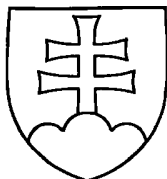


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: 7. 12. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 98204442.2
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 23. 12. 1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: EP
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 3. 12. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 12/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: PCT/EP99/09573
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: WO00/38546

(11), (21) Číslo dokumentu:

897-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

**A23P 1/16,
A23D 7/00**

(71) Prihlasovateľ: **UNILEVER NV, AL Rotterdam, NL;**

(72) Pôvodca: **Benjamins Jan, Vlaardingen, NL;
Effey Jochen, Vlaardingen, NL;
Floeter Eckhard, Vlaardingen, NL;
Van Gelder Rowdy, Vlaardingen, NL;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, Sk;**

(54) Názov: **Tekutá emulzia vody a oleja, spôsob jej prípravy a spôsob zvýšenia jej stálosti**

(57) Anotácia:
Tekutá emulzia vody a oleja so zvýšenou stálosťou, ktorá pozostáva zo spojitej olejovej fázy, vodnej fázy a bubliniek plynu, pričom uvedené plynové bublinky sú dispergované najmä vo vodnej fáze.

SK 897-2001 A3

Tekutá emulzia vody a oleja, spôsob jej prípravy a spôsob zvýšenia jej stálosti

Oblasť techniky

Vynález sa týka tekutých emulzií vody a oleja, ktoré pozostávajú zo súvislej olejovej fázy, dispergovanej vodnej fázy a bubliniek plynu. Vynález sa ďalej týka spôsobu ich prípravy.

Doterajší stav techniky

Tekuté emulzie oleja (tuku) a vody sú známe. Príkladom sú emulzie vody v oleji, napríklad tekuté margaríny. Ďalšie príklady sú emulzie oleja vo vode, napríklad studené (dressing) alebo teplé omáčky.

Rozptýlená (dispergovaná) vodná fáza v emulziách typu vody v oleji je prítomná vo forme drobných kvapôčok vody.

Tekuté výrobky sa považujú za ľahko dávkovateľné a preto sú na trhu vyžadované.

Pri skladovaní tekutých výrobkov typu emulzie vody a oleja je veľmi dôležitou vlastnosťou ich fyzikálna stálosť.

Tekuté alebo ľahko tečúce emulzie môžu byť pomerne nestále v tom, že vodné kvapôčky, ktoré tvoria časť dispergovanej vodnej fázy sa môžu usadzovať v spodnej časti emulzie (sedimentovať). V tejto prihláške sa používa výraz "stály" ("stabilný") systém, čo je systém bez prejavov sedimentácie niektorej z fáz. Sedimentácia sa pozoruje u výrobkov, ktoré obsahujú spojitú tukovú fázu a rozptýlenú vodnú fázu, pričom vodné kvapôčky sa zhromažďujú v spodnej časti systému, kde sa vytvára vrstva vodných kvapôčok. V hornej časti výrobku sa súčasne môže vytvárať olejová vrstva, hoci prevážna časť oleja často ostáva prítomná vo vrstve emulzie. V krajných podmienkach môže sedimentácia viesť k vzniku oddelenej vodnej fázy a oddelenej olejovej fázy (k separácii fáz). Vytvorenie takej olejovej vrstvy sa označuje ako "vypotenie" oleja (exsudácia výrobku).

Sedimentácia vodnej fázy môže mať aj nepriaznivé účinky na vlastnosti výrobku pri jeho použití, pretože funkčné prísady môžu tvoriť súčasť sedimentujúcej vodnej fázy a tak sa ich obsah v olejovej fáze znižuje.

Fázová separácia vody v emulzii typu voda v oleji je pre zákazníka nežiaduca a zákazník pri nákupe vyžaduje výrobok, ktorý je aj po skladovaní intaktný a nezmenený.

Je známe, že separáciu tekutého margarínu za vzniku dvoch vrstiev možno prekonať, prinajmenšom sčasti, výberom špecifickej zmesi tuhých tukov. Použitie stužených tukov, zlepšujúcich stálosť tekutých margarínov ale často vedie k výrobkom, ktoré majú zvýšenú viskozitu a zníženú tekutosť. U tekutých výrobkov môže byť vyššia viskozita nevýhodná. Navyše, často sa uprednostňuje použitie tukov, obsahujúcich (poly)nenасыtené triglyceridy pred použitím tukov stužených, s nasýtenými väzbami uhlík-uhlík.

Preto jestvuje požiadavka na výrobky, ktoré sú stále pri skladovaní, neobsahujúce žiadne alebo iba znížené podiely stužených tukov v porovnaní s výrobkami, ktoré sú v súčasnosti na trhu a ktoré obsahujú vo všeobecnosti 3 až 5 % stužených tukov.

V danom odbore sú navrhované aj ďalšie spôsoby zvýšenia fyzikálnej stálosti tekutých emulzií typu voda v oleji.

