

Изобретение относится к низкокалорийным пищевым композициям, содержащим этерифицированные наполненные эпоксидами полиолы (ЭНЭП), в качестве неусваиваемых некалорийных жирозаменителей (жировых подоби) для приготовления пищи и в составе пищевых продуктов.

ЭНЭП обладают хорошими органолептическими характеристиками и приемлемой способностью противостоять общей усвояемости, как это было установлено изучением путем кормления крыс. Более конкретно настоящее изобретение относится к смесям ацилированных эпоксициклических соединений глицерина (АЭГ) формулы $[P(OH)_a + c(EPO)_n(FE)_b]$, где P - полиол, содержащий первичные гидроксилы $a = 1 - 6$ и вторичные + третичные гидроксилы $c = 0 - 8$, причем сумма $a + c$ находится в интервале 3 - 8, EPO - эпоксид $C_3 - C_6$, FE - ацильный остаток жирной кислоты, n - минимальное среднее число показателя эпоксилирования, величина которого в общем равна или превышает или является числом, достаточным для превышения 95% первичных гидроксильных групп, которые превращаются во вторичные или третичные гидроксилы, а b находится в интервале $2 < b < a + c$, которые способны противостоять гидролизу липазой поджелудочной железы. Получаемые ЭНЭП могут обладать физическими свойствами, находящимися в интервале свойств жидкого масла, прямых жиров и обычных жиров. Их можно использовать в составе пищевых продуктов и для приготовления пищи, поскольку они обладают хорошими вкусовыми качествами и их характеристики аналогичны свойствам растительных масел и жиров. Являясь относительно неабсорбируемыми, неусваиваемыми и нетоксичными, они могут быть использованы в качестве заменителей натуральных или переработанных масел и жиров, не обладают низкой степенью калорийности.

Накопление медицинского опыта в последние несколько лет в отношении причастности к ухудшению здоровья при употреблении больших количеств жиров, в основном сердечных расстройств, атеросклерозов и ожирения, вызвало крайнюю озабоченность потребителей в том, что касается их диеты. Подсчитано, что от 70 до 80% взрослых женщин США придерживаются диет, обеспечивающих снижение веса, по меньшей мере один раз в год. Мужчины также обеспокоены заботами о весе и содержании холестерина. Заботы как мужчин, так и женщин вызвали рост промышленности, производящей причудливые продукты, диетические напитки, в особенности безалкогольные напитки, вино и пиво, и создание программных клубов и клубов здоровья.

Общее ожирение является одной из наиболее распространенных метаболических проблем среди людей на сегодняшний день. Для сбалансированного питания необходимы жиры и масла. Однако средний потребитель для собственного пропитания потребляет просто больше этих компонентов пищи, чем ему необходимо. Жир в количестве 9 ккал/г в сравнении с 4 ккал/г углеводов или белков является наиболее концентрированной диетической энергетической формой. Подсчитано, что в типичной диете западных стран жировые компоненты обеспечивают приблизительно 40% от общего числа калорий. Жиры потребляются непосредственно в мясе, пастообразных продуктах, салатных маслах и в натуральных продуктах, в частности, в орехах и авокадо. Жиры и масла потребляются вследствие всасывания или введения в пищу в процессе выпекания и обжаривания в жире. Широкое увеличение потребления быстро приготавливаемых пищевых продуктов является основной причиной возрастания количеств диетического жира, поскольку производство быстро приготавливаемых продуктов основано прежде всего на процессах обжаривания с применением жиров и масел. Кроме того, предприятия, производящие легкие закуски, применяют большое количество жиров и масел при приготовлении картофельной стружки и других продуктов, относящихся к легким закускам. Так, например, по данным USDA, в 1981г. приблизительно 12 млрд. фунтов (5,4431 мл.т) жира и масла было использовано для приготовления пищевых продуктов, главным образом при выпекании, обжаривании в жирах, маргарине, салатном масле и/или при варке в масле.

Таким образом, в настоящее время на рынке пищевых продуктов существует чрезвычайно большая потребность в полезных для здоровья жировых заменителях или жировых подоби, которые являются либо совершенно неусваиваемыми, либо продуктами с пониженной калорийностью. Многие диетологи полагают, что американцы при приготовлении пищи основываются обычно на жирах, вследствие чего их диета характеризуется слишком большими количествами калорий. Национальный исследовательский совет, например, рекомендовал американцам уменьшить количество потребляемых с жирами калорий с 40% по меньшей мере до 30%. Замена пищевых жиров некалорийными заменителями является более эффективным путем уменьшения количества потребляемых калорий, чем замена сахара или углеводов, поскольку замена одного грамма на грамм некалорийных жиров заменителей более чем в два раза эффективнее уменьшения количества углеводов их заменой такими продуктами, как сахарин или Nutra-sweet.

Одним из затруднений, с которыми приходится сталкиваться при изъятии жира из рациона, является тот факт, что жиры и масла широко распространены в пищевых продуктах. Частично это обусловлено тем, что они же играют важную роль в органолептической приемлемости пищевых продуктов. Что касается жировых заменителей, то они должны быть неусваиваемыми, то есть не подвергаться гидролизу в пищеварительном тракте. Кроме того, они не должны непосредственно всасываться через кишечную стенку. Пороговый молекулярный вес неусваиваемости липофильных молекул составляет, по-видимому, приблизительно 600.

Кроме того, жировой заменитель сам по себе должен быть нетоксичным при употреблении его в больших количествах. Он не должен содержать никаких токсичных остатков или примесей. В той степени, в которой жировой заменитель может быть частично гидролизован в пищевом тракте, он не должен образовывать никаких токсичных и/или преобразующихся в ходе обмена веществ продуктов гидролиза. В случае же их преобразования в процессе обмена веществ они должны обладать очень низкой калорийностью. Обычно жировые заменители не должны оказывать каких-либо медицинских побочных действий.

Жировые заменители должны также обладать хорошими органолептическими качествами, в частности, и на вкус, не придавая никакого привкуса. Более того, жировые заменители должны обладать приемлемыми физическими свойствами для их применения в составе пищевых продуктов, то есть они должны быть жидкими или твердыми в зависимости от их использования в качестве масел или шортенинга, а в том случае, когда их используют для горячей готовки пищи, они должны обладать термостойкостью. Несмотря на применение некоторых полисахаридных камедей в качестве загущающих добавок, объемных или обычных наполнителей в низкокалорийных продуктах, они способны придавать этим продуктам "липкость", ощущаемую во рту, не приемлемую для горячей готовки из-за их термической нестойкости.

