
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003143**

⑲ NL

- ⑤④ **Hardvet, dat in margarine-, halvarine-, bak- en braadvetten kan worden verwerkt, en margarine, halvarine, bak- en braadvetten die daarmee zijn bereid.**
- ⑤① Int.Cl⁹: C11C3/10, A23D 5/02.
- ⑦① Aanvrager: Unilever N.V. te Rotterdam.
- ⑦④ Gem.: A.J.M. Dries c.s.
Postbus 137
3130 AC Vlaardingen.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8003143.
- ②② Ingediend 30 mei 1980.
- ③② --
- ③③ --
- ③① --
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 4 januari 1982.

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

Ref.: Case L 581 (R)

Unilever N.V. te Rotterdam

Door Aanvraagster worden als uitvinders genoemd:

Ing J. van Heteren, Drs J.N.Pronk, Ir W.J.Smeenk en Ing L.F.Vermaas

"Hardvet, dat in margarine-, halvarine-, bak- en braadvetten kan worden verwerkt, en margarine, halvarine, bak- en braadvetten die daarmee zijn bereid"

De uitvinding heeft betrekking op een hardvet, dat in margarine-, halvarine-, bak- en braadvetten kan worden verwerkt en dat bestaat uit een ongericht heresterd mengsel van gehydrogeneerde, van een laurinezuur-rijk vet afgeleide triglyceriden enerzijds en triglyceriden die zijn afgeleid van een ander gehydrogeneerd vet, dat
5 rijk is aan vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen anderzijds.

Harde vetten van deze soort zijn bekend uit de op 25 juni 1964
10 ter inzage gelegde Nederlandse octrooiaanvraag 269.947. Volgens deze octrooiaanvraag kan men een margarinevet bereiden door 70-85 gewichtsdeln van een geschikte, bij kamertemperatuur vloeibare olie, die rijk aan linolzuurresten kan zijn, zoals zonnebloemolie, maïsolie of saffloerolie, te mengen met 15-30 gewichtsdeln
15 van een hardvet met de volgende vetzuursamenstelling:

	caprylzuur	1- 2 gew.%
	caprinezuur	2- 5 gew.%
	laurinezuur	38-55 gew.%
	myristinezuur	12-14 gew.%
20	palmitinezuur	10-12 gew.%
	stearinezuur	20-29 gew.%.

Een dergelijk hardvet kan volgens deze octrooiaanvraag onder meer worden verkregen door een mengsel van gehard palmpitvet en geharde

5 palmolie ongericht te heresteren, het ontstane produkt te fractioneren en de hoger-smeltende fractie als hardvet te separeren. Het nadeel van een aldus bereid hardvet is dat daarvan betrekkelijk veel moet worden toegepast waardoor (bijvoorbeeld bij de bereiding van margarinevetten voor gezondheidsmargarines) er een onvoldoende hoeveelheid linolzuurresten bevattende olie kan worden opgenomen.

10 Teneinde in linolzuur-rijke margarinevetten hogere percentages linolzuur-rijke olie te kunnen toepassen, werd in het Amerikaanse octrooischrift 3.956.522 voorgesteld de hoger-smeltende bestand-
delen van een heresterd mengsel van gehydrogeneerde vetten van het laurinezuur-type enerzijds en vetten die rijk zijn aan 16 en/of 18 koolstofatomen anderzijds te verwijderen. Op deze wijze kan men margarinevetten bereiden, die niet meer dan 6-12 gew.% hardvet naast
15 94-88 gew.% linolzuur-rijke olie bevatten. Een dergelijke fractionering is echter ten aanzien van de procesvoering uitermate kritisch en een slechts geringe afwijking van de optimale procescondities kan de voordelen van de in het Amerikaanse octrooischrift beschreven werkwijze volledig tenietdoen gaan.

