



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
27.03.91 Patentblatt 91/13

⑤① Int. Cl.⁵ : **C11C 3/06, C11C 3/02**

②① Anmeldenummer : **88106971.0**

②② Anmeldetag : **30.04.88**

⑤④ **Verwendung eines fetten Öles ex Helianthus annuus zur Herstellung von Fettsäure-Monoglyceriden.**

③⑩ Priorität : **08.05.87 DE 3715424**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
09.11.88 Patentblatt 88/45

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
27.03.91 Patentblatt 91/13

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-B- 1 099 520
US-A- 2 789 119
US-A- 2 976 251
US-A- 4 627 192

⑦③ Patentinhaber : **Henkel**
Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦② Erfinder : **Eierdanz, Horst, Dr.**
Verbindungsstrasse 5
W-4010 Hilden (DE)
Erfinder : **Pfeiffer, Hans, Dr.**
Bellingrathweg 2
W-5657 Haan (DE)
Erfinder : **Vogt, Michael, Dr.**
Ickerswarderstrasse 114
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)

EP 0 289 968 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines fetten Öles ex *Helianthus annuus* mit einem Ölsäuregehalt von 78 bis 92 Gew.-% und einem Linolsäuregehalt von 2 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf : enthaltende Gesamtsäuren, Rest (auf 100 Gew.-%) gegebenenfalls Palmitinsäure und Stearinsäure sowie bis zu 1 Gew.-% Fettsäuren aus der von Myristin-, Palmitolein-, Linolen-, Arachin-, Eikosen- und Erucasäure gebildeten Gruppe unter Ausschluß von Anreicherungs-schritten bezüglich des Ölsäuregehaltes zur Herstellung von Fettsäure-Monoglyceriden durch

- 5 a) Umesterung in Gegenwart von Glycerin oder
 10 b) durch Fettspaltung und Umsetzung der erhaltenen Spaltfettsäure mit Glycerin.

Es ist bekannt, durch Umesterung von fetten Ölen mit Glycerin in Gegenwart von Katalysatoren Monoglyceride und Diglyceride herzustellen. Die größte wirtschaftliche Bedeutung haben dabei Glycerinmono- und -distearat (GMS) und Glycerinmono- und -dioleat (GMO).

15 GMS wird durch Glycerinolyse von Glycerin-tristearat bzw. von gehärteten Fetten, die mindestens 55% Stearinsäure enthalten, in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren hergestellt, da das Ausgangsmaterial durch Härtung von Fetten und Ölen leicht zugänglich ist. GMO dagegen wird üblicherweise durch Veresterung von Ölsäure mit Glycerin hergestellt, da das für die Glycerinolyse erforderliche Glycerin-trioleat technisch nur über mehrere Stufen herstellbar ist.

Die zur Veresterung mit Glycerin verwendete Ölsäure wird durch Anreicherung (Lösemittel- oder Umnetzverfahren) der in Talgspaltfettsäure enthaltenen Ölsäure gewonnen. Diesen Anreicherungsverfahren sind allerdings prinzipielle Grenzen gesetzt. Technisch kommen daher lediglich 65 bis 70%-ige Ölsäuren für die GMO-Herstellung zum Einsatz.

Fettsäure-Monoglyceride werden hauptsächlich in der Nahrungsmitteltechnik als Emulgatoren eingesetzt. Sie sollen daher eine möglichst große Oxidationsbeständigkeit aufweisen, die durch Gehalte an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, herabgesetzt ist.

25 Es wurde nun gefunden, daß fette Öle mit der eingangs beschriebenen Zusammensetzung aus bestimmten Sonnenblumen (*Helianthus annuus*)-Arten, wie sie z.B. aus der US-PS 4 627 192 bekannt sind, ohne die nach dem Stand der Technik üblichen Aufbereitungsverfahren für die Herstellung von Fettsäure-Monoglyceriden durch an sich bekannte Umesterung in Gegenwart von Glycerin oder Fettspaltung und Umsetzung der erhaltenen Spaltfettsäure mit Glycerin einsetzen lassen.