Приемлемые синтетические жиры следует добавлять в больших количествах (30 - 60%) в салатные масла, масла для горячей готовки, маргарины, масляные смеси, майонезы, шорненинги и тому подобное, что позволяет создавать низкокалорийные продукты нового класса. Несмотря на доступность в настоящее время "низкокалорийного" майонеза и салатных приправ, снижение их калорийности достигается повышением содержания в них воды, что вызывает соответствующую потерю органолептически "богатого" вкуса таких продуктов.

Современный обзор данной области техники приведен в написанной по специальному заказу статье "Getting The Fat Out-Researchers Seek Substitutes For Full-Fat: JAOCS, том 63, №3 (март, 1986), с.378 - 386, 288.

Один из ранее предложенных жировых заменителей представляет собой сложный эфир сахарозы (СЭС), описанный в американских патентах №№3600186 (на имя Матсона и др., 1971), 3521827 и 3963699 (на имя Рицци и др., 1976), владельцем которых является фирма "Проктер энд Гэмбл". Также СЭС получают реакцией моносахарида, дисахарида или сахарного спирта, содержащего минимум четыре гидроксильные группы, с жирными кислотами, содержащими 8 - 22 углеродных атома. В журнале "Chemical and Engineering News" (ст. 26 июля 1982, с.22) сообщалось, что введение СЭС в качестве частичного заменителя жиров в рацион десяти полных пациентов снизило количество потребляемых ими калорий, одновременно удовлетворяя их потребность в жирах. Дополнительным положительным эффектом служило уменьшение содержания холестерина в сыворотке их крови, снижение плотности липопротеина и триглицеридов, каждый из которых вызывает заболевания, связанные с хрупкостью артериальных сосудов. Однако серьезным недостатком СЭС является то, что они вызывают диарею и снижают содержание в плазме витамина А и витамина Е.

Способ получения СЭС основан на метанолизе с последующими этерификацией и экстракцией. Осуществление способа получения СЭС сопряжено с затратами большого количества времени на реакцию с поочередностью добавления свежих порций катализатора трансэтерификации и избытка метилового эфира соевой жирной кислоты (RCO_2Me). Существенное значение имеет регулирование температуры, поскольку сахароза обугливается при температуре ее плавления (185°C). Кроме того, для солюбилизации сахарозы в этерификационном растворе ее следует добавлять осторожно, в виде микроскопических порций порошка (получаемого измельчением кристаллов сахарозы в молотковой дробилке) в раствор RCO_2Me , содержащий половину от количества сахарозы мыла щелочного металла. После частичной этерификации сахарозы добавляют избыток RCO_2Me и смесь выдерживают при температуре 145°C в течение 8 - 12ч. Используемый, в качестве исходного материала жирный эфир RCO_2Me получают проведением не непрерывного, а периодического процесса, причем его необходимо промывать водой для полного удаления глицерина. Технический тростниковый сок должен быть измельчен до консистенции тонкодисперсного талькоподобного порошка с размерами частиц 50мк или меньше, что позволяет ускорить его растворение в реакционном растворе. С целью избежать диспропорционирования до сахарозы, которая обугливается, и высших эфиров сахарозы необходимо двухстадийное добавление RCO_2Me . На каждый фунт полученных СЭС необходимо очищать и направлять на рециркуляцию один фунт RCO_2Me . Вследствие использования большого избытка RCO_2Me выделение СЭС является сложным процессом, связанным с необходимостью жидкостно-жидкостной экстракции при температуре 0°C метанолом или этанолом для удаления непрореагировавшего RCO_2Me . Для получения продукта со светлой окраской необходимы заключительная экстракция гексаном и отбеливание глиной. В процессе проведения очистки теряется большая часть получаемого продукта.

В описании к патенту №3521827 предлагается способ получения СЭС безрастворительной перэтерификацией с использованием фенольных эфиров. Однако в процессе такой реакции выделяется фенол. Поскольку фенол исключительно токсичен и является едким веществом, он загрязняет продукт, а его отделение от него сопряжено с затруднениями технологического порядка. Таким образом, этот способ не удовлетворяет требованиям "предъявляемым к синтезу СЭС в пищевой промышленности". В описании к патенту 3963699 предлагается безрастворительная перэтерификация, включающая нагревание смеси полиола с четырьмя гидроксильными группами, с низшим алкиловым эфиром жирной кислоты и мыло жирной кислоты и щелочного металла в присутствии основного катализатора, в результате чего образуется однородный расплав, и последующее добавление в реакционный продукт такой нагретой смеси избытка низших алкиловых эфиров жирной кислоты, что позволяет получать СЭС.

В описании к американскому патенту №4034083, также выданном фирме "Проктер энд Гэмбл", предлагается витаминизация СЭС жирорастворимыми витаминами с получением фармацевтических композиций для лечения или профилактики гиперхолестеринемии у животных и для применения в низкокалорийных пищевых продуктах. Эта смесь представляет ценность, поскольку употребление в пищу СЭС вызывает, как указано выше, витаминную недостаточность.

В описании к американскому патенту 3818089 говорится, что эфирные C_{12} - C_{13} аналоги глицеринов, алкиловые эфиры глицерина не усваиваются.

Как показано С.У. Верлем и др. в журнале Food Cosmet. Toxicol. 9 (1971) с.479, употребление в пищу монопропиленгликоля (МППГ) не вызывает вредного действия. Он метаболизируется по тому же метаболическому пути, что и углеводы. МППГ в настоящее время используют в качестве увлажнителя в тонко нарезанном кокосовом орехе и большинстве кокосовых смесей. Пищевые добавки на основе окиси этилена и окиси пропилена, в частности пропиленгликольмоностеарат, являются признанными пищевыми добавками, предельно допустимые количества которых определены законодательством. Бут А. и Грос А. в статье, озаглавленной Clorie Availability and Digestibility of New-Type Fats, которая помещена в Journal of the American Oil Chemists Society, том 10, за октябрь 1963, с.551 - 553, пишут, что в исследованиях по скормливанию крысам пальмитата амилозы, стеарата амилозы и олеата амилозы эти вещества усваивались только на 17 - 29%. В более ранней статье на эту же тему Гроса А. и Фьюджа Р., озаглавленной Properties of the Fatty Acid Esters of Amylose, которая была помещена в Journal of the American Oil Chemists Society, том 39, за январь 1962, с.19 - 24, говорится, что такие эфиры не обладают четко выраженными точками плавления и при плавлении остаются исключительно вязкими. Их плотность несколько превышает плотность соответствующих свободных жирных кислот и глицеридов. Несмотря на тот интерес, который они представляли для использования при нанесении покрытий окутанием как на

пищевые, так и непищевые продукты. В статье не содержится никакой информации относительно подобию и функциональных свойствах триглицеридных жиров в пищевых продуктах.

