

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3816143号

(P3816143)

(45) 発行日 平成18年8月30日(2006.8.30)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int.Cl.

F I

A 2 3 L 1/236 (2006.01)

A 2 3 L 1/236

B

C O 7 H 15/04 (2006.01)

C O 7 H 15/04

D

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-103308	(73) 特許権者	592097428
(22) 出願日	平成8年3月29日(1996.3.29)		ロケット・フルーレ
(65) 公開番号	特開平8-280354		フランス・62136・レストレム(番地なし)
(43) 公開日	平成8年10月29日(1996.10.29)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成15年3月5日(2003.3.5)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	9503732	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成7年3月29日(1995.3.29)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	フランス(FR)	(74) 代理人	100091904
(31) 優先権主張番号	470,461		弁理士 成瀬 重雄
(32) 優先日	平成7年6月6日(1995.6.6)	(72) 発明者	ジャンージャック・カボシェ
(33) 優先権主張国	米国(US)		フランス・62400・ベチューン・リュ・デュ・モーラン・マスレ・127
		審査官	飯室 里美
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 マルチトール組成物及びその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔質でハニカム構造を有するマルチトールを92%～99.8%含有し、見かけの密度が100から700g/lであることを特徴とする結晶性マルチトール組成物。

【請求項2】

マルチトール含有量が95%～99.8%であることを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】

溶融熱が130J/gより大きいことを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

溶融熱が145J/gより大きいことを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項5】

溶融熱が155J/gより大きいことを特徴とする請求項4記載の組成物。

【請求項6】

マルチトール以外のポリオール含有量が、乾燥物質重量で5%より少ないことを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】

マルチトール以外のポリオール含有量が、乾燥物質重量で2%より少ないことを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

10

20

見かけの密度が、200から670 g / lであることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】

カル・フロー・インデックスが、70から90であることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】

水分含有量が、0.3～2%であることを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】

強力甘味剤、着色剤、芳香剤、香料、ビタミン、ミネラル、製薬上または獣医学上の活性素、脂肪酸の脂質エステル、有機及び無機酸及びその塩、タンパク質、アミノ酸及び酵素等のタンパク質性物質から選択される1つ又は2つ以上の添加物を含むことを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】

試験A（粒度200から315ミクロンの試験すべき試料切片の正確に5g計り取ったものを、浅い250mlビーカー中に20℃に維持した脱塩、脱ガス水の150g中に導入し、200rpmで攪拌することからなり、試料を導入した後に、目視で完全に透明になるまでに要する時間が溶解時間に相当する試験方法である。）による水に対する溶解時間が、30秒より短いことを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】

- 乾燥物質含有量が少なくとも50%であり、92%以上のマルチトール濃度を有するマルチトールシロップを調製し、

- このシロップを、結晶化したマルチトール粒子の粉末からなり、少なくとも前記シロップと同じ濃度を有し、60から110℃の温度を持ち、噴霧されるシロップの質量の少なくとも2倍の質量を有する移動層に細かく噴霧し、

- 該粉末層及びシロップを乾燥して結晶マルチトール組成物を得る、
工程からなることを特徴とする請求項1から12のいずれか一項に記載の結晶性マルチトール組成物の製法。

【請求項14】

さらに、十分な結晶性を示し、溶融熱が130J / g以上になるまで成熟させることを含むことを特徴とする、請求項13に記載の結晶性マルチトール組成物の製法。

【請求項15】

さらに、結晶性マルチトール組成物を部分的に再利用して、結晶化マルチトール粉末層とする工程を含むことを特徴とする、請求項13又は14に記載の結晶性マルチトール組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、極めて高い純度及び低い密度を有する新規な結晶性マルチトール組成物に関する。また本発明は、この組成物を得るための特別な方法、及び、この組成物の工業的使用にも関する。

【0002】

【従来の技術】

4-O- α -D-グルコピラノシル-D-グルシトール(4-O- α -D-Glucopyranosyl-D-glucitol)は、通常マルチトールと呼ばれ、工業的にはマルトースの水素添加によって得られるポリオールである。このマルチトールは、ショ糖より化学的に安定であり生ずる熱がより少ない一方、ショ糖と極めて類似した味覚特性(organoleptic properties)を示すという利点を有することから、非常に興味深いものである。さらに、マルチトールは、虫菌を発生させないという特徴を持ち、糖に匹敵する性質、及び既に到達している性質を持ち、工業、特に食品材料及び製薬工業における多くの応用性を有している。

10

20

30

40

50

【0003】

非常に長い間、マルチトールは低濃度のシロップ状でしか入手できなかった。例えば、このポリオールは、本出願人によって約20年に渡って販売されているLYCASIN（登録商標）80/55及びMALTISORB（登録商標）75/75というシロップの主成分として存在する。これらのシロップにおけるマルチトール含有量は、乾燥重量で75%を越えることはなかった。