30 Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß Fettsäure-Monoglyceride auf Basis dieser fetten Öle verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften zeigen. So ist die oxidative Beständigkeit im Vergleich zu üblichen Fettsäure-Monoglyceriden deutlich größer. Dies ist insofern überraschend, da der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren in den erfindungsgemäß erhaltenen Fettsäure-Monoglyceriden vergleichbar hoch wie bei denjenigen aus Talgspaltfettsäure gewonnenen ist. Weiterhin weisen die erfindungsgemäß erhaltenen Fettsäure-Monoglyceride gegenüber denjenigen aus dem Stand der Technik verbesserte Emulgatoreigenschaften auf. Schließlich ist es als überraschend anzusehen, daß sich bei Verwendung von fetten Ölen der eingangs genannten Art Fettsäure-Monoglyceride erhalten lassen, die Oxidationsbeständigkeit, Geruchs-, Geschmacks- und Farbneutralität sowie gute Emulgiereigenschaften aufweisen, ohne daß die als Ausgangsmaterialien verwendeten fetten Öle vor der Umsetzung irgendwelchen Anreicherungs-schritten unterzogen werden müssen.

40 Da die als Ausgangsmaterialien verwendeten fetten Öle Naturstoffe sind, sind die Anteile ihrer Hauptkomponenten gewissen Schwankungen unterworfen. Typischerweise weisen die fetten Öle bzw. die daraus erfindungsgemäß erhaltenen Fettsäure-Monoglyceride hinsichtlich der Fettsäuren die folgenden Schwankungsbreiten auf :

| | | |
|----|-----------------|------------------|
| 45 | Ölsäure : | 78 bis 92 Gew.-% |
| | Linolsäure : | 2 bis 10 Gew.-% |
| | Palmitinsäure : | 2 bis 5 Gew.-% |
| | Stearinsäure : | 2 bis 7 Gew.-% |

50

Die erfindungsgemäß unter Verwendung der obengenannten fetten Öle hergestellten Glycerinmonooleate weisen Monoestergehalte von 40 bis 60% auf, die sich auf üblichem Wege, z.B. durch Molekulardestillation, auf einen Monoestergehalt von 90% und darüber, steigern lassen.

55 Das unter der erfindungsgemäßen Verwendung von fetten Ölen der obengenannten Zusammensetzung hergestellte GMO wurde im Rancimat gegen einen aus fraktionierter Ölsäure nach dem klassischen Verfahren hergestelltes GMO hinsichtlich seiner Oxidationsstabilität geprüft. Der Rancimat (Fa. Metrohm) ist ein in der Nahrungsmittelindustrie weit verbreitetes Analysengerät zur Prüfung der Oxidationsstabilität ungesättigter Öle.

Bei der Analyse wird bei erhöhter Temperatur (100 bis 120°C) durch eine definierte Probenmenge ein konstanter Luftstrom geleitet; die bei der Oxidation entstehenden flüchtigen Verbindungen werden in einem Kondensationsgefäß anhand der elektrischen Leitfähigkeit derselben bestimmt. Die Zeit bis zur Bildung von flüchtigen, elektrisch leitenden Oxidationsprodukten wird als Induktionszeit bezeichnet.

5 Für das erfindungsgemäß hergestellte GMO wurde eine Induktionszeit von 4 h, für das aus Talgspaltfett-säure gewonnene eine solche von 2 h gemessen.

Zusätzlich wurden Geruch und Geschmack nach einer 10-Punkte-Skala bewertet. 10 Punkte bedeuten ein geschmacks- und geruchsneutrales, 1 Punkt ein völlig unbrauchbares Produkt: Zur Verwendung in der Nah-rungsmittelindustrie sollten Öle mindestens eine Punktzahl von 6 aufweisen. Die Farbe wurde im Lovibond-
10 Farbmeßgerät mit einer 5 1/4" -Küvette gemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

15

| | GMO aus Talgspalt- fettsäure | GMO durch Umesterung gemäß Erfindung |
|--|---------------------------------|---|
| Geruch (unverdünnt bei 25 50°C) | 6 Punkte | 8 Punkte |
| Geschmack (5 %-ig in ge- 30 schmacksneutralem MCT-Öl) | 6 Punkte | 8 Punkte |
| Farbe (Lovibond) | | |
| gelb | 68 | 65 |
| rot | 12 | 10 |

40

Für das erfindungsgemäß erhaltene GMO ergeben sich deutliche sensorische und, wenn auch etwas schwächer ausgeprägt, farbliche Vorteile.

