



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970503 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200980109037. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 13

C08B 37/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

61/207, 858 2008. 03. 14 US

CN 1608082 A, 2005. 04. 20, 权利要求 18, 第 1 页第 3 段.

61/207, 857 2008. 03. 14 US

US 2007/0281065 A1, 2007. 12. 06, 第 6 页第 [0048] 段、表中实施例 A-D.

61/207, 856 2008. 03. 14 US

12/403, 097 2009. 03. 12 US

(85) PCT 申请进入国家阶段日

审查员 贺峥

2010. 09. 14

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2009/037047 2009. 03. 13

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/114749 EN 2009. 09. 17

(73) 专利权人 CP 凯尔科美国股份有限公司

地址 美国佐治亚州

(72) 发明人 延斯·埃斯基尔·托鲁索

(74) 专利代理机构 北京德恒律师事务所 11306

代理人 陆鑫 熊须远

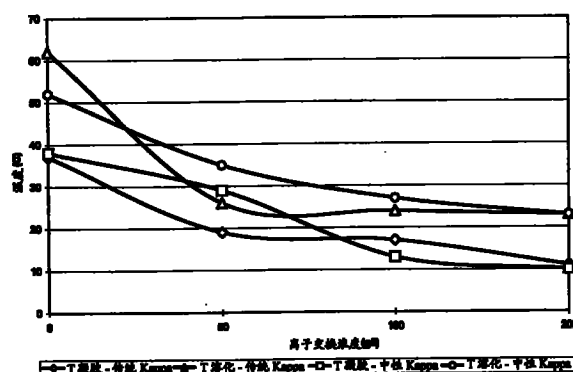
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 16 页

(54) 发明名称

通过离子交换法改性的卡拉胶

(57) 摘要

组合物包含离子交换的卡拉胶。卡拉胶可以为传统提取的或中性提取的 iota 或 kappa 卡拉胶。与其非离子交换的同等物相比,离子交换的卡拉胶具有的凝胶阳离子量降低,凝胶温度降低和溶化温度降低。离子交换的卡拉胶可以与另外一种卡拉胶混合从而形成具有独特凝胶温度和溶化温度的卡拉胶产品。还公开了制造离子交换的卡拉胶组合物的方法。



1. 一种组合物,包括已进行离子交换工艺的 iota 卡拉胶,其中所述 iota 卡拉胶包含:
6mg/g 卡拉胶至 35mg/g 卡拉胶的钾量;
少于 13mg/g 卡拉胶的钙量;和
少于 5mg/g 卡拉胶的镁量。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 iota 卡拉胶是传统提取的卡拉胶,具有 18℃至 30℃之间的凝胶温度,和 27℃至 37℃之间的溶化温度。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 iota 卡拉胶是中性提取的卡拉胶,具有 5℃至 17℃之间的凝胶温度,和 17℃至 27℃之间的溶化温度。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物在个人护理产品、食品、家居产品或药品中的用途。
5. 一种生产如权利要求 1 所述的组合物的方法,包括下列步骤:
以水处理溶液提取 iota 卡拉胶原材料以形成 iota 卡拉胶提取物;
将所述 iota 卡拉胶提取物接触酸性阳离子离子交换材料,降低所述 iota 卡拉胶提取物的阳离子量以产生离子交换的 iota 卡拉胶提取物。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述接触步骤包括在水中溶解所述 iota 卡拉胶提取物以形成提取物溶液,将所述离子交换材料以第一浓度水平加入到所述提取物溶液,所述第一浓度水平等于或小于每升提取物溶液 200g 的离子交换材料。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,包括将所述离子交换的 iota 卡拉胶提取物与第二离子交换的卡拉胶提取物混合的步骤,第二离子交换的卡拉胶提取物是:(1) iota 或 kappa 卡拉胶提取物;和 (2) 已通过不同于所述第一浓度水平的第二浓度水平的酸性阳离子离子交换材料进行处理的提取物。
8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述第一浓度水平为 1.25g/g 卡拉胶至 10g/g 卡拉胶。
9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述接触步骤进行 5 至 30 分钟。

通过离子交换法改性的卡拉胶

[0001] 本申请要求 2008 年 3 月 14 日提交的名为《Ion Exchange Resin Process for Use with Carrageenan》的美国临时专利申请第 61/207,856 号 ; 和 2008 年 3 月 14 日提交的名为《Kappa Carrageenan Products and Methods for Making》的美国临时专利申请第 61/207,858 号 ; 和 2008 年 3 月 14 日提交的名为《Carrageenan Process and Apparatus》的美国临时专利申请第 61/207,857 号的优先权,其全部内容通过引用结合到本文中作为参考。

技术领域

[0002] 本发明涉及卡拉胶组合物和制造其的方法。更确切地说,本发明涉及具有减少的凝胶阳离子的 ioto 或 kappa 卡拉胶组合物和使卡拉胶提取物中凝胶阳离子减少的方法。

背景技术

[0003] 卡拉胶的生产可追溯到爱尔兰,在那里最初通过在低潮时用耙子或通过收集冲刷到海岸上的海藻来收获红藻类的红藻角叉菜。收获之后,通常清洗角叉菜,日光脱色,干燥,然后与牛奶煮沸从而成为布丁甜点。角叉菜本身又被称为“爱尔兰藓”,在它被大多数欧洲人熟悉之后,19 世纪爱尔兰移民还将它带到了美国和加拿大。

[0004] 今天,角叉菜布丁主要限于爱尔兰的文化历史,但是因为其作为功能性食品添加剂在水体系中形成凝胶的功效,卡拉胶已变得更加重要了,这使它广泛用于各种应用,包括啤酒(其中它被用作澄清剂超过 150 年)至加工肉产品,和食品如奶饮品和甜品;药物制剂,如口腔给药的凝胶帽;个人护理产品,如牙膏和皮肤护理制剂;和家居产品,如空气清新凝胶和清洁凝胶。

[0005] 在过去的 50 年里,现代卡拉胶提取和生产方法已取得长足发展。最显著的可能是,今天不再是收获野生的海藻,如耳突卡帕藻 *Kappaphycus cottonii*(长心卡帕藻 *Kappaphycus alvarezii*)、异枝麒麟菜 *Eucheuma spinosum*(细齿麒麟菜 *Eucheuma denticulatum*) 等这些含卡拉胶的植物,而通常是在大型的水养殖经营中沿着尼龙绳种植和收获上述的红藻,尤其是在地中海的一些区域,和贯穿印度洋的大部分区域以及沿着太平洋的亚洲海岸线。正如十九世纪的方法,在现代的方法中,进一步处理之前,首先在水中彻底清洗红藻原料从而去除杂质,然后干燥。然后,如 Stanley 等的美国专利第 3,094,517 号中描述的(其内容通过引用结合到本文中作为参考),从清洁了的红藻提取卡拉胶,而同时还通过将红藻放到通过添加低浓度的碱金属盐而成为弱碱性的溶液(即,将溶液的 pH 值提高到例如 9-10 的范围内)中来将其进行碱改性,然后将该溶液加热到约 80°C 的温度约 20 分钟至长至 2 小时的时间。

[0006] 卡拉胶凝胶和溶化的温度取决于多种因素,其包括尤其是凝胶阳离子的浓度,如钾离子和钙离子。一般来讲,凝胶阳离子的浓度越高,卡拉胶凝胶和溶化温度越高。这样的阳离子不仅来源于卡拉胶作为凝胶剂加入其中的组合物,也来源于卡拉胶本身。

[0007] 具有相对较高的凝胶阳离子浓度的卡拉胶产品需要相对较高温度的处理。一般,

优选较低温度的处理,因为其节省处理时间,成本较低并且不会对将卡拉胶包括其中的组合物的制备产生负影响。较低温度的处理对于食品组合物是尤其重要的,其中较高的温度可能会破坏该食品中包括的基本食物材料。

[0008] 将含卡拉胶的红藻进行碱改性具有的理想的效果是降低得到的卡拉胶产品中的凝胶阳离子浓度;但是,凝胶阳离子能够被降低的程度是有限的,因为只可使用相对较低浓度的碱从而不解聚合(并且因此破坏)红藻中的卡拉胶。因此即使凝胶阳离子浓度被降低了,它们仍保持高浓度。

[0009] 例如,当不使用碱改性方法时(即,以中性提取方法),iota 或 kappa 卡拉胶中的一般阳离子浓度水平为:

[0010]	Iota	Kappa
[0011] 钾:	约 4%	约 4%
[0012] 钙:	约 0.6%	约 0.4%
[0013] 镁:	约 0.7%	约 0.5%
[0014] 钠:	约 3%	约 2%

[0015] 当使用碱改性步骤来降低这些凝胶阳离子浓度时(即,以传统提取方法),如美国专利第 3,094,517 号,其利用氢氧化钙作为碱改性剂, iota 或 kappa 卡拉胶中得到的阳离子浓度水平为:

[0016]	Iota	Kappa
[0017] 钾:	约 5%	约 5%
[0018] 钙:	约 3%	约 2%
[0019] 镁:	约 0.1%	约 0.01%
[0020] 钠:	约 2%	约 1%

[0021] 由此看出,美国专利第 3,094,517 号教授的碱改性步骤显著降低了镁离子和钠离子的水平,但是未显著降低其它的凝胶阳离子,如钾和钙。

[0022] 通过比较,当在美国专利第 6,063,915 号中使用其它碱类,如氢氧化钠或碳酸氢钠时, iota 卡拉胶中的一般阳离子水平为:

[0023] 钾:	约 5%
[0024] 钙:	约 0.05%
[0025] 镁:	约 0.01%
[0026] 钠:	约 5%

发明内容

[0027] 根据前述,所述领域中具有对通过某些其它的方式降低凝胶阳离子的浓度,从而降低凝胶和溶化温度而不解聚合卡拉胶或破坏它的方法的需要。此外,具有对可以使制造业精确控制通过制造方法产生的卡拉胶材料的溶化和凝胶温度的方法的需要。

[0028] 据实施方案,组合物包含已进行了离子交换法的 iota 卡拉胶。离子交换的 iota 卡拉胶具有:约 6mg/g 至约 35mg/g 卡拉胶的钾含量;少于约 13mg/g 卡拉胶的钙含量;和少于约 5mg/g 卡拉胶的镁含量。

[0029] 根据另外一个实施方案,组合物包含已进行了离子交换法的传统提取的 kappa 卡

拉胶。离子交换的 kappa 卡拉胶具有约 5mg/g 至约 30mg/g 卡拉胶的钾含量 ; 少于约 7mg/g 卡拉胶的钙含量 ; 和少于约 0.2mg/g 卡拉胶的镁含量。

[0030] 根据另外一个实施方案, 组合物包含已进行了离子交换法的中性提取的 kappa 卡拉胶。离子交换的 kappa 卡拉胶具有约 4mg/g 至约 30mg/g 卡拉胶的钾含量 ; 少于约 3mg/g 卡拉胶的钙含量 ; 和少于约 3mg/g 卡拉胶的镁含量。

[0031] 根据另外一个实施方案, 离子交换的卡拉胶可用于个人护理产品、食品、家居产品或药品。

[0032] 仍然根据另外一个实施方案, 生产离子交换的卡拉胶组合物的方法包括以下步骤 : (a) 以水处理溶液提取卡拉胶起始材料从而形成 iota 或 kappa 卡拉胶提取物 ; 和 (b) 卡拉胶提取物接触酸性阳离子离子交换材料, 降低卡拉胶提取物中的阳离子量从而产生离子交换的卡拉胶提取物。

[0033] 仍然根据另外一个实施方案, 产生离子交换的卡拉胶组合物的方法包括以下步骤 : (a) 提供具有第一凝胶温度和第一溶化温度的第一卡拉胶提取物 ; (b) 提供具有不同于第一凝胶温度的第二凝胶温度和不同于第一溶化温度的第二溶化温度的第二离子交换的卡拉胶提取物 ; 和 (c) 将第一卡拉胶提取物和第二离子交换的卡拉胶提取物进行混合从而形成具有介于第一和第二凝胶温度之间的第三凝胶温度 ; 和介于第一和第二溶化温度之间的第三溶化温度的第三卡拉胶产品。

附图说明

[0034] 当借助附图一起阅读时可以更好地理解前述发明内容和随后的本发明优选实施方案的详细介绍。为了说明本发明, 在图示中显示了目前优选的实施方案。但是应理解本发明不限于所示的精确设置和手段。附图中 :

[0035] 图 1 显示了离子交换材料浓度对 kappa 卡拉胶的凝胶和溶化温度的影响。

[0036] 图 2 显示了离子交换材料浓度对传统 kappa 卡拉胶的阳离子组成的影响。

[0037] 图 3 显示了离子交换材料浓度对中性 kappa 卡拉胶的阳离子组成的影响。

[0038] 图 4 显示了 1 : 1 的非离子交换的 kappa 卡拉胶提取物和使用 100g 离子交换材料每升提取物进行离子交换的 kappa 卡拉胶提取物的混合物的凝胶和溶化温度。

[0039] 图 5 显示了 1 : 1 的传统的非离子交换的 kappa 卡拉胶和传统的离子交换的 kappa 卡拉胶的混合物的阳离子组成。

[0040] 图 6 显示了 1 : 1 的中性提取的非离子交换的 kappa 卡拉胶和中性提取的离子交换的 kappa 卡拉胶的混合物的阳离子组成。

[0041] 图 7 显示了离子交换材料浓度对 iota 卡拉胶的凝胶和溶化温度的影响。

[0042] 图 8 显示了离子交换材料浓度对传统 iota 卡拉胶的阳离子组成的影响。

[0043] 图 9 显示了离子交换材料浓度对中性 iota 卡拉胶的阳离子组成的影响。

[0044] 图 10 显示了非离子交换的 iota 卡拉胶提取物和使用 100g 离子交换材料每升提取物进行离子交换的 iota 卡拉胶提取物的混合物的凝胶和溶化温度。

[0045] 图 11 显示了 1 : 1 的传统的非离子交换的 iota 卡拉胶和传统的离子交换的 iota 卡拉胶的混合物的阳离子组成。

[0046] 图 12 显示了 1 : 1 的中性提取的非离子交换的 iota 卡拉胶和中性提取的离子交

换的 iota 卡拉胶的混合物的阳离子组成。

[0047] 图 13 显示了根据示例性实施方案制造离子交换的卡拉胶混合物的示例性方法。

[0048] 图 14 显示了传统 iota 卡拉胶混合物的凝胶和溶化温度。

[0049] 图 15 显示了非离子交换和离子交换的传统 iota 卡拉胶产品的干混合物的凝胶和溶化温度。

[0050] 图 16 显示了离子交换树脂浓度和醇沉浓度对 kappa 卡拉胶系统中的阳离子水平的影响。

具体实施方式

[0051] 本文所用的所有成分分数、百分比比例和比率都是通过重量表示的,除非另有说明。引用的所有文件通过引用结合到本文中作为参考。

[0052] 通过“碱”表示基于 Bronsted-Lowry 定义的碱,即,碱是在质子转移反应中接受质子的分子或离子。

[0053] 通过“溶液”表示两种或多种物质的任意组合,以例如(不希望被限定于此)不均匀混合物、悬浮液、混合物、溶胶、凝胶、分散物或乳状液的形式。

[0054] 通过“传统的”、“传统提取的”或“传统处理的”卡拉胶表示在加工过程中通过在升高的温度下接触碱溶液来进行碱改性的卡拉胶。

[0055] 通过“中性的”、“中性提取的”或“中性处理的”卡拉胶表示在加工过程中未接触碱溶液的卡拉胶。

[0056] 本文描述的各种示例性实施方案针对于卡拉胶产品,更确切地讲是 iota 和 kappa 卡拉胶。卡拉胶可被更确切地描述为普通循环的半乳糖 (generic repeating galactose) 和分别通过 b-(1-4) 和 a-(1-3) 连接的 3,6-脱水半乳糖残基,并且具有特征性的 4-连接 -3,6-脱水 -a-D-半乳糖和 3-连接 -b-D-半乳糖 -4-硫酸基。Kappa 卡拉胶与 iota 卡拉胶的不同之处只在于存在单一的硫酸基。分子以链平行的和三重的右手双螺旋自行分布,在这个方面 iota 和 kappa 卡拉胶也是非常相似的,kappa 卡拉胶形成稍微无序的螺旋。通过 0-2 和 0-6 上唯一未取代的位置与从螺旋朝外突出的硫酸基形成的链内氢键来稳定该螺旋。