20 Er is nu gevonden dat heresterde hardvetten, verkregen door heresteren van een gehydrogeneerde lager-smeltende fractie van een laurinezuur-rijk vet enerzijds en een gehydrogeneerd vet dat rijk is aan de vetzuurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen anderzijds,
25 eveneens zeer bruikbaar zijn voor de bereiding van dergelijke vetten, waarbij verschillen in fractioneringscondities gemakkelijk kunnen worden opgevangen door instelling van de gewichtsverhouding van de te heresteren vetten, en waarbij een gunstige invloed op de smelteigenschappen van het eindprodukt (die bijvoorbeeld blijken uit
30 NMR-metingen van de hoeveelheid vaste fase bij 35°C) tot uitdrukking kan komen.

Bij voorkeur worden de hardvetten volgens de uitvinding verkregen door heresteren van enerzijds een gehydrogeneerde lager-smeltende fractie
35 van een laurinezuur-rijk vet (zoals palmpitoleïne of kokosoleïne, gehydrogeneerd tot de onverzadigdheid geheel of nagenoeg geheel verdwenen is) en anderzijds een gehydrogeneerde fractie van een vet dat rijk is aan verzadigde vetzuurresten met 16 en/of 18 koolstof-

atomen. Laatstgenoemde fractie kan zowel een oleïne als een stearine zijn. Bij voorkeur echter worden van laatstgenoemde fracties de gehydrogeneerde stearines toegepast, onder meer die van palmolie, katoenzaadolie enz.

5

De gewichtsverhouding tussen de te heresteren oleïnes van vetten die rijk zijn aan laurinezuurresten enerzijds en vetten en/of fracties die rijk zijn aan vetzuurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen anderzijds kan betrekkelijk eenvoudig worden vastgesteld, afhankelijk van de eigenschappen die men aan het te bereiden hardvet wil verlenen. De gewichtsverhouding zal mede afhankelijk zijn van het type laurinezuurvet, de wijze waarop de fractionering tot stand kwam (een fractionering met een organisch oplosmiddel, dan wel een fractionering in aanwezigheid van een oppervlakte-actieve stof, dan wel een volledig droge fractionering), de hoeveelheid hogersmeltende fractie die werd verwijderd, het type en de hydrogeneringsgraad van het vet dat rijk is aan vetzuurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen en eventueel ook het soort fractie (oleïne of stearine) en de mate waarin laatstgenoemd vet werd gefractioneerd, alsmede de daarbij toegepaste fractioneringstechniek en tot slot het type oliën en vetten waarmee het hardvet volgens de uitvinding wordt gecombineerd ter bereiding van het vet dat in margarine-, halvarine- of bak- en braadvet wordt toegepast.

25 Bij voorkeur wordt het hardvet volgens de onderhavige uitvinding gecombineerd met één of meer oliën die rijk zijn aan meervoudig onverzadigde vetzuren, bijvoorbeeld oliën die tenminste 40 gew.% vetzuurresten die van linolzuur zijn afgeleid bevat; oliën van deze soort zijn bijvoorbeeld saffloerolie, zonnebloemolie, sojaolie, maïsolie, tarwekiemolie, alsmede mengsels van deze oliën en oliën 30 die uit genoemde grondstoffen zijn verkregen, bijvoorbeeld door fractionering en/of gerichte herestering. Laatstgenoemd proces vindt plaats onder condities, waarbij de ten gevolge van herestering gevormde hoger smeltende triglyceriden uitkristalliseren; 35 verwijdering van aldus uitgekristalliseerde hoger smeltende triglyceriden leidt dientengevolge tot triglyceridemengsels met een hoger gehalte aan onverzadigde, en in het bijzonder meervoudig onverzadigde vetzuurresten.

Evenzeer ook kan men het hardvet volgens de onderhavige uitvinding mengen met zowel een linolzuur-rijke olie als met vetten met een hoger smeltpunt, zoals bijvoorbeeld gehydrogeneerde, plantaardige oliën met een stijgsmeltpunt van 25-45°C. Geschikte verhoudingen zijn
5 bijvoorbeeld in zo'n geval 2-15 gew.% hardvet volgens de uitvinding, 5-35 gew.% gehydrogeneerd vet en het restant bij kamertemperatuur vloeibare olie.