В книге *Ether Lipids*, изданной в 1983г. издательством Academic Press, Мангольд и Палтауф привели обширный обзор липидов простых эфиров. Они сообщают, что триалкилгликоли, имеющие длинные алкильные цепи, не гидролизуются или не всасываются при кормлении ими крыс. По сообщениям, такие триалкилированные гликоли с длинными цепями нетоксичны и не влияют на всасывание жиров и жирорастворимых витаминов. Однако они значительно легче окисляются, чем нормальные жиры, содержащие сопоставимые ацильные цепи, вследствие чего возникает проблема их стойкости. Более того, получение таких соединений является сложным и дорогостоящим процессом.

В описании к канадскому патенту 1106681, выданном фирме "Свифт энд компани" в 1981г., говорится о диалкиловых эфирах глицерина, которые, если их скормить крысам, усваиваются лишь в небольших количествах. Говорится также, что такие смеси проявляют физические и органолептические свойства обычных жиров.

В описании к американскому патенту №2962419 предлагаются сложные эфиры спиртов неопертильного типа, в частности, пентаэритрит ракаприлата. Эти спирты содержат 1 - 8 гидроксильных групп и включают в себя по меньшей мере по одному неопертильному ядру, тогда как жирные кислоты содержат по меньшей мере по 4 углеродных атома. Показано, что они гидролизуются липазой поджелудочной железы. В сыворотке крови крыс, которым скормили такие сложные эфиры, содержалось уменьшенное количество липидов. Однако при изучении потребности в пище при скормлении этих соединений было установлено, что крысы, которые получали такие эфиры неопертильных спиртов, съедали больше корма, чем контрольные животные, поэтому в этих двух группах животных не наблюдалось никакого различия в весе. Таким образом, эти соединения не удовлетворяли, а стимулировали потребности в жирах.

Ретрожиры представляют собой сложные эфиры жирных спиртов и трикарбоновых кислот. Сообщается, что они не гидролизуются липазой поджелудочной железы, вследствие чего они могут представлять ценность как невсасываемые жирозаменители. Однако сообщается также, что при употреблении невсасывающихся ретрожиров происходит увеличение фекальной массы, что является потенциальным недостатком.

В качестве жирозаменителя предложено использовать алкиловые эфиры, в частности, додециловый эфир 2,3-дитетрадецилоксипропионовой кислоты, однако в экспериментах *in vivo* на крысах было установлено, что они участвуют в метаболизме и всасываются. Вначале происходит отщепление сложных алкилэфирных групп, затем простых алкилэфирных групп.

По сообщению в журналах JACS том 8 (1958) с.6338 ff и JACS том 36 (1959), с.667 ff в USDA синтезирован ряд диглицеридных эфиров двухосновных кислот с короткими цепями с целью потенциального применения в пищевых продуктах. Было установлено, что дистеаринглицеридные эфиры дикарбоновых кислот плохо усваиваются и используются крысами. Дистеаринаципат почти полностью не усваивался, тогда как адипостеарил усваивался только на 58% в экспериментах при кормлении крыс. В противоположность этому олеостеариновые и долеиновые эфиры дикарбоновых кислот оказались более усвояемыми и используемыми. Вязкость симметричных диглицеридных эфиров фумаровой, янтарной и адениновой кислот превышает вязкость масла хлопковых семян и кокосового масла. Их можно использовать в качестве жиров при выпечке, приправ для плодов или поверхностных покрытий для пищевых продуктов.

В описании к американскому патенту 3579548, выданном фирме "Проктер энд Гэмбл" в 1971г., в качестве низкокалорийных жиров предлагается использовать триглицеридные эфиры альфа-разветвленных карбоновых кислот. Коэффициент всасываемости этих сложных эфиров находится в интервале приблизительно 0 - 50 в отличие от аналогичного показателя обычных триглицеридов (90 - 100%). Было высказано предположение о том, что альфа-разветвленная карбоксилатная структура предотвращает гидролиз таких соединений ферментами поджелудочной железы. Их предлагают использовать в качестве жирозаменителей в масле для салатов, майонезе, маргарине и молочных продуктах.

Полиоксиэтиленстеарат является эмульгирующим агентом с жироподобными свойствами, который при употреблении в пищу проявляет калорийность всего 4,2ккал/г. Его молекула гидролизует до стеариновой кислоты, которая способна метаболизироваться, и до полиоксиэтилендиола, который выводится с экскрементами в неизменном виде. В технической литературе жироподобные эмульгирующие агенты предложено использовать в качестве низкокалорийных жирозаменителей.

В описании к американскому патенту №3337595, выданному фирме "Налко кемикал" в 1967г. предлагается способ получения эфиров жирных кислот полиоксипропилированного глицерина формулы глицерин (пропиленоксид)_n(жирные кислоты)_m, молекулярный вес которых, согласно описанию к этому патенту, определяется следующими значениями: $n = 9 - 16$ и $m = 1$ или 2. Указано, что такие сложные эфиры могут быть использованы для борьбы, подавления и/или предотвращения вспенивания водных систем, которые проявляют тенденцию к вспениванию, в промышленных процессах. Типичными примерами таких водных систем являются целлюлозные суспензии, применяемые в производстве бумаги, системы сброса сточных вод, системы, содержащие поверхностно-активные вещества, системы, содержащие сапонин, системы, содержащие белок, и тому подобное, 1,2-пропиленоксид присоединяют к глицерину с получением полиоксипропилированного глицерина (ПОГ) с молекулярным весом в интервале 600 - 1000. Эфиры жирных кислот получают стехиометрической этерификацией ПОГ насыщенными или ненасыщенными алифатическими монокарбоновыми кислотами, содержащими цепи длиной 12 - 22 углеродных атома. Процесс этерификации проводят в интервале 206 - 240°C в вакууме, под остаточным давлением 30 - 50мм рт.ст. Конкретными примерами являются диэфиры стеариновой кислоты полиоксипропилированного глицерина молекулярного веса 700. Эмульгатор необходим в противовспенивающих композициях, причем конкретными примерами являются полиоксиэтиленгликольдиолеаты 400. Монокарбоновыми кислотами, используемыми для получения диэфиров, являются кислоты, содержащие 12 - 22 углеродных атома. Отсутствует конкретное описание триэфира или полной этерификации пропиленоксидом. Отсутствует также какое-либо описание применения диэфирных соединений в качестве жирозаменителей в составе пищевых продуктов.