[0057] 如上所述,凝胶阳离子的存在和凝胶化之间具有很大的关系。不希望被理论束缚,认为通过凝胶(主要为单价的)阳离子,如 Na、K、Rb、Cs、NH₄、Ca²⁺ 以及一些二价阳离子,如钙原子形成卡拉胶中的凝胶,其有助于链的并行相互作用从而形成三维凝胶网络。从在较高温度下为随机取向的螺旋的卡拉胶到凝胶网络的具体转变机制是一些争论的主题。当温度被降低时,卡拉胶分子的随机螺旋重新聚集从而形成凝胶。在一个凝胶化模型中,通过卡拉胶分子形成双螺旋来产生凝胶;卡拉胶的某类型中(如 kappa 卡拉胶),这些双螺旋可由于前述的凝胶阳离子的影响而自身并行聚集从而形成双螺旋的聚集物,并最终形成三维有序的凝胶网络区域。或者,认为通过冷却,卡拉胶分子的随机螺旋不形成双螺旋而只有单螺旋结构,这些单螺旋结构形成其中凝胶阳离子嵌入螺旋的弯曲中的单螺旋从而促使分子之间聚集。

[0058] 根据各种示例性实施方案,制造卡拉胶组合物的方法包括将含卡拉胶的红藻提取物与离子交换树脂接触从而降低卡拉胶中凝胶阳离子的量。示例性实施方案尤其涉及

kappa 和 iota 卡拉胶,但是也可被应用于更广范围的卡拉胶材料。

[0059] 根据示例性实施方案,可从含卡拉胶的材料提取卡拉胶。含卡拉胶材料包括,例如,红藻。可通过现有的和随后改进的技术从含卡拉胶材料中提取的卡拉胶。例如,可通过完全碱改性或部分碱改性法(即,“传统处理的”)或非碱改性的方法,如在中性条件下(即,“中性处理的”)提取红藻,来提取卡拉胶。在碱改性或部分碱改性方法中,卡拉胶接触碱,如氢氧化钠,和其对应的碳酸盐或碳酸氢盐,通常溶解在水中作为水处理溶液。在中性处理方法中没有应用这样的处理化合物,而是只有水。在美国专利第 3,094,517 号、第 3,907,770 号和美国专利申请公开第 2008-0317927 中讨论了用于提取的合适技术,其全部内容通过引用结合到本文中作为参考。

[0060] 在示例性实施方案中,通过以上传统处理或中性处理提取方法提供的卡拉胶提取物含有各种水平的凝胶阳离子。凝胶阳离子包括,例如钾、钙、镁和钠。在一个示例性实施方案中,传统的 iota 卡拉胶提取物可含有约 50mg/g K、约 21mg/g Ca、约 3mg/g Mg 和约 25mg/g Na。阳离子的量在这里被表示为 mg/g,在本文中其表示毫克阳离子每克卡拉胶。在另外一个示例性实施方案中,中性 iota 卡拉胶提取物可含有约 54mg/g K、约 6mg/gCa、约 7mg/g Mg 和约 22mg/g Na。在另外一个示例性实施方案中,传统 kappa 卡拉胶提取物可含有约 49mg/g K、约 20mg/g Ca、约 0.4mg/g Mg 和约 10mg/g Na。在另外一个示例性实施方案中,中性 kappa 卡拉胶提取物可含有约 48mg/g K、约 4mg/g Ca、约 5mg/g Mg 和约 11mg/g Na。

[0061] 在示例性实施方案中,以上传统处理的或中性处理的提取方法提供的卡拉胶提取物具有特征性的凝胶温度(TG)和溶化温度(TM)。例如,具有上述凝胶阳离子量的传统的 iota 卡拉胶具有约 40°C 的 TG 和约 47°C 的 TM。具有上述凝胶阳离子量的中性 iota 卡拉胶具有约 25°C 的 TG 和约 38°C 的 TM。具有上述凝胶阳离子量的传统 kappa 卡拉胶具有约 37°C 的 TG 和约 62°C 的 TM。具有上述凝胶阳离子量的中性 kappa 卡拉胶具有约 38°C 的 TG 和约 52°C 的 TM。

[0062] 在各种实施方案中,可以以提取物溶液来提供卡拉胶提取物。例如,干提取物可被溶解在水中从而形成提取物溶液,或其中在碱性条件下制成提取物,提取物溶液可以从中和步骤产生的溶液。在示例性实施方案中,提取物溶液可包括约 1%至约 5%的卡拉胶,更优选约 2%的卡拉胶(即,约 20g 的卡拉胶提取物每 1000g 溶液)。

[0063] 根据示例性实施方案,卡拉胶提取物可接触离子交换材料。离子交换是可逆的化学反应,其中液体介质中(如水溶液)的离子与附着于静止的固体颗粒(其不溶于该液体介质)上的相似的带电离子交换。本文所用的术语“离子交换材料”或“离子交换树脂”表示所有这样的物质。由于离子交换基团所附着的聚合支持物的交联特性,被提供的离子交换树脂是不可溶的。离子交换树脂被归类为酸性阳离子交换剂,其具有带正电的可用于交换的可动离子,和碱性阴离子交换剂,其具有可用的带负电的离子,通常为氢氧根离子。

[0064] 在各种示例性实施方案中,离子交换材料是酸性阳离子交换树脂。示例性酸性阳离子交换树脂包括有机酸交换树脂,如磺酸阳离子交换树脂、羧酸阳离子交换树脂、丙烯酸阳离子交换树脂或磷酸阳离子交换树脂。在各种示例性实施方案中,离子交换材料是磺酸阳离子交换材料。示例性磺酸阳离子交换树脂包括,例如磺化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物、磺化交联苯乙烯聚合物、苯酚-甲醛-磺酸树脂、苯-甲醛-磺酸树脂和其组合和混合物。在各种示例性实施方案中,可以以其酸形式或其金属离子形式(即钠型)来提供酸性阳离

子交换树脂,如上所述的酸性阳离子交换树脂在市面上有售。。示例性阳离子交换树脂包括基于苯乙烯-二乙烯苯共聚物的钠离子型的强酸阳离子交换树脂,如以下商品名销售的:LANXESS AG的LEWATIT S 1468;和Rohm and Haas公司的AMBERLITE 252Na、AMBERLITE 200C Na 和 AMBERLITE IR120Na。使用本文提供的指导,熟悉技术的人能够选择合适的酸性阳离子交换树脂用于示例性实施方案。

[0065] 在示例性实施方案中,离子交换法步骤的结果是,卡拉胶提取物可具有降低的凝胶阳离子水平。例如,在其中离子交换材料是钠型酸性阳离子交换树脂的示例性实施方案中,当卡拉胶提取物接触离子交换材料时,卡拉胶的二价离子 Ca 和 Mg 会被降低,被单价的 Na 离子交换。对于传统的 iota 卡拉胶,示例性离子交换法步骤可将 Ca 量降低至少于约 13mg/g,可将 Mg 量降低至少于约 2mg/g,可将 Na 量提高至超过约 45mg/g。对于中性 iota 卡拉胶,离子交换法可将 Ca 量降低至少于约 5mg/g,可将 Mg 量降低至少于约 5mg/g,可将 Na 量提高至超过约 45mg/g。对于传统 kappa 卡拉胶,离子交换法步骤可将 Ca 量降低至少于约 7mg/g,可将 Mg 量降低至少于约 0.2mg/g,可将 Na 量提高至超过约 30mg/g。对于中性 kappa 卡拉胶,离子交换法可将 Ca 量降低至少于约 5mg/g,可将 Mg 量降低至少于约 5mg/g,可将 Na 量提高至超过约 30mg/g。

[0066] 还意外地发现在某些处理条件下,离子交换法步骤还降低卡拉胶提取物中的钾水平。例如,在传统和中性 iota 卡拉胶中,K 水平可被降低至少于 35mg/g;在传统和中性 kappa 卡拉胶中,K 水平可被降低至少于 30mg/g。

[0067] 不希望被特定的理论所束缚,认为凝胶阳离子的降低,尤其是 K、Ca 和 Mg 阳离子,对应于卡拉胶的凝胶和溶化温度的降低。例如,通过降低凝胶阳离子,传统 iota 卡拉胶可具有约 18°C 至 30°C 的降低的 TG 和约 27°C 至约 37°C 的降低的 TM。对于中性 iota 卡拉胶,降低凝胶阳离子可产生约 5°C 至约 17°C 的降低的 TG 和约 17°C 至约 27°C 的降低的 TM。对于传统 kappa 卡拉胶,降低凝胶阳离子可产生约 10°C 至约 27°C 的降低的 TG 和约 23°C 至约 45°C 的降低的 TM。对于中性 kappa 卡拉胶,降低凝胶阳离子可产生约 10°C 至约 35°C 的降低的 TG 和约 23°C 至约 45°C 的降低的 TM。

[0068] 根据各种示例性实施方案,使用的离子交换材料的量会根据提取溶液中卡拉胶提取物的浓度变化-对于提取溶液中较高浓度的提取物,将必须使用更多的离子交换材料从而取得与较低浓度的提取溶液一样的效果。在示例性实施方案中,离子交换材料的浓度可为溶液中约 0.5g/g 卡拉胶至约 10g/g 卡拉胶的范围,更优选溶液中约 1.25g/g 卡拉胶至约 10g/g 卡拉胶,更优选溶液中约 2.5g/g 卡拉胶至约 10g/g 卡拉胶。在示例性实施方案中,其中提取溶液包含 2% 卡拉胶提取物,离子交换材料的浓度可为约 10g/l 至约 200g/l 的范围,更优选约 25g/l 至约 200g/l,更优选约 25g/l 至约 200g/l。

[0069] 根据示例性实施方案,离子交换法步骤过程中的温度必须足够高从而保证卡拉胶溶解,但是足够低从而防止破坏离子交换树脂。在各种示例性实施方案中,离子交换法步骤的温度可在约 30°C 至约 90°C 的范围内,优选约 50°C 至约 80°C,更优选约 60°C 至约 70°C。

[0070] 在各种示例性实施方案中,离子交换工艺步骤发生非常快,离子交换步骤适合于连续工艺。例如,可使卡拉胶提取物或溶液可经过填充了离子交换树脂的柱,其中提取物的流速和柱的高度在某种程度上部分决定了提取物可被离子交换的程度。在其中以分批工艺操作离子交换法的实施方案中,离子交换法步骤可耗费约 5-30 分钟,优选 20-30 分钟。

[0071] 在各种示例性实施方案中,可根据已知的技术沉降、干燥和 / 或研磨离子交换的卡拉胶。在示例性实施方案中,离子交换的粉末状的卡拉胶提取物本身可用于组合物或消费品中。未特别限定根据示例性实施方案产生卡拉胶的方法的其它方面,必需的时候,可使用常规的卡拉胶技术。除了本文列出的详细步骤,示例性实施方案的方法还可包含一般与卡拉胶生产相关的其它工艺。

[0072] 在各种示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶可以与一种或多种其它的卡拉胶提取物组合或混合 (mix or blend)。在这些实施方案中,预想相似的卡拉胶类型一起使用,即,iota 卡拉胶会与 iota 卡拉胶组合,kappa 卡拉胶会与 kappa 卡拉胶组合。意外地发现将离子交换的卡拉胶与其它的卡拉胶提取物混合产生了具有独特凝胶和溶化特性的组合物。不希望被特定的理论所束缚,认为当被混合时,两种卡拉胶材料互相作用并且共用离子,导致卡拉胶组合物具有杂交特性,而不仅仅是两种不同的卡拉胶的混合物。例如,如果具有第一 TG 和第一 TM 的离子交换的卡拉胶与具有分别高于第一 TG 和第一 TM 的第二 TG 和第二 TM 的非离子交换的卡拉胶混合,得到的卡拉胶混合物会具有介于第一和第二 TG 之间的第三 TG 和介于第一和第二 TM 之间的第三 TM。卡拉胶混合物产生的 TG 和 TM 与两种最初的卡拉胶组分的量的比例有关。同样的,卡拉胶混合物还具有介于两种最初的卡拉胶组分的量之间的凝胶阳离子量,与两种最初的卡拉胶组分的比例有关(这在以下的实施例中进一步说明)。通过控制两种最初的卡拉胶组分的比例,可控制卡拉胶混合物的特性。

[0073] 在各种实施方案中,离子交换的卡拉胶可与非离子交换或离子交换的卡拉胶组合物组合,如前述提交的美国专利申请中谈论的先前申请中公开的那些,还有美国专利申请第 2008-0317926 号、美国专利申请第 2008-0317790 号、美国专利申请第 2008-0317789 号和美国专利申请第 2008-0317791 号,其全部内容通过引用结合到本文中作为参考。

[0074] 在示例性实施方案中,两种或多种卡拉胶可以以溶液或凝胶形式组合。在其它的示例性实施方案中,两种或多种卡拉胶可单独被加工成干粉末,然后以干形式混合在一起。在制备凝胶的过程中,两种或多种组分中存在的阳离子可互换从而形成上述的卡拉胶混合物。

[0075] 各种示例性实施方案提供了制造包括离子交换的卡拉胶提取物的混合物的方法。对于图 13,在示例性方法 1 中,卡拉胶提取物 10(如传统或中性提取的 iota 或 kappa 卡拉胶提取物)可被压力传送至阀 20。阀 20 可以是能够可控地将来自输入通道 10 的流体分为两部分的任意装置,两部分为:第一提取物部分 22 和第二提取物部分 25。例如,阀 20 可以为分配阀或其它类似的装置。阀 20 可将第二提取物部分 25 导入离子交换剂 30 中。在示例性实施方案中,离子交换器 30 具有离子交换材料,如钠型酸性阳离子交换剂。离子交换材料的量和流经离子交换器的液体的速度可决定离子交换法的有效性(即,被离子交换的量)。当第二提取物部分 25 流经离子交换剂 30 时,第二提取物部分的卡拉胶接触离子交换材料,降低卡拉胶的凝胶阳离子量从而产生离子交换了的第二提取物部分 35。离子交换的第二提取物部分 35 和第一提取物部分 22 在连接器 40 处相遇。连接器 40 可以是能够将离子交换的第二提取物部分 35 和第一提取物部分 22 组合从而产生卡拉胶混合物 45 的任意装置。例如,连接器 40 可以是混合阀或 T- 连接器。使用本文提供的指导,熟悉液体流动系统的人会理解怎样选择适合于阀 20、离子交换器 30 和连接器 40 的装置,以及方法 1 的其它元件。

[0076] 根据示例性实施方案,可提供自动或手动控制流体经过方法 1 的设备。例如,可提供调整液体流入和 / 或流出阀 20 和 / 或连接器 40 的设备。可在一个或多个通路和阀上安置一个或多个传感器(例如液流传感器、温度传感器、压力传感器等)从而监控经过方法工艺 1 的液体流动。这些传感器可产生信号,其被传送到输入 / 输出装置,如计算机或其它显示终端。操作者可监控这些信号并调整经过阀 20 和 / 或连接器 40,或其它工艺设置的液体。或者,可自动调整这些工艺设定,如通过计算机程序中预先编程的运算法则。使用本文提供的指导,熟悉液体流动系统的人会理解怎样选择用于控制经过方法工艺 1 的液体流动的合适设备。