【0004】

その後、マルチトールは、非晶質かつ不純な粉末の形態で販売されるようになった。このとき、マルチトール溶液は噴霧によって乾燥されることが多かった。文献によると、この技術は、スプレー筒内でのかなりの粘着性及びそのようにして得られる粉末の極めて高い吸湿性によって、常に実行するのが困難であると考えられていた。これらの問題を解決することを目指した多くの研究がなされた証拠をなす多くの特許がある。例えば以下のものである。

10

【0005】

特許GB1383724、JP49-87619、及びUS4248895は、噴霧筒内での粘着性を低減させるという見地から、アルギン酸塩、セルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン、親水性ポリマー、タンパク質またはタンパク質性抽出物といった多くの物質を、噴霧に先立ってマルチトール溶液に添加することを提案している。

【0006】

特許JP50-59312及びJP51-113813は、溶融したマルチトールの無水組成物を噴霧する方法を記載している。

20

【0007】

特許JP49-110620、US3918986、US3915736、JP50-129769、及びJP48-61665は、固まり防止(anti-clumping)物質の添加、マルチトール粉末の糖、ポリオール、または脂肪物質による包み込み、あるいは湿潤粒子化のいずれかによって、無水マルチトール粉末の吸湿性を低減させるとことを目指した方法を提供している。

【0008】

マルチトール結晶を初めて調製することに成功したのは1980年頃になってからである。以前は、このポリオールは、常に結晶化しないものであると考えられていた。人々の心に長い間強く刻み込まれていたこの誤った仮定は、過飽和溶液からのマルチトールの結晶化が、例えばマンニトール、エリスリトール、またはイソマルトなどの他のポリオールの場合に見られるような即時の結晶化ではないという事実から生じた。特に粘度及び溶解性といったマルチトール固有の特性が、上述した困難性の根本となっている。

30

【0009】

現在知られているマルチトールの結晶型は無水型のみであり、それは、HAYASHIBATA社の米国特許第4408041号に記載されている。必要ならば、1981年に出願されたこの特許、及び、Carbohydrate Research, 108(1982), 163-171 に掲載された SHOICHI OHN0 等による「マルチトール（4-O- α -D-グルコピラノシル-D-グルシトール）のX線結晶構造（X-ray crystal structure of maltitol (4-O- α -D-Glucopyranosyl-D-glucitol)）」と題する論文を参考文献として採用する。これら及びこれらの一部は、「固体化(solidified)」技術と呼ばれる手法によって調製されており、この手法では、最大90%に達する濃度を持つマルチトール脱水素溶液に、糖またはポリオールからなる種を添加することによって固体化する。このような手法は、例えばJP57-47680及びJP58-158145の公報に記載されている。

40

【0010】

上述のUS4408401は、予め結晶化した溶液、即ち「マセスキット(massescuits)」を噴霧することによって、「トータル・シュガー(total sugar)」と呼ばれる粉状の結晶混合物を調製することも提案している。これらは、ソルビトール、マルトトリオール及

50

びマルトテトライトール、並びに高度に重合した他のポリオールなどの他のポリオール類を多量に含んだ過飽和のマルチトール水溶液を、非常にゆっくりと冷却することによって得られる。

【0011】

この極めて遅い冷却及びマルチトール結晶種の添加が、溶液内にマルチトール結晶の出現及び成長をもたらす。この水溶液の25から60%のマルチトールが結晶化した後、既に述べた噴霧を極めて低い温度で行うが、この温度は60から100℃の間であり、既に生成された結晶を消失しないように行う。この結果、得られた「トータル・シュガー」は、25から60%のマルチトールを含むが、その結晶型は、水中での結晶化で得られる型と完全に一致する。ある種の特別な応用において、そのような結晶の存在から生ずる欠点については後に述べる。

10

【0012】

さらに、この「トータル・シュガー」は十分な結晶からはほど遠いもので、明細書、特に実施例4を参照すればわかるように、約40分間のさらなる乾燥、及び10時間のエージングを必要とする。このことから、この方法が非常に時間を要する方法であり、何ら発展性を持たない、あるいはほとんど興味を引かないものであることがわかる。

【0013】

高濃度マルチトール結晶粉末の決定的な段階は、本出願人の研究によるものである。そこでは、連続クロマトグラフィーによる分画技術に基づく新規な調製方法が開発された。この方法は、特許EP0185595及びEP0189704の主題であり、このポリオールが特に豊富なクロマトグラフ分画に存在するマルチトールを水中で結晶化させるだけで、99%に達する純度を持つ粉末を、競争的コストで得ることを可能にした。例えば、この性質を持つ結晶粉末は、出願人によって、結晶化MALTISORB（登録商標）という名称で数年に渡って販売されている。

20

【0014】

いわゆる「固体化」技術、及び水中での結晶化の技術は、今日では単に工業的にのみ用いられている方法に過ぎない。そこで得られる製品は、結晶化度が極めて変化しやすく、特にチューインガム及びチョコレート等の特定の応用に好ましい。

