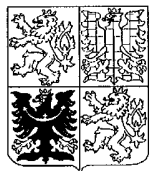


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.05.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.05.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/047176**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/10325**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/52429**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4063

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

A 23 D 9/007

A 23 L 1/308

(71) Přihlašovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Volker Alan David, North Bend, OH, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
140 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Tekutý nestravitelný olej a způsob přípravy

(57) Anotace:

Tekutý přípravek obsahuje kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o teplotě tání nižší než 37°C a pevný polyolový polyester mastné kyseliny o teplotě tání nejméně 37°C. a pevný polyolový polyester mastné kyseliny je pevný nasycený polyolový polyester, pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester, polymerní polyolový polyester nebo jejich kombinace, které jsou krystalizovány společně na pevný nasycený polyolový polyester, za vzniku společných neagregovaných krystalických částic, typicky menších než 10 mm. Tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej se připravuje postupem zahrnujícím krok úplného roztavení nestravitelného oleje a krok krystalizace pevného polyolového polyesteru za současného míchání, které zabráňuje tvorbě klastrů krystalizačních agregátů narušujících tekutost přípravku.

Tekutý nestravitelný olej a způsob přípravy

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká nestravitelného oleje, jehož složkou je pevný nestravitelný olej. Nestravitelný olej je při teplotě okolí a skladování obvykle tekutý. Vynález se týká i způsobu přípravy nestravitelného oleje.

Dosavadní stav techniky

Existuje řada patentů týkajících se materiálů, které mají fyzikální i chuťové parametry triglyceridických tuků, avšak nejsou absorbovány tělem, nebo jen v malé míře. Tyto materiály se označují jako nekalorické tuky, nestravitelné tuky a tukové náhražky. Těmito materiály se zabývají např. U.S. 4 582 927, Fulcher, 15.4.1986 (mastné estery kyseliny malonové); 4 582 715, Volpenhein, 15.4.1986 (alfa acetylované triglyceridy); a 3 579 548, Whyte, 18.5.1981 (triglyceridy alfa-rozvětvených karboxylových kyselin).

Jedním z významnějších nestravitelných tuků je polyester sacharózy (tj. sacharóza v níž je nejméně osm hydroxylových skupin esterifikováno mastnou kyselinou). Tento materiál i jeho použití jako nestravitelného tuku v různých potravinářských výrobcích jsou popsány v U.S. 3 600 186, Mattson, 17.7.1971; 4 368 213, Hollenbach *et al.*, 11.1.1983; a 4 461 782, Robbins *et al.*, 24.6.1984.

Problém doprovázející používání kapalných nestravitelných olejů, tj. olejů o teplotě tání nižší než tělesná teplota (37 °C), je efekt nežádoucího pasivního úbytku oleje způsobený unikáním kapalného nestráveného tuku análním svěračem gastrointestinálního traktu. Pravidelný příjem od malých až k velkým množstvím zcela kapalných forem těchto polyolových polyesterů vede k této pasivní ztrátě. U.S. 4 005 195, Jandacek, 25.1.1977, popisuje kombinaci výšetajících tukových materiálů, jako jsou pevné triglyceridy a pevné polyestery sacharózy, s kapalnými sacharózovými polyestery, čímž lze nežádoucí ztráty ovlivnit.

U.S. 4 797 300 (Jandacek *et al.*) 10.1.1989, popisuje použití určitých pevných sacharózových polyesterů které váží kapalně sacharózové polyestery (SPE) a kapalně triglyceridy, pokud jsou používány v koncentraci 10 až 25 % hmotn. v oleji. Bylo popsáno, že tyto pevné sacharózové polyestery, díky své vazebné kapacitě, jsou výbornými činidly prevence pasivní ztráty kapalných nestravitelných sacharózových polyesterů a jsou také využitelné jako nekalorický pevný nosič pro kapalně stravitelné i nestravitelné oleje v polotuhých potravinářských produktech, jako jsou tuky do pečiva a margariny. Stavebními složkami Jandacekova patentu U.S. 4 797 300 jsou pevné sacharózové polyestery, kde esterovými skupinami jsou krátké řetězce C_{2-10} esterových radikálů nasycených mastných kyselin a jejich směsi a dlouhé řetězce C_{20-24} esterových radikálů nasycených mastných kyselin molárním poměru krátkých ku dlouhým 3:5 až 5:3, a stupeň esterifikace těchto sacharózových polyesterů je 7 až 8. Jandacek *et al.* Též popisuje plastické tuky do pečiva i další potravinářské výrobky obsahující 10 až 25 % hmotn. pevného SPE.

U.S. 4 005 195 (Jandacek), 25.1.1977, popisuje prostředek proti nežádoucí pasivní ztrátě oleje, spočívající v přidání polyesterů jak činidel kontrolujících úbytek oleje. Těmito činidly jsou pevné mastné kyseliny (teplota tání 37°C a vyšší), jejich triglyceridické zdroje a pevné polyolové polyestery mastných kyselin. Konkrétně polyestery C_{10-22} nasycených mastných kyselin jsou doporučovány v množství nejméně 10 % hmotn., výhodně nejméně 20 % hmotn.

U.S. 5 306 514 (Letton *et al.*) 26.4.1994, popisuje jedlý olejový přípravek obsahující a) kapalně nestravitelný olej o kompletní teplotě tání pod 37°C a b) pevný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nad 37°C , přičemž hmotnostní poměr složek b) ku složkám a) je 1:99 až 9:91. Pevný polyolový polyester mastné kyseliny obsahuje (i) polyol s nejméně čtyřmi hydroxylovými skupinami, a nejméně čtyři hydroxylové skupiny jsou esterifikovány a (ii) esterové skupiny zahrnující (a) radikály mastných kyselin volené ze skupiny C_{12} nenasyčených mastných kyselin a vyšších, C_{2-12} nasycených mastných kyselin, nebo jejich směsi a (b) radikály C_{20} nasycených mastných kyselin nebo vyšších, v molárním poměru (a) ku (b) v rozmezí 1:15 až 1:1. V pevných polyolových polyesterech je nejméně 15 % hmotn. radikálů pocházejících z C_{20} nasycených mastných kyselin nebo

vyšších. Dále sklon SCF profilu směsi a) a b) pro 37 až 21,1 °C je mezi 0 a -0,75.

U.S. 5 306 514 (Letton *et al.*) 26.4.1994, popisuje tekuté přípravky obsahující pevný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nad 37 °C, kapalný nestravitelný olej o kompletní teplotě tání pod 37 °C, méně než 90 % hmotn. stravitelného oleje obsahujícího méně než 5 % hmotn. materiálů tuhých při 21 °C a méně než 10% pevného plnidla; přičemž poměr (A) ku (B) je v rozmezí 1:99 až 9:91 a tekutý přípravek má mez trvalé deformace při tlaku maximálně 10 Pa. Pevný polyolový polyester mastné kyseliny obsahuje (i) polyol s nejméně čtyřmi hydroxylovými skupinami a nejméně čtyři hydroxylové skupiny jsou esterifikovány a (ii) esterové skupiny zahrnující (a) radikály mastných kyselin volené ze skupiny C₁₂ nenasycených mastných kyselin a vyšších, C₂₋₁₂ nasycených mastných kyselin, nebo jejich směsi a (b) radikály C₂₀ nasycených mastných kyselin nebo vyšších, v molárním poměru (a):(b) v rozmezí 1:15 až 2:1. V pevných polyolových polyesterech je nejméně 15 % hmotn. radikálů pocházejících z C₂₀ nasycených mastných kyselin nebo vyšších. Dále sklon SCF profilu směsi (A) a (B) pro 37 až 21,1 °C je mezi 0 a -0,75 a souhrnné množství (A) a (B) v přípravku je nejméně 10 % hmotn. Příkladem jsou kapalné přípravky obsahující 65 % hmotn. kapalného stravitelného triglyceridického oleje.

Předmětem předkládaného přípravku je tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej obsahující při teplotě okolí pevnou složku, přípravek, který je za teploty okolí tekutý a lze jej použít jako jedlý nestravitelný olej, vyhovující požadavku nízké pasivní ztráty a s dobrými organoleptickými vlastnostmi z hlediska přípravy jídel.

Podstata vynálezu

Tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej předkládaného vynálezu obsahuje a) kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nižší než 37 °C a b) pevný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nejméně 37 °C. Tekutý nestravitelný olej má konzistenci (K) při teplotě 20 až 40 °C méně než 600 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾, kde K se stanoví z konkrétního tvaru silového zákona

zřejmě viskozity proti rychlosti smykového tření (viz část analytických postupů), a n je index tření (bezrozměrný). Výhodně má tekutý nestravitelný olej konzistenci menší než 400 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾ při teplotě 20 až 40 °C. Tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej obsahuje pevný polyolový polyester mastné kyseliny ve formě malých krystalických částic, typicky o největším rozměru méně než 30 µm, výhodně méně než 10 µm, výhodněji 1 až 30 µm, ještě výhodněji 1 až 10 µm, nejvýhodněji 2 až 5 µm.

Předkládaný vynález dále poskytuje způsob přípravy tekutého nestravitelného oleje obsahujícího a) kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nižší než 37 °C a b) pevný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nejméně 37 °C. Způsob přípravy zahrnuje krok úplného roztavení pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, rychlé ochlazení roztaveného nestravitelného oleje na teplotu krystalizace, rychlé vykryštalování podstatné části pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny a míchání nestravitelného olejového přípravku během krystalizačního stupně, za vzniku tekutého přípravku obsahujícího nestravitelný olej. Po stupni krystalizace a míchání lze zařadit ještě stupeň temperování přípravku po dobu dostatečnou k úplnému dokryštalování pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny a krok přidání stabilizujícího množství ředící kapaliny, typicky kapalného polyolového polyesteru mastné kyseliny k vykryštalizovanému nestravitelnému olejovému přípravku, případně provést oba tyto stupně.

Tyto přípravky lze uchovávat v tekutém stavu při běžných skladovacích teplotách. Běžné skladovací teploty obvykle nejsou vyšší než 50 °C, což jsou teploty obvykle spojené s uchováváním a zpracováváním přípravku v roztaveném stavu. Výroba a uchovávání přípravku v tekutém stavu zjednodušuje zacházení s ním při teplotách okolí a skladování, minimalizuje efekt vyšší teploty na chemickou stabilitu polyolového polyesteru mastné kyseliny. To vede k vyšší stabilitě vůči oxidaci a vyšší chuťové stabilitě potravinářských výrobků obsahujících nestravitelné oleje. Zvláště výhodná je tato vlastnost v případě, že složka nestravitelného oleje, kapalná polyolová polyesterová mastná kyselina, je vyrobena z netvrzeného (nehydrogenovaného) olejového zdroje, jako je např. nehydrogenovaný bavlníkový olej. Tekutý nestravitelný olej předkládaného vynálezu lze dále využít jako nosič pro

řadu dalších složek potravinářských výrobků, jako jsou příchutě, koření a vitaminy.

Stručný popis obrázků

Obrázky 1a až 1c zobrazují monomer, dimer a trimer oktaesteru sacharózy.

Definice

Výraz "nestravitelný" znamená, že materiál je absorbován maximálně ze 70 % hmotn., (výhodně z 20 % hmotn. a méně) trávicím ústrojím člověka.

Výraz "tekutý" znamená schopnost přípravku býti transportován působením gravitace nebo pomocí konvenčních mechanických či pneumatických pump ze zásobníku.

Výraz "teplota okolí" je teplota nižší než nejnižší počáteční krystalizační teplota pevného polyolového polyesteru, který je složkou nestravitelného olejového přípravku.

Výraz "potravinářský" se týká jakéhokoliv způsobu použití souvisejícího s potravinami. Výraz zahrnuje i jednotlivé složky potravinářských výrobků a jejich směsi.

Výraz "obsahující" označuje složky, které současně obsahuje tukový přípravek předkládaného vynálezu. Výraz "obsahující" tedy zahrnuje i přísnější vyjádření "sestavající v podstatě z" a "sestavající z".

Všechny proporcionální údaje jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Podrobný popis vynálezu

Vysoké teploty a účinek kyslíku na přípravek obsahující nestravitelný olej, může vést k jeho termické a oxidativní degradaci. Je proto výhodné neuchovávat nestravitelné oleje při vyšších teplotách, jaké např. jsou ve vytápěných železničních vagónech a výrobních tancích, čili teplotách, které jsou jinak nezbytné pro uchování přípravku v tekutém stavu.

Je proto výhodnější uchovávat a transportovat nestravitelné oleje při nižších teplotách, tj. teplotách okolí, a bez přístupu kyslíku, aby nedocházelo k termické či oxidativní degradaci a zlepšila se kvalita přípravků obsahujících nestravitelné oleje a potravin, které je obsahují. Při nižších teplotách lze také zjednodušit požadavky na přepravu, nižší teploty dovolují tj. levnější a jednodušší přepravní zařízení pro přípravky s nestravitelnými oleji. Teplota okolí, umožňující bezpečnou přepravu a skladování se pohybuje v rozmezí 5 až 50 °C, výhodně 20 až 40 °C.

