

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 154568 B



(21) Patentansøgning nr.: 3815/79

(51) Int.Cl.⁴ C 09 K 15/34

(22) Indleveringsdag: 12 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 30 mar 1980

(44) Fremlagt: 28 nov 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 sep 1978 CH 10186/78

(71) Ansøger: SOCIETE DES *PRODUITS NESTLE S.A.; 1800 Vevey, CH

(72) Opfinder: Umberto *Bracco; CH, Jean-Louis *Viret; CH, Josef *Rehacek; CH

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et antioxidantholdigt kondensat

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

Fraktionen er navnlig anvendelig til præservering af næringsmiddelprodukter og kosmetiske produkter og anvendes med fordel i blanding med ascorbinsyre eller citronsyre eller deres salte eller estre, hvorved opnås en synergistisk forøgelse af antioxidantevnen.

3815-79

DK 154568 B

En fremgangsmåde til fremstilling af en fraktion indeholdende antioxidantstoffer ud fra et vegetabilsk materiale rigt på sådanne stoffer, bestående i at det forud formalede vegetabiliske materiale eller en ekstrakt af dette vegetabiliske materiale med et flygtigt opløsningsmiddel blandes med en co-destillant og en olie, hvorefter suspensionen eller opløsningen underkastes molekylær destillation, og der opsamles et kondensat indeholdende antioxidantkomponenterne, co-destillanten og en del af den anvendte olie.

Ved denne fremgangsmåde vindes en fraktion indeholdende naturlige antioxidantstoffer, uden at det er nødvendigt at benytte supplerende affarvnings- og/eller desodoriseringsmidler og/eller eliminere uønskede opløsningsmidler.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en fraktion indeholdende anti-oxidanter ud fra et vegetabilsk materiale, der er rigt på sådanne stoffer. En sådan fraktion kan anvendes til

5 præservering af næringsmiddelprodukter og kosmetiske produkter mod oxidation.

Antioxidantstoffer med almen anvendelse til næringsmidler eller kosmetiske midler skal have en god antioxidantvirkning, være stabile, ufarvede og organoleptisk neutrale, og deres uskadelighed skal være garanteret.

10

Der kendes antioxidantstoffer vundet ad syntetisk vej, hvis anvendelse er meget udbredt inden for næringsmiddelindustrien, i almindelighed phenoliske stoffer, for eksempel butylhydroxyanisol (B.H.A.) og butylhydroxytoluen (B.H.T.) alene eller i synergistisk blanding. Selvom disse stoffer har en tydelig antioxidantvirkning, en god stabilitet, er ufarvede og er kendt som uskadelige og neutrale over for næringsmidler, er deres anvendelse stærkt anfægtet af mange levnedsmiddelmyndigheder.

15

20

Det er også forsøgt at ekstrahere de naturlige antioxidantstoffer, der er indeholdt i vegetabilske materialer.

Visse fremgangsmåder foreslår direkte ekstraktion af antioxidantstoffer ad kemisk vej bestående i en behandling med en vandig basisk opløsning.

25

Disse fremgangsmåder, der gør brug af et kemisk middel, bliver ligeledes nu anfægtet af levnedsmiddelmyndighederne. Der foretrækkes således de fremgangsmåder, der gør brug af en rent fysisk fraskillelse af antioxidantkomponenterne. De klassiske ekstraktioner af disse stoffer foregår dels med organiske opløsningsmidler og dels med vegetabiliske eller animalske olier. Fremgangsmåderne, der gør brug af opløsningsmidler, indebærer den kostbare betjening af farlige opløsningsmidler, der ofte er vanskelige at fjerne, og som kan forurene de vundne antioxidantstoffer. Opløsningsmidlerne eller olierne vi-

30

35

ser endvidere den ulempe også at ekstrahere farvende stoffer, såsom chlorophyl eller aromatiske komponenter fra plantestofferne, hvilke stoffer det er nødvendigt at eliminere ved supplerende desodoriserings- og affarvnings-
5 behandlinger. Disse behandlinger formindsker udbyttet af antioxidantkomponenter og forøger ekstraktionsomkostningerne.

En i U.S.-patentskrift nr. 3.732.111 beskrevet fremgangsmåde angår således ekstraktion af antioxidant-
10 komponenter fra krydderier ved finknusning på en mølle, ekstraktion med en vegetabilsk olie ved forhøjet temperatur, fraskillelse ved centrifugering og desodorisering ved vanddampstripning i vakuum ved forhøjet temperatur, hvorefter antioxidantkomponenterne foreligger i olien.

