

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 7 月 29 日(29.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/084734 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 37/04 (2006.01) *A23L 2/52* (2006.01)
A23L 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000272
- (22) 国際出願日: 2010 年 1 月 19 日(19.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-009549 2009 年 1 月 20 日(20.01.2009) JP
特願 2009-209159 2009 年 9 月 10 日(10.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花
王 株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4
- 1 O Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市場 智久
(ICHIBA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田
区文花 2 丁目 1 番 3 号 花王株式会社研究所
内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE
PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT

OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町
1 丁目 3 番 8 号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PURIFIED ALGINIC ACID OR SALT THEREOF

(54) 発明の名称: 精製アルギン酸又はその塩

(57) Abstract: A purified alginic acid or a salt thereof which has a low degree of coloration; and a process for producing the acid or salt. When a 5 wt.% aqueous solution of the alginic acid or salt thereof is analyzed by absorptiometry using a 1-cm cell, the degree of coloration which is defined as the difference in absorbance between 420 nm and 720 nm is 0.040 or lower. The alginic acid or salt thereof has a weight-average molecular weight reduced to 300,000 or lower.

(57) 要約: 低い着色度を有する精製アルギン酸又はその塩; 及びその製法の提供。 5 重量%濃度の水溶液を 1 cm セルを用いて吸光光度分析を行った際に 420 nm の吸光度と 720 nm の吸光度の差で表される着色度が 0.040 以下である、重量平均分子量が 30 万以下の低分子化されたアルギン酸又はその塩。



WO 2010/084734 A1

明 細 書

発明の名称： 精製アルギン酸又はその塩

技術分野

[0001] 本発明は、精製アルギン酸又はその塩、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルギン酸は β -D-マンヌロン酸と α -L-グルロン酸が種々の割合で結合している高分子量のポリウロン酸の食物繊維として用いられてきた。さらに、アルギン酸は保健上多くの効用をもつことが知られている。近年では特にその整腸作用及び／又はコレステロール低減作用といった機能により、アルギン酸又はその塩（アルギン酸（塩）と記載することがある）については、厚生労働省から表示を許可された特定保健用食品の原材料としての利用が活発に行われている。

[0003] 他方で、これら種々の優れた生理活性機能を有しているが、アルギン酸（塩）は水に溶解すると粘度が高いため、乳化安定剤、増粘剤等の希薄溶液としてしか使用できなかった。そのため、高濃度が必要な場合はアルギン酸（塩）を粉末としてそのまま使用することになる。

[0004] そこで、従来からアルギン酸（塩）を低分子量化する技術が知られている。アルギン酸の低分子量化の方法として、例えば、酸性水溶液にして加熱する方法が一般的に知られている。また、加圧加熱により低分子量化する方法（特許文献1）も知られている。しかしながら、これら、低分子量化されたアルギン酸（塩）は褐色に着色しているため、低い着色度を要求される用途には適用が難しかった。また、色を有する用途に適用する際にも、求める色に調整することが難しかった。

また、リン酸を用いてアルギン酸（塩）を加水分解することで、精製度の高い低分子量化アルギン酸（塩）を得る製造方法が開示されている（特許文献2）。しかしながら、この方法で得られた低分子量化アルギン酸（塩）の水溶液も、褐色に着色しており、同様に適用に制限があった。

[0005] 一方、アルギン酸（塩）を含む食品としては、特定保健用食品として、清涼飲料水やスープ類がある（平成20年10月29日現在）。これらの特定保健用食品は、いずれも、無色であることが製品として要求されるものではない。これまでは、低い着色度を有するアルギン酸（塩）がなかったため、ニアウォーターやゼリーなど高い無色性が要求される食品の開発が困難な状況にあり、これを打開するために、低い着色度を有するアルギン酸（塩）が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－7093号公報

