

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5658929号  
(P5658929)

(45) 発行日 平成27年1月28日 (2015. 1. 28)

(24) 登録日 平成26年12月5日 (2014. 12. 5)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C08B 37/00 (2006.01)</b>	C08B 37/00 Z
<b>C08L 5/00 (2006.01)</b>	C08L 5/00
<b>C08K 5/1545 (2006.01)</b>	C08K 5/1545
<b>C09K 3/00 (2006.01)</b>	C08B 37/00 A
	C08B 37/00 B
	請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-151821 (P2010-151821)  
 (22) 出願日 平成22年7月2日 (2010. 7. 2)  
 (65) 公開番号 特開2012-12533 (P2012-12533A)  
 (43) 公開日 平成24年1月19日 (2012. 1. 19)  
 審査請求日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(73) 特許権者 399030060  
 学校法人 関西大学  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号  
 (74) 代理人 100074332  
 弁理士 藤本 昇  
 (74) 代理人 100114432  
 弁理士 中谷 寛昭  
 (74) 代理人 100134452  
 弁理士 小山 雄一  
 (72) 発明者 河原 秀久  
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学  
 校法人関西大学化学生命工学部内  
 審査官 三木 寛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘度低下方法および粘度低下剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸アンモニウムと単糖類とを混合して加熱した加熱混合物を、粘性多糖類を含む粘性多糖類含有液に混合して前記粘性多糖類含有液の粘度を低下させる粘度低下方法であって、

前記単糖類がガラクトースまたはグルコースであって、

前記粘性多糖類がカラギーナンまたはローカストビーンガムであることを特徴とする粘度低下方法。

【請求項2】

硫酸アンモニウムと単糖類と粘性多糖類とを混合した混合液を加熱し、前記混合液の粘度を低下させる粘度低下方法であって、

前記単糖類がガラクトースまたはグルコースであって、

前記粘性多糖類がカラギーナンまたはローカストビーンガムであることを特徴とする粘度低下方法。

【請求項3】

硫酸アンモニウムと単糖類とを含む混合物を加熱した加熱混合物を含有し、

前記単糖類がガラクトースまたはグルコースであることを特徴とするカラギーナンまたはローカストビーンガムの粘度低下剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【0001】

本発明は、粘性多糖類含有液の粘度を低下させることによって扱いやすい粘度に調整することができる、粘度低下方法および粘度低下剤に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

カラギーナンやローカストビーンガムなどの粘性を有する多糖類（粘性多糖類）は、食品、化粧品、薬品、インクや塗料などの種々の製品に増粘化、ゲル化、安定化などを目的として添加されている。

前記粘性多糖類は通常粉末状のものを液体に溶解した粘性多糖類含有液として使用されることが多いが、粘性多糖類は、液体に溶解すると強い粘度を生じるため、粘性多糖類含有液とした状態での取り扱いが難しい。

そこで、必要な粘度は維持しつつ、溶解した状態で取り扱いが容易な粘度にまで粘度を低下させることが検討されている。

## 【0003】

前記粘性多糖類含有液の粘性を低下させる方法としては、特許文献1のように - カラギーナンをある種の細菌が生産する - カラギナーゼ（カラギーナン分解酵素）を使用して低分子化させることが知られている（特許文献1）。

## 【0004】

しかし、酵素を使用する場合には、温度管理などの煩雑な手間が必要となり、また、酵素を多量に添加する場合にはコストも高くなるため、実用化が困難であった

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特公表2009-531055号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記従来の問題点に鑑み、本発明は、粘性多糖類を含有する溶液の粘度を容易に低下させることができる粘度低下方法および粘度低下剤を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の粘度低下方法は、硫酸アンモニウムと単糖類とを混合して加熱した加熱混合物を、粘性多糖類を含む粘性多糖類含有液に混合して前記粘性多糖類含有液の粘度を低下させることを特徴としている。

