

A29667

Int. Cl. A23D

Nº 429.667

Int. Cl. A23D3/02

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Burg. s'Jacobplein 1, ROTTERDAM,

Holanda

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UNA COMPOSICION GRASA ADECUADA PA  
RA LA PREPARACION DE MARGARINA.

Prioridad: Patente británica n.º 40881/73 del 30-8-1973

IN.-

1           Esta invención se refiere a composiciones grasas que  
pueden utilizarse en la preparación de margarinas con un alto  
contenido en ácidos grasos poli-insaturados, a las margarinas  
preparadas a partir de las mismas y a los procedimientos pa-  
5           ra su preparación.

10           Las margarinas con un alto contenido en ácidos gra-  
sos poli-insaturados, ácidos que son proporcionados por los  
"aceites líquidos", y un contenido relativamente bajo de áci-  
dos grasos saturados son muy importantes desde el punto de  
vista dietético. Estas margarinas se extienden con extraor-  
dinaria facilidad incluso a la temperatura a la que general-  
mente se mantienen en un frigorífico, es decir alrededor de  
3-8°C. Además, estas margarinas deben mostrar una firmeza su-  
ficiente o, en otras palabras, deben ser suficientemente du-  
15           ras a la temperatura ambiente. Este requisito, sin embargo,  
limita el contenido de aceite líquido en la grasa margaríni-  
ca.

20           Las composiciones grasas de esta invención comprenden  
un aceite líquido con un contenido en ácido graso poli-insa-  
turado del 40 % como mínimo y de 5 a 30 % de una grasa dura  
que contiene:

25           25-60 % de triglicéridos H<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>T

            35-70 % de ácidos grasos H

            10-45 % de ácidos grasos T

            0-25 % de ácidos grasos M

            15-45 % de ácidos grasos M + T,

            siendo el resto ácidos grasos L,

30           para constituir el 0,2-5 % de triglicéridos H<sub>3</sub> en la compo-  
sición grasa. Preferiblemente, el contenido de H<sub>2</sub>T del compo-  
nente graso duro es superior que el contenido de H<sub>3</sub> y el

1 contenido de ácidos grasos H es de 40-60 %, de ácidos grasos  
T es del 20-35 % y de ácidos grasos M + T es del 20 al 35 %.

5 En esta memoria, por ácidos grasos H se entienden  
los ácidos grasos saturados que contienen de 16 a 24 átomos  
de carbono; los ácidos grasos T son los ácidos grasos mono-  
trans-insaturados de 16 a 24 átomos de carbono; los ácidos  
grasos M son los ácidos grasos saturados de 12 a 14 átomos  
de carbono; los ácidos grasos L son los restantes, siendo  
10  $100-(H+T+M)$  %; los triglicéridos H<sub>3</sub> son los triglicéridos  
que contienen 3 ácidos grasos H por molécula y los triglicé-  
ridos H<sub>2</sub>T son los triglicéridos mixtos que contienen dos áci-  
dos grasos H y un ácido graso T por molécula.

15 Todas las partes, proporciones y porcentajes se dan  
en peso; la cantidad de ácidos grasos poli-insaturados en el  
aceite líquido se basa en la cantidad total de ácidos grasos  
en dicho aceite líquido; las cantidades de ácidos grasos H,  
T, M y L en la grasa dura se basan en la cantidad total de  
ácidos grasos en dicha grasa dura; las cantidades de trigli-  
céridos H<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>T en la grasa dura se basan en el peso total  
20 de la grasa dura y las cantidades de grasa dura y triglicé-  
ridos H<sub>3</sub> en la composición grasa total se basan en el peso de  
dicha composición grasa, salvo indicación en contrario. En  
esta memoria, por el término "aceite líquido" se entiende una  
mezcla de triglicéridos que es líquida a temperaturas de 5°  
25 y especialmente a 0°C. Una "grasa margarina" es una mezcla  
grasa adecuada para uso como grasa única en la margarina y  
que puede contener proporciones importantes de aceites líqui-  
dos. El término "aleatorización" que también se utiliza en  
esta memoria se refiere al intercambio de los radicales ácidos  
30

1 grasos de los triglicéridos sobre los radicales glicerilo de  
una forma aleatoria o al azar. Este intercambio, cuando se  
aplica a por lo menos dos fuentes grasas diferentes, se deno-  
mina "co-aleatorización". La aleatorización, por ejemplo,  
5 puede ser efectuada bajo la influencia de un catalizador de  
interesterificación, a temperaturas de unos 25-175°C, pre-  
feriblemente 80-140°C. Los catalizadores adecuados son, por  
ejemplo, los metales alcalinos, sus aleaciones, sus hidróxi-  
dos y sus alcóxidos y se emplean, por ejemplo, en proporcio-  
10 nes de 0,01 %-0,3 ó 0,5 % del peso de las grasas que han de  
ser interesterificadas.