特許文献2：特開平11－80204号公報

発明の開示

[0007] 本発明は、5重量%濃度の水溶液を1cmセルを用いて吸光光度分析を行った際に420nmの吸光度と720nmの吸光度の差で表される着色度が0.040以下である、重量平均分子量が30万以下の低分子化されたアルギン酸又はその塩を提供するものである。

また、本発明は、分子量が1800以下のアルギン酸又はその塩を0.001～0.3重量%含有する、重量平均分子量が30万以下の低分子化されたアルギン酸又はその塩を提供するものである。

また、本発明は、上記の低分子化されたアルギン酸又はその塩を含有する食品を提供するものである。

また、本発明は、重量平均分子量が30万以下の低分子化された原料アルギン酸又はその塩の水溶液のpHを1～3.5に調整する工程、及び生成した沈澱を分離する工程を含む、精製アルギン酸又はその塩の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、重量平均分子量が30万以下の低分子化された原料アルギン酸又はその塩の水溶液を、分画分子量2,000～30,000の限外濾過膜で処理する工程を含む、精製アルギン酸又はその塩の製造方法を提供

するものである。

発明の詳細な説明

- [0008] 本発明は、低い着色度を有する高度に精製されたアルギン酸（塩）を提供することに関する。また、本発明は、当該高度に精製されたアルギン酸（塩）を用いた飲食品を提供することに関する。
- [0009] 本発明者は、従来より市販されている低分子量のアルギン酸（塩）は高分子量のアルギン酸（塩）と比べて特に褐色に着色しているということを見出した。そしてこれらは高分子量のアルギン酸（塩）を低分子量のアルギン酸（塩）にする低分子化工程により着色することが原因であると考えられる。そこで、これを一般に知られている精製処理として、活性炭処理や溶媒洗浄などで精製を試みたが、顕著な効果を得ることができなかった。
- [0010] そこで本発明者は、上記の問題点に対して鋭意研究を重ねた結果、低分子化アルギン酸（塩）のうち、特に低分子量の成分が着色原因物質であり、当該着色成分は酸性条件においても沈澱を起こさず、溶解状態で存在することを見出した。この知見に基づき、着色した低分子量のアルギン酸（塩）を水溶液に溶解した後、pHを低下させて非着色成分を水溶液中で沈澱させ、該沈澱を水溶性着色成分から分離することで、着色度の低い精製アルギン酸又はその塩が得られることを見出した。また、一方で本発明者は、着色した低分子量のアルギン酸（塩）を溶解した水溶液を、着色成分は透過させるが非着色成分を透過させない特定の限外濾過膜で処理することによっても、着色度の低い精製アルギン酸又はその塩が得られることを見出した。
- [0011] アルギン酸又はその塩に対して酸を加えて処理する方法は、一般には昆布からアルギン酸又はその塩を抽出するときや、アルギン酸又はその塩を低分子量化するときに使用されている。酸を用いた低分子化においてはアルギン酸の着色が起きることが知られている。このため、酸処理はむしろ着色を発生させる結果になるのではないかと予想された。しかしながら、意外にも、既に低分子化されたアルギン酸塩を水溶液に溶解した後、酸を加えることによりpHを低下させて水溶液中で沈澱を生じさせ、該沈澱を分離することで

、着色度の低い精製低分子アルギン酸が得られることを見出した。

[0012] 本発明の精製アルギン酸又はその塩は、着色度が低い。本発明の精製アルギン酸又はその塩は、配合の際に色相を変化させることが少ないため、各種食品、特に無色性を要求される食品にまで適用範囲を広げることが可能とした。

[0013] 本発明の精製アルギン酸又はその塩は、5重量%濃度の水溶液を1 cmセルを用いて吸光度分析を行った際に420 nmの吸光度と720 nmの吸光度の差で表される着色度が0.040以下であり、重量平均分子量が30万以下である低分子化されたアルギン酸又はその塩である。かかる着色度により、褐色～黒色の度合いが判定できる。着色度が0.040を超えると褐色がかっており、0.040以下になるとほとんど無色である。さらに好ましい着色度は0.03以下（0～0.03）である。

