

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 831647 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **831647**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A23L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.05.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.05.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.11.1983**

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

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

12.05.1982 US 377,296

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • G.D. Searle & Co, P.O. Box 1045, Skokie, Illinois, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Young, James George, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Paul, David Barner, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Volin, Linda Lucille, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä dipeptidimakeutusaineiden sumutuskuivaamiseksi.

Förfarande för spraytorkning av dipeptidsötningsmedel.

Menetelmä dipeptidimakeutusaineiden sumutuskuivaamiseksi

Tämä keksintö koskee uutta menetelmää sumutuskuivatun vähäkalorisen makeutusaineen valmistamiseksi. Eri-
 5 tyisesti tämä keksintö koskee menetelmää homogeenisen, vapaasti valuvan dipeptidimakeutusaineagglomeraatin, jolla on sokerin ulkomuoto ja kiilto, valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vesiliuoksen valmistamisen dipeptidimakeutusaineesta ja happo-entsyymi-happo -hydrolysoidusta
 10 oligosakkaridista, liuoksen paineistamisen sen jälkeen ja hiilidioksidikaadun suihkuttamisen siihen paineistamisen jälkeen, mutta ennen kuin se saapuu sumutuskuivuriin. Sitten liuos sumutuskuivataan tavanomaisella tavalla.

Sumutuskuivaus on käyttökelpoinen menetelmä syötävien elintarvikkeiden valmistuksessa. Sillä on se etu, että sumutuskuivatulla tuotteella on mahdollista olla pienentynyt näennäistiheys ja siten suurempi tilavuus. Sumutuskuivaus saattaa vaikuttaa myös sellaisiin ominaisuuksiin kuten liukoisuus. On kauan tiedetty, että lämmölle herkkien aineiden sumutuskuivaus voidaan suorittaa korkeammissa lämpötiloissa kuin ne, jotka normaalisti olisivat vahingollisia. US-patenttijulkaisu 51 263
 20 (1865) esittää menetelmän kananmunien sumutuskuivaamiseksi munien normaalia hajoamislämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa. Uusitussa US-patenttijulkaisussa 13 232 esitetään menetelmä maidon sumutuskuivaamiseksi runsaasti maidon kriittistä lämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa. Syynä tähän näennäiseen ristiriitaan on se suhteellisen lyhyt ajanjakso, jonka sumutuskuivattava aine on varsinaisesti alttiina korotettujen lämpötilojen vaikutukselle. Joka tapauksessa menetelmä on nykyään yleisesti tunnustettu lämmölle herkkien aineiden valmistuskeino.

Esimerkkejä tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoisista dipeptidimakeutusaineista, joiden
 35 määrä ei kuitenkaan rajoitu kyseisiin yhdisteisiin, ovat

US-patenttijulkaisuissa 3 475 403, 3 492 131 ja 4 029 701 esitetyt yhdisteet sekä vastaavat. Soveltuvimpia näistä yhdisteistä ovat aspartyylifenyylialaniinin alkyylisterit, joissa alkyyliryhmä on pienimolekyylinen ja joiden stereokemiallinen rakenne on L-L, DL-DL, DL-L tai L-DL, sekä niiden eräät suolat ja kompleksit. Esimerkkejä esterien pienimolekyyllisistä alkyyliryhmistä ovat metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, heptyyli ja niiden haaraketjuiset isomeerit; metyyliesteri on edullinen. Dipeptidimakeutusaineet voivat myös muodostaa soveltuvia suoloja ja komplekseja, ks esimerkiksi US-patenttijulkaisu 4 029 701 ja toinen, avoinna oleva patenttihakemuksemme n:o 2300, jätetty 5.3.1982 tai suunnilleen silloin, "Dipeptide Sweetener-Metal Complexes", hakijana Josef Tsau. Tällä hetkellä aspartaami (APM) on FDA:n hyväksymä elintarvikkeissa käytettäväksi. APM on aspartyylifenyylialaniinin metyyliasteri. APM, joka hajoaa nopeasti 80° C:n yläpuolella, voidaan sumutuskuivata turvallisesti, koska aika, jonka se on alttiina korotetun lämpötilan vaikutukselle, on suhteellisen lyhyt (alle 10 sekuntia) verrattaessa sitä APM:n hajoamisaikakäyrään.

