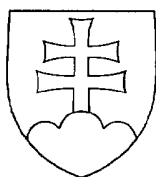


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

279 978

- (21) Číslo prihlášky: **327-96**
(22) Dátum podania: **31.08.94**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **93307252.2**
(32) Dátum priority: **14.09.93**
(33) Krajina priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia: **04.09.96**
(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **11.06.99**
(86) Číslo PCT: **PCT/EP 94/02893, 31.08.94**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. 6:

A 23D 9/00
A 23D 7/00

(73) Majiteľ patentu: Unilever NV, AL Rotterdam, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Cain Frederick William, Voorburg, NL;
Smith Kevin Warren, Bedford, GB;
Zwikstra Nico, Heemstede, NL;

(54) Názov vynálezu: **Tuková zmes a nátierka s jej obsahom**

(57) Anotácia:

Tuková zmes vhodná do margarínov alebo nátierok: obsahuje 5 až 45 % hmotnostných S₂U triglyceridov; stopy až 60 % hmotnostných S_U₂ triglyceridov; 5 až 95 % hmotnostných U₃ triglyceridov; stopy až 8 % hmotnostných S₃ triglyceridov; pričom S je nasýtená mastná kyselina: C₁₆-C₂₄; U sú nenasýtené mastné kyseliny C₁₈; hmotnostný pomer (C₁₈ - C₂₄) : C₁₆ ≥ ≥ 0,3; ďalej obsahuje < 5 % hmotnostných diglyceridov; obsah SAFA < 35 % hmotnostných; pričom N₅ = = 12 až 30, N₃₅ = < 7, (N₅ - N₂₀) = < 10.

Oblasť techniky

Vynález sa týka tukovej zmesi vhodnej do zdravých margarínov alebo nátierok.

Doterajší stav techniky

Tuky vhodné na použitie do margarínu alebo nátierok sa v minulosti podrobili mnohým výskumom. Podľa US 4,425,371 margarínové tuky zahŕňujú (1) náhodne interesterifikovanú zmes a) z oleja kyseliny linolovej (= C_{18:2}) a b) z oleja alebo tuku vysoko nasýtených mastných kyselín s najmenej 16 uhlíkovými atómami a (2) oleínovú frakciu získanú po frakcionácii uvedenej interesterifikovanej zmesi, táto oleínová frakcia má mať špecifický N-profil. Hoci získané tuky majú dobré vlastnosti ako margarínové tuky, majú nevýhodu v tom, že ich N-profil nie je optimálny. Zvlášť ich N₅ hodnoty a rozdiely medzi N₅ a N₂₀ sú príliš vysoké na to, aby to boli dobré zdravé nátierkové tuky. Ďalej je v nich stále dosť vysoký obsah nasýtených mastných kyselín. Navyše tieto tuky zahŕňujú frakcie získané po hydrogenácii. Pretože hydrogenácia vedie k tvorbe trans-tukov, margarínové zmesi vo všeobecnosti budú obsahovať časť z týchto nežiaducich trans-tukov. Ďalšou nevýhodou je, že na prípravu tukových zmesí sa musí uskutočniť dosť komplikovaný proces, ktorý zahŕňa interesterifikáciu, hydrogenáciu, frakcionáciu a spätné zmiešanie rôznych získaných produktov.

Iné známe margarínové tuky obsahujú značné množstvá kyseliny laurovej. Prítomnosť laurylových zvyškov však má negatívny vplyv na chuť produktu v dôsledku hydrolyzy, ku ktorej dochádza počas skladovania.