[0014] 本発明の精製アルギン酸（塩）の重量平均分子量は30万以下であるが、20万以下であることが好ましく、より好ましくは18万以下、更に15万以下、特に10万以下、殊更7万以下が好ましい。また、重量平均分子量の下限は1万以上が好ましく、更に1.5万以上、特に2万以上、殊更2.2万以上が好ましい。従来、このような低分子量のアルギン酸（塩）で着色度が0.040以下のものは存在しなかった。

[0015] 本発明の精製アルギン酸（塩）は、低分子量成分の含有量が減少している。低分子量のアルギン酸（塩）は着色の原因成分と考えられる。より具体的には、本発明の精製アルギン酸（塩）は、分子量が1800以下のアルギン酸（塩）の含有量が0.3重量%以下であることが好ましく、更に0.001～0.3重量%、特に0.001～0.2重量%、殊更0.01～0.2重量%であることが好ましい。

[0016] また、本発明の精製アルギン酸（塩）は、多分散度（ M_w/M_n ＝重量平均分子量／数平均分子量）が小さい。多分散度は、1～2.6が好ましく、更に1～2.3、特に1～2.2が好ましい。

[0017] 本発明の精製アルギン酸（塩）は、重量平均分子量が30万以下の低分子

化された原料アルギン酸又はその塩の水溶液のpHを3.5以下に調整する工程、及び生成する沈澱を分離する工程を含む工程を行うことにより製造するか、或いは重量平均分子量が30万以下の低分子化された原料アルギン酸又はその塩の水溶液を、分画分子量2,000~30,000の限外濾過膜で処理する工程を含む工程を行うことにより製造するのが好ましい。

[0018] 本発明の精製アルギン酸（塩）の製造方法で用いる原料アルギン酸（塩）は低分子化アルギン酸（塩）、すなわち重量平均分子量300,000以下のアルギン酸（塩）であり、上記5重量%水溶液の着色度が0.04超のアルギン酸（塩）である。なお、ここでアルギン酸（塩）を構成する β -D-マンヌロン酸と α -L-グルロン酸の割合や配列順序は特に制限されない。したがって、 β -D-マンヌロン酸のみからなるブロック、 α -L-グルロン酸のみからなるブロック、両者が混合しているブロックの全てを有するアルギン酸（塩）を使用してもよいし、そのいずれか1種又は2種からなるアルギン酸又はその塩を使用してもよい。また、原料の低分子化アルギン酸（塩）の重量平均分子量は20万以下であることが好ましく、より好ましくは18万以下、更に15万以下、特に10万以下、殊更7万以下であることが好ましい。

[0019] 本発明の精製アルギン酸（塩）の製造方法は、アルギン酸（塩）水溶液にて行う。その濃度は特に限定されないが、50重量%以下、さらには0.1~20重量%、特に0.5~15重量%、殊更1~10重量%とするのが、着色成分を効率的に除去するという点から好ましい。またその溶媒としては水が好ましい。

[0020] 本発明方法において、低分子化アルギン酸（塩）含有水溶液はpH3.5以下にする。pH3.5以下にすることにより、アルギン酸（塩）と着色成分を効率的に分離することができ、着色度の低い精製アルギン酸（塩）を得ることができる。pHは、0.5~3.5、さらに1~3.5、特に1~3であることが、着色成分を効率的に分離すると共に、加水分解反応が生じ難い点から好ましい。なお、メタノールやエタノール等の有機溶媒を用いるこ

とによってもアルギン酸（塩）の沈殿が生じるが、着色成分を効率的に分離するという点から、有機溶媒を用いることは好ましくない。

[0021] pHの調整剤としては、pHを3.5以下に調整できるものであれば良く、例えば、酢酸、クエン酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、酒石酸等の有機酸塩、リン酸、塩酸、硫酸、炭酸等の無機塩、及びこれらの混合物など特に制限されるものではない。上述したように、本発明の精製アルギン酸（塩）が主に食品に使用されることを考えると、これら酸も、精製アルギン酸（塩）に残存した場合においても食品又は食品添加物の製品に用いることができるものであることが望ましい。これらの点から、上記の酸は、食品添加物グレードであることが好ましい。

