



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 168 T2** 2006.02.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 115 748 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 168.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/17337**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 943 291.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/06609**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08B 37/12** (2006.01)

C08L 5/12 (2006.01)

A23L 1/0532 (2006.01)

A61K 47/36 (2006.01)

A61K 7/00 (2000.01)

(30) Unionspriorität:

124970 30.07.1998 US

(73) Patentinhaber:

CP Kelco ApS, Lille Skensved, DK

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**HANSEN, Harbo, Jack, DK-2630 Taastrup, DK;
GROENDAL, Jan, DK-4040 Jyllinge, DK; LARSEN,
Henrik, DK-2720 Vanløse, DK**

(54) Bezeichnung: **CARRAGEENZUSAMMENSETZUNGEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

1. GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Carrageenan-Zusammensetzungen und auf Verfahren zur Herstellung von Carrageenan-Zusammensetzungen. Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf Produkte, die Carrageenan-Zusammensetzungen enthalten.

2. HINTERGRUND DER ERFINDUNG UND MIT DER ERFINDUNG IM ZUSAMMENHANG STEHENDE INFORMATIONEN

[0002] Für eine Vielzahl von Anwendungen besteht ein Bedarf für wäßrige Gele, die einen hohen Grad der Temperaturempfindlichkeit haben. Bei Lebensmittelprodukten besteht oft ein Bedarf für ein Gel, das bei niedrigen Temperaturen von etwa 5 bis 15°C eine gummiartige Textur hat, einen hohen Grad an Kohäsionsvermögen hat und Sprungkraft, bzw. Elastizität zeigt, im Mund des Verbrauchers bei Temperaturen von etwa 25 bis 37°C jedoch leicht schmilzt. Entsprechend ist es für Anwendungen, zum Beispiel wäßrige Gelkosmetika und pharmazeutische Produkte zur topischen Anwendung auf die Haut wünschenswert, eine Gelkomponente zu haben, die bei niedrigeren Temperaturen fest ist, bei der Temperatur des menschlichen Körpers oder in der Nähe dieser Temperatur jedoch weich wird.

[0003] Das populärste dieser Geliermittel ist Gelatine, ein heterogenes Gemisch aus wasserlöslichen Proteinen mit einem hohen durchschnittlichen Molekulargewicht. Gelatine kommt nicht natürlich vor, wird aber aus Collagen unter Verwendung eines hydrolytischen Verfahrens abgeleitet. Gelatine wird üblicherweise durch Kochen von Rinder- oder Schweinehaut, Sehnen, Ligamenten, Knochen usw. erhalten, kann aber auch aus Fischhaut erhalten werden.

[0004] Bei seinen Gelierqualitäten ist Gelatine unübertroffen. Bezüglich seiner Gelfestigkeit, des Gelfestigkeitsverlustes, des Fehlens an Gummiartigkeit und des "Rings" ist sie überragend. Da sie aber von Tieren stammt, leidet sie an eigenen einzigartigen Nachteilen. Beispielsweise ist Gelatine für Personen mit jüdischem und muslimischen Glauben nicht akzeptabel, da sie üblicherweise aus Schweinehaut hergestellt wird. Außerdem wurde die Sicherheit der Verwendung von Gelatine in Lebensmitteln kürzlich wegen der möglichen Verbindung zwischen dem Verzehr von Lebensmitteln, die aus Rindern hergestellt sind, und Übertragungen und dem Auftreten der fatalen Creutzfeldt-Jakob-Erkrankung in Frage gestellt worden. Schließlich gibt es Personen, die aus ethischen Gründen gegen den Verzehr von Tieren oder von Produkten, die von Tieren stammen, sind.

