



(10) 授权公告号 CN 115190902 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 08

(21) 申请号 202180017657.7	C09D 11/02 (2014.01)
(22) 申请日 2021.03.18	C09D 11/30 (2014.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	A61K 8/26 (2006.01)
申请公布号 CN 115190902 A	A61K 8/29 (2006.01)
(43) 申请公布日 2022.10.14	A61K 8/49 (2006.01)
(30) 优先权数据	A61K 8/64 (2006.01)
2020-066714 2020.04.02 JP	C09D 7/41 (2018.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C09D 7/61 (2018.01)
2022.08.29	C09B 67/00 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	C09B 67/02 (2006.01)
PCT/JP2021/010972 2021.03.18	C09B 67/20 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	C09C 1/62 (2006.01)
W02021/200182 JA 2021.10.07	C09C 1/64 (2006.01)
(73) 专利权人 DIC株式会社	C09C 3/08 (2006.01)
地址 日本东京都	
(72) 发明人 船仓省二 柴野隆 关川周司	
(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243	
专利代理师 陈彦 张默	
(51) Int.Cl.	
C09B 61/00 (2006.01)	
C09D 201/00 (2006.01)	

(56) 对比文件
CN 102690348 A, 2012.09.26
CN 103861104 A, 2014.06.18
FR 2929957 A1, 2009.10.16
IN 201505684 I4, 2017.04.28
JP 2016089139 A, 2016.05.23
JP H01123865 A, 1989.05.16
JP S5663911 A, 1981.05.30
JP S626691 A, 1987.01.13

审查员 方熙

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称
藻蓝蛋白色素组合物

(57) 摘要
本发明的目的在于提供一种不溶于水的藻蓝蛋白色素组合物以及含有该色素组合物的食品、化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、荧光标记剂、荧光探针或化学传感器。发现含有藻蓝蛋白和金属或金属化合物的藻蓝蛋白色素组合物不溶于水,从而完成了本发明。

CN 115190902 B

1. 一种非水溶性色素组合物,其含有藻蓝蛋白和金属的氢氧化物,所述金属的氢氧化物由藻蓝蛋白被覆,

构成所述金属的氢氧化物的金属元素至少为选自铝、钛或锌中的一种以上的金属元素。

2. 根据权利要求1所述的非水溶性色素组合物,以质量比计,所述藻蓝蛋白与金属的氢氧化物的组成为藻蓝蛋白:金属的氢氧化物=0.1:99.9~90:10。

3. 一种食品、化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、荧光标记剂、荧光探针或化学传感器,其特征在于,含有权利要求1或2所述的非水溶性色素组合物。

藻蓝蛋白色素组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及色素组合物。

背景技术

[0002] 作为天然色素,存在多种多样的红色色素、黄色色素、蓝色色素,但近年来,从致癌性等问题出发,合成着色料受到质疑,对被认为安全性更高的天然色素的期待变大。但是,现状是天然色素在物性上有优缺点,特别是色调上鲜明的红色、蓝色色素少。

[0003] 作为呈现蓝色的天然色素,有藻类色素的藻蓝蛋白。已知藻蓝蛋白色素是蛋白质结合色素,能够从蓝藻类的螺旋藻等中提取。藻蓝蛋白色素是呈现鲜明的蓝色的色素,作为可持续色素,市场的期待也大。

[0004] 然而,如上所述,已知藻蓝蛋白色素为蛋白质结合色素,因此为水溶性,在用于化妆品、食用色素的情况下,容易引起向水中溶出、与之相伴的掉色的问题。因此,目前仅在极其有限的用途中使用。

[0005] 发明人等对关于解决藻蓝蛋白色素向水中溶出、掉色问题、即改善水溶性而记载的文献进行了调查,结果得知,对于天然色素,有添加生育酚、抗坏血酸等的例子;添加作为咖啡豆中所含的单宁成分的一种的绿原酸类的例子(参照专利文献1、2、3),但它们均是改善天然色素的热稳定性的物质,不能改善水溶性。藻蓝蛋白色素的水溶性改善还没有例子,是所期望的课题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭57-117566号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平5-32909号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2001-323263号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于不溶于水的色素组合物以及含有该色素组合物的食品、化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、荧光标记剂、荧光探针或化学传感器。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现含有藻蓝蛋白和金属或金属化合物的色素组合物不溶于水,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明包含以下方式。