## 【0008】

本発明の別の粘度低下方法は、硫酸アンモニウムと単糖類と粘性多糖類とを混合した混合液を加熱し、前記混合液の粘度を低下させることを特徴としている。

## 【0009】

また、前記単糖類が、ガラクトースまたはグルコースである。

## 【0010】

さらに、前記粘性多糖類がカラギーナンまたはローカストビーンガムである。

## 【0011】

本発明にかかる粘度低下剤は、硫酸アンモニウムと単糖類とを含む混合物を加熱した加熱混合物を含有し、前記単糖類がガラクトースまたはグルコースであることを特徴としている。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の粘度低下方法では、硫酸アンモニウムと単糖類とを混合し、加熱した加熱混合物を粘性多糖類含有液に添加することで、容易に粘性多糖類含有液の粘度を低下させることができる。

10

20

30

40

50

また、粘性多糖類の粘度以外の他の機能、例えばゲル化機能などは損なわないため粘性多糖類含有液を本来の目的のために使用することを阻害することなく扱いを容易にできる。

【0013】

あるいは、硫酸アンモニウムと糖を粘性多糖類含有液に混合して、加熱することによっても、粘性多糖類の粘度以外の他の機能、例えばゲル化機能などは損なわずに、粘性多糖類含有液の粘度を低下させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は分子量分布測定の結果を示すグラフ。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明で使用する粘性多糖類とは、溶媒に溶解した状態で粘性を生じる多糖類をいい、具体的にはカラギーナン、キサンタンガム、ローカストビーンガム、またはグアーガムなどの一般的に増粘安定剤として使用されうる多糖類が挙げられる。

この中でも特に、カラギーナンなどの非ニュートン性多糖類は食品、化粧品、薬品など粘度増強剤として多く使用されている。

【0016】

カラギーナンは、D-ガラクトースと硫酸からなる陰イオン性高分子化合物であり、二糖単位中に含まれている硫酸エステル基の数が1個のものがカッパ( )カラギーナン、2個のものがイオタ( )カラギーナン、3個のものがラムダ( )カラギーナンと分類される。

20

このうち -カラギーナンは、特に、ゲル化特性が高く粘度が高いため、粘性多糖類として広く使用される一方、使用時の取り扱いが煩雑であるともいえる。

【0017】

また、本発明に使用する粘性多糖類としては前記のものを単独で用いてもよく、或いは二種以上を混合したものでよい。

【0018】

本発明において粘度を低下させる粘性多糖類含有液は前記粘性多糖類を、例えば、約1質量%程度溶媒に溶解させた溶液であることが好ましい。

30

溶媒としては、水など粘性多糖類を溶解させることのできる溶媒が用いられる。

【0019】

前記のような粘性多糖類含有液の粘度を低下させる前の粘度は、通常、30における粘度がカラギーナンの場合では、200~400cP以上であり、溶媒に溶解させてからの時間が経過するほどに粘度は上昇していく。

このように溶媒に溶解した状態の粘性多糖類は粘度が高く、製造時に取り扱いが困難である。

【0020】

尚、上記粘度は、粘性多糖類含有液100mlをビーカーに入れ、30の恒温槽中で、スピンドルS63を使用し、100rpmでデジタル粘度計(LVDV-I Prime)を用いて測定した。

40

【0021】

前記粘性多糖類含有液の粘度を低下させるために、本発明においては、硫酸アンモニウムと、単糖類を添加して加熱した加熱混合物を含有する粘度低下剤を添加する。

【0022】

前記単糖類としては、ガラクトース、またはグルコースが好ましく使用できる。

これらの糖類は粘度を低下させる粘性多糖類によって最適な糖類を選択することが好ましい。

例えば、前記粘性多糖類がカラギーナンである場合には、ガラクトースを使用すること

50

が好ましく、前記粘性多糖類がローカストビーンガムである場合には、グルコースを使用することが好ましい。

【0023】

前記単糖類と硫酸アンモニウムを混合して加熱すると、なんらかの反応を経た加熱混合物が生成し、この加熱混合物が粘性多糖類含有液の粘度を低下させる作用を有すると考えられる。

