

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 121493

Int. Cl. C 07 c 31/26 Kl. 12 o-6
C 07 c 29/14 12 o-5/03

Patentsøknad nr. 165.773 Inngitt 28.XI 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 8.III 1971

Prioritet begjært fra: 29.XI-65 Storbritannia,
nr. 50609/65

Lyckeby Stärkelseförädling AB,
S-370 20 Lyckeby, Sverige.

Oppfinnere: Ernst Conrad, Box 20, Lyckeby og Göran Frostell,
Fafnervägen 25, Djursholm, Sverige.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av et sukkererstatningsmiddel.

Tillegg til patent nr. 117.422

Oppfinnelsen vedrører en modifikasjon av fremgangsmåten for fremstilling av et sukkererstatningsmiddel ifølge norsk patent nr. 117.422.

Det er kjent at for fremstilling av slike produkter som vanligvis inneholder sukker, f.eks. karameller, konfektyrer og andre søtsaker, å anvende sorbitol for å unngå faren for karies. Fordelen ved anvendelsen av sorbitol består i at sorbitol ikke forårsaker noen gjæring som kan være hovedårsaken til at karies og andre ugunstige tilstander ved tennene fremkommer.

Det har dog vist seg at ved fortæring av sorbitolholdig næring

og nytelsesmiddel, f.eks. karameller ofte medfører fordøyelsesforstyrrelser avhengig av den lille resorpsjon av sorbitol i tarmen, hvorved en avførende virkning oppstår. Hos følsomme personer fremkommer slike besvær etter fortæring av ca. 50 g ren sorbitol, andre personer kan tåle betydelig større sorbitolmengder uten noen som helst bieffekter fremkommer.

Av det foranførte fremgår at det foreligger et behov for et ytterligere forbedret erstatningsmiddel for sukker for anvendelse i karameller, konfektyrer og lignende produkter, hvilket erstatningsmiddel ikke medfører en fordøyelsesbesværighet og dessuten minsker risikoen for at karies oppstår.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et slikt forbedret sukkererstatningsmiddel som ikke har noen avførende virkning og ikke eller i bare ytterst liten grad har anledning til kariesangrep på tennene.

Grunnsubstansen for sukkererstatningsmidlet ifølge oppfinnelsen er polysakkarider, f.eks. stivelse og sukkererstatningsmidlet ifølge oppfinnelsen fremstilles på slik måte at polysakkarid, f.eks. stivelse, underkastes en partiel hydrolyse, f.eks. ved forhøyet temperatur på ca. 150°C, under sure, svakt hydrolyserende betingelser, slik som ved en pH-verdi mellom 2 og 4, og under anvendelse av en svak organisk eller uorganisk syre eller et surt salt som surt medium. Ved hydrolysen tilpasser temperatur, pH-verdi og trykk slik i forhold til hverandre at man får den ønskede partielle hydrolyse av utgangsmaterialet.

Fortrinnsvis gjennomføres dog den svakt partielle hydrolyse under anvendelse av et lavaktivt enzym idet hydrolysen gjennomføres under optimale betingelser for det spesielt anvendte enzym.

Det for stivelseshydrolysen anvendte enzym består fortrinnsvis av et enzym med svakt hydrolyserende virkning. Et flertal enzymer av denne art kjennes på markedet.

Et foretrukket egnet poly-sakkaridutgangsmateriale er stivelse,

f.eks. maisstivelse eller potetstivelse.

Ved den partielle hydrolyse av stivelse omdannes denne hovedsaklig til dextriner og lavere poly- eller oligosakkarider, som inneholder 2 - 20 monosakkaridenheter, fortrinnsvis 3 - 10 monosakkaridenheter, mens frie monosakkarider, slik som glukose eller disakkarider i det hele tatt ikke eller bare i begrenset omfang dannes. Ifølge oppfinnelsen gjennomføres hydrolysen slik at poly- eller oligosakkaridene i middeltall inneholder omtrent 3 - 5 monosakkaridenheter, f.eks. 4 monosakkaridenheter, idet innholdet av reduserende grupper er lavere enn det som tilsvarer en dextroseekvivalentverdi på 15 %. Når den ønskede nedbrytning er oppnådd, avbrytes hydrolysen, hvilket ved hydrolyse i surt miljø og ved forhøyet temperatur skjer ved nøytralisasjon av syren og/eller senkning av temperaturen, mens avbrytelsen av enzymatisk hydrolyse skjer ved temperaturforhøyelse for å ødelegge enzymet.