Гибсон У.К. и Куин К. в статье, озаглавленной Average Molecular Structure of Base-Catalyzed Low-Mole Adducts of Propylene Oxide to Glycerin, которая была опубликована в журнале J. Applied Polymer Sci, том 14 (1970) с.1059 - 1067, при молярном соотношении глицерина (Г) к пропиленоксиду (ПО) 1 : 3 все три гидроксильные группы 63% продукта присоединения являются пропоксилированными, при соотношении 1 : 4 пропоксилировании 92%, а при соотношении 1 : 6 пропоксилированы все исходные гидроксилы.

Совершенно очевидно, что в технике существует серьезная нужда в создании усовершенствованных заменителей жиров, которые легко синтезировать и которые свободны от недостатков ранее предложенных соединений.

Одной из целей настоящего изобретения является создание усовершенствованных неусваиваемых жирозаменителей, которые включают в себя этерифицированные, удлиненные эпоксидами полиолы (ЭУЭП), приемлемые для использования индивидуально в качестве масел для горячей готовки пищи, жиров или восков или в качестве части пищевых композиций, в качестве частичных или полных заменителей жиров или масел.

Другой целью настоящего изобретения является создание неусваиваемого, невсасываемого бескалорийного жирозаменителя или подобия жира, которое может быть использовано в пищевых композициях или для приготовления пищевых продуктов.

Другой целью настоящего изобретения является создание усовершенствованных практически неусваиваемых жирозаменителей или частичных заменителей жиров, представляющих собой удлиненные эпоксидами полиолы, у которых показатель эпоксилирования достаточен для предотвращения в существенной степени гидролиза липазой поджелудочной железы.

Целью настоящего изобретения является также создание усовершенствованных практически неусваиваемых жирозаменителей или частичных заменителей жиров, представляющих собой этерифицированные, удлиненные эпоксидами полиолы формулы $[P(OH)_a + c(EPO)_n(FE)_b]$, где показатель эпоксилирования n превышает приблизительно 2, предпочтительнее находится в пределах 2 - 8.

Другой целью настоящего изобретения является также создание усовершенствованных жирозаменителей, которые представляют собой перацилированные удлиненные эпоксидами полиолы, содержащие по 3 - 8 гидроксильных групп.

Другой целью настоящего изобретения является также создание усовершенствованных жирозаменителей, включающих в себя ацилированные, удлиненные эпоксидами глицерины, у которых эпоксиды представляют собой эпоксиды C_3-C_6 .

Еще одной целью настоящего изобретения является создание усовершенствованных жирозаменителей, включающих в себя ацилированные, удлиненные эпоксидами глицерины, показатель пропоксилирования которых n превышает приблизительно 2, предпочтительнее находится в интервале 2 - 8.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание усовершенствованных жирозаменителей, включающих в себя этерифицированные, удлиненные эпоксидами полиолы, предпочтительнее ацилированные, удлиненные пропиленоксидом глицерины, у которых ациловыми эфирами являются соединения C_8-C_{24} и у которых в сравнении с оливковым маслом показатель гидролиза липазой поджелудочной железы, определяемый *in vitro*, составляет менее приблизительно 10.

Дополнительной целью настоящего изобретения является создание ацилированных, удлиненных пропиленоксидом полиолов, у которых размер ацильных групп достаточен для того, чтобы предотвратить их всасывание через стенки пищеварительной системы, показатель эпоксилирования достаточно велик для того, чтобы в существенной степени предотвратить гидролиз, и которые обладают хорошими органолептическими свойствами, сами по себе и продукты их гидролиза являются нетоксичными.

Целью настоящего изобретения является также создание усовершенствованных жирозаменителей, представляющих собой триацилированные полипропоксилированные глицерины, у которых показатель пропоксилирования превышает приблизительно 2, предпочтительнее примерно 5 или более, а ацильные группы являются остатками соединений C_8-C_{24} , предпочтительнее $C_{14}-C_{18}$, и у которых показатель гидролиза липазой составляет менее приблизительно 10.

Еще одной целью настоящего изобретения является создание пищевых композиций и продуктов, в которых используются жирозаменители настоящего изобретения.

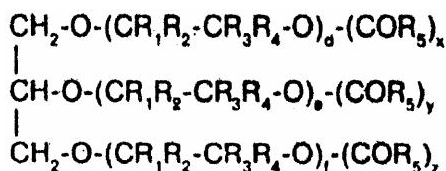
Другие цели и характеристики настоящего изобретения очевидны из нижеследующих подробного описания и прилагаемой формулы изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются этерифицированные, наполненные эпоксидами полиолы (ЭНЭП) и применение в качестве неусваиваемых жировых заменителей (жировых подобий), отличающихся низкокалорийной пищевой ценностью, которые обладают хорошими органолептическими характеристиками, существенной сопротивляемостью всасыванию при их употреблении и без заметного гидролиза в пищеварительном тракте.

Строение неусваиваемых жировых заменителей настоящего изобретения может быть в общем охарактеризовано формулой $[P(OH)_a + c(EPO)_n(FE)_b]$, где $P(OH)$ - полиол, содержащий $A = 1 - 8$ первичных гидроксильных и $c = 0 - 7$ вторичных + третичных гидроксильных, причем сумма $a + c$ находится в интервале 3 - 8, EPO - эпоксид C_3-C_6 , n - минимальная средняя величина показателя эпоксилирования, значение которой обычно равно или превышает "а", эта величина должна быть достаточной для того, чтобы свыше 95% первичных гидроксильных полиола подверглись конверсии во вторичные или третичные гидроксилы, $RCOOH$ - остаток жирной кислоты, где R - алкильная цепь с 7 или более углеводородными атомами, причем предпочтительнее, когда $RCOOH$ содержит 3 - 24 углеродных атома, a, b - среднее число в интервале $2b(a + c)$.