Nedávno bol vo WO91/08677 opísaný margarínový olej s nízkym obsahom trans-kyselín. Podľa tohto dokumentu tuky musia spĺňať nasledujúce požiadavky:

1. musia obsahovať 84 až 95 % hmotnostných triglyceridov
2. a tiež 5 až 15 % hmotnostných diglyceridov,
3. má v nich byť menej ako 3 % hmotnostné trans-kyselín,
4. má v nich byť menej ako 6 % hmotnostných stredne nasýtených mastných kyselín,
5. má v nich byť 25 až 45 % hmotnostných esterifikovaných kyselín C_{18:2},
6. má v nich byť 0 až 11 % hmotnostných esterifikovaných kyselín C_{18:3},
7. má v nich byť 5 až 25 % hmotnostných esterifikovaných kyselín C_{18:1},
8. distribúcia mastných kyselín nemá byť náhodná, tak aby prítomná esterifikovaná kyselina C_{18:0} bola viazaná hlavne v polohe triglyceridov 1 a/alebo 3, a aby esterifikovaná nenасыtená mastná kyselina bola hlavne viazaná v polohe 2,
9. tuk musí mať špecifický profil tuhosti tuku.

Podľa tohto dokumentu je prítomnosť diglyceridov podstatnou na to, aby sa získal dobrý pocit v ústach a požadovaný profil tuhosti tuku. Zistili sme, že prítomnosť diglyceridov v margarínových tukoch má negatívny vplyv na správanie sa tukov pri kryštalizácii (zvlášť: rýchlosť kryštalizácie), keď sa aplikujú v margarínoch alebo nátierkach. Preto sme študovali, či by sme nenašli zdravé tuky vhodné na prípravu margarínov alebo nátierok, ktoré sú v

podstate bez diglyceridov a laurátov, majú nízky obsah SAFA, pričom ich N-profil je taký, že sú dobrými štruktúrujúcimi tukmi pri teplote chladenia (teda: N₅) a pri teplote prostredia (teda: N₂₀ alebo lepšie ich N₅-N₂₀), pričom sa dobre topia v ústach (teda: N₃₅).

Podstata vynálezu

Našli sa tukové zmesi, ktoré splňujú uvedené požiadavky. Preto sa vynález týka tukovej zmesi vhodnej do zdravých margarínov alebo nátierok, ktorá zahŕňa nasledujúce rozloženie triglyceridov:

5 až 45 % hmotnostných S₂U - triglyceridov,
stopy až 60 % hmotnostných SU₂ - triglyceridov,
5 až 95 % hmotnostných U₃ - triglyceridov,
stopy až 8 % hmotnostných S₃ - triglyceridov,
kde S je nasýtená mastná kyselina so 16 až 24 atómami uhlíka, kde U sú mono- alebo poly-nenasýtené mastné kyseliny s najmenej 18 atómami uhlíka, táto tuková zmes má hmotnostný pomer (C₁₈ až C₂₄):C₁₆ nasýteným mastným kyselinám najmenej 0,3; obsahuje menej ako 5 % hmotnostných diglyceridov, pričom jej obsah SAFA je menej ako 35 % hmotnostných a jej obsah tuhého tuku podľa merania pomocou pulzovej NMR nestabilizovanej je:

N₅: 12 až 30,
N₃₅: menej ako 7,
(N₅ - N₂₀): menej ako 10.

Výhodná triglyceridová zmes obsahuje:

10 až 25 % hmotnostných S₂U,
5 až 40 % hmotnostných SU₂,
50 až 84 % hmotnostných U₃,
1 až 5 % hmotnostných S₃.

Nové tuky podľa vynálezu majú výhodne obsah SAFA menej ako 30 % hmotnostných, najvýhodnejšie menej ako 25 % hmotnostných. Obsah SAFA je definovaný ako celková hmotnosť nasýtených kyselín (zahŕňajúc trans-kyseliny) z hmotnosti všetkých prítomných mastných kyselín. Výhodný N-profil (merané pomocou pulzovej NMR, nestabilizovanej; t.j. s použitím nasledujúceho teplotného režimu - topenie pri 80 °C; 10 minút pri 60 °C; 1 hodina pri 0 °C, merané pri hodnote-T po 30 minútach pri tejto T) je

N₅: 12 až 18,
N₃₅: < 3,
(N₅ - N₂₀): < 5.