該加熱混合物を含む粘度低下剤を製造する方法について以下に説明する。

【0024】

まず前記単糖類を1.0～10.0質量%、好ましくは3.0～6.0質量%、さらに好ましくは5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.01～0.1質量%、好ましくは0.01～0.05質量%、さらに好ましくは、約0.03質量%程度の濃度になるように水に溶解して混合液を作る。

【0025】

該混合液を加熱するが、加熱温度は90～130、好ましくは120～130で加熱することが好ましく、また加熱する時間としては10～30分間、好ましくは15～25分間加熱することで褐色の加熱混合物が生成される。

加熱方法としては、オートクレーブなどを用いた高压加熱を行うことが好ましい。

【0026】

前記単糖類と硫酸アンモニウムを混合して前記加熱条件にて加熱することでなんらかの反応がおきて、単糖類の粘度を低下させる作用がある加熱混合物が生成されることが考えられる。

この加熱混合物をそのまま粘度低下剤として使用してもよく、或いは水等の溶媒で適宜希釈して粘度低下剤としてもよい。

【0027】

次に、前記粘度低下剤を、粘性多糖類含有液に添加する。

粘度低下剤の添加量は、粘性多糖類の種類や、粘性多糖類含有液の濃度に応じて適宜添加量を調整することが可能である。

【0028】

前記粘度低下剤と共に粘性多糖類含有液にpH調整剤を添加して、所定のpHに調整してもよい。pH調整剤としては特に限定されるものではないが、粘性多糖類の使用目的に応じて、その目的の機能を害しないものを適宜選択して使用することが好ましい。

たとえば、リン酸、硫酸、塩酸などの無機酸系のpH調整剤や、乳酸、酢酸などの有機酸系のpH調整剤などが挙げられる。

【0029】

好ましい所定のpHとしては4.3～6.0、さらに好ましくは、4.5～5.3の範囲のpHに調整することが適している。

pHが上記範囲よりも高い場合には粘性低下が十分でない場合があり、上記範囲よりも低くした場合には、ゲル化作用など他の機能に影響がでるおそれがある。

【0030】

前記粘度低下剤が混合された粘性多糖類含有液の粘度は、粘度低下剤の混合前に比べて80%～30%程度にまで低下している。

【0031】

尚、上記実施の形態では、単糖類と硫酸アンモニウムを混合して加熱することで粘度低下剤を得て、該粘度低下剤を、粘性多糖類含有液に混合したが、粘性多糖類の溶液に、糖と硫酸アンモニウムを混合して、加熱することで粘性多糖類を含有する溶液の粘度を低下させてもよい。

【0032】

この場合には、溶媒に溶解させた粘性多糖類に、単糖類と硫酸アンモニウムとを混合した後に、加熱することで粘性多糖類含有液の粘度を低下させることができる。

【0033】

10

20

30

40

50

この場合の単糖類と硫酸アンモニウムの濃度は、粘性多糖類含有液に対して、糖類を1.0～10.0質量%、好ましくは3.0～6.0質量%、さらに好ましくは5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.01～0.1質量%、好ましくは0.01～0.05質量%、さらに好ましくは、約0.03質量%程度の濃度になるように粘性多糖類含有液に混合することが好ましい。

**【0034】**

該混合液を90～130℃、好ましくは120～130℃で加熱することが好ましく、また加熱する時間としては10～30分間、好ましくは15～25分間加熱することが好ましい。加熱方法としても前記のようにオートクレーブを用いた高压条件下での加熱が好ましい。

10

**【0035】**

本発明の粘度低下剤および粘度低下方法で粘度を低下させた粘性多糖類含有液は、取り扱いしやすい粘度に調整されており、且つ、ゲル化作用など他の機能を損なわないため、食品、薬品など各種製品の製造工程で利用しやすい粘性多糖類含有液が得られる。