Класс приемлемых полиолов охватывает сахара, глицериды или сахараиды, которые вступают в реакцию (этерифицируются) с эпоксидами C_3-C_6 , в частности, с пропиленоксидом, бутиленоксидом, изобутиленоксидом, пентенксидом и тому подобным, с образованием наполненных эпоксидами полиолов (УНП), минимальный показатель эпоксилирования которых составляет 2, а обычно находится в интервале 2 - 8. Сахара можно выбирать из глюкозы, маннозы, галактозы, арабинозы, ксилозы, сорбитозы, амиллозы и тому подобного.

Авторы настоящего изобретения предпочитают триолглицерин, конечная формула которого приведена ниже:



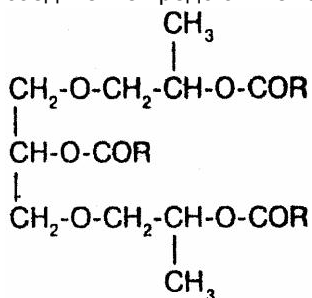
(где значения суммы $d + e + f = n$, который определен выше, сумма $x + y + z = b$, который определен выше, $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{H}$ или алкил, $R_4 = \text{алкил}$, а $R_5 = \text{C}_7 - 23$, предпочтительнее $\text{C}_{13} - 17$. В том случае, когда в качестве эпоксида используют пропиленоксид, каждый из $R_1 - R_3$ - водородный атом, $R_4 = \text{Me}$ (метил), сумма $d + e + f$, показатель эпоксилирования (пропоксилирования), равен 2 - 8, предпочтительнее примерно 3 - 5, если основываться на определенном *in vitro* действии липазы поджелудочной железы при сопоставлении с оливковым маслом.

Показатель эпоксилирования является достаточно высоким для того, чтобы конечные ЭНЭП обладали стойкостью к всасыванию в пищеварительном тракте и перевариванию *in vivo* за счет неспецифического усвоения лингвальными липазами. В связи с этим необходимо рассмотреть два фактора. Первым из них является показатель эпоксилирования для неусваиваемости, а вторым - длина ацильной цепи для невсасывания. В том случае, когда порогом неусваиваемости *in vivo* является, как установлено, $n = 4$, тогда предел длины ацильной цепи R_5 для прямого всасывания мог бы составлять всего C_7 (октаноатный сложный эфир). Средний молекулярный вес таких разновидностей молекул (при использовании глицерина и пропиленоксида) мог бы составлять 702, но поскольку в смеси существует распределение соединений по молекулярным весам, в ее состав могут входить соединения с молекулярными весами 586 и 644.

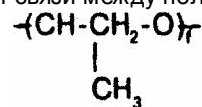
Сложные эфиры третичных спиртов ($R_3 = \text{алкил}$ R_4) или вторичных спиртов с громоздкими заместителями способны обеспечивать хорошую защиту от липазного гидролиза. Так, например, можно использовать 1,2-эпоксидбутан (R_4 - этил), 2,3-эпоксидбутан ($R_2 = R_4$ - метил), оба бутиленоксида, 1,2-эпокси-3-метилпропан ($R_2 = R_4$ - метил), изобутиленоксид, 1,2-эпоксициклогексан и тому подобное.

Необходимо иметь в виду, что показатель эпоксилирования охватывает смеси, получаемые реакцией полиола с эпоксилом, катализируемой основанием. Таким образом, в том случае, когда глицерин и пропиленоксид используют в сочетании с жирными кислотами $\text{C}_{16} - \text{C}_{18}$, авторами настоящего изобретения установлено, что в сравнении с оливковым маслом, которое является типичным субстратом со степенью реакционной способности с липазой *in vitro*, равной 100, степень гидролиза при показателе пропоксилирования 2 или более составляет примерно 20 - 30% от степени гидролиза оливкового масла. Под неусваиваемостью авторы настоящего изобретения понимают степень, равную менее приблизительно 20%, предпочтительнее 10%. Таким образом, хорошие пищевые продукты можно было бы изготовить или приготовить горячей обработкой с использованием смеси натуральных жиров с синтетическими подобиями жиров настоящего изобретения, которые совмещают в соотношениях, обеспечивающих любую заданную калорийность жиров. В том случае, когда n равно 4 - 5, относительная степень воздействия липазы равна нулю. В зависимости от желательных органолептических свойств количество вводимого заменителя может колебаться от нескольких процентов для частичного снижения калорийности до полной замены при приготовлении некалорийных продуктов. И наоборот, в том случае, когда полученный ЭНЭП обладает относительной степенью липазного действия, близкой к 20, в смесь можно вводить различные количества жирозаменителя ЭНЭП настоящего изобретения для достижения желаемых органолептических свойств или с целью обеспечить конкретную полезность для горячей готовки пищи (например, соотношение между маслами и жирами).

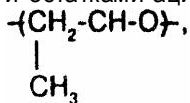
Так, например, в случае глицерина и пропиленоксида, где $a = 2$, $c = 1$, $n = 2$ и $b = 3$, получаемое основное соединение представляет собой триацил-1,3-ди-(2-оксипропил)-глицерин



И, наоборот, в том случае, когда $n = a$, например, $n = 3$ или более для глицерина, соединения настоящего изобретения ЭНЭП включают в себя полиэпоксины в удлиненных эпоксидами внутренней связи между полиолом



и остатками ациловых эфиров. Так, например, для пропиленоксида присутствуют связи



и/или

где $f = 2$ или более. Эти последние связи доминируют, несмотря на нежелание авторов настоящего изобретения связывать себя этой теорией, они уверены в том, что неусваиваемость ЭНЭП настоящего изобретения обусловлена тем, что спиртоэфирная связь является скорее вторичной, чем первичной.

В результате ацилирования одной или несколькими жирными кислотами $\text{C}_8 - \text{C}_{24}$ в качестве конечного продукта образуется сложный эфир с физическими свойствами от жидкого масла до жирных и твердых жиров и даже до восков. Конечные ЭНЭП могут быть использованы в пищевых композициях и для горячей готовки, поскольку они обладают хорошими качествами на вкус, а их характеристики аналогичны характеристикам

растительных масел и жиров. Являясь относительно невсасываемыми, неусваиваемыми и нетоксичными, они могут быть использованы для замены натуральных или переработанных масел и жиров, но не обладают никакой ценностью в смысле калорийности.