Ifølge en utførelsesform for fremgangsmåten underkastes det hydrolyserte materialet for ytterligere reduksjon av mengden forgjærbare mono- og disakkarider en gjæring i hvilke tilfelle hydrolyseprodukter kan oppvise et innhold reduserende grupper, som er større enn det som tilsvarer en dextroseekvivalentverdi på 15 %, for de en reduksjon av mengden reduserende stoffer til under denne grenseverdi skjer ved gjæring.

De ved stivelsens partielle hydrolyse erholdte dextriner og lavere poly- eller oligosakkarider underkastes derpå på i og for seg kjent måte en fullstendig hydrogenering, fortrinnsvis ved forhøyet temperatur, med anvendelse av for eksempel Raney-nikkel som katalysator.

Ved hydreringen overføres samtlige resulterende monosakkaridgrupper som forekommer i endestilling i dextrinene eller poly- eller oligosakkaridene, til fullstendig hydrert tilstand, dvs. det dannes en polyolforbindelse. Ved dette nedsettes materialets forgjærbarhet.

Den hydrerte blanding av dextriner og poly- eller oligosakkarider som oppnås på foran angitte måte, og som i middeltall inneholder 3 - 5 monosakkaridenheter pr. molekyll, oppviser en lavere søthetsgrad enn sakkarose, hvilket beror på det forhold at mono- eller disakkaridene i hydrolyseringstrinnet i det hele tatt ikke eller bare i ringe grad dannes, eller at disse fjernes ved det eventuelt innskutte forgjæringstrinn. Av denne grunn kan man blande det ved hydreringstrinnet erholdte produkt med et syntetisk søtningsmiddel, slik som sakkarin eller natriumcyklammat i slik mengde, at man får et produkt med en søthetsgrad som tilsvarende den for sakkarose. På denne måte oppnås at den erholdte blanding direkte kan erstatte en tilsvarende mengde sakkarose ved fremstilling av næringsmiddel og nytelsesmidler av de mest forskjellige arter inklusiv karameller og andre søtsaker.

Produkt ifølge oppfinnelsen kan fremstilles i form av en viskøs sirup, dvs. i oppløsning, men det er både mulig å underkaste oppløsningen en tørring, slik at man får et hvitt pulver, som bare i liten grad er hydoskopisk. Tørringen kan skje på vanlig forekommende måte, f.eks. ved forstøvningstørring, valsetørring eller frysetørring.

Oppfinnelsen belyses nærmere ved hjelp av følgende eksempler, i hvilke deler og prosent refererer til tørrvekt, om ikke annet er angitt, og temperaturene angis i Celsiusgrader.

EKSEMPEL I Sur hydrolyse.

En oppslømming av potetstivelse, som inneholder 45% tørrsubstans (2000 kg potetmel inneholdende 1800 kg tørr stivelse og 2000 liter vann) ble blandet med 5 liter 37 %-ig teknisk saltsyre. Blandingens pH var 2,2. Forsukringen ble gjennomført i 30 minutter ved 130° og ved et overtrykk på 3 for å overføre stivelsen til et dextrinholdig nedbrytningsprodukt. Mengden reduserte substanser, beregnet som dextros, var 12 %. Reaksjonsblandingen ble nøytralisert til pH 6,5 med 20 liter 15 % natriumkarbonat-oppløsning. Oppløsningen ble avfarget med aktivt karbon og de faste substanser ble fjernet gjennom sentrifugering. Derpå ble

Raney-nikkelkatalysator i en mengde på 2 %, dvs. 36 kg avsatt. Hydreringen ble gjennomført ved et hydrogengasstrykk på 75 og ved en temperatur ved 145⁰. Hydrogengassforbruket var 30 m³ hydrogengass, beregnet ved NTP. Hydreringen gjennomføres på vanlig måte og inntil en likevektstilstand oppnås, dvs. inntil samtlige reduserende stoffer er hydrogenert. Katalysatoren fjernes ved separering.

For fjerning av metalljoner og syrasjon ble oppløsningen ført gjennom en katjonutvekslerharpiks og gjennom en anjonutvekslerharpiks, hvorefter oppløsningen ble konsentrert ved fordampning i vakuum og forstøvningstørres for å gi ikke hygroskopisk pulver.