V zmesiach podľa vynálezu sa môžu aplikovať všetky druhy tukov, ako napríklad prírodné tuky alebo oleje, ale tiež syntetizované tukové zmesi. Príkladmi týchto tukov sú nasledujúce triglyceridy: slnečnicový olej; olivový olej; sójový olej; kukuričný olej; PPO; StStO; BBO; PSIP; PBO; PPLn; StStLn; BBLn; PBLn; StOSt; POST; POP; BOB; StOO; POO; BOO; BLnB; StLnSt; PLnSt; PLnP; stearín palmového oleja; St₃; P₃; B₃; S₃, kde S môže byť akákoľvek kombinácia C₁₆-C₂₄; O₃; Ln₃; LnO₂; Ln₂O; (P=C_{16:0}; St=C_{18:0}; B=C_{20:0}; O=C_{18:1}; Ln=C_{18:2}). Je výhodné aplikovať tuky a tukové zmesi, ktoré spôsobia, že obsah kyseliny behenovej v zmesi je najmenej 1,5 % hmotnostného, výhodne najmenej 4 % hmotnostné. Veľmi vhodné tukové zmesi sa získajú, keď sa použije zmes tukových zložiek (A), (B) a (C), kde:

(A) má hladinu SUS viac ako 30 % hmotnostných, výhodne viac ako 45 % hmotnostných a má $N_{20} > 20$, výhodne nad 45,

(B) má S_3 hladinu nad 45 % hmotnostných, výhodne nad 60 % hmotnostných,

(C) má ($U_2S + U_3$) hladinu nad 45 % hmotnostných, výhodne nad 60 % hmotnostných, kým (A), (B) a (C) sú prítomné v množstvách 5 až 40 % hmotnostných (A), 0 až 10 % hmotnostných (B) a 50 až 95 % hmotnostných (C). Množstvá zložiek (A), (B) a (C) sú výhodne 15 až 25 % hmotnostných (A); 0,5 až 3 % hmotnostné (B) a 70 až 90 % hmotnostných (C).

Zložka (A) sa môže vyrobiť chemickou alebo enzymatickou interesterifikáciou kvapalného oleja a nasýtenej mastnej kyseliny, voliteľne nasledovanou frakcionáciou. Výhodné sú enzymaticky vyrobené tuky (A), zvlášť tuky vyrobené enzymatickou interesterifikáciou mastnej kyseliny, ktorá má 16 až 24 uhlíkových atómov a kvapalného oleja. Hodnota N_{25} (nestabilizované) týchto tukov A je výhodne viac ako 45, najvýhodnejšie viac ako 55.

Tuk (A) je frakcia maslovníka, illipe alebo tuk, ktorý má vysoký obsah najmenej jedného z triglyceridov: BOB; BLnB; AOA; AOB alebo ekvivalent kakaového masla ($A=C_{20:0}$).

Veľmi vhodným tukom (B) je stearin palmového oleja. Tento tuk je bohatý na tripalmitany.

Tukom alebo olejom (C) môže byť akýkoľvek olej s vysokým ($SU_2 + U_3$). Príkladmi sú slnečnicový olej, olivový olej, sójový olej, kukuričný olej.

Vo výhodnom uskutočnení nášho vynálezu tuková zmes obsahuje triglyceridy SUS a SSU v hmotnostnom pomere viac ako 0,6, výhodne viac ako 1,0, najvýhodnejšie viac ako 5,0.

Nátierky s vysokým obsahom tuku 20 až 80 % hmotnostných, ktoré zahŕňajú najmenej časť tuku podľa vynálezu sú tiež súčasťou vynálezu. Tieto nátierky majú tvrdosť podľa Haightona pri 20 °C viac ako 50, výhodne viac ako 120.