【0015】

一方、これらの製品を他の応用に用いる試みもあるが完全に満足できるものではない。例えば、カプセル剤、粉末を溶解させるタイプに医薬、錠剤、及び希釈用の粉末滋養調整剤のような乾燥製剤において、ショ糖や乳糖の代わりにマルチトールの使用を図るような場合である。また、粉末飲料、デザート、ケーキ材料、あるいは、朝食用チョコレート風味またはバニラ風味パウダーのような甘味食品において同様の置き換えを図る場合もこれに当たる。

30

【0016】

これら特別な応用において、「固体化」技術を用いて得たマルチトール半結晶粉末も、マルチトールの水中結晶化で得た結晶を含むマルチトール結晶粉末とともに以下の複数の欠点を有することを指摘しておく。特に、流動が困難であること、固体化即ち固まりの問題、水中への溶解速度が極めて遅いこと、固形化佐薬として劣っていること、または、種々の薬局方によって規定された同定及び純度の基準に合致しないことである。

40

【0017】

それにもかかわらず、マルチトールの場合に、その固体化適合性を改善するために抽出物を使用することが提案されている。このような方法は、例えば、本出願人が所有している欧州特許0220103号に記載されている。この方法は、商品としたときに、残念なことに上述したすべての欠点を克服できるわけではないということから、理想的な方法と言うことはできない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

この技術を発展させることを希望して、本出願人は、従来のマルチトール粉末に見られる

50

流動性、固まり、溶解性、固体化についての欠点を持たないマルチトール組成物を開発することを目指した。もちろん、同様の課題が、他のポリオールによって解決され则认为することもできる。しかしながら、マルチトールほどショ糖に近い特性、即ち、溶解性、吸湿性、甘味風味、及び溶融性を有する他のポリオールは無いので、それは決して当てはまらないことがわかった。

【0019】

全ての予想に反して、そして主題に関する深い研究を行った後、上述した従来のマルチトール粉末の欠点を持たない結晶マルチトール組成物の調製に成功したことは本出願人の功績である。本出願人は、驚くべきことにかつ予想に反して、特別な条件下で、そのような結晶組成物を調製することができることを示した。その条件とは、92%より大きなマルチトール濃度を持つシロップから出発し、噴霧に似た工程を用いることであるが、この技術をマルチトールの直接結晶化に用いた例はない。さらに、噴霧技術は、マルチトールに関する限り、このポリオールの過飽和溶液からの結晶化の可能性が示され、その後この原理に基づく方法の有効性が判断されてからは、実質的に停止されていたものである。

10

【0020】

【課題を解決するための手段】

従って本発明は、まず第1に、実質的に多孔質でハニカム構造を有し、92%以上のマルチトール濃度を有し、かつ見かけの密度が100から700 g/lである結晶性マルチトール組成物に関する。

【0021】

本発明における濃度の概念は、結晶性マルチトール組成物中に存在する炭化水素全体の乾燥重量に対するマルチトール乾燥重量の比率で表されるものに対応すると理解される。これらの炭化水素は、特にD-グルコース、マルトース、マルトトリオース及びマルトテトラオース等の糖、及びこれらの糖の水素添加から誘導されるポリオールと考えられる。通例として、この濃度は高速液体クロマトグラフィーによって測定した。

20

【0022】

このマルチトール組成物の第1の本質的な特徴は、それが結晶化しているため、湿度に対して極めて高い安定性が付与されているという事実から生ずる。従って、この組成物が固体化したり固まったりする傾向が少ない。よって、この組成物は使いやすく、そのような危険を回避するために厳しく注意することが不可避ではない。

30

【0023】

本発明の組成物の結晶化度は、微分熱量分析(differential thermal calorimetry)によって測定できる。結晶化度は溶融熱に正比例し、その溶融熱は、好ましくは130 J/gより大きく、より好ましくは145 J/gより大きく、さらに好ましくは155 J/gより大きい。

【0024】

驚くべきことにかつ予期しないことに、本発明の組成物は、マルチトール「マッセ(masse)」即ち固体化マルチトールより常にかかなり高い結晶化度、同じマルチトール含有量を持つ押出しマルチトールより通常は高い結晶化度、同じマルチトール含有量を持つ水中結晶化マルチトールより僅かに低い結晶化度を有することがわかった。本発明の組成物は、通常は160から164 J/gの溶融エンタルピーを持つが、この溶融エンタルピーは、例えばMALBIT(登録商標)CR粉末のような場合等のマルチトール「マッセ」即ち固体化マルチトールでは通常80から120 J/gであり、押出しマルチトールでは130から145 J/gであり、本出願人が製造し販売している結晶化MALTISORBのような水中結晶化マルチトールでは163から167 J/gである。

40

【0025】

既に述べたように、本発明の組成物は、通常148から150℃、好ましくは149℃前後の融点を有する。この温度は、同じマルチトール含有量を持つ水中結晶化マルチトールの融点より僅かに低い。

【0026】

50

第2の本質的な特徴によると、本発明の結晶性マルチトール組成物は、少なくとも92%のマルチトール濃度を有する。好ましくは、この組成物を即座かつより完全に結晶化し、組成物が95%以上、さらに好ましくは98%以上のマルチトール濃度を有する。理想的には、99%前後またはそれ以上の濃度とする。