En anden fremgangsmåde beskrevet i U.S.-patentskrift nr. 3.950.266 omhandler ekstraktion af antioxidantkomponenterne fra krydderier ved behandling af et krydderipulver i et første trin med opløsningsmiddel med lavt kogepunkt, filtrering og tørring, eventuelt affarv-
15 ning på aktivt kul, filtrering og tørring.

I et andet trin optages den tørre ekstrakt i en vegetabilsk olie og underkastes dels en stripning i kraftigt vakuum, dels en molekyldestillation og renses derefter eventuelt ved chromatografi i flydende fase.

25 Det har nu vist sig, at der ud fra vegetabilske materialer kan fremstilles en fraktion indeholdende naturlige antioxidantstoffer med almen anvendelighed til levnedsmidler og kosmetiske midler, og som er fri for ovennævnte ulemper, ved en behandling, der ikke gør det
30 nødvendigt med supplerende affarvnings- eller desodoriseringstrin eller med eliminering af opløsningsmidler, der kræver fraskillelse af rester og dermed giver anledning til betydelig sænkning af udbyttet af antioxidantkomponenter

35 I henhold hertil angår den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde til fremstilling af et antioxidantholdigt kondensat fra et antioxidantholdigt vegetabilsk materiale,

- fortrinsvis rosmarinblade, salvieblade eller kakaoskaller, eller rester fra destillation af essensolier fra rosmarin, eller en ekstrakt af rester fra destillation af essensolier fra rosmarin med et flygtigt opløsningsmiddel,
- 5 fortrinsvis ikke-denatureret ethanol, efterfulgt af mere eller mindre stærk fordampning af opløsningsmidlet ved reduceret tryk, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at det eventuelt formalede vegetabiliske materiale bringes i suspension i en olie, suspensionen mikroniseres til op-
- 10 nåelse af partikkeldimensioner på maksimalt 20 μm , idet sidstnævnte mikronisering er en eventualitet, når det vegetabiliske materiale er en ekstrakt i et flygtigt opløsningsmiddel af rester fra destillation af essensolier fra rosmarin, og enhver derved opnået blanding derefter
- 15 opvarmes til 200-250°C i 1 til 5 minutter eller til 100-200°C i 30 minutter, og den carboniserede rest fraskilles, og denne varmebehandlede suspension, før eller efter tilsætning af et mono-, di- eller triglycerid eller en blanding deraf med 8-10 C-atomer i den i
- 20 glyceriderne indgående fedtsyre, og eventuelt efter tilsætning af olie, således at suspensionen indeholder 10 til 30 vægt% vegetabilisk materiale og 1 til 20 vægt% glycerider, underkastes en molekyldestillation i et vakuum på maksimalt 0,67 Pa ved en temperatur på 190-
- 25 280°C og med en materialmængde på 0,6 til 7 kg/time, og der udvindes et kondensat indeholdende antioxidantmateriale, glyceriderne og en del af en anvendt olie.

Ved vegetabilisk materiale forstås kendte materialer til frembringelse af antioxidanter, såsom krydderier

30 i form af blade, blomster, frugter, tørrede frugter og navnlig planterne fra familien af læbeblomstrede, rosmarin, salvie, oregano eller merian, timian, osv., men også vegetabiliske rester, såsom bælge, skræller, skaller, for eksempel kakaoskaller.

- 35 Et særligt fordelagtigt udgangsmateriale udgøres af resterne fra ekstraktion af essensolier fra salvie og navnlig fra rosmarin ved stripning.

Disse biprodukter fra parfumeindustrien bliver i

almindelighed bortkastet eller anvendt af parfumefabrik-
kanterne som brændbare stoffer i destillationskedlerne.

Et andet interessant udgangsmateriale er krydderi-
pulver stammende fra ekstraktion med et flygtigt op-
5 løsningsmiddel, f.eks. ikke-denatureret ethanol, af
resterne fra destillationen af essensolier og mere el-
ler mindre vidtgående tørring af ekstrakten.

Selvom der i almindelighed foretrækkes ethanol til
gennemførelse af ekstraktionen, kan der anvendes andre
10 opløsningsmidler eller blandinger af flygtige opløsnings-
midler, dvs. med lavt kogepunkt. Der kan nævnes methanol,
dichlorethan, ethylether, hexan, dioxan og blandinger af
disse indbyrdes eller med ethanol.