Når man tilsikter å fremstille et produkt, som direkte kan anvendes som erstatningsmiddel for sakkarose, ble den konsentrerte oppløsning for forstøvningstørring tilsatt natriumcyklammat i en mengde tilsvarende 10 g pr. kg tørrsubstans.

EKSEMPEL II Enzymatisk hydrolyse.

Den 45 %-ige stivelsessuspensjon ifølge eksempel I ble blandet med 3 kg enzym (bakteriell α -Amylase). Oppløsningens pH-verdi var 6,2. Ved tilsetning av natriumkarbonatoppløsning ble pH-verdien innstilt på 7,5. Suspensjonen ble oppvarmet 15 minutter ved en temperatur på 90⁰. Derpå ble enzymet innaktivitert gjennom oppvarming under 5 minutter ved en temperatur på 110⁰C. Sluttproduktet utgjorde en oppløsning, som hovedsaklig inneholdt dextrinholdig nedbrytningsprodukter. Innholdets reduserende stoffer beregnet som dextros, var 4,6 %. Oppløsningen ble avfarget, separert og hydrert, slik som beskrevet i eksempel I. I hydreringstrinnet ble 26 m³ hydrogen forbrukt ved NTP.

EKSEMPEL III Forgjæring av mono- og disakkarider som mellomtrinn.

For å få et lavest mulig innhold av mono- og disakkarider ble følgende mellomliggende trinn utført ved fremgangsmåten ifølge eksempel I.

Ved å øke forsukringstiden i eksempel I fra 30 minutter til 60 minutter (eller fra 15 minutter til 60 minutter i eksempel 2) ble en reduseringsverdi på 27 % oppnådd. Oppløsningen ble nøytralisert til pH 5,0 med 18 liter 15 %-ig natriumkarbonatoppløsning. Temperaturen ble innstilt på 30° og 10 kg bryggeriggjær (*Saccharomyces cerevisiae*) ble tilsatt. Forgjæringen ble gjennomført på vanlig måte og avsluttet etter omtrent 48 timer, da karbonsyreutvekslingen opphørte. Mengden reduserende sukker var da redusert til omtrent 1,2 %. Oppløsningen ble avfarget med aktivt karbon og filtrert. Den beholdte klare oppløsningen ble hydret slik som beskrevet ovenfor. Den forbrukte hydrogen-gassmengden var 12 m³ ved NTP.

Den hydrogenerte oppløsning ble skilt fra katalysatoren, filtrert og behandlet med jonutvekslerharpiks. Ved det etterfølgende fordampningstrinn ble den dannede alkohol fjernet.

P a t e n t k r a v

Modifikasjon av fremgangsmåten for fremstilling av et sukkererstatningsmiddel ifølge norsk patent nr. 117.422, fortrinnsvis for anvendelse i karameller, konfektyrer og andre søtsaker, k a r a k t e r i s e r t v e d at man hydrolyserer polysakkaridholdig utgangsmateriale, fortrinnsvis stivelse, til et produkt, som består av dextriner og/eller lavere poly- eller oligosakkarider, som inneholder 2 - 20 monosakkaridenheter, fortrinnsvis 3 - 10 monosakkaridenheter, idet middelverdien for monosakkaridenhetene pr. molekyl er 3 - 5 og fortrinnsvis 4, idet innholdet reduserende grupper er lavere enn hva som tilsvarer en dextroseekvivalentverdi på 15 %, eventuelt underkaster de i hydrolysetrinnet dannede forgjærbare mono- og disakkarider en forgjæring, hvis mengden av de i hydrolysetrinnet dannede substanser med reduserbare grupper overstiger det som tilsvarer en dextroseekvivalentverdi på 15 %, ved hvilken forgjæring denne verdi senkes til under 15 % og at man deretter hydrogenrer produktet som inneholder dextriner og/eller lavere poly- eller oligosakkarider, hvorefter man, hvis ønsket, for økning av søthetsgraden i det ved hydrogeneringen beholdte produkt

tilsette dette søtningsmiddel, f.eks. sakkarin eller natriumcyklamat, i en slik mengde at blandingens søthetsgrad tilsvarer den for sukker.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 117.422