[0077] 根据示例性实施方案,方法 1 可被用于产生具有预定凝胶和溶化温度的卡拉胶提取物。可将具有第一 TG 和 TM 的非离子交换的卡拉胶提取物(即,如传统或中性提取的 iota 或 kappa 卡拉胶提取物)溶解在水中从而产生提取物溶液 10,其在压力之下被泵到阀 20。然后阀 20 可将提取物溶液 10 分为两部分:具有与提取物溶液相同的第一 TG 和 TM 的第一部分 22;和第二部分 25,其被导入离子交换剂 30 中,它将第二部分 25 转变为具有低于第一 TG 和 TM 的第二 TG 和 TM 的离子交换的第二部分 35。当第一部分 22 和离子交换的第二部分 35 在连接器 40 处组合,产生的卡拉胶混合物 45 具有分别介于第一和第二 TG 和 TM 之间的第三 TG 和 TM。可调整阀 20 和 / 或连接器 40 从而改变第一部分 22 的量对离子交换的第二部分 35(其组合从而产生卡拉胶混合物 45)的量的比例。第三 TG 和 TM 会根据第一部分 22 对离子交换的第二部分 35 的比例按比例地变化。换句话说,可通过控制阀 20 和 / 或连接器 40 的设定来调整第一部分 22 对离子交换的第二部分 35 的比例来提高或降低溶化和凝胶温度。

[0078] 在各种示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于各种产品。离子交换的卡拉胶尤其适合于其中凝胶化和 / 或溶化必须在低于对于常规的卡拉胶产品可能的温度下发生的产品。例如,示例性实施方案的卡拉胶产品可被整合到各种产品中,如空气清新剂凝胶;油包水乳状液(如皮肤护理液和低脂人造黄油);药品,如胶囊;加工肉制品、禽肉制品或鱼肉制品。在后文中和美国专利申请第 2008-0317683 号中更详细地讨论了这些产品,其全部内容通过引用结合到本文中作为参考。

[0079] 在示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于家居产品,如空气清新剂凝胶。示例性的空气清新剂凝胶包含一种或多种非离子型表面活性剂,当该凝胶被加热到高于一定的点时(被称为“浊点”,一般非离子型表面活性剂具有约 0℃至约 60℃范围内的浊点),非离子型表面活性剂的可溶性变小并且从凝胶中析出导致产生浑浊、不透明的凝胶。本发明的卡拉胶产品可被调整为位于或低于表面活性剂的浊点的凝胶,从而防止表面活性剂晶体在凝胶中凝结,从而防止得到的空气清新剂凝胶变得浑浊和不透明。

[0080] 在示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于冷固空气清新剂凝胶。通过将组合物加热到约 70-90℃来制造常规的空气清新剂凝胶,此后在冷却过程中发生凝胶化。但是,加热造成空气清新剂配方中使用的香精的大量丧失,因为一些香味物质在加热过程中蒸发了。可调整示例性实施方案的卡拉胶产品从而在室温或低于室温的温度下溶解,这消除了香味的丧失。一旦溶解,液体空气清新剂配方物可被倒入到其最终容器中,其包含与卡拉胶联合从而形成凝胶网络的凝胶阳离子(如上文讨论的)。

这样的阳离子可在将空气清新剂配方物填充进容器之前直接被加入到容器中,或者阳离子可作为涂层加入,如薄膜涂层,通过其容器成为预涂层的。当在静止条件下阳离子分散到空气清新剂配方中,空气清新剂会凝胶化成为均匀的凝胶。

[0081] 在示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用油包水乳状液,如那些用于食品或个人护理产品的。油包水乳状液的特征在于水滴的非连续相分散在连续的油相中。在许多情况下,理想的是油包水乳状液在特定的温度下反转成为水包油乳状液,从而该乳状液释放其水可溶性成分。实施例是人造奶油,其中乳状液在口腔中反转从而释放水可溶性的芳香剂和盐类。明胶是优选的水相稳定剂,因为明胶保证水相在与油相相同的温度下溶化。该温度大约是口腔中的温度,因此通过空腔中的唾液和咀嚼,乳状液反转成为水包油乳状液并释放香味和盐类。常规的卡拉胶产品不能形成在口腔中的温度下溶化的凝胶,但是本发明的卡拉胶产品可被调整为这样。

[0082] 对于个人护理产品,大多数护肤液被生产成水包油乳状液,其中水相是连续相。这是不利的,因为它必需在护肤液配方中使用防腐剂。具有去除护肤液中的防腐剂的需求,尤其是对羟基苯甲酸酯类型的防腐剂,因为它们与荷尔蒙具有一定的相似性。使用实例性实施方案的卡拉胶产品使提供油包水乳状液形式的护肤液成为可能。在这些油包水乳状液中,油连续相不需要防腐剂,但是油包水乳状液在皮肤的温度和来自揉擦乳液的剪切力下反转成为易被涂开的水包油乳状液。在一个示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于包含 20-80% 油的油包水乳状液,该乳状液在约 37-50°C 的温度范围内反转。

[0083] 在各种示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于胶囊,如用于香精胶囊或药物胶囊。在其中被胶囊包装的作用剂是热敏感的情况下,示例性实施方案的离子交换的卡拉胶产品可在低温下胶囊包装作用剂。还可特异性地配制离子交换的卡拉胶或卡拉胶混合物,从而在预定的目标温度范围内通过改变离子交换特性或通过以计算产生具有理想 TG 和 TM 的卡拉胶的比例混合两种卡拉胶来释放被胶囊包装的作用剂。在一个示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于药品从而将必须在约 37-50°C 的范围内的温度下释放的药物胶囊化。

[0084] 在各种示例性实施方案中,离子交换的卡拉胶或包括离子交换的卡拉胶的混合物可用于加工肉制品、禽肉制品和鱼肉制品。加工肉制品、禽肉制品和鱼肉制品通常在巴氏消毒的温度下(其为约 72°C)被热处理。这种产品的水相通常含有约 3% 的氯化钠,这排除了常规卡拉胶产品的溶解。可调整本发明的卡拉胶产品从而在或低于巴氏消毒的温度下溶解,这导致卡拉胶产品的溶解,从而最终的加工肉制品、禽肉制品和鱼肉制品有更均匀的凝胶。

[0085] 现在将会通过以下的非限定性实施例来更详细地解释示例性实施方案。这些实施例和其所附的文字说明会提供示例性实施方案的方法的详细说明和从实验方法获得的结果。会提供结果的附加分析,并通过可能的理论解释进行补充。

[0086] 实验方法

[0087] 使用以下的实验设备、材料和方法来开展本实验。这些实验方法的应用被引入到以下特殊实施例部分中,其说明了示例性实施方案并将其置于在先技术的范围内。

[0088] 设备

[0089] • 装配有温度控制器的磁力搅拌和加热器,例如 Janke & Kunkel GmbH(德国)生产的 Ikamag Ret

[0090] • 烧杯,1 升和 2 升

[0091] • 2 升的锥形烧瓶,布氏漏斗和真空泵

[0092] • 滤布

[0093] • 流变仪 -Thermo Electron GmbH(德国)生产的装配有 Z20/48mm 杯和 Z20 DIN 转头的 Haake RheoStress RS100

[0094] • 分析天平,以两位小数称重 -Sartorius GmbH(德国)生产的 Sartorius Basic B3100P

[0095] • 高压蒸汽灭菌器,25 升

[0096] 化学药品

[0097] • 4- 羟基苯甲酸甲酯钠,分析纯,Merck,KGaA, Darmstadt

[0098] 德国异丙醇,100%

[0099] • 甘油,分析纯,Scharlau Chemie,Barcelona(西班牙)

[0100] • 柠檬精油,H. N. Fusgaard, Roedovre(丹麦)

[0101] • Cremophor RH 40(聚氧乙烯醚(40)氢化蓖麻油),BASF,Ludwigshafen(德国)

[0102] • 离子交换树脂,Lewatit® S-1468,钠型酸性阳离子交换树脂,LANXESS, Leverkusen(德国)

[0103] 传统卡拉胶提取方法:

[0104] 如上所述,根据美国专利第 3,094,517 号和第 US 3,907,770 号进行“传统”卡拉胶提取,确切的说是根据以下步骤:

[0105] 1. 以过量的氢氧化钙提取卡拉胶,并且放在高温下 24 小时从而进行完全的碱改性。

[0106] 2. 过滤提取物,以二氧化碳中和到约 pH 9,再次过滤,在三倍体积的 100%异丙醇中沉淀。

[0107] 3. 在 70℃下压缩并且干燥沉淀物过夜,然后在 0.250mm 筛上研磨。

[0108] 中性卡拉胶提取方法:

[0109] 根据以下工艺,进行用软化水中性提取红藻:

[0110] 1. 在 1 升软化水中清洗红藻 3 次,并且保存在冰箱中。

[0111] 2. 将大约 130g 清洗了红藻放置于 10 升的烧杯中。

[0112] 3. 加入 7500ml 沸腾的软化水,在 90℃下进行提取 1 小时。

[0113] 4. 使用硅藻土作为助滤剂来过滤提取了的红藻。

[0114] 5. 在 3 倍体积的 100%异丙醇中沉淀过滤的提取物,用手压缩并且在 70℃下干燥过夜;最后在 0.250mm 筛上研磨。

[0115] 溶解的卡拉胶的离子交换:

[0116] 1. 20g 干的卡拉胶分散在 1 升软化水中,通过加热到 70℃并且搅拌来被溶解(产生 2%的溶液)。

[0117] 2. 将各种量的离子交换树脂加入到热溶液中,使混合物在 70℃下保持不同的时间。

[0118] 3. 此后,用尼龙布过滤混合物,在三倍体积的 100%异丙醇中沉淀液体,在 500ml 的 100%异丙醇中洗涤一次。

[0119] 4. 沉淀物在 70℃下干燥过夜并且在 0.250mm 筛上研磨。

[0120] 中性 kappa 卡拉胶红藻提取物的离子交换:

[0121] 中性 kappa 卡拉胶提取物的离子交换如下进行:

[0122] 1. 在来自生产厂的水中清洗 600g 的干 *E. cottonii* 红藻四次。

[0123] 2. 将清洗了的红藻放到具有 15 升来自生产厂的水的高压蒸汽灭菌器中,在 100℃ 下提取 30 分钟。

[0124] 3. 提取的红藻过筛,并使其在约 90℃的温度下保持 3-4 小时。

[0125] 4. 在硅藻土过滤器上过滤提取物,在异丙醇中沉淀少量样品来确定卡拉胶的浓度。

[0126] 5. 以不同量的离子交换树脂在 70℃下离子交换提取物样品 30 分钟。

[0127] 6. 过筛去除离子交换树脂,在 3 倍体积的异丙醇中沉淀提取物。

[0128] 确定卡拉胶的凝胶和溶化温度

[0129] 使用具有以下整合卡拉胶组合物的组合物来确定卡拉胶组合物的凝胶和溶化温度:

[0130]

成份	克	%
红藻提取物	0.48	0.96
甘油	3.00	6.00
对羟基苯甲酸酯	0.05	0.10
软化水	33.75	67.50
柠檬精油	1.25	2.50
异丙醇	1.50	3.00
聚氧乙烯醚(40)氢化蓖麻油 Cremophor RH 40	10.00	20.00
净重	50.00	100.00

[0131] 该组合物的制备如下:

[0132] 1. 混合水、甘油和对羟基苯甲酸酯。

[0133] 2. 将红藻提取物分散在该混合物中,搅拌约 60 分钟。

[0134] 3. 将分散物加热到 70℃并进行搅拌。

[0135] 4 然后将分散物冷却到 55-60℃。

[0136] 5. 将热的柠檬精油制剂（约 50℃）、异丙醇和 Cremophor RH 40（聚氧乙烯醚（40）氢化蓖麻油）混合到冷却的分散物中。

[0137] 6. 用热水（约 60℃）来调整净重，在室温下冷却过夜。

[0138] 通过 Haake RheoStress RS100 上的温度扫描分析来测量凝胶和溶化温度，使用 1℃ / 分钟的冷却和加热速率。一般使用以下的程序，在某些其中凝胶和溶化温度更高的情况下，该程序以更高的起始温度和更低的终止温度运行：

[0139] 1. 65-5℃, 0.50Pa, $f = 0.4640\text{Hz}$

[0140] 2. 5-65℃, 0.50Pa, $f = 0.4640\text{Hz}$

[0141] 3. 凝胶温度被定义为在冷却扫描过程当弹性系数模数 G' 与粘性模数 G'' 交叉时的温度。

[0142] 4. 溶化温度被定义为在加热扫描过程当弹性系数模数 G' 与粘性模数 G'' 交叉时的温度。

[0143] 实施例

[0144] 在这里会通过以下的非限定性实施例来更详细地描绘本发明，这些实施例是以上述的设备、材料和方法进行的。

[0145] 以下的实施例涉及通过以“传统”方法和“中性”提取方法处理耳突麒麟菜 *Eucheuma cottonii* 和细枝麒麟菜 *Eucheuma Spinosum* 获得的结果。根据示例性实施例通过将其进行离子交换法制备其它的卡拉胶材料。因此，以离子交换法处理的卡拉胶获得的结果与可比的在先技术的“传统”和“中性”提取进行了比较。

[0146] 实施例 1：传统和中性 Kappa 卡拉胶的离子交换

[0147] 在该实施例中，提取了耳突麒麟菜 *Eucheuma cottonii*，分别使用上文提供的方法来产生“传统 Kappa 卡拉胶”和“中性 Kappa 卡拉胶”。然后使用上文提供的方法，用浓度为 50g/l、100g/l 和 200g/l（分别为 2.5g/g 卡拉胶、5g/g 卡拉胶和 10g/g 卡拉胶）的钠型酸性阳离子离子交换树脂离子交换这些提取物的溶液（2% 卡拉胶溶液）。在三倍体积的 100% 异丙醇中沉淀每一样品溶液，在 70℃ 下干燥过夜，在 0.250mm 的筛上研磨。测量每一非离子交换的对照样品（识别为 0g/l）和离子交换样品的凝胶离子量、凝胶温度（ T_g ）和溶化温度（ T_m ）。结果在下表 1 和 2 中列出，以及图 1-3 中。

[0148] 表 1 离子交换对“传统 Kappa 卡拉胶”的离子量和 T_g 和 T_m 的影响

[0149]

2%溶液的离子交换材料 g/l	时间 分钟	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	37	62	9.50	49.40	20.20	0.36
50	30	19	26	49.30	17.80	0.22	0.10
100	30	17	24	53.80	9.20	0.13	0.10
200	30	11	23	55.70	4.90	0.09	0.09
0 和 100 的 1:1 混合物	5	28	47	28.50	29.20	9.10	0.21
1:1 (0,100)	15	28	48	29.00	29.80	9.20	0.22
1:1 (0,100)	30	28	47	29.20	29.50	9.20	0.21
1:1 (0,100)	60	28	48	29.00	29.50	9.10	0.21
1:1 (0,100)	1020	28	48	28.90	29.50	9.20	0.21

[0150] 表 2 离子交换对“中性 Kappa 卡拉胶”的离子量和 T_G 和 T_M 的影响

[0151]

2%溶液的离子交换材料 g/l	时间 分钟	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	38	52	11.40	48.00	3.90	5.10
50	30	29	35	45.20	11.80	0.11	0.09
100	30	13	27	49.10	6.70	0.10	0.05
200	30	10	23	50.30	3.60	0.09	0.05
0 和 100 的 1:1 混合物	5	26	42	29.00	28.10	29.00	2.56
1:1 (0,100)	15	27	43	29.00	28.40	2.10	2.58
1:1 (0,100)	30	26	43	29.00	28.00	2.00	2.56
1:1 (0,100)	60	26	42	29.20	28.20	2.00	2.54
1:1 (0,100)	1055	26	42	30.10	29.00	2.10	2.59

[0152] 如上表和图 1 可见,通过将 kappa 卡拉胶样品接触钠型酸性阳离子离子交换材料,以传统和中性 kappa 卡拉胶制成的凝胶具有降低的 T_G 和 T_M。此外,随着离子交换浓度提高, T_G 和 T_M 降低,最终当浓度接近 200g/l 逐渐停止。对于传统的 kappa 卡拉胶样品,离子交换样品的 T_G 为约 10℃至约 27℃的范围, T_M 为约 23℃至约 45℃的范围。对于中性提取的 kappa 卡拉胶样品,离子交换样品的 T_G 为约 10℃至约 35℃的范围, T_M 为约 23℃至约 45℃的范围。