Примерами таких жирных кислот служат каприловая, каприновая, лауриновая, миристиновая, миристолеиновая, стеариновая, пальмитиновая, пальмитолеиновая, рицинолеиновая, линолевая, линоленовая, элестеариновая, арахисовая, бегеновая, эруковая, олеиновая и/или гептадекановая кислота. Такие жирные кислоты могут быть получены из соответствующих встречающихся в природе или синтетических жирных кислот, они могут быть насыщенными или ненасыщенными, включать в себя изомероположения и геометрические изомеры в зависимости от желаемых физических свойств (например, жидких или твердых) жирового продукта.

Сами по себе жирные кислоты или встречающиеся в природе жиры и масла могут служить источником жирнокислотного компонента. Так, например, рапсовое масло служит хорошим источником жирной кислоты C_{22} . Жирные кислоты C_{16} - C_{18} могут быть получены из твердого жира, соевого масла или хлопкового масла. Жирные кислоты с более короткой цепью могут быть получены из кокосового масла, пальмового сердцевинного масла или масла из бразильского ореха бабасу. Кукурузное масло, рыбий жир, топленый свиной жир, оливковое масло, пальмовое масло, арахисовое масло, сафлоровое масло, сезамовое масло, масло jojoba и подсолнечное масло служат примерами других натуральных масел, которые могут являться источником жирнокислотного компонента. Среди жирных кислот предпочтительными являются такие, которые содержат приблизительно от 14 до 18 углеродных атомов, причем наиболее предпочтительные из них выбирают из класса, который охватывает миристиновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую и линолеовую кислоты. Предпочтительными источниками жирнокислотных компонентов являются природные жиры и масла, которые характеризуются высоким содержанием этих жирных кислот, например, соевое масло, оливковое масло, хлопковое масло, кукурузное масло, твердый жир и топленый свиной жир.

Лучшие варианты осуществления настоящего изобретения включают в себя смеси ацилированных пропоксиглицириновых соединений (АПГ) формулы $[G(PO)_n(FE)]_b$, где G - глицерин (т.е. $a = 2$, $a + c = 1$ в $P(OH)_{a+c}$ вышеприведенной формулы (PO - пропиленоксил, FE - остаток эфира жирной кислоты, среднее число пропоксиглицирирования n находится в интервале от 2 до 5, а среднее число b составляет от более 2 до 3. Класс приемлемых жирных кислот включает в себя смеси пальмитиновой кислоты или гептадекановой кислоты с олеиновой кислотой. Эти АПГ обладают стойкостью к гидролизу липазой поджелудочной железы свиньи, доминантным ферментом при переваривании жира *in vitro*.

Даже в том случае, когда остатки жирной кислоты отщепляются гидролизом от молекул ЭНЭП и АПГ настоящего изобретения, в исследованиях, проведенных авторами настоящего изобретения, не было обнаружено никаких признаков токсичности образующихся УЭП. В самом деле, даже пропиленгликоль, который мог бы выделяться в результате расщепления простой эфирной связи УЭП, получил от Управления по контролю за качеством пищевых и фармацевтических продуктов статус ВПБ (в общем признан безопасным). Пропиленгликоль и его производные в небольших количествах используют в пищевой промышленности, например, в качестве растворителей для вкусовых добавок и фармацевтических веществ, а также в выпеченных изделиях, приправах для салатов и соусах.

При осуществлении способа настоящего изобретения предусматривается проведение реакции, катализируемой основанием (предпочтительнее щелочным металлом), полиола с эпоксидом. Как указано в вышеупомянутой статье Гибсона и Куина, основной катализ приводит к раскрытию оксиранового кольца пропиленоксида в ходе проведения реакции присоединения, в результате чего образуются преимущественно вторичные гидроксильные группы (в соотношении примерно 98% вторичных за 2% первичных). В случае глицерина авторы настоящего изобретения предпочитают исходить из такого жира, как соевое масло, которое расщепляют с получением глицерина и RCO_2H , и глицерин отделяют от жирной кислоты. В результате получают глицерин для катализируемой основанием реакции присоединения пропоксиглицирированием. Затем проводят реакцию полученного $G(PO)_n$, где предпочтительнее $n = 2 - 5$, с высокой скоростью при повышенной температуре, находящейся приблизительно от 100 до 200°C, в присутствии паратолуолсульфокислоты (ПТСК) со стехиометрическим количеством жирной кислоты соевого масла, в результате чего образуется смешанный продукт АПГ. Полученные АПГ можно очищать и отбеливать по обычным методам, например, с использованием щелочи и глины, получая чистый продукт со слабой окраской и низким кислотным числом.

Нижеследующее подробное описание приведено в качестве примера основных принципов настоящего изобретения, которым не ограничиваются его рамки, с целью проиллюстрировать наилучший вариант осуществления изобретения.

В данном примере эпоксид (ЕРО) представлен пропиленоксидом (PO), полиол $P(OH)_{a+c}$ - глицерином (G), а остаток ацила этерифицированной жирной кислоты (FE) - смесью либо пальмитиновой, либо гептадекановой кислоты с олеиновой кислотой, в результате чего получают пищевое масло (жировой заменитель) подобие жира формулы:

$[G(PO)_n(FE)]_b$, где $n = 2 - 5$, $a + b = 3$. При присоединении 5 звеньев PO все гидроксилы исходного полиола (в данном примере триола) подвергаются простой этерификации (в данном примере пропоксиглицирированию).

Пример 1. I. Синтез пропоксиглицирированного глицерина.

A. Получение катализатора.

Раствор катализатора для реакции пропоксиглицирирования готовят с таким расчетом, чтобы иметь 0,25 вес.% ионов калия на 6000г конечного пропоксиглицирированного продукта. Для получения катализатора в 1000 - миллилитровую колбу ротационного испарителя загружают 27,59г порошкообразного гидрата окиси калия и 300г глицерина (G) и в токе азота содержимое колбы выдерживают при температуре 75 - 80°C с перемешиванием в течение 1ч. Катализатор переходит в раствор, образуя мутную массу, которую подвергают перегонке в ротационном испарителе при температуре 60 - 70°C под остаточным давлением 5мм рт.ст. в течение 1ч для удаления воды. Теоретическая потеря воды составляет 12,98г. Каталитический раствор (314,62г) добавляют в сухой реактор емкостью 2 галлона (7,571л) из нержавеющей стали, проточный ток азота.