Komerční ekonomická výroba tekutých nestravitelných olejových přípravků vyžaduje rychlý výrobní postup a přípravy výrobků, s nimiž lze dobře operovat i je skladovat při teplotě okolí. Takový postup typicky musí při teplotě okolí převést nestravitelný olej během 2 h do tekuté formy, výhodně během 30 min. Z komerčních důvodů mají předkládané nestravitelné oleje vyhovující tekutost, takže zcela vytékají vlivem samotné gravitace ze zásobníků, jako jsou železniční tankery, tankery na nákladních autech i výrobní zásobníky. Předkládané nestravitelné oleje výhodně nedrží adhezními silami na vnitřních stěnách zásobníků. Tekutý nestravitelný olej je tedy typicky schopen vytéct ze zásobníku a zanechat pouze relativně tenkou zbytkovou vrstvičku filmu na vnitřním povrchu nádob. Je výhodné, pokud je nestravitelný olej stabilní i během delšího skladování; tj. zůstává v tekutém stavu, nedochází k žádné nebo jen minimální separaci fází nebo usazování pevných krystalických částic.

A. Složení tekutého nestravitelného oleje

Tekutý přípravek s nestravitelným olejem obsahující pevný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nejméně 37 °C a kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání méně než 37 °C lze připravit ve formě tekoucí při skladovacích okolních teplotách. Tento přípravek i po dalším zpracování, včetně úplného opětovného roztavení pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny má výhodně malou pasivní ztrátu a poskytuje potravinám, které jej obsahují dobré organoleptické vlastnosti (tj. pocit v ústech). Předkládaný tekutý přípravek s nestravitelným olejem obsahuje 50 až 99 % hmotn., výhodněji 80 až 97 % hmotn. a nejvýhodněji 85 až 95 % hmotn. kapalného polyolového polyesteru mastné kyseliny. Předkládaný tekutý přípravek s nestravitelným olejem obsahuje 1 až 50 % hmotn.,

výhodněji 3 až 20 % hmotn. a nejvýhodněji 5 až 15 % hmotn. pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny.

Tekutý přípravek s nestravitelným olejem má obvykle konzistenci méně než 600 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾ při teplotě 20 až 40 °C. Tekutý přípravek s nestravitelným olejem má výhodně konzistenci méně než 400 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾, výhodněji méně než 200 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾ a nejvýhodněji méně než 100 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾ při teplotě 20 až 40 °C.

Směsi pevných polyolových polyesterů předkládaného vynálezu s kapalnými nestravitelnými oleji lze dále charakterizovat relativně plochým profilem obsahu pevných složek v širokém rozmezí teplot, od typické laboratorní teploty do teploty tělesné, tj. v rozmezí 21,1 až 37 °C. Sklon profilu SFC se vyjadřuje jako změna v procentuálním podílu pevných složek během jedné teplotní jednotky, ve °F. Typický sklon obsahu pevných tuků (SFC) mezi těmito dvěma teplotami je mezi 0 a -0,75. Obecně platí, že čím větší je procentuální podíl C₂₀ nebo vyšších nasycených radikálů mastných kyselin v pevném polyolovém polyesteru, tím plošší je sklon profilu SFC. Například při obsahu 30 % hmotn. C₂₀ a vyšších mastných kyselin je sklon typicky mezi 0 a -0,5; případně mezi 0 a -0,3.

Stanovení hodnot SFC v rozmezí daných teplot lze provést postupem zahrnujícím PNMR (pulsní nukleární magnetická resonance). Tento postup je v oblasti techniky znám, lze jej vyčíst v *J. Amer. Chem. Soc.* 55, (1978), 328-31 a v *A.O.C.S Official Method Cd. 19-81, Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists Society, 3rd Ed., 1987*; práce uvedeny v odkazech.

1. Pevný polyolový polyester mastné kyseliny

Předkládaný pevný polyolový polyester mastné kyseliny má komletní teplotu tání při nejméně 37 °C (normální tělesná teplota), výhodně při nejméně 50 °C, nejvýhodněji při nejméně 60 °C a maximálně při méně než 500 °C. Pevný polyolový polyester mastné kyseliny je výhodně volen z (i) pevných nasycených polyolových polyesterů, (ii) pevných střídavě esterifikovaných polyolových polyesterů, (iii) polymerních polyolových polyesterů a (iv) jejich kombinací.

Polyoly používané v pevných polyolových polyesterech předkládaného vynálezu výhodně obsahují 4 až 12, výhodněji 4 až 8, nejvýhodněji 6 až 8 hydroxylových skupin. Příkladem výhodných polyolů jsou cukry (monosacharidy, disacharidy i trisacharidy) a cukerné alkoholy obsahující 4 až 11 hydroxylových skupin. Trisacharidy rafinóza a malotrióza jsou příkladem cukrů obsahujících 11 hydroxylových skupin. Výhodné cukry a cukerné alkoholy obsahují 4 až 8, výhodněji 6 až 8 hydroxylových skupin. Příkladem cukrů obsahujících 4 hydroxylové skupiny jsou monosacharidy xylóza a arabinóza a cukerný alkohol erythrit. Vhodné polyoly obsahující 5 hydroxylových skupin jsou monosacharidy galaktóza, fruktóza, manóza a glukóza a cukerný alkohol xylit. 6 hydroxylových skupin obsahuje sorbit. Příkladem použitelných disacharidických polyolů jsou maltóza, laktóza a sacharóza, všechny obsahují 8 hydroxylových skupin. Příkladem dalších vhodných polyolů jsou pentaerythrit, diglycerol, triglycerol, alkylglykosidy a polyvinylalkoholy. Výhodný polyol je sacharóza.

Průměrný stupeň esterifikace pevných polyolových polyesterů mastných kyselin představují nejméně 4 esterové skupiny, tj. nejméně 4 hydroxylové skupiny polyolu jsou esterifikovány mastnou nebo jinou organickou kyselinou. Polyolové polyestery obsahující 3 nebo méně esterových skupin jsou obvykle tráveny v (produkty trávení jsou absorbovány z) zažívacím traktu podobně jako obvyklé triglyceridické tuky nebo oleje. Polyolové estery se 4 a více esterovými skupinami jsou většinou nestravitelné a tudíž nejsou v lidském těle absorbovány. Není nutné, aby všechny hydroxylové skupiny polyolu byly esterifikovány, je však výhodné, aby polyoly neobsahovaly více než 3 neesterifikované hydroxylové skupiny, výhodně nejméně 95 % hydroxylových skupin má být esterifikováno. V případě sacharózových polyesterů je typicky esterifikováno 7 až 8 hydroxylových skupin.

i. Pevné nasycené polyolové polyestery

Pevný nasycený polyolový polyester obsahuje v podstatě a výhodně pouze estery tvořené dlouhými radikály mastných kyselin, typicky normální, obsahující nejméně 14, výhodně 14 až 26, výhodněji 16 až 24 a nejvýhodněji 20 až 24 atomů uhlíku. Zejména výhodné jsou C₂₂ radikály nasycených kyselin. Radikály s nasyceným dlouhým

řetězcem lze použít v libovolné vzájemné kombinaci. Průměrný stupeň esterifikace těchto pevných nasycených polyolových polyesterů odpovídá esterifikaci nejméně 4 hydroxylových skupin polyolu. V případě sacharózových nasycených polyesterů je esterifikováno 7 až 8 hydroxylových skupin. Typicky je esterifikováno nejméně 85 %, výhodně 95 % hydroxylových skupin.

Příklady vhodných radikálů nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem jsou tetradekanoát (myristát), hexadaknoát (palmitát), oktadekanoát (stearát), eikosanoát (arachidát), dokosanoát (behenát), tetrakosanát (lignocerát) a hexakosanoát (cerotát). Jako zdroj radikálů mastných kyselin pro přípravu pevných nasycených polyolových polyesterů jsou přípustné i směsi radikálů ze zcela, nebo převážně hydrogenovaných rostlinných olejů, které obsahují velké množství žádaných nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem. Směsi mastných kyselin z těchto olejů mají výhodně obsahovat nejméně 30 % (výhodně nejméně 50 %, nejvýhodněji nejméně 80 %) požadované mastné nasycené kyseliny s dlouhým řetězcem. Vhodnými olejovými zdroji jsou úplně nebo převážně hydrogenovaný sojový olej, bavlníkový olej, palmový olej, arašídový olej, obilný olej, slunečnicový olej, sezamový olej, řepkový olej s nízkým obsahem erukové kyseliny (tj. kanolový olej) a řepkový olej s vysokým obsahem erukové kyseliny. Tyto oleje se typicky hydrogenují na jodovou hladinu 12 a méně, výhodně 8 a méně.

Příklady pevných polyolových polyesterů použitelné jako pevné složky v tukových přípravcích předkládaného vynálezu jsou oktabehenát sacharózy, oktastearát sacharózy, oktapamitát sacharózy, heltastearát sacharózy, pentastearát xylitu, pentapalmitát galaktózy a hepta- a oktaestery sacharózy s mastnými kyselinami ze sojového oleje a řepkového oleje s vysokým obsahem erukové kyseliny, které byly hydrogenovány na jodovou hladinu 8 a méně.

Pevné nasycené polyolové polyestery obvykle samy krystalizují z kapalného přípravku za vzniku definovaných sferulitických částic, při počáteční krystalizační teplotě nebo při teplotě nižší. Počáteční krystalizační teplota je teplota, při níž začíná pevný polyolový polyester krystalizovat v kapalném polyolovém polyesteru. To jest, pokud je pevný nasycený polyolový polyester rozpuštěn v tavenině obsahující pevný i kapalný polyolový polyester, má nasycený pevný polyolový polyester

sklon vytvářet dobře definovatelné, vysoce uspořádané v podstatě sférické krystaly, tzv. sferulity, při ochlazení na počáteční krystalizační teplotu. V nepřítomnosti jiného pevného nestravitelného oleje nebo olejových složek, jako jsou střídavě esterifikovaný polyolový polyester a polymerní polyolový polyester, krystalizuje normálně nasycený polyolový polyester za vzniku sférických částic, tzv. sferulitů, o průměru (největším rozměru částice) 3 μm nebo více, obvykle 3 až 32 μm , přičemž velikost je funkcí počáteční koncentrace pevného nasyceného polyolového polyesteru v kapalném polyolovém polyesteru a rychlosti míchání aplikovaného během krystalizačního kroku. Jak je zřejmé z dále uvedeného výrobního postupu, rychlé ochlazení během krystalizačního kroku s mícháním vede k diskrétním ne-sferulitickým částicím, typicky menším než 30 μm , výhodně menším než 10 μm (část krystalů jsou velmi malé sferulity). Naproti tomu pomalé ochlazování a nižší rychlost míchání vedou k pomalejší krystalizaci a větším sferulitickým částicím.

Pokud pevný nasycený polyolový polyester krystalizuje společně s dalšími polyesterovými složkami, jako je střídavě esterifikovaný a polymerní pevný polyolový polyester, pevný nasycený polyolový polyester nemá sklon tvořit vysoce uspořádané sferulity.

ii. Pevné střídavě esterifikované polyolové polyestery

Pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester předkládaného vynálezu obsahuje polyolové polyestery, jejichž radikály mastných kyselin tvořící esterové skupiny jsou voleny tak, aby polyolová kostra neobsahovala všechny jednoduché typy esterových skupin. Obecně obsahují tyto polyolové polyestery dva základní typy esterových skupin. Jsou to (a) esterové skupiny pocházející z nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem, jak bylo popsáno výše a (b) radikály odlišné od radikálů uvedených v bodě (a). Pokud jsou tyto odlišné esterové radikály vneseny do molekuly polyolu, která již obsahuje estery s dlouhými řetězci nasycených mastných kyselin, způsobí různou esterifikaci výsledného polyolového polyesteru a též změni jeho krystalickou formu, neboť tento typ látek vytváří krystaly, které se během krystalizace sbalují dohromady. Příčinou tohoto jevu je pravděpodobně vzájemná odlišnost esterových skupin, jako různá délka esterových radikálů (tj. dlouhé proti krátkým řetězcům), nebo další sterické faktory, např. rozvětvené proti

nerozvětveným, nasyceným proti nenasyčeným, aromatické proti alifatickým atd. Polyolové polyestery obsahující dlouhé řetězce a "odlišné" esterové skupiny se proto označují jako "pevné střídavě esterifikované polyolové polyestery".

Pevné střídavě esterifikované polyolové polyestery mají sklon tvořit "asymetrické" nebo nepravidelné molekulové struktury. Lze předpokládat, že asymetrická struktura těchto molekul ovlivňuje normální skladebné vlastnosti symetrických molekul pevných nasycených polyolových polyesterů během společné krystalizace v kapalném polyolovém polyesteru. Tato okolnost brání obvykle neomezenému trojrozměrnému růstu molekul pevných nasycených polyolových polyesterů, indukuje nějaké omezení, nejčastěji způsobuje dvojrozměrný růst krystalů, tj. tvorbu relativně tenkých destičkových částic.

Odlišné skupiny pocházejí z radikálů kyselin volených nenasyčených mastných kyselin s dlouhým řetězcem, nasycených mastných kyselin s krátkým řetězcem, jiných odlišných mastných kyselin a jejich směsí. Výhodné odlišné radikály mastných kyselin jsou radikály s dlouhým řetězcem nenasyčených mastných kyselin.

Radikály nenasyčených mastných kyselin s dlouhým řetězcem mají typicky řetězec přímý (tj. normální), mono- a di-nenasycený, obvykle C_{12} , výhodně C_{12-26} , výhodněji C_{18-22} , nejvýhodněji C_{18} . Příkladem vhodných radikálů nenasyčených mastných kyselin s dlouhými řetězci pro předkládané pevné polyolové polyestery jsou lauroleát, myristoleát, oleát, elaidát, erukát, linoleát, linolenát, arachidonát, eikosapentaenoát. Z hlediska oxidační stability jsou výhodné radikály mono- a di-nenasycených mastných kyselin.