V patentovom spise GB-A-1 333 938 sa uvádza, že separáciu tekutého margarínu na dve fázy možno, prinajmenšom sčasti, prekonať zabudovaním emulziu stabilizujúceho množstva bubliniek plynu do emulzie. Obsah plynu v tekutom margaríne podľa uvedeného vynálezu je od 0,5 do 20 % objemových. Stabilizačný plyn možno zabudovať do emulzií typu voda v oleji, ktoré obsahujú všetky prísady alebo pred, alebo po stupni chladenia. Usudzuje sa, že v tomto spôsobe výroby je väčšina bubliniek plynu rozptýlená v tukovej fáze.

Ďalej, WO-A-94/12 063 opisuje použitie plynových bubliniek v potravinárskych výrobkoch. Opisujú sa potravinárske výrobky so spojitou vodnou fázou, napríklad nízkotučné nátierky a studené omáčky s plynovými bublinkami, ktoré majú termodynamickú stálosť dlhšiu ako 2 týždne. Viac ako 90 % (podľa počtu) plynových bubliniek v uvedených výrobkoch má priemernú veľkosť častíc ($D_{3,2}$) menej ako 20

µm. Plynové bublinky sa vytvoria použitím vysokého šmykového namáhania výrobku pri príprave alebo pri príprave pred zmiešaním fáz.

Hoci niektoré z hore uvedených výrobkov vykazujú určité zlepšenie stálosti voči oddeľovaniu fáz, uvedené spôsoby a výrobky často neposkytujú uspokojivé výsledky z hľadiska stálosti pri skladovaní. Doterajšie výrobky tejto skupiny výrobkov vyvolávajú aj niektoré problémy. Prítomnosť plyných bubliniek v podstate v spojitkej tukovej fáze vedie k výrobkom, ktoré majú nevýhodné vyššie viskozity v porovnaní s výrobkami, ktoré sú bez vzduchu, alebo majú nízke zastúpenie vzduchu v tukovej fáze.

Z hľadiska prospešnosti pre zdravie je použitie stužených tukov, ktoré sú bohaté na nasýtené triglyceridové tuky menej žiadané, ako použitie (poly)-nenasýtených tukov a olejov.

Podstata vynálezu

V súčasnosti sa neočakávane zistilo, že hore uvedené problémy možno prekonať emulziou so spojitou tukovou fázou a rozptýlenou vodnou fázou, ktorá obsahuje plynové bublinky, v podstate rozptýlené vo vodnej fáze.

Podstatou vynálezu je tekutá emulzia vody a oleja, pozostávajúca zo spojitkej tukovej fázy, rozptýlenej vodnej fázy a z plynových bubliniek, pričom plynové bublinky sú rozptýlené v podstate vo vodnej fáze.

Z iného hľadiska sa vynález týka spôsobu prípravy emulzie podľa tohto vynálezu.

Tekuté emulzie podľa tohto vynálezu sú emulzie, ktoré majú Bostwickovo číslo (pri 15 °C) viac ako 12, výhodne viac ako 15. Spôsob stanovenia Bostwickovho čísla sa uvádza v časti Príklady.

V opise a v nárokoch uvádzané rozmedzia alebo rozsahy hodnôt formou medzi a a b, alebo od a do b znamenajú, že zahŕňajú aj hodnoty a a b, pokiaľ sa neuvádza inak.

Výraz plynové bublinky, alebo bublinky plynu sa týka jednotlivých útvarov plynu, ktoré všetky spolu tvoria dispergovanú plynú fázu.

V tejto prihláške sa výrazy "útvary plynu" a "bublínky plynu" používajú zameniteľne.

V tejto prihláške sa výrazy "olej" a "tuk" používajú zameniteľne.

Emulzie podľa tohto vynálezu pozostávajú z rozptýlenej vodnej fázy a spojitej olejovej fázy. Tekuté výrobky podľa tohto vynálezu sú napríklad studené omáčky (dressingy), omáčky, tekuté margaríny. Tekutý margarín je emulzia vody v oleji, pozostávajúca všeobecne z 1 až 40, výhodne 5 až 30 % hmotnostných vody, vzťahované na celkovú hmotnosť výrobku.

Tento vynález je vhodný najmä na tekuté emulzie vody v oleji, obsahujúce 1 až 40 % vodnej fázy, vzťahované na celkovú hmotnosť výrobku.

Vo výhodnom uskutočnení tohto vynálezu nie sú vo výraze "emulzia" zahrnuté nápoje.

Zistilo sa, že zabudovanie plynových bublínok, v podstate do vodnej fázy emulzií typu voda v oleji vedie k výrobkom, ktoré sú pri skladovaní pri teplotách od 4 °C po teplotu okolia stále voči sedimentácii najmenej 4 týždne a často najmenej 2 mesiace.

Emulzie podľa tohto vynálezu sú stále pri skladovaní. Uvedená stálosť pri skladovaní znamená, že nejavia exsudáciu olejovej fázy alebo vodnej fázy po skladovaní pri teplotách 4 °C až po teplotu okolia po dobu 4 týždňov, výhodne 2 mesiacov, najvýhodnejšie 3 mesiacov. Stálosť týchto emulzií vody v oleji možno určovať skúškou, pri ktorej sa hodnotená emulzia uchováva 6 týždňov pri približne 5 °C. Po uplynutí určeného času skladovania sa emulzia hodnotí z hľadiska vzniku olejovej vrstvy na jej hladine. Výhodné výrobky vykazujú po 1 mesiaci skladovania olejovú vrstvu menej ako 20 % objemových, výhodnejšie menej ako 10 % objemových, ešte výhodnejšie menej ako 3 % objemové a najvýhodnejšie menej ako 1 % objemové, vzťahované vždy na celkový objem emulzie. Spôsob stanovenia podielu olejovej vrstvy sa opisuje v časti Príklady.