[0005] Aus den vorstehend genannten Gründen gibt es auf dem Markt einen Wunsch nach und einen Bedarf für Geliermittel, die von Pflanzen stammen. Es existiert eine Vielzahl solcher Mittel, von denen das am besten bekannte Carrageenan ist, das reichlich in Meeresalgen gefunden wird. Carrageenane sind Polysaccharide und spezifisch Galactane, die alternierende Copolymere aus $\alpha(1\rightarrow3)$ -D-Galactose- und $\beta(1\rightarrow4)$ -3,6-Anhydro-D-galactose-Einheiten umfassen. Es sind mehrere Mitglieder der Carrageenan-Familie bekannt, die sich in ihren Mengen an Sulfatester- und/oder anderen Substituentengruppen unterscheiden; die umfassen Iota-Carrageenan, Kappa-Carrageenan und Lambda-Carrageenan, von denen nur Iota- und Kappa-Carrageenane Geliereigenschaften haben.

[0006] Eine allgemeine Formel für Carrageenan wird von NIJENHUIS, K. in Advanced Polymer Science 130.203–218. (1997) (im folgenden NIJENHUIS) offenbart, wobei diese hier durch Referenz als vollständig hier ausgeführt aufgenommen wird. STORTZ, C.A. und CERZO, A.S. beschreiben in Carbohydrate Research 145 (1986), 219–235 (im folgenden STORTZ und CERZO, die hierin durch Referenz wie vollständig aufgenommen expressis verbis aufgeführt wird), die verschiedenen Mitglieder der Carrageenan-Familie durch ihre idealisierten Repetiereinheiten:

Carrageenan	3-gebundener Rest	4-gebundener Rest
Beta	Beta-D-Galactopyranose-4-sulfat	3,6-Anhydro-alpha-D-galactopyranose
Kappa	Beta-D-Galactopyranose-4-sulfat	3,6-Anhydro-alpha-D-galactopyranose
Iota	Beta-D-Galactopyranose-4-sulfat	3,6-Anhydro-alpha-D-galactopyranose-2-sulfat
Mu	Beta-D-Galactopyranose-4-sulfat	Alpha-D-Galactopyranose-6-sulfat
Nu	Beta-D-Galactopyranose-4-sulfat	Alpha-D-Galactopyranose-2,6-disulfat
Lambda	Beta-D-Galactopyranose-2-sulfat (70 %) und Beta-D-Galactopyranose (30 %)	Alpha-D-Galactopyranose-2,6-disulfat
Theta	Beta-D-Galactopyranose-2-sulfat	3,6-Anhydro-alpha-D-galactopyranose-2-sulfat
Xi	Beta-D-Galactopyranose-2-sulfat	Alpha-D-Galactopyranose-2-sulfat

[0007] Es ist allgemein bekannt, daß das Geliervermögen von Carrageenan durch Alkalibehandlung beeinflusst wird, durch welche eine 3,6-Anhydrobindung über eine Entesterung des vorliegenden C-6-Sulfates gebildet wird, wodurch eine Abnahme in der Wasserlöslichkeit verursacht wird. Das viskoelastische Verhalten von Carrageenanen wird nicht nur durch Alkalibehandlung, sondern auch durch die Elektrolytkonzentration, den Carrageenan-Typ, die Protein-Wechselwirkung, das Molekulargewicht und die Konzentration des Carrageenans wie auch die Temperatur beeinflusst. Eine allgemeine Diskussion der Qualitäten von Carrageenanen ist in Kapitel 3 von *Thickening and Gelling Agents for Food*, zweite Auflage (Imeson, Hrsg. Chapman & Hall, NY 1997) (im folgenden IMESON) und in Kapitel 7 von *Industrial Gums; Polysaccharides and Their Derivates*, 3. Ausgabe (Whistler und BeMiller, Hrsg. Academic Press, San Diego 1993) (im folgenden WHISTLER) aufgeführt. IMESON und WHISTLER werden hierdurch *expressis verbis* als Referenz so aufgenommen, als wären sie vollständig aufgeführt. Demnach macht es der komplizierte Mechanismus, der dem viskoelastischen Verhalten eines besonderen Carrageenan zugrunde liegt, schwierig, die Eigenschaften desselben vorauszusagen. Darüber hinaus ist das viskoelastische Verhalten manchmal kein Hinweis für eine subjektive Verbraucherpräferenz.

[0008] Derzeit ist Raum für Verbesserungen bei den im Handel verfügbaren Carrageenanen. Beispielsweise ist die Temperaturempfindlichkeit von derzeit verfügbaren Carrageