Octrooiraad

Nederland

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8902243**

(19) **NL**

(54) **Laag-calorische polydextrose-derivaten.**

(51) Int.Cl[5].: C08B 37/00, A23L 1/308, A23L 1/19.

(71) Aanvrager: Coöperatieve Vereniging Suiker Unie U.A. te Breda.

(74) Gem.: Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8902243.

(22) Ingediend 7 september 1989.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 2 april 1991.

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

Laag-calorische polydextrose-derivaten.

De uitvinding heeft betrekking op laag-calorische polydextrose-derivaten.

Zoals bekend bestaat er een steeds groeiende interesse voor voedingsprodukten met een geringe calorische waarde. Deze produkten kunnen bijvoorbeeld in de plaats van koolhydraten, zoals de niet-calorische zoetstoffen en in de plaats van vetten, zoals de niet- of laag-calorische vetvervangers worden toegepast.

Voor wat betreft de vetvervangers zijn er velerlei produkten uit de stand der techniek bekend. Voorbeelden hiervan worden onderstaand genoemd.

a) Polydextrose-produkten; dit zijn laag-calorische materialen (± 1 kcal/g) die in bepaalde recepturen het vetbestanddeel kunnen vervangen. Het meest bekende polydextrose-produkt is het polydextrose A van Pfizer Inc., USA, dat een condensatieprodukt van glucose, sorbitol en citroenzuur is; zie de Amerikaanse octrooischriften 3.766.165 en 3.876.794.

b) Sucrose-polyesters; voor de toepassing als vetvervanger bestaat dit type produkt veelal uit een mengsel van hexa-, hepta- en/of octa-esters van sucrose met vetzuren, welke 12-18 koolstofatomen bevatten. Dergelijke esters zijn niet in het maag/darmkanaal afbreekbaar en worden op grond hiervan als niet-calorische produkten aangeduid. Naast het feit dat deze esters het cholesterolgehalte in het bloed verlagen voeren zij echter tegelijkertijd vetoplosbare vitamines en hormonale stoffen af. Voorts is het bijzonder nadelig dat deze polyesters, welke onveranderd het maag/darmkanaal passeren, aanleiding kunnen geven tot "anal leakage".

De sucrose-polyesters bezitten het voordeel, dat zij in nagenoeg alle toepassingen vetten en oliën kunnen vervangen. De bereiding en toepassing van de sucrose-polyesters wordt in velerlei octrooischriften besproken zoals de Amerikaanse octrooischriften 3.600.186, 3.963.699, 4.517.360, 4.518.772, 4.005.195, 4.005.196, 4.034.083, 4.368.213, 4.461.782, 4.446.165 en 4.680.184, de Europese octrooischriften 233.856, 236.288, 034.858 en 235.836 alsook de Britse octrooiaanvrage 2.161.806.

c) Tevens zijn er vetvervangers op basis van ei- en melkeiwitten bekend, welke eiwitten door het ondergaan van een fysische bewerking ("micro-particulation") de gewenste "vet"-eigenschappen verkrijgen. Echter zijn dergelijke op eiwitten gebaseerde produkten niet hittebestendig en kunnen derhalve niet voor frituren of bakken worden toegepast.

d) Voorts zijn er vetvervangers op basis van dextrine en maltodextrine. Hiervan bestaan velerlei handelsprodukten zoals

1. Maltrin M040 van GRAIN PROCESSING CO. USA.
2. N-Oil; een tapioca-dextrine van NATIONAL STARCH, USA.
3. Nutrifat C van REACH ASSOCIATES, USA.
4. Olestrin van REACH ASSOCIATES, USA, en
5. Paselli SA2 van AVEBE, Holland.

Echter bezitten deze dextrines een calorische waarde van 4 kcal/g. Daar deze produkten veelal in een 25%'s waterige oplossing worden toegepast kan een vet met een calorische waarde van 9 kcal/g door een dergelijk produkt met een calorische waarde van 1 kcal/g worden vervangen.

e) Tenslotte zijn er vetvervangers voorgesteld op basis van polyglycerolesters, gepropoxyleerde glycerolesters, polysiloxanen, jojobaolie, glycerolethers en polycarboxylzure esters.