**【0036】**

このような本発明の粘度低下剤および粘度低下方法で粘性多糖類含有液の粘度が低下するしくみは定かではないが、糖と硫酸アンモニウムを加熱することで生成される反応物が、液中の粘性多糖類の低分子化を促進する作用があると考えられる。

**【実施例】****【0037】**

以下に、本発明にかかる粘度低下剤および粘度調整方法について、具体的に説明する。  
なお、本発明は下記の各試験例に限定して解釈されるものではない。

20

**【0038】**

(粘度およびpHの測定)

**実施例1**

単糖類としてのガラクトースを5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.03質量%となるようにリン酸カリウム緩衝液(pH5.0)に溶解した混合した混合液を200ml作製した。

この混合液を、オートクレーブ(121℃、20分)処理した後、エバポレータにて10倍濃縮した濃縮液を、 $\alpha$ -カラギーナン(製品名:和光純薬社製)をリン酸カリウム緩衝液(pH5.0)190mlに1.0質量%となるように添加した混合液にすべて添加した。

30

添加後、4日間、30℃、120rpm振とう処理したものを実施例1とし、粘度とpHを測定した。

粘度は、溶液100mlをビーカーに入れ、30℃の恒温槽中で、スピンドルS63を使用し、100rpmでデジタル粘度計(LVDV-I Prime)を用いて測定した。

**【0039】****実施例2**

単糖類としてのガラクトースを5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.03質量%、粘性多糖類として $\alpha$ -カラギーナンを1.0質量%となるようにリン酸カリウム緩衝液(pH5.0)に溶解した混合液を200ml作製した。

40

この混合液を、オートクレーブ(121℃、20分)で加熱処理した。

その後、4日間、30℃、120rpm振とう処理したものを実施例2とし、実施例1と同様に、粘度とpHを測定した。

**【0040】****実施例3**

単糖類としてのグルコースを5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.03質量%、粘性多糖類としての $\alpha$ -カラギーナンを1.0質量%となるようにリン酸カリウム緩衝液(pH5.0)に溶解した混合液を200ml作製した。

50

この混合液を、オートクレーブ(121、20分)で処理した。

その後、4日間、30、120rpm振とう処理したものを実施例3とし、実施例1と同様に、粘度とpHを測定した。

【0041】

実施例4

単糖類としてのグルコースを5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.03質量%、粘性多糖類としてローカストビーンガムを1.0質量%になるように超純水に溶解した混合液を実施例2と同様にオートクレーブで加熱処理し、3日間、4で静置したものを実施例4とし、実施例1と同様に、粘度とpHを測定した。

【0042】

実施例5

単糖類としてのガラクトースを5.0質量%、硫酸アンモニウムを0.03質量%、粘性多糖類としてのローカストビーンガムを1.0質量%となるように超純水に溶解した混合液を実施例2と同様にオートクレーブで加熱処理し、3日間、4で静置したものを実施例5とし、実施例1と同様に、粘度とpHを測定した。

【0043】

比較例1

硫酸アンモニウムを0.03質量%と、粘性多糖類としてのκ-カラギーナン1.0質量%になるようにリン酸カリウム緩衝液(pH5.0)に溶解した混合液を200ml作製し、実施例2と同様に処理をして、実施例1と同様に、粘度とpHを測定した。

【0044】

比較例2

硫酸アンモニウムを0.03質量%と、粘性多糖類としてのローカストビーンガムを1.0質量%とを超純水に溶解した混合液を200ml作製し、実施例2と同様に処理をして、実施例1と同様に、粘度とpHを測定した。