【0027】

さらに、本発明の組成物は、マルチトール以外のポリオールを低濃度で含むだけであるのが好ましいが、この他のポリオールとして可能なものは、特にソルビトール、キシリトール、マンニトール、イジトール(iditol)、アラビトール、マルトトリイトール、マルトテトライトールである。これらのポリオールの含有量は、組成物の乾燥物質に対して、5%より低いのが好ましく、2%より低いのがさらに好ましい。それらが存在することによって、本発明の組成物の結晶性が損なわれることが観察された。これは、組成物がある種の他の物質を含む場合には当てはまらず、希少な場合である。このことは、結晶性マルチトール組成物が、目的とする用途に応じて、そのような物質をかなりの量含んでいても欠点を生じない理由を説明している。

10

【0028】

結晶性マルチトール組成物に大きな問題なく含むことのできるこのような物質の例として挙げられるものは、強力甘味剤、着色剤、芳香剤、香料、ビタミン、ミネラル、製薬上または獣医学上の活性素、脂肪酸エステル、有機及び無機酸並びにそれらの塩、タンパク質、アミノ酸及び酵素などのタンパク質性物質などである。

【0029】

20

第3の本質的な特徴は、本発明の結晶性マルチトール組成物は、通常は、従来のマルチトール粉末より低い密度を持つことである。この密度は、例えば、HOSOKAWA社から「Power Tester」の商品名で販売されている装置を用い、見かけの密度、即ちバルクまたはタップなし(non tapped)密度の測定に推奨されている方法を適用することによって測定できる。この条件下で、本発明の組成物は、約100から700 g/l、好ましくは200から670 g/l、さらに好ましくは300から650 g/lの見かけの密度を持つ。通常は、この見かけの密度は400から650 g/lの間である。

【0030】

本発明の組成物の低密度は、その特別な構造によるものであり、このことが本願の組成物を従来のマルチトール粉末と明確に区別するものである。よって、顕微鏡観察によりこの構造が実質的に多孔質でありハニカム構造をなしていることがわかる。さらに、本発明の組成物を構成する粒子は実質的に球状であって鋭いエッジは持たず、互いに凝集した多数の結晶性微粒子からなる。この構造は、非常に角張った立方体や平行六面体粒子からなる水中結晶化マルチトールまたは押出しマルチトール、あるいは偏光内で弱く複屈折する粒子からなる非常に緻密な構造を持つ固体化マルチトールの構造とは明らかに異なる。

30

【0031】

従って、本発明の結晶性マルチトールは、水中結晶化、押出し、または固体化のマルチトール粉末において見られるものに類似した形状及び外観を持つ粒子をほとんど含まない。

【0032】

本発明の結晶性組成物は、一般に、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面(specific surface)を有する。

40

【0033】

さらに本出願人は、160から250ミクロンの粒子の対水銀多孔度測定において、水中で結晶化したマルチトール粉末とは異なって、本発明の組成物は1から10ミクロンの寸法で開口した孔を有していることを見出した。これらの孔の容積は通常 0.01 から $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、この値は、マルチトール「マッセ」即ち固体化マルチトール、または押出し粉末の平常値より小さい。

【0034】

130°C のオーブンで2時間加熱することにより決定した本発明の組成物の水分含有量は、2%以下が好ましく、1%以下がさらに好ましい。一般に、この含有量は、 0.35%

50

より低いとは言えないかもしれないが、0.5%より低い。

【0035】

結晶性マルチトール組成物の機能的特徴について、本出願人は、HOSOKAWA社から販売されている装置を用いて流動性を評価した。この装置は粉末の流動性を標準化した再現性のある条件下で測定し、カール・インデックス(Carr Index)とも呼ばれる流速を計算するために用いられる。本発明の組成物は、70から90という優れた流速を持つ。この値は、75から90が好ましく、80から90がさらに好ましい。この値は、水中結晶化した押し出し結晶で得られた従来のマルチトール粉末の値に極めて近いものである。

【0036】

さらに、通常本発明の組成物の流動性は、単に水中結晶化しただけ、または「固体化」技術によって得られたマルチトール粉末の流動性より明らかに高い。 10

【0037】

本発明の組成物の優れた流動性は、その物理化学的特性、即ち、特にそれを構成する粒子の表面に実質的に静電荷を持たないこと、そのマルチトール濃度、その低い吸湿性、及びそれを構成する粒子の特徴的な形状のうちのいくつかの組み合わせによって説明される。この優れた流動性は、ホッパー、レセプタクル、または、香料袋やカプセルといった他の容器を満たすのを極めて容易にする。