[0153] 如上表和图 2 和 3 可见,通过将 kappa 卡拉胶样品接触钠型酸性阳离子离子交换材料,卡拉胶的凝胶阳离子量降低。除了钠离子,随着离子交换材料浓度升高,每一阳离子的水平降低。相较之下,钠离子随着离子交换升高,对于钠型离子交换树脂这是可预期的。对于传统 kappa 卡拉胶样品,离子交换的样品的钾量为 5mg/g 至 30mg/g 的范围,离子交换的样品的钙量为 0mg/g 至 7mg/g 的范围,离子交换的样品的镁量为 0mg/g 至 0.2mg/g 的范围。对于中性 kappa 卡拉胶样品,离子交换的样品的钾量为 4mg/g 至 30mg/g 的范围,离子交换的样品的钙量为 0mg/g 至 3mg/g 的范围,离子交换的样品的镁量为 0mg/g 至 3mg/g 的范围。对于所有的样品,可在约 70g/l 的浓度,阳离子量最终稳定(根据数据的插值)。换言之,对于传统或中性提取的 kappa 卡拉胶,可以以 70g/l (3.5g/g 卡拉胶) 或更高的离子交换浓度达到凝胶阳离子的最低水平。

[0154] 将表 1 和图 1 和 2 中的传统 kappa 卡拉胶数据进行比较,在所有凝胶阳离子中,钾

量是与凝胶和溶化温度的大小最相关的,尤其是当离子交换浓度高于约 50g/l (2.5g/g 卡拉胶) 时。同样,当比较表 2 和图 1 和 3 中的中性 kappa 卡拉胶数据时,钾量是与凝胶和溶化温度的大小最相关的,尤其是当离子交换浓度高于约 50g/l (2.5g/g 卡拉胶) 时。

[0155] 实施例 2 :Kappa 卡拉胶的混合物

[0156] 传统和中性 kappa 卡拉胶的混合物的制备如下。通过以 1 : 1 的比例混合非离子交换的 kappa 卡拉胶 (表示为 0g/l) 和以 100g/l 钠型酸性阳离子交换树脂 (5g/g 卡拉胶) 离子交换的 kappa 卡拉胶来制备卡拉胶混合物。在 70℃ 下制造该混合物,并且使其保持在 70℃ 下同时搅拌 5 分钟至约 1000 分钟,在搅拌过程中定时取样。在三倍体积的 100% 异丙醇中沉淀每一样品溶液,在 70℃ 下干燥过夜,在 0.250mm 筛上研磨。测量每一混合物样品的凝胶离子量、 T_G 和 T_M 。结果在上表 1 和 2 中列出,以及图 4-6。

[0157] 图 4-6 显示了非离子交换的 kappa 卡拉胶与离子交换的 kappa 卡拉胶混合物的结果。图 4 显示了非离子交换的 kappa 卡拉胶提取物和以浓度为 100g/l 的离子交换树脂离子交换的 kappa 卡拉胶提取物 (都是传统和中性卡拉胶) 的 1 : 1 混合物的经过时间的 T_G 和 T_M 。如图 4 可见,在混合这两种卡拉胶组分的 15 分钟内,混合物的 T_G 和 T_M 大约是单独的卡拉胶组分各自的 T_G 和 T_M 的中间值。

[0158] 图 5 显示了非离子交换的传统 kappa 卡拉胶提取物和以浓度为 100g/l 的离子交换树脂离子交换的传统 kappa 卡拉胶提取物 (都是传统和中性卡拉胶) 的 1 : 1 混合物的经过时间的凝胶阳离子组成。图 6 显示了非离子交换的中性 kappa 卡拉胶提取物和以浓度为 100g/l 的离子交换树脂离子交换的中性 kappa 卡拉胶提取物 (都是传统和中性卡拉胶) 的 1 : 1 混合物的经过时间的凝胶阳离子组成。在这里,数据显示了几乎刚混合两种卡拉胶组分时,得到的混合物的阳离子组成大约是单独的 kappa 卡拉胶组分各自的阳离子组成的中间值。

[0159] 实施例 3 :传统和中性 iota 卡拉胶的离子交换

[0160] 在该实施例中,提取了细枝麒麟菜 *Eucheuma spinosum*, 分别使用上文提供的方法来产生“传统的 Iota 卡拉胶”和“中性的 Iota 卡拉胶”。然后使用上文提供的方法,用浓度为 50g/l、100g/l 和 200g/l (分别为 2.5g/g 卡拉胶、5g/g 卡拉胶和 10g/g 卡拉胶) 的钠型酸性阳离子离子交换树脂离子交换这些提取物的溶液 (2% 卡拉胶溶液)。在三倍体积的 100% 异丙醇中沉淀每一样品溶液,在 70℃ 下干燥过夜,在 0.250mm 的筛上研磨。测量每一非离子交换的对照样品 (识别为 0g/l) 和离子交换样品的凝胶离子量、凝胶温度 (T_G) 和溶化温度 (T_M)。结果在下表 3 和 4 中列出,以及图 7-9 中。

[0161] 表 3 离子交换对“传统 Iota 卡拉胶”的离子量和 T_G 和 T_M 的影响

[0162]

2%溶液的离子交换材料 g/l	时间 分钟	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	40	47	24.90	49.60	21.00	2.90
50	30	22	29	65.00	19.40	3.00	0.21
100	30	21	29	69.30	12.10	1.80	0.13
200	30	18	27	71.60	6.20	0.30	0.07
0 和 100 的 1:1 混合物	5	28	37	45.10	30.00	11.00	1.50
1:1 (0,100)	15	30	38	44.60	29.50	10.90	1.50
1:1 (0,100)	30	31	39	45.50	29.50	10.90	1.60
1:1 (0,100)	60	29	38	45.90	29.50	10.80	1.60
1:1 (0,100)	1015	31	38	45.10	29.50	10.80	1.60

[0163]

[0164] 表 4 离子交换对“中性 Iota 卡拉胶”的离子量和 T_G 和 T_M 的影响

[0165]

2%溶液的离子交换材料 g/l	时间 分钟	T _G ℃	T _M ℃	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
0	0	25	38	22.00	53.90	6.30	7.40
50	30	10	19	64.30	19.40	0.20	0.22
100	30	5	17	69.60	12.30	0.10	0.12
200	30	5	17	73.40	6.30	0.08	0.07
1 和 100 的 1:1 混合物	5	14	23	45.20	32.60	3.40	3.90
1:1 (0,100)	15	12	20	45.90	33.10	3.40	3.90
1:1 (0,100)	30	14	23	44.80	32.30	3.40	3.80
1:1 (0,100)	60	12	20	46.00	33.10	3.40	3.90
1:1 (0,100)	1015	12	20	45.40	33.30	3.60	4.00

[0166] 如上表和图 7 可见,通过将 iota 卡拉胶样品接触钠型酸性阳离子离子交换材料,以传统和中性 iota 卡拉胶制成的凝胶具有降低的 T_G 和 T_M。此外,随着离子交换浓度提高, T_G 和 T_M 降低,最终当浓度接近 200g/l 逐渐稳定。对于传统的 iota 卡拉胶样品,离子交换样品的 T_G 为约 18℃至约 30℃的范围, T_M 为约 27℃至约 37℃的范围。对于中性提取的 iota 卡拉胶样品,离子交换样品的 T_G 为约 5℃至约 17℃的范围, T_M 为约 17℃至约 27℃的范围。

[0167] 如上表和图 8 和 9 可见,通过将 iota 卡拉胶样品接触钠型酸性阳离子离子交换材料,卡拉胶的凝胶阳离子量降低。除了钠离子,随着离子交换材料浓度的升高,每一阳离子的水平降低。相比之下,钠水平随着离子交换升高,对于钠型离子交换树脂这是可预期的。对于传统 iota 卡拉胶样品,离子交换的样品的钾量为 6mg/g 至 35mg/g 的范围,离子交换的样品的钙量为 0mg/g 至 13mg/g 的范围,离子交换的样品的镁量为 0mg/g 至 2mg/g 的范围。对于中性 iota 卡拉胶样品,离子交换的样品的钾量为 6mg/g 至 35mg/g 的范围,离子交换的样品的钙量为 0mg/g 至 5mg/g 的范围,离子交换的样品的镁量为 0mg/g 至 5mg/g 的范围。对于所有的样品,可在约 70g/l 的浓度,阳离子量最终稳定(根据数据的插值)。换言之,对于传统或中性提取的 iota 卡拉胶,可以以 70g/l (3.5g/g 卡拉胶) 或更高的离子交换浓度达到凝胶阳离子的最低水平。

[0168] 将表 3 和图 7 和 8 中的传统 iota 卡拉胶数据进行比较,在所有凝胶阳离子中,钾量是与凝胶和溶化温度的大小最相关的,尤其是当离子交换浓度高于约 50g/l (2.5g/g 卡拉胶) 时。同样,当比较表 4 和图 7 和 9 中的中性 iota 卡拉胶数据时,钾量是与凝胶和溶化温度的大小最相关的,尤其是当离子交换浓度高于约 50g/l (2.5g/g 卡拉胶) 时。

[0169] 实施例 4 :Iota 卡拉胶的混合物

[0170] 传统和中性 iota 卡拉胶的混合物的制备如下。通过以 1 : 1 的比例混合非离子交换的 iota 卡拉胶 (表示为 0g/l) 和以 100g/l 钠型酸性阳离子交换树脂 (5g/g 卡拉胶) 离子交换的 iota 卡拉胶来制备卡拉胶混合物。在 70℃ 下制造该混合物,并且使其保持在 70℃ 下同时搅拌 5 分钟至约 1000 分钟,在搅拌过程中定时取样。在三倍体积的 100% 异丙醇中沉淀每一样品溶液,在 70℃ 下干燥过夜,在 0.250mm 筛上研磨。测量每一混合物样品的凝胶离子量、 T_G 和 T_M 。结果在上表 3 和 4 中列出,以及图 10-12。

[0171] 图 10-12 显示了将非离子交换的 iota 卡拉胶与离子交换的 iota 卡拉胶混合的结果。图 10 显示了非离子交换的 iota 卡拉胶提取物和以浓度为 100g/l 的离子交换树脂离子交换的 iota 卡拉胶提取物 (都是传统和中性卡拉胶) 的 1 : 1 混合物的经过时间的 T_G 和 T_M 。如图 10 可见,在混合这两种卡拉胶组分的 15 分钟内,混合物的 T_G 和 T_M 大约是单独的卡拉胶组分各自的 T_G 和 T_M 的中间值。

[0172] 图 11 显示了非离子交换的传统 iota 卡拉胶提取物和以浓度为 100g/l 的离子交换树脂离子交换的传统 iota 卡拉胶提取物 (都是传统和中性卡拉胶) 的 1 : 1 混合物的经过时间的凝胶阳离子组成。图 12 显示了非离子交换的中性 iota 卡拉胶提取物和以浓度为 100g/l 的离子交换树脂离子交换的中性 iota 卡拉胶提取物 (都是传统和中性卡拉胶) 的 1 : 1 混合物的经过时间的凝胶阳离子组成。在这里,数据显示了几乎刚混合两种卡拉胶组分时,得到的混合物的阳离子组成大约是单独的 iota 卡拉胶组分各自的阳离子组成的中间值。

[0173] 前边的实施例说明了以离子交换法的卡拉胶生产的几个方面。但是,两种溶解形式的卡拉胶组分的接触时间未被严格控制。在制备组合组分的过程中,控制了接触时间,但是制备空气凝胶样品中的接触时间,冷却过程中的接触时间和测量空气凝胶样品之前的接触时间未被特别控制,在几个小时到几天之间变化。因此,未确定两种卡拉胶组分中的离子多快达到分子水平上的平衡。

[0174] 实施例 5 :传统 iota 卡拉胶的混合物

[0175] 在该实验中,由两种“传统 iota 卡拉胶”组分在 70℃ 形成单独的空气凝胶制备物。一种组分未进行离子交换,而另一种组分以 100g/l 的钠型酸性阳离子离子交换材料 (5g/g 卡拉胶) 进行离子交换。然后将这些单独的空气凝胶制备物在 60℃ 下混合,并迅速转移至流变仪进行测量。从混合两种空气凝胶组分到测量开始花费的时间少于 5 分钟。在下表 5 和图 14 中列出了结果。

[0176] 表 5 混合比例对传统 Iota 卡拉胶混合物的 T_G 和 T_M 的影响

[0177]

%离子交换的卡拉 胶 (100g/l)	%非离子交换的卡拉 胶 (100g/l)	T _G ℃	T _M ℃
0	100	40	47
25	75	34	42
50	50	28	36
75	25	25	33
100	0	21	29

[0178] 如入上述数据和图 14 可见,对于离子交换的和非离子交换的传统 iota 卡拉胶的混合物,单独卡拉胶组分的浓度与凝胶和溶化温度之间存在线性关系。以 1 : 1 的比例,凝胶和溶化温度与表 3 中的相同。

[0179] 实施例 6 :干 Iota 卡拉胶在水和油中的混合物

[0180] 在以下的实验中,与用于产生实施例 5 的结果相同的两种传统 iota 卡拉胶组分干混合物与水 and 油混合和组合,如下。在第一个样品中,0.12g 的非离子交换的材料与 0.12g 离子交换的材料混合,并分散在水相中。一旦材料分散完全,分散物被加热到 70℃,冷却到 60℃,加入到 50℃的热油相。在加热过程中,观察到在约 35-40℃变稀薄。混合物被冷却到 45℃,迅速被倒入流变仪。从开始分散到开始测量的时间是 16 分钟。在图 15 中以曲线图的形式显示了第一样品的 T_G 和 T_M。

[0181] 在第二样品中,0.12g 的非离子交换的材料与约 0.12g 离子交换的材料混合,并分散在 50℃的油相中。然后在油相中加入 70℃的热水相,混合 1 分钟。迅速将样品转移至流变仪。从分散到开始测量的时间是 5 分钟。在图 15 中以曲线图的形式显示了第二样品的 T_G 和 T_M。

[0182] 结果证明了可以干混合具有不同的 T_G 和 T_M 的卡拉胶组分,仍获得相同的结果,即获得具有介于单独的卡拉胶组分的 T_G 和 T_M 之间的 T_G 和 T_M 的卡拉胶凝胶。在该实施例中,在混合 iota 卡拉胶干组分并将这样的干混合物溶解在水相中或首先将这样的干混合物分散在油相之后,得到的凝胶的 T_G 和 T_M 落在单独的卡拉胶组分的 T_G 和 T_M 之间。干混合卡拉胶是优选的,因为它更易于提供商品化的卡拉胶组分干混合物。

[0183] 实施例 7 :红藻提取物的离子交换

[0184] 在以上的实施例中,在溶解的卡拉胶上进行离子交换。但是,在商业生产中,通常在海藻的卡拉胶提取物上进行离子交换。在该实施例中,制备中性 kappa 卡拉胶海藻提取物,并根据以上所述的方法进行离子交换工艺。与使用溶解的卡拉胶的实验相比,红藻提取物的实验使用来自生产厂的水和醇。来自生产厂的水和醇含有的阳离子通常都比实验室的软化水和未经调整的醇多。

[0185] 测量这些中性提取的 kappa 卡拉胶样品的凝胶阳离子量。在下表 6 和图 16 中显

示了使用 80% 和 100% 异丙醇（来自生产厂）沉淀的样品的结果。

[0186] 表 6 离子交换对中性提取的 kappa 卡拉胶海藻提取物的作用

[0187]

样品	沉淀中的 %IPA	2%溶液的离子 交换材料 g/l	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g
1	80	0	35.8	19.7	3.3	6.2
2	80	100	8.2	51.7	0.15	0.13
3	80	150	5.6	53.1	0.08	0.08
4	100	0	37	21.5	3.2	6
5	100	100	7.7	55.2	0.12	0.1
6	100	150	5	56.2	0.03	0.07

