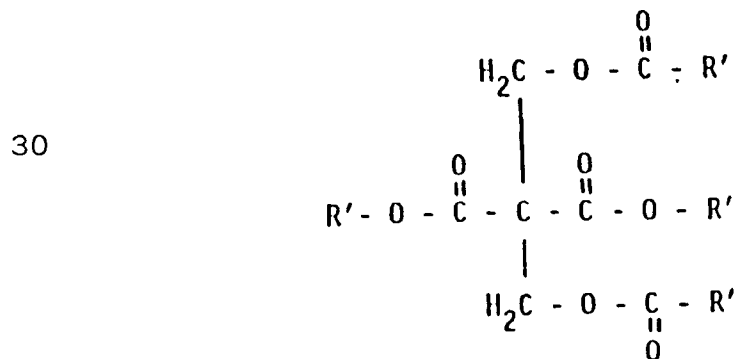
segment, vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer, och i och k betecknar självständigt 0 eller 1, förutsatt att antalet kolatomer i kedjan inklusive I och J är 3 - 6, eller i fall av en
5 cyklisk förening, 5 - 6; eller



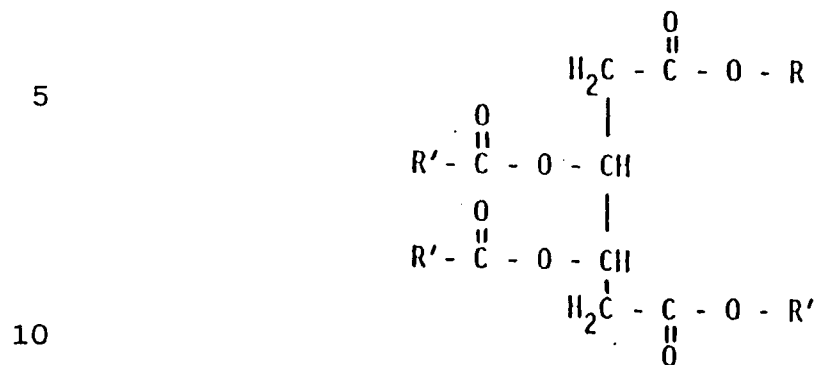
vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer, och i är 0, 1, 2 eller 3; eller
15



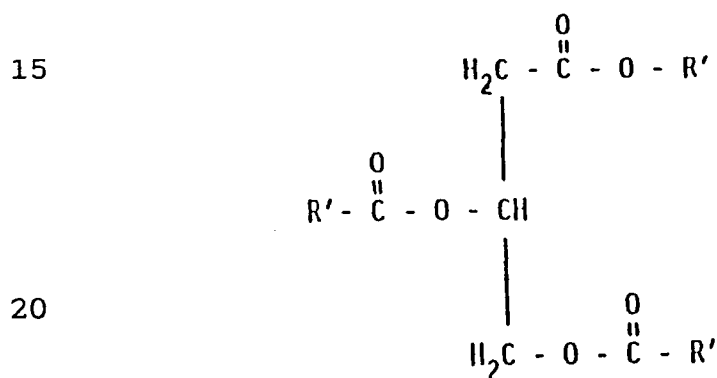
25 vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer; eller



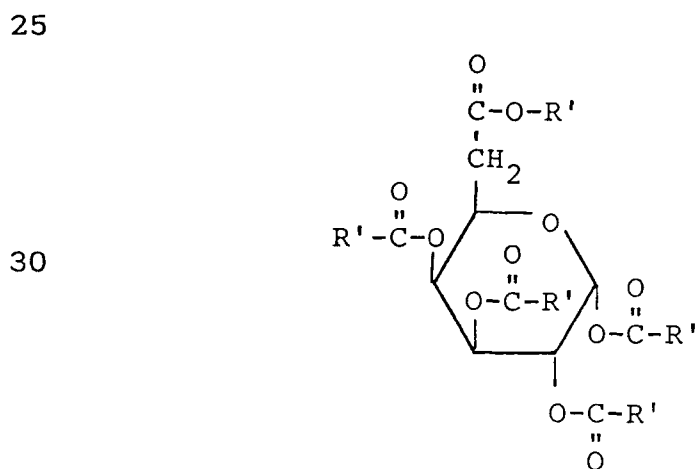
vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer; eller