Ifølge en foretrukken udførelsesform af frem-
15 gangsmåden tilsættes fra 0,5 til 5 vægtprocent vand til
den suspension, der skal mikroniseres.

Tilsætningen af en lille mængde vand forud for mi-
kroniseringen muliggør en meget fin dispergering af dette
vand i den vundne blanding. Dette homogent fordelte vand
20 letter desodoriseringen og affarvningen under molekyl-
destillation, for ved dets fjernelse med topfraktio-
nen ved destillationen er dets funktion at medrive de re-
sterende farvende og lugtgivende komponenter.

Suspensionen underkastes derefter en meget fin for-
25 maling eller mikronisering. Det er konstateret, at den
meget fine formaling, hvor partiklerne har en størrelse
på 5-20 mikron, forbedrer frigøringen af de i de vegeta-
bilske celler indeholdte antioxidantstoffer ved desinte-
gration af cellevæggene.

30 De frigjorte stoffer befinder sig således i olien.
En meget vigtig fordel ved denne meget fine formaling er,
at den gør det muligt direkte at behandle den mikronise-
rede suspension i apparatet for molekyldestillation
uden forudgående filtrering.

35 Enhver mikroniseringsmetode, der gør det muligt at
opnå en desintegration af de vegetabilske celler, kan an-
vendes. Det foretrækkes at anvende en kuglemølle, der
tillader en vidtgående knusning af de vegetabilske celler

indtil opnåelse af partikler på 5-20 mikron efter én eller flere passager. Desintegrationsgraden for de vegetabiliske partikler kan bestemmes ved passende valg af kuglernes størrelse og behandlingens varighed og intensitet.

5 For visse vegetabiliske materialer indeholdende fibre kan der fortsat være nogle partikler med en størrelse på fra nogle titals til nogle hundredtals mikron efter én mikronisering. Det er muligt som variant, i stedet for at gennemføre flere successive mikroniseringer, 10 at underkaste suspensionen en mikrofiltrering, således at størrelsen af partiklerne er den ønskede på 5-20 mikron.

Til fremstilling af den blanding, der er bestemt til destillationen, bliver det vegetabiliske materiale, 15 enten i form af alkoholisk ekstrakt eller i form af mikroniseret oliesuspension, blandet med en destillationsvektor eller co-destillant, såsom en mono-, di- eller triester af glycerol med en fedtsyre med 8-10 C-atomer i en mængde på 1 til 20 vægtprocent af den til destillationen fremstillede blanding. 20

Det er konstateret, at tilsætningen af disse produkter har flere fordele:

- Efter at være medrevet med antioxidantstofferne vil co-destillanten aflejres på kondensatorerne og mulig- 25 gør udstrømning af nævnte stoffer og kontinuert opsamling af destillatet.

- Når der anvendes et monoglycerid med høj tensioaktiv evne, begunstiger dette overføringen af antioxidantkomponenterne fra det flygtige opløsningsmiddel til 30 olien og derefter den grundige blanding af den destillerede fraktion, der indeholder antioxidantkomponenterne, hvorved håndteringen og doseringen af disse lettes.

- De letter fraskillelsen af antioxidantstofferne fra den olie, der har tjent som opløsningsmiddel, da de 35 medrives med disse stoffer.

Der sættes derefter olie til blandingen af det vegetabiliske stof og co-destillanten i en sådan mængde, at den repræsenterer 60 til 80 vægtprocent af den totale blanding.

Under molekyldestillationen kan der opstå en carboniseret fraktion, som har en tendens til at aflejres på kondensatorerne og forurene kondensatet. Dette problem undgås ved en termisk behandling, hvor opløsningen
5 eller suspensionen opvarmes til 200-250°C i 1-5 min., og den carboniserede del fraskilles, for eksempel ved sigtning eller centrifugering. Opløsningen eller suspensionen er derefter parat til destillation.

Som variant kan suspensionen underkastes en
10 termisk behandling, der ikke går så langt som til carbonisering, for eksempel ved en temperatur på 100-200°C i 5-10 minutter, og sigtnings- eller centrifugeringsoperationen er da vandfri.