【0038】

本発明の結晶性マルチトール組成物の第2の本質的な機能的特徴は、水中に非常に早く溶解することである。この溶解速度を測定するために、試験A(test A)を行った。この試験は、粒度200から315ミクロンの試験すべき試料切片の正確に5g計り取ったものを、浅い250mlビーカー中に20℃に維持した脱塩、脱ガス水の150グラム中に導入し、200rpmで攪拌することからなる。試料を導入した後に、目視で完全に透明になるまでに要する時間が溶解時間に相当する。この条件下で、本発明の組成物は、30秒より短い、好ましくは26秒より短い、さらに好ましくは20秒より短い溶解速度を示す。一般に、これらの時間は、現在市販されている任意のマルチトール粉末で得られる値より小さい。この即座に溶解する能力は、例えば、供与前に溶解しなければならない食材や製剤の製造において、疑いの無い利点を有していることがわかる。 20

【0039】

本発明の結晶性マルチトール組成物は、他の利点及び特徴も有する。ここに例示すると、噛んだり飲み込んだりするのための錠剤を製造するための非常に高い固形化安定性、及び他の物質との混合に対する非常に高い安定性である。 30

【0040】

本発明の結晶性マルチトール組成物は、そこに含まれる炭化水素の量に比較してより多くのマルチトールを含むシロップを、少なくともそのシロップと同等の重度を持つ結晶化したマルチトール粒子からなる移動粉末層に噴霧することによって得ることができる。十分に短い時間でマルチトールの結晶化を確保するためには、シロップのマルチトール濃度を92%以上にすべきであることが確認された。

【0041】

一般に、このマルチトールシロップは、マルチトールの完全に透明な溶液であり、マルチトールの微結晶の存在によって僅かに濁っていても良いが、望ましいことではない。 40

【0042】

この結晶性マルチトール組成物は、特に以下の工程からなる方法を行うことによって得ることができる。

- ・少なくとも50%の乾燥物質含有量を持ち、92%以上のマルチトール濃度を有するシロップを調製し、
- ・少なくともシロップと同じ濃度を持つ結晶化マルチトール粒子の移動粉末層であって、60から110℃の温度を持ち、噴霧されるシロップの質量の少なくとも2倍の質量を有する移動粉末層上にこのシロップを細かく噴霧し、
- ・この粉末層及びシロップを乾燥して結晶性マルチトール組成物を得る。 50

【0043】

- ・必要ならば、前記結晶性マルチトール組成物を、十分な結晶化度、好ましくは130J/g以上の熔融温度を示すまで成熟させ、
- ・必要ならば、前記結晶性マルチトール組成物を部分的に再利用して、結晶化したマルチトールで新たな粉末層を形成する。

【0044】

予想に反して、この技術によって、低密度で水に即座に溶解する化粧性マルチトール組成物を直接得ることが可能になる。これらの特性はシロップのマルチトール濃度、シロップの乾燥物質含有量、噴霧の細かさ、粉末層を形成する結晶化マルチトール粒子の性質、これらの粒子を動かす手段、層の温度、乾燥温度、及び層と噴霧されるシロップの相対質量を変えることによって調製できる。

10

【0045】

マルチトールシロップの濃度は95%以上とするのが好ましく、98%以上がさらに好ましく、理想的には、99%前後またはそれ以上とする。

【0046】

粗い噴霧は避けるのが好ましく、粗くすると、粘着、マルチトール結晶化の劣化及び密度の過大化等の好ましくない結果を生ずる。また、結晶性マルチトール組成物が上記で設定したような特性を示すことを確実にするために、シロップから非常に細かい滴、もしくは霧を生成できる装置を選択するのが好ましい。

【0047】

20

粉末層を構成するマルチトール粒子の性質について、これらの粒子も高いマルチトール濃度を持つのが好ましく、すべての場合で、少なくとも採用されるシロップと同じ濃度とする。良い結果を得るためには、この層の密度も低くするのが好ましく、この層の濃度を700g/l、より好ましくは650g/lとする。理想的には、この層として本発明の結晶性マルチトール組成物の特徴を全て備えたマルチトール粒子を選択する。このことは、本発明の組成物を再利用することによって達成でき、再利用した組成物が結晶化マルチトールの粉末層として振る舞う。この形態のままでも好適であるが、本発明の組成物を粉碎して篩いにかけ、150ミクロン、さらに好ましくは90ミクロンより小さな寸法の粒子のみを残すようにしてもよい。

【0048】

30

粉末層を構成する粒子は、機械的または空気気流によって動かされる。気流を用いることは、空気の温度を選択するだけで層の温度を60から110℃に調節することができ、気流を調整することにより結晶性マルチトール組成物の特性を調整することができるので好ましい。

【0049】

一般に、この層の温度は60から95℃に維持するのが好ましく、理想的には70から85℃とする。また、粉末層の質量は、噴霧されるシロップの質量の実質的に3倍とするのが好ましく、5倍とするのがさらに好ましい。本発明の結晶性マルチトール組成物を再利用して粉末層として用いる場合は、シロップの入力速度を、再利用する組成物の入力速度の25%、さらには17%とするのが好ましい。

40

【0050】

シロップを噴霧した粉末層の乾燥は、最終的な水分含有量が、組成物の2%を越えないように、好ましくは1%、さらに好ましくは0.5%を越えないように行なわれる。

【0051】

本出願人は、例えば、NIRO-ATOMIZER社のM. S. D. タイプの噴霧筒を用いることにより、その設計によって、本発明の製法に必要な全ての工程を再現することが可能になり、結晶性マルチトール組成物を連続的に製造することが可能である。