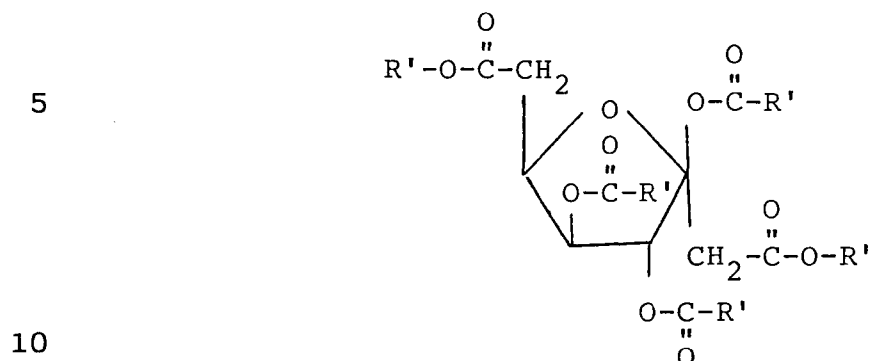
vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer; eller



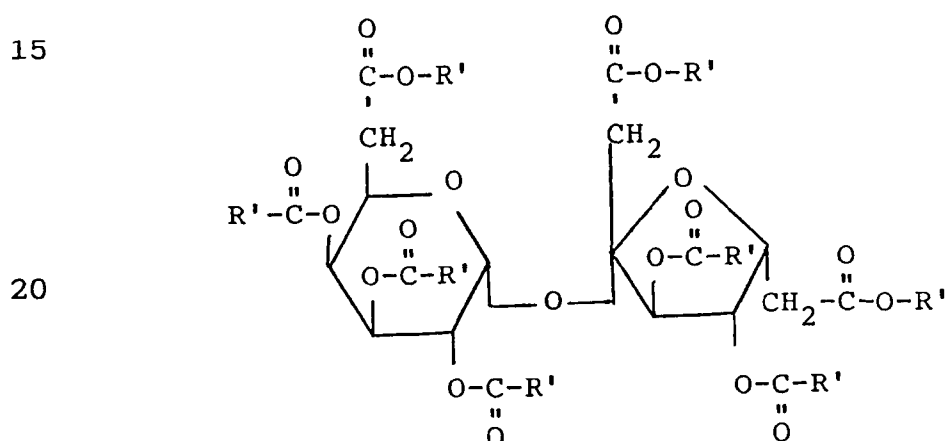
vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer; eller



vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer; eller



vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer; eller



25 vari vart och ett R' självständigt betecknar en alifatisk grupp med 3 - 30 kolatomer.

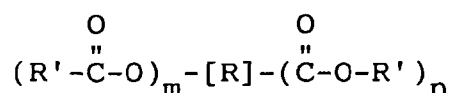
23. Förening enligt patentkravet 22, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att åtminstone en del av de alifa-
tiska grupperna är härledda ur naturliga fettsyror eller
30 deras reducerade alkoholanaloger.

24. Didekyl-stearoyloxymetandikarboxylat,
didekyl-2-stearoyloxy-1,1-etandikarboxylat,
1-dekyl-2-stearyl-1-oktanoyloxyetandikarboxylat,
1-stearyl-2,2-didodekyl-1-hexanoyloxyethantri-
35 boxylat,