Gebleken is echter dat de bovenvermelde typen vetvervangers op grond van hun eigenschappen niet onder alle omstandigheden als vetvervangers kunnen fungeren resp. een te hoge calorische waarde bezitten.

De uitvinding heeft derhalve ten doel een nagenoeg niet-calorisch vetvervangingsmiddel te ontwikkelen, dat voor wat betreft de eigenschappen ervan de natuurlijke vetten en oliën benadert, zodat het produkt universeel inzetbaar is.

Verrassenderwijs werd gevonden, dat het bovengenoemde doel kan worden bereikt met polydextrose-derivaten als vetvervangers, welke polydextrose-derivaten esters voorstellen van enerzijds "polydextrose"-produkten en anderzijds vetzuren, welke met voordeel 8-22 koolstofatomen bevatten.

Onder de term "polydextrose"-produkten worden o.a. de in de Amerikaanse octrooischriften 3.766.165 en 3.876.794 beschreven produkten verstaan. Meer in het bijzonder wordt onder de term "polydextrose"-

produkt een condensatieprodukt verstaan, dat opgebouwd is uit ten minste één saccharide, één polyol en een als katalysator fungerend polycarbonzuur. Als saccharide worden met voordeel glucose, maltose en maltotriose, bij voorkeur glucose, genoemd. Het glucose kan hierbij in de vorm van het anhydraat of het monohydraat zijn toegepast. Onder de uitdrukking "polyol" wordt een in de voedingsindustrie aanvaardbaar produkt verstaan, zoals bijvoorbeeld glycerol, erythrytol, xylitol, mannitol, galactitol en bij voorkeur sorbitol. Als polycarbonzuur wordt een in de voedingsindustrie aanvaardbaar polycarbonzuur zoals fumaarzuur, wijnsteenzuur, de tereftaalzuren, barnsteenzuur, adipinezuur, itaconzuur resp. de anhydrides van de laatste drie zuren en bij voorkeur citroenzuur toegepast.

Zoals vermeld zijn "polydextrose"-produkten condensatieprodukten van mengsels van het bovengenoemde saccharide, polycarbonzuur en polyol. Voorbeelden van om te zetten mengsels, welke tot "polydextrose"-produkten leiden zijn:

- 70-95,4 gew.%, met voordeel 85,5-91,75 gew.% saccharide, bij voorkeur d-glucose;
- 0,1-10 gew.%, met voordeel 0,25-2,5 gew.% polycarbonzuur, bij voorkeur citroenzuur en
- 4,5-20 gew.%, met voordeel 8-12 gew.% polyol, bij voorkeur sorbitol.

Bij voorkeur wordt echter het "polydextrose"-produkt toegepast, dat een condensatieprodukt van glucose, sorbitol en citroenzuur is.

Tot de in het kader van de uitvinding toepasbare vetzuren behoren zowel de verzadigde als de een- of meervoudig onverzadigde vetzuren met 6-24 koolstofatomen, bij voorkeur 8-22 koolstofatomen. Voorbeelden van dergelijke vetzuren zijn palmitinezuur, stearinezuur, laurinezuur, oliezuur, linolzuur e.d..

De substitutiegraad van het polydextrosederivaat volgens de uitvinding, gedefinieerd als $\frac{\text{mol vetzuur}}{\text{mol monosaccharide + mol polyol}}$ kan binnen een ruim trajekt, bijvoorbeeld van 0,1 tot ca. 3,5 variëren. Met voordeel heeft deze substitutiegraad een waarde van 0,8 tot ca. 3,5.

De vetzure esters van polydextrose volgens de uitvinding zijn nieuwe verbindingen met unieke eigenschappen als vetvervangers. Meer in het bijzonder bezitten deze verbindingen volgens de uitvinding de onderstaande kenmerken:

a) qua eigenschappen komen deze overeen met die van de natuurlijke vetten en oliën, zodat de verbindingen volgens de uitvinding universeel inzetbaar zijn;

b) de veteigenschappen zoals oplosbaarheid, smeltpunt e.d. worden reeds bij een relatief lage substitutiegraad bereikt.

c) de grondstoffen "polydextrose" en vetzuren zijn in de voedingsmiddelenindustrie aanvaardbare produkten;

d) op grond van de lage substitutiegraad is het probleem van afvoer van vetoplosbare vitamines geringer dan bij de bekende sucrosepolyesters.

e) aangezien aanvraagster gebleken is dat de verbindingen op basis van hun complexe structuur niet voor de door haar onderzochte enzymen toegankelijk zijn, kunnen de verbindingen volgens de uitvinding als niet-calorisch worden beschouwd.