[0016] [1]一种非水溶性色素组合物,其含有藻蓝蛋白和金属或金属化合物。

[0017] [2]根据[1]所述的非水溶性色素组合物,其中,上述金属或金属化合物由藻蓝蛋白被覆。

[0018] [3]根据[1]或[2]所述的非水溶性色素组合物,以质量比计,上述藻蓝蛋白与金属或金属化合物的组成为藻蓝蛋白:金属或金属化合物=0.1:99.9~90:10。

[0019] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的非水溶性色素组合物,其中,上述金属化合物为金属的氢氧化物或氧化物。

[0020] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的非水溶性色素组合物,其中,构成上述金属或金属化合物的金属元素至少为选自铝、钛或锌中的一种以上的金属元素。

[0021] [6]一种食品、化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、荧光标记剂、荧光探针或化学传感器,其特征在于,含有[1]~[5]中任一项所述的非水溶性色素组合物。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供一种不溶于水的色素组合物。

具体实施方式

[0024] 以下,对本发明的非水溶性色素组合物进行详细说明,但以下所记载的构成要件的说明是作为本发明的一个实施方式的一例,并不限定于这些内容。

[0025] (藻蓝蛋白)

[0026] 本发明中使用的藻蓝蛋白是蛋白质结合色素,具有作为发色团的藻蓝素。藻蓝蛋白具有藻蓝素与蛋白结合而成的结构。

[0027] 作为本发明的藻蓝蛋白,例如可举出源自蓝藻类的藻蓝蛋白、源自红藻类的藻蓝蛋白、源自隐藻的藻蓝蛋白等源自藻类的藻蓝蛋白等,其中,从能够大量采集的方面出发,优选源自蓝藻类的藻蓝蛋白。

[0028] 作为蓝藻类,可以列举例如:螺旋藻(*Spirulina*)属、节旋藻(*Arthrospira*)属、束丝藻(*Aphanizomenon*)属、侧生藻(*Fisherella*)属、鱼腥藻(*Anabaena*)属、念珠藻(*Nostoc*)属、集胞藻(*Synechocystis*)属、聚球藻(*Synechococcus*)属、单歧藻(*Tolypothrix*)属、隐杆藻(*Aphanothece*)属、鞭枝藻(*Mastigoclaus*)属、宽球藻(*Pleurocapsa*)属等蓝藻类。其中,优选以工业规模生产且确认了其安全性的螺旋藻属和节旋藻属的蓝藻类,更优选螺旋藻属的蓝藻类。

[0029] 另外,作为藻蓝蛋白制备的原料,可以使用未加工的蓝藻类,也可以使用经干燥处理的蓝藻类。蓝藻类的干燥品可以按照常规方法将未加工的蓝藻类制成干燥品,也可以使用市售的干燥品。

[0030] 藻蓝蛋白例如可以通过使蓝藻类悬浮于水、磷酸缓冲液、柠檬酸缓冲液等缓冲液中,提取蓝藻类中的藻蓝蛋白而得到。

[0031] 作为提取藻蓝蛋白的方法,没有特别限制,可以使用通常已知的方法。

[0032] 作为提取方法的优选实施方式,例如可以举出日本特开2006-230272号公报中记载的提取方法。具体而言,可以举出下述提取方法(i)中记载的提取方法。通过该提取方法(i),能够得到高纯度且鲜明色调的藻蓝蛋白。

[0033] <提取方法(i)>

[0034] 提取方法(i)具有:

[0035] 第一工序,得到将蓝藻类中的藻蓝蛋白提取到水悬浮液中而得到的提取液;

[0036] 第二工序,在该提取液中使钙盐与磷酸盐反应而生成磷酸钙,并且使藻蓝蛋白的夹杂物吸附于该磷酸钙而得到吸附物;以及

[0037] 第三工序,从该提取液中除去蓝藻类的残渣和吸附物。

[0038] 进而,上述提取方法(i)更优选为下述提取方法(ii)。

[0039] <提取方法(ii)>

[0040] 提取方法(ii)具有:

[0041] 第一工序,得到将蓝藻类中的藻蓝蛋白提取到水悬浮液中而得到的提取液;