Radikály nasycených mastných kyselin s krátkými řetězci jsou typicky normální, obvykle C_{12} , výhodně C_{6-12} , nejvýhodněji C_{8-12} . Příkladem vhodných radikálů nasycených mastných kyselin s krátkými řetězci jsou acetát, butyrát, hexanoát (kaproát), oktanoát (kaprylát), dekanóat (kprát) a dodekanoát (laurát).

Další odlišné radikály vytvářející estery zahrnují radikály mastných kyselin obsahující nejméně jednu hydroxylovou skupinu esterifikovanou jinou mastnou nebo jinou organickou kyselinou. Příkladem tohoto typu radikálů jsou 12-hydroxy-9-oktadecenová

kyselina (ricinolejová), 12-hydroxy-oktadekanová kyselina, 9-hydroxy-oktadekanová kyselina, 9-hydroxy-10,12-oktadekandienová kyselina, 9,10-dihydroxyoktadekanová kyselina, 12,12-dihydroxyeikosanová kyselina a 18-hydroxy-9,11,13-oktadekatrienová kyselina (kamolenová). Výhodná hydroxy-mastná kyselina je ricinolejová. Jejím výhodným zdrojem je kastorový olej. Dalšími zdroji hydroxy-mastných kyselin jsou hydrogenovaný kastorový olej, strofantový olej, olej ze semen kalendula officinalis, hydrogenovaný strofantový olej a hydrogenovaný olej ze semen kalendula officinalis. řeřišnicový olej, kamalový olej, olej z mallotus discolor a mallotus claoxyloides.

Některé příklady pevných polyolových polyesterů předkládaného vynálezu jsou sorbit hexaester obsahující palmitoleátové a arachidátové radikály v molárním poměru 1:2; oktaester rafinózy obsahující linoleátové a behenátové radikály v molárním poměru 1:3; heptaester maltózy obsahující radikály ze slunečnicového oleje a lignocerátové radikály v molárním poměru 3:4; oktaester sacharózy obsahující oleátové a behenátové radikály v molárním poměru 2:6; a oktaester sacharózy obsahující laurátové, linoleátové a behenátové radikály v molárním poměru 1:3:4. Výhodným materiálem je sacharózový polyester o stupni esterifikace 7 až 8 a jehož radikály pocházejí z C₁₈ mono- a di-nenasycených alkylů a behenátu, v molárním poměru 2:6 až 1,5:6,5.

iii. Pevné polymerní polyolové polyestery

Pevné polymerní polyolové polyestery vznikají polymerací monomeru polyolového polyesteru na molekulu obsahující nejméně dvě oddělené esterifikované polyolové skupiny spojené kovalentní vazbou mezi esterovými skupinami těchto různých polyolových částí. Například dva sacharózové oktabehenátové monomery mohou být zesíťovány mezi mastnými kyselinami za vzniku polymeru. Opakující se jednotky takovýchto polymerních polyolových polyesterů mohou být shodné nebo odlišné, takže druhové označení "polymer" v tomto kontextu zahrnuje i termín "kopolymer". Počet opakujících se monomerů (nebo komonomerů) tvořících zmiňovaný polymerní polyolový polyester se pohybuje v rozmezí 2 až 20, výhodně 2 až 12. Podle způsobu přípravy jsou polymerní polyolové polyestery obvykle oligomery obsahující 2 až 4

monomerní jednotky, tj. dimery, trimery nebo tetramery. Nejtypičtější polymerní polyolový polyester pro předkládané účely je dimer.

Pokud polyol v polymerním polyesteru tvoří sacharóza, je výhodně zcela esterifikována mastnou kyselinou nebo jiným radikálem kyseliny vytvářejícím ester. Sacharózové, zcela esterifikované polymerní polyestery jsou schematicky uvedeny na obr. 1a, 1b a 1c. Nejméně 15 %, výhodně nejméně 45 %, výhodněji nejméně 75 % a nejvýhodněji nejméně 90 % hydroxylových skupin polymerního polyolového polyesterového materiálu by mělo být esterifikováno C_{20} radikály (i delšími) nasycených mastných kyselin. Vhodné polymerní sacharózové polyestery mají průměrnou molekulovou hmotnost 4000 až 60 000, výhodně 4000 až 36 000, výhodněji 5000 až 12 000.

Vhodné radikály nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci, používané pro přípravu předkládaných polymerních polyolových polyesterů (a jejich monomerů) jsou stejné, jako byly uvedeny pro přípravu pevných střídavě esterifikovaných polyolových polyesterů. Při přípravě těchto polymerních polyolových polyesterů lze, jako v případě pevných střídavě esterifikovaných polyolových polyesterů použít jako zdroje radikálů kyselin směsné radikály mastných kyselin z olejů obsahujících významné množství požadovaných nasyceným mastných kyselin s dlouhými řetězci (tj. nejméně 30 % hmotn., výhodně nejméně 50 % hmotn., výhodněji nejméně 80 % hmotn.).

Polyolový polyesterový materiál vytvářející pevné nestavitelné částice používané v předkládaných tukových přípravcích obvykle obsahuje 0 až 99 % hmotn. polymerního polyolového polyesteru a 1 až 100 % hmotn. nepolymerované polyolové polyesterové monomerní složky, výhodně 0 až 90 % hmotn. polymerní složky a 10 až 100 % monomerní složky, výhodněji 0 až 70 % hmotn. polymerní složky a 30 až 100 % monomerní složky, nejvýhodněji 0 až 50 % hmotn. polymerní složky a 50 až 100 % monomerní složky.

2. Způsob výroby pevných polyolových polyesterů mastných kyselin

Pevné polyolové polyestery mastných kyselin, včetně pevných nasycených polyolových polyesterů, pevných střídavě esterifikovaných polyolových polyesterů a pevných polymerních polyolových polyesterů používaných v předkládaném vynálezu, lze připravovat známými

postupy oblasti techniky. Jelikož výhodné pevné polyolové polyestery pro předkládané účely jsou polyestery na bázi sacharózy, je primárně uvedena příprava tohoto typu materiálů.

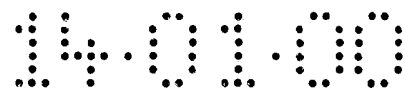
Jedním ze způsobů příprav je reakce mastných acylchloridů se sacharózou. V tomto postupu se používá směs acylchloridu nebo anhydridu mastné kyseliny a sacharózy reagující v jednom kroku, nebo acylchloridy reagují se sacharózou postupně. Jiným postupem přípravy je reakce methylesterů mastných kyselin se sacharózou v přítomnosti mýdel mastných kyselin a bazického katalyzátoru, např. uhličitanu draselného. Viz např. U.S. 3 963 699, Rizzi *et al.*, 15.6.1975; 4 518 772c, Volpenhein, 21.5.1985 a 4 517 360, Volpenhein, 14.5.1985 a U.S.S.N. 417 990 Letton, předloženo 6.10.1989, vše uvedeno v odkazech. Postupy příprav polymerních polyolových polyesterů jsou popsány v U.S. 5 451 416, 19.9.1995 (Johnston *et al.*), uvedeno v odkazech.

V případě methylesterové cesty přípravy pevných polyolových polyesterů se methylestery mastných kyselin smíchají v žádaném poměru a nechají reagovat se sacharózou transesterifikací, za vzniku sacharózových esterů směsných nenasycených/nasycených nebo nasycených mastných kyselin. Výhodné provedení tohoto postupu pracuje s 5 moly směsi methylesterů směsných nenasycených/nasycených nebo nasycených mastných kyselin reagujícími v prvním kroku se sacharózou při 135 °C, za vzniku parciálních esterů sacharózy. Poté se přidá dalších 9 molů směsi esterů a reakce dále pokračuje při 135 °C za sníženého tlaku až k dosažení plánovaného stupně esterifikace.

Pokud pevný polyolový polyester obsahuje dva nebo více typů polyolových polyesterů, tj. pevný nasycený polyolový polyester, pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester a polymerní polyolový polyester, lze tyto složky do přípravku s nestravitelným olejem inkorporovat odděleně, nebo alternativně, lze tyto složky připravit a smíchat předem a následně začlenit do přípravku s nestravitelným olejem. Pokud přípravek obsahuje pevný nasycený polyolový polyester a pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester, je výhodné tyto dva pevné polyestery připravit společně ve stejné esterifikační reakci. Výhodným způsobem přípravy je esterifikace směsi polyolů se směsí alkylesterů nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci (výhodně methylesterů), alkylesterů odlišných mastných kyselin (výhodně methylesterů) volených z alkylesterů nasycených mastných kyselin

s krátkými řetězci, alkylesterů nenasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci, alkylesterů odlišných kyselin a jejich směsí. Při společné přípravě dochází ke zcela náhodné esterifikaci polyolových hydroxylových skupin radikály nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci a radikály odlišných mastných kyselin. Aby bylo zaručeno, že určitá část pevných polyolových polyesterů bude esterifikována výhradně radikály nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci, musí směs radikálů obsahovat vyšší podíl radikálů nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci proti radikálům odlišných kyselin. Například sacharóza obsahuje 8 esterifikovatelných hydroxylových skupin. Podle délky esterového řetězce a dalších provozních podmínek, je v případě požadovaného významnějšího množství (10 % hmotn. a více) okta-nasycených a hepta-nasycených polyesterů sacharózy směsí methylesterů nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci a methylesterů nenasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci, vhodný molární poměr nasycených k nenasyceným 6:2 nebo vyšší. Například pro velmi výhodný pevný polyolový polyester byl použit molární poměr 6,5:1,5 C₂₂ nasyceného esteru mastné kyseliny k bavlníkovému oleji obsahuje asi 73 % nenasycených složek). Výsledkem byl obsah 20 % molárních okta-nasycených a hepta-nasycených polyesterů sacharózy (jako pevného nasyceného polyolového polyesteru) a zbytek (tj. 80 % molárních) polyesterů jsou v podstatě okta- a hepta- substituované, obsahují směs radikálů z nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci a radikálů z nenasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci (jako pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester). Rostoucí podíl radikálů z nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci vůči radikálům z nenasycených vede k vyššímu podílu pevného polyesteru převedeného na nasycené polyolové polyestery; naopak klesající podíl radikálů z nasycených mastných kyselin s dlouhými řetězci vůči radikálům z nenasycených vede k nižšímu podílu pevného polyesteru převedeného na nasycené polyolové polyestery.

Pro přípravu předkládaných sloučenin lze použít i směsné radikály mastných kyselin pocházející ze zdrojů obsahujících podstatné množství požadovaných nenasycených nebo nasycených kyselin. Směsné radikály mastných kyselin z olejů by měly obsahovat nejméně 30 % hmotn. (výhodně nejméně 50 % hmotn., nejvýhodněji nejméně 80 % hmotn.) požadovaných nenasycených nebo nasycených kyselin. Například místo



čistých C_{12-26} nenasycených mastných kyselin lze použít radikály mastných kyselin z řepkového či sojového oleje. Vytvrzené (tj. hydrogenované) mastné kyseliny z řepkového oleje lze použít místo čistých C_{20-26} nasycených mastných kyselin. Výhodně lze kyseliny C_{20} i vyšší (nebo jejich deriváty - např. methylestery) koncentrovat, např. destilací. Mastné kyseliny z oleje kernelové palmy nebo z kokosového oleje lze použít jako zdroj C_{8-12} kyselin. Příkladem použití zdrojových olejů při přípravě pevných polyolových polyesterů předkládaného vynálezu je příprava pevného sacharóзовého polyesteru využívající mastné kyseliny ze slunečnicového oleje obsahujícího vysoký podíl kyseliny olejové a z kompletně hydrogenovaného řepkového oleje s vysokým obsahem kyseliny erukové. Po úplné esterifikaci sacharózy směsí (1:3 hmotn. díly) methylesterů mastných kyselin pocházejících z těchto zdrojů bude výsledný sacharóзовý polyester obsahovat nenasycené radikály C_{18} a nasycené radikály C_{20} i vyšší v poměru 1:1 a 28,6 % hmotn. z celkového množství mastných kyselin v polyesteru bude tvořeno C_{20} a C_{22} mastnými kyselinami. Čím vyšší je podíl požadovaných nenasycených a nasycených mastných kyselin při přípravě pevného polyolového polyesteru, tím účinněji vzniklý pevný polyester váže kapalně oleje.

Jedním ze způsobů přípravy těchto materiálů je syntéza monomerního polyolového polyesteru podle známých postupů esterifikace, transesterifikace a/nebo interesterifikace a následná polymerace monomerů. Polymeraci lze iniciovat a provádět řadou popsanych způsobů, včetně např. fotochemických reakcí, reakcí s ionty přechodných kovů, tepla, s využitím volných radikálových iniciátorů jako je di-t-butyl peroxid.

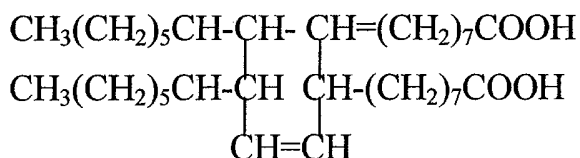
Alternativně lze polymerní polyolové polyestery připravit přímo esterifikací a/nebo interesterifikací polyolových materiálů polybazickými polymerizovanými mastnými kyselinami nebo jejich deriváty. Například, polymerní polyolové polyestery lze připravit reakcí acylchloridů nebo anhydridů požadovaných esterifikačních polymerních kyselin se sacharózou, výhodně s využitím postupné esterifikace, jak byla popsána při přípravě střídavě esterifikovaných polyolových polyesterů. Polymerní polyolové polyestery lze rovněž připravit reakcí methylesterů požadovaných polymerních kyselin se sacharózou v přítomnosti mastných mýdel a bazického katalyzátoru, např. uhličitanu draselného,

jak bylo rovněž popsáno u přípravy střídavě esterifikovaných polyolových polyesterů.