Met het oog op de bovenvermelde gunstige kenmerken kunnen de vetzure esters van polydextrose volgens de uitvinding op velerlei gebied als vetvervangers worden toegepast. Toepassingsgebieden zijn bijvoorbeeld sauzen, mayonnaise, ijs- en cakemengsels, chocolade, desserts, "toppings", koek- en banket, margarine, bak- en braadolie, frituurvet, bakprodukten alsmede de cosmetica.

De vetzuuresters van polydextrose volgens de uitvinding kunnen op velerlei methoden worden bereid. Naast oplosmiddelrijke kunnen ook oplosmiddelvrije ver- en omesteringsmethoden worden toegepast. Bij de opwerking kunnen velerlei geschikte oplosmiddelen, bijvoorbeeld de in de voedingsmiddelenindustrie aanvaardbare oplosmiddelen zoals ethanol, isopropanol, hexaan, ethylacetaat, methylethylketon e.d. toegepast worden.

In de onderstaande uitvoeringsvoorbeelden worden enige mogelijke bereidingswijzen vermeld respectievelijk enige vetzuuresters van polydextrose volgens de uitvinding bereid. Benadrukt wordt echter, dat de in de voorbeelden vermelde gegevens voor wat betreft bereidingsomstandigheden als bereide produkten niet beperkend mogen worden uitgelegd.

Voorbeeld I

In een 500 ml driehalsrondbodemkolf werd 20 g polydextrose A (PFIZER) in 75 ml pyridine onder roeren in een oliebad van 45°C opgelost. Vervolgens werd in ongeveer 20 minuten 148,6 ml palmitoylchloride druppelgewijs toegevoegd. De temperatuur van het oliebad werd daarna tot 120-125°C verhoogd, waarna het reactiemengsel twee uur werd gerefluxed. Vervolgens werd het reactiemengsel tot 80-90°C afgekoeld en overgebracht in een erlenmeyer, waaraan 250 ml tolueen en 350 ml water werd toegevoegd. De pH van de waterige oplossing bedroeg ca. 4,5. Na afscheiden

van de waterlaag werd opnieuw 250 ml water toegevoegd en de pH gedurende 30 minuten met 5 N NaOH op een waarde van 7,5-8,5 gehouden. Na terugbrengen van de pH tot 6,0 met 6 N H_2SO_4 werd de waterlaag afgescheiden. De tolueenlaag werd vervolgens nog drie maal met 250 ml water gewassen en vervolgens met een roterende vacuumverdamper drooggedampt. Dit gedroogde produkt werd in 100 ml tolueen opgelost waarna de verkregen oplossing onder roeren aan 1000 ml methanol met een temperatuur van 50°C werd toegevoegd. Deze oplossing werd langzaam tot 20°C afgekoeld. Het gevormde precipitaat werd afgefiltreerd en vervolgens nog een keer omgekristalliseerd uit methanol. Het verkregen vaste materiaal werd in een vacuumstoof bij 10 mBar en 40°C gedroogd. Het gedroogde materiaal werd vervolgens in een 10%-ige concentratie in hexaan opgelost en drie maal ontkleurd met 5 gew.% aktieve kool, type CN1 (Norit). Na deze ontkleuring werd de hexaanoplossing drooggedampt en het vaste materiaal tot constant gewicht in een vacuumstoof (10 mBar, 40°C) gedroogd.

De opbrengst aan eindprodukt met een vetzuurgehalte van 0,1 gew.% en een methylpalmitaatgehalte van 0,3 gew.% bedroeg 113,6 g. Het smeltpunt van het eindprodukt bedroeg 48-50°C. Uit de verkregen opbrengst werd een substitutiegraad berekend van 3,2-3,4.