Es esencial que el componente de grasa dura a utili-  
zar en la composición grasa de la invención esté por lo menos  
aleatorizado o co-aleatorizado un 50 %, preferiblemente por  
15 lo menos un 80 %, con objeto de proporcionar el contenido re-  
querido de H<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>T.

Quando se comparan con las composiciones grasas que  
contienen la misma proporción de componentes grasos duros  
aleatorizados, esencialmente saturados por completo (por lo  
20 tanto esencialmente exentos de T), los productos de esta in-  
vención son más duros a temperaturas, por ejemplo, de 5 a  
25°C, sin que las propiedades de fusión en la boca, que se  
reflejan en los índices de dilatación a 35°C, sean adversa-  
mente afectadas.

Quando se comparan con una composición grasa que  
contiene la misma proporción de grasa dura no aleatorizada  
que contiene suficientes ácidos T, los productos de esta in-  
vención presentan mejores índices de dilatación a 35°C.

En comparación con una composición grasa que con-  
tiene la misma proporción de una grasa dura no aleatorizada,

1 esencialmente saturada por completo, por lo tanto exenta de  
T, los productos de esta invención son más duros a tempera-  
turas de 5 a 25°C y/o presentan mejores índices de dilata-  
ción a 35°C. Una margarina de buenas propiedades de fusión  
5 en la boca debe tener una composición grasa con un índice de  
dilatación de 70 como máximo y preferiblemente de 50 como má-  
ximo a 35°C.

Los índices de dilatación descritos en esta memoria  
son determinados por el método descrito en Boekenooogen:  
10 "Analysis and characterisation of oils, fats and fat products",  
1964, Interscience Publishers, Londres, págs. 143-145.

Los valores de la dureza se determinan por el método  
de Haighton descrito en J.A.O.C.S., 36 (1959) págs. 345-348.  
Así, los productos de la invención, en comparación con los  
15 productos de la técnica anterior de un alto contenido simi-  
lar en ácidos grasos poli-insaturados, presentan mejores pro-  
piedades de fusión en la boca y/o son más duros a las tempe-  
raturas de uso, v.g. de 5 a 25°C. La mayor dureza hace que  
estos productos se parezcan más a las grasas o mezclas grasas  
20 presentes en la mantequilla y en la margarina convencional  
con un contenido menor en ácidos grasos poli-insaturados.  
Viceversa, los productos de la invención pueden contener una  
proporción mayor de ácidos grasos poli-insaturados que los  
productos de la técnica anterior que contenían aceite líquido  
25 de los mismos valores de dureza.

El componente de grasa dura a utilizar en la composi-  
ción grasa de la invención puede estar constituido por una  
grasa dura o una mezcla de grasas duras aleatorizadas o co-  
aleatorizadas o por dos o más grasas duras o mezclas de gra-  
sas duras aleatorizadas o co-aleatorizadas; por lo menos par-  
30

1 te de por lo menos una de las grasas duras, antes o después  
del tratamiento de aleatorización debe haber sido sometida  
a un tratamiento de hidrogenación bajo condiciones que favo-  
5 rezcan la formación de radicales de ácido T. Este tratamiento  
de hidrogenación puede ser efectuado, por ejemplo, de forma  
conocida, a temperaturas comprendidas entre unos 140 y 180°C,  
por ejemplo en presencia de catalizadores de níquel envenena-  
dos con azufre. El contenido T de los constituyentes indivi-  
10 duales del componente de grasa dura no es de gran importancia  
siempre que el componente total de grasa dura comprenda las  
proporciones de ácidos H, T, M y L y de triglicéridos H3 y  
H2T antes descritos.

15 Preferiblemente, las composiciones grasas de la in-  
vención contienen de 8 a 20 % y especialmente de 9 a 15 % de  
grasa dura, en especial de una grasa dura obtenida por co-  
aleatorización de una mezcla de dos o tres grasas, siendo por  
lo menos una de ellas una grasa hidrogenada conteniendo un  
ácido T.