[0042] 第二工序,在该提取液中使钙盐与磷酸盐反应而生成磷酸钙,并且使藻蓝蛋白的夹杂物吸附于该磷酸钙而得到吸附物;

[0043] 第三工序,从该提取液中除去蓝藻的残渣和吸附物;以及

[0044] 在第三工序之前使提取液中含有螯合剂的工序。

[0045] 本发明中使用的藻蓝蛋白来自与稳定剂混合的作为市售品的Linablue G1(DIC LIFETEC(株)制、海藻糖55%、藻蓝蛋白色素40%、柠檬酸三钠5%)而使用。如日本特开平11-299450号公报中记载的那样,为了提高热稳定性,海藻糖使用柠檬酸作为pH调节剂。

[0046] (金属、金属化合物)

[0047] 作为本发明中使用的金属或金属化合物中的金属元素,可列举属于元素周期表1~15族的元素中的、除去了第一周期和第二周期的元素的元素。其中,可以使用铁、钴、镍、锌、铝、钛等金属元素,可以使用选自它们中的1种以上的金属元素。特别是作为食品、化妆品用途,优选对人体没有影响的金属或金属化合物,在本发明的实施方式中,特别优选铝、钛、锌。

[0048] 在本发明的实施方式中,为了使藻蓝蛋白与金属或金属化合物的物理吸附更牢固,作为金属或金属化合物,优选使用金属的氢氧化物、氧化物,特别优选使用氢氧化铝、氧化钛及氧化锌。在氯化铝、四氯化钛、氯化锌等氯化物中添加碱、制成氢氧化铝、氧化钛、氢氧化锌等的浆料而使用时,与藻蓝蛋白的物理吸附变得更强,因此优选。进而,为了使物理吸附更牢固,更优选在金属或金属化合物的表面被覆有藻蓝蛋白的状态。作为被覆的定义,表示藻蓝蛋白局部或均匀地存在并覆盖于金属表面的状态。

[0049] 金属或金属化合物的粒子的粒径根据用途而优选的粒径不同,色调也根据金属或金属化合物的粒子的粒子尺寸而不同。作为一例,在食品、化妆品用途中优选为50nm~20μm,在其他用途中优选为50~500nm。

[0050] (非水溶性色素组合物)

[0051] 以往,藻蓝蛋白单体由于为染料的形态,因此为水溶性,但在本发明中发现,通过藻蓝蛋白牢固地吸附于金属或金属化合物的粒子表面,从而制成含有藻蓝蛋白和金属或金属化合物的粒子的色素组合物,由此变得不溶于水。通过由本发明得到的不溶化,能够将作为蓝色系色素而限定于食品、化妆品用途的藻蓝蛋白作为与通常的颜料同等的着色材料,提高至可用于食品、化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、荧光标记剂、荧光探针、或化学传感器等用途的耐性。另外,伴随不溶化,还可以期待耐热性、耐光性等特性的提高。需说明的是,本发明的非水溶性色素组合物的用途并不限定于上述用途。

[0052] 作为本发明的非水溶性色素组合物,藻蓝蛋白与金属或金属化合物的组成的质量

比可以任意设计,可以按照藻蓝蛋白:金属或金属化合物=0.1:99.9~10:90的比例设定使用。优选地,藻蓝蛋白:金属或金属化合物=1:99~70:30。

[0053] (非水溶性色素组合物的制造方法)

[0054] 作为制造本发明的非水溶性色素组合物的方法,在溶剂中混合藻蓝蛋白和金属或金属化合物的粒子的方法能够制造最均匀的非水溶性色素组合物,因此优选。

[0055] 作为在溶剂中混合各物质的非水溶性色素组合物的制造方法,可举出如下方法:
1) 首先制作金属或金属化合物的分散液。2) 另一方面,将藻蓝蛋白或含有藻蓝蛋白的配制药剂溶解于水中,制成水溶液。3) 接着,将上述2种液体混合,制作非水溶性色素组合物。4) 对所得到的包含非水溶性色素组合物的混合液进行过滤、干燥。混合的温度可以在室温下混合也可以加热混合。考虑到藻蓝蛋白单体的分解温度,优选在10~60℃下进行混合,更优选为20~50℃。