【0052】

よって、この装置を用いれば、そこに配備されているノズルによって、50から100℃の温度を持ち、55から85%の乾燥物質含有量を有するシロップを、気流を用いて動か

50

されているマルチトール粒子層に極めて細かく噴霧することができる。さらに、この装置によれば、熱風による乾燥が同時にできる。空気の入力温度は160から300℃とし、物質の入力速度は、筒を離れる空気の温度が60から130℃、好ましくは70から90℃となるように選択するのがよい。またこの装置は、必要に応じて、結晶性マルチトール組成物を部分的に再利用して、筒の上部からノズルの周辺に細かく分散し、シロップを噴霧することもできる。

【0053】

従って、本発明の方法で得られる結晶性マルチトール組成物は、必要ならば、その粒子寸法を変えるように粒状化することができる。この粒状化は、水中、蒸気中、または好ましくはマルチトールを含んだシロップを用いると有効である。

10

【0054】

本発明の結晶性マルチトール組成物は、甘味剤、充填剤、または生地剤として多くの添加剤の固化剤、支持剤として好適に用いられる。特に、その特別な性質により、食材及び製剤領域における溶解する錠剤及び粉末の製造に推奨される。しかしながら、例えば、チューインガム、シロップ、または菓子類の製造のような他の用途での使用を制限するものではない。

【0055】

本発明は、以下の実施例によってさらに理解されるであろう。これらの実施例は本発明の結晶性マルチトール組成物を制限するものではなく、いくつかの実施態様及びその有利な特性を例示するだけである。

20

【0056】

実施例1：本発明の結晶性マルチトール組成物の調製及び従来製品との比較

マルチトール濃度99.8%のマルチトール結晶を溶解して乾燥物質含有量75%のマルチトール溶液を調製した。

【0057】

この溶液を、NIRO ATOMIZER社製のM. S. D. タイプの筒を用いて噴霧した。これを行うために、水中で結晶化した微細な寸法のマルチトール粉末100kgを最初に筒に導入した。出願人が販売している結晶化MALTI SORB P90粉末をこの目的に使用した。この粉末は、結晶化マルチトール粉末層として用いた。これは、40から90℃の気流によって動かし、粉末化を通過した後に塔の上部から再利用して、90ミクロン以下の寸法を持つ結晶化マルチトール粒子を製造した。

30

【0058】

次いで、動いている結晶化マルチトール粒子の粉末層にシロップを細かく噴霧した。筒に入力する物質の流速は、噴霧されるシロップの量が再利用されるマルチトール粉末の量の25%より大きくならないように調節した。筒の上部入り口における乾燥空気の温度は165から225℃とした。筒を離れる空気の温度は70から90℃とした。

【0059】

このような条件下で、筒を7時間作動させた後、筒から放出されるマルチトール組成物が、MALTI SORB P90粉末に見られたのものと類似した形状及び外観特性を明らかに欠いていることが観察された。この組成物は、実質的に多孔性でハニカム構造を有し、角を持たない実質的に球状であって互いに凝集した結晶微粒子から構成されている粒子からなる。この本発明の組成物をI1と命名した。その主要な特性は表にまとめた。

40

【0060】

低いマルチトール濃度を持つマルチトール溶液も、上記と全く同様に噴霧した。この溶液は、95.8%のマルチトール及び2.9%の他のポリオールを含む。筒を7時間作動させた後、放出された生成物が、良好に結晶化し本発明の結晶化マルチトール組成物のすべての特性を有することが観察された。この生成物をI2とした。この組成物I2は、そのマルチトール濃度が低いにも関わらず、比較的短時間で十分完全に結晶化し、米国特許4,408,041号で推奨されているような、空気気流による1から20時間のさらなる乾燥及びエージングを必要としなかった。

50

【0061】

本発明の組成物 I 1 及び I 2 を、従来の他のマルチトール粉末と比較した。それらは以下のものである。

- ・水中で結晶化して得られたマルチトール結晶を含む結晶性粉末 (M A L T I S O R B P 2 0 0)。
- ・いわゆる「固体化」技術によって得られた粉末 (T O W A C H E M I C A L 社の A M A L T Y (登録商標) M R)。
- ・欧州特許 0 2 2 0 1 0 3 号に記載の条件で押し出されたマルチトール粉末。

【0062】

種々の製品の構造を偏光を用いた光学顕微鏡で観察し、0 から 1 0 0 ミクロンの粒状切片を用いて電子顕微鏡で観察した。光学顕微鏡で得られたネガの比較から、以下のことが示された。但し、組成物 I 1 (図 1)、水中で結晶化した M A R T I S O R B 粉末 (図 2)、A M A L T Y M R (図 3)、及び押し出し粉末 (図 4) である。

【0063】

- ・固体化粉末 A M A L T Y M R のみが偏光しなかったので、結晶化度が低く、結晶が高度に乱れていることが証明された。
- ・本発明の組成物 I 1 は、エッジのない球状粒子からなることから、水中結晶化及び押し出しの粉末との相違が明確にされた。

【0064】

電子顕微鏡写真、組成物 I 1 (図 5)、水中結晶化した粉末 (図 6)、固定化粉末 (図 7)、及び押し出し粉末 (図 8) を比較すると、本発明の組成物が実質的に多孔性でありハミカム構造を有すること、及び、互いに凝集した結晶微粒子からなることが示された。これらの粒子の密度は、明らかに従来の製品の密度より低い。一方、他の粒子は緻密な構造を持ち、平板状または角張った粒子表面を有することから、本発明の組成物に見られる特徴とはまるで異なっている。

【0065】

本発明の組成物 I 1 及び I 2 の機能的特徴のいくつかを以下の表に提示する。従来技術の組成物とは異なって、本発明の組成物は、それまでに 1 度に同時に決して得られなかった特徴を組み合わせて有している。即ち、固形化、流動の容易さ、及び水中に即座に溶解するという特徴を一度に同時に有している。

さらに、それらは吸湿性が弱く、貯蔵または使用時に否定できない利点を有することもわかった。

【0066】

【表 1】

10

20

30

	発明の組成物		従来の組成物		
	I 1	I 2	水中結晶化	固体化	押出し
マルチール濃度	99.8%	95.8%	99.8%	92.0%	98.0%
水分含有量 ホフソ加熱	0.3%	0.7%	0.2%	0.8%	0.2%
マルチール以外 のポリオール 含有量	痕跡程度	2.9%	痕跡程度	7.5%	0.5%
溶融熱 (± 2 J/g)	162 J/g	134 J/g	163 J/g	120 J/g	176 J/g
ピーク融点 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$)	149 $^\circ\text{C}$	146 $^\circ\text{C}$	149 $^\circ\text{C}$	144 $^\circ\text{C}$	149 $^\circ\text{C}$

【 0 0 6 7 】

【表 2】

10

20

30

	発明の組成物		従来の組成物		
	I 1	I 2	水中結晶化	固体化	押出し
構造	多孔質でハミカム構造の凝集した微粒子		非孔質、極めて緻密	比較的緻密かつ密質	非孔質かつ緻密
密度	645 g/l	639 g/l	860 g/l	720 g/l	783 g/l
カル・フロー・インデックス	83.0	82.5	78.0	78.0	79.0
熔融速度 (試験A)	25 s	—	68 s	15 s	34 s
固形成能 (特許 EP0220103 の試験)	135 N	68 N	測定不能	この状態で固形成不能	140 N

【0068】

実施例2：本発明の組成物と米国特許第4,408,401号に従って得た従来製品との比較

マルチトール「マセスキット」の事前結晶化溶液を単に噴霧することにより、従来技術の「トータル・シュガー」を調製した。

これを行うに当たって、米国特許第4,408,401号において推奨されているように、約25から60%のマルチトール結晶を含むマルチトール98%の結晶懸濁液を用いた。

このようにして得られた「トータル・シュガー」を、実施例1で調製した本発明の組成物I1及びI2と比較した。

【0069】

「トータル・シュガー」は、極めて密な構造を持ち、見かけの密度は常に700g/lより大きい。他の特性は、水中結晶化した製品に非常に類似していた。よって、「トータル・シュガー」の水中への溶解速度は約70秒であり、この製品を用いた場合は、たとえ錠剤の強度を増大させたとしても欧州特許第0220103号に記載された試験法に従って錠剤を調製することはできない。

従来技術による「トータル・シュガー」は、本発明の組成物I1及びI2の有する物理的及び機能的利点を持たないことがわかった。

【0070】

10

20

30

40

50

実施例 3

以下の組成で砂糖無しチューインガムを製造した。

・ガム	2 4 7 g
・マルチトール粉末	5 4 3 g
・LYCASIN（登録商標）80／55 マルチトール・シロップ	1 9 8 g
・スペアミント芳香剤	1 2 g

10

【0071】

マルチトール粉末として以下のものを用いた。

- ・実施例1に示した本発明の組成物I1から調製した200から315ミクロンの粒子寸法の試料、及び
- ・水中結晶化マルチトール粉末MARTISORB P200から得た200から315ミクロンの粒子寸法の試料。

【0072】

比較は、砂糖無しチューインガム生地について、上述したマルチトール粉末の比較に用いたのと同様の条件で行った。

味覚検査では、用いた粉末の粒子は粗かったにも関わらず、本発明の試料は、水中結晶化マルチトールの試料よりも滑らかで、砂のような感触の少ない生地を与えることがわかった。

20

【0073】

また、本発明の試料を含むチューインガム・サンプルは、従来の試料で調製したサンプルより適度に硬いことも見出された。このことは、INSTRON（登録商標）装置を用いた貫通法による硬さ測定によって確認された。