[0022] 処理温度は、特に制限はないが、0～80℃、特に0～50℃が好ましい。処理時間は、特に制限はないが、一般的に1分から100時間の範囲内であることが好ましく、より好ましくは2分～24時間、更に3分～12時間、特に5分～6時間、殊更10分～3時間であることが、着色成分を効率的に分離する点、加水分解を生じさせない点から好ましい。

[0023] 処理後の沈殿物と上澄み液の分離方法は遠心分離やろ過による方法で分離を行ってよい。なお、分離された沈殿物を洗浄するため、水を加えて再沈殿したものを上記と同様な方法により分離することで、さらに着色度の低い精製アルギン酸を得ることができる。

[0024] 上記の方法により得られた沈殿物は、凍結乾燥やスプレードライ等により乾燥させることで精製アルギン酸を得てもよいが、精製アルギン酸をアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等で中和を行い、同様な方法で乾燥させることで精製アルギン酸塩を得てもよい。しかし、本発明の精製アルギン酸塩が主に食品に使用されることを考えると、食品添加物として指定されているアルギン酸塩を使用する必要がある。従って、現在使用可能なアルギン酸塩として、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸アンモニウムを得ることが好ましい。

[0025] また、本発明においては、低分子化アルギン酸（塩）含有水溶液を、分画

分子量 2,000～30,000 の限外濾過膜で処理してもよい。限外濾過膜の分画分子量が 2,000 以上であると濾過速度が高く、他方 30,000 以下であれば、アルギン酸（塩）と着色成分との分離が容易で色調が良好になる。

限外濾過膜の分画分子量は、更に 3,000～20,000、特に 4,000～10,000 であるのが好ましい。分画分子量は、分子量既知の物質をマーカーとし、これが対象とする膜で分離できるか否かで測定できる。マーカーには、例えば Vitamin B12、チトクローム C、 γ グロブリン、ブルーデキストランなどがある。

[0026] 限外濾過膜としては、例えば、炭化水素系、フッ素化炭化水素系、スルホン系又はニトリル系等の高分子膜；メンブラロック等のセラミック膜が挙げられる。なかでも、高分子膜を用いるのが濾過に要する時間が短く、効率が良い点で好ましい。

炭化水素系、フッ素化炭化水素系又はスルホン系の高分子膜としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系高分子膜；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニリデンジフルオライド（PVDF）等のフッ素化ポリオレフィン系高分子膜；ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）等のスルホン系高分子膜等が挙げられる。具体的には、例えば、AIP-0013D（ポリアクリロニトリル膜：旭化成ケミカルズ株式会社）、SEP-0013（ポリスルホン膜：旭化成ケミカルズ株式会社）、SIP-0013（ポリスルホン膜：旭化成ケミカルズ株式会社）、SLP-0013（ポリスルホン膜：旭化成ケミカルズ株式会社）、バイオマックス PBCC（PES 膜：ミリポア社）等の市販品を用いることができる。

[0027] また、限外濾過膜の形態は、シート状、中空系状等特に制限はないが、中空系状のものは、原液を膜面と並行に流通させるため目詰まりを抑えることができ、濾過能力が安定的に得られる点から好ましい。中空系状の場合の膜内径としては、0.5～2 mm、更に 0.6～1.8 mm、特に 0.8～1

、5 mmであるのが好ましい。

[0028] 限外濾過の条件は、限外濾過膜の耐熱性の点から、温度が5～70℃、更に10～40℃であるのが好ましい。圧力は、使用する膜モジュールの耐圧範囲であることが望ましい。例えば、30～1,000 kPa、更に50～800 kPa、特に100～700 kPaであるのが好ましい。