[0056] 作为将金属或金属化合物与藻蓝蛋白混合的方法,可以在金属或金属化合物的水分散液中混合含有藻蓝蛋白的水溶液,也可以相反地在含有藻蓝蛋白的水溶液中混合金属或金属化合物的水分散液,也可以一边每次少量地混合这2种液体一边制作。另外,可以在金属或金属化合物、或藻蓝蛋白的液体中加入藻蓝蛋白或金属或金属化合物的粉末,也可以混合金属或金属化合物、藻蓝蛋白的粉末并添加水。混合的温度可以在室温下混合也可以加热混合。考虑到藻蓝蛋白单体的分解温度,优选在10~60℃下进行混合,更优选为20~50℃。另外,将金属或金属化合物与含有藻蓝蛋白的水溶液混合时的pH的范围优选为3.0~8.0,进一步优选调整为4.0~7.5。

[0057] 作为调节pH时的pH调节剂,可以举出盐酸、柠檬酸、乙酸、乳酸等。从在混合液中有效地吸附金属或金属化合物和藻蓝蛋白而使其不溶化的观点出发,添加pH调节剂时的混合液的pH的范围优选调整为3.0~5.0,进一步优选调整为3.5~5.0。

[0058] 可以将得到的混合液过滤、干燥,得到非水溶性色素组合物。将混合液用吸滤器等过滤器过滤时,可以确认滤液没有着色,可以确认作为色素的藻蓝蛋白吸附于金属或金属化合物。另外,对非水溶性色素组合物的湿滤饼进一步反复进行水洗,同样地,滤液为无色透明,可以确认色素成分未流出。得到的非水溶性色素组合物的含水湿滤饼通过室温或加热、真空、减压干燥等进行干燥,可以得到干的非水溶性色素组合物。干燥方法、干燥机只要是通常的方法、装置就可以是任意的,没有限定。

[0059] 本发明的非水溶性色素组合物无论是上述含有水的湿滤饼还是干燥后的干的非水溶性色素组合物,都可以根据用途区分使用。在用于水体系的分散液、油墨的情况下,可以直接使用湿滤饼,在溶剂分散体系的情况下,可以从水体系置换为溶剂体系来使用。干的非水溶性色素组合物可以直接使用,当然也可以再分散于水或有机溶剂、树脂溶液等中使用。

[0060] (稳定剂、添加剂)

[0061] 在本发明的非水溶性色素组合物中,当然也可以以任意的比例混合其他有机颜料、无机颜料、染料、色素,能够满足所期望的所要求的色相。

[0062] 为了进一步赋予耐光性、耐热性,也可以在本发明的非水溶性色素组合物中添加稳定剂、添加剂。

[0063] 稳定剂、添加剂的添加可以添加到金属或金属化合物的水溶液、或者含藻蓝蛋白

的水溶液的其中一者或两者中,也可以添加到制成的非水溶性色素组合物中。

[0064] 本发明的非水溶性色素组合物根据需与其他树脂、橡胶、添加剂、颜料、染料等混合而制备成最终的食品、化妆品、医药品或农药的涂布材料或印字标记、文具、书写工具、印刷油墨、喷墨油墨、金属油墨、涂料、塑料着色剂、彩色调色剂、荧光标记剂、荧光探针或化学传感器等而使用。以下,示出上述用途的一例。

[0065] (化妆品用途)

[0066] 本发明的非水溶性色素组合物可以作为化妆品使用。所使用的化妆品没有特别限制,本发明的非水溶性色素组合物可以用于各种类型的化妆品。

[0067] 上述化妆品只要能够有效地表现出功能,则可以是任何类型的化妆品。上述化妆品可以是洗剂、霜状凝胶、喷雾等。作为上述化妆品,可以举出洗面奶、卸妆液、化妆水、美容液、面膜、保护用乳液、保护用乳霜、美白化妆品、防紫外线化妆品等护肤化妆品、粉底、白粉、底妆、口红、眼部彩妆、腮红、指甲油等彩妆化妆品、洗发水、护发素、头发护理剂、爽发膏、烫发剂、染发剂、生发剂等护发化妆品、身体清洗用化妆品、除臭化妆品、沐浴用剂等身体护理化妆品等。