[0188] 作为基本事实,结果显示了红藻提取物的非离子交换的中性提取的 kappa 卡拉胶具有的阳离子量高于以溶解的卡拉胶制成的中性 kappa 卡拉胶样品。不希望被理论所束缚,认为这是由于,至少部分地,用于商业生产的水和醇中的较高负载量的阳离子。以 100% IPA 沉淀的样品的钠和钾水平略高于以 80% IPA 沉淀的样品的钠和钾水平。

[0189] 如表 6 和图 16 可见,通过将中性提取的 kappa 卡拉胶接触钠型酸性阳离子交换材料,卡拉胶的凝胶阳离子量降低（与以溶解的卡拉胶观察到的结果相似）。除了钠离子,随着离子交换材料浓度升高,每一阳离子水平降低。相较之下,随着离子交换材料浓度升高,钠水平升高,对于钠型离子交换树脂这是可预期的。此外,以不同量的离子交换材料和沉淀过程中以不同百分比的醇的凝胶阳离子量。

[0190] 该实施例显示,当离子交换卡拉胶提取物时,与溶解的卡拉胶所必需的相比,离子交换材料量可能必须被提高。通过插值图 16 中的数据,显示以约 120g/l（对于 2% 的溶液,或为 6g/g 卡拉胶）的离子交换浓度,钾量平稳到最低量。显示以约 100g/l（5g/g 卡拉胶）的离子交换浓度,钙和镁量平稳到最低量。显示以约 120g/l（6g/g 卡拉胶）,钠量平稳到最大量。相较之下,对于实施例 1 中的溶解的中性 kappa 卡拉胶样品,以约 70/l（3.5g/g）的离子交换材料浓度,凝胶阳离子组成平稳。不希望被任意特定的理论所束缚,这种差异可部分被解释为由于非离子交换的提取物中的较高负载量阳离子和商业生产中使用的的水和醇中较高负载量的阳离子。

[0191] 所属领域的一般技术人员会认识到可对以上所述的实施方案进行改变而不偏离其广泛的发明理念。由此可理解本发明不限于所公开的特殊实施方案,而是它要将改造涵盖在所附权利要求确定的示例性实施方案的精神和范围内。