Uvedená zlepšená stálosť je neočakávaná; na základe doterajších poznatkov skúsený odborník v tejto oblasti nepredpokladá, že by sa pridaním plynu do vodnej fázy emulzie voda v oleji mohlo dosiahnuť zlepšenie stálosti.

Ďalej sa zistilo, že emulzie podľa vynálezu, obsahujúce bublinky plynu v podstate vo vodnej fáze majú lepšie vlastnosti z hľadiska rozstrekovania.

Aby sa dosiahol vyžadovaný výsledok pri nastavovaní hustoty vodnej fázy na hodnotu blízku hustote olejovej fázy, bublinky plynu musia byť vo výrobku podľa tohto vynálezu rozptýlené v podstate vo vodnej fáze uvedených emulzií. To znamená, že najmenej 50 % objemových, výhodnejšie najmenej 70 % objemových a ešte výhodnejšie najmenej 80 % objemových a najvýhodnejšie 90 až 100 % objemových všetkých bubliniek plynu je rozptýlených vo vodnej fáze, pričom ostávajúca časť bubliniek plynu môže byť v olejovej fáze.

Náhodné rozdelenie bubliniek plynu na napríklad v margaríne je známe z GB-A-1 333 938. Zistilo sa, že výrobky s týmto rozdelením bubliniek plynu sú pri skladovaní často nestále.

Zistilo sa, že prítomnosť bubliniek plynu v podstate iba vo vodnej fáze ovplyvňuje priemernú hustotu vodných kvapôčok. Zabudovanie bubliniek plynu do vodnej fázy umožňuje nastavenie hustoty kvapôčok rozptýlenej vodnej fázy. Toto nastavenie určuje fyzikálne vlastnosti tekutej emulzie typu voda v oleji. Keď sú bublinky plynu prítomné v rozptýlených kvapôčkach emulzie typu voda v oleji, môžu znižovať ich hustotu.

Usudzuje sa, že objem plynu vo vodných kvapôčkach určuje ich hustotu. Ak je objem plynu vo vodnej kvapôčke taký, že hustota vodnej kvapôčky je nižšia ako hustota oleja, vodné kvapôčky budú skôr stúpať k hladine systému. Tento jav sa označuje ako "smotanovanie" (creaming) rozptýlenej vodnej fázy. Usudzuje sa, že podľa uvedeného návodu je v schopnostiach skúseného pracovníka vybrať vhodný vyžadovaný objem plynu na jednu vodnú kvapôčku.

Bublinky plynu môžu mať ľubovoľnú veľkosť. V emulziách typu voda v oleji bude výhodné, keď veľkosť bubliniek plynu bude obmedzená veľkosťou vodných kvapôčok, ktoré tvoria rozptýlenú vodnú fázu. Vo výhodnom uskutočnení tohto vynálezu najmenej 80 % objemových celkového objemu plynu v emulziách podľa tohto vynálezu je prítomných ako bublinky plynu so stredným priemerom medzi 0,5 a 25 μm . Výhodný stredný priemer bubliniek plynu je nižšie 10 μm , výhodnejšie od 1 do 5 μm .

Vodné kvapôčky v emulziách typu voda v oleji podľa výhodného uskutočnenia tohto vynálezu môžu obsahovať jednu alebo viac bubliniek na jednu kvapôčku, v závislosti od pomernej veľkosti vodnej kvapôčky k veľkosti bublinky plynu. Keď sú

prítomné malé bublinky plynu, napríklad s priemerom od 0,1 do 0,4 μm , môže vodná kvapôčka obsahovať viac ako 1 bublinku plynu.

Zistilo sa, že celkový podiel plynu, prítomného v emulzii podľa tohto vynálezu závisí od výsledku, ktorý sa zabudovaním plynu očakáva. Podiel plynu je výhodne taký, aký treba, aby sa hustota vodnej fázy približne rovnala hustote olejovej fázy. Zistilo sa, že k dobrým výsledkom vedie od 1 do 20 % objemových plynu. Usudzuje sa, že skúsený pracovník je schopný zvoliť vhodné množstvo plynu. Objemové percento plynu vo vodnej fáze možno stanovovať pomocou CSLM alebo meraním hustoty izolovanej vodnej fázy a porovnávaním stanovenej hustoty s hustotou vody bez prítomnosti bubliniek plynu.

Výhodný podiel plynu vo vodnej fáze je od 5 do 20 % objemových.

Veľmi výhodné uskutočnenie tohto vynálezu sa týka tekutej emulzie, obsahujúcej 20 až 98 % hmotnostných tukovej fázy a 80 až 2 % vodnej fázy; vodná fáza obsahuje 5 až 20 % objemových plynu tak, aby sa priemerná hustota vodnej fázy nelíšila od hustoty olejovej fázy o viac ako 5 %.