Für die erfindungsgemäß beschriebenen Fettsäure-Monoglyceride ergeben sich entscheidende anwen-dungstechnische Vorteile, da die Möglichkeiten der GMO-Verwendung zur Herstellung von Emulsionen, bei-spielsweise von Speisefettemulsionen als Kälbermilch-Ersatz (Milchaustauscher) oder von hoch
45 wasserhaltigen Margarinen oder anderen fetthaltigen Brotaufstrichen ("low calorie spread") sowie von tech-nisch anzuwendenden Emulsionen (z.B. für Brotschneidemaschinen) durch zu geringe Oxidationsstabilität bzw. sensorische Beeinträchtigungen bisher stark eingeschränkt gewesen sind.

Das folgende Vergleichsbeispiel demonstriert die vorzügliche Eignung der unter Verwendung von fetten
50 Ölen gemäß der obigen Zusammensetzung erhaltenen Monoglyceride für die Emulsionsherstellung:

0,5 Gew.-Teile Emulgator aus Talgspaltfettsäure und gemäß der Erfindung wurden bei 40°C in jeweils 35 Gew.-Teilen Sojaöl gelöst. Anschließend wurde unter Rühren in langsamem Strahl 64,5 Gew.-Teile Wasser hinzugegeben. Schließlich wurde die Voremulsion in einem Hochdruckhomogenisator 2 x bei 120 bar feinho-mogenisiert.

55 Die Stabilität der erhaltenen Emulsionen wurde nach Stehenlassen von jeweils 100 ml frisch hergestellter Emulsion im graduierten Zylinder nach 24 h und nach 8 Tagen durch visuelle Beurteilung bzw. durch Extraktion von 25 ml-Schichten mit Petrolether bestimmt, wobei die 25 ml-Schichten jeweils von unten entnommen und mit Petrolether ausgeschüttelt wurden. Die organischen Phasen wurden abgetrennt, der Petrolether verdampft

und der Rückstand (= Fettgehalt) gewogen.
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

5

Tabelle 2

10

Emulsionen mit

15

0,5 % GMO aus
Talgspaltfettsäure0,5 % GMO gemäß
Erfindung

20

nach 24 h
deutlicher Ölfilm
sichtbarnoch einheitliche
Emulsion

25

nach 8 Tagen: % Fettgehalt

% Fettgehalt

30

| | |
|-------------|------|
| Schicht I | 0,35 |
| Schicht II | 2,75 |
| Schicht III | 10,3 |
| Schicht IV | 19,5 |

| |
|------|
| 6,2 |
| 7,8 |
| 8,8 |
| 10,2 |

35

Wie sich aus der Tabelle 2 ergibt, weist das Glycerinmonooleat gemäß der Erfindung überlegene Emulgatoreigenschaften gegenüber demjenigen gemäß Stand der Technik auf.

Die Herstellung eines Glycerinmonooleats unter erfindungsgemäßer Verwendung eines fetten Öles wird im folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

40

Das Sonnenblumenöl wies gemäß gaschromatografischer Auswertung die folgende Zusammensetzung der Fettsäureanteile auf :

| | |
|-----------------|-------------|
| Myristinsäure | 0,1 Gew.-% |
| Palmitinsäure | 3,1 Gew.-% |
| 45 Stearinsäure | 2,0 Gew.-% |
| Ölsäure | 86,2 Gew.-% |
| Linolsäure | 7,8 Gew.-% |
| Linolensäure | 0,2 Gew.-% |
| Arachinsäure | 0,2 Gew.-% |
| 50 Eikosensäure | 0,2 Gew.-% |
| Erucasäure | 0,2 Gew.-%. |