処理後、濃縮液を回収し、凍結乾燥やスプレードライ等により乾燥させることで精製アルギン酸（塩）を得ることができる。

[0029] 本発明の精製アルギン酸（塩）は、着色度が低いため、種々の飲食品に应用することができる。

本発明の精製アルギン酸（塩）を用いた製品としては、例えば精製アルギン酸（塩）を含んだ食品などを挙げることができる。具体的食品としては、飲料、ゼリー、クリーム、麺類、タレ類、スープ、餅等が例示される。特に本発明の精製アルギン酸（塩）が有する低い着色度の効果を有効に発揮するには、例えば、ゼリー、タレ類、麺類などが好ましい。

[0030] また、飲料の種類としては、具体的に清涼飲料水、炭酸飲料、栄養飲料、果実飲料、乳飲料などの飲料（これらの飲料の濃縮原液及び調整用粉末も含む）やゼリー飲料等が挙げられる。特に、低い着色度が要求されるニアウォーターなどの飲料が好ましい。

[0031] 食品又は飲料中の精製アルギン酸（塩）の含有量は、0.1～10重量%が好ましく、0.5～5重量%がより好ましい。

実施例

[0032] 次に実施例を挙げて、本発明を説明する。

[0033] （着色度の測定方法）

本発明において、着色度は、以下の方法で測定する。まず、アルギン酸（塩）に水を加えて5.0重量%に調整する。次にこれを開口径0.45 μmのメンブレンフィルター（GLクロマトディスク）を用いてろ過する。得られたろ液を1 cm角の石英ガラス製セルに注入し、分光光度計（日立製作所：U-2910）により420 nmと720 nmの吸光度を測定する。そし

て、420nmの吸光度から720nmの吸光度を差し引いた値を着色度として定義する。

[0034] (重量平均分子量 (M_w) の測定方法、多分散度 (M_w/M_n) の測定方法)

1. 前処理 (分析試料の作成)

アルギン酸 (塩) を0.1g取り、蒸留水で0.1%溶液になるように定容して得られたものを分析試料とする。

2. 分析試料を100 μ Lをゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定する。GPC操作条件は以下の通りである。分子量算出用の検量線には、標準プルラン (Shodex STANDARD P-82 (昭和電気株式会社)) を用いる。これより、試料中のアルギン酸 (塩) の重量平均分子量及び数平均分子量を測定する。

なお、分子量が1800以下のアルギン酸 (塩) の含有量は、GPC測定結果より分子量に対する含有量をプロットし、分子量1800以下の部分の面積を積算し、アルギン酸 (塩) 全体の面積に対する比を計算することにより求めることができる。

カラム:

(1) Super AW-L (東ソー株式会社)

(2) TSK-GEL Super AW4000 (東ソー株式会社)

TSK-GEL Super AW2500 (東ソー株式会社)

カラム温度: 40°C

検出器: 示差屈折計

移動相: 0.2mol/L硝酸ナトリウム水溶液

流速: 0.6mL/min

注入量: 100 μ L

[0035] 実施例 1

5重量%水溶液の着色度0.078、重量平均分子量45,000のアルギン酸カリウム (SKA-T-K-ULV: 株式会社キミカ) を10gを水9

0 g に溶解し、塩酸にて pH を 2.0 に調整した。10 分間攪拌し、その後、遠心分離（3,000 rpm、10 分間）を行い、沈澱物を回収した。得られた沈澱物に水を 90 g 加えて十分に分散した後、再度遠心分離（3,000 rpm、10 分間）を行い、沈澱物を回収した。その後、水酸化カリウム溶液を加えて pH が 7 になるように調整し、凍結乾燥機により十分に乾燥して精製アルギン酸カリウムを得た。なお、全ての操作は室温（25℃）にて行った。