Uvedené bublinky plynu v nárokovaných výrobkoch sa môžu vytvoriť z akéhokoľvek plynu, napríklad plynu vybraného zo skupiny, ktorá zahŕňa inertný plyn ako je dusík, hélium, argón a podobné, kyslík a vzduch. Veľmi výhodné plyny sú dusík, argón, kyslík, vzduch a/alebo ich kombinácia.

Tuková fáza môže obsahovať ktorýkoľvek tuk, ale veľmi výhodné je, ak je tuková fáza bohatá na triglyceridy, pozostávajúce zo zvyškov (poly)nenasýtených mastných kyselín. Preto sa tuk výhodne vyberie zo skupiny, ktorá zahŕňa slnečnicový olej, sójový olej, repkový olej, bavlníkový olej, olivový olej, kukuričný olej, podzemnicový olej, alebo frakcie maslového tuku s nízkymi teplotami topenia a/alebo ich kombinácie. Uvedené tuky môžu byť čiastočne hydrogenované.

Tuková fáza môže obsahovať tiež polyestery sacharózy (SPE).

Výrobok môže popri uvedených tukoch ďalej voliteľne obsahovať ako zložku tuhý tuk, vybraný zo skupiny, ktorá zahŕňa: stužený repkový olej, stužený sójový olej, stužený bavlníkový olej, stužený kukuričný olej, stužený podzemnicový olej, palmový olej, stužený palmový olej, frakcionovaný palmový olej, stužený frakcionovaný palmový olej, maslový tuk alebo frakcie maslového tuku. Tieto tuky

sú voliteľne čiastočne alebo celkom hydrogenované tak, aby sa u nich dosiahli vyžadované štruktúrne vlastnosti.

Popri zvýšenej stálosti, dosahovanej podľa tohto vynálezu vodnou fázou s obsahom bubliniek plynu, uvedené tuhé tuky môžu tiež čiastočne prispieť k stálosti výrobkov. Z hľadiska potenciálnych nevýhod ako je zvýšená viskozita a zhoršená schopnosť tiecť, vyplývajúcich z prítomnosti stužených tukov je výhodné, ak podiel tuhých tukov je menší ako 2 % hmotnostné, výhodnejšie menej ako 1 % hmotnostné. Najvýhodnejšie je, ak tuhý tuk vo výrobkoch podľa tohto vynálezu v podstate nie je prítomný.

Na ďalšie zvýšenie stálosti výrobku a na zníženie koalescencie vodných kvapôčiek je výhodné, aby výrobky podľa tohto vynálezu obsahovali emulgátor. Vhodné emulgátory sú napríklad Admul Wol, polyglycerolové estery, estery sacharózy, parciálne glyceridy, lecitíny, ďalšie látky a ich zmesi.

Výhodné množstvá emulgátora sú od 0,1 do 3 % hmotnostných, výhodnejšie od 0,5 do 1,2 % hmotnostných, vzťahované na celkovú hmotnosť výrobku.

Popri hore uvedených prísadách môžu emulzie podľa tohto vynálezu voliteľne ďalej obsahovať ďalšie prísady, ktoré je vhodné použiť do týchto výrobkov. Príklady týchto prísad zahŕňajú cukor a ďalšie sladidlá, EDTA, korenia, napučiavadlá, vaječný žltok, stabilizátory, príchute a vonné látky, farbivá, kyseliny, konzervačné látky, časti zeleniny a ďalšie.

Medzi uvedené ďalšie vhodné prísady, ktoré možno zahrnúť do emulzií podľa tohto vynálezu patria prísady na zníženie rozstrekovania ako sú lecitín a soľ, alebo ich kombinácia.

Zvyšok vo výrobku podľa tohto vynálezu všeobecne tvorí voda.

Výrobky podľa vynálezu možno pripraviť všeobecne známymi spôsobmi. Napríklad sa vopred pripraví predzmes, obsahujúca všetky prísady a nasleduje zmiešanie a dôkladné miešanie s cieľom dosiahnuť vhodnú emulziu. Ak sa vyžaduje, aby prípadne prítomný tuhý tuk kryštalizoval, môže sa to vykonať vopred alebo ako krok počas prípravy, kedy sa predzmes chladí na jednom alebo viacerých stieraných povrchoch výmenníkov tepla. V takom kroku môže tiež nastávať emulgácia vody s tukom. Emulgáciu možno tiež uskutočniť inými spôsobmi ako je napríklad membránová emulgácia a podobné.

Vo výhodnom uskutočnení tohto vynálezu sa vodná fáza s obsahom bubliniek plynu pripraví v samostatnom kroku a potom sa mieša s ďalšími zložkami ako je tuková fáza.

Bublínky plynu možno do vodnej fázy rozptýliť *in situ* alebo v samostatnom kroku vo vodnej fáze alebo v jej časti. Výhodné je, ak sa bublinky plynu v časti vodnej fázy pripraví v samostatnom kroku a výsledná preplynená (penová) vodná fáza sa pridá k ostávajúcej časti vodnej fázy konečného výrobku.