Molekyldestillationen af opløsningen eller
15 suspensionen, hvortil der er sat en co-destillant, og hvorfra eventuelt den fraktion, der har tendens til at carbonisere, er fjernet, kan foregå i ethvert egnet apparat, såsom en faldfilmsfordamper eller roterpladefordamper med centrifugevirkning. Materialeprøven holdes i
20 ventebeholder ved 60-90°C og indføres derefter i apparatet. Dette omfatter et første trin, hvor fordampningsoverfladen holdes ved 110-180°C, mens kondensationsoverfladen ligger ved 80-160°C, og hvori der hersker et vakuum på 0,67 til 26,66 Pa. Vakuummet kan være tilveje-
25 bragt med en vingepumpe koblet til fælder, for eksempel med flydende nitrogen holdt ved -196°C. I dette første trin foregår der samtidigt en afgangning, en affarvning og en desodorisering. Som ovenfor anført tjener det vand, der er sat til blandingen, til at medrive de resterende
30 farvningskomponenter og lugtstoffer og fraskilles som første kondensat.

I et andet trin, hvori der hersker et vakuum lavere end 0,68 Pa, foregår fraskillelsen af den fraktion, der indeholder antioxidantstofferne, i form af kondensat,
35 idet fordampningsoverfladen holdes ved 190-280°C, mens kondensationsoverfladen ligger på 80-160°C. Destillatet udgøres i det væsentlige af den olie, der har tjent som opløsningsmiddel. Denne kan gencirkuleres og påny tjene

til fremstilling af den blanding, der skal destilleres, til mikroniseringen eller til standardiseringen af den mikroniserede blanding.

Den produktmængde, der underkastes molekyldestillationen, kan variere fra 0,5 til 7 kg/time alt efter funktionsbetingelserne.

Det er konstateret, at udbyttet ved ekstraktionen af antioxidantkomponenterne er langt større ifølge opfindelsen end ved tidligere kendte fremgangsmåder, da de opløsninger eller suspensioner, der underkastes den molekyldestillationen, indeholder fra 5 til 20 vægt% vegetabilsk materiale mod 1 til 2 vægt%, for eksempel i de opløsninger, der behandles ifølge U.S.-patentskrift nr. 3.950.266.

Ifølge en variant for behandling af en alkoholisk ekstrakt med forudgående partiel fordampning af alkoholen gennemføres molekyldestillationen i et enkelt trin, der gør det muligt at isolere den på antioxidantkomponenter rige fraktion, samtidigt med at der finder affarvning, desodorisering og fraskillelse af olien sted.

Endvidere gør kombinationen af mikronisering i olien og molekyldestillation af suspensionen det muligt at isolere antioxidantkomponenterne fra vegetabilske materialer uden forudgående ekstraktion, for eksempel i tilfælde af mere eller mindre tørrede kakaoskaller. Uanset det anvendte udgangsmateriale og dets forudgående behandling, mikronisering eller ekstraktion, indeholder den vundne fraktion antioxidantkomponenter med antioxidantevne lig eller højere end syntetiske antioxidant-
Endvidere er fraktionens uskadelighed og dens relative organoleptiske neutralitet bemærkelsesværdig. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tillader en langvarig konservering (på mindst et år ved stuetemperatur) af antioxidantkomponenterne i koncentreret opløsning (for eksempel 40 vægtprocent) uden nogen formindskelse af antioxidantevne eller organoleptisk ændring, hvilket absolut ikke er tilfældet med klassiske kemiske antioxidant- af typen B.H.A. eller B.H.T.

Endelig er det konstateret, at hvis det ifølge opfindelsen vundne kondensat formales med 5-40%, beregnet på kondensatets vægt, af citronsyre eller ascorbinsyre eller deres salte og estre, for eksempel i granitcylinderformalingsapparater, iagttages en synergi, der hæver antioxidantevnen 7 til 12 gange, målt som induktionstid ved ASTELL-metoden.

De vundne antioxidantstoffer kan anvendes til at beskytte alle typer næringsmidler eller kosmetiske produkter mod oxidation. Deres inkorporering i produkterne kan ske på enhver i og for sig kendt måde, for eksempel i opløsning, suspension eller emulsion i opløsningsmidler, fortættede luftarter eller på anden måde, dvs. ved hjælp af en vektor.

Som næringsmidler, hvori stofferne kan inkorporeres, kan nævnes fedtstofmaterialer, såsom vegetabiliske olier eller animalske fedtstoffer, emulsioner af mayonnaisetype, smørbelægningsmasser, bouillonterninger, fugtige produkter indeholdende bundne fedtstofmaterialer, såsom kød, fisk eller tørrede, for eksempel lyofiliserede produkter, kornstoffer, tørmælk, helt rekonstitueret mælkepulver, tørrede grøntsager og navnlig kartoffelfnug.