[0036] 実施例 2

実施例 1 と同様にして、但し出発原料を 5 重量%水溶液の着色度 0.049、重量平均分子量 31,000 のアルギン酸カリウム（カリアルギン K-3：株式会社紀文フードケミファ）を用いて、精製アルギン酸（塩）を得た。

[0037] 実施例 3

実施例 1 と同様にして、但し出発原料を 5 重量%水溶液の着色度 0.042、重量平均分子量 54,000 のアルギン酸ナトリウム（ソルギン：株式会社カイゲン）を用いて、さらに、水酸化カリウムの変わりに水酸化ナトリウムを用いて、精製アルギン酸ナトリウムを得た。

[0038] 得られたアルギン酸（塩）の 5 重量%水溶液の着色度、重量平均分子量、多分散度及び分子量 1800 以下の含有率（重量%）を表 1 に示す。表 1 に示した結果からわかるように、5 重量%水溶液の着色度が 0.040 超のアルギン酸（塩）が、本発明の処理方法により、5 重量%水溶液の着色度が 0.040 以下の精製アルギン酸（塩）になる。

[0039] 比較例 1

実施例 1 で用いた重量平均分子量 45,000 のアルギン酸カリウム（SKA T-K-ULV：株式会社キミカ）の 5 重量%溶液を調整した。この溶液の着色度を測定した結果、0.078 であった。

[0040] 比較例 2

実施例 2 で用いた重量平均分子量 31,000 のアルギン酸カリウム（カ

リアルギンK-3：株式会社紀文フードケミファ）の5重量%溶液を調整した。この溶液の着色度を測定した結果、0.049であった。

[0041] 比較例 3

実施例 3 で用いた重量平均分子量 54,000 のアルギン酸ナトリウム（ソルギン：株式会社カイゲン）の5重量%溶液を調整した。この溶液の着色度を測定した結果、0.042であった。

[0042] 比較例 4

実施例 1 で用いた重量平均分子量 45,000 のアルギン酸カリウム（SKAT-K-ULV：株式会社キミカ）に水を加え、溶解させたのち、80%エタノール溶液になるようにエタノールを加えて、十分に攪拌をして洗浄をした。その後、遠心分離（3,000rpm、10分間）を行い、沈澱物を回収し、凍結乾燥機により十分に乾燥して精製アルギン酸カリウムを得た。

得られたアルギン酸（塩）の5重量%水溶液の着色度、重量平均分子量、多分散度及び分子量1800以下の含有率（重量%）を表1に示す。表1に示した結果からわかるように、5重量%水溶液の着色度は0.066であった。これより、この方法では、アルギン酸（塩）中に含まれる着色成分を十分に除去できないことが示された。

[0043]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
pH(1%)	6.6	6.8	7.4	6.2	7.4	6.5	6.2
420nm(5%)	0.021	0.025	0.035	0.086	0.051	0.044	0.071
720nm(5%)	0.001	0.003	0.005	0.008	0.002	0.002	0.005
着色度	0.020	0.022	0.030	0.078	0.049	0.042	0.066
重量平均分子量	52,000	42,000	69,000	45,000	31,000	54,000	46,000
多分散度	1.96	2.10	2.19	2.24	2.74	2.49	2.25
分子量1800以下 含有率(%)	0.14	0.28	0.13	0.36	2.38	0.55	0.38

[0044] 実施例 4

5 重量%水溶液の着色度 0.078、重量平均分子量 45,000 のアルギン酸カリウム（SKAT-K-ULV：株式会社キミカ）1.0 g を水 99.0 g に溶解した。分画分子量 5,000 の限外ろ過フィルター（バイオマックス PBCC 5,000 NMWL：ミリポア社製）を装備した攪拌式セル（攪拌式セル Model 8050：ミリポア社製）に水溶液を充填し、400 kPa で濃縮した。この濃縮液を凍結乾燥により十分に乾燥して精製アルギン酸カリウム 0.86 g を得た。なお、全ての操作は室温（25℃）にて行った。