20 Los componentes de grasa dura adecuados pueden estar  
constituídos, por ejemplo, por una mezcla co-aleatorizada de  
dos o tres grasas hidrogenadas con un punto de fusión con des-  
lizamiento comprendido entre 32 y 70°C, especialmente 35 a  
45°C ó 55 a 60°C, seleccionadas entre el aceite de coco hi-  
25 drogenado, aceite de hueso de palma, aceite de palma, aceite  
de colza, aceite de algodón y aceite de cacahuet, así como  
los aceites hidrogenados conteniendo originalmente por lo me-  
nos un 40 % de ácidos grasos poli-insaturados. Alternativa-  
mente, el componente de grasa dura puede estar constituído  
30 por una grasa aleatorizada de la clase de grasas antes cita-  
da, especialmente en mezcla con una segunda grasa hidrogenada

1 de las citadas, especialmente en forma aleatorizada.

El punto de fusión, en el sentido empleado en esta memoria, es un punto de fusión con deslizamiento como el definido en la obra de Bailey: "Melting and Solidification of Fats", 1.950, pag. 110.

El tratamiento de aleatorización o de co-aleatorización se realiza por interesterificación de una grasa dura o una mezcla de grasas duras adecuada, conteniendo preferiblemente por lo menos dos grasas duras o por esterificación de glicerol con una mezcla adecuada de ácidos grasos. La grasa puede ser interesterificada de forma continua o discontinua, empleando catalizadores adecuados, v.g. metales alcalinos, sus hidróxidos, sus alcóxidos y jabones, sodamida y tetraalcóxidos de titanio.

La interesterificación, por ejemplo, puede ser llevada a cabo como sigue: la mezcla de grasas se seca hasta un contenido de agua inferior a 0,03 % en peso y posteriormente se interesterifica a temperaturas de 110-140°C en una vasija agitada que se ha mantenido bajo un vacío de, por ejemplo, 2 mm de mercurio, en presencia de 0,01 a 0,3 % o 0,5 % en peso de etóxido sódico como catalizador. Al cabo de unos 20 minutos se elimina el vacío. El catalizador se extruye lavando la mezcla interesterificada, por ejemplo con agua y después la mezcla se seca como antes.

Si se usa un componente de grasa dura obtenido por esterificación de una mezcla adecuada de ácidos grasos con glicerol, el tratamiento esterificante puede efectuarse como sigue:

Se mezcla una parte de glicerol con alrededor de 3,5 a 3,8 partes de la mezcla de ácidos grasos. La mezcla de

1 ácidos grasos y glicerol se calienta rápidamente en una va-  
sija provista de doble pared hasta una temperatura de unos  
190°C y posteriormente se mantiene, durante 3 horas como mí-  
nimo, a una temperatura de 220 a 225°C. Se lleva a cabo la  
5 reacción mientras se agita bajo la presión atmosférica en  
una vasija que está aislada del aire mediante nitrógeno. Du-  
rante la reacción, el agua se separa por destilación. Al ca-  
bo de 3 ó 4 horas de reacción, se determina el contenido de  
ácido graso libre en la mezcla. Cuando el contenido de ácido  
10 graso libre permanece inalterado, la reacción ha terminado  
y el exceso de ácidos grasos se separa por destilación a una  
temperatura de 240°C y a una presión de 5 mm de mercurio. Du-  
rante la destilación se determina de nuevo el contenido en  
ácido graso libre y tan pronto como se obtiene un índice de  
15 acidez de 4, se interrumpe la reacción y el producto se en-  
fría a una temperatura de 90°C. La mezcla de grasa dura ob-  
tenida es posteriormente refinada con álcali y blanqueada.

Los aceites líquidos que contienen por lo menos un  
40 % de ácidos grasos poli-insaturados, especialmente los  
ácidos grasos esenciales, son: aceite de cártamo, de girasol,  
20 de soja, de germen de trigo, de simiente de uva, de simiente  
de amapola, de simiente de tabaco, de centeno, de nuez y  
de maíz, así como mezclas y fracciones de estos aceites con  
altas proporciones de ácido linoleico. También puede utili-  
zarse el aceite de semilla de algodón pero se da preferencia  
25 a los aceites líquidos que, aparte de un alto contenido de  
ácidos grasos esenciales, contienen solo pequeñas cantidades  
de ácidos grasos saturados, por ejemplo menos de alrededor  
del 30 %. El aceite de girasol se produce en grandes canti-  
dades y tiene un sabor excelente debido a su buena estabili-  
30

1       dad a la oxidación. Por lo tanto, preferiblemente está pre-  
sente en las composiciones grasas de esta invención.