Kosmetiske produkter, der risikerer oxidation, og hvori de ifølge opfindelsen vundne antioxidantkomponenter med fordel inkorporeres, foreligger i form af vandige dispersioner (lotioner, såsom lotioner til før eller efter barbering), flydende emulsioner (hudmælk, rensemælk), cremer (hvid creme, solcreme), pasta (maske) osv. Deres beskyttelse mod oxidation gør det navnlig muligt at undgå lugtproblemer, der skyldes harskning.

Tilfredsstillende resultater er opnået ved inkorporering af 0,05 til 1% af kondensatet, altså 0,01 til 0,2% medtaget aktivt stof, idet en del af kondensatet udgøres af den medtagne olie og co-destillant.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler, hvori procenter og mængder er efter vægt, medmindre andet er angivet.

Eksempel 1

Strippede rosmarinnåle stammende fra ekstraktion af
 essensolier blev underkastet en tørfinknusing i et
 5 ALPINE-formalingsapparat med plader med en afstand på 0,8
 mm og med rotor roterende ved 900 r.p.m., indtil der var
 opnået partikler på 100-400 mikron. 17 Dele formalet ros-
 marin blev blandet med 83 dele jordnøddeolie, og der blev
 tilsat 0,5-5% vand til blandingen. Suspensionen blev be-
 10 handlet i en kuglemølle DINO med omrøreplader med afstand
 på 0,2 mm og periferihastighed for pladerne på 10 m/se-
 kund, idet formalingskammeret var fyldt fire femtedele
 med kugler med en diameter på 1-1,5 mm. Mikroniseringen
 foregik ved to passager med en opholdstid på 3,5 minutter.
 15 Der vandtes herved en suspension med en viskositet på 210
 centipoise målt ved 25°C.

Den mikroniserede suspension blev underkastet en
 termisk behandling ved passage i en varmeudveksler med
 ujævn overflade ved 200°C i løbet af 1 minut og blev der-
 20 efter siet gennem en sigte med maskediameter på 0,15 mm
 for at fraskille den carboniserede del svarende til ca.
 5% af den tørre ekstrakt.

Der blev standardiseret ved tilsætning af samme
 mængde jordnøddeolie og der blev tilsat 7 dele af et mono-
 25 glycerid (for eksempel "DIMODAN S" fra Grindsted) til 93
 dele af den mikroniserede og standardiserede suspension,
 der overførtes til en ventebeholder tempereret ved 70°C.

Molekyldestillationen af suspensionen fore-
 gik i en LEYBOLD-faldfilmsfordamper med 2 trin, med en
 30 aktiv varmeudveksleroverflade på 0,1 m² og en rotations-
 hastighed på 25-600 r.p.m. under følgende betingelser:

Mængde	0,5-1 kg/time
temperatur for opfangere	-196°C
temperatur for opvarmet overflade	
35 i 1. trin	120-160°C
temperatur for kondensator i 1. trin	90-150°C
vakuum i 1. trin	0,67 Pa

10

temperatur af opvarmet overflade

i 2. trin 200-230°C

temperatur af kondensator i 2.

trin 90-150°C

5 Vakuum i 2. trin <0,13 Pa

Der opsamledes kondensatet fra 2. trin med ravfarve og med meget svag smag og lugt, repræsenterende 8-12% (beregnet uden co-destillant) af behandlede rosmarinblade.

10

Eksempel 2

Strippede rosmarinnåle stammende fra destillationen af essensolier blev ekstraheret med ikke-denatureret ethanol under tilbagesvaling, og ekstrakten blev

15 tørret eller tørret partielt.

15 Dele af ekstrakten blev blandet med 85 dele jordnøddeolie, og der blev til blandingen sat 1-5% vand.

Der blev fortsat med mikronisering som i Eksempel 1, men uden forudgående finmaling, indtil der var opnået

20 en suspension, hvis viskositet var 435 centipoise (målt ved 25°C), og partiklernes størrelse var ca. 5 mikron.

Den mikroniserede suspension blev underkastet en termisk behandling ved passage i en udveksler med ujævn overflade ved 200°C i 1 minut og derefter siet

25 gennem en sigte med maskediameter på 0,15 mm for at fraskille den carboniserede del svarende til ca. 5% af den tørre ekstrakt.