688 g Sonnenblumenöl der obigen Zusammensetzung wurden mit 290 g 99,5%-igem Glycerin in einen 2
1-Drehalskolben mit Rührer, Thermometer, Destillationsaufsatz und externer Heizung vorgelegt und unter
55 Stickstoff auf 265°C erhitzt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur werden 0,05 Vol.-% 50%-ige Natronlauge
zugesetzt. Die Reaktion war nach 5 bis 10 min beendet (Klarwerden des Kolbeninhaltes). Das Reaktionsprodukt
wurde abgekühlt, bei 200°C mit Phosphorsäure neutralisiert und bei 100°C ca. 10 min stehengelassen. Das
überschüssige Glycerin wurde abgezogen ; anschließend wurde 3 x mit ca. 200 ml heißer gesättigter NaCl-

Lösung bei 95°C gewaschen. Nach dem Trocknen bei 90 bis 100°C im Wasserstrahlvakuum wurde unter Zusatz von 1% Filterhilfsmittel filtriert.

Man erhielt ein Ölsäure-Monoglycerid mit folgenden Kenndaten :

| | | |
|----|----------------------|------------|
| 5 | Säurezahl | 1,3 |
| | Verseifungszahl | 163 |
| | Jodzahl | 74 |
| | OH-Zahl | 239 |
| | Glyceringehalt : | 0,6 Gew.-% |
| 10 | Monoglyceridgehalt : | 60 Gew.-%. |

Ansprüche

- 15 1. Verwendung eines fetten Öles ex Helianthus annuus mit einem Ölsäuregehalt von 78-92 Gew.-% und einem Linolsäuregehalt von 2-8 Gew.-%, jeweils bezogen auf enthaltende Gesamtfettsäuren, Rest (auf 100 Gew.-%) gegebenenfalls Palmitinsäure und Stearinsäure sowie bis zu 1 Gew.-% Fettsäuren aus der von Myristin-, Palmitolein-, Linolen-, Arachin-, Eikosen- und Erucasäure gebildeten Gruppe unter Ausschluß von Anreicherungs-schritten bezüglich des Ölsäuregehaltes zur Herstellung von Fettsäure-Monoglyceriden durch
- 20 a) Umesterung in Gegenwart von Glycerin oder
b) durch Fettspaltung und Umsetzung der erhaltenen Spaltfettsäure mit Glycerin.

Claims

- 25 1. The use of a fatty oil ex Helianthus annuus containing 78-92% by weight oleic acid and 2-8% by weight linoleic acid, based on total fatty acids present, balance (to 100% by weight) optionally palmitic acid and stearic acid and up to 1% by weight fatty acids from the group comprising myristic, palmitoleic, linolenic, arachic, eicosenoic and erucic acid, with elimination of enrichment steps in respect of the oleic acid content, for the pro-
- 30 duction of fatty acid monoglycerides by
a) transesterification in the presence of glycerol or
b) by fat splitting and reaction of the split fatty acid obtained with glycerol.

35 Revendications

1. Utilisation d'une huile grasse de helianthus annuus (tournesol) ayant une teneur en acide oléique de 78-92% en poids et une teneur en acide linoléique de 2 à 8% en poids, respectivement rapportés aux acides gras totaux qui y sont contenus, le reste (à 100% en poids) étant le cas échéant de l'acide palmitique, et de
- 40 l'acide stéarique, ainsi que jusqu'à 1% en poids d'acides gras choisis dans le groupe constitué par l'acide myristique, l'acide palmitoléique, l'acide linoléique, l'acide arachidique, l'acide eicosénoïque et l'acide erucique, à l'exclusion des étapes d'enrichissement en ce qui concerne la teneur en acide oléique, en vue de l'obtention de monoglycérides d'acide gras par
- 45 a) transestérification en présence de glycérol ou
b) par coupure des graisses et réaction des acides gras par coupure obtenus, avec du glycérol.

50

55