Při použití výše uvedených postupů přípravy sacharózových polyesterových materiálů obsahujících nepolymerní i polymerní mastné kyseliny, je molární poměr nepolymerního materiálu k polymernímu v rozmezí 2:6 až 4:4.

Při volbě acylchloridových nebo methylesterových postupů pro esterifikaci polyolu již polymerizovanou mastnou kyselinou lze použít řadu pre-polymerních mastných kyselin. Jedna třída vhodně polymerizovaných mastných kyselin obsahuje alifatické dibasické kyseliny s dlouhým C_{28-44} řetězcem. Obvykle jsou připravovány polymerací nenasycených mastných C_{14-22} kyselin. Např. Kyselinu linolovou lze polymerizovat teplem na dimerní kys. linolovou:

teplem



Obecné příklady polymerizovatelných kyselin tohoto typu jsou kyseliny obsahující více dvojných vazeb (polynenasycené kyseliny), jako např. oktadekadienové kyseliny obsahující dvě dvojně vazby, např. linolová a okteadekatrienové kyseliny obsahující tři dvojně vazby, jako např. linolenová nebo eleostearová kyselina. Další běžné polymerizovatelné polynenasycené kyseliny C_{14-22} , které lze použít k esterifikaci polyolů a tedy vytvářející předkládané polymerní polyolové polyestery jsou oktadekatrienová kyselina (např. likaniková kys.), actadectetraenová kyselina (např. parinariková kys.) eicosadienová kyselina, eicosatrienová kyselina (arachidonová kys.), 5,13-docosadienová kyselina a klupanodonová kyselina. Mono-nenasycené kyseliny, jako olejová, elaidová a eruková lze rovněž použít při přípravě dimerních kyselin s vhodně dlouhými řetězci a použít jako pevné polyolové polymerní částice v předkládaném vynálezu.

Směsné radikály mastných kyselin z olejových zdrojů obsahujících významné množství požadovaných polymerizovatelných poly- nebo mono-nenasycených mastných kyselin lze použít při přípravě polyolových polyesterových polymerních materiálů používaných v předkládaném vynálezu pro tvorbu pevných částic. Směsné mastné kyseliny z těchto zdrojů výhodně obsahují nejméně 30 % hmotn. (výhodněji nejméně 50 % hmotn., nejvýhodněji nejméně 80 % hmotn.) požadovaných polymerizovatelných poly- nebo mono-nenasycených mastných kyselin.

Ilustrativním přírodním zdrojem bohatým na kyselinu linolovou je sojový olej, bavlníkový olej, arašídový olej, obilný olej, sezamový olej, slunečnicový olej, světlicový olej, lněný olej a perrilový olej. Velmi dobrým zdrojem likanikové kyseliny je olej z oiticicie a tonkový olej obsahuje vysoké koncentrace eleostearové kyseliny. Rybí oleje, např. herynkový, menhaden, sardinkový a lososový, jsou též vhodnými zdroji polymerizovatelných kyselin, zejména vyšších mastných kyselin, jako je arachidonová a klupanodonová. Další oleje, např. tallový olej, dehydratovaný kastorový olej, olivový olej a řepkový olej též obsahují významné množství vhodných nenasycených kyselin. Například olivový olej obsahuje kyselinu olejovou, řepkový olej kyselinu erukovou.

Výhodné polybazické polymerizovatelné mastné kyseliny a jejich deriváty pro přípravu polymerních polyolových polyesterů zahrnují dibazické kyseliny připravené dimerizací mastných kyselin nebo nižších esterů mastných kyselin odvozených od poly-nenasycených rostlinných olejů jako je sojový olej nebo bavlníkový olej i od živočišných tuků jako je lůj.

Všechny uvedené typy polybazických polymerizovatelných mastných kyselin lze připravit různými známými postupy oblasti techniky. (Viz Lutton: U.S. 3 353 967, vyd. 21.11.1967; Goebel: U.S. 2 482 761, vyd. 27.9.1949; Harrison *et al.*: U.S. 2 731 481, vyd. 17.1.1956 a Barrett *et al.*: U.S. 2 793 219, vyd. 21.5.1957, všechny práce uvedeny v odkazech).

Jak bylo zmíněno, směs polymerizovaných a nepolymerizovaných polyolových polyesterů lze připravit reakcí polyolu s polymerními i nepolymerními esterifikujícími mastnými kyselinami nebo jejich deriváty. Výhodným postupem přípravy zvláště výhodných pevných

sacharózových polyesterových materiálů obsahujících sacharóзовé polyesterové polymery je částečná polymerace frakcionovaného nebo nefrakcionovaného řepkového oleje s vysokým obsahem methylesterů kyseliny erukové (HEAR), tvrzení a reakce se sacharózou. Jiný způsob přípravy těchto zvláště výhodných pevných sacharózových polyesterů spočívá v běžné esterifikaci kapalného sacharóзовého polyesterového materiálu skupinami z mastných kyselin z řepkového oleje s vysokým obsahem kyseliny erukové, částečné polymeraci výsledného kapalného sacharóзовého polyesteru a vytvrzení výsledného polymerního materiálu.

3. Kapalný polyolový polyester mastné kyseliny

Klíčovou složkou předkládaného přípravku obsahujícího nestravitelný olej je kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nižší než 37°C. Kapalně nestravitelné požitelné oleje vhodné pro použití v předkládaných přípravcích zahrnují kapalně polyolové polyester (viz Jandacek: U.S. 4 005 195, vyd. 25.1.1977); kapalně estery trikarballylových kyselin (viz. Hamm: U.S. 4 508 746, vyd. 2.4.1985); kapalně diestery dikarboxylových kyselin jako jsou deriváty kyseliny malonové nebo jantarové (viz Fulcher: U.S. 4 582 927, vyd. 15.4.1986); kapalně triglyceridy α -rozvětvených karboxylových kyselin (viz Whyte: U.S. 3 579 548, vyd. 18.5.1971); kapalně ethery a estery obsahující neopentylovou skupinu (viz Minich: U.S. 2 962 419, vyd. 9.11.1960); kapalně mastné polyethery polyglycerolu (viz Hunter *et al.*: U.S. 3 932 532, vyd. 13.1.1976); kapalně alkylglykosidy polyesterů mastných kyselin (viz Meyer *et al.*: U.S. 4 840 815, vyd. 20.6.1989); kapalně polyester dvou etherově vázaných hydroxypolykarboxylových kyselin (např. citrónové nebo isocitrónové) (viz Huhn *et al.*: U.S. 4 888 195, vyd. 19.12.1988); a kapalně estery epoxidicky nastavovaných polyolů (viz White *et al.*: U.S. 4 861 613, vyd. 29.8.1989); i kapalně polydimethylsiloxany (např. Fluid Silicones firmy Dow Corning). Všechny uvedené patenty, týkající se kapalných nestravitelných olejů jsou zahrnuty mezi odkazy.

Výhodné kapalně nestravitelné oleje jsou kapalně polyolové polyester obsahující kapalný cukerný polyester, kapalný polyester cukerného alkoholu a jejich směsi. Výhodné cukry a cukerné alkoholy pro přípravu těchto kapalných polyolových polyesterů jsou erythrit,

xylit, sorbit a glukóza, zvláště výhodná je sacharóza. Výchozí cukr nebo cukerný alkohol pro přípravu kapalných polyolových polyesterů se výhodně esterifikuje mastnými C_{8-22} kyselinami, nejvýhodněji C_{8-18} kyselinami. Vhodné přirozené zdroje těchto kyselin jsou mastné kyseliny z obilného oleje, bavlníkového oleje, arašídového oleje, sojového oleje, kanolového oleje (tj. mastné kyseliny odvozené od řepkového oleje s vysokým obsahem kyseliny erukové), slunečnicového oleje, sezamového oleje, světlicového oleje, frakcionovaného palmového oleje, oleje z kernelové palmy, kokosového oleje, mastné kyseliny z oleje a vepřového sádla.

Kapalné nestavitelné polyolové polyestery jsou látky obsahující minimum složek, které se při tělesné teplotě (tj. 37°C) nacházejí v pevném skupenství. Tyto kapalné polyolové polyestery typicky obsahují esterové skupiny o vysokém podílu C_{12} i nižších radikálů mastných kyselin nebo vysoký podíl C_{18} i vyšších radikálů nenasyceným mastných kyselin. V případě kapalných polyolových polyesterů s vysokým obsahem nenasycených C_{18} a vyšších radikálů mastných kyselin je nejméně polovina inkorporovaných mastných kyselin nenasycených. Výhodné nenasycené mastné kyseliny jsou olejová, linolová a jejich směsi.

Některé příklady specifických kapalných polyolových polyesterů vhodných pro předkládaný vynález: tetraoleát sacharózy, pentaoleát sacharózy, hexaoleát sacharózy, heptaoleát sacharózy, oktaoleát sacharózy, hepta a oktaestery nenasycených mastných kyselin ze sojového oleje, mastných kyselin z kanolového oleje, mastných kyselin z bavlníkového oleje, mastných kyselin z obilného oleje, mastných kyselin z arašídového oleje, mastných kyselin z oleje kernelové palmy, mastných kyselin z kokosového oleje, tetraoleát glukózy, glukózové tetraestery mastných kyselin z kokosového oleje nebo nenasycených mastných kyselin ze sojového oleje, manóзовé tetraestery směsných mastných kyselin ze sojového oleje, galaktózové tetraestery kyseliny olejové, arabinózové tetraestery kyseliny linolové, tetralinoleát xylózy, pentaoleát galaktózy, tetraoleát sorbitu, sorbitové hexaestery nenasycených mastných kyselin ze sojového oleje, pentaoleát xylitu a jejich směsi.

Kapalné polyolové polyestery vhodné pro předkládané přípravky lze připravit řadou postupů známých v oblasti techniky. Tyto postupy

zahrnují: transesterifikaci polyolu (tj. cukru nebo cukerného alkoholu) methyl-, ethyl- nebo glycerol-estery příslušných kyselin s využitím různých katalyzátorů; acylace polyolu acylchloridem; acylace polyolu anhydridem kyseliny; a acylace polyolu přímo zvolenou kyselinou. (Viz např. U.S. 2 831 854, 3 600 186, 4 517 360 a 4 518 772, všechny uvedeny v odkazech. Všechny tyto patenty popisují vhodné potupy příprav polyolových polyesterů.)

4. Další přísady jedlých tuků

Tekuté přípravky obsahující nestravitelný olej případně obsahují další přísady, pokud tyto neovlivňují negativně tvorbu tekutého nestravitelného oleje. Vhodné jsou nejrůznější přísady, za předpokladu, že jsou požitelné, esteticky přijatelné a kompatibilní s ostatními složkami přípravku. Přísady zahrnují požitelné složky, stravitelné oleje a pevné látky, vitaminy rozpustné v tucích, vůně a koření, emulsifikátory, činidla omezující rozstříkávání, chelatační činidla, činidla snižující lepidlost, anti-oxidanty, protipěnové přísady (zejména pro účely smažení) apod.

5. Tvorba ztužených nestravitelných olejů

Za obvyklých okolností, nikoli v podmínkách předkládaných postupů, přípravky obsahující nestravitelné oleje krystalizují z kapalně taveniny za vzniku ztužených netekutých olejů při rychlém ochlazení z teploty taveniny na krystalizační teplotu pevného polyolového polyesteru nebo nižší (např. na teplotu kolem 37 °C) v klidných podmínkách. Tento ztužený netekutý nestravitelný olej obsahuje podíl kapalně nestravitelného oleje, který prakticky všechen zůstává v krystalické matici vykrystalovaného pevného polyolu mastné kyseliny. Tato matrice poskytuje požadovanou kontrolu pasivní ztráty nestravitelného oleje. Složení a způsob přípravy potravinářského přípravku by měly být voleny tak, aby umožňovaly dostatečně rychlé ochlazení nestravitelného oleje z teploty taveniny na nižší teplotu, zejména v případě, že směs není při chlazení míchána, tak aby pevný polyolový polyester mastné kyseliny vykrystaloval do žádoucí krystalické formy, která umožňuje kontrolu pasivní ztráty oleje. Obecně je tato rychlost ochlazování od počáteční krystalizační teploty taveniny

na nejnižší krystalizační teplotu (nejnižší teplota tání pevné polyolové polyesterové složky) vyšší než $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, výhodněji vyšší než $2,5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ a nejvýhodněji vyšší než $25\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. V případě polymerního polyolového polyesteru, který je schopen vytvářet vhodné krystalické formy pro kontrolu pasivní ztráty oleje i při pomalejším ochlazování, je rychlost ochlazování vyšší než $0,03\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ v klidových podmínkách dostatečná pro dosažení žádoucí struktury.