Dipeptidimakeutusaineilla tuntuu olevan laajaa kaupallista käyttöä makeutusaineina, koska niiden makeusaste on jopa 200-kertainen sokerin makeusasteeseen nähden eikä niillä ole havaittavaa epämiellyttävää jälkimakua ja niitä voidaan valmistaa luonnossa esiintyvistä aminohapoista. Tämän korkean makeusasteen vuoksi dipeptidimakeutusaineita tarvitsee käyttää hyvin pieniä määriä sakkaroosiin verrattuna. Tästä syystä sumutuskuivaus on osoittautunut hyödylliseksi siksi, että voidaan valmistaa dipeptidimakeutusainetuote, jonka näennäistiheys on sellainen, että lusikallisen dipeptidimakeutusainetta makeutusvaikutus on sama kuin lusikallisen sakkaroosia.

Vertailukohteelle, sakkaroosille, on kaupan olevassa muodossa tunnusomaista homogeeninen ulkomuoto ja

kiilto. Kiilto on aineen karakteristinen kimallus valon heijastuessa kunkin kiteen sivuista. Tuotteet, joiden kiilto on lähempänä sokerin kiiltoa, ovat yleensä farmaseuttisesti hienompia tuotteita samoin kuin vaativalle
 5 käyttäjälle helpommin hyväksyttäviä. Aikaisemmat menetelmät dipeptidimakeutusaineiden sumutuskuivaamiseksi ovat johtaneet tuotteisiin, joiden lopullinen yleinen ulkomuoto ja kiilto on huono sakkaroosiin verrattuna. Lisäksi on ilmennyt aineen tiheyteen ja lopputuotteen
 10 homogeenisuuteen liittyviä ongelmia. Lisäksi esiintyy valuvuus- ja dispergoituvuusongelmia, jotka saattaisivat vaatia valuvuutta edistäviä aineita sekä vastaavia.

Sumutuskuivaus on alalla tunnettua, kuten edellä on kerrottu. Sitä paitsi sumutuskuivaustekniikkaa on
 15 sovellettu myös dipeptidimakeutusaineisiin. US-patenttijulkaisu 3 753 739 kuvaa menetelmää APM:n sumutuskuivaamiseksi, joka menetelmä käsittää tärkkelyshydrolysaatin (vain 0-20 DE) liuoksen valmistamisen 30 - 60^o:ssa, APM-vesilietteen muodostamisen sen jälkeen korkeintaan 40^o
 20 C:ssa, molempien liuosten sekoittamisen keskenään ja liuoksen kuivaamisen välittömästi siten, että tuloksena oleva kosteuspitoisuus on korkeintaan 5 %. US-patenttijulkaisu 3 761 288 koskee nopeasti liukenevan APM-tuotteen valmistamista muodostamalla syötäväksi kelpaavan
 25 täyteaineen vesiliuos, joka sisältää alle 1 osan APM:a yhtä osaa kohden täyteainetta, sumutuskuivaamalla se sitten 100^oC:n yläpuolella. US-patenttijulkaisut 3 962 468 ja 4 059 706 esittävät vielä sumutuskuivatun APM-koostumuksen, joka sisältää 15 - 60 paino-% APM:a koko kiinto-
 30 ainemäärästä ja joka valmistetaan muodostamalla liete liukenemattomien aineiden kanssa ja sumutuskuivaamalla siten, että kosteuspitoisuudeksi tulee alle 5 % ja näennäistiheydeksi yli 0,2 g/ml.

Keksintö koskee menetelmää vapaasti valuvan, sumut-
 35 uskuivatun dipeptidimakeutusaineagglomeraatin, jolla on

homogeeninen koostumus ja sakkaroosiin verrattavissa oleva ulkomuoto ja kiilto, valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

- a) vesiliuoksen valmistamisen dipeptidimakeutusaineesta ja happoentsyymi-happo -hydrolysoidusta oligosakkaridista;
- b) vaiheessa a valmistetun liuoksen paineistamisen;
- c) hiilidioksidin suihkuttamisen vaiheessa b muodostettuun paineistettuun liuokseen; ja
- d) vaiheessa c saadun liuoksen sumutuskuivaamisen.

Lisäksi keksintö koskee edellä esitetyllä menetelmällä valmistettuja tuotteita.

Happo-entsyymi-happo -hydrolysoidut oligosakkaridit ovat myytävänä olevia valmisteita, jotka sisältävät hajotettua maissitärkkelystä suunnilleen pH:ssa 4,5 ja pelkistävää sokeria 0 - 20 paino-% (pelkistävän sokerin pitoisuus = DE) oligosakkaridimäärästä (esim. maltodekstriinistä). Edullisesti DE on 10 - 20 paino-% oligosakkarideista.