[0045] 実施例 5

5 重量%水溶液の着色度 0.078、重量平均分子量 45,000 のアルギン酸カリウム（SKAT-K-ULV：株式会社キミカ）1.0 g を水 99.0 g に溶解した。分画分子量 10,000 の限外ろ過フィルター（バイオマックス PBCC 10,000 NMWL：ミリポア社製）を装備した攪拌式セル（攪拌式セル Model 8050：ミリポア社製）に水溶液を充填し、400 kPa で濃縮した。この濃縮液を凍結乾燥により十分に乾燥して精製アルギン酸カリウム 0.75 g を得た。なお、全ての操作は室温（25℃）にて行った。

[0046] 得られたアルギン酸（塩）の 5 重量%水溶液の着色度、重量平均分子量、多分散度及び分子量 1800 以下の含有率（重量%）を表 2 に示す。表 2 に示した結果からわかるように、5 重量%水溶液の着色度が 0.040 超のアルギン酸（塩）が、本発明の処理方法により、5 重量%水溶液の着色度が 0.040 以下の精製アルギン酸（塩）になる。

[0047]

[表2]

	実施例4	実施例5
pH(1%)	6.0	6.0
420nm(5%)	0.010	0.017
720nm(5%)	0.002	0.002
着色度	0.008	0.015
重量平均分子量	50,564	51,438
多分散度	1.93	1.93
分子量1800以下含有率(%)	0.11	0.09

[0048] 実施例 6

実施例 1 において得られた精製アルギン酸カリウムを用いて、下記処方 1 及び処方 2 のアルギン酸カリウム含有ゼリーを調製した。調整方法は、鍋に水 250.0 g を入れて沸騰する直前に実施例 1 で得られた精製アルギン酸カリウム 6.0 g と粉末寒天をいれて攪拌しながら 2～3 分間沸騰させ、砂糖を加えてさらに攪拌し、火を止めた。鍋の粗熱が取れたら型に注いだ。レモン果汁を注ぎ入れ、攪拌し、冷蔵庫に入れて 20～30 分間冷やして、アルギン酸カリウム含有ゼリーを得た。

[0049]	(処方 1)	精製アルギン酸カリウム (実施例 1)	6.0 g
		粉末寒天	2.0 g
		砂糖	15.0 g
		レモン果汁	30.0 g
		水	250.0 g
[0050]	(処方 2)	精製アルギン酸カリウム (実施例 1)	10.0 g
		粉末寒天	2.0 g
		砂糖	15.0 g
		レモン果汁	30.0 g
		水	250.0 g

[0051] 得られた精製アルギン酸カリウム含有ゼリーは、高濃度のアルギン酸カリウムが含まれているにもかかわらず、着色度の少ない、透明性の優れたゼリーであった。

[0052] 実施例 7

実施例 1 にて得られた精製アルギン酸カリウムを用いて、下記処方 3 のアルギン酸カリウム含有飲料を調整した。調整方法は、実施例 1 の精製アルギン酸カリウム 2.0 g を水 198.0 g に溶解させた。クエン酸を用いて pH 4.0 に調整した。さらにレモンフレーバーを 0.080 g を添加し攪拌して溶解させアルギン酸カリウム含有飲料を得た。

[0053]	(処方 3)	精製アルギン酸カリウム (実施例 1)	2.0 g
		クエン酸	pH 4.0 調整
		レモンフレーバー	0.080 g
		水	198.0 g

[0054] 得られた精製アルギン酸カリウム含有飲料は、高濃度のアルギン酸カリウムが含まれているにもかかわらず、着色度の少ない、透明性の優れた飲料であった。

[0055] 比較例 5

実施例 4 と同様な調整方法によりアルギン酸カリウム含有ゼリーを調整した。比較例 1 の重量平均分子量 45,000 のアルギン酸カリウム (SKA T-K-U L V : 株式会社キミカ) を用いた。

