

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4548764号  
(P4548764)

(45) 発行日 平成22年9月22日(2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C 0 8 B 37/00 (2006.01)

C 0 8 B 37/00

G

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-58257 (P2003-58257)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成15年3月5日(2003.3.5)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-269556 (P2004-269556A)		東京都港区港南一丁目6番41号
(43) 公開日	平成16年9月30日(2004.9.30)	(72) 発明者	森川 光雄
審査請求日	平成18年2月21日(2006.2.21)		富山県富山市海岸通3番地三菱レイヨン株式会社富山事業所内
前置審査		(72) 発明者	二宮 弘文
			富山県富山市海岸通3番地三菱レイヨン株式会社富山事業所内
		審査官	大宅 郁治
		(56) 参考文献	特開2000-093096(JP, A)
			)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低粘度化ガラクトマンナンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ローカストビーンガム、タラガム、グァーガム及びカシアガムから選ばれる少なくとも一種からなるガラクトマンナンを、pHが4.5～6の範囲で調整された状態で70～100の範囲で加熱しながらアスコルビン酸と接触させる、低粘度化ガラクトマンナンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低粘度化ガラクトマンナンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ガラクトマンナンは、水に溶解させた時の粘性が極めて高く、この水溶液はpH安定性、共存塩安定性に優れていることから、食品分野や化粧品分野を中心として、擦染、糊料等の諸工業にも広く用いられている。

ガラクトマンナンは、水溶液の高粘性が利用されることが多いが、この高粘性が問題となる用途では、低粘度化されたガラクトマンナンが使用されている。

【0003】

ガラクトマンナンの低粘度化方法としては、従来から様々な方法が提案されている。例えば、特開昭58-111802号公報には、ガラクトマンナンを水親和性有機溶剤の水溶

液中に分散させ、酸素の存在下でアルカリ処理することが記載されている。しかし、この方法では、副生する中和塩を除去するために、アルコール水溶液で洗浄を繰り返し行う必要があった。

特公昭 55 - 1921 号公報には、過酸化水素あるいはアルカリ金属過酸化物を使用する方法が記載されているが、過酸化水素やアルカリ金属過酸化物は、使用時の取扱いに注意が必要であり、製品中の残留に対しても十分な配慮が必要であった。

米国特許第 3415927 号公報には、ガラクトマンナンを熱分解させることが記載されているが、熱によって製品が着色するという問題があった。

特開昭 63 - 269993 号公報には、ガラクトマンナンを酵素処理することが記載されているが、商業ベースに見合う酵素の添加量で処理を行うと、反応に長時間を要し、また添加酵素の失活操作も必要であった。

10

#### 【0004】

また、酸加水分解することによって、ガラクトマンナンを低粘度化させる方法が知られている。

例えば、特開 2000 - 70000 号公報には、ガラクトマンナンの水溶液に硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、亜硫酸等の鉱酸やシュウ酸、クエン酸、酢酸、ギ酸等の有機酸を添加し加熱処理した後、中和し濾過精製することが記載されている。しかし、ガラクトマンナンを酸加水分解させて低粘度化ガラクトマンナンを製造するには、pH 4 以下での高温処理が必要であり、設備材質的には過酷な条件で行う必要があった。一方で、pH が 4 を超えると反応時間が非常に長くなるという問題があった。

20

さらに、特開 2001 - 178379 号公報には、ローカストビーンガム粉末にリン酸、クエン酸などの酸を添加し、加熱処理した後、アルカリで中和することが記載されている。しかし、本法では加熱処理に長時間を要する上に、中和塩の残留によって、製品の純度が低下しやすいという問題があった。

#### 【0005】

##### 【特許文献 1】

特開昭 58 - 111802 号公報

##### 【特許文献 2】

特公昭 55 - 1921 号公報

##### 【特許文献 3】

米国特許第 3415927 号公報

##### 【特許文献 4】

特開昭 63 - 269993 号公報

##### 【特許文献 5】

特開 2000 - 70000 号公報

##### 【特許文献 6】

特開 2001 - 178379 号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、上記の従来方法と比較して、より穏やかな条件下で効率的に低粘度化ガラクトマンナンを製造する方法を提供することにある。