Liuoksen paineistaminen suoritetaan normaalisti tavallisen mekaanisen painepumpun avulla. Hiilidioksidi syötetään sitten liuokseen apukaasupumpun kautta lopullisen liuoksen paineen säätöä varten.

Kaasujen käyttö sumutuskuivattujen tuotteiden stabiilisuuden ja näennäistiheyden säätöä varten on yleisesti tunnettua. Sekä inerttejä että reaktiivisia kaasuja, esimerkiksi typpeä, hapetta, ilmaa, heliumia, hiilidioksidia ja vastaavia, käytetään ja kaasut valitaan ensisijassa taloudellisten seikkojen ja sumutuskuivattavan aineen kanssa yhteensopivuuden perusteella, varsinkin kun lopputuotteessa ei esiinny mitään käytettävästä kaasusta aiheutuvaa eroa. Tavanomainen menetelmä kaasun syöttämiseksi liuokseen on sen suihkuttaminen ennen paineistamista. Tämä muodostaa mahdollisen vaaratekijän siksi, että kaasun suihkuttaminen ennen paineistamista

saattaa aiheuttaa pumpussa kavitaatiota, jonka seurauksena on pumpun vaurioituminen. (Ks. esimerkiksi "Sweeteners and Enhancers, Noyes Data Corp., Pintauro, 1977). Tutkittaessa muutamia kaasuja, so. tyyppä, happea, ilmaa, hiilidioksidia, jne., on yllättäen havaittu, että ainoastaan hiilidioksidi, liuoksen paineistamisen jälkeen suihkutettuna, johtaa tuotteeseen, jolla on paljon parempi näennäistiheys, valuvuus, dispergoituvuus ja kiilto kuin muita kaasuja tai menetelmiä käyttäen saaduilla tuotteilla sekä hyvin lähellä sakkaroosia oleva yleinen ulkomuoto. Siten tällä uudella menetelmällä valmistetulla tuotteella on suurempi homogeenisuus, pienempi hygroskooppisuus, pienempiä pölyämisiongelmiä pakkausten täytön aikana, pienentynyt ylimääräisten valuvuutta edistävien aineiden tarve samoin kuin tyydyttävämpi yleinen ulkomuoto ja sakkaroosiin verrattavissa oleva kiilto.

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää seoksen muodostamisen ensin dipeptidimakeutusaineesta ja happoentsyymi-happo -hydrolysoidusta oligosakkaridista, joka seos sisältää dipeptidimakeutusainetta noin 1 - 5 paino-% koko kiintoainemäärästä. Sen jälkeen valmistetaan vesiliuos, jossa kiintoainemäärä on noin 40 - 60 % koko kiintoainemäärästä $60 \pm 5^{\circ}$ C:ssa. Sitten liuos syötetään pumppuun ja paineistetaan. Edullinen paine on 27 - 61 atm (400 - 900 psi). Paineistamisen jälkeen liuokseen suihkutetaan hiilidioksidia apukaasupumpun kautta. On välttämätöntä paineistaa hiilidioksidi edullisesti 14 - 27 atm (200 - 400 psi) suurempaan paineeseen kuin dipeptidimakeutusaineoligosakkaridi -liuos. Sen jälkeen voidaan syöttää sumutuskuivaussuuttimeen ja kuivata tavanomaisesti.

Keksintö ilmenee perusteellisemmin seuraavana olevista esimerkeistä. Ne esitetään vain valaisun vuoksi, eikä niitä tule pitää keksinnön henkeä eikä keksinnön piiriä rajoittavina, sillä aine- ja menetelmämuunnelmat ilmenevät selityksestä alan asiantuntijoille.

Esimerkki 1

Valmistetaan 55 % kiintoainetta sisältävä vesi-
 liuos lisäämällä asianmukaiseen määrään vettä 7,25 kg
 Maltrin[®] 150 :ä (DE 15) ja 15,9 kg APM:a. Seos kuumen-
 5 netaan ja paineistetaan pumpulla 88 atm:n (1300 psi) pai-
 neeseen. Apukaasupumppua käyttäen syötetään seokseen
 hiilidioksidia, jonka paine on 109 atm (1600 psi). Sen
 jälkeen tämä seos syötetään sumutussuuttimeen ja kuiva-
 taan. Lopputuotteen hiukkaskoko on suurempi kuin 250 μ m
 10 (60 mesh:n seulalla), ja sen kosteuspitoisuus on noin
 3 %. Tuotteen näennäistiheys pakattaessa on 0,06 - 0,122
 g/cm³.