【0074】

この比較により、本発明の組成物は、チューインガム用生地にも応用しうることが確認された。

本発明の結晶性組成物は、粉末形態またはシロップ形態のいずれにおいても、チューインガム被覆用にも問題なく用いられる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で調製した本発明の結晶化マルチトール組成物の一例の結晶構造を示す光学顕微鏡写真である。

【図2】 従来の水中で結晶化させたマルチトールの結晶構造を示す光学顕微鏡写真である。

【図3】 従来の固定化法で調製したマルチトールの結晶構造を示す光学顕微鏡写真である。

【図4】 従来の押出し法で調製したマルチトールの結晶構造を示す光学顕微鏡写真である。

40

【図5】 実施例1で調製した本発明の結晶化マルチトール組成物の一例の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】 従来の水中で結晶化させたマルチトールの結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】 従来の固定化法で調製したマルチトールの結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図8】 従来の押出し法で調製したマルチトールの結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

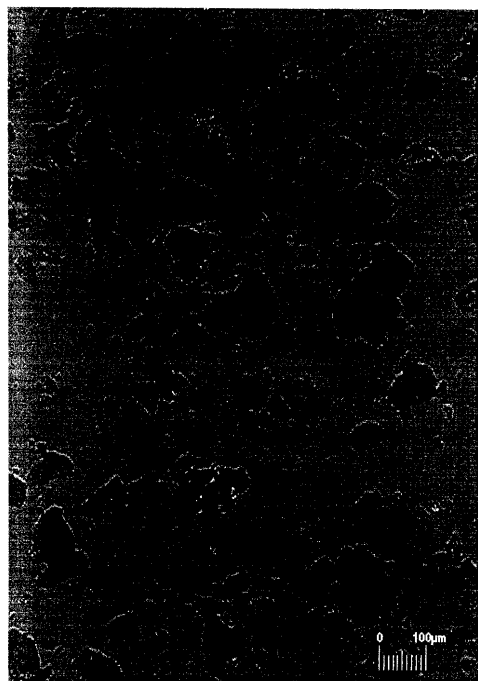
【図 1】



【図 2】



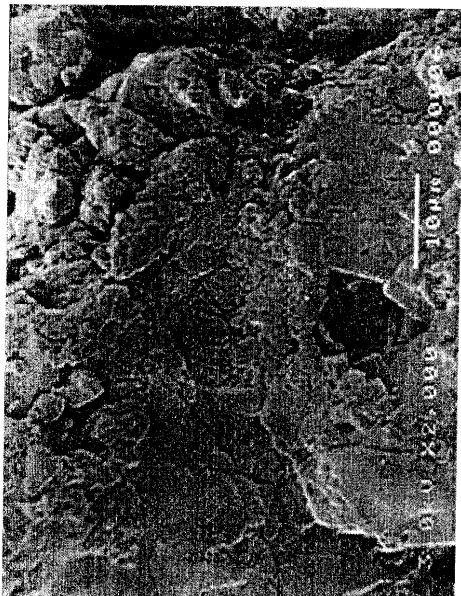
【図 3】



【図 4】



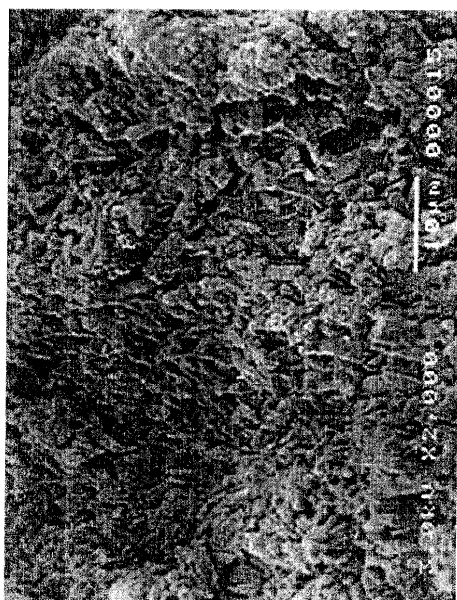
【図 5】



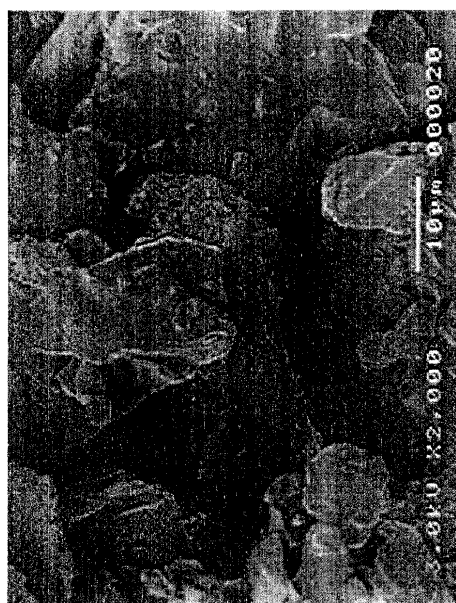
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-165346 (JP, A)
特開平06-007110 (JP, A)
特開平07-184590 (JP, A)
特開昭51-113813 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A23L 1/236
C07H 15/04