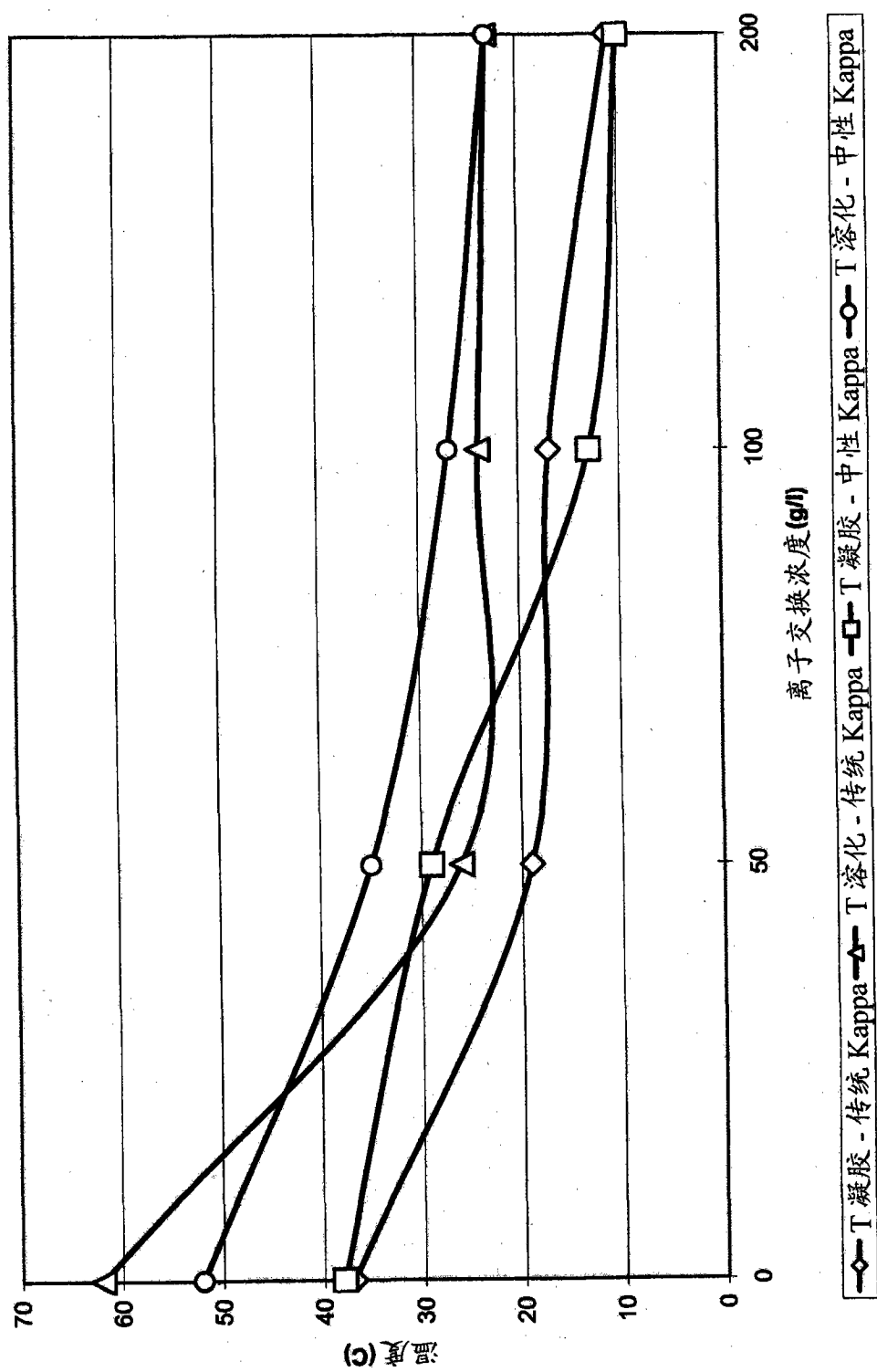


图 1

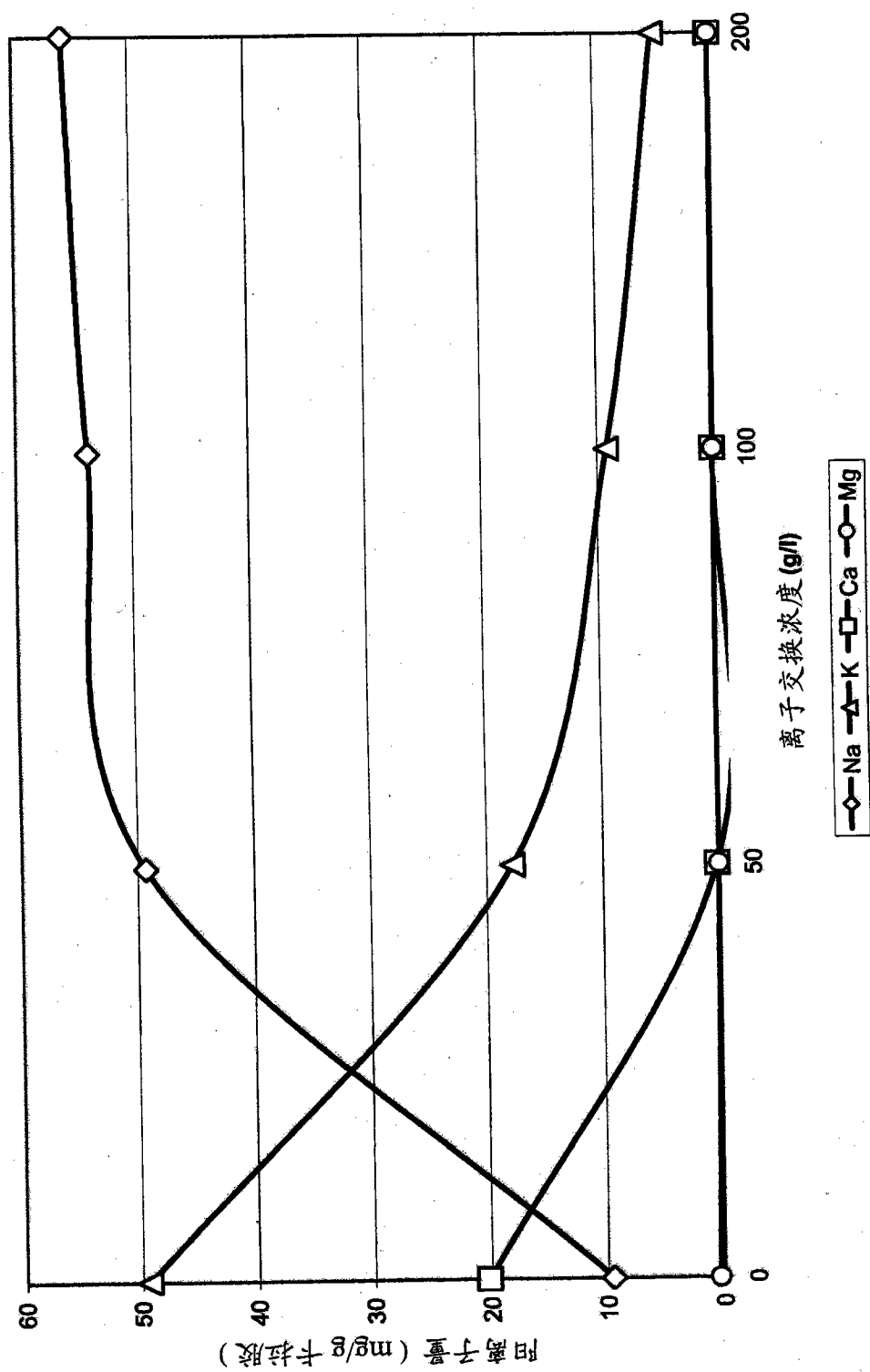


图 2

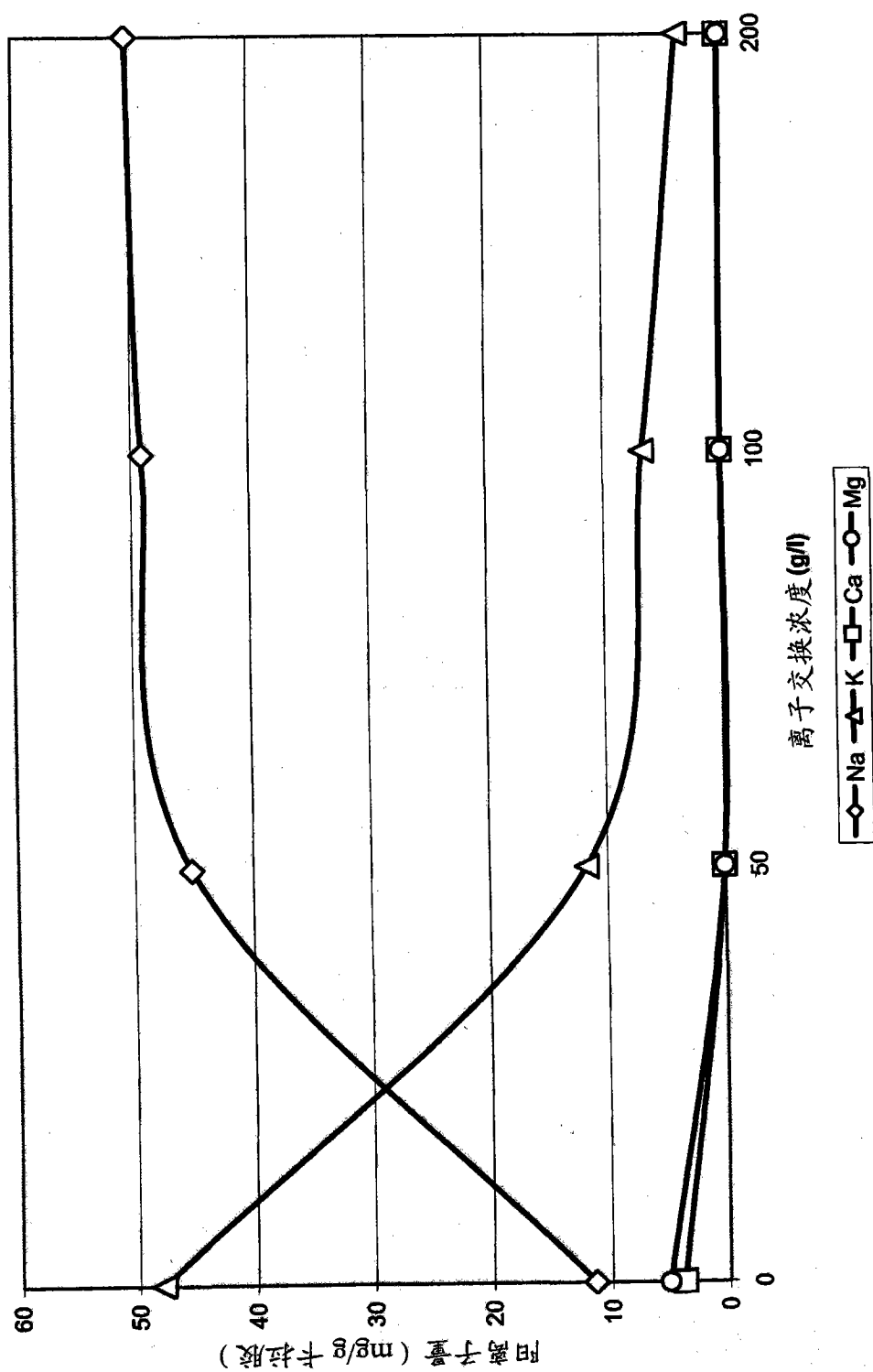


图 3

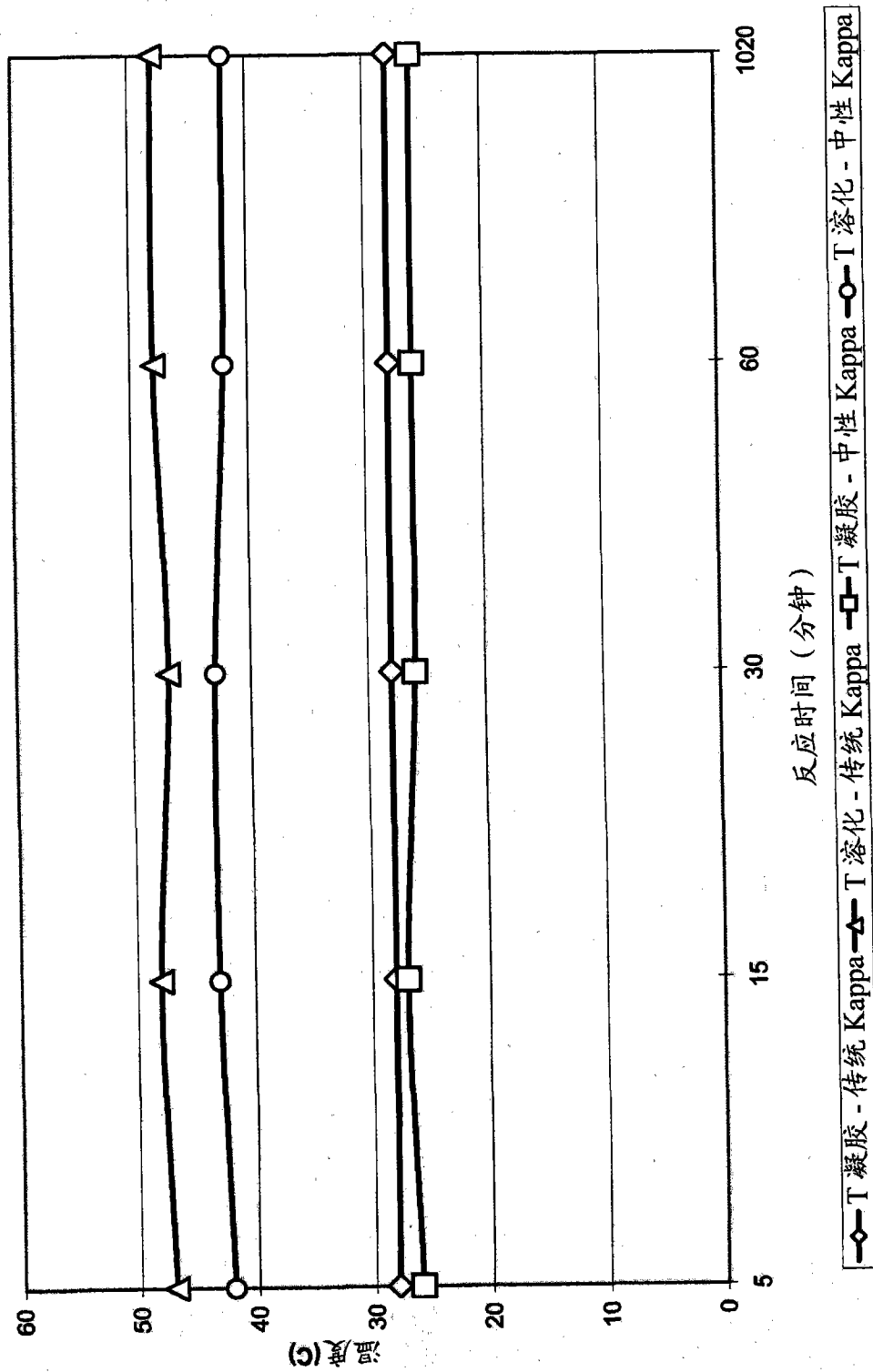


图 4

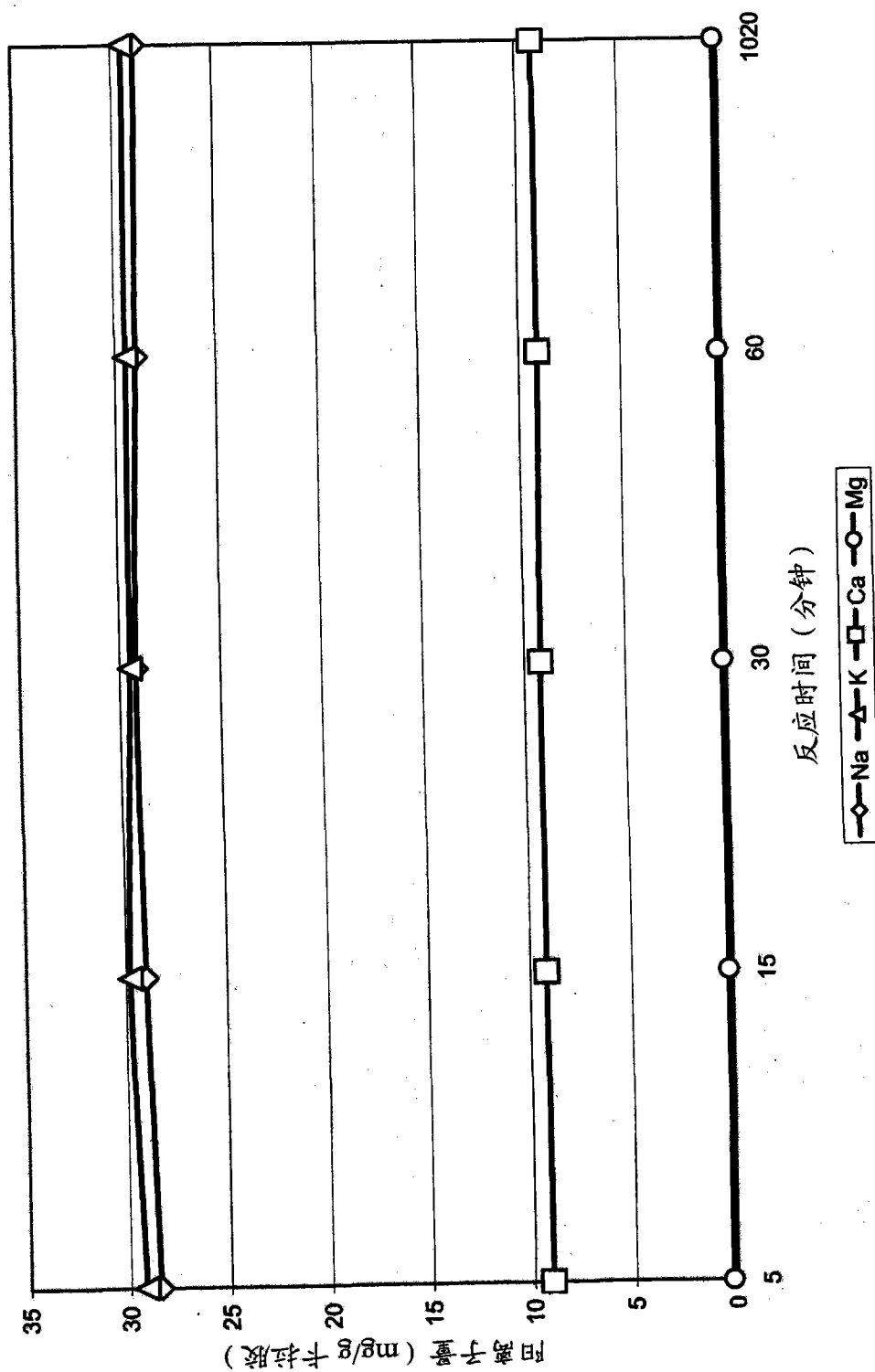


图 5