40

#### 【0007】

##### 【発明を解決するための手段】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、アスコルビン酸の還元作用によって、ガラクトマンナンが穏やかな pH、温度条件下でも特異的に分解し、低粘度化することを見出し、本発明を完成させた。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、ガラクトマンナンをアスコルビン酸と接触させる、低粘度化ガラクトマンナンの製造方法を提供するものである。

#### 【0009】

50

**【発明の実施の形態】**

本発明で用いられるガラクトマンナンとしては、イナゴマメの種子から得られるローカストビーンガム、タラの種子から得られるタラガム、グァーの種子から得られるグァーガム、カシアの種子から得られるカシアガムなどを例示することができる。これらは、必要に応じて1種類以上を適宜選択して使用することができる。

**【0010】**

また、ガラクトマンナンとしては、不純物を高度に除去し、原料独特の臭いを著しく少なくし、かつ水溶液透明性を高めた精製ガラクトマンナンや、不純物のある程度除去し、原料独特の臭いを少なくし、かつ水溶液透明性を改善した半精製ガラクトマンナンや、不純物を除去していないために原料独特の臭いを有し、水溶液透明性の悪い粗製ガラクトマンナンのいずれを用いてもよい。

10

**【0011】**

本発明で用いられるガラクトマンナンの形状は限定されるものではないが、粉粒体状のものが好ましい。これは、ガラクトマンナンを溶解することなくアスコルビン酸と接触させる時、効率的な接触が可能であり、又、水中で接触させる時、水へのガラクトマンナンの分散溶解が容易となるためである。この場合、原料の平均粒径は10～500 $\mu$ mの範囲であるのが好ましい。これは、平均粒径を10 $\mu$ m以上とすることによって、粉体の凝集が小さくなり、取扱いが容易となるばかりでなく、反応効率も良くなる傾向にあるためである。より好ましくは40 $\mu$ m以上である。また、平均粒径を500 $\mu$ m以下とすることによって、反応効率が良くなる傾向にあるためである。より好ましくは250 $\mu$ m以下である。

20

**【0012】**

本発明においては、まず、原料となるガラクトマンナンと、アスコルビン酸を接触させる。接触方法としては、水親和性有機溶剤の水溶液中にガラクトマンナンの原料粉体を分散膨潤させた後、アスコルビン酸を添加し接触させる方法や、ガラクトマンナンとアスコルビン酸を水中で接触させる方法があるが、後者の方法が低粘度化処理した後、続けて精製、分離プロセスに移行することが可能なため、非常に効率的である。

**【0013】**

後者の方法を用いる場合、原料となるガラクトマンナンを水中に溶解させる際の水温は、70～100の範囲であるのが好ましい。これは、水温を70以上とすることによって、ガラクトマンナンの水溶性が向上し、均一な水溶液になる傾向にあるためである。より好ましくは75以上である。また、水温を100以下とすることによって、常圧での溶解が可能であり、水溶性と製造コストとのバランスが良好となる傾向にあるためである。より好ましくは95以下である。

30

**【0014】**

また、水の使用量は必要に応じて適宜選択することができるが、例えば、粗製ガラクトマンナン1質量部に対して、水を70～125質量部の範囲とするのが好ましい。これは、水の使用量を70質量部以上とすることによって、機械的攪拌による均一な水溶液の作成が可能となる傾向にあるためである。より好ましくは、80質量部以上である。また、水の使用量を125質量部以下とすることによって、水溶液粘性と製造コストとのバランスが良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、110質量部以下である。

40

**【0015】**

ガラクトマンナンを水溶化させる方法としては、例えば、ガラクトマンナンの原料粉体を20前後の水中に添加し、十分に攪拌してこれを分散させ、攪拌を継続しながら所定の温度まで加温して溶解させる方法や、所定の温度に保持した水を攪拌しながら、ガラクトマンナンの原料粉体を徐々に添加して溶解させる方法を挙げることができる。

**【0016】**

本発明に用いられるアスコルビン酸は、ガラクトマンナンの主鎖を還元分解させる作用を有するものであり、具体的には、L-アスコルビン酸や、その立体異性体であるエリスロビン酸を挙げることができる。これらは、必要に応じて1種類以上を適宜選択して使用す

50

ることができる。

【0017】

アスコルビン酸の添加量は、目的とする低粘度化ガラクトマンナンの製品粘度、ガラクトマンナン種、処理温度、処理時間との組み合わせによって、適宜決定されるが、原料となるガラクトマンナン100質量部に対して、0.05～10質量部の範囲とするのが好ましい。

これは、アスコルビン酸を0.05質量部以上使用することによって、ガラクトマンナンを低粘度化させる効果が良好に発現し、処理時間を短くできる傾向にあるためである。より好ましくは0.1質量部以上である。また、10質量部以下とすることによって、粘度の過度の低下を抑制できる傾向にあるためである。より好ましくは、5質量部以下である。特に5質量部以下とした場合には、アスコルビン酸接触後の水溶液に水親和性有機溶剤を添加して得られる低粘度化ガラクトマンナン沈殿物において、その微細化が抑制されるため、この沈殿物の圧搾脱水操作が容易となり、低粘度化ガラクトマンナンの分離を効率的に行うことが可能となる。

10

【0018】

ガラクトマンナンとアスコルビン酸を水中で接触させる場合には、アスコルビン酸とガラクトマンナンを同時に水中に溶解させても良く、ガラクトマンナンの溶解前、又は溶解後に水中に溶解させても良い。

【0019】

アスコルビン酸を含有するガラクトマンナン水溶液のpHは、通常6～7の範囲であるが、アスコルビン酸の還元力を高め、ガラクトマンナンの低粘度化効率を高めるために、塩酸や、グルコノデルタラクトン等の酸を添加し、pHを4.5～6の範囲に調整するのが好ましい。

20

【0020】

ガラクトマンナンをアスコルビン酸と接触させ、低粘度化する際には、70～100の範囲で加熱するのが好ましい。これは、処理温度を70以上とすることによって、低粘度化のための処理時間を短縮することができるとともに、ガラクトマンナンの水溶性が良好となり、低粘度化されたガラクトマンナンの濾過効率や収率が向上する傾向にあるためである。より好ましくは75以上である。また、処理温度を100以下とすることによって、常圧での処理が可能となり、水溶性と製造コストとのバランスが良好となる傾向にあるためである。より好ましくは95以下である。

30

適切な加熱時間は、原料となるガラクトマンナンの種類や形態、加熱温度、加熱時のpHによって異なるが、通常は30分～2時間の範囲とするのが好ましく、加熱温度が70～85である場合は1～2時間、加熱温度が85～100である場合は30分～1時間とするのがより好ましい。

【0021】

原料として、半精製ガラクトマンナンや粗製ガラクトマンナンを用いる場合には、得られる低粘度化ガラクトマンナンの水溶液中に、蛋白質等の水不溶解物質が不純物として存在するが、これら不純物は、濾過によって除去することができる。

【0022】

次いで、濾液にエタノール、イソプロピルアルコール等の水親和性有機溶剤を添加して得られる沈殿物を回収し、乾燥、粉碎することによって、低粘度化ガラクトマンナンを得ることができる。

40

【0023】

本発明によって得られる、低粘度化ガラクトマンナンにおいては、この1質量%水溶液の25における粘度を10～1000mPa・sの範囲とするのが好ましい。

これは、粘度を10mPa・s以上とすることによって、アスコルビン酸接触後の水溶液に水親和性有機溶剤を添加して得られる低粘度化ガラクトマンナン沈殿物において、その微細化が抑制されるため、この沈殿物の圧搾脱水操作が容易となり、低粘度化ガラクトマンナンの分離を効率的に行うことが可能となるためである。より好ましくは、20mPa