Ak sa bublinky plynu rozptýľujú spôsobom *in situ*, potom vodné prostredie môže obsahovať prísady alebo ich časť pre konečný výrobok.

Plyn do vodnej fázy možno rozptýľovať rôznymi spôsobmi. Vhodné spôsoby sa opisujú napríklad v WO-A-94/12 063.

Podľa jedného uskutočnenia sa plyn rozptýľuje vo vodnom prostredí použitím vysoko-šmykového mixéra, napríklad mixéra Kenwood Chef, koloidného mlyna, alebo iných mixérov, alebo zariadenia Silverson.

Je výhodné, ak pri vytváraní bubliniek vo vodnej fáze je prítomný vhodný zahusťovač. Vhodné zahusťovače sú napríklad cukry, (hydroxyalkyl)celulózy, hydrolyzované škroby alebo ich kombinácie.

Je výhodné, ak podiel zahusťovača je taký, aby viskozita prostredia, do ktorého sa šmykovým namáhaním rozptýľujú bublinky plynu bola od 0,1 Pa.s do 20 Pa.s pri 5 °C a rýchlosti deformácie 100 s⁻¹. Podiel zahusťovača je výhodne od 0,1 do 10 % hmotnostných, vzťahované na hmotnosť vodnej fázy, v ktorej sa bublinky vytvárajú.

Teplota, pri ktorej sa pripravujú bublinky plynu je výhodne medzi 5 a 25 °C, pričom teplota medzi 15 a 20 °C je výhodnejšia.

Zistilo sa, že zvýšenie viskozity a/alebo zníženie teploty vodného prostredia, v ktorom sa pripravujú bublinky vplýva na veľkosť bubliniek; zvyšovanie viskozity a/alebo znižovanie teploty pri mixovaní spôsobuje zmenšovanie veľkosti bubliniek.

Výsledné vodné prostredie, obsahujúce bublinky plynu sa označuje tiež ako "pena". Táto pena sa zmieša s ostávajúcimi zložkami vodnej fázy. Výsledný roztok pena-voda sa následne zamiešava do tukovej fázy. V tomto kroku výroby možno použiť bežné spôsoby prípravy emulzií typu voda v oleji.

Množstvo peny, ktoré sa má pridať je medzi iným závislé od jej hustoty a možno ho určiť nasledujúcim výpočtom:

$$(\rho_{olej})^{-1} = (1 - x) \cdot (\rho_{H_2O})^{-1} + x \cdot (\rho_{pena})^{-1}$$

kde ρ znamená hustotu príslušnej fázy a x jej hmotnostný zlomok.

Výhodný podiel pridanej peny je taký, aby priemerná hustota výslednej vodnej fázy sa líšila od hustoty olejovej fázy čo najmenej, najviac o 5 %.

Pripravenú vodnú fázu, obsahujúcu bublinky plynu možno použiť na ďalšiu prípravu konečného výrobku, napríklad na prípravu čerpateľného olejovitého výrobku (napríklad tekutého margarínu). Vo výhodnom uskutočnení sa vodná fáza, obsahujúca bublinky plynu zamieša do tukovej fázy pri zvýšenej teplote, pričom sa nepracuje pri vysokom šmykovom namáhaní.

Ak je v konečnom výrobku prítomné malé množstvo stuženého tuku, napríklad stuženého repkového oleja, výhodný spôsob prípravy výrobku zahŕňa kroky: topenie triglyceridového oleja v mixéri so šmykovým namáhaním, chladenie pod alfa-kryštalizačnú teplotu a následne, alebo pred chladením, miešanie triglyceridového oleja s hore opísanou vodnou fázou s obsahom bubliniek plynu.

Výsledný výrobok sa výhodne skladuje pri teplotách od 0 do 15 °C.

Zistilo sa, že z uvedeného spôsobu prípravy niekedy vychádza emulzia vody v oleji, obsahujúca vodné kvapôčky s hustotami v širokom rozmedzí, pretože niektoré vodné kvapôčky môžu mať vysoký obsah plynu a iné obsahujú iba malý objem plynu.

Preto vo výhodnom uskutočnení spôsob podľa tohto vynálezu zahŕňa krok, v ktorom sa vodné kvapôčky so zodpovedajúcou hustotou blízkou hustote oleja oddeľujú ("čistia") od ostatných vodných kvapôčok. Preto vo sa voliteľnom kroku zmes kvapôčok hodinu odstreduje pri 500 až 2000 otáčkach za minútu, výhodne pri 1000 otáčkach za minútu a pri teplote od 5 °C do 30 °C, výhodnejšie pri teplote okolia. Vplyvom odstredivých síl kvapôčky s výrazne vyššími hustotami ako je hustota oleja potom v odstredivom poli sedimentujú, zatiaľ čo kvapôčky z vody a peny s hustotou blízkou olejovej fáze ostávajú rovnomerne rozdelené v prostredí. Supernatant z tohto kroku odstredovania možno považovať za konečný výrobok; vrstva sedimentu sa oddelí a voliteľne recykluje do výroby.

Je zrejmé, že uvedený voliteľný krok delenia ("čistenia") nie je potrebný u výrobkov, u ktorých je podiel zabudovanej peny taký, že hustota výslednej olejovej fázy sa rovná hustote vodnej fázy a u ktorých je po všetkých výrobných krokoch pena rovnomerne rozdelená v rozptýlenej vodnej fáze.

V priemyselnej mierke hore uvedený výhodný krok delenia možno uskutočniť rôznymi spôsobmi. V tomto čistiacom/deliacom kroku bublín obsahujúcich primerané množstvá peny, sa výhodne použijú zariadenia-separátory, pracujúce na základe rozdielov hustoty ako sú nepretržité odstredivky alebo cyklóny kvapalina/kvapalina. V týchto zariadeniach možno zo súvislého toku emulzie oddeliť kvapôčky odlišujúce sa hustotou tak, že emulzia obsahuje vodné kvapôčky s hustotou veľmi blízkou hustote spojitkej fázy.

Alternatívne možno použiť jednoduchý sedimentačný kúpeľ, v ktorom pri nízkom prietoku možno zo strednej časti odoberať kvapôčky s vyžadovanou vyhovujúcou hustotou a zospodu a z horných vrstiev, v dôsledku rozdielnej hustoty sa odvádzajú kvapôčky nevhodnej hustoty a voliteľne sa recyklujú. Je zrejmé, že podľa návodov uvedených v tomto opise je odborník schopný tento výrobný krok uskutočňovať ako jednotkovú operáciu nepretržitého procesu.

Vynález sa bližšie opisuje v nasledujúcich príkladoch, ktoré ale nijako neobmedzujú rozsah a zámer vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

A. Spôsoby analýzy

Stredný priemer bubliniek plynu sa stanovuje meraním hodnôt $D(3,2)$ pomocou rozptylu svetla prístrojom firmy Malvern postupom, ktorý opisuje výrobca v návodoch na použitie.

Stanovenie Bostwickovho čísla

Schopnosť tiecť sa meria v súlade so štandardným protokolom skúšky podľa Bostwicka. Bostwickov prístroj pozostáva z 125 ml zásobnej nádoby (nádžky) s výtokovým otvorom v blízkosti dna horizontálne umiestenej pravouhlej vaničky; otvor je uzavretý vertikálne ovládanou zátkou. Na dne vaničky je 24 centimetrová

stupnica počínajúc od výtokového otvoru zásobnej nádoby. Zariadenie a vzorka majú mať teplotu 15 °C. Po ustálení uvedenej teploty sa zásobná nádoba naplní 125 ml vzorky, potom sa ručne 10 razy pretrepe hore a dole. Uvoľní sa uzáver výtokového otvoru a vzorka tečie zo zásobnej nádoby a rozlieva sa na dne vaničky. Po 15 sekundách od uvoľnenia výtokového otvoru sa meria vzdialenosť, do ktorej sa vzorka rozliala. Táto vzdialenosť, vyjadrená v centimetroch za 15 sekúnd vyjadruje Bostwickovo číslo a používa sa ako miera tekutosti. Vo všetkých Príkladoch bolo Bostwickovo číslo 24 cm/15 sekúnd.

B. Príprava výrobku

1. Príprava vodného prostredia s bublinkami plynu (peny)

Zloženie:

108 g maltodextrínu,

67 g dextrózy,

2,5 g esteru sacharózy (Ryoto S1670) a

72,5 g vody.

V studenej vode sa najprv rozmiešal a rozpustil tenzid (= ester sacharózy); roztok sa potom ohrial na ≈ 70 °C. Na ohrev roztoku v mikrovlnnej piecke sa použila plastová nádoba. Ohriatím vznikol riedky gél. Do gélu sa zamiešal maltodextrín a dextróza. Získaná zmes sa ochladila na teplotu miestnosti a v malom šľahači sa zmes 60 minút šľahala drôtenou metličkou. Uvedený dlhý čas šľahania je nevyhnutný, nakoľko bublinky plynu sa iba postupne zdrobňujú. Autori zabudovali približne 0,6 objemu fázy vzduchu a dosiahli širokú distribúciu veľkostí bubliniek plynu. Suspenzia sa nechala približne deň vyzrieť pri 5 °C. Najmenšie bublinky plynu mali snahu sa čiastočne rozpustiť. Spenený roztok sa oddelil prípadným zriedením suspenzie vodou, alebo výhodne roztokom esteru sacharózy/maltodextrínu.

2. Príprava vodnej fázy

Roztok 1 % hmotnostne esteru sacharózy v 99 % hmotnostných vody sa zahrial na 70 °C a miešal, kým sa nebol homogénny. Do 1%-ného roztoku esteru sacharózy vo vode sa pridalo 10 % hmotnostných peny, pripravenej v bode 1. Optimálnu úroveň prídavku peny na kvapôčku, aby sa dosiahla približne rovnaká hustota akú má spojitá fáza možno ľahko vypočítať z nasledujúcej rovnice:

$$(\rho_{\text{olej}})^{-1} = (1 - x) \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} + x \cdot (\rho_{\text{pena}})^{-1}$$

kde ρ znamená hustotu príslušnej fázy a x jej hmotnostný zlomok. Zodpovedá to približne 10 % hmotnostným pridanej peny do vodného roztoku esteru sacharózy, pretože hustota peny bola približne 0,5 g.ml⁻¹.

