

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A23G 9/02

A23D 9/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95192816.3

[45]授权公告日 2000 年 9 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1056730C

[22]申请日 1995.4.25 [24]颁证日 2000.6.30

[21]申请号 95192816.3

[30]优先权

[32]1994.4.29 [33]EP [31]94303170.8

[86]国际申请 PCT/EP95/01572 1995.4.25

[87]国际公布 WO95/29596 英 1995.11.9

[85]进入国家阶段日期 1996.10.28

[73]专利权人 尤尼利弗公司

地址 荷兰鹿特丹

[72]发明人 F·W·凯恩 H·曼森 P·T·昆兰

S·R·穆尔

[56]参考文献

EP23151 1981. 1.28 A23G9/02

EP402090 1990.12.12 A23D7/00

EP477935 1992. 4. 1 A23G1/00

EP483414 1992. 5. 6 A23D9/00

US4379176 1983. 4. 5 A21D13/08

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 姜建成

审查员 李斌卫

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 冰淇淋涂层用脂肪

[57]摘要

本发明公开了基于甘油二酯的新型冰淇淋涂层用脂肪,其包含至少 30wt. %,优选 50—90wt. % 的甘油二酯,其中甘油二酯的 SU 含量为 10—25wt. %,而总脂肪组合物的 SAFA 含量为 5—35wt. % 和 N 线(不稳定的)为 $N_{20} < 35$ 和 $N_{25} < 10$ 。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 适合冰淇淋涂层的脂肪组合物，其包括 30-90 重量%的甘油二酯，其中甘油二酯的 SU 含量为 10-25 重量%，其中 S = 饱和脂肪酸残基；U = 不饱和脂肪酸残基，而脂肪组合物的 SAFA 含量为 5-35 重量%和 N 线为 $N_{20} < 35$ ， $N_{25} < 10$ 。

2. 根据权利要求 1 的脂肪组合物，其中甘油二酯部分的 U_2 含量为 75-90 重量%和 S_2 含量低于 5 重量%。

3. 根据权利要求 1-2 之一的脂肪组合物，其中脂肪组合物的 $N_0 > 35$ 。

4. 根据权利要求 1-2 之一的脂肪组合物，其中 S 具有 12-24 个碳原子，和 U 具有至少 16 个碳原子。

5. 根据权利要求 1-2 之一的脂肪组合物，其中组合物还包含 10-50 重量%的植物性甘油三酯组合物。

6. 冰淇淋涂层组合物，其包含：

35-55 重量%的多糖；

25-65 重量%的权利要求 1-2 之一的脂肪组合物；

0-20 重量%的可可粉；

0-10 重量%的乳组分；

0-2 重量%的乳化剂。

7. 经涂层的冰淇淋，其中冰淇淋涂层由权利要求 6 的冰淇淋涂层组合物组成。

说明书

冰淇淋涂层用脂肪

迄今为止，人们所知道的冰淇淋涂层用脂肪主要是基于甘油三酯，具体地说是基于含有中等链脂肪酸残基如月桂酸残基的甘油三酯。这类脂肪的典型例子被公开在如 EP 23, 150、US 5, 017, 392、US 4, 560, 563、US4, 086, 370 和 US3, 959, 516 中。然而，经氢化的植物性非月桂酸类脂肪和多元不饱和脂肪酸含量高的甘油三酯也是已知的冰淇淋涂层用脂肪，例如可来自 EP 502, 697、EP 246, 366、EP 23, 151 和 US 3, 333, 968。

迄今，基于甘油二酯并且适合作为冰淇淋涂层用脂肪的组合物还没有被公开。

根据 EP402, 090，水包油型乳液是已知的，其中脂肪相包括 10-99wt.% 的具有至多 20℃ 熔点升高的甘油二酯混合物，其中混合物还可含有一些甘油单酯，总的甘油酯混合物的熔点为 35℃ 或低于 35℃。这些乳液适合作为奶油代用品和制做冰淇淋。然而，对于后一种应用，乳液是用作冰淇淋基质而非冰淇淋涂层。

我们研究了如何开发具有低 SA FA (饱和脂肪酸) 含量 (最大值 35wt.%) 和使其适合作为冰淇淋涂层脂肪的 N-线 (line) 的冰淇淋涂层脂肪，并且脂肪组合物是基于存在最小量的甘油二酯。上述研究导致发现了适合于冰淇淋涂层的新脂肪组合物。这些新脂肪组合物包含至少 30wt.%, 优选 50-90wt.% 的甘油二酯，其中甘油二酯的 su 含量为 10-25wt.% (S = 饱和脂肪酸残基; U = 不饱和脂肪酸残基)，而脂肪组合物的 SAFA 含量为 5-35wt.%, 和 N-线 (NMR 脉冲，不稳定的) 为 $N_{20} < 35$ ，优选 1.0-20，更优选 1.0-5.0; $N_{25} < 10$ ，优选 < 1.0 。

尽管已知的冰淇淋涂层脂肪如椰子油或可可脂其 N_{20} 值至少为 40，但预料不到的是，业已发现， N_{20} 值较低的脂肪也可用作冰淇淋涂层用脂肪；然而，该脂肪应该含有足够的所需要的甘油二酯。