Den sigtede oliesuspension blev standardiseret ved tilsætning af 3-4 dele jordnøddeolie til 1 del suspension,

30 og der blev tilsat 5 dele triglycerid med medium kæde til 95 dele af den standardiserede suspension. Denne blev anbragt i ventebeholder tempereret ved 70°C. Blandingen blev derefter underkastet molekyldestillation under samme betingelser som i Eksempel 1. Der opsamledes kondensatet fra andet trin med klar ravfarve og meget svag smag og lugt, repræsenterende 85% af den behandlede alkoholekstrakt.

35

Eksempel 3

Der anvendtes samme fremgangsmåde som i Eksempel 2, bortset fra at carboniseringstrinnet blev erstattet med en termisk behandling af suspensionen ved 130°C i 5-10 minutter, og der blev centrifugeret ved 85°C. Der opsamledes kondensatet fra 2. trin med klar ravfarve og meget svag smag og lugt, repræsenterende 60% af den behandlede alkoholekstrakt.

Eksempler 4-6

Strippede rosmarinnåle stammende fra destillationen af essensolier blev ekstraheret med ikke-denatureret ethanol, ekstrakten blev befriet for rester ved filtrering eller centrifugering, og alkoholen blev afdampet under reduceret tryk indtil et tørstofindhold på 45-50%. 10 Dele af ekstrakten blev blandet med 10 dele co-destillant (monoglycerid, for eksempel "DIMODAN S" fra Grindsted) og med 80 dele jordnøddeolie. Blandingen blev homogeniseret ved 60-70°C og behandlet, som angivet i nedenstående tabel I.

Tabel I

Eksempel	Termisk behandling 2 minutter ved 200-250°C	Filtrering eller centrifugering	Udbytte beregnet uden co-destillant som % af behandlede rosmarinblade
4	-	-	16-17
5	+	-	15-16
6	+	+	15-16

30

Blandingen blev derefter underkastet molekyldestillation som i Eksempel 1. Der opsamledes kondensatet fra andet trin med svag smag og lugt, indeholdende antioxidantkomponenterne og repræsenterende det i tabel I angivne udbytte baseret på den behandlede alkoholekstrakt, mens destillatet, der i det væsentlige bestod af jordnøddeolie, blev recirkuleret til fornyet anvendelse.

Eksempler 7-9

30 Dele alkoholisk rosmarinekstrakt vundet som i
 Eksemplerne 4-6 blev blandet med 70 dele jordnøddeolie, og
 afdampningen af alkoholen blev afsluttet under reduceret
 5 tryk. 27 Dele af den vundne blanding blev derefter blan-
 det med 63 dele jordnøddeolie og 10 dele co-destillant (mo-
 noglycerid, for eksempel "DIMODAN S" fra Grindsted), hvor-
 efter det hele blev homogeniseret ved 90-130°C i 2 minut-
 ter. Blandingen blev derefter behandlet, som anført i ne-
 10 denstående tabel II:

Tabel II

Eksempel	Termisk behand- ling 2 minutter ved 200-250°C	Filtrering eller cen- trifugering ved 100°C	Udbytte beregnet uden co-destillant som % af behandle- de rosmarinblade
15 7	-	-	14
8	+	-	13
9	+	+	13

20 De yderligere operationer var de samme som i Eks-
 emplerne 4-6, og de opnåede resultater var analoge.

Eksempler 10-12

10 Dele alkoholisk rosmarinekstrakt vundet som i
 25 Eksemplerne 4-6 blev blandet med 80 dele jordnøddeolie og
 10 dele co-destillant (monoglycerid, for eksempel "DIMO-
 DAN S" fra Grindsted), og alkoholen blev afdampet under
 reduceret tryk.

Det hele blev homogeniseret ved 90-130°C i 2 minut-
 30 ter og derefter behandlet, som angivet i nedenstående
 tabel III:

Tabel III

Eksempel	Termisk behand- ling 2 minutter ved 200-250°C	Filtrering eller cen- trifugering ved 100°C	Udbytte beregnet uden co-destillant som % af behandle- de rosmarinblade
35 10	-	-	14
11	+	-	13
12	+	+	13

De yderligere operationer var de samme som i Eks-
emplerne 4-6, og de opnåede resultater var analoge.

Eksempel 13

5 Ved metoden ifølge ASTELL målttes oxygenabsorptionen
for forskellige kondensater vundet ved mikronisering el-
ler ekstraktion og molekyldestillation under de i Eks-
emplerne 1, 2 og 6 angivne betingelser. Denne metode be-
står i at måle oxygenabsorptionen for fedtstoffer og oli-
10 er med tiden under præcise temperaturbetingelser og regi-
strere induktionsperioden sammenlignet med en reference-
prøve. Metoden er beskrevet i "BFMIRA Tech.Circular No.
487, July 1971, Meora M.L., Rosie D.A., a sensitive oxy-
gen absorption apparatus for study the stability of fats".