【0045】

尚、上記実施例1から3の粘度の比較例1の粘度に対する粘度低下率と、実施例4および5の比較例2の粘度に対する粘度低下率をそれぞれ%として計算した。

結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

	粘性多糖類	糖	粘度(cP)	pH	コントロールとの粘性比較率(%)
実施例1	κ-カラギーナン	ガラクトース	63.7	5.05	23.95
実施例2	κ-カラギーナン	ガラクトース	85.8	4.91	32.20
実施例3	κ-カラギーナン	グルコース	108.8	4.90	40.60
実施例4	ローカストビーンガム	グルコース	7200.0	4.90	79.34
実施例5	ローカストビーンガム	ガラクトース	8200.0	4.91	97.80
比較例1	κ-カラギーナン	—	266.0	4.96	—
比較例2	ローカストビーンガム	—	92000.0	4.97	—

【0047】

表 1 に示すように、各実施例では各対応する比較例に対して粘度が低下していることがあきらかである。

【 0 0 4 8 】

( 低分子化率の測定 )

前記実施例 1 の粘性多糖類と、前記比較例 1 の粘性多糖類中の  $\kappa$ -カラギーナンの分子量分布および前記実施例 1 および 2 の粘性多糖類と、前記比較例 1 の粘性多糖類中に含まれる粒子の平均粒子径を測定した。

測定方法は下記のとおりである。

【 0 0 4 9 】

{ 分子量分布の測定 }

前記実施例 1 の粘性多糖類と、前記比較例 1 の粘性多糖類とを 0.2  $\mu$ m のフィルターに通したサンプルを 500 ml ずつ使用し、HLC-8320 GPC (ゲル濾過クロマトグラフィーカラム: 東ソー製、TSK<sub>gel</sub> GMPW<sub>XL</sub>、溶離液: 0.1 M NaNO<sub>3</sub>) を使用して、流速 1.0 ml/min で測定を行った。

結果を図 1 のグラフおよび表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 2】

$\kappa$ -カラギーナン: 低分子化 $\kappa$ -カラギーナン		
比較例 1	1.0	0.8
実施例 1	1.0	2.5

【 0 0 5 1 】

図 1 のグラフで示される二箇所のピークは平均分子量 100 万付近のピークと、16 万付近を示しており、それぞれ  $\kappa$ -カラギーナンと低分子化された  $\kappa$ -カラギーナンの分子量を示す。

実施例 1 では表 2 に示すとおり、比較例 1 に比べて低分子化  $\kappa$ -カラギーナンの占める割合が高くなっている。

【 0 0 5 2 】

{ 平均粒子径の測定 }

前記実施例 1、実施例 2 および比較例 1 中に含まれる粒子の粒子径分布を、動的光散乱分布測定機 (株式会社堀場製作所製、商品名: 動的光散乱式粒径分布測定装置 LB-550) を用いて測定した結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

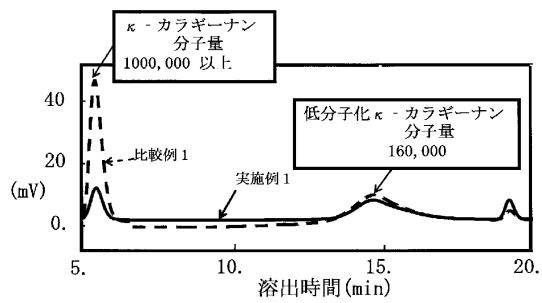
	平均粒子径 (nm)	散乱光強度 (%)
実施例 1	1003	28.31
実施例 2	1861	14.02
比較例 1	2321	5.81

【 0 0 5 4 】

表 3 に示すように、各実施例では比較例 1 に比べて液中に含まれている分散微粒子の平均粒子径が小さいことがわかる。

実施例 1 および実施例 2 中に含まれる分散微粒子は主に  $\kappa$ -カラギーナンの粒子であると考えられるが、この粒子径が各実施例では比較例よりも小さい、ということは  $\kappa$ -カラギーナンが解重合されて、小径化されていると推測できる。

【 図 1 】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 3/00 1 0 3 P

(56)参考文献 特表2009-531055(JP,A)  
特開2007-231266(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 B 3 7 / 0 0  
C A p l u s ( S T N )