因此，上述发现一般认为高 N_{20} 是获得高结晶速率和可接受的干燥时间的先决条件是相抵触的。

具体地，我们的新脂肪组合物中甘油二酯部分的 U_2 含量为 75-90wt.%, S_2 含量则低于 5wt.%。

在本发明的一个优选的实施方案中，脂肪的 N_0 值大于 35，优选 $N_0 = 45 - 80$ 。发现当 $N_0 > 80$ 时，涂层变得太脆，而当于 N_0 低于 35 时，涂层太软。 N_{20} 控制冰淇淋涂层组合物的口感（蜡质感）和口内的融化。

5 由于椰子油和可可脂具有相对高的 N_{20} 值，而我们的脂肪其 N_{20} 值较低，因此我们的脂肪组合物在口内的融化时间要大大短于椰子油基或可可脂基脂肪组合物的融化时间。

我们的甘油二酯组合物是基于由具有 12 - 24 碳原子，优选 16 - 22 个碳原子的脂肪酸残基（对于饱和脂肪酸残基（S））的甘油二酯，
10 而对于不饱和脂肪酸残基（U），这些酸具有至少 16 个碳原子，优选 8 个碳原子；具体地说，U 是油酸。

甘油二酯可以以 sn-1,2（sn-2,3）和 sn-1,3 异构体存在。两种异构体都可应用于本发明中。然而，在本发明的一个优选实施方案中，应用了富含 sn-1,3 异构体的产品。优选地，应用 sn-1,3/sn-1,2 比率 > 2.5 的
15 甘油二酯异构体来增加混合物的融化分布。可以通过分馏来制备富含 sn-1,3 异构体的甘油二酯组分（在溶剂中或干燥状态）；优选使用己烷的溶剂分馏。

我们的新脂肪组合物还可包含一些甘油三酯。优选的组合物还包含 10 - 50wt.% 的植物性甘油二酯组分，优选总（ $U_3 + U_2S$ ）含量至少
20 50wt.%。

尽管我们的甘油三酯组合物可以通过其组分以纯组分或以组分混合物的形式混合来制造，但是一个优选的制造我们的脂肪的方法是进行液态油和甘油的甘油分解。甘油分解过程可以使用酶，优选 1,3-特效酯，或通过使用碱如甲醇钠来完成的。

25 液体油与甘油的酶促转化反应条件一般是：

油：甘油的重量比为 1：10 - 100：1；

反应时间：6 - 120 小时；

温度：0 - 40 °C。

酶：选自根霉属（*Rhizopus*）、*Rhizomucor*、假单胞菌属
30 （*Pseudomonas*）、假丝酵母属（*Candida*），优选腐质霉属（*Humicola*）。酶的用量为：100 - 1000LU/g 油。

可用于上述转化的油是：葵花油、高油酸葵花油、红花油、高油酸

红花油、玉米油、棉籽油、菜籽油、橄榄油和豆油。

分离出残留的甘油后，将甘油分解粗产品通过蒸发以除去甘油单酯和任选分馏进行加工以制得最终产品（干态或溶剂中）。这可以使混合物中甘油二酯与甘油三酯为最优比率，同时这种后处理可用于控制产品的 N 值（在所有情况下，NMR 脉冲测量是对非稳定脂肪即已经在 0℃ 将脂肪储藏 90 分钟后进行的）或者 SAFA 含量。有时将获得的脂肪进行精制处理（使用漂白土和蒸汽）是适合的。

一个典型的冰淇淋涂层组合物包括下列成分：

- 35 - 55wt.% 的多糖，优选糖；
- 25 - 65wt.% 的本发明的脂肪组合物；
- 0 - 20wt.% 的可可粉，优选 5 - 15wt.%；
- 0 - 10wt.% 的乳组分，优选脱脂乳粉；
- 0 - 2wt.% 的乳化剂，优选卵磷脂。

用上述冰淇淋涂层组合物涂覆的冰淇淋也是本发明的一部分。

实施例 1

1.1 高油酸葵花油的甘油分解

高油酸葵花油（组成下面给出）在腐植菌脂酶（1000Lu/g 油）的存在下与甘油反应，HOSF 油与甘油的重量比为 5：10，反应时间是 24 小时，温度是 40℃。分离出甘油后，通过在 240℃ 和 1mbar 的压力下蒸发除去甘油单酯。将所得产品在 -10℃ 下于己烷中分馏；将获得的产品通过用漂白土和蒸汽在 190℃ 精制处理 4 小时以得到下列组成的富含甘油二酯的馏分：

	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	C_{20}	%	SAFA
产品 (=脂肪 A)	3.9	5.7	86.2	1.5	2.6	12.2	
25 HOSF (=脂肪 B)	4.0	4.7	84.3	4.9	2.1	10.8	