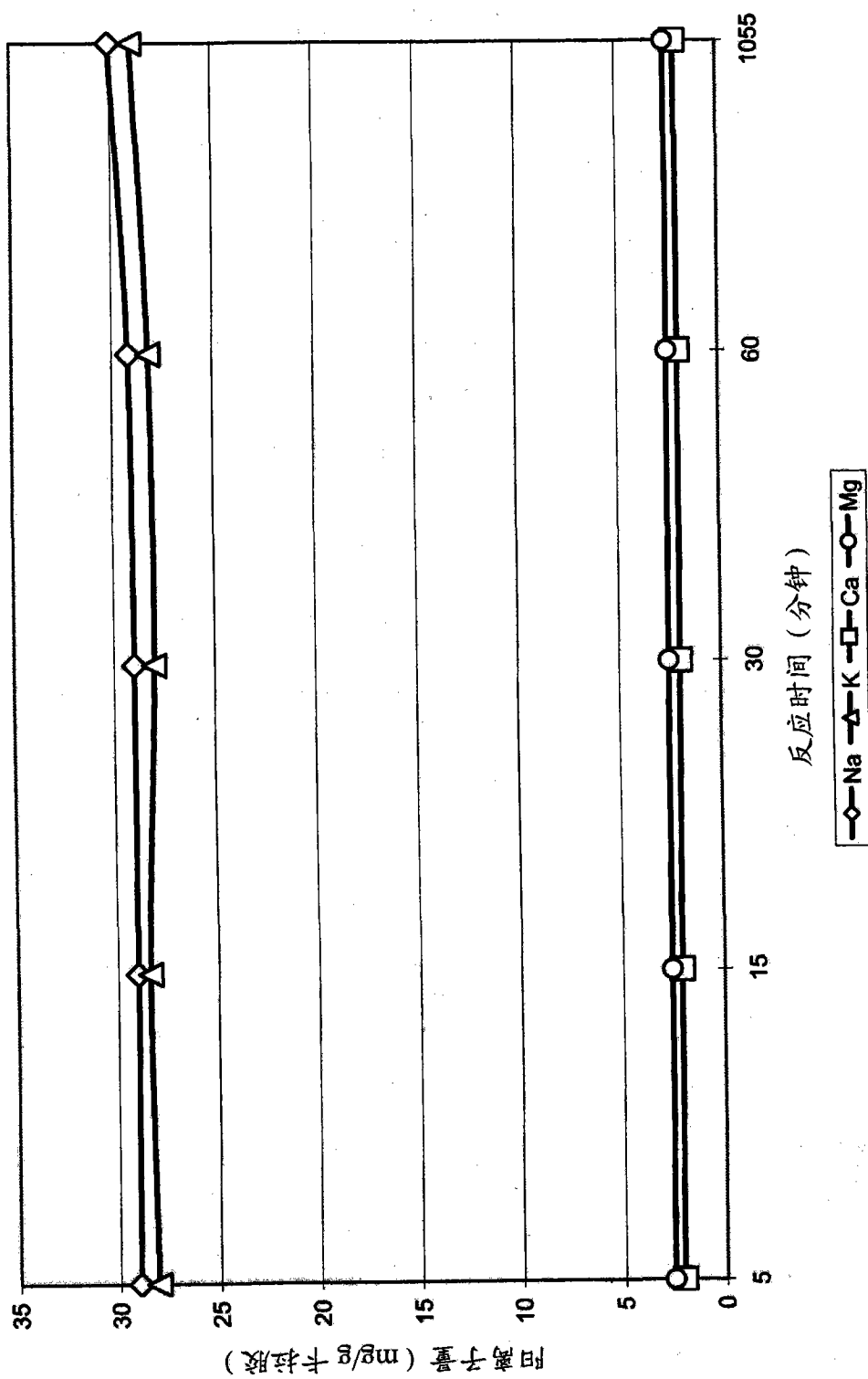


图 6

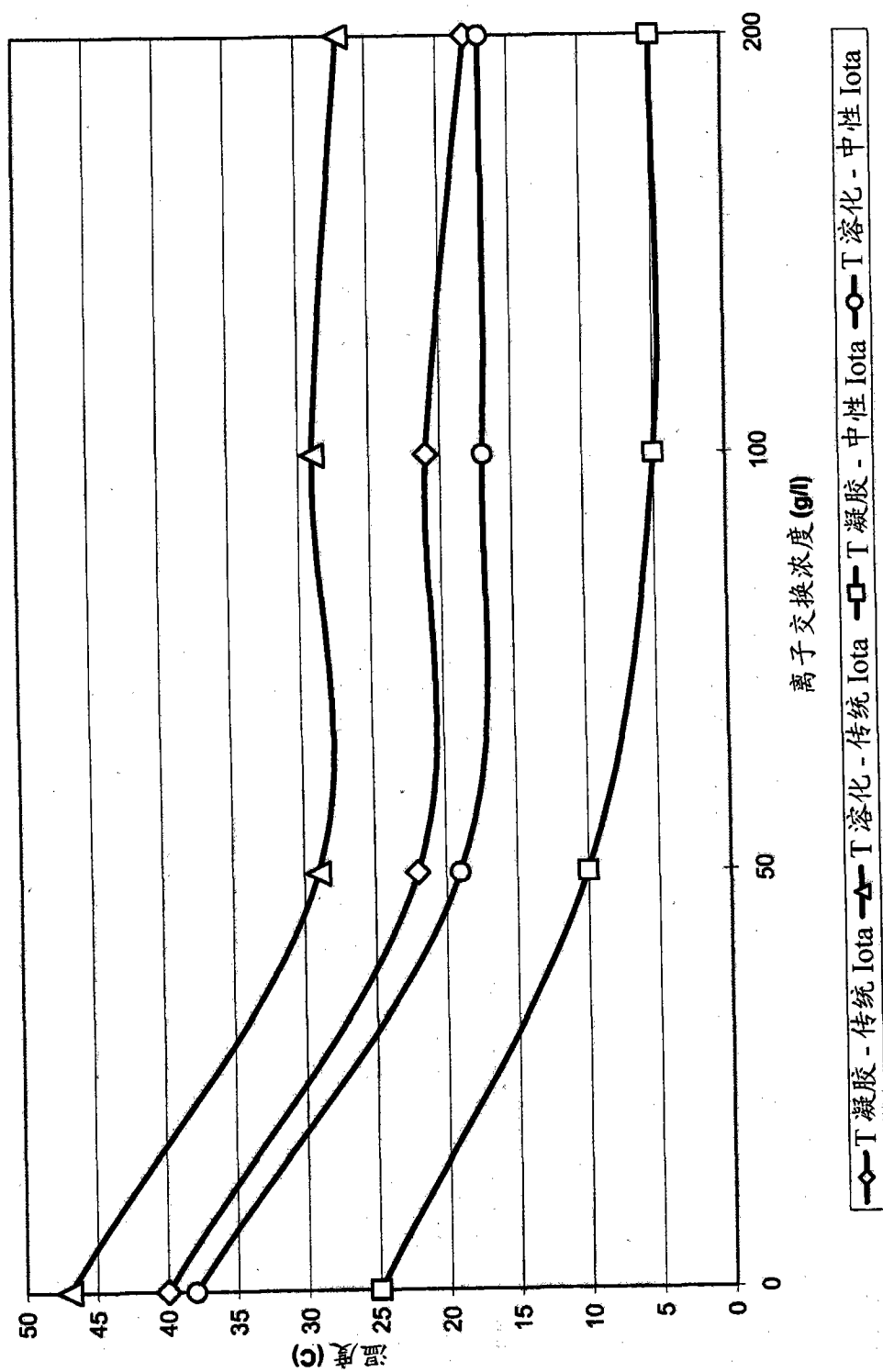


图 7

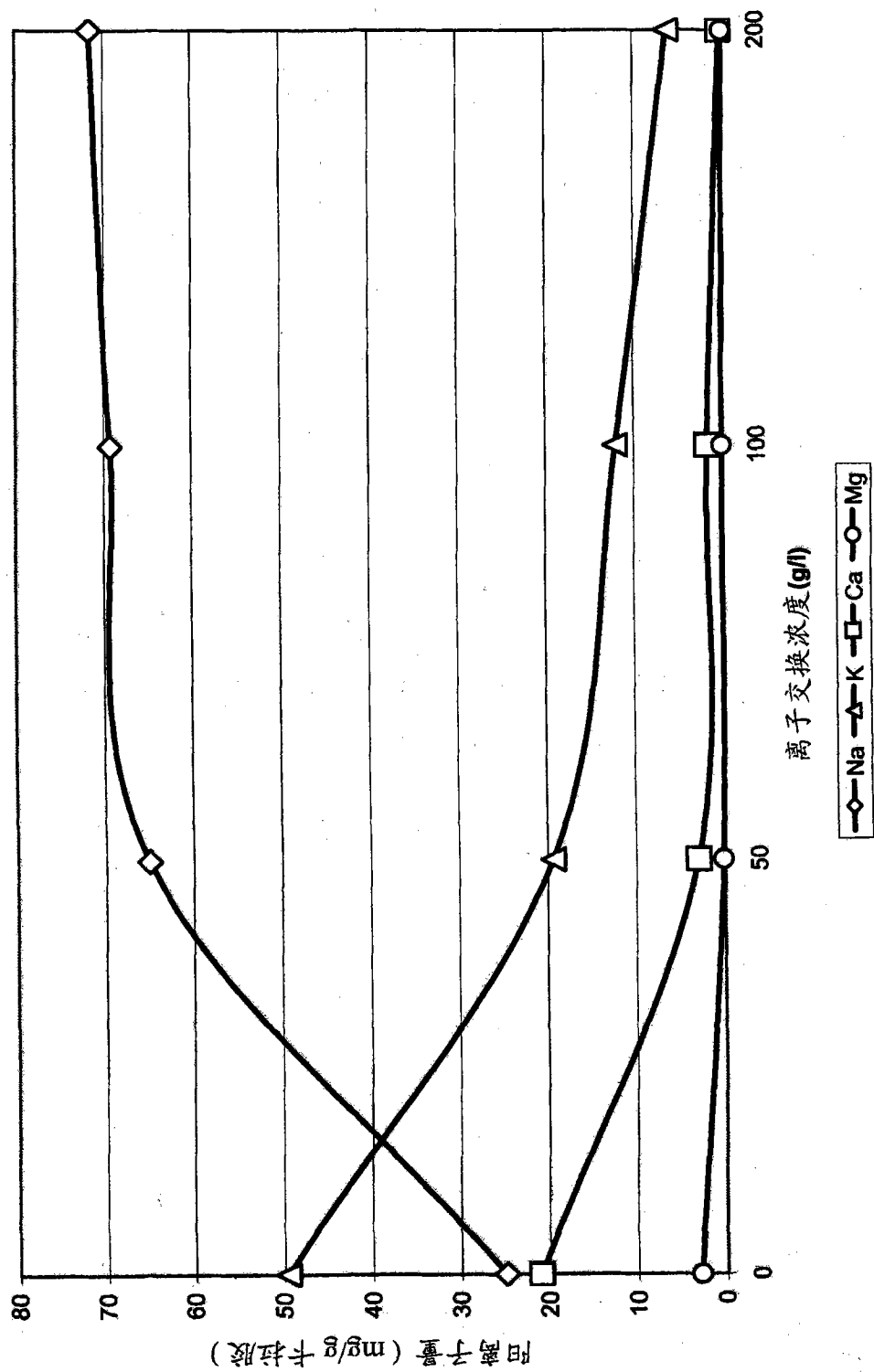


图 8

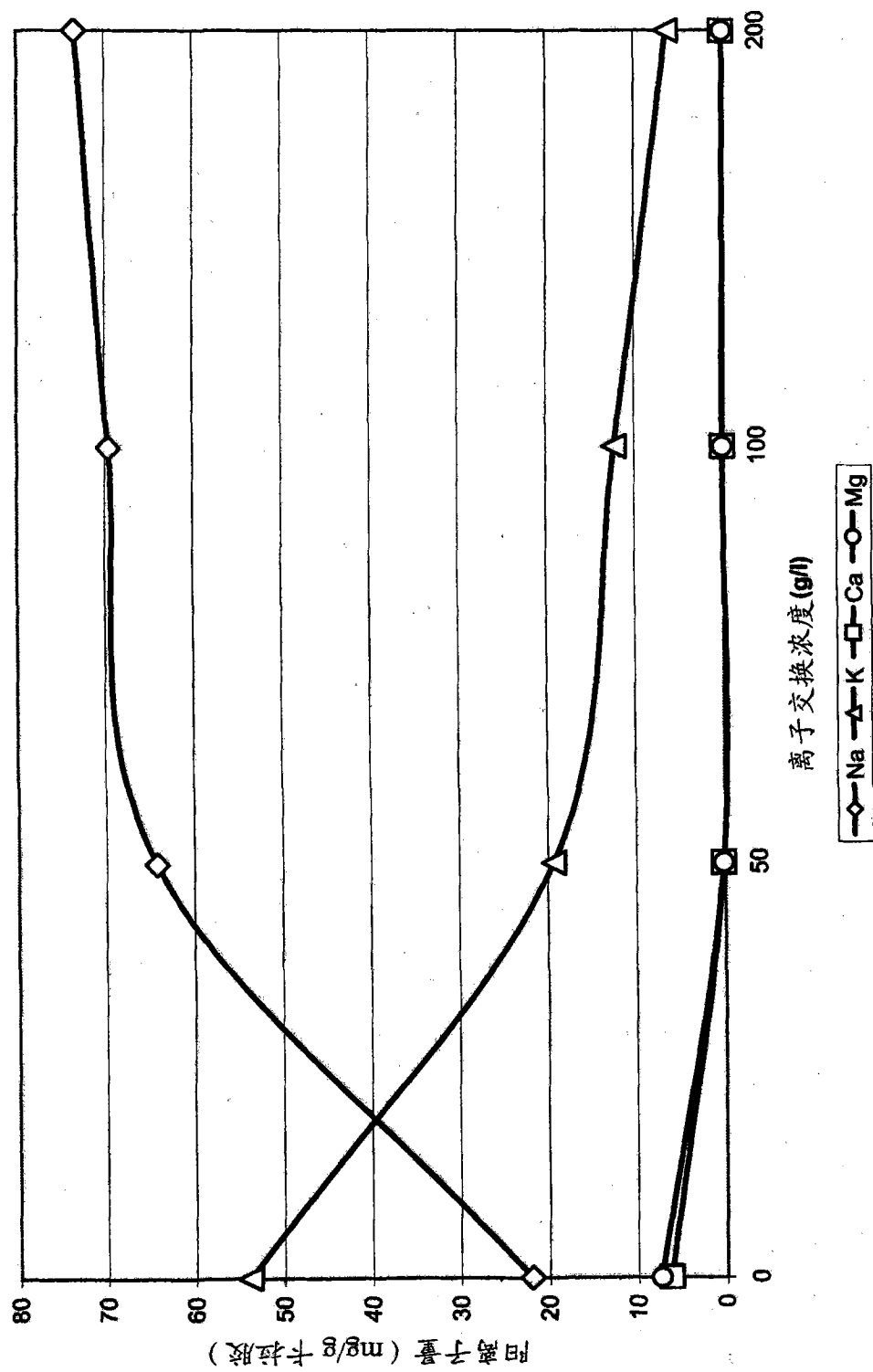


图 9

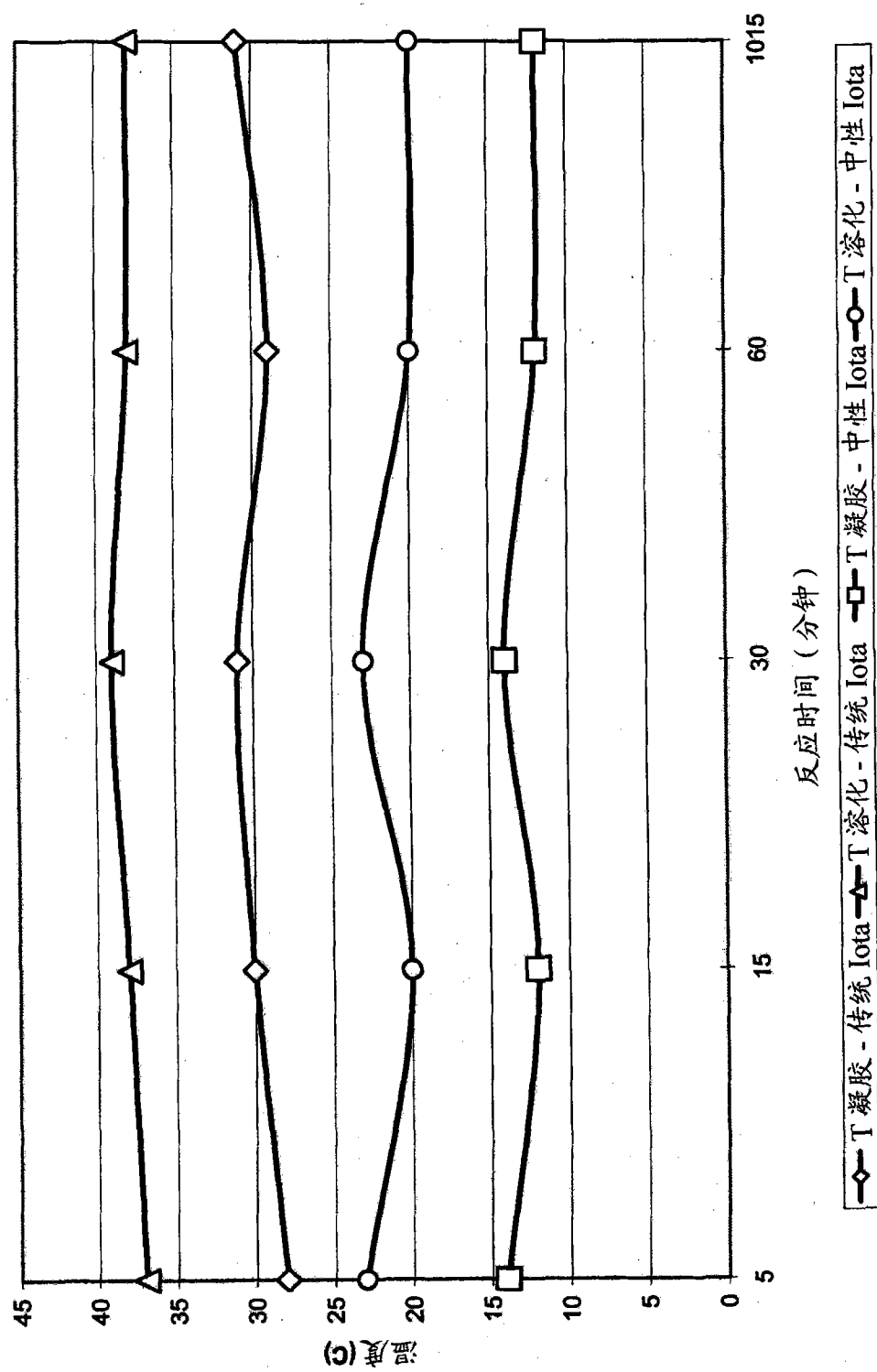


图 10

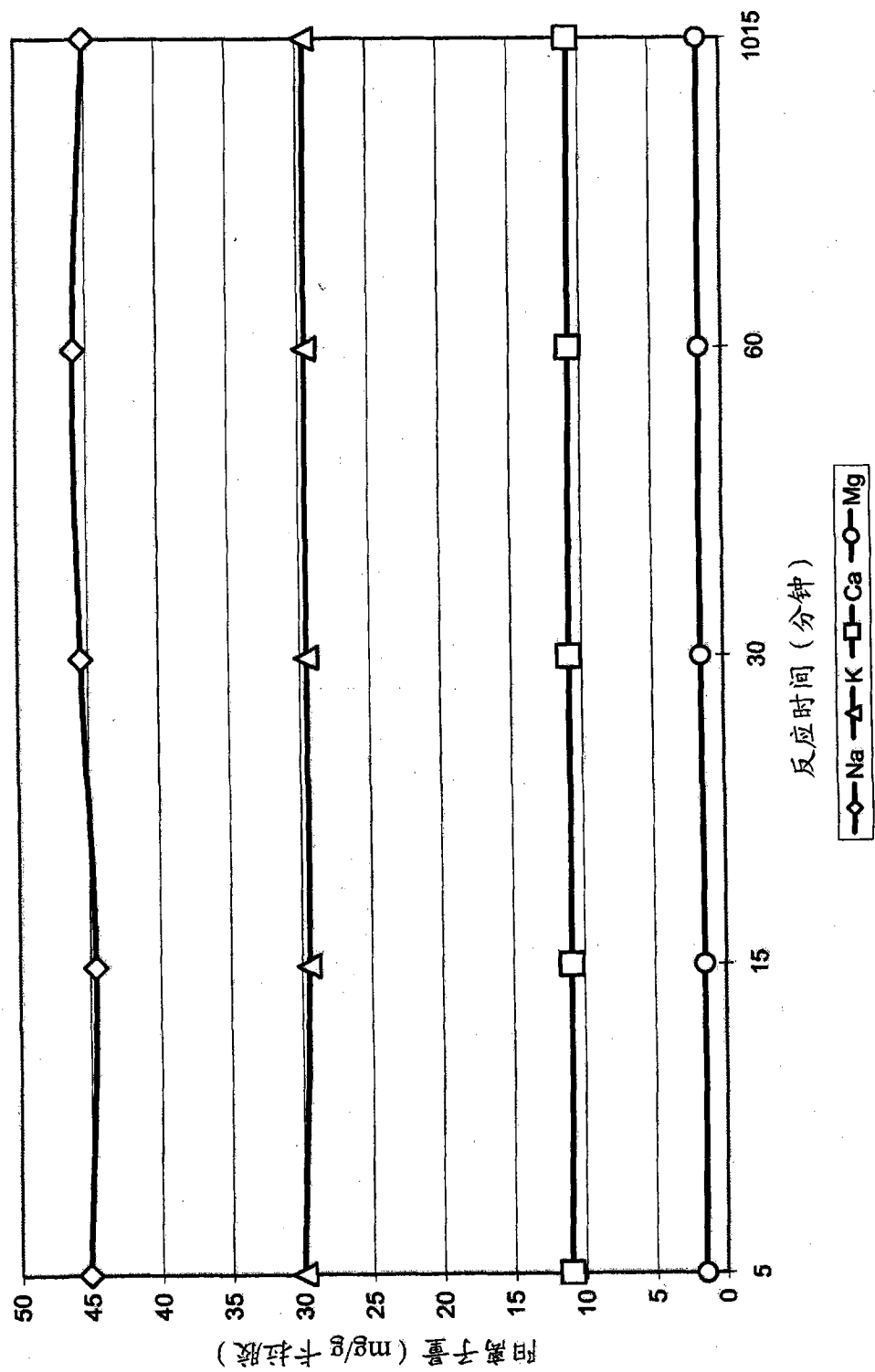