15 Substratet er 4 g hønsefedt indeholdende 1000 ppm
ekstrakt fra den antioxidantmængde, der er medrevet fra
det vegetabiliske materiale, atmosfæren over prøven er
atmosfærisk luft, mens temperaturen er 90°C. De opnåede
resultater er anført i nedenstående tabel IV:

20

Tabel IV

	Art af ekstrakt	Induktions- periode (timer)
25	Hønsefedt uden antioxidantstof	3-4
	Hønsefedt + 1000 ppm aktivt, medriveligt stof fra rosmarin ifølge Eksempel 1	18-20
	Hønsefedt + 1000 ppm aktivt, medriveligt stof fra rosmarin ifølge Eksempel 2	20-25
30	Hønsefedt + 1000 ppm aktivt, medriveligt stof fra rosmarin ifølge Eksempel 6	20-25
	Hønsefedt + 1000 ppm aktivt, medriveligt stof fra salvie vundet ifølge Eksempel 1	25-30
	Hønsefedt + 1000 ppm aktivt, medriveligt stof fra kakaoskaller vundet ifølge Eksempel 1	18-20
35	Hønsefedt + 1000 ppm af blanding af lige vægtdele butylhydroxyanisol (BHA) og butylhydroxytoluen (BHT)	20-25

Eksempel 14

En mængde svarende til 300 ppm aktivt, medriveligt stof fra rosmarin vundet som beskrevet i Eksemplerne 1-13 blev sat til kartoffelfnug under fabrikationen af
5 kartoffelmospulver.

Forløbet af nedbrydningen af lipiderne indeholdt i dette produkt fulgtes ved måling af dannelsen af pentan i toprummet, der stammer fra nedbrydningen af tilstedeværende octadecadiensyre, idet pentanen bestemtes ved
10 gaschromatografi ved metoden beskrevet af M. Arnaud og J.J.Wuhrmann, "Dehydrated food oxidation as measured by thermal release of hydrocarbons", 4th International Congress of Food Science and Technology, Madrid 23-27.9.1974.

15 Antioxidantevnen hos kondensater er vist i nedenstående tabel V.

Tabel V

Kartoffelfnug

20	Lagring i måneder ved 30°C	I.E.x10 ³ Pentan	
		uden tilsætning	med tilsætning af 300 ppm af aktivt medriveligt stof
25	0	0	0
	1	8	0,2
	2	17	4
	3	26	8,5

Eksempel 15

30 En mængde rosmarinkondensat, vundet som beskrevet i Eksemplerne 1-13, svarende til 500 ppm aktivt, medriveligt stof, blev sat til et for-kogt kornmel forud for endelig tørring. Forløbet af lipidnedbrydningen i produktet fulgtes som i det foregående eksempel, og antioxidantevnen
35 blev bestemt med de i nedenstående tabel VI anførte resultater:

15

Tabel VI

For-bagt kornmelI.E.x10⁵Pentan

5	Lagring i måneder ved 30°C	uden tilsætning	med tilsætning af 500 ppm af aktivt medriveligt stof
	0	0	0
10	1	3,6	1,8
	2	8,9	2,1
	3	13,6	4,7

Eksempel 16

Kondensatet vundet i Eksempel 6 blev formålet med 15 10% ascorbinsyre (beregnet på kondensatets vægt) på granitcylinderformalingsapparat.

Antioxidantevnen for den formalede blanding blev målt ved ASTELL-metoden som i Eksempel 13.

For 0,2% blanding blev det konstateret, at induk- 20 tionstiden var 140-160 timer, hvilket svarer til en forøgelse på 7 til 9 gange antioxidantevnen hos kondensatet alene.

Hvis blandingen gennemføres med samme mængder uden 25 formaling, er den opnåede induktionstid på 75 timer. Der er således en synergivirkning.