Bij voorkeur wordt echter het hardvet volgens de onderhavige uitvinding
10 toegepast bij de bereiding van vetmengsels die geschikt zijn voor toepassing in margarines, halvarines en bak- en braadvetten met een hoog gehalte aan meervoudig onverzadigde vetzurresten. Voor dergelijke produkten wordt bij voorkeur een hoeveelheid van 8-30 gew.% heresterd hardvet gemengd met 92-70 gew.% van één of meer linolzuurrijke oliën
15 met ten minste 40 gew.% linolzuurresten; bij bijzondere voorkeur wordt van het hardvet volgens de uitvinding niet meer dan 15% à 20% toegepast bij de bereiding van margarines die rijk zijn aan linolzuurresten.

Voor dergelijke produkten geschikte hardvetten kunnen zijn samengesteld
20 uit heresterde mengsels van 20-80 gewichtsdelen laurinezuur-rijke fractie en 80-20 gewichtsdelen van een vet, bij voorkeur een stearine van een vet, dat rijk is aan vetzurresten met 16 tot 18 koolstofatomen. Bij bijzondere voorkeur is de gewichtsverhouding tussen de laurinezuur-rijke oleïnes enerzijds en stearines rijk
25 aan C₁₆ en C₁₈-koolstofatomen anderzijds tussen 45 en 65 gewichtsdelen van eerstgenoemde en 35 en 55 gewichtsdelen van laatstgenoemde. De beste resultaten kunnen worden bereikt door gehydrogeneerde oleïnes van palmpitolie met een jodiumgetal van kleiner dan 3 te heresteren met gehydrogeneerde stearines van palmolie met een
30 jodiumgetal van kleiner dan 3.

Van hardvetten bereid uit laatstgenoemde heresterde mengsels wordt bij bijzondere voorkeur 10-14 gew.% gemengd met 90-86 gew.% linolzuur-rijke olie, ter bereiding van voor gezondheidsmargarines
35 geschikte vetten met een lager gehalte aan gekristalliseerde triglyceriden bij lichaamstemperatuur dan margarines bereid met een zelfde hoeveelheid linolzuur-rijke olie doch met andere hardvet-mengsels.

Bij de bereiding van margarine of andere eetbare plastische water-in-vet emulsies kan de vetsamenstelling op de gebruikelijke wijze met een waterfase worden geëmulgeerd bij een temperatuur waarbij de vetsamenstelling vloeibaar is. De emulsie wordt vervolgens in een conventionele, met schraapmessen uitgeruste warmtewisselaar, bijv. van het Votator type, zoals is beschreven in "Margarine" van Andersen en Williams, Pergamon Press (1965), blz. 246 e.v., snel gekoeld. Gewoonlijk wordt de vloeibare emulsie met behulp van een Votator A-eenheid gekoeld van een temperatuur van 35-45°C tot een temperatuur van 5°C tot 25°C en vervolgens, nadat de gekoelde emulsie een rustbuis, bijv. een Votator B-eenheid is gepasseerd, verpakt. Indien de margarine in vloeibare vorm in kuipjes wordt afgevuld, wordt de vloeibare emulsie door één of meer met schraapmessen uitgeruste warmtewisselaars gevoerd en direct in deze kuipjes gebracht.

De waterfase kan de voor margarine gebruikelijke toevoegsels bevatten, bijvoorbeeld emulgatoren, zout en smaakstoffen. In olie oplosbare toevoegsels zoals vitaminen kunnen aan de vetfase worden toegevoegd. Gewoonlijk bedraagt de hoeveelheid vetfase in margarine 75-85% berekend op het gewicht van de emulsie, zulks afhankelijk van de lokale wettelijke voorschriften voor margarine. Men kan echter ook hogere percentages waterfase toepassen voor de bereiding van zogenaamde halvarines, die 35, 40 of 50-60% vet kunnen bevatten.