图 11

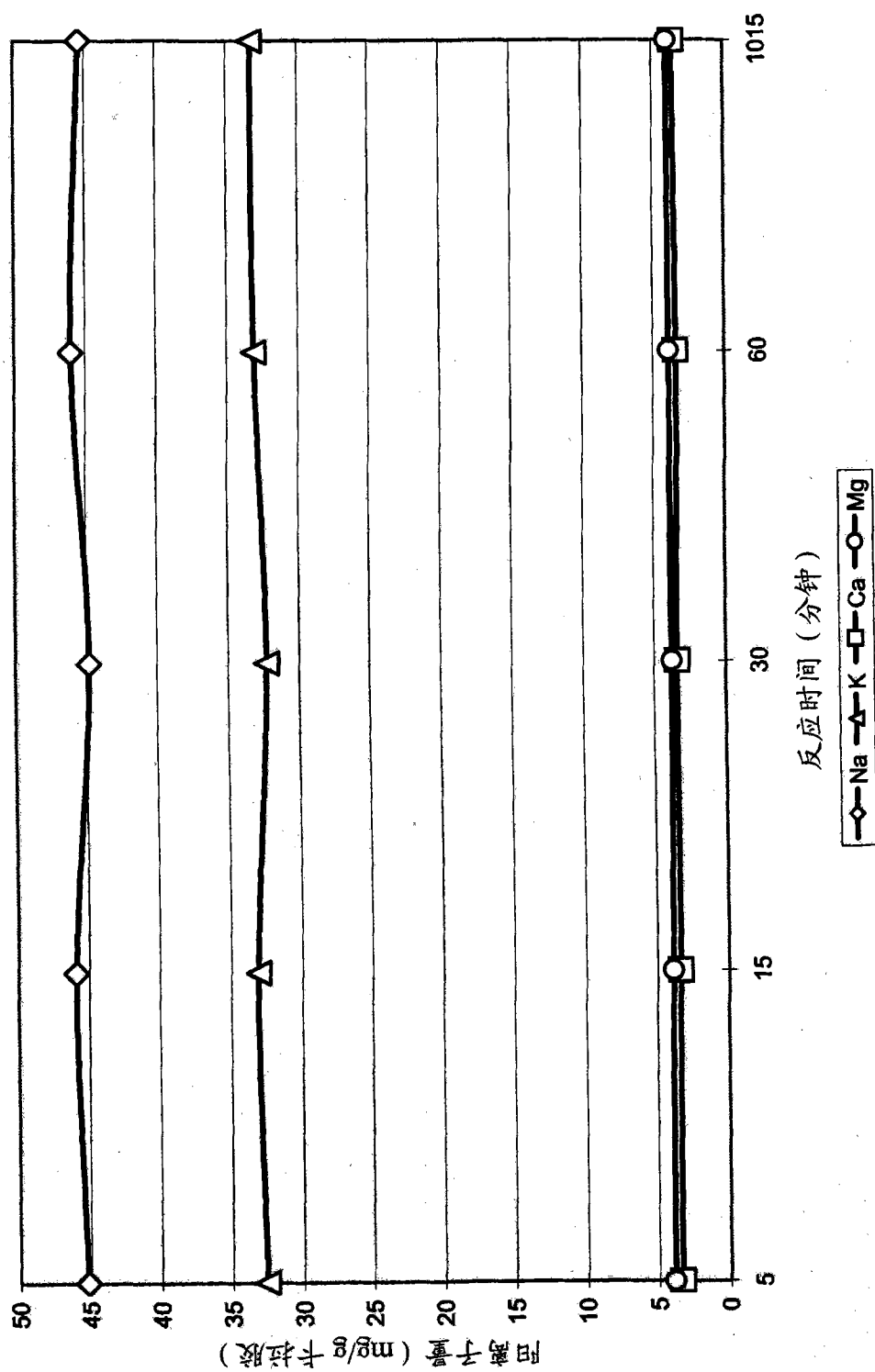


图 12

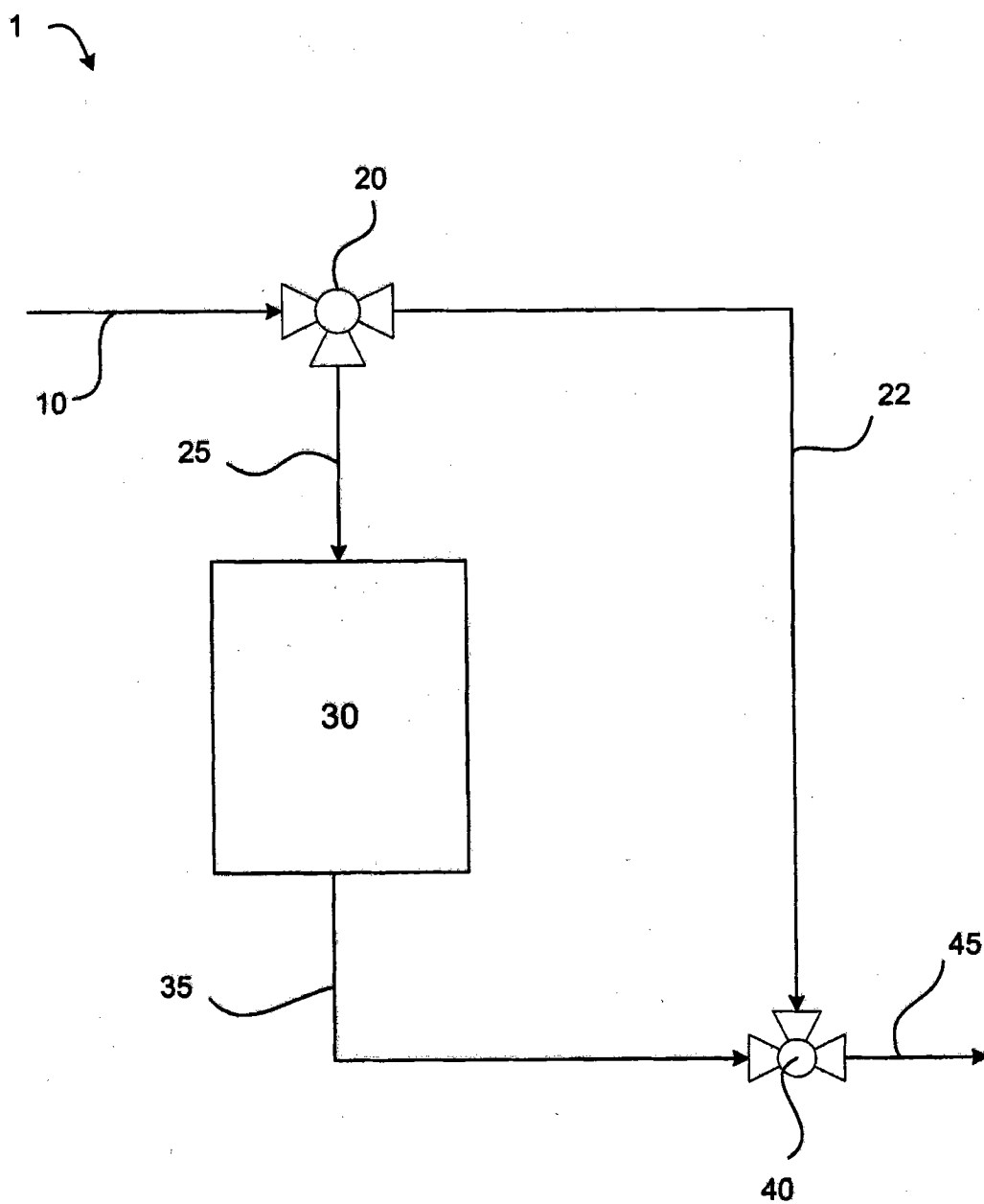


图 13

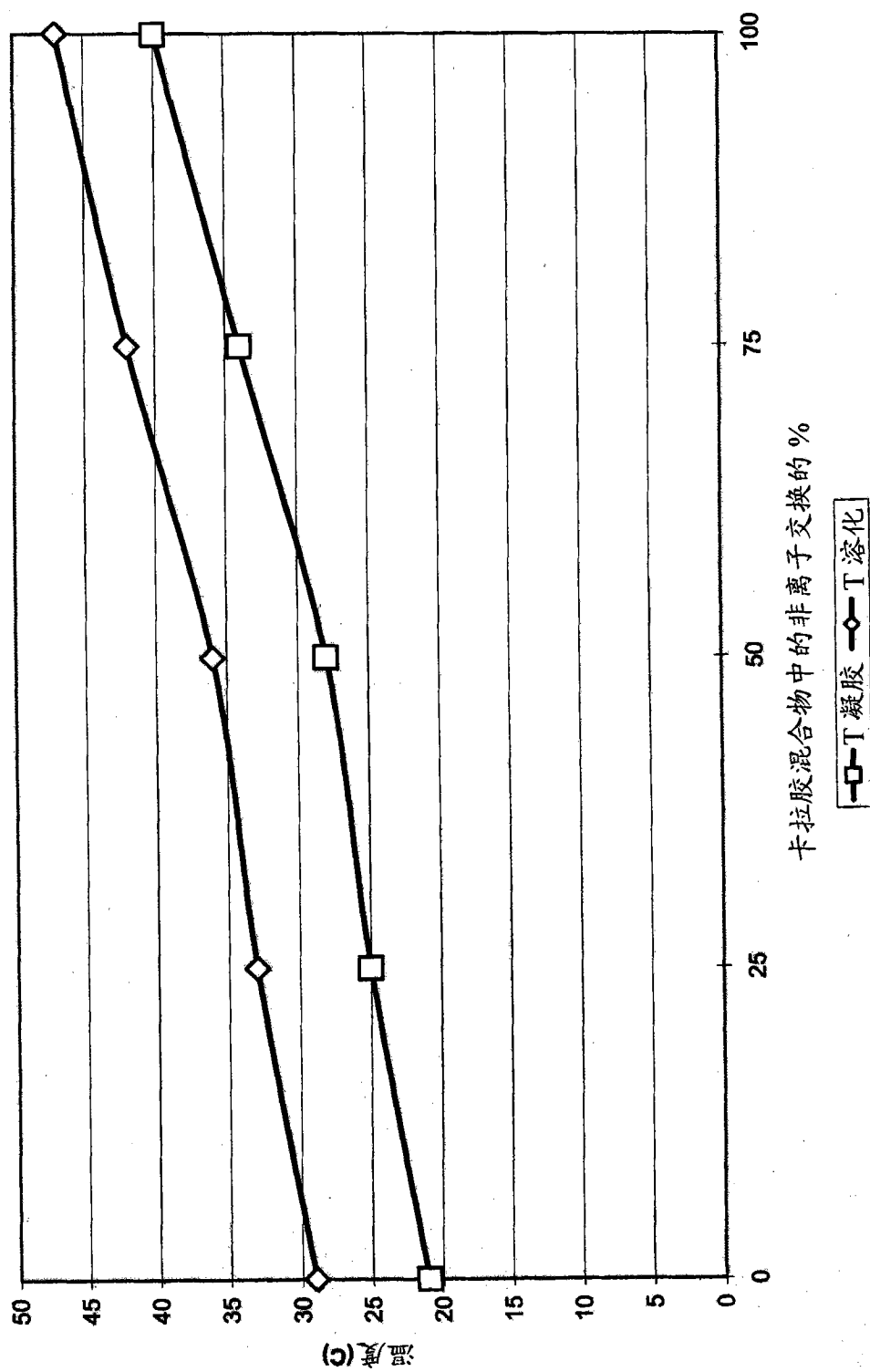


图 14

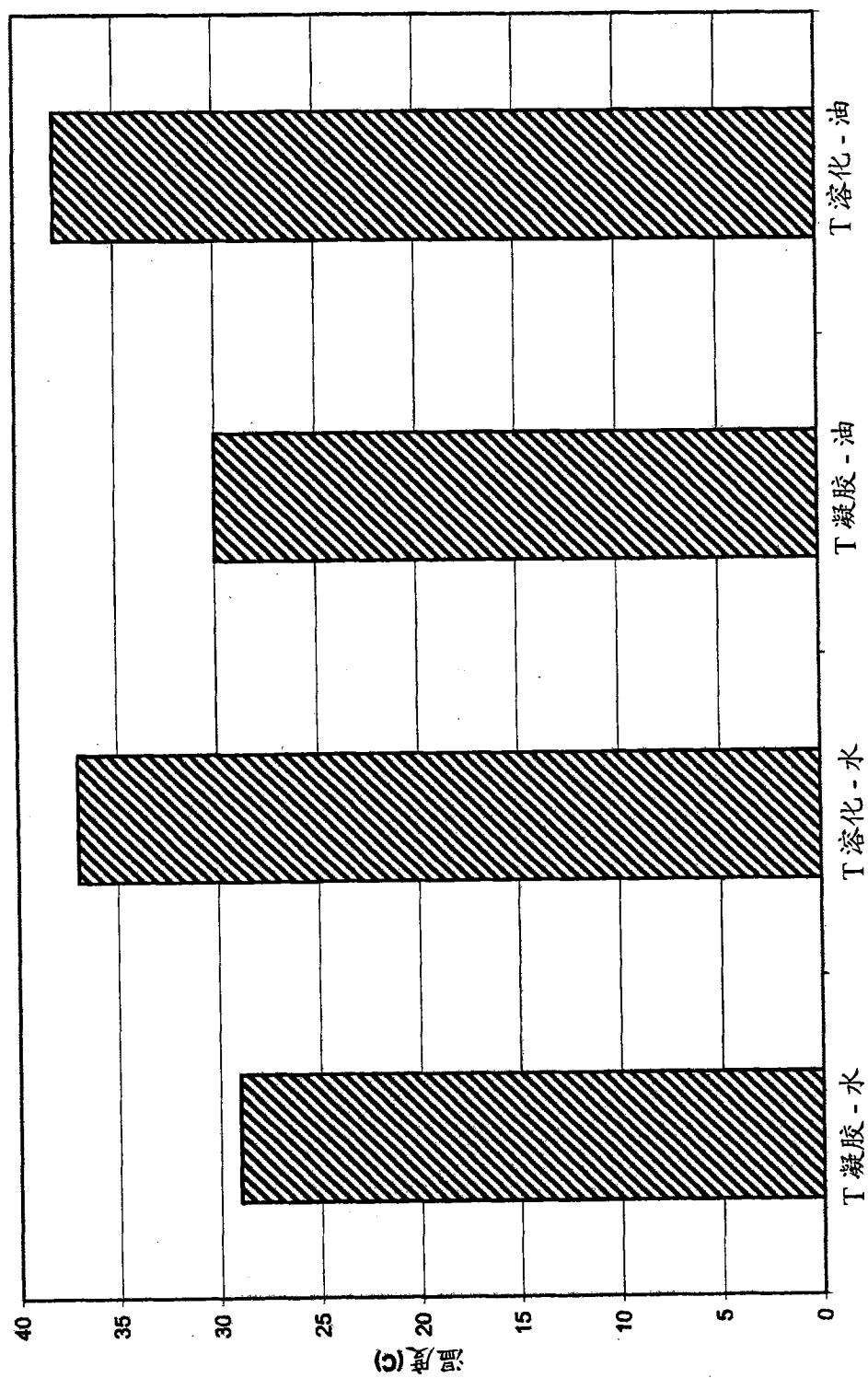


图 15

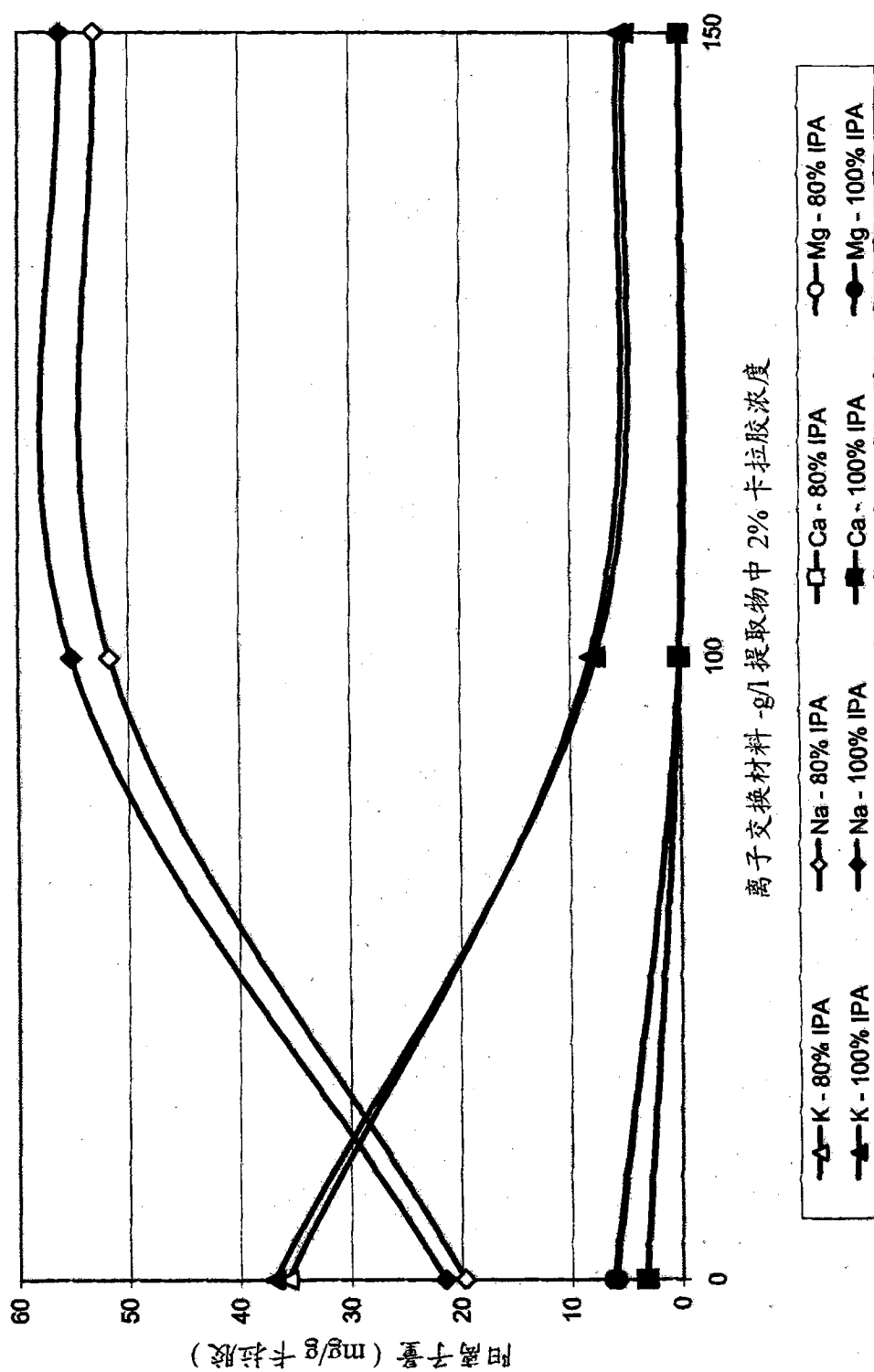


图 16