Príklad 1

Vodný roztok s penou z predchádzajúceho kroku sa pridal na úrovni 20 % k tukovej fáze. Tuková fáza pozostávala z 98 % slnečnicového oleja, 1 % celkom stuženého vysoko erukového repkového oleja (RPh 70) a 1 % Admul Wol. Všetky % sú hmotnostné. RPh 70 sa pridal do zmesi vo forme vopred kryštalizovaného roztoku 10 % RPh 70 a 90 % slnečnicového oleja. Uvedený vopred kryštalizovaný roztok sa pripravil bežným spôsobom na stieranom povrchu výmenníka tepla. Na rozptýlenie vodného roztoku s penou v tukovej fáze sa zmes 5 minút miešala pri 1 200 otáčkach za minútu v 4 lopatkovom turbínovom mixéri. Do zmesi sa pridali admul WOL a RPh 70, aby sa zabránilo koalescencii vodných kvapôčok. Pretože pena nebola homogénne rozptýlená vo vodných kvapôčkach, použil sa následný čistiaci krok. V tomto kroku sa oddelili kvapôčky s primeranou hustotou, blízku hustote olejovej fázy, od ostatných kvapôčok. Za týmto účelom sa výrobok nakoniec hodinu odstredoval pri 1000 otáčkach za minútu pri teplote okolia. Účinkom odstredivých síl sa kvapôčky so zreteľne vyššou hustotou ako bola hustota oleja usadzovali, zatiaľ čo kvapôčky s vyhovujúcou hustotou, blízku hustote oleja ostávali rovnomerne rozptýlené v prostredí výrobku. Za konečný výrobok z kroku odstredenia sa považuje supernatant, pričom sedimentovaná vrstva sa odloží. Úroveň obsahu vody v konečnom výrobku bola 9 % hmotnostných.

Výrobok s 9 % vody a 91 % oleja v emulzii, pripravený podľa hore uvedeného postupu sa porovnal s porovnávacím výrobkom. Porovnávací výrobok (porovnávací príklad c1) sa pripravil nasledovne: do rovnakej tukovej fázy, aká sa opísala hore sa pridala čistá voda na úrovni jej obsahu 9 % hmotnostných. Mixovanie a rozptyľovanie sa uskutočnilo 5 minútovým mixovaním v uvedenom turbínovom mixéri pri 1200 otáčkach za minútu.

Skúška stálosti I

Obidva výrobky sa naplnili do sklenených valcov a uchovávali sa 6 týždňov v chladničke pri 5 °C. Výsledky hodnotenia sa uvádzajú v Tab.1.

Tabuľka 1

Výsledky skúšky stálosti výrobku z príkladu 1 a porovnávacej vzorky z príkladu 1

Vodná fáza	voda/olej	Hrúbka olejovej exsudačnej vrstvy	hrúbka vrstvy emulzie
	% (hmotnostné)	%	%
čistá voda (porovnávací príklad c1)	9/91	61	39
voda + pena (Príklad 1)	9/91	9	91

Z údajov v Tab. 1 vyplýva, že vzorka obsahujúca vodnú fázu s bublinkami plynu (peny), ktorá má približne rovnakú hustotu ako použitá olejová fáza má lepšiu stálosť vzhľadom na exsudáciu oleja.

Príklad 2

Na skúšku stálosti sa použili rovnaké výrobky ako v Prípade 1; emulzia z 9 % hmotnostných vody v 91 % oleja s penou (podľa tohto vynálezu) a rovnaká emulzia bez peny (porovnávací vzorka, porovnávací príklad 2).

V druhej skúške stálosti sa uvedené dve vzorky naplnili do nádobiek na odstredovanie. Obidve vzorky sa hodinu odstredovali pri 1 000 otáčok za minútu. Vzhľad rozvrstvenia vzoriek poukazoval na stálosť výrobku. Ak sa nevytvorila žiadna vrstva, výrobok bol veľmi stály. Vznik malej vrstvy vody na dne poukazoval na menšiu ale stále prijateľnú stálosť výrobku. Vznik olejovej vrstvy (exsudácia oleja) je nežiaduci a vrstva musí byť čo možno najmenšia. Čím vyšší je objem olejovej vrstvy, tým je výrobok menej stály.

V porovnávací vzorke (porovnávací vzorka c2) vznikla vodou bohatá vrstva na dne, mútna stredná vrstva, ktorá stále obsahovala malý podiel drobných vodných kvapôčok a horná vrstva z exsudácie oleja. Mútna stredná vrstva obsahovala menej rozptýlenej fázy ako pôvodný výrobok. Bolo to možné ľahko posúdiť už voľným okom. Vrstva z exsudácie oleja tvorila 8,8 % z objemu vzorky.