5       En la preparación de las margarinas u otras emulsio-  
nes plásticas comestibles de grasa en agua, la composición de  
grasa comestible puede ser emulsionada por un método conven-  
cional con una fase acuosa, a una temperatura a la cual la  
composición grasa es líquida. Después la emulsión se somete  
a enfriamiento rápido, en un cambiador de calor convencional  
de superficies rascadas, por ejemplo un aparato Votator, co-  
10       mo el descrito en "Margarine" por Andersen y Williams, Per-  
gamon Press (1965), pág. 246 y siguientes. Habitualmente, la  
emulsión líquida se enfría, por ejemplo, desde una tempera-  
tura de 35 a 45°C, con una unidad Votator-A hasta una tempe-  
ratura de 5-25°C y después de pasar por un tubo de reposo,  
15       v.g. una unidad Votator-B, se envuelve la margarina. Cuando  
la margarina en forma líquida se introduce en bateas, la emul-  
sión líquida se hace pasar a través de uno o más cambiado-  
res de calor de superficie rascada y se introduce directamen-  
te en estas bateas.

20       La fase acuosa puede contener aditivos que son habi-  
tuales en la margarina, por ejemplo agentes emulsionantes,  
sal y aromatizantes. Los aditivos solubles en aceite, v.g.  
compuestos aromatizantes, vitaminas, etc., pueden incluirse  
en la fase grasosa. Generalmente, la proporción de fase gra-  
25       sosa en una margarina varía entre alrededor de 75 y el 80 %  
de la emulsión, dependiendo de los requisitos locales esta-  
blecidos por la ley para la margarina. Alternativamente, pue-  
den adoptarse mayores proporciones de la fase acuosa en la  
producción de los llamados untos de bajo contenido en grasa,

30

1 que pueden contener solamente el 35, 40 ó 50 y hasta el 60 %  
en peso de grasa.

5 Una gran ventaja de esta invención es que pueden pre-  
pararse grasas margarínicas que contienen una pequeña canti-  
dad del componente de grasa dura, y, por consiguiente, una  
gran cantidad de aceite líquido, a partir de las cuales pue-  
de prepararse una margarina de dureza suficiente para el lle-  
nado de bateas e incluso para ser envuelta en una envoltu-  
ra de pergamino. En este último caso, preferiblemente se in-  
10 corpora 10 % o más de un componente de grasa dura a la compo-  
sición grasa de esta invención.

El invento será ilustrado ahora mediante los siguien-  
tes ejemplos:

EJEMPLO 1

15 Se prepara una grasa dura por aleatorización de una  
mezcla grasa refinada constituida por:

58 % en peso de aceite de soja hidrogenado hasta un punto  
de fusión con deslizamiento de 43°C.

20 El contenido en H de esta grasa hidrogenada es del 30 %  
y el contenido en T es del 55 %.

42 % en peso de aceite de palma hidrogenado hasta un punto  
de fusión con deslizamiento de 58°C.

El contenido en H de esta grasa hidrogenada es del  
98 % y el contenido en M es del 1 %.

25 10 % en peso de la grasa dura aleatorizada conteniendo

60,0 % de ácidos H

32 % de ácidos T

0,5 % de ácidos M

23,2 % de triglicéridos H3 y

30 34,2 % de triglicéridos H2T,

1 se mezcla con 90 % de aceite de girasol para formar una gra-  
sa margarina con unos valores de la dureza (determinados  
por el método de Haighton descrito en J.A.O.C.S., 36 (1959),  
págs. 345-348) de 250 a 5°C y 110 a 20°C y un índice de di-  
5 latación a 35°C de 35.

EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1, a excepción de que ahora se  
mezclan 8,5 % de la grasa dura aleatorizada con 91,5 % de  
aceite de cártamo. La grasa margarina obtenida tiene un  
10 valor de la dureza a 5°C de 190 y a 20°C de 80 y un índice  
de dilatación a 35°C de 20.

EJEMPLO 3

Se repite el Ejemplo 1, a excepción de que se emplea  
una grasa dura aleatorizada constituida por  
15 90 % en peso de aceite de palma hidrogenado hasta un punto  
de fusión de 42°C (H = 51 %, T = 30 %).  
10 % en peso de aceite de colza hidrogenado hasta un punto  
de fusión de 70°C (H = 99 %, T = 1 %),  
la grasa dura contiene:

- 20 55 % de ácidos H  
27 % de ácidos T  
1 % de ácidos M  
16,5 % de triglicéridos H3  
25 25,5 % de triglicéridos H2T.

Los valores de la dureza de la grasa margarina  
obtenida fueron de 260 a 5°C y 100 a 20°C y el índice de  
dilatación a 35°C fue de 20.