Valuvuus. 100 g tuotetta läpäisee suppilon, jossa
 kulma on 45° ja jonka kaulan pituus on 1/2 tuumaa ja
 15 sisähalkaisija 0,390 tuumaa (9,9 mm), 20 sekunnissa.
 Siltojen tai kolojen muodostusta ei ole havaittavissa.

Dispergoituvuus. 15 cm³ dispergoituu heti kylmään
 (5°C:iseen) veteen vaahdoten ja poreillen merkityksettö-
 mästi.

20 Hiukkaskokojakautuma on vastaava kuin kaupanole-
 valla sokerilla, väri valkoinen ja kiilto kuin kaupan-
 olevalla sokerilla.

Esimerkki 2

Valmistettiin liuos kuten esimerkissä 1 sillä poik-
 25 keuksella, että seos paineistettiin 37 atm:n (550 psi)
 paineeseen ja hiilioksidia syötettiin 58 atm:n (850 psi)
 paineella. Lopputuotteen kosteuspitoisuus oli 4 % ja
 näennäistiheys 0,095 - 0,144 g/cm³ sekä ulkomuoto ja oimi-
 naisuudet samat kuin esimerkissä 1 valmistetulla tuotteella.

30 Esimerkki 3

Valmistettiin liuos kuten esimerkissä 1 sillä
 poikkeuksella, että käytettiin maltodekstriiniä, jonka
 DE oli 20, 34 - 37 atm:n (500 - 50 psi) paineisena sekä
 hiilidioksidia, jonka paine oli 58 atm (850 psi). Loppu-
 35 tuotteen kosteuspitoisuus oli 3,2 % ja näennäistiheys
 0,093 - 0,131 g/cm³ sekä yleinen ulkomuoto ja ominaisuu-
 det samat kuin esimerkissä 1 valmistetulla tuotteella.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä vapaasti valuvan, sumutuskuivatun dipeptidimakeutusaineagglomeraatin, jolla on homogeeninen koostumus ja sakkaroosiin verrattavissa oleva ulkomuoto ja kiilto, valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
- 5 a) valmistetaan dipeptidimakeutusainetta ja happo-entsyymi-happo-hydrolysoitua oligosakkaridia sisältävä vesiliuos;
- 10 b) vaiheessa a valmistettu liuos paineistetaan;
- c) suihkutetaan hiilidioksidia vaiheessa b muodostettuun paineistettuun liuokseen; ja
- d) vaiheessa c saatu liuos sumutuskuivataan.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dipeptidimakeutusaineena on aspartaami.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oligosakkaridin DE on 10 - 20.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa a valmistetun liuoksen paine on 27 - 61 atm (400 - 900 psi).
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilidioksidin paine on
- 25 14 - 27 atm (200 - 400 psi) suurempi kuin liuoksen a paine.
6. Aspartaamia sisältävä sumutuskuivattu agglomeraattituote, t u n n e t t u siitä, että se valmistetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett friflytande, sprut-
torkat dipeptid-sötningsmedelagglomerat av enhetligt konsistens
5 och med ett utseende och en glans som kan jämföras med sackaros,
k ä n n e t e c k n a t därav, att man
a) framställer en vattenlösning av ett dipeptid-sötningsmedel med
en sta-enzym/syra-hydrolyserad oligosackarid;
b) försätter lösningen från a) under tryck;
10 c) insprutar koldioxid i den under tryck stående lösningen från
steget b); och
d) spruttorkar lösningen från steget c).
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att dipeptid-sötningsmedlet är aspartam.
- 15 3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att oligosackaridens DE är 10-20.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att trycket i lösningen i steget a) är 27-61 atm
(400-900 psi).
- 20 5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att koldioxidens tryck är 14-27 atm (200-400 psi)
högre än i lösningen a.
6. Spruttorkad aspartamagglomeratprodukt, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att den framställts enligt förfarandet i patentkravet
25 1.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 3.320.074 (99-141), P 3.560.343 (C12D 13/02),
P 3.753.739 (A23L 1/26), P 3.761.288 (A23L 1/26), P 4.059.706 (A23L 1/236)Merkitse hakemusjulkaisu (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisu numeron eteen K ja P.

MI

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Maya Tammunen
Allekirjoitus