1.2 另一种甘油二酯产品 (=脂肪 E) 的制备

由 HOSF 的甘油分解制备两种富含甘油二酯的脂肪产品（三油酸甘油酯和硬脂酸甘油酯），通过分离技术接着进行以下步骤：

a) 重量比 HOSF：甘油：100L 脂酶（来自 Nove Nordisk）分别为 100：20：0.5，将其在 40℃ 下搅拌 24 小时。

b) 倾析出过量的甘油，并将甘油单酯/FFA 在降膜式蒸发器（260℃，0.3mmHg abs）中从粗反应产品（22.1wt.% DG, 3.8wt.% MG）中

除去。

c) 精制后, 将富集甘油二酯的产品通过己烷分馏 (己烷油: 油 = 2; 1 (重量)), 在 -12°C , 收集三油酸甘油酯 (16.9wt.% DG, 产率 90wt.%) 和硬脂酸甘油酯 (63wt.% DG, 7.8wt.% MG, 产率 10wt.%)。

5 d) 三油酸甘油酯具有如下组成:

16.9wt.% DG, 0.8wt.% MG

DG 部分 SS 类 0.0%, SU 类 15.1%, UU 类 84.8%。

e) 三油酸甘油酯产品的甘油二酯含量可通过二阶段二氧化硅处理增加:

10 i) 将甘油二酯和甘油单酯吸收到二氧化硅上, 使用己烷作为溶剂 (重量比例己烷: 油: 二氧化硅为 2: 1: 1)。将二氧化硅复合物用己烷 (重量比己烷: 油 = 2.6:1) 洗涤, 弃掉洗涤物。

ii) 将二氧化硅复合物用 88wt.% 己烷/12wt.% 丙酮 (重量比洗涤物: 油 = 3:2:1) 洗涤, 收集富含甘油二酯的洗涤物。通过蒸发己烷/丙酮溶剂形成富含甘油二酯的脂肪。

f) 富含甘油二酯的三油酸甘油酯具有如下组成:

51.5wt.% DG, 0.1wt.% MG,

DG 部分 SS 类 0.0%, SU 类 16.5%, UU 类 83.5%。

g) 通过二氧化硅处理, 并用己烷/丙酮 (88wt.% 己烷, 12wt.% 丙酮) 20 作为溶剂 (溶剂: 油: 二氧化硅 = 5: 1: 1.21 (重量)), 以 3 份溶剂: 1 份油 (重量) 洗涤, 从而将过量的甘油单酯从硬脂酸甘油酯产品中除去。将硬脂酸甘油酯产品通过蒸发从洗涤溶剂中回收。

h) 经二氧化硅处理的硬脂酸甘油酯具有如下组成:

69.6wt.% DG, 0.3wt.% MG

25 DG 部分 SS 类 0.6%, SU 类 25.1%, UU 类 74.4%。

通过以比率 30: 70 (重量) 将二氧化硅处理过的硬脂酸甘油和富含甘油二酯的三油酸甘油酯混合以制备富含甘油二酯的脂肪混合物。将该混合物漂白并去掉臭味。

精制后的混合物包含: 55.5wt DG, 0.1wt.% MG。

30 DG 组成为 0.4% SS, 21.1% SU, 78.5UU。

总体混合物的 FAME 分布为 (wt.%) :

14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20	22	24
------	------	------	------	------	------	------	----	----	----

0.0 4.0 0.1 4.5 84.9 4.6 0.0 0.6 1.1 0.2

给出总的 SAFA 量为 10.1wt.%。

甘油三酯部分包含 20wt.% 的 SOO 和 65.9wt.% 的 OOO。

1.3 精制后的脂肪 A、起始油 (= 脂肪 B)、化学制备的产品 (脂肪 C)、椰子油 (脂肪 D) 和二次酶促地制备的脂肪 (= E) 的甘油酯组成如下:

(wt.%)	甘油三酯	甘油二酯 (1,3+1,2)	甘油单酯
脂肪			
A	14.2	80.3	5.5
B	98.0	2.0	-
C	-	98	2
D	98.0	2	-
E	44.4	55.5	0.1

测出了精制后的脂肪组合物的熔化油线。脂肪 C 是用与碱进行化学转化制备的产品；脂肪 D 是椰子油。

	温度 (°C)		
固体物	0	20	25
脂肪	42.0	2.7	0.1
A	4.1		
B	63.5	18.8	10.7
C	89.0	37.6	0
D	34.4	0.2	0

10

2. 冰淇淋涂层

2.1 采用下列配方制备冰淇淋涂层:

配方	wt %
蔗糖	42.7
脂肪	38.1
可可粉 D - 11 - MC	12.5
SMP	6.2

应用的脂肪为：可可脂（= CB）、椰子油（CN）和实例 1.1 和 1.2 的精制酶促转化产品。

2.2 将冰淇淋浸渍在上述冰淇淋涂层组合物的熔化物中。

5 得到下列结果：

脂肪	涂层 (℃)	浸渍时间 (秒)	干燥时间 (秒)	wt.% (涂层的)
CB	40.5	17	122	36
酶促转化产品 A	41.0	25	99	26
CN	38.5	22	73	36
酶促转化产品 E	40	23	97	32

各个产品的口感性能是相似的（全部好口味）。然而，本发明的产品导致更软和不易脆的涂层，其较之 CB - 基涂层熔化更快和更平滑。