diolejl-2-myristoyloxy-1,3-propandikarboxylat,
 diolejl-3-heptadekanoyloxy-1,2-propandikarboxylat,
 dipalmityl-4-oleoyloxy-1,3-butandikarboxylat,
 dimyristyl-2-palmitoyloxy-1,4-butandikarboxylat,
 5 1-dodecyl-2-stearyl-4-myristoyloxy-1,2-butandikar-
 boxylat,
 triolejl-4,5-distearoyloxy-1,2,3-pentantrikarboxy-
 lat,
 tristearyl-5-octanoyloxy-4-metyl-4-hydroxy-1,2,3-
 10 pentantrikarboxylat,
 tetraestearyl-3-oleoyloxy-1,2,4,5-pentantetrakarbo-
 xylat,
 tetraolejl-5-octanoyloxy-1,2,3,4-pentantetrakarbo-
 xylat,
 15 tetrastearyl-2-oleoyloxy-1,3,4,5-pentantetrakarbo-
 xylat,
 didecyl-2-(2,2-dimethylpropanoyloxy)-1,3-propandi-
 karboxylat,
 diolejl-2,4-di(metylpalmitoyloxy)-3-(2,2-dimetyl-
 20 propanoyloxy)-1,5-dimyristoyloxy-pentan-2,4-dikarboxylat,
 didekyl-2-(2,2-dimethylpropanoyloxy)-1,3-propandi-
 karboxylat,
 diolejl-2-oleoyloxy-1,3-propandikarboxylat,
 diolejl-1-myristoyloxy-1,3-propandikarboxylat,
 25 diolejl-1-oleyloxy-1,3-propandikarboxylat,
 diolejl-3-oleyloxy-1,5-pentandikarboxylat,
 diolejl-2-myristoyloxy-1,2-etandikarboxylat,
 diolejl-2-oleyloxy-1,2-etandikarboxylat,
 didekyl-2-palmitoyloxy-1,2-etandikarboxylat,
 30 hexadekyl-oleyl-2-myristoyloxy-1,2-etankarboxylat,
 didodekyl-2-myristoyloxy-1,2-etandikarboxylat,
 diolejl-1,3-di(oleyloxy)-2,2-propandikarboxylat
 eller
 oleyl-1,3-oleoyloxy-2-propankarboxylat.

25. Förfarande för framställning av en ätbar produkt, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en del av produktens fettinnehåll ersätts med ett alster enligt något av patentkraven 1 - 24.

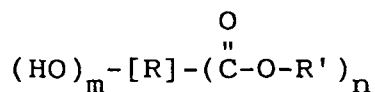
5 26. Förfarande för framställning av en livsmedelsprodukt med formeln



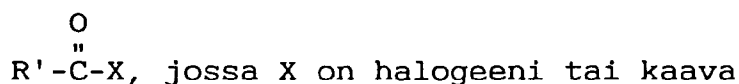
10

varvid R är en organisk radikal, R' är en alifatisk ester- eller etergrupp med 1 - 30 kolatomer, varvid de olika R'-grupperna kan vara likadana eller olika och m och n är heltal och är minst, och summan av m och n är minst 2, av

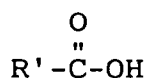
15 reagerande förening med formeln



20 k ä n n e t e c k n a t därav, att den reagerande föreningen bringas att reagera med en förening med formeln



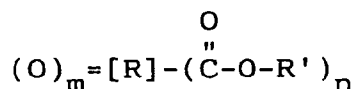
25



under sådana förhållanden, att produktföreningen med fettlika egenskaper uppstår; produktföreningen renas; och inkorporeras i livsmedelsprodukten.

30

27. Förfarande enligt patentkravet 26, k ä n n e t e c k n a t därav, att en prekursorförening med formeln



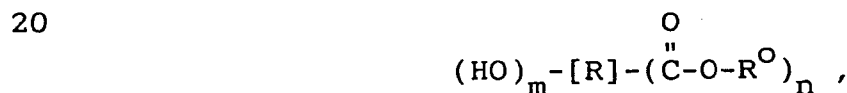
bringas att reagera med en alkalimetallborohydrid eller
5 alkalimetallbikarbonat under sådana förhållanden att den
reagerande föreningen uppstår.

28. Förfarande enligt patentkravet 27, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att ett utgångsämne med formeln



varvid R^O betecknar en alifatisk grupp med 1 - 3 kolatomer
eller väte, bringas att reagera med en förening med for-
15 meln $R' - OH$, under sådana förhållanden att prekursor
bildas.

29. Förfarande enligt patentkravet 27, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att ett utgångsämne, med formeln



varvid R^O betecknar en alifatisk grupp med 1 - 3 kolatomer
eller väte, bringas att reagera med en förening med for-
25 meln $R' - OH$, under sådana förhållanden att den reagerande
föreningen uppstår.