[0056]	(処方 4)	未処理アルギン酸カリウム	6.0 g
		粉末寒天	2.0 g
		砂糖	15.0 g
		レモン果汁	30.0 g
		水	250.0 g
[0057]	(処方 5)	未処理アルギン酸カリウム	10.0 g
		粉末寒天	2.0 g
		砂糖	15.0 g

レモン果汁	30.0 g
水	250.0 g

[0058] 得られたアルギン酸カリウム含有ゼリーは、着色していることが外観でわかるゼリーであった。

[0059] 比較例 6

実施例 5 と同様な方法にてアルギン酸カリウム含有飲料を調整した。比較例 1 の重量平均分子量 45,000 のアルギン酸カリウム（SKAT-K-ULV：株式会社キミカ）を用いた。

[0060] (処方 6) 未処理アルギン酸カリウム	2.0 g
クエン酸	pH 4.0 調整
レモンフレーバー	0.080 g
水	198.0 g

[0061] 得られたアルギン酸カリウム含有飲料は、着色していることが外観でわかる飲料であった。

請求の範囲

- [請求項1] 5重量%濃度の水溶液を1 cmセルを用いて吸光光度分析を行った際に420 nmの吸光度と720 nmの吸光度の差で表される着色度が0.040以下である、重量平均分子量が30万以下の低分子化されたアルギン酸又はその塩。
- [請求項2] 重量平均分子量が1～20万である請求項1記載の低分子化されたアルギン酸又はその塩。
- [請求項3] 分子量が1800以下のアルギン酸又はその塩の含有量が0.3重量%以下である、請求項1又は2記載の低分子化されたアルギン酸又はその塩。
- [請求項4] 分子量が1800以下のアルギン酸又はその塩の含有量が0.001～0.3重量%である請求項1又は2記載の低分子化されたアルギン酸又はその塩。
- [請求項5] 分子量が1800以下のアルギン酸又はその塩を0.001～0.3重量%含有する、重量平均分子量が30万以下の低分子化されたアルギン酸又はその塩。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項記載の低分子化されたアルギン酸又はその塩を含有する食品。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項記載の低分子化されたアルギン酸又はその塩を含有する容器詰飲料。
- [請求項8] 重量平均分子量が30万以下の低分子化された原料アルギン酸又はその塩の水溶液のpHを1～3.5に調整する工程、及び生成した沈澱を分離する工程を含む、精製アルギン酸又はその塩の製造方法。
- [請求項9] 重量平均分子量が30万以下の低分子化された原料アルギン酸又はその塩の水溶液を、分画分子量2,000～30,000の限外濾過膜で処理する工程を含む、精製アルギン酸又はその塩の製造方法。
- [請求項10] 前記精製アルギン酸又はその塩の5重量%濃度の水溶液を1 cmセルを用いて吸光光度分析を行った際に420 nmの吸光度と720 nm

mの吸光度の差で表される着色度が0.040以下である請求項8又は9記載の精製アルギン酸又はその塩の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B37/04(2006.01)i, A23L1/05(2006.01)i, A23L2/52(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B37/04, A23L1/05, A23L2/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIJSTPlus, JST7580(JDreamII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-75635 A (Maruzen Pharmaceuticals Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), (Family: none)	1-10
A	MIZUNO, H. et. al, Decoloration of alginic acid products by organic solvent, Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 1982, vol.48 no.11, page 1675.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April, 2010 (14.04.10)

Date of mailing of the international search report

27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08B37/04(2006.01)i, A23L1/05(2006.01)i, A23L2/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08B37/04, A23L1/05, A23L2/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus, JST7580(JDreamII), WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-75635 A（丸善製薬株式会社）2004.03.11,（ファミリーなし）	1 - 10
A	MIZUNO, H. et. al, Decoloration of alginic acid products by organic solvent, 日本水産学会誌, 1982, Vol.48 No.11, p.1675.	1 - 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大宅 郁治

4 P

8 8 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2