Jestliže přípravek s nestravitelným olejem obsahující jakýkoli pevný polyolový polyester mastné kyseliny, nebo kombinaci pevného nasyceného polyolového polyesteru mastné kyseliny, pevného střídavě esterifikovaného polyolového polyesteru mastné kyseliny a polymerního polyolového polyesteru mastné kyseliny, začne krystalizovat (nebo společně krystalizovat), první krystalky (nebo směsné krystaly) se objeví jako diskrétní neagregované jednotky, suspendované v kapalném polyolovém polyesteru mastné kyseliny. V klidových podmínkách ochlazování, např. v případě, že nestravitelný tuk byl do potravinářského výrobku začleněn při pečení nebo smažení, tyto diskrétní neagregované jednotky rostou jako krystalické kontinuum a začínají vytvářet klastry a malé shluky o velikosti nejméně $3\text{ }\mu\text{m}$, dispergované v kapalném nestravitelném oleji. Tyto malé agregované klastry částic mohou vytvářet řadu forem a tvarů, včetně sférických, destičkových, vláknitých nebo tyčinkových, případně jejich kombinaci, typické tvary jsou však sférické a destičkovité. Tenčí agregáty částic, destičkovité útvary, jsou z hlediska efektivnější kontroly pasivní ztráty kapalně polyolové polyesterové složky přípravku s nestravitelným olejem výhodnější. Destičkovité částice mají výhodně mocnost $0,1\text{ }\mu\text{m}$ a nižším výhodně $0,05\text{ }\mu\text{m}$ a nižší. Při pokračující krystalizaci se destičky zvětšují, vytvářejí klastry a větší agregáty částic, vzniká porézní charakter struktury, schopný zachytit významné množství kapalně polyolového polyesteru. Lze předpokládat, že takový porézní struktura s její schopností absorbovat významné množství kapalně polyolového polyesteru je důvodem, proč destičkovitý typ částic poskytuje efektivní kontrolu pasivní ztráty oleje, a vede ke vzniku ztuženého netekutého nestravitelného oleje.

B. Způsob výroby tekutého přípravku obsahujícího nestravitelný olej

Předkládaný vynález poskytuje dále způsob výroby tekutého nestravitelného oleje, který obsahuje a) kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nižší než 37 °C a b) pevný polyolový polyester o kompletní teplotě tání nejméně 37 °C. Postup zahrnuje kroky úplného roztavení přípravku s nestravitelným olejem, který obsahuje pevný polyolový polyester mastné kyseliny, rychlé ochlazení taveniny nestravitelného oleje na krystalizační teplotu, rychlou krystalizaci alespoň podstatné části pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny a míchání přípravku s nestravitelným olejem během krystalizačního kroku za vzniku tekutého přípravku s nestravitelným olejem. Po kroku krystalizace a míchání lze případně ještě zařadit krok temperování vykryštalovaného přípravku s nestravitelným olejem po dobu dostatečnou k dokončení krystalizace veškerého pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, krok přidání stabilizujícího množství ředící kapaliny, typicky kapalného polyolového polyesteru mastné kyseliny, k vykryštalovanému přípravku s nestravitelným olejem, případně provést oba kroky.

Předkládaný postup přípravy tekutého přípravku s nestravitelným olejem typicky vyžaduje nejméně 5 min a obecně méně než 3 h, výhodně nejméně 5 min obecně méně než 2 h, výhodněji nejméně 15 min a ne více než 30 min.

Nehledě na teorii je zřejmé, že krystalizace pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny popisovaná v předkládaném vynálezu je řízena kineticky. Jako u každé kineticky řízené reakce lze při zastavení děje předpokládat, že nastala dynamická rovnováha. Tedy, s další změnou podmínek reakce probíhá dál, eventuálně i zpět. Takovýmto způsobem za dosažení dynamické rovnováhy rovněž krystalizuje pevný polyolový polyester mastné kyseliny. Dynamická rovnováha nastává v okamžiku, kdy část pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny je stále ještě rozpuštěna v kapalném polyolovém polyesteru, ale převážná část již vykryštalovala. rychlost krystalizace pevného polyolového polyesteru závisí na několika faktorech, jako je molekulové složení pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, koncentrace pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, vykryštalizovaný podíl pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny vzhledem k části rozpuštěné v kapalném polyolovém polyesteru mastné kyseliny a rozdíl teplot mezi počáteční teplotou krystalizace pevného polyolového

polyesteru mastné kyseliny a krystalizační teplotou. Při počátku krystalizace pevný polyolový polyester krystalizuje vysokou rychlostí. S postupující krystalizací její rychlost klesá, případně (výhodně) až k nule. Poté, pokud je roztok dále ochlazen, rovnováha se posune směrem k další krystalizaci pevného polyolového polyesteru z roztoku kapalného polyolového polyesteru. Pokud tímto malým snížením teploty krystalizuje jen malý podíl pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, lze předpokládat, že v nepřítomnosti míchání budou krystaly vznikat jako diskrétní neagregované částice suspendované v kapalném polyolovém polyesteru mastné kyseliny, nebo budou růst na již přítomných agregátech částic. Diskrétní částice se budou shlukovat a vytvářet malé agregáty, typicky o velikosti několik μm . V případě krystalizace probíhající při míchání, vzniklé malé agregáty se dále nespojují v klastry ani k velké matici krystalického agregátu a tím uchovávají tekutost nestravitelného oleje.

Předkládaný tekutý přípravek s nestravitelným olejem lze vyrábět na krystalizačním a míchacím zařízení, obvykle používaném při krystalizaci tuků. Lze použít vsádkový i kontinuální způsob, kontinuální je výhodnější. Základním požadavkem na zařízení je možnost rychlého ochlazení taveniny směsi polyolových polyesterových složek na teplotu krystalizace a vykrytalizování podstatné části pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny na tekutý přípravek s nestravitelným olejem.

1. Roztavení přípravku obsahujícího nestravitelný olej

Prvním krokem předkládaného postupu je tavení pevných polyolových polyesterů mastných kyselin v kapalném polyolovém polyesteru při teplotě o trochu vyšší než je teplota, při níž roztaje poslední zbytek pevného polyolového polymeru. Výhodně se teplota přípravku zvýší na teplotu o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyšší, než je teplota kompletního roztavení pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny.

V roztaveném stavu je přípravek s nestravitelným olejem obvykle transparentní a čirý. Počátek krystalizace pevného polyolového polyesteru je proto jasně patrný (při teplotě počátku krystalizace a nižší), neboť kapalný polyolový polyester se zakalí a zamlžší. "Počáteční krystalizační teplotu" pro pevný polyolový polyester mastné kyseliny lze

stanovit níže uvedeným postupem v části věnované analytickým postupům.

2. Krystalizace pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny

Další krok postupu zahrnuje rychlou krystalizaci podstatné části pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, tj. nejméně 50 % hmotn., výhodně více než 80 % hmotn., výhodněji více než 95 % hmotn. a nejvýhodněji více než 99 % hmotn. Tento krok dále zahrnuje kroky snížení teploty roztaveného přípravku s polyolovým polyesterem na krystalizační teplotu pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny a udržení přípravku na této krystalizační teplotě po dobu dostatečně dlouhou k vykryštalizování podstatného množství pevného polyolového polyesteru. Krystalizační teplota se výhodně pohybuje v rozmezí od teploty počátku krystalizace a teploty o 25 °C nižší, výhodně o 10 °C nižší. Pokud pevný polyolový polyester mastné kyseliny obsahuje dva nebo několik různých pevných polyolových polyesterů mastných kyselin, s různými počátečními teplotami tání, výhodná teplota krystalizace je nižší, než nejnižší počáteční teplota tání ze všech přítomných složek, výhodně o nejméně 5 °C, výhodněji o nejméně 10 °C. Nejvýhodnější krystalizační teplota pevného polyolového polyesteru se pohybuje v rozmezí skladovacích teplot pro tekuté nestravitelné oleje, typicky mezi 15 až 40 °C. Je zřejmé, že při nižší krystalizační teplotě se průběh krystalizace pevného polyolového polyesteru zrychluje.

Krok rychlé krystalizace pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny typicky probíhá méně než 30 min, výhodně méně než 5 min, výhodněji méně než 30 s, nejvýhodněji méně než 15 s. Obvykle je zapotřebí 15 až 30 s, podle typu zvoleného krystalizačního zařízení. Zatímco tento krystalizační krok lze provést během 30 min., pro provedení dalších výhodných kroků je zapotřebí ještě další doby.

Postup rovněž zahrnuje krok krystalizace pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny za míchání při krystalizační teplotě. Zavedení míchání během krystalizace vede ke krystalizaci pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny ve formě diskrétních krystalů a neagregovaných krystalových destiček. Míchání krystalizující směsi zastavuje růst krystalů na již vyvinutých krystalických útvech, které by se již mohly separovat z kapalné fáze. Též se předpokládá, že malé

krystalické destičky agregují do malých částicových shluků, jimž míchání brání dále se shlukovat do klastrů a větších agregátů, které by způsobovaly tuhnutí přípravku. Během krystalizačního kroku se míchání provádí rychlostí 400 až 8000 s⁻¹, výhodněji 500 až 6000 s⁻¹.

Krystalizační krok lze provádět v zařízení obsahujícím tepelný výměník vybavený možností oškrabovat či smetat stěny, ve šnekovém tepelném výměníku či ekvivalentním zařízení, v reaktorech vybavených míchadlem a zařízením na oškrabávání stěn, v deskových a rámových tepelných výměnících, v trubicových či škeblovitých výměnících. Ve vhodném zařízení lze přípravek ochlazovat rychlostí 0,4 až 300 °C/min, výhodněji 0,8 až 150 °C/min. Příkladem vhodného zařízení jsou jednotky Cherry Burrell Votator, Girdler "A"; Sollich Turbo Temperer; a Groen Model #DR©, používaný při výrobě margarínu a tuku do pečiva; a jednotky Aasted pro temperování čokolády. Výhodným zařízením je Votator, který obsahuje ocelovou hřídel rotující v trubici ochlazované z vnějšku chladícím médiem. Rotující hřídel je vybavena škrabkou rotující velkou rychlostí, která je tlačena proti chladnému vnějšímu povrchu a průběžně oškrabuje krystalizující přípravek z vnitřního povrchu trubice. Odkazy na tyto běžné jednotky : Greenwell, B.A., J. Amer. Oil Chem. Soc., březen 1981, 206-207; Haighton, A. J., J. Amer. Oil Chem. Soc., 1976, vol. 53, 397-9; Wiedermann, L.H., J. Amer. Oil Chem. Soc., vol. 55, 826-7; Beckett, S.T., ed., Industrial Chocolate Manufacture and Use, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988, 185-9. Všechny tyto dokumenty jsou zahrnuty mezi odkazy.

Tepelný výměník vybavený zařízením na oškrabávání stěn je výhodným zařízením při rychlé ochlazení a krystalizaci přípravku při rychlém míchání, typicky při rychlosti ochlazování 8 až 300 °C/min. Teplota chladícího média musí být dostatečně nízká pro rychlé ochlazení krystalizujícího polyolového polyesteru, na druhé straně nesmí způsobovat přílišné lepení polyolového polyesteru na studené povrchy zařízení. Teplota chladícího média se typicky pohybuje v rozmezí -23 až 20 °C, výhodněji v rozmezí -6,7 až 7°C. Typickým chladícím médiem je kapalný amoniak, solanka i jiné chladící směsi.

Roztavený olej lze také před vstupem do tepelného výměníku se zařízením na seškrabávání stěn předchladit na teplotu blízkou plánované teplotě počáteční krystalizace, jak bylo uvedeno výše, pomocí zvláštního tepelného výměníku.

Obecně platí, že rychlost aplikovaného míchání během krystalizace musí být úměrná rychlosti krystalizace pevného polyolového polyesteru. Např. pokud krystalizační teplota je výrazně nižší než teplota počáteční krystalizace, tj. krystalizace probíhá velmi rychle; je třeba pro dosažení žádoucí krystalické formy destičkových částic aplikovat vysokou rychlost míchání. Samozřejmě pokud rychlost krystalizace příliš přesahuje rychlost míchání, takže během ní vznikají velké agregáty částic, musí míchání pokračovat i po zpomalení i zastavení krystalizace, aby došlo k rozbití velkých agregátů a vznikl tekutý přípravek.

Po kroku rychlé krystalizace polyolového polyesteru doprovázené mícháním, vedoucí ke vzniku diskrétních neagregovaných krystalových částic, je výhodné pokračovat v míchání vykrytalovaného přípravku při teplotě krystalizace po dobu dostatečnou k dokrystalování veškerého pevného polyolového polyesteru. Pokračující míchání slouží k rozbití velkých částicových agregátů a jiných trojrozměrných krystalických matic, které v nemíchané směsi obvykle vznikají. Toto pokračující míchání předchází vzniku "mrtvých zón" v krystalizačním zařízení, které umožňují lokální vznik ztuženého přípravku. Pokračující míchání se typicky provádí po dobu 2 s, výhodně 5 min., výhodněji 10 min. Obvykle však ne déle než 2 h., výhodněji ne déle než 30 min.

Pokračující míchání může být prováděno nižší rychlostí, než míchání při krystalizaci. Během kroku pokračujícího míchání se rychlost míchání pohybuje v rozmezí 10 s^{-1} až 8000 s^{-1} . Výhodným typem zařízení pro krok pokračujícího míchání je libovolná míchaná nádoba s výpustí, výhodně pracující bez přístupu vzduchu a možnosti jeho inkorporace do polyolového polyesterového přípravku, a vybavená termostatem. Vhodným zařízením, které umožňuje oškrabávání stěn, obsahující výpusť a otevřený tank s míchadlem je Krueterův hnětací kotel (Beckett, S.T., ed., Industrial Chocolate Manufacture and Use, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988, str.183-4). Krok pokračujícího míchání lze provádět i ve dvou či více oddělených částech zařízení, které zahrnuje míchaný tepelný výměník. Další vhodné mechanické zařízení, použitelné při míchané krystalizaci polyolového polyesteru je Ross 410 X-3 nebo dvojitý šroubový mixer Readco.