30. Förfarande enligt patentkravet 28, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är dide-
kyl-2-(2,2-dimethylpropanoyloxi)-1,3-propandikarboxylat,
30 den reagerande föreningen är didekylpropan-2-ol-1,3-dikar-
boxylat, prekursor är didekyl-1,3-acetondikarboxylat,
utgångsämnet är dimetyl-1,3-acetondikarboxylat, föreningen
med formeln $R'OH$ är dekyllalkohol, alkalimetallborohydrid
är natriumborohydrid och föreningen med formeln $R' - CO - X$ är
35 dimetylacetylklorid.

31. Förfarande enligt patentkravet 28, k ä n-
n e t e c k n a t därav, att den reagerande föreningen
är dioleoylpropan-2-ol-1,3-dikarboxylat, prekursor
5 är dioleoyl-1,3-acetondikarboxylat, utgångsämnet är dimetyl-1,3-
acetondikarboxylat, föreningen med föreningen R'OH är
oleylalkohol, alkalimetallborohydriden är natriumborohyd-
rid och föreningen med formeln R-CO-X är myristoylklorid.

32. Förfarande enligt patentkravet 29, k ä n-
n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är di-
10 oleoyl-1-oleyloxi-1,2-etandikarboxylat, den reagerande för-
eningen är dioleoyl-1-hydroxi-1,2-etandikarboxylat, ut-
gångsämnet är 2-hydroxibärnstenssyra, föreningen med for-
meln R'OH är oleylalkohol och föreningen med formeln
R'-CO-OH är oljesyra.

33. Förfarande enligt patentkravet 26, k ä n-
n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är di-
oleoyl-1-myristoyloxi-1,2-etandikarboxylat och den reage-
15 rande föreningen är myristinsyra eller myristoylklorid.

34. Förfarande enligt patentkravet 28, k ä n-
20 n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är dido-
dekyl-1-myristoyloxi-1,2-etandikarboxylat, den reagerande
föreningen är didodekyl-1-hydroxi-1,2-etandikarboxylat,
utgångsämnet är D,L-äppelsyra, föreningen med formeln R'OH
är dodekanol och föreningen med formeln R-CO-X är myris-
25 toylklorid.

35. Förfarande enligt patentkravet 29, k ä n-
n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är dekyl-
hexadekyl-1-myristoyloxi-1,2-etandikarboxylat, den reagerande förenin-
30 gen är oleylhexadekyl-1-hydroxi-1,2-etandikarboxylat, ut-
gångsämnet är äppelsyra, föreningen med formeln R'OH är
oleylalkohol och föreningen med formeln R'-CO-X är myris-
toylklorid.

36. Förfarande enligt patentkravet 28, k ä n-
n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är diole-
35 yl-2-oleyloxiglutarat, den reagerande föreningen är diole-

yl-2-hydroxiglutarat, prekursorföreningen är dioleyl-2-ketoglutarat, utgångsämnet är 2-ketoglutarsyra, föreningen med formeln $R'OH$ är oleylalkohol, alkalimetallborohydriden är natriumborohydrid och föreningen med formeln $R'-CO-OH$ är oljesyra.

37. Förfarande enligt patentkravet 28, k ä n n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är dioleyl-2-myristoyloxiglutarat, den reagerande föreningen är dioleyl-2-hydroxiglutarat, prekursorföreningen är dioleyl-2-ketoglutarat, utgångsämnet är 2-ketoglutarat, föreningen med formeln $R'OH$ är oleylalkohol, alkalimetallborohydriden är natriumborohydrid och föreningen med formeln $R'-CO-OH$ är oljesyra.

38. Förfarande enligt patentkravet 36, k ä n n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är dioleyl-1,3-dioleyloxipropan-2,2-dikarboxylat, den reagerande föreningen är dioleyl-1,3-dihydroxipropan-2,2-dikarboxylat, föreningen med formeln $R'-CO-X$ är oleylklorid, den första prekursorföreningen är dioleylmalonat och den andra prekursorföreningen är formaldehyd.