B. Реакция пропоксиглицирирования: соотношение G : PO равно 1 : 3.

Для получения пропоксиглицированного глицерина с тремя оксипропиленовыми звеньями походный глицерин загрузили в количестве 2073,23г (т.е. 1773,32г загрузили в виде свободного глицерина и 300г добавили совместно с катализатором). Оставшиеся 1773,32г глицерина (молекулярный вес = 92,1(мол)) добавили в реактор в условиях продувки током сухого азота. Реактор нагрели до температуры 70 - 75°C и давление азота довели до 20 фунтов/кв.дюйм 1,41кг/кв.см. Вначале загрузили 500г пропиленоксида (PO) молекулярный вес - 58,08г (мол) в реактор и вследствие экзотермичности реакции температура повысилась до 90°C. После начала реакции температуру довели до 90 - 95°C и оставшийся сухой пропиленоксид добавляли в зависимости от необходимого давления в течение 18 - часового периода. Для регулирования скорости добавления использовали регулировочную клапанную систему для поддержания нужного давления. Эталонное давление было установлено на уровне 60фунтов/кв.дюйм. 4,22кг/кв.см. В случае, когда давление внутри реактора опускалось до уровня, который ниже установленного, регулировочный клапан открывался и в реактор поступало больше пропиленоксида. В случае, когда давление повышалось до уровня, превышающего заданное, т.е. 60фунтов/кв.дюйм, 4,22кг/кв.см, клапан закрывался. Пропиленоксид содержался в емкости, которая была подвешена в весовой измерительной мессдозе, что позволяло загружать точное количество пропиленоксида. Для получения пропоксиглицированного глицерина с тремя оксипропиленовыми звеньями общее количество загружаемого пропиленоксида составляет 3926,68г. Поскольку напор азота в емкости составляет 80фунтов/кв.дюйм, 5,62кг/кв.см, общее давление в реакторе повышается до 80фунтов/кв.дюйм, 5,62кг/кв.см, когда весь пропиленоксид был переведен из весовой измерительной мессдозы в реактор. После введения всего количества пропиленоксида реакционную смесь подвергли дополнительной варке в течение еще 4 - 6ч, что обеспечило полную реакцию.

После завершения реакции продукт удалили в горячем виде из реактора и подвергли обработке продуктом Магнезол®/4г на каждые 250г продукта (в течение 2ч при температуре 100 - 110°C для удаления каталитических ионов калия. Полученный продукт подвергли вакуумному фильтрованию, пропустив его через материал Целлит®) очищенный диатомовый кремнезем) в виде слоя при температуре 60 - 80°C, получив чистый олигомерный полиол.

Для определения характеристик оксипропоксиглицированной смеси глицеринов (СПГ) использовали данные определения гидроксильного числа, молекулярного веса VPO, гелепроникающего хроматографического анализа (ГПХ) и C^{13} -ЯМР-спектрального анализа. Для ОПГ с тремя оксипропиленовыми звеньями полидисперсность, по данным ГПХ - анализа, составляет 1,19, а молекулярный вес, рассчитанный по гидроксильному числу, составляет 266г/мол.

II. Синтез АПГ (триацилированных ОПГ).

В ходе типичного синтеза раствор 0,0335мол повторно перегнанных ацилхлоридов (смесь либо пальмитоил - либо гептадеканоилхлорид с олеилхлоридом в молярном соотношении 1 : 5) в 20мл сухого хлороформа по каплям добавляли в перемешиваемый раствор 0,01мол. ОПГ в 20мл сухого хлороформа и 6мл сухого пиридина. Операцию добавления проводят при комнатной температуре в атмосфере сухого азота и перемешивание продолжают в течение дополнительных 24ч. В реакционном сосуде происходит фазовое разделение. В конце реакции смесь добавляют в 500мл воды, несколько раз проводят экстракционную обработку 3 порциями по 500мл петролейного эфира. Объединенную органическую фазу далее промывают 2 порциями по 500мл воды, 2 порциями по 500мл разбавленного водного раствора соляной кислоты, 2 порциями по 500мл воды, 2 порциями по 500мл водного раствора бикарбоната калия, а затем 2 порциями по 500мл воды и сушат над безводным сульфатом натрия с последующим выпариванием растворителя. Перед хроматографической обработкой в колонке все оставшиеся свободные жирные кислоты подвергли метилированию эфирным диизометаном. Смеси сырых ацилированных пропоксиглицированных глицеринов (АПГ), полученных в качестве продуктов, очищают пропусканием через колонку с кремневой кислотой, элюируя с повышением градиента диэтилового эфира в петролейном эфире от 0 до 100%.

Общий выход для синтеза АПГ находится в интервале 59 - 75%. Чистота и строение АПГ - продукта подтверждают ИК- и 1H -ЯМР спектроскопическими анализами, а также тонкослойным хроматографическим анализом (ТСХ).

Все полученные АПГ - продукты при комнатной температуре представляют собой масла и обычно характеризуются весьма приемлемым бледно-желтым цветом, однако их можно легко отбелить или осветлить пропусканием через древесный уголь. АПГ проявляли реверсивную вязкость, причем продукт с $n = 1$ и $n = 2,2$ (см. нижеприведенный пример 2) являются слегка более вязкими, чем оливковое масло, а продукты с $n = 5$ или $n = 8$ характеризуются несколько меньшей вязкостью, чем оливковое масло. Подобным же образом продукты с $n = 1$ или $n = 2,2$, не затвердевают при температуре 5°C, тогда как при $n = 1$ и $n = 2,2$ они проявляют частичную кристаллизацию при температуре 5°C. Интервалы молекулярных весов определяют следующим образом: $n = 1$, 884 - 1000, $n = 2,2$ 942 - 1116, $n = 5$, 1058 - 1290, а $n = 8$, 1058 - 1343, предполагая триолеиловые производные и включая 95% общей массы полимерных смесей. Все продукты проявляли органолептически приемлемые свойства, обладая нежным маслянистым вкусом без липкости.