Krok pokračujícího míchání lze též provádět v ne-mechanickém zařízení, jako jsou statické mixery, obsahující trubkovitou sekci s mnoha míchacími součástkami zařazenými v sériích. Produkt je promícháván

turbulencí a mícháním během průchodu kolem stacionárních míchacích čepelí uvnitř trubek. Mezi výrobce statických mixerů patří firmy Komax a Lightnin.

Samozřejmě lze provádět krok pokračujícího míchání v témž zařízení, kde probíhala předcházející krystalizace za míchání, např. v turbo-temperovací koloně firmy Sollich Turbo Tempering.

3. Temperování

Předkládaný postup dále případně zahrnuje krok temperování. Temperování spočívá ve snížení teploty vykryštalovaného polyolového polyesteru na temperovací teplotu, která je nižší než zamýšlená nejnižší teplota pro skladování tekutého nestravitelného oleje a udržení přípravku při této temperovací teplotě po dobu dostatečně dlouhou k dokryštalizování veškerého množství pevného polyolového polyesteru v přípravku. Krok temperování je výhodné provádět v případech, kdy teplota krystalizace je vyšší než zamýšlená skladovací teplota tekutého přípravku obsahujícího nestravitelný olej. V případech, kdy krystalizační teplota je nižší než teplota skladovací, není krok temperování nezbytný. Temperovací teplota je výhodně 5 °C, výhodněji nejméně 10 °C pod zamýšlenou teplotou při použití/skladování výrobku s tekutým nestravitelným olejem. Typicky se temperovací teplota pohybuje v rozmezí 5 až 25 °C, výhodně 5 až 15°C.

V zájmu předcházení agregaci krystalických částic je výhodné doprovázet temperování polyolového polyesterového přípravku mícháním. Krok temperování obvykle probíhá po dobu 2 min až 2 h, výhodně 2 min až 1 h, výhodněji 5 až 20 min. Rozsah míchání během temperování je obvykle stejný jako v kroku pokračujícího míchání, probíhá rychlostí výhodně 1 s⁻¹, výhodněji 25 až 50 s⁻¹. Podobně jako u pokračujícího míchání nesmí ani v kroku temperování vznikat “mrtvé zóny“ v míchacím zařízení, které by vedly k lokálnímu vzniku ztuženého přípravku.

Po kroku temperování se výhodně teplota přípravku upraví na teplotu okolí/skladování.

4. Přidání ředidla

Předkládaný postup dále případně zahrnuje krok přidání určitého množství, výhodně stabilizačního množství, kapalného ředidla ke krystalickému přípravku s polyolovým polyesterem, což zvyšuje, výhodně zajišťuje stabilitu tekutého nestravitelného oleje. Smyslem přidání tekutého ředidla je postupně zvýšit rozpustnost pevného polyolového polyesteru v kapalném polyesteru, což podporuje vznik tekutějšího přípravku. Kapalné ředidlo se výhodně přidává po upravení krystalizační teploty na teplotu okolí při skladování, dokonce, ještě výhodněji po kroku temperování. Přidání ředidla snižuje, výhodně zastavuje tendenci pevného polyolového polyesteru krystalizovat z roztoku, dokonce způsobuje, že část již vykrytalizovaného pevného polyolového polyesteru přejde zpět do kapalné fáze. Ředidlo se přidává v množství úměrném k množství zpracovávaného nestravitelného oleje, obvykle v poměru 10:1 až 0,01:1, výhodněji 2:1 až 0,01:1, výhodněji 1:1 až 0,05:1 a nejvýhodněji 0,5:1. Teplota ředidla přidávaného k tekutému nestravitelnému oleji se pohybuje v rozmezí 5 až 50 °C, výhodněji 10 až 25 °C. Teplota ředící kapaliny závisí na množství použitého ředidla, teplotě při skladování tekutého nestravitelného oleje i dalších faktorech, jak je odborníkovi v oboru známo. Výhodným ředidlem je kapalný polyolový polyester mastné kyseliny. Jako rozpouštědla lze rovněž použít další jedlé oleje, výhodně nestravitelné, mísitelné s kapalným polyolovým polyesterem tekutého přípravku s nestravitelným olejem, obecně jde o rozpouštědla lipofilní.

Pokud se kapalný přípravek s nestravitelným olejem nechá delší dobu bez míchání, usazuje se a je pravděpodobné, že malé teplotní rozdíly povedou k další krystalizaci zbylého rozpuštěného pevného polyolového polyesteru, což samozřejmě vede ke ztuhnutí přípravku. Zavedení dalšího míchání tedy poslouží k rozbourání vznikajících agregátů, které by mohly vznikat díky sklonu malých částic k vytváření klastrů. Míchání tedy zmenšuje konsistenci výrobku.

Krok do přípravku s krystalickým polyolovým polyesterem lze tedy provést před krokem pokračujícího míchání vykrytalizovaného přípravku i po něm. Přidání ředící kapaliny před krokem pokračujícího míchání ušetří čas nutný pro další míchání.

C. Potravinářské přísady citlivé na teplo

Tekutý přípravek s nestravitelným olejem dále případně obsahuje potravinářské přísady citlivé na teplo, jako jsou vitaminy rozpustné v tucích i jiné, aromatické přísady a koření. Potravinářské přísady jsou buď částicového charakteru nebo kapalné. Částicové potravinářské přísady lze přidávat do finálního přípravku s nestravitelným olejem i během krystalizačních kroků, ovšem při teplotě, která neovlivňuje negativně účinnost přísady.

Předkládané tekuté přípravky s nestravitelným olejem lze např. posílit vitamíny a minerály, zejména přidáním vitaminů rozpustných v tucích. Vitaminy rozpustné v tucích jsou vitamin A, D, K a E. (Viz U.S. 4 034 083, Mattson, vyd. 5.6.1977, uvedeno v odkazech).

D. Použití přípravků obsahujících nestravitelné oleje

Nestravitelné oleje, které lze začlenit do předkládaných přípravků s nestravitelnými oleji, lze používat ke smažení, např. při přípravě francouzských smažených brambůrků, bramborových lupínků, kukuřičných lupínků, tortilla lupínků, ke smažení kuřat, ryb a přípravě hnětených a smažených potravin (např. pasty z mořských krabů). Přípravky lze výhodně používat jako tuky do pečiva, oleje na vaření, smažení, do salátů a na pražení kukuřice. Přípravky lze používat rovněž v potravinářských sprejích, margarinech a pomazánkách. Jednotlivé složky přípravků lze smíchávat před použitím, nebo přidávat do potravin odděleně.

Nestravitelné oleje lze dále používat do pečených potravinářských výrobků, libovolně, ve formy směsí, trvanlivých i zmražených pekárenských výrobků. Možné využití nalézají při výrobě potravin jako jsou např. koláče, vdolky, slané pečivo, oplatky, sušenky, moučníky, pirohy, křupavé pirohy, celozrnné tyčinky a pečivo, včetně sandwichových žemlí, čokoládových lupínků a zejména trvanlivého pečiva dle U.S. 4 455 333, Hong & Brabbs. Pečené výrobky mohou obsahovat ovoce, šlehačku i jiná plniva. Dalšími vhodnými výrobky pro využití předkládaných přípravků jsou chléb, rohlíky, krekry, preclíky, lívance, vafle, kornouty a pohárky na zmrzlinu, kynuté pečivo, pizzy a křehké pizzy a pečené moučné zákusky i pečené slané zákusky.

Předkládané přípravky lze rovněž použít jako složky tukového obsahu mnoha dalších potravin jako je např. zmrzlina, mražené dezerty, sýry, maso, čokoládové bonbóny, salátové zálivky, majonéza, margarin, pomazánky, kysaná smetana, jogurt, smetana do kávy, formované zákusky, pražené oříšky a nápoje, jako např. mléčné koktaily.

Předkládané přípravky mohou nahrazovat 10 až 100% hmotn. tuků/olejů obsažených v potravinách. Při nahrazování přirozených tuků v potravinách obsahujících tuk i netukové složky (např. škrob, cukr, netučná mléčná sušina apod.) předkládanými přípravky s nestravitelnými oleji, obsahují tyto pevné polyolové polyesterly ovlivňující pasivní ztrátu nestravitelných olejů během trávení potravy.

Předkládané přípravky lze používat v kombinaci s dalšími nestravitelnými tuky, jako jsou triglyceridy mastných kyselin s rozvětvenými řetězci, triglycerolové ethery, estery polykarboxylových kyselin, polyethery sacharózy, estery neopentylalkoholu, silikonové či siloxanové oleje a estery dikarboxylových kyselin. Další vhodné materiály, které lze použít k nahrazování tuků v kombinaci s předkládanými přípravky jsou triglyceridy se středně dlouhými řetězci, triglyceridy obsahující kombinaci středně dlouhých a dlouhých řetězců mastných kyselin (jako látky popsané v EP 0322027, Seiden, vyd. 28.6.1989, uvedeno v odkazech), vysoce esterifikované estery polyglycerolu, acetinové tuky, rostlinné sterolové estery, estery polyoxyethylenu, estery jojoby, mono/diglyceridy mastných kyselin a mono/diglyceridy dibazických kyselin s krátkými řetězci.

Přípravky jsou zejména použitelné v kombinaci s určitým typem potravinových a nápojových přísad. Například lze dosáhnout nízkokalorického obsahu potravin, pokud se předkládané tekuté nestravitelné oleje použijí v kombinaci s nekalorickými nebo nízkokalorickými sladidly, jako jsou např. aspartam, sacharin, alitam, thaumatin, dihydrochalkon, acesulfam a cyklamát.

V kombinaci s předkládanými nestravitelnými tuky lze používat i řadu složek tvořících stavbu či objem mnoha potravinářských výrobků. Složky vytvářející objem jsou například nestravitelné uhlovodíky, např. polydextróza, celulóza či celulózové deriváty jako karboxymethylcelulóza, karboxyethylcelulóza, hydroxypropyl-

methylocelulóza, hydroxypropylcelulóza, methylocelulóza a mikrokystalická celulóza. Další vhodné objemové složky jsou pryskyřice (hydrokoloidní), škroby, dextriny, fermentovaná syrovátka, tofu, maltodextriny, polyoly včetně cukerných alkoholů, např. sorbit a manit a uhlovodíky, např. laktóza.

Podobně lze vyrábět potravinářské a nápojové výrobky využívající kombinaci předkládaných přípravků s nestrávitelnými oleji a dietetických vláknin, poskytující spojení obou výhod. "Dietetickými vlákninami" je míněn komplex uhlovodíků rezistentních vůči trávení savčími enzymy, jako jsou např. uhlovodíky nacházející se ve stěnách rostlinných buněk a semen, nebo uhlovodíky produkované mikrobiální fermentací. Příkladem takovýchto komplexů jsou otruby, celulózy, hemicelulózy, pektiny, gumy a klíh, semenné extrakty a biosyntetické gumy. Zdrojem celulóзовých vláken jsou zelenina, ovoce, semena, obilniny a biosyntetická vlákna (vyráběná např. bakteriální syntézou). Rovněž lze použít komerční vlákna, jako např. z purifikované rostlinné celulózy, celulóзовé mouky. Vhodná jsou i přírodní vlákna, jako psyllium, vlákna ze slupek citrusových plodů, z bílé části citrusových slupek, vlákna z řepy cukrovky, citrusová drť a blanky z měchýřků, jablková vláknina a vláknina z melounové kůry.

Uvedené potravinářské vlákniny lze použít v surové i purifikované formě. Vhodné jsou potravinářské vlákniny jednoho typu (např. celulóзовé) i kompozitní (např. vlákna z bílé části citrusových slupek obsahující celulózu a pektin), i kombinované vlákniny (např. celulóza a guma). Vlákniny lze vyrábět známými postupy oblasti techniky.

Vlákniny vhodné pro předkládané účely je však nutno vyzkoušet z hlediska kompatibility s ostatními složkami předkládaných přípravků. Např. není vhodná kombinace sladidla a předkládaného tekutého přípravku, pokud nejsou specificky žádané přínosy obou těchto složek. Přípravek a kombinace eventuelních přísad musí být používány v žádoucích případech a ve vhodných množstvích.

Uváděné nestrávitelné oleje přinášejí řadu výhod v potravinářství i při výrobě nápojů. Jsou používány samostatně i ve směsích s jedlými oleji a dalšími výše diskutovanými přísadami. Primární přínos těchto materiálů je snížení kalorického obsahu potravin, pokud částečně nebo i

zcela nahrazují stravitelné tuky. Snížení kalorického obsahu lze ještě posílit eventuelním zařazením nízkokalorických sladidel, plnidel a dalších nestravitelných tuků do potravy. Další výrazné snížení spotřeby nasycených tuků lze dosáhnout nahrazením nasycených tuků v potravě předkládanými přípravky s nestravitelnými oleji. Potraviny a nápoje obsahující pevné nestravitelné tuky místo živočišných triglyceridických tuků rovněž obsahují méně cholesterolu, trávení těchto tuků tedy vede k nižšímu obsahu cholesterolu v séru a následně k menšímu nebezpečí onemocnění srdce. Předkládané přípravky s nestravitelnými oleji mají rovněž vhodné organoleptické vlastnosti, zejména postrádají voskovitý charakter.