Vzorka pripravená podľa tohto vynálezu ostala v takmer v pôvodnej podobe emulzie s vrstvou z exsudácie oleja na úrovni 3,3 % z objemu vzorky. Pri hodnotení separácie fáz tento údaj opäť jasne poukazuje na lepšiu stálosť výrobkov podľa tohto vynálezu.

Príklad 3

Rovnakým postupom, hodinovým odstredovaním pri 1 000 otáčkach za minútu, ako sa opisuje v Prípade 2 sa uskutočnila skúška stálosti dvoch výrobkov, emulzií, obsahujúcich 4 % hmotnostné vody a 96 % hmotnostných oleja. Porovnávací výrobok (porovnávací vzorka c3) obsahoval čistú vodnú fázu. Výrobok podľa tohto vynálezu sa pripravil s použitím čistiacieho kroku postupom, ktorý sa opisuje v príklade 1 z emulzie s 10 % hmotnostnými vody a peny v 90 % oleja. V obidvoch prípadoch sa opäť použila rovnaká tuková fáza a emulgačné kroky ako sa opisujú hore.

V porovnávacom výrobku (porovnávacia vzorka c3) vznikli po odstredení biela, vodou bohatá spodná vrstva, mútna, menej vody obsahujúca stredná vrstva a vrstva exsudovaného oleja na povrchu. Olejová vrstva na povrchu predstavovala 6,5 % objemu vzorky.

Výrobok podľa tohto vynálezu mal iba tenkú a takmer nevýznamnú exsudačnú vrstvu oleja. V tomto prípade to predstavovalo 3 % objemu vzorky. Nepozorovala sa žiadna ďalšia segregácia na ďalšie vrstvy.

Výsledok opäť potvrdzuje, že výrobky podľa tohto vynálezu majú zvýšenú stálosť voči separácii fáz.

Príklad 4

Hodnotila sa stálosť pri skladovaní dvoch olejových emulzií s 20%-ným obsahom vody. Výrobok podľa tohto vynálezu obsahoval ako vodnú fázu penu vodného roztoku ako sa opisuje v Prípade 1. V tomto prípade sa nepoužil nijaký čistiaci krok na oddelenie kvapôčok s inou hustotou od kvapôčok s vyžadovanou hustotou. Emulgácia sa opäť uskutočnila použitím už uvedeného turbínového mixéra.

Použila sa rovnaká tuková fáza, ako v predchádzajúcich Prípadoch. Porovnávacia vzorka (porovnávacia vzorka c4) obsahovala ako vodnú fázu opäť iba vodu. Obidve vzorky sa po naplnení do sklených valcov uložili na 5 týždňov do chladničky pri 5 °C.

V porovnávacej vzorke (c4) vznikla biela spodná vrstva so zvýšenou koncentráciou vodných kvapôčok. Na hornej strane tejto spodnej vrstvy sa nachádzala vrstva čistého oleja. Podiel exsudovaného oleja bol 30 % objemu vzorky.

Vo výrobku podľa tohto vynálezu tiež vznikla spodná vrstva, pretože sa nepoužil krok čistenia odstredením a nie všetky kvapôčky mali hustoty blízke hustote olejovej fáze. Vytvorená spodná vrstva bola ale tenšia ako v porovnávacej vzorke c4. Nad spodnou vrstvou so zvýšenou koncentráciou vody sa pozorovala stredná vrstva s koncentráciou vodných kvapôčok približne 10 %. Táto vzorka tiež vytvorila vrstvu exsudovaného oleja, ale hrúbka tejto olejovej vrstvy v hornej časti

vzorky predstavovala iba 3,2 % objemu vzorky v porovnaní s 30 % porovnávacej vzorky c4.

Uvedené hodnotenie opäť ukazuje, že výrobok podľa tohto vynálezu má z hľadiska stálosti voči separácii fáz zreteľne lepšie vlastnosti ako porovnávacie výrobky.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tekutá emulzia vody a oleja pozostávajúca zo spojitej tukovej fázy a rozptýlenej vodnej fázy a bubliniek plynu, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že bublinky plynu sú rozptýlené v podstate vo vodnej fáze.

2. Tekutá emulzia vody a oleja podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pozostáva z 20 až 98 % hmotnostných tukovej fázy a 80 až 2 % hmotnostných vodnej fázy, ktorá obsahuje 5 až 20 % objemových plynu tak, aby priemerná hustota vodnej fázy sa nelíšila o viac ako o 5 % od hustoty olejovej fázy.

3. Tekutá emulzia vody a oleja podľa niektorého z nárokov 1 a 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že plynom je dusík alebo vzduch, alebo ich kombinácia.

4. Tekutá emulzia vody a oleja podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že je stála voči sedimentácii, ako je určené v opise vynálezu, najmenej 4 týždne.

5. Spôsob prípravy tekutej emulzie vody v oleji podľa niektorého z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa krok, v ktorom sa vodné kvapôčky s príslušne vhodnou hustotou, blízkou hustote olejovej fázy oddelia od ostatných vodných kvapôčok.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že oddelenie zahŕňa krok odstredovania.

7. Spôsob zvýšenia stálosti tekutej emulzie vody v oleji, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa do vodnej fázy tekutého margarínu zabudujú bublinky plynu.