[0068] 上述化妆品中使用的本发明的非水溶性色素组合物的量可以根据化妆品的种类适当设定。上述化妆品中的含量通常为0.1~99质量%的范围,通常优选为0.1~10质量%的范围的量。另一方面,在以着色为目的的彩妆化妆品中,优选为5~80质量%的范围、进一步优选为10~70质量%的范围、最优选为20~60质量%的范围的量。若上述化妆品中所含的本发明的非水溶性色素组合物的量为上述范围,则可有效地表现着色性等功能,且也可保持化妆品所要求的功能。

[0069] 根据化妆品的种类,上述化妆品除了本发明的非水溶性色素组合物以外,还可以含有可作为化妆品成分容许的载体、颜料、油、甾醇、氨基酸、保湿剂、粉体、着色剂、pH调节剂、香料、精油、化妆品活性成分、维生素、必需脂肪酸、鞘脂、美黑剂、赋形剂、填充剂、乳化剂、抗氧化剂、表面活性剂、螯合剂、凝胶化剂、增稠剂、润肤剂、润湿剂、保湿剂、矿物、粘度调节剂、流动调节剂、角质溶解剂、类视黄醇、激素化合物、 α 羟基酸、 α 酮酸、抗分枝杆菌剂、抗真菌剂、抗菌剂、抗病毒剂、镇痛剂、抗过敏剂、抗组胺剂、抗炎剂、抗刺激剂、抗肿瘤剂、免疫系统助推剂、免疫系统抑制剂、抗痘剂、麻醉剂、消毒剂、防虫剂、皮肤冷却化合物、皮肤保护剂、皮肤渗透增强剂、去角质剂(exfoliant)、润滑剂、芳香剂、染色剂、脱色剂、色素减退剂(hypopigmenting agent)、防腐剂、稳定剂、医药品、光稳定剂、以及球形粉末等。

[0070] 上述化妆品可以通过将本发明的非水溶性色素组合物及其他化妆品成分混合来制造。另外,包含本发明的非水溶性色素组合物的化妆品可以根据该化妆品的类型等而与通常的化妆品同样地使用。

[0071] (油墨、涂料用途)

[0072] 本发明的非水溶性色素组合物可以作为油墨、涂料使用。其中,对油墨、涂料的用途、组成进行记述,但并不限定于这些。另外,本发明的非水溶性色素组合物可以仅分散在热塑性树脂中,也可以分散在含有热塑性树脂作为必需成分的印刷油墨用载体、涂料用载体等中。

[0073] 作为热塑性树脂,例如可以使用聚酯树脂、聚酰胺树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃、聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚氯乙烯树脂等树脂作为分散用树脂。

[0074] 例如,平版印刷用油墨的载体由例如20~50(质量)%的松香改性酚醛树脂、石油树脂、醇酸树脂等树脂、0~30(质量)%的亚麻籽油、桐油、大豆油等动植物油、10~60(质量)%的正链烷烃、异链烷烃、环烷烃、 α 烯烃、芳香烃等溶剂、数(质量)%的其他增溶剂、凝胶化剂等添加剂的原料制造。

[0075] 另外,在凹版印刷油墨、柔性印刷油墨用载体的情况下,例如由10~50(质量)%的选自松香类、马来酸树脂、聚酰胺树脂、乙烯基树脂、环化橡胶、氯化橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、硝基纤维素、乙酸纤维素等中的一种以上树脂、30~80(质量)%的醇类、甲苯、正己烷、乙酸乙酯、溶纤剂、乙酸丁基溶纤剂等溶剂的原料等制造。

[0076] 涂料用的载体例如由20~80(质量)%的醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸系树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、水溶性树脂等树脂、10~60(质量)%的烃类、醇类、酮类、水等溶剂的原料等制造。

[0077] (塑料用途)

[0078] 本发明的非水溶性色素组合物也可用于塑料着色用途。在要得到着色塑料成型品的情况下,可以使用例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚氯乙烯树脂等注射成型、压制成型等热成型用的热塑性树脂(塑料),本发明的非水溶性色素组合物可以通过以往公知的方法混入这些树脂中使用。

[0079] (调色剂用途)

[0080] 本发明的非水溶性色素组合物也可以用于调色剂着色用途。在得到静电荷图像显影用调色剂的情况下,使用例如聚酯树脂、聚酰胺树脂、苯乙烯树脂、丙烯酸系树脂等常温下为固体的皮膜形成性的热塑性树脂作为分散用树脂。