E. Použití tekutého nestravitelného oleje při výrobě potravin a nápojů

Předkládané tekuté přípravky s nestravitelnými oleji se používají při výrobě řady rozmanitých potravin a nápojů. Díky výrobnímu postupu předkládaných přípravků, mají výsledné tekuté přípravky s nestravitelnými oleji, konzumované přímo, nebo jako složky dalších potravin, relativně nízký pasivní úbytek. Proto je důležité nejprve tekutý přípravek s nestravitelným olejem zcela roztavit na úplně roztavený nestravitelný olej, tak že veškerá krystalická forma pevného polyolového polyesteru je rovněž v tekutém stavu. Je výhodné přípravek roztavit na teplotu o 10 °C vyšší, než je kompletní teplota tání pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny. Roztavený nestravitelný olej lze poté začlenit do potravinářského výrobku či nápoje takovým postupem, který umožňuje rychlé ochlazení nestravitelného oleje v klidových podmínkách (tj. bez míchání během krystalizace). Takový postup vede ke vzniku krystalické struktury pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, která zajišťuje nízkou pasivní ztrátu oleje.

Alternativně lze tekutý přípravek s nestravitelným olejem začlenit do potravinářského výrobku přímo, pokud další postup zpracování zaručí kompletní roztavení přípravku a jeho následné rychlé ochlazení zaručující vznik struktury, která ovlivňuje nízkou pasivní ztrátu oleje. Příkladem takového postupu je rozstříkování tekutého nestravitelného oleje na povrch zákusků hned po usmažení či upečení. Protože jsou zákusky stále horké, tekutý nestravitelný olej se zcela roztaví, i jeho

pevná polyolová polyesterová složka, a při následném ochlazení bude okamžitě krystalizovat za vzniku struktury zajišťující nízkou pasivní ztrátu oleje.

Pokud tekuté přípravky s nestravitelnými oleji obsahují termosenzitivní složky, jako např. vitaminy, je nutné, aby doba nutná k úplnému roztavení přípravku byla minimální a nedocházelo ke zbytečné ztrátě aktivity vitamínů.

F. Analytické postupy

(a) Obsah pevných tuků

Před stanovením obsahu pevných tuků (SFC) se vzorek tekutého přípravku nebo směs nestravitelného tekutého/pevného tuku zahřívá na teplotu 60 °C i vyšší po dobu nejméně 30 min, nebo do úplného roztavení vzorku. Roztavený vzorek se dále temperuje při 26,7 °C 15 min, při 0 °C 15 min, při 26,7 °C 15 min a při 0 °C 15 min. Po temperování se obsah pevných tuků stanovuje pulsní magnetickou resonancí (PNMR) při teplotách 10 °C, 21,1 °C, 26,7 °C, 33,3 °C a 37 °C, pokaždé po třicetiminutovém ekvilibrování na dané teplotě. Postup stanovení hodnot SFC způsobem PNMR je popsán v Madison, Hill, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 55, (1978), 328-31, uvedeno v odkazech. Stanovení SFC pomocí PNMR je rovněž popsáno v *A.O.C.S. Official Method Cd. 16-18, Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists Society*, 3rd, Ed., 1987 (uvedeno v odkazech).

Sklon křivky profilu SFC se vypočte z rozdílu procentuálního obsahu pevných látek při 21,1 °C a při 37 °C a vydělením tohoto rozdílu číslem 28,6.

(b) Konzistence

Konzistence (K) nestravitelného oleje se měří při laboratorní teplotě v rozmezí 20 a 40 °C na tlakovém rheometru Rheometrics vybaveném měřícím systémem kónus-deska. Průměr kónusu je 4 cm, úhel 2°. Vzorek nestravitelného oleje se opatrně nanese na desku a kónus se pomalu snižuje k povrchu vzorku (mezera 0,048 mm). Měření toku se

provádí naprogramovaným zvyšováním smykového tlaku v čase. Smykový tlak se zvyšuje z nuly na 500 Pa po dobu 2 min. Aplikovaný tlak vede k deformaci vzorku (např. se roztáhne) a rychlost změny se označuje jako smyková rychlost. Z výsledků se vytvoří křivka tekutosti vzorku nestravitelného oleje, vynesáním logaritmu zřejmé viskozity proti logaritmu smykového tření. Křivka tekutosti se pak upraví na následující tvar silového zákona:

$$\text{Zřejmá viskozita} = K (\text{rychlost smykového tření})^{n-1}$$

kde zřejmá viskozita se vyjadřuje v jednotkách poise (P), rychlost smykového tření v jednotkách s^{-1} , K je konsistence v jednotkách $\text{P} \cdot \text{s}^{(n-1)}$ a n je bezrozměrný index smykového tření. Uvedený tvar silového zákona je široce využíván pro popis chování toku ne-newtonovských materiálů. Na křivce log-log zřejmé viskozity proti rychlosti smykového tření má silový zákon lineární průběh se sklonem (n-1). Index smykového tření (n) je v rozmezí 0 až 1. Čím blíže je n hodnotě 1, tím více se blíží tekutost vzorku newtonovskému chování. Konzistence (K) je numericky rovna zřejmé viskozitě při rychlosti smykového tření 1 s^{-1} . Hodnoty K a n popisují tekutost nestravitelného oleje v mezích specifických hodnot smykového tření.

(c) Počáteční krystalizační teplota

Počáteční krystalizační teplota je teplota, při níž dochází v podmínkách testu k zakalení vzorku v průběhu 90 min po dosažení a stabilizaci této teploty. Zakalení je první známkou počátku krystalizace.

Zařízení:

1. Oplášťovaná válcovitá nádoba o průměru 10,16 cm vybavená míchadlem, o objemu minimálně 250 ml. Ohřev a chlazení se provádí cirkulací čisté bezbarvé kapaliny pláštěm. Přijatelným médiem jsou, ale nejen, voda, ethylenglykol nebo silikonové tekutiny.
2. Teploměr kalibrovaný v teplotním rozmezí 25 až 100 °C.

Postup:

1. V testování nádobe se ohřeje vzorek (minimálně 250 ml) na 85 °C a teplota se udrží až do úplného rozpuštění všech pevných složek. Před začátkem testu musí být celý roztok čirý, bez jakéhokoli zákalu.
2. Obsah nádoby se míchá, aby se v celém obsahu udržela stejná teplota.
3. Obsah se ochlazuje rychlostí nejvýše 2,5 °C/min na teplotu blízkou počáteční krystalizační teplotě. Pozn: Aby nedocházelo ke krystalizaci vzorku na chladnějších stěnách nádoby, nesmí být jejich teplota nižší než teplota obsahu o více než 5 °C.
4. Udržovat tuto teplotu po dobu 90 min, až k prvním známkám tvořícího se zákalu (při horizontálním pohledu skrze stěny nádoby).
5. Pokud dojde ke vzniku zákalu během 90 min, opakovat zahřátí a ochlazení vzorku jako v kroku 1. Opakovat kroky 2, 3 a 4, pouze se změnou finální teploty předešlého měření, tj. na teplotu o 2 °C vyšší.
6. Opakovat postup až ke zjištění teploty, při níž nedojde během 90 min ke vzniku zákalu. Počáteční krystalizační teplota je nejvyšší teplota, při níž dochází k zakalení vzorku během 90 min.
7. Pokud při prvním hledání teploty nedojde ke zakalení, opakovat zahřívání a ochlazování dle kroku 1. Opakovat kroky 2, 3 a 4, pouze se změnou finální teploty předešlého měření, tj. na teplotu o 2 °C nižší. Počáteční krystalizační teplota je nejvyšší teplota, při níž dochází k zakalení vzorku během 90 min.

(d) Složení mastných kyselin v polyolových polyesterech

Složení mastných kyselin v polyolových polyesterech (FAC) bylo stanoveno plynovou chromatografií na zařízení Hewlett-Packard Model S712A, plynovém chromatografu vybaveném plamínkovým ionizačním detektorem a automatickým dávkovačem Hewlett-Packard Model 17671A. Postup chromatografie je popsán v *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 3rd Ed., 1984*, postup 1-Ce62 (zahrnuto mezi odkazy).

(e) Distribuce esterů v sacharózových polyesterech

Relativní distribuci individuálních okta-, hepta- a pentaesterů, stejně jako souborně tetra- až monoesterů sacharózových polyesterů lze stanovit vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) na normální fázi. Tato metoda používá kolonky plněné silikagelem k rozlišení vzorku polyesteru podle počtu esterových skupin, jak bylo uvedeno výše. Jako rozpouštědla mobilní fáze se používá hexan a methyl-t-butyl ether. Kvantifikace esterových skupin se provádí pomocí hmotového detektoru (tj. detektor pracující s rozptýleným světlem a odpařeným vzorkem). Odpověď detektoru je změřena a normalizována na 100 %. Jednotlivé esterové skupiny se vyjadřují v relativních procentech.

(f) Kompletní teplota tání

Zařízení:

Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis Systém, Model DSC7, vyrobený firmou Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut.

Postup:

- 1) Vzorek polyolového polyesteru se zahřeje na teplotu nejméně o 10 °C nad viditelné rozpuštění všech pevných složek a pečlivě promíchá.
- 2) Na měřicí pánvičku se naváží 10 ± 2 mg vzorku.
- 3) Vzorek je skanován v teplotním rozmezí od teploty nejméně o 10 °C nad viditelné rozpuštění všech pevných složek až k -60 °C, při rychlosti ochlazování 5 °C/min.
- 4) Teplota vzorku se udržuje 3 min na -60 °C a poté se opět provede skanování za rostoucí teploty v rozmezí od -60 °C k původní teplotě (tj. teplotě nejméně o 10 °C nad viditelné rozpuštění všech pevných složek), při rychlosti ohřevu 5 °C/min.
- 5) Kompletní teplota tání je teplota, kde se kříží základní linie (tj. specifická teplotní linie) s linií tangenciální k zadní hraně posledního (o nejvyšší teplotě) endotermního píku.

(g) Velikost částic pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny (světelná mikroskopie)

Velikost částic pevného polyolového polyesteru v předkládaných tekutých přípravcích s nestravitelným olejem se stanovuje při laboratorní teplotě pomocí světelného mikroskopu Nikon Microphot rozšířeným o video (VELM), s využitím optiky s Hoffmannovou modulací kontrastu (HMC), následujícím postupem:

1. Malé množství (tj. 1 až 10 mg) vzorku nestravitelného oleje s dispergovanými malými částicemi polyolového polyesteru se nanese na mikroskopové sklíčko a přikryje. Sklíčko se umístí do mikroskopu.
2. Vzorek se zkoumá pomocí HMC 100X objektivu jako standardní čočky v kombinaci s okulárem obsahujícím čočky 10X.
3. Mikroskop je vybaven videokamerou a přídatnou kontrolní jednotkou, což usnadňuje rozlišení mezi vzorkem a pozadím.
4. Velikost částic polyolového polyesteru se měří v mikrometrech.

Tento postup umožňuje rozlišení částic o velikosti právě odpovídající rozlišovací schopnosti VELM (přibližně 0,2 až 0,5 μm). Menší částice lze stanovit postupem Freeze Fracture (na řezu zmrazeného vzorku), jak je uvedeno níže.

(Pozn. Postup nevyžaduje žádnou speciální přípravu vzorku, pouze získání reprezentativního vzorku. Vzorky je vhodné tavit a ochlazovat v souladu s okolím.)

Odkaz: Robert Hoffman, "The Modulation Contrast Microscope: Principles and Performances", *Journal of Microscopy*, Vol. 110, Pt 3, August 1977, pp. 205-222.

(h) Velikost částic pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny (transmisní elektronová mikroskopie na řezu zmrazeného vzorku)

Trojrozměrnou topografii částic polyolových polyesterů mastných kyselin a jejich velikost lze stanovit pomocí transmisní elektronové mikroskopie na řezu zmrazeného vzorku, postupem ff-tem.

Postup stanovení:

1. Vnější plášť mrazicího kontejneru se naplní kapalným dusíkem a vnitřní Dewarova nádoba mrazicího kontejneru se naplní kapalným ethanem (normální teplota tání $-172\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ethan se nechá zmrznout.

2. Malé množství (1 až 2 μl) vzorku nestravitelného oleje s dispergovanými částicemi polyolového polyesteru se umístí do jamičky pozlaceného Balzerova nosiče vzorků. (Pozn. pro příliš tekuté vzorky je vhodné použít zlatou střížovou destičku (Balzer) a další destičku k překrytí za vzniku "sandwichového" uspořádání).
3. Při ponoření kovového nosiče do Dewarovy nádoby se většina zmrzlého ethanu roztaví.
4. Okamžitě po roztavení ethanu se nosič vytáhne pomocí dvou pinzet a vzorkovnice obsahující vzorek nestravitelného oleje se rychle ponoří do kapalného ethanu.
5. Po několika sekundách se vzorkovnice vytáhne z ethanu, rychle připevní na špičku kartáče z velbloudích chlupů k odstranění nadbytku ethanu a okamžitě ponoří do kapalného dusíku, aby vzorek zůstal studený.
6. V kapalném dusíku se vzorek přenesse do nosiče vzorků JEOL JFD-9000C a s ním do komůrky JEOL JFD-9000C jednotky zařízení Freeze-fracture. Teplota by se měla udržovat na $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$, při vakuu nejméně $1,064 \times 10^{-4}\text{ Pa}$.
7. Nůž se ochladí na teplotu $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$.
8. V komůrce JEOL se předchlazeným nožem rozřízne vzorek.
9. Pt/C se nechá ukládat na řez vzorku pod úhlem 45° , po dobu 4,5 s, a dále se nechá ukládat C pod úhlem 90° po dobu 25 s za vzniku repliky řezu, při vysokém napětí 2500 V a proudu 70 mA.
10. Vzorky se odstraní z jednotky zařízení Freeze-fracture a vyčistí propláchnutím chloroformem (3x).
11. Replika se umístí na měděnou EM síť (300 mesh) a zkoumá elektronovým transmisním mikroskopem.
12. Snímky se zaznamenávají na negativní film, z něhož se následně připravují pozitivní kopie.
13. Velikost částic polyolových polyesterů se měří v nm.