Nátierky sa môžu vyrábať pomocou konvenčnej techniky na prípravu margarínov alebo nízkotučných nátierok (porovnaj EP 89082).

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Slnečnicový olej sa miešal s tukom, ktorý obsahoval 65,4 % hmotnostných SLnS, kde $S=C_{14}-C_{24}$, pričom obsah St bol 54,4 % hmotnostných v obohatenom tuku s hmotnostným pomerom 85 SF:15 StLnSt. Triglyceridové zloženie tejto zmesi bolo:

S_2U : 16,8 % hmotnostných,
 SU_2 : 13,0 % hmotnostných,
 U_3 : 69,7 % hmotnostných,
 S_3 : 0,5 % hmotnostného.

Obsah SAFA v nej bol 20,2 % hmotnostných a mala nasledujúci N-profil:

$N_5 = 12$,
 $N_{35} = 0$,
 $N_5 - N_{20} = 7,5$.

Použitý StLnSt sa získal enzymatickou konverziou (1.3 špecifická) slnečnicového oleja a kyseliny stearovej, nasle-

dovanou frakcionáciou.

Príklad 2

Slnečnicový olej, stearin palmového oleja a StLnSt sa miešali v hmotnostnom pomere:

78 SF, 3 stearin palmového oleja a 19 StLnSt-obohateného tuku.

Triglyceridové zloženie tejto zmesi bolo:

S_2U : 21,3 % hmotnostných,
 SU_2 : 12,2 % hmotnostných,
 U_3 : 64 % hmotnostných,
 S_3 : 2,6 % hmotnostného.

Obsah SAFA v nej bol 24,7 % hmotnostných a mala nasledujúci N-profil:

$N_5 = 17,4$,
 $N_{35} = 0$,
 $N_5 - N_{20} = 7,2$.

Použitý StLnSt sa získal enzymatickou konverziou (1.3) slnečnicového oleja a kyseliny stearovej, nasledovanou frakcionáciou. Obsah StLnSt v nej bol 60 % hmotnostných.

Príklad 3

Slnečnicový olej, stearin palmového oleja a BOB-obohatený tuk a BOO-obohatený tuk sa miešali v hmotnostnom pomere: 55 SF, 5 stearin palmového oleja, 20 BOB-obohateného tuku a 20 BOO-obohateného tuku. Triglyceridové zloženie tejto zmesi bolo:

S_2U : 26,3 % hmotnostných,
 SU_2 : 23,8 % hmotnostných,
 U_3 : 45,3 % hmotnostných,
 S_3 : 4,4 % hmotnostného.

Obsah SAFA tejto zmesi bol 34,0 % hmotnostných a mala nasledujúci N-profil:

$N_5 = 28,1$,
 $N_{35} = 1,8$,
 $N_5 - N_{20} = 5,2$.

BOB-obohatený tuk a BOO-obohatený tuk sa získali 1.3-enzymatickou špecifickou konverziou vysoko-olejového slnečnicového oleja a kyseliny behenovej, nasledovanou frakcionáciou na dva produkty. Získané produkty obsahovali 73 % hmotnostných BOB a 64,1 % hmotnostných SOO (obsah kyseliny behenovej bol : 37 % hmotnostných).

Príklad 4

S použitím tukovej zmesi z príkladu 3 bol vyrobený margarín, použil sa nasledujúci recept:

Tuková fáza	% hmotnostné
tuková zmes	83,1
emulzifikátor	0,3
farbivo/príchut'	0,05

Vodná fáza % hmotnostné

voda	16,0
S.M.P	0,4
konzervačné látky	0,05
organická kyselina	0,04
pH = 4,7	

Zo zložiek bola pripravená predzmes; predzmes sa pasterizovala pri 85 °C a ochladila na 45 °C, predzmes sa previedla cez ACA systém, prietok bol 40 g/min. A, C a A jednotky sa premiešali s rýchlosťou 800, 400 a 600 ot/min. Výstupné teploty boli: 16,7 °C; 17,4 a 14,7 °C.