[0081] 将本发明的非水溶性色素组合物作为构成成分而制造的静电荷图像显影用调色剂可以用作用在调色剂中含有磁性体的单色磁性调色剂(磁性单组分显影用彩色调色剂)、不含磁性体的非磁性单色彩色调色剂(非磁性单组分显影用彩色调色剂)、或混合有载体的双色显影剂用彩色调色剂(双组分显影用彩色调色剂)。

[0082] 单色磁性调色剂与通常使用的调色剂同样地,例如可以由着色剂、粘结树脂、磁性粉、电荷控制剂(CCA)、脱模剂为代表的其它添加剂等构成。

[0083] 非水溶性色素组合物在静电荷图像显影用调色剂中所占的使用量没有特别限定,相对于粘结树脂100质量份,优选以0.5~25质量份的比例使用,从使着色剂自身所具有的带电性能更加显著的观点出发,相对于粘结树脂100质量份,进一步优选为4~10质量份。

[0084] 作为静电荷图像显影用调色剂中使用的粘结树脂,可以使用作为上述热塑性树脂所例示的公知惯用的粘结树脂中的任意树脂,可以使用在热或压力的应用下显示粘接性的合成树脂、天然树脂、天然橡胶、合成橡胶、合成蜡等中的任意树脂。

[0085] 实施例

[0086] 以下列举实施例进一步详述本发明,但本发明的范围并不限定于这些实施例。

[0087] (实施例1)

[0088] 在5L玻璃烧杯中,在室温(20℃)下,将氯化铝(III)六水合物(关东化学株式会社制)46.3g溶解于离子交换水1200mL中,加入48%氢氧化钠水溶液(关东化学株式会社制)47.4g,使pH为6.0,制成氢氧化铝的浆料。在600mL离子交换水中搅拌溶解37.5g的Linablue

G1 (DIC LIFETEC (株) 制, 海藻糖55%, 藻蓝蛋白色素40%, 柠檬酸三钠5%), 在室温 (20℃) 下, 在上述氢氧化铝的浆料中一点一点地加入Linablue G1水溶液。搅拌1小时后, 在滤纸上滴加1滴蓝色浆料, 结果滴加部分呈现出圆状的蓝色, 其后观察到无色透明的液体呈同心圆状扩散的情况, 确认了藻蓝蛋白的不溶化。使用吸滤器用滤纸过滤蓝色浆料, 用2L离子交换水清洗。清洗液为无色。湿滤饼为漂亮的蓝色。将湿滤饼在室温 (20℃) 下、在真空干燥机 (740mmHg) 中干燥12小时后, 在50℃干燥机中干燥5小时, 得到氢氧化铝由藻蓝蛋白被覆的粉体 (1) 27.0g。从粉体 (1) 的产量中减去由加入量计算出的氢氧化铝成分而求出的、粉体 (1) 中的藻蓝蛋白色素与氢氧化铝的组成比率以质量比计为藻蓝蛋白: 氢氧化铝=50:50。所得到的粉体 (1) 呈现与藻蓝蛋白同系的蓝色。

[0089] (实施例2)

[0090] 在2L玻璃烧杯中, 在室温 (20℃) 下, 将氯化铝 (III) 六水合物 (关东化学株式会社制) 25.5g溶解于离子交换水858mL中, 加入由48%氢氧化钠水溶液 (关东化学株式会社制) 制备的5%氢氧化钠水溶液, 使pH为4.0, 制成氢氧化铝的浆料。以粉体加入Linablue G1 (DIC LIFETEC (株) 制, 海藻糖55%, 藻蓝蛋白色素40%, 柠檬酸三钠5%) 49.7g, 在室温 (20℃) 搅拌30分钟。接着, 加入5%氢氧化钠水溶液, 将pH从4.0调整为7.0时, 氢氧化铝析出, 得到蓝色浆料。搅拌1小时后, 在滤纸上滴加1滴蓝色浆料, 结果滴加部分呈现出圆状的蓝色, 其后观察到无色透明的液体呈同心圆状扩散的情况, 确认了藻蓝蛋白的不溶化。使用吸滤器用滤纸过滤蓝色浆料, 用2L离子交换水清洗, 得到蓝色的湿滤饼。将湿滤饼在室温 (20℃) 下、在真空干燥机 (740mmHg) 中干燥12小时后, 在50℃干燥机中干燥5小时, 得到氢氧化铝由藻蓝蛋白被覆的粉体 (2) 28.1g。从粉体 (2) 的产量中减去由加入量计算出的氢氧化铝成分而求出的、粉体 (2) 中的藻蓝蛋白色素与氢氧化铝的组成比率以质量比计为藻蓝蛋白: 氢氧化铝=70:30。所得到的粉体 (2) 呈现与藻蓝蛋白同系的蓝色。