Odkazy:

Rash, J.E., Hudson, C.S., *Freeze Fracture: Methods, Artifacts, and Interpretations*; New Haven Press, New York, 1979.

Stoinski, Breathnach, *Freeze Fracture replication of Biological Tissues*; Academic Press, London, 1975.

Steinbrecht, Zierold, *Cryotechniques in Biological Electron Microscopy*; Springer-Verlag, Berlin, 1987.

Příklady provedení vynálezu

Příprava předkládaných tekutých přípravků obsahujících nestravitelné oleje je ilustrována následujícími příklady.

Příklad 1

Pevný a kapalný sacharózový polyester o složení mastných kyselin a distribuci esterů dle tabulky C pro Olean®, vyrobený firmou Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio, se smíchá v poměru 6 hmotnostních dílů pevného sacharózového polyesteru ku 94 hmotnostním dílům kapalného sacharózového polyesteru. Směs se míchá v roztaveném stavu při teplotě 68 °C v nádobě vybavené termostatem. Roztavená směs se poté napumpuje rychlostí 127,3 kg/h přes dva sériově zapojené chladiče obsahující solný roztok (o teplotě -1 °C, solanka) teplotního výměníku vybaveného zařízením na oškrabávání stěn, Cherry Burrell Votator Model 3SSHE, pracující při 1690 ot/min. Teplota směsi se sníží z 68 °C na 21 °C během 20 s. Při východu z teplotního výměníku je podstatná část pevného sacharózového polyesteru vykrytalována za vzniku malých (<10 μm) diskrétních a neagregovaných krystalických částic. Z větší části vykrytalizovaný přípravek dále prochází teplotním výměníkem s nastavitelnou teplotou, obvykle při 21 °C a do termostatované nádoby vybavené zařízením na oškrabávání stěn, kde se zdrží v kontrolovaných podmínkách míchání při 21 °C 2 h. Temperovací nádrž o průměru 30,5 cm a hloubce 71 cm pojme 45,5 kg přípravku a je vybavená míchadlem typu kotva otáčejícím se rychlostí 14 ot/min; materiál v nádobě nezahrnuje žádná mrtvá místa.

Fyzikální vlastnosti hotového tekutého přípravku obsahujícího nestravitelný olej:

Teplota při výpusti a kontinuálním míchání při temperování: 21 °C

index tření: $n=0,6$

konzistence (21 °C): 600 P.s⁽ⁿ⁻¹⁾

Příklad 2

Tento příklad byl proveden postupem dle příkladu 1, vyjma změn v teplotách při ústí z výrobního zařízení, tj. teplotního výměníku vybaveného zařízením na oškrabávání stěn, jak vyplývá z tabulky A.

Tabulka A

Teplota při ústí z výměníku	15,5 °C	21 °C	26,7 °C	39,4 °C
Konzistence (K)	63	60	60	63
index tření (n)	0,6	0,6	0,7	0,5

Příklad 3

Tento příklad byl proveden postupem dle příkladu 1, vyjma změn v délce temperování a v teplotách při ústí z výrobního zařízení, tj. teplotního výměníku vybaveného zařízením na oškrabávání stěn, jak vyplývá z tabulky B.

Tabulka B

Teplota při ústí z výměníku	Kontinuální míchání (min)	Konzistence (K)	index tření (n)
21 °C			
	30	90	0,5

	60	80	0,6
	120	62	0,6
15,6 °C			
	30	75	0,6
	60	75	0,6
	120	67	0,6

Tabulka C

Složení mastných kyselin a distribuce esterů ve složkách Oleanu®, tj. v pevném sacharózovém polyesteru a kapalném sacharózovém polyesteru

Mastná kyselina	Pevný sacharózový polyester (% hmotn.)	Kapalný sacharózový polyester (% hmotn.)
C8	-	-
C10	-	-
C12	0	-
C14	0	-
C16	1,2	9,7
C17	0	0,1
C18	4,6	5,9
C18:1	3,7	64,5
C18:2	10,9	18,9
C18:3	0	0,2
C20	4,6	0,3
C22	71,7	0,2
C22:1	0,2	-

C24	2,8	-
Jiné	0,4	0,2
Distribuce esterů	%	%
okta	71,6	78,7
hepta	28,2	21,0
hexa	0,2	0,2
penta	<0,1	0,2
nižší	<0,1	0,1

Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález přináší tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej. Nestravitelný olej obsahuje kapalně a pevně polyolové polyestery mastných kyselin, přičemž pevný polyolový polyester mastné kyseliny má formu krystalických částic a vytváří strukturu absorbující tekutý polyester. Tato vlastnost předkládaného nestravitelného oleje je příčinou žádoucí nízké pasivní ztráty tekutého oleje v zažívacím ústrojí.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej, vyznačující se tím, že obsahuje výhodně 50 až 99 % hmotn. kapalného polyolového polyesteru mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nižší než 37 °C a výhodně 1 až 50 % hmotn. pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nejméně 37 °C, přičemž pevný polyolový polyester mastné kyseliny je ve formě krystalických částic; pevný polyolový polyester mastné kyseliny je výhodně volen ze skupiny zahrnující (i) pevný nasycený polyolový polyester, (ii) pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester, (iii) polymer polyolového polyesteru a (iv) jejich kombinace; nejvýhodněji jsou pevný nasycený polyolový polyester mastné kyseliny a pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester ve formě spolu krystalizovaných částic; a tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej má při teplotě 20 až 40 °C konzistenci méně než 600 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾, výhodně méně než 400 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾.
2. Tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej podle nároku 1, vyznačující se tím, že krystalické částice mají největší rozměr 1 až 30 µm, výhodně 2 až 5 µm.
3. Tekutý přípravek obsahující nestravitelný olej podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že pevný nasycený polyolový polyester je volen z polyolového polyesteru hepta-substituované mastné kyseliny, polyolového polyesteru okta-substituované mastné kyseliny a jejich směsí, obsahujících C₂₀₋₂₄ radikály nasycených mastných kyselin, pevný nasycený polyolový polyester je výhodně okta-behenát sacharózový polyester; a pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester je okta-nasycený sacharózový polyester; výhodně jsou estery voleny z behenátu a směsi C18:1 a C18:2 nenasyčených; výhodněji má pevný polyolový polyester mastné kyseliny mastnou kyselinu obsahující v esterové části dlouhý nasycený řetězec a mastnou kyselinu obsahující v esterové části dlouhý nenasyčený řetězec v poměru 5:3 až 7:1,

výhodně 6:2 až 6,5:1,5; a pevný střídavě esterifikovaný polyolový polyester je volen z polyolového polyesteru hepta-substituované střídavě esterifikované mastné kyseliny, polyolového polyesteru okta-substituované střídavě esterifikované mastné kyseliny a jejich směsí obsahujících radikály mastných kyselin obsahující a) radikály nasycené mastné kyseliny s dlouhým řetězcem a b) odlišné radikály mastné kyseliny, které jsou jiné než radikály nasycené mastné kyseliny a jsou voleny ze skupiny zahrnující i) radikály nenasycené mastné kyseliny s dlouhým řetězcem, ii) radikály nasycené mastné kyseliny s krátkým řetězcem a iii) jejich směsí; nejvýhodnější pevný nasycený polyolový polyester je polyester sacharózy obsahující nejméně 5 % hmotn. okta-behenátu sacharózy, výhodněji pevný sacharózový polyester o kompletní teplotě tání nižší než 60°C.

4. Způsob výroby tekutého přípravku obsahujícího nestravitelný olej obsahujícího kapalný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nižší než 37 °C a pevný polyolový polyester mastné kyseliny o kompletní teplotě tání nejméně 37 °C, vyznačující se tím, že zahrnuje kroky:

a) tavení nestravitelného olejového přípravku obsahujícího kapalný polyolový polyester mastné kyseliny a pevný polyolový polyester mastné kyseliny

b) krystalizace minimálně většiny pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, výhodně zahrnuje-li krystalizace dále

i) snížení teploty roztaveného nestravitelného oleje na krystalizační teplotu nižší, než počáteční krystalizační teplota pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny

ii) udržení nestravitelného oleje na krystalizační teplotě po dobu nutnou k vykrytalizování minimálně většiny pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny; a výhodněji udržení krystalizační teploty po dobu vhodnou k úplné krystalizaci pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny; a

c) míchání přípravku s nestravitelným olejem během krystalizace, čímž vznikne pevný polyolový polyester mastné kyseliny ve formě

krystalických částic, výhodně míchání probíhá během celé doby krystalizace;

příčemž tekutý přípravek obsahující nestrávitelný olej má při teplotě 20 až 40 °C konzistenci méně než 600 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾, výhodně kroky b) krystalizace a c) míchání se provádí v teplotním výměníku vybaveným zařízením na oškrabávání stěn, nebo v ekvivalentním zařízení.

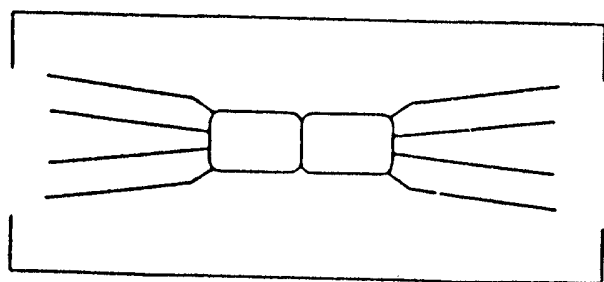
5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že krystalizační teplota je o 5 °C nebo více nižší než počáteční krystalizační teplota pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny.
6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tekutý přípravek obsahující nestrávitelný olej má při teplotě 20 až 40 °C konzistenci méně než 400 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾, výhodně méně než 200 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾, výhodněji méně než 100 P.sec⁽ⁿ⁻¹⁾.
7. Způsob podle kteréhokoli v z nároků 4 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že pevný polyolový polyester mastné kyseliny má kompletní teplotu tání nejméně 60 °C.
8. Způsob podle kteréhokoli v z nároků 4 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve stupni b) vykryštalizuje nejméně 80 % hmotn., výhodně nejméně 95 % hmotn. pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, pevný polyolový polyester mastné kyseliny výhodně krystalizuje při teplotě nejméně o 10 °C nižší, než je počáteční krystalizační teplota pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny, výhodněji zahrnuje-li krystalizace ochlazení přípravku z teploty tání na teplotu krystalizační rychlostí 100 až 300 °C/min., nejvýhodněji při provedení celé krystalizace během 30 s.
9. Způsob podle kteréhokoli v z nároků 4 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve stupni c) probíhá krystalizace při míchání o smykové rychlosti 400 až 8000 s⁻¹, výhodně s přidavkem ředícího množství

kapalného polyolového polyesteru ke krystalizujícímu přípravku v poměru 0,5:1 až 0,1:1; nejvýhodněji zahrnuje-li tento stupeň přidání stabilizujícího množství ředící kapaliny po kroku b) krystalizace pevného polyolového polyesteru mastné kyseliny.

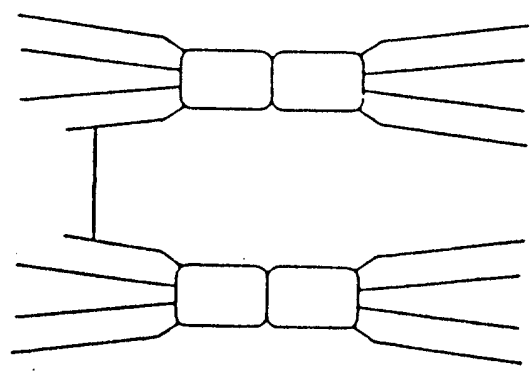
10. Způsob podle kteréhokoli v z nároků 4 až 10, v y z n a č u j í c í s e tím, že dále zahrnuje stupeň temperování tekutého přípravku obsahujícího nestavitelný olej při teplotě nižší než je plánovaná teplota skladování a míchání přípravku při tomto temperování.

14-0100

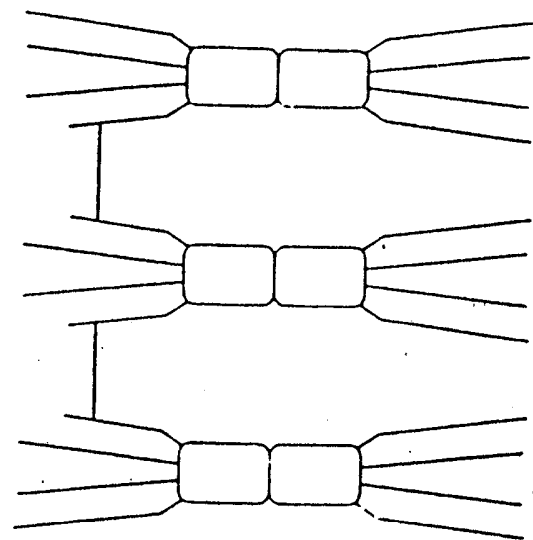
PV 4063-99



OBR. 1A



OBR. 1B



OBR. 1C