Het grote voordeel van de onderhavige uitvinding is, dat zij voorziet in de bereiding van margarinevetten, die bij lichaamstemperatuur (ca. 35°C) weinig vaste fase bezitten en derhalve gemakkelijk in de mond smelten en in het totale gebruikstemperatuursgebied goed smeerbaar zijn. De smeerbaarheid kan worden vastgesteld door meting van de hardheid. De hardheid van margarines kan op eenvoudige wijze worden gemeten met behulp van de Conus-penetrometer zoals beschreven in J.A.O.C.S. 36 (1959), 345-348. Naast een meting van de hardheid is het ook van belang andere eigenschappen van de vetten die zijn bereid met het volgens de uitvinding verschaft hardvet te meten: een meting van N.M.R.-waarden, zoals beschreven in "Fette, Seifen, Anstrichmittel" 80, 180-186 (1978), geeft een indicatie van het vaste stofgehalte van het vetmengsel bij de diverse temperaturen.

8003143

De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van onderstaand Voorbeeld.

VOORBEELD

5

Harde vetten werden bereid uit de volgende grondstoffen:

- (1) gehydrogeneerde lager-smeltende fracties van laurinezuur-rijke vetten;
- (1.1) palmpitoleïne (droog-gefractioneerd) gehard tot smeltpunt 41°C , jodiumgetal < 3 ;
- 10 (2) gehydrogeneerd vet, dat rijk is aan vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen;
- (2.1) palmoliestearine (nat-gefractioneerd) gehard tot smeltpunt 58°C , jodiumgetal < 3 ;
- 15 (2.2) palmoliestearine (droog-gefractioneerd) gehard tot smeltpunt 58°C , jodiumgetal < 3 ;
- (2.3) palmolie, gehard tot smeltpunt 58°C , jodiumgetal < 3 .

20 Het smeltpunt, zoals genoemd in deze beschrijving, is het stijgs-
meltpunt, zoals beschreven in Boekennoogen "Analysis and
Characterisation of Oils, Fats and Fat Products", Vol. I, 1964,
Interscience Publishers, blz. 167-170.

25 De bereiding van de harde vetten geschiedde door één of meer vetten
van klasse (1) met één of meer vetten van klasse (2) te mengen en
het verkregen mengsel ongericht te heresteren.

De herestering vond als volgt plaats:

30 Het mengsel van vetten werd tot een watergehalte van minder dan
0,03 gew.% gedroogd en vervolgens bij een temperatuur binnen het
gebied van $110-140^{\circ}\text{C}$ onder roeren in een vat, dat onder een vacuüm
van ongeveer 2 mm kwik werd gehouden, heresterd, waarbij als katalysator
0,01 tot 0,3 of 0,5 gew.% natriumethoxyde werd toegevoegd.
Na ongeveer 20 minuten werd het vacuüm opgeheven. Da katalysator
35 werd geïnactiveerd door het heresterde mengsel met water te wassen,
waarna het mengsel wederom werd gedroogd.

De fractionering werd als volgt uitgevoerd:

a) (Natte) Fractionering met behulp van aceton

Het te fractioneren vet werd in aceton opgelost (gewichtsverhouding vet/aceton 1:5). De oplossing werd in een van een
5 koelmantel en roerorgaan voorziene trechter gegoten en langzaam tot de fractioneringstemperatuur gekoeld. Het mengsel werd gedurende twee uur op deze temperatuur gehouden en vervolgens door een Büchner filter gefiltreerd. Het residu werd
10 tweemaal met aceton gewassen, waarna de aceton uit beide fracties werd gedistilleerd. Voor fractionering bij hoge temperaturen was het noodzakelijk kristalkiemen toe te voegen.

b) Droge fractionering

Het vet werd tot 80°C verhit, in een vat met koelmantel en roerorgaan gegoten en vervolgens langzaam tot de fractioneringstemperatuur afgekoeld. Daarna werd een geringe hoeveelheid vet
15 toegevoegd om de kristallisatie op gang te brengen, die vier uur werd voortgezet, waarna het mengsel door een Büchner filter werd gefiltreerd. De vetsamenstellingen werden bereid door een
20 hardvetsamenstelling te mengen met een vloeibare olie die ten minste 40% meervoudig onverzadigde vetzurresten bevatte. De resultaten zijn samengevat in onderstaande tabel.