Voorbeeld II

Men ging op de in voorbeeld I beschreven wijze te werk, maar met dien verstande, dat nu 117 ml lauroylchloride in plaats van 148,6 ml palmitoylchloride werd toegepast en dat de oplossing in methanol in plaats van tot 20°C tot -15°C werd gekoeld. De opbrengst aan eindprodukt bedroeg 90,8 g. Het eindprodukt was vloeibaar bij 20°C en bevatte 0,1 gew.% vetzuur en 0,2 gew.% methyllauraat. De substitutiegraad ervan bedroeg 3,4.

Voorbeeld III

Men ging op de in voorbeeld I beschreven wijze te werk, maar met dien verstande, dat nu 157,6 ml oleoylchloride in plaats van 148,6 ml palmitoylchloride werd toegepast en dat de oplossing in methanol in plaats van tot 20°C tot -15°C werd gekoeld. De opbrengst aan eindprodukt bedroeg 126,2 g. Het eindprodukt was vloeibaar bij 20°C en bevatte 0,3 gew.% vetzuur en 0,7 gew.% methyloleaat. De substitutiegraad ervan bedroeg 3,4.

Voorbeeld IV

Men ging op de in voorbeeld I beschreven wijze te werk, maar met

dien verstande, dat nu 74,3 ml palmitoylchloride werd toegevoegd aan 40 g polydextrose in 150 ml pyridine. Van het gedroogde tolueen-tussenprodukt werd met behulp van HPLC (High Performance Liquid Chromatography) het vetzuurgehalte bepaald. Dit bleek 21,2 gew.% palmitinezuur te zijn. Het produkt werd opgelost in 800 ml MEK (methylethylketon), waarna in een 20%-ige overmaat (t.o.v. het aanwezige vetzuur) $Ca(OH)_2$ werd toegevoegd.De pH werd gedurende 2 uur op een constante waarde van 7,0 gehouden. De kalkkoek werd vervolgens afgefiltreerd en aan het filtraat werd 150 ml water toegevoegd. Daarna werd de pH-waarde teruggebracht naar 6,0 met 6 N H_2SO_4. De MEK-laag werd vervolgens drooggedampt in een roterende vacuumverdamper. Het vaste materiaal werd op de in voorbeeld I beschreven wijze ontkleurd en gedroogd. De opbrengst aan eindprodukt bedroeg 50,1 g en bevatte 0,1 gew.% vetzuur.

Het smeltpunt van het eindprodukt bedroeg 56-58°C en de substitutiegraad ervan ca. 0,8.

Voorbeeld V

Men ging op de in voorbeeld IV beschreven wijze te werk, maar met dien verstande, dat nu 88 ml lauroylchloride aan 30 g polydextrose in 112.5 ml pyridine werd toegevoegd. De opbrengst aan eindprodukt bedroeg 80 g. Het eindprodukt bevatte 1,1 gew.% vetzuur en was half vloeibaar, half vast bij 20°C. De substitutiegraad ervan bedroeg ca. 1,8.

CONCLUSIES

1. Polydextrose-derivaat, opgebouwd uit ten minste een vetzuur en een polydextrose-produkt, dat verkregen is door omzetting van een saccharide, polyol en een als katalysator fungerend polycarbonzuur.

2. Polydextrose-derivaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vetzuurgedeelte een of meer verzadigde vetzuren met 6-24 koolstofatomen bevat.

3. Polydextrose-derivaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vetzuurgedeelte een of meer onverzadigde vetzuren met 8-22 koolstofatomen bevat.

4. Polydextrose-derivaat volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat het vetzuurgedeelte een mengsel van een of meer verzadigde en onverzadigde vetzuren met 8-22 koolstofatomen bevat.

5. Polydextrose-derivaat volgens een of meer der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het vetzuur in het vetzuurgedeelte 14-18 koolstofatomen bevat.

6. Polydextrose-derivaat volgens een of meer der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat het polydextrose-gedeelte opgebouwd is uit glucose, sorbitol en citroenzuur.

7.Polydextrose-derivaat volgens een of meer der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de substitutiegraad van het polydextrose-derivaat een waarde in het trajekt van 0,1 tot ca. 3,5 bezit.

8. Polydextrose-derivaat volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de substitutiegraad van het polydextrose-derivaat een waarde in het trajekt van 0,8 tot ca. 3,5 bezit.

9. Voedingsprodukt, gekenmerkt door een gehalte aan een polydextrose-derivaat volgens een of meer der conclusies 1-8.

****