Získal sa margarín s tvrdosťou (C-hodnoty v g/cm² po troch dňoch uloženia pri označenej T) ako je uvedené v tabuľke.

C-hodnoty margarínov		
príklad	C pri 5 °C	C pri 20 °C
5	>3000	2340

Príklad 5

S použitím dvoch rôznych tukových zmesí, t.j. tukovej zmesi z príkladu 2; a komerčnej zmesi s nízkym obsahom SAFA (= 13 % hmotnostných interesterifikovaného stuženého palmového oleja/stužený palmojadrový olej a 87 % hmotnostných slnečnicového oleja) boli vyrobené halváriny. Použil sa nasledujúci recept:

Tuková fáza	% hmotnostné
tuková zmes	40,0
emulzifikátor	0,3
farbivo/prichuť	0,05

Vodná fáza	% hmotnostné
voda	56,4
S.M.P	1,5
želatína	1,5
konzervačné látky	0,15
organická kyselina	0,07
pH = 5,1	

Zo zložiek bola pripravená predzmes; predzmes sa pasterizovala pri 85 °C a ochladila na 45 °C, predzmes sa previedla cez ACA systém s rýchlosťami miešania 800, 1300 a 600 ot/min. Prietok bol 40 g/min. Boli použité nasledujúce výstupné teploty:

	A	C	A
tuk z príkladu 2	16,4	22,3	15,4
v Es-tuku	13,2	19,1	14,6

Získané produkty mali nasledujúce C-hodnoty

Tuková zmes	C5	C15
príklad 2	200	80
v Es-tuku	85	67

Teda tvrdosť našich nových produktov je mierne vyššia ako tvrdosť pri použití komerčnej tukovej zmesi.

Príklad 6

Boli vyrobené tukové zmesi ako je uvedené v tabuľke. V tejto tabuľke sú uvedené aj vlastnosti tukových zmesí.

Tuková fáza	N ₅	N ₃₅	N ₅ -N ₂₀	SAFA	S ₃	S _{2U}	SU ₂	U ₃	C ₁₈ -C ₂₄ C ₁₆
20 % hmotnostných StLnSt 80 % hmotnostných slnečnicového oleja	16,7	0	7,9	23	0,7	21,3	12,6	65,6	15,1
7,5 % hmotnostných BlnB 10 % hmotnostných StLnSt 82,5 % hmotnostných slnečnicového oleja	15,0	0	8,1	22	0,7	19,2	12,8	67,6	17,1
15 % hmotnostných BlnB 65 % hmotnostných slnečnicového oleja	14,9	6,5	1,8	20,8	0,8	16,6	12,9	69,7	19,3
15 % hmotnostných BlnB 85 % hmotnostných slnečnicového oleja	14,5	5,7	1,5	21,0	0,7	17,0	13,0	69,7	13,2

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tuková zmes vhodná do zdravých margarínov alebo nátierok, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahrnuje nasledujúce rozloženie triglyceridov:

5 až 45 % hmotnostných S_{2U} - triglyceridov,

stopy až 60 % hmotnostných SU₂ - triglyceridov,

5 až 95 % hmotnostných U₃ - triglyceridov,

stopy až 8 % hmotnostných S₃ - triglyceridov,

kde S je nasýtená masťná kyselina so 16 až 24 atómami uhlíka a U sú mono- alebo poly-nenasýtené masťné kyseliny s najmenej 18 atómami uhlíka,

táto tuková zmes má hmotnostný pomer C₁₈ až C₂₄ nasýtených masťných kyselín:C₁₆ nasýteným masťným kyselinám najmenej 0,3; obsahuje menej ako 5 % hmotnostných diglyceridov, pričom obsah SAFA v nej, t.j. celková hmotnosť nasýtených masťných kyselín plus trans-kyseliny z hmotnosti všetkých prítomných masťných kyselín, je menej ako 35 % hmotnostných a jej obsah tuhého tuku podľa merania pomocou pulzovej NMR, nestabilizovanej, je:

N₅: 12 až 30,

N₃₅: menej ako 7,

(N₅ - N₂₀): menej ako 10,

a kde zmesou je zmes tukových zložiek (A), (B) a (C), kde: (A) má hodnotu SUS viac ako 30 % hmotnostných, výhodne viac ako 45 % hmotnostných a má N₂₀ > 20, výhodne väčšie než 45,

(B) má hodnotu S₃ nad 45 % hmotnostných, výhodne väčšiu než 60 % hmotnostných,

(C) má hodnotu väčšiu než (U₂S + U₃) 45 % hmotnostných, výhodne väčšiu než 60 % hmotnostných, pričom (A), (B) a (C) sú prítomné v množstvách 5 až 40 % hmotnostných (A), stopy až 10 % hmotnostných (B) a 50 až 95 % hmotnostných (C).

2. Tuková zmes podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že zahrnuje nasledujúce rozloženie triglyceridov:

10 až 25 % hmotnostných S_{2U},

5 až 40 % hmotnostných SU₂,

50 až 84 % hmotnostných U₃,

1 až 5 % hmotnostných S₃.

3. Tuková zmes podľa nárokov 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsah SAFA je menej ako 30 % hmotnostných, výhodne menej ako 25 % hmotnostných.

4. Tuková zmes podľa nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsah tuhého tuku je:

N₅: 12 až 18,

N₃₅: < 3,

N₅ - N₂₀: < 5.

5. Tuková zmes podľa nárokov 1 až 4, **v y z n a ě u - j ú c a s a t ý m**, že tuková zmes obsahuje najmenej 1,5 % hmotnostného, výhodne najmenej 4 % hmotnostné kyseliny behenovej.

6. Tuková zmes podľa nárokov 1 až 5, **v y z n a ě u - j ú c a s a t ý m**, že zmesou je zmes najmenej dvoch z nasledujúcich triglyceridov: slnečnicový olej; olivový olej; sójový olej; kukuričný olej; StOSt; POSt; POP; BOB; StOO; POO; BOO; BLnB; StLnSt; PLnSt; PLnP; stearín palmového oleja; St₃; P₃; B₃; S₃; O₃; Ln₃; LnO₂; Ln₂O, P=C₁₆:0; St=C₁₈:0; B=C₂₀:0; O=C₁₈:1; Ln=C₁₈:2.

7. Tuková zmes podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že množstvá zložiek (A), (B) a (C) sú 15 až 25 % hmotnostných, 0,5 až 3 % hmotnostné a 70 až 90 % hmotnostných.

8. Tuková zmes podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že tuková zložka (A) je vyrobená enzymatickou interesterifikáciou mastnej kyseliny, ktorá má 16 až 24 uhlíkových atómov, a kvapalného oleja.

9. Tuková zmes podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že tuková zložka (A) má N₂₅ > 45, výhodne > 55.

10. Tuková zmes podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že tukovou zložkou (B) je stearín palmového oleja.

11. Tuková zmes podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že tukovou zložkou A je frakcia maslovníka, illipe alebo tuk, ktorý má vysoký obsah najmenej jedného z triglyceridov: BOB; BLnB; AOA; AOB alebo ekvivalent kakaového masla (A=C₂₀:0).

12. Nátierka s obsahom tuku 20 až 80 % hmotnostných, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že najmenej časť kontinuálnej tukovej fázy pozostáva z tuku podľa nárokov 1 až 11.

13. Nátierka podľa nároku 12, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že nátierka má tvrdosť podľa Haightona pri 20 °C viac ako 50, výhodne viac ako 120.

Koniec dokumentu