In deze tabel staat A-C voor margarinevetten bereid uit 12,9 gew.%
hardvet en 87,1 gew.% zonnebloemolie. De toegepaste harde vetten
25 waren verkregen door herestering van de volgende grondstoffen:

A 44 gewichtsdelen (2,1) en 56 gewichtsdelen (1,1)

B 44 gewichtsdelen (2,3) en 56 gewichtsdelen (1,1)

C 44 gewichtsdelen (2,2) en 56 gewichtsdelen (1,1)

Monster		A	B	C
5	hardheid 5°C	145	110	105
	(g/cm ²) 10°C	115	100	105
	15°C	105	90	95
	20°C	95	85	90
	na 3 weken			
10	hardheid 5°C	175	155	180
	(g/cm ²) 20°C	85	145	100
	na 6 weken			
	hardheid 5°C	175	205	250
	(g/cm ²) 20°C	85	145	100

De hardheden van de margarinemonsters werden gemeten met de door
 15 Haighton ontwikkelde methode, zoals beschreven in J.A.O.C.S. 36
 (1959), blz. 345-348.

De margarines werden als volgt bereid:

20 Het margarinevetmengsel werd met 0,1 gew.% monoglyceriden van
 afgeharde palmolie gesmolten en geëmulgeerd met als waterfase
 een aangezuurde melk, waarbij een emulsie werd verkregen die 80%
 vet bevatte.

De emulsie werd gekristalliseerd en gekoeld tot 15°C in een gesloten,
 25 met schraapmessen uitgeruste warmtewisselaar (Votator A-eenheid).
 De koeltemperaturen in de A-eenheid bedroegen van -6°C tot 10°C
 en 40% van de behandelde emulsie werd gerecirculeerd. Vervolgens
 liet men de gekristalliseerde emulsie een rustbuis (Votator B-
 eenheid) passeren, waarin de emulsie gedurende 160 seconden verder
 30 kristalliseerde, waarna het produkt in nog vloeibare toestand
 werd verpakt in bekers.

C O N C L U S I E S

1. Hardvet dat in margarine-, halvarine-, bak- en braadvetten wordt verwerkt en dat bestaat uit een ongericht heresterd mengsel van gehydrogeneerde, van een laurinezuur-rijk vet afgeleide triglyceriden enerzijds en triglyceriden die zijn afgeleid van een ander gehydrogeneerd vet, dat rijk is aan vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen, anderzijds, met het kenmerk, dat het hardvet is verkregen door heresteren van enerzijds een gehydrogeneerde lager-smeltende fractie van een laurinezuur-rijk vet en anderzijds een gehydrogeneerd vet dat rijk is aan vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen.
2. Hardvet volgens conclusie 1, verkregen door heresteren van enerzijds de gehydrogeneerde lager-smeltende fractie van laurinezuur-rijk vet en anderzijds een gehydrogeneerde fractie van een vet dat rijk is aan verzadigde vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen.
3. Hardvet volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de fractie van een vet dat rijk is aan verzadigde vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen een stearine-fractie is.
4. Hardvet volgens een of meer der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding tussen de laurinezuur-rijke fractie en het vet dat rijk is aan vetzurresten met 16 en/of 18 koolstofatomen (20-80) : (80-20) is.
5. Hardvet volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding (45-65) : (35-55) bedraagt.
6. Margarine-, halvarine-, bak- en braadvet, verkregen door 2-15 gew.% hardvet volgens een of meer der conclusies 1-5 te mengen met 5-35 gew.% gehydrogeneerd vet met een stijgsmeltpunt van 25-45°C en het restant van bij kamertemperatuur vloeibare olie.
7. Margarine-, halvarine-, bak- en braadvet, verkregen door 8-30 gew.% van het hardvet volgens een of meer der conclusies 1-5

te mengen met 92-70 gew.% van een linolzuur-rijke olie.

8. Margarines en halvarines verkregen door emulgeren van het
volgens conclusie 6 of 7 verkregen vetmengsel met een geschikte
5 waterfase.