Se obtuvieron unos resultados favorables similares  
mezclando 14 % de la grasa dura interesterificada con 86 %  
30 de aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de germen

1 de trigo o aceite de maíz.

EJEMPLO 4

5 Se preparó una excelente grasa margarínica mezclando 25 % de aceite de girasol y 50 % de aceite de semilla de algodón, 10 % en peso de un componente de grasa dura co-

10 aleatorizado del Ejemplo III 13,5 % en peso de aceite de soja hidrogenado aleatorizado, con un punto de fusión de 43°C (H = 30 %, T = 55 %) y 1,5 % en peso de un aceite de colza hidrogenado no aleato-

15 La grasa dura total obtenida contenía:

44 % de ácidos H

40 % de ácidos T

15 0 % de ácidos M

13,8 % de triglicéridos H3 y

17,0 % de triglicéridos H2T.

20 El índice de dilatación a 35°C fue de 50. El valor de la dureza a 5°C fue de 600 y a 20°C de 150.

EJEMPLO 5

25 Se repitió el Ejemplo 4, a excepción de que solamente se empleó el 10 % del componente de grasa dura en el que el aceite de soja hidrogenado fue sustituido por aceite de girasol hidrogenado del mismo punto de fusión; la relación ponderal de los constituyentes individuales de la grasa dura permaneció inalterada así como el contenido en ácidos grasos H, T y M y en los triglicéridos H3 y H2T. Este componente de grasa dura se mezcló con 90 % de aceite de maíz.

30 El índice de dilatación a 35°C fue 25. El valor de la dureza fue de 250 a 5°C y de 90 a 20°C.

EJEMPLO 6

Se prepararon unas margarinas a partir de las composiciones grasas de los Ejemplos 1 a 5, como sigue:

La mezcla de grasa margarina se fundió y emulsionó con una fase acuosa preparada a partir de leche agriada conteniendo 0,1 % de monodiglicéridos para formar una emulsión conteniendo 80 % de grasa.

La emulsión se cristalizó y trabajó en un cambiador de calor tubular cerrado, de superficie rascada (unidad Votator A), que se dejó a una temperatura de 15°C. Las temperaturas de enfriamiento en la unidad A fueron desde -5° hasta 10° y se hizo recircular el 40 % de la emulsión en tratamiento. A continuación, la emulsión cristalizada se pasó por un tubo de reposo (unidad Votator B), donde cristalizó durante 160 segundos más y después se introdujo en forma líquida en bateas. Los valores de la dureza y los índices de dilatación de los productos obtenidos apenas diferían de los mencionados en los diversos ejemplos.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición grasa adecuada para la obtención de margarina que consiste en mezclar un aceite vegetal líquido con un contenido en ácidos grasos poli-insaturados del 40 % como mínimo con alrededor de 5 a 30 %, preferiblemente 8 a 20 % y en especial 9 a 15 %, de una grasa dura, caracterizado por utilizar un componente de grasa dura que contiene:

25-60 % de triglicéridos H3 y H2T

35-70 % de ácidos grasos H

1 10-45 % de ácidos grasos T  
0-25 % de ácidos grasos M  
15-45 % de ácidos grasos M + T, siendo el resto  
ácidos grasos L,

5 para proporcionar de 0,2 a 5 % de triglicéridos H3 en la  
composición grasa.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde se emplea un componente de grasa dura con un conteni-  
do en H2T superior al contenido de H3.

10 3. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicaciones 1 y 2, en el que se emplea un componente de  
grasa dura de la que por lo menos el 50 % está aleatorizada  
o coaleatorizada.

15 4. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicaciones 1 a 3, en el que se emplea una grasa dura ob-  
tenida por co-aleatorización de una mezcla de dos o tres  
grasas, siendo por lo menos una de ellas una grasa hidroge-  
nada que contiene un ácido T.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4,  
en el que se emplea una mezcla de dos o tres grasas hidroge-  
nadas con un punto de fusión con deslizamiento comprendido  
entre 32 y 70°C.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
en el que se emplea una grasa dura obtenida por esterifica-  
ción de una mezcla adecuada de ácidos grasos con glicerol.

Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
GRASA ADECUADA PARA LA PREPARACION DE MARGARINA.

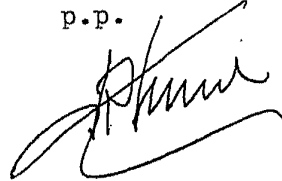
30

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de quince pági-  
nas mecanografiadas.

Madrid, 30 de Agosto de 1974

BERNARDO UNGRIA

p.p.



5

10

15

20

25

30