39. Förfarande enligt patentkravet 29, k ä n n e t e c k n a t därav, att produktföreningen är didekyl-1-palmitoyloxi-1,2-etandikarboxylat, den reagerande föreningen är didekyl-1-hydroxi-1,2-etandikarboxylat, utgångsämnet är äppelsyra, föreningen med formeln $R'OH$ är dekyllalkohol och föreningen med formeln $R'-CO-X$ är myristoylklorid.

40. Förfarande enligt patentkravet 26, k ä n n e t e c k n a t därav, att OH-gruppen i den reagerande föreningen är av typen $R'OH$ och $R'-CO-O$ -gruppen i produktföreningen är av typen $R'-O-CO-R'-$.

41. Förfarande enligt patentkravet 40, k ä n n e t e c k n a t därav, att den reagerande föreningen har formeln $(HOR')_m-[R]-(CO-O-R')_n$ och den första prekursorföreningen, vars formel är $[R]-(CO-O-R')_n$, bringas att

reagera med en andra prekursorföreningen, vars formel är $R'=O$, under sådana förhållanden att den reagerande föreningen uppstår.

42. Förfarande enligt patentkravet 40, k ä n n e t e c k n a t därav, att utgångsämnet, som har formeln $(HOR')_m-[R]-(CO-O-R^O)_n$, varvid R^O är en alifatisk grupp med 1 - 3 kolatomer eller en väteatom, bringas att reagera med en förening med formeln $R'OH$, under sådana förhållanden att den reagerande föreningen bildas.

43. Förfarande för framställning av livsmedel, som innehåller en förening som innehåller en produktförening vars formel är $(R'-O-CO)_m-[R]-(CO-O-R')_n$, som erhålles ur en prekursorförening vars formeln är $(HOOC)_n-[R]-(O-CO-R')_m$, k ä n n e t e c k n a t därav, att prekursorföreningen bringas att reagera med en förening, vars formel är SOX_2 , varvid X betecknar halogen, under sådana förhållanden att den reagerande föreningen bildas, vars formel är $(X-CO)_m-[R]-(CO-O-R')_n$, varvid R betecknar en organisk radikal; R' betecknar en alifatisk ester- eller etergrupp med 1 - 30 kolatomer, varvid de olika R' -grupperna kan vara likadana eller olika; och m och n betecknar heltal och är minst 1, och summan av m och n är minst 2, och den reagerande föreningen bringas att reagera med en förening med formeln $R'OH$, under sådana förhållanden, att produktföreningen, som har fettartade egenskaper uppstår, och produktföreningen renas och inkorporeras i en livsmedelsprodukt.

44. Förfarande enligt patentkravet 43, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett utgångsämne, vars formel är $(HOOC)_m-[R]-(OH)_n$ bringas att reagera med en förening, vars formel är $R'X$, varvid X betecknar halogen, under sådana förhållanden att prekursorföreningen uppstår.

45. Förfarande enligt patentkravet 44, k ä n n e t e c k n a t därav, att den reagerande föreningen är 2,2-bis(oleyloximetyl)propanoylklorid, prekursorför-

eningen är 2,2-bis(oleyloximetyl)propionsyra, produktföreningen är oleyl-2,2-bis(oleyloximetyl)propionat, utgångsämnet är 2,2-bis(hydroximetyl)propionsyra, föreningen med formeln $R'X$ är oleylklorid, föreningen med formeln SOX_2 är tionylklorid och föreningen med formeln $R'OH$ är oleylalkohol.

46. Förfarande enligt patentkraven 26 - 45, k ä n n e t e c k n a t därav, att livsmedelsprodukten är ett margarinersättningsmedel som omfattar en vattenfas och en fettfas, varvid produktföreningen är i fettfasen.

47. Förfarande enligt patentkraven 26 - 45, k ä n n e t e c k n a t därav, att livsmedelsprodukten är en fettprodukt avsett för stekning av livsmedel och av att den innehåller produktföreningen.

48. Förfarande enligt patentkraven 26 - 45, k ä n n e t e c k n a t därav, att livsmedelsprodukten är ett fett eller en olja med lågt kaloriinnehåll som innehåller produktföreningen.

49. Förfarande enligt patentkraven 26 - 45, k ä n n e t e c k n a t därav, att livsmedelsprodukten är margarin.