[0091] (实施例3)

[0092] 在500mL玻璃烧杯中, 在室温 (20℃) 下, 将LinaBlue G1 (DIC LIFETEC (株) 制、海藻糖55%、藻蓝蛋白色素40%、柠檬酸三钠5%) 1.0g溶解于离子交换水100mL中, 加入由盐酸 (关东化学株式会社制) 制备的3.8%盐酸, 使pH为4.0。在该溶液中加入1.6g超微粒子二氧化钛 (亲水性) (株式会社ORANGEFLOWER公司制), 在室温 (20℃) 下搅拌30分钟。在滤纸上滴加1滴蓝色浆料, 结果滴加部分呈现出圆状的蓝色, 之后观察到无色透明的液体呈同心圆状扩散的情况, 确认了藻蓝蛋白的不溶化。然后, 使用吸滤器过滤蓝色浆料, 用离子交换水清洗至清洗液的pH为中性, 得到蓝色的湿滤饼。将湿滤饼在室温 (20℃) 下、在真空干燥机 (740mmHg) 中干燥12小时后, 在50℃干燥机中干燥5小时, 得到氢氧化铝由藻蓝蛋白被覆的粉体 (3) 1.6g。由LinaBlue G1和氧化钛的加入量计算出的粉体 (3) 中的藻蓝蛋白色素与氧化钛的组成比率以质量比计为藻蓝蛋白: 氧化钛=20:80。所得到的粉体 (3) 呈现与藻蓝蛋白同系的蓝色。

[0093] (实施例4)

[0094] 在1L玻璃烧杯中, 在室温 (20℃) 下, 加入1.0g氧化锌 (株式会社ORANGEFLOWER公司制), 使其分散于300mL离子交换水中, 加入由盐酸 (关东化学株式会社制) 制备的3.8%盐酸, 使pH为4.0。此时, 氧化锌成为氯化锌, 溶解于水中。接着, 在该溶液中加入LinaBlue G1 (DIC LIFETEC (株) 制、海藻糖55%、藻蓝蛋白色素40%、柠檬酸三钠5%) 250mg, 在室温 (20

℃)下搅拌30分钟。接着,向该溶液中加入5%氢氧化钠水溶液,使溶液的pH为7.0。此时,氯化锌成为氢氧化锌而析出,藻蓝蛋白染色从而成为蓝色浆料。在滤纸上滴加1滴蓝色浆料,结果滴加部分呈现出圆状的蓝色,之后观察到无色透明的液体呈同心圆状扩散的情况,确认了藻蓝蛋白的不溶化。然后,使用吸滤器过滤蓝色浆料,用离子交换水清洗至清洗液的pH为中性,得到蓝色的湿滤饼。将湿滤饼在室温(20℃)下、用真空干燥机(740mmHg)干燥12小时后,用140℃干燥机干燥5小时,由此使氢氧化锌成为氧化锌,得到氧化锌由藻蓝蛋白被覆的粉体(4)1.0g。由LinaBlue G1和氧化锌的加入量计算出的粉体(4)中的藻蓝蛋白色素和氧化锌的组成比率以质量比计为藻蓝蛋白:氧化锌=9:91。所得到的粉体(4)呈现与藻蓝蛋白同系的蓝色。

[0095] (比较例1)

[0096] 使用通过日本特开平11-299450的制造方法制作的LinaBlue G1。向1.00g水中添加10mg LinaBlue G1,搅拌5分钟,制作分散液(1)。在滤纸上滴加1滴分散液(1),结果观察到蓝色的液体以滴加部分为中心呈同心圆状均匀地扩散的情况。这表示在分散液(1)中,LinaBlue G1溶解于水,LinaBlue G1可溶于水。

[0097] 如在实施例1~4、比较例1中明确的那样,藻蓝蛋白为水溶性,但含有藻蓝蛋白和氢氧化铝、氧化钛或氧化锌的色素组合物为非水溶性。