III. Испытание in vitro АПГ ($n = 1 - 8$) для определения перевариваемости липазой поджелудочной железы.

Пример 2. В соответствии с процедурой вышеприведенного примера 1 получили ряд АПГ - продуктов ЭУЭП настоящего изобретения, у которых значения n изменяли в интервале 1 - 8 путем регулирования количества РО в реакционной смеси 100мг жира или масла АПГ настоящего изобретения, предназначенного для испытаний, добавляли в 10мл буфера, содержащего 1ммол. хлорида натрия, 1ммол. хлорида кальция, 3ммол. дезоксихолата, 2ммол. трис- и 10г/л ававийской камеди. Эту смесь энергично встряхивают в закрытой пробирке и эмульсию переносят в рН-статный реакционный сосуд. Величину рН титруют до 8,0с применением рН-стата. Радиометр (включает в себя титрующую систему ТТА80, титратор ТТТ980, автоматическую бюретку АБУ80 и рН метр рНМ82). Добавляют липазу поджелудочной железы свиньи (0,1мл, эквивалентно 1000ед. фермента при величине рН, равной 8,0), величина рН быстро возвращается к 8,0, а затем реакцию проводят в течение свыше 20 - минутного периода посредством автотитрования с помощью 50ммол. водного раствора гидроксида натрия. Первоначально о линейной скорости свидетельствует число микромолей гидроксида натрия в час, которое

необходимо для поддержания величины pH на постоянном уровне нейтрализации свободных жирных кислот, выделяющихся под действием липазы поджелудочной железы.

Полученные результаты сведены в табл.1, где они выражены в виде средних величин 4 определений при сопоставлении с оливковым маслом, взятым в качестве контрольного эталона (100%), где EPO - PO, а значения FE аналогичны вышеуказанным в примере 1, часть II.

Если основываться на данных табл.1, то при $n = 3$ степень липазного гидролиза составляет приблизительно 10%, а при $n = 4$, она равна примерно 5%. Авторы настоящего изобретения предпочитают степень липазного гидролиза ниже приблизительно 10%.

Соответствующие ацетатные аддукты АПГ, результаты испытаний которых, сведены в табл.1 ($n = 1, 2, 2, 5$ и 3), подвергли испытаниям газожидкостным хроматографическим анализом (колонка с насадкой) с целью показать распределение в каждом из них полипропиленоксидных звеньев. Полученные результаты сведены в табл.2.

Вышеприведенные компоненты представляют 90% интеграла следов массы, за исключением $(G(PO))_8$, где эта величина составила 67,8% благодаря присутствию неизвестных дополнительных компонентов (не триацетин). % площади не верен для получения массового или мольного процента (не известны факторы FID - реакции).

В том случае, когда средний молекулярный вес АПГ - продукта слишком мал, ниже примерно 600 - 900, его невозможно использовать в качестве неусваиваемого жирозаменителя, поскольку он способен всасываться непосредственно в кишечнике. Авторы настоящего изобретения полагают, что неусваиваемость АПГ - продукта настоящего изобретения обусловлена прежде всего наличием эфирных связей вторичных спиртов.

IV. Испытание in vivo.

Пример 3. Изучение путем скормливания.

Мышей самцов крыс линии Спрегью-Исули содержали на рационе, который включал в себя 2,5вес.% двух различных испытываемых соединений, то есть с использованием либо композиций с $n = 2,2$, либо композиции с $n = 5$ примера 2, каждая из которых в качестве вещества - метки содержали 18% гептадекановой кислоты, тогда как остальной остаток жирной кислоты (ацил) в испытываемом соединении ЭУЭП приходится на долю олеиновой кислоты. Общее количество липида в рационе поддерживали на уровне 10вес.% с добавлением 2,75вес.% кукурузного масла, причем лабораторный рацион уже содержал 4,5вес.% липида. Кроме того, в рацион в количестве 0,25вес.% вводили также неусваиваемое вещество - метку, которым служил 1,2-дидодецил-3-гексадецилглицерин.

Эксперимент со скормливанием продолжали в течение трех недель, причем в течение всего этого периода времени прирост веса тела животных происходил с той же скоростью, что и у контрольных животных. При этом не было обнаружено никаких внешних признаков токсичности. Эксперименты собирали и подвергали анализу на содержание липида с использованием газожидкостного хроматографического метода анализа, основанного на применении гептадекановой кислоты и 1,2-дидодецил-3-гексадецилглицерина в качестве веществ-меток. Полученные данные демонстрируют нижеследующую степень рекуперации в проектах гептадекановой кислоты (ГДК) в фекалиях.

Указанное в столбце, озаглавленном % ГДК в виде свободной жирной кислоты, процентное количество представляет собой процентное количество испытываемого соединения, которое не подверглось всасыванию, но остаток ГДК был гидролизован в кишечнике или в экскрементах пищеварительными ферментами или под действием микроорганизмов. Количество в процентах, приведенное в столбце под заголовком "% этерифицированной ГДК", указывает на процентную долю соединения, оставшуюся в первоначальной форме, то есть не гидролизованного в кишечнике или экскрементах. В последней колонке приведено общее процентное количество не подвергшегося всасыванию или перевариванию соединения.

Эти данные указывают на то, что испытываемые соединения, в частности, соединения $n = 5$ (пентаоксипропилглицерин), проявляют достаточную стойкость к общему перевариванию, которое включает в себя гидролиз и всасывание в передней кишке крысы и определенный гидролиз и потребление популяцией микроорганизмов слепой кишки, толстой кишки и фекалий.

Вышеописанный синтез с использованием пропиленоксида может быть осуществлен при эпоксилировании бутиленоксидом и изобутиленоксидом с получением соответствующих удлинённых эпоксидами полиолов, которые затем подвергают ацилированию, предпочтительнее перацилированию, в соответствии с вышеизложенным.

Т а б л и ц а 1

Усвояемость (липазное действие)

Субстрат	Относительная степень*
Контрольный образец: оливковое масло	100
АПГ по изобретению: $G(EPO)_n(FR)_b$	
n=0	76,2
n=1	46,2
n=2,2	18,9
n=5	0
n=8	0

Средняя величина четырех определений.

Т а б л и ц а 2

Распределение полиэпоксидных звеньев.
Площадь в % по данным газо-жидкостного анализа (колонка с насадкой)

Аддукт	Гликоль : РО											
$G(PO)_1$	НО	31,1	46,2	19,9	2,7							
$G(PO)_{2,2}$	НО	2,1	22,7	40,5	28,0	5,9	0,7					
$G(PO)_5$	t	НО	НО	1,4	16,1	34,5	28,5	13,6	5,1	0,8		
$G(PO)_8$	t	НО	НО	НО	4,9	13,3	22,3	25,8	22,6	8,3	2,7	НО

П р и м е ч а н и е. НО – не определено;
G – гликоль.

Т а б л и ц а 3

Неусваиваемость

Испытываемые соединения	% ГДК в виде свободной жирной кислоты	% этерифицированной ГДК	Общее содержание ГДК в
n=2,2	12	6	18
n=5	13	31	44