Eksempel 17

Der blev fremstillet en hvid creme af olie-i-vand-emulsionstype ved blanding af følgende bestanddele:

30	1. Polyoxyethylen-stearylether	2%
	Polyoxyethylen-cetylether	2%
	Glycerolmonostearat auto-emulgerbart	4%
35	Cosbiol (perhydrasqualen)	5%
	Sojaolie	5%
	Mineralolie	15%
	Stearinsyre (fortsættes)	2%

16

	Kondensat fra Eksempel 6	0,2%
2.	Triethanolamin	0,4%
3.	Ⓡ "Carbopol 941" (Goodrich)	0,4%
	Methylparaoxybenzoat	0,3%
5	Demineraliseret sterilt vand til	100%
4.	Parfume	efter ønske

Fremstillingsmetoden bestod i at opvarme fedtstof-
fasen (1) til henimod 80-85°C, til hvilken fase der forud
var sat antioxidantkondensatet, derefter opvarme det ste-
10 rile demineraliserede vand for fase (3) til samme tempe-
ratur. I dette vand opløstes konserveringsmidlet, og der-
efter indførtes, idet temperaturen var 70°C, "Carbopol", og
der blev henstillet til kvældning i nogle timer. Emulsio-
nen blev lavet ved 80-85°C ved at hælde fasen (1) i fasen
15 (3), hvortil der forud var sat fasen (2), dvs. trietha-
nolamin. Emulsionen blev realiseret ved omrøring i 15 mi-
nutter med en turbine. Der blev derefter afkølet til 35°
for tilsætning af fasen (4). Ved 25°C var cremen færdig.

Denne creme viste sig at have en behageligt beskyt-
20 tende virkning og en udmærket holdbarhed.

Eksempel 18

Der blev fremstillet en hvid creme af vand-i-olie-
emulsionstype ved at blande følgende bestanddele:

	Magnesiumlanolat	0,9%
25	Lanolinalkohol	8,1%
	Paraffinolie	38,7%
	Avocadoolie	0,3%
	Ozokerit	2,0%
	Methylparaoxybenzoat	0,3%
30	Kondensat ifølge Eksempel 6	0,2%
	Demineraliseret sterilt vand til	100%
	Parfume	efter ønske

Til fremstillingen blev magnesiumlanolatet opløst i
paraffinolien ved ca. 100°C, hvorefter der blev afkølet
35 til 80°C, førend lanolinalkohol og ozokerit blev tilsat.

Der blev afkølet til 40°C for indføring af ~~avocado~~olie og antioxidantkondensatet, hvorefter der under stærk omrøring blev tilsat det vandige medium indeholdende konserveringsmidlet. Under langsom omrøring blev der derefter
5 afkølet til stuetemperatur, og fremstillingen blev afsluttet ved tilsætning af parfume.

Den vundne creme havde en udmærket holdbarhed ved lagring.

10

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et antioxidantholdigt kondensat fra et antioxidantholdigt vegetabilsk materiale, fortrinsvis rosmarinblade, salvieblade eller kakaoskaller, eller rester fra destillation
15 af essensolier fra rosmarin, eller en ekstrakt af rester fra destillation af essensolier fra rosmarin med et flygtigt opløsningsmiddel, fortrinsvis ikke-denatureret ethanol, efterfulgt af mere eller mindre stærk fordampning af opløsningsmidlet ved reduceret tryk, k e n d e -
20 t e g n e t ved, at det eventuelt formalede vegetabiliske materiale bringes i suspension i en olie, suspensionen mikroniseres til opnåelse af partikkeldimensioner på maksimalt 20 μ m, idet sidstnævnte mikronisering er en eventualitet, når det vegetabiliske materiale er en
25 ekstrakt i et flygtigt opløsningsmiddel af rester fra destillation af essensolier fra rosmarin, og enhver derved opnået blanding derefter opvarmes til 200-250°C i 1 til 5 minutter eller til 100-200°C i 30 minutter, og den carboniserede rest fraskilles, og denne varmebe-
30 handlede suspension, før eller efter tilsætning af et mono-, di- eller triglycerid eller en blanding deraf med 8-10 C-atomer i den i glyceriderne indgående fedtsyre, og eventuelt efter tilsætning af olie, således at suspensionen indeholder 10 til 30 vægt% vegetabilsk
35 materiale og 1 til 20 vægt% glycerider, underkastes en molekyldestillation i et vakuum på maksimalt 0,67 Pa ved en temperatur på 190-280°C og med en materialmængde på 0,6 til 7 kg/time, og der udvindes et kondensat

indeholdende antioxidantmateriale, glyceriderne og en del af den anvendte olie.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e -
t e g n e t ved, at der til suspensionen før mikroni-
seringen sættes 0,5-5 vægt% vand.