50

・s以上である。また、粘度を1000mPa・s以下とすることによって、通常粘度のガラクトマンナン製品と低粘度化ガラクトマンナン製品が区別されうる傾向にあるためである。より好ましくは、500mPa・s以下である。

【0024】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

なお、粘度は、ガラクトマンナンの1質量%水溶液(25 )における、BL型粘度計による30rpmでの測定値(mPa・s)である。

【0025】

(実施例1~5)

粗製グァーガム粉体(平均粒径100μm)100質量部を20 の水9900質量部中に添加し、十分に攪拌して分散させ、攪拌を継続しながら90 の温度まで加温したのち、表1に示す量のL-アスコルビン酸を添加し、さらに塩酸を添加してpHを5.5に調整し、1時間攪拌処理した。次に処理液に濾過助剤のパーライトを100質量部添加混合し、フィルタープレスで加圧濾過した。次に濾液に100質量部のイソプロピルアルコールを添加して生成した沈殿を圧搾脱水し、乾燥、粉碎して低粘度化グァーガムを回収した。その品質を表1に示す。なお、L-アスコルビン酸の添加量が10質量部の時、イソプロピルアルコール添加により生成した沈殿が非常に微細であったため、圧搾設備の固液分離ふるいの目詰まりによる圧搾不良が発生し、圧搾脱水操作に支障が生じた。

【0026】

(実施例6~10)

粗製ローカストビーンガム粉体(平均粒径75μm)100質量部を20 の水9900質量部中に添加し、十分に攪拌して分散させ、攪拌を継続しながら90 の温度まで加温したのち、表2に示す量のL-アスコルビン酸を添加し、さらに塩酸を添加してpHを5.5に調整し、1時間攪拌処理した。以降、実施例1~5と同等な操作を行い、低粘度化ローカストビーンガムを回収した。その品質を表2に示す。なお、L-アスコルビン酸の添加量が10質量部の時、イソプロピルアルコール添加により生成した沈殿が非常に微細であったため、圧搾設備の固液分離ふるいの目詰まりによる圧搾不良が発生し、圧搾脱水操作に支障が生じた。

【0027】

(比較例1)

粗製グァーガム粉体(平均粒径100μm)100質量部を20 の水9900質量部中に添加し、十分に攪拌して分散させ、攪拌を継続しながら90 の温度まで加温したのち、L-アスコルビン酸を添加せずに、塩酸を添加してpHを5.5に調整し、1時間攪拌処理した。以降実施例1~5と同等な操作を行い、グァーガムを回収した。その品質を表1に示す。

【0028】

(比較例2)

粗製ローカストビーンガム粉体(平均粒径75μm)100質量部を20 の水9900質量部中に添加し、十分に攪拌して分散させ、攪拌を継続しながら90 の温度まで加温したのち、L-アスコルビン酸を添加せずに、塩酸を添加してpHを5.5に調整し、1時間攪拌処理した。以降実施例1~5と同等な操作を行い、ローカストビーンガムを回収した。その品質を表2に示す。

【0029】

【表1】

10

20

30

40

	L-アスコルビン酸添加量 (質量部)	粘度 (mPa・s)
実施例 1	0.05	1500
実施例 2	0.10	820
実施例 3	1.00	21
実施例 4	5.00	11
実施例 5	10.0	4
比較例 1	無添加	3100

10

【0030】

【表 2】

	L-アスコルビン酸添加量 (質量部)	粘度 (mPa・s)
実施例 6	0.05	1900
実施例 7	0.10	980
実施例 8	1.00	56
実施例 9	5.00	14
実施例 10	10.0	8
比較例 2	無添加	4500

20

30

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、ガラクトマンナンをアスコルビン酸と接触させることにより、穏やかな pH、温度条件下で低粘度化ガラクトマンナンを製造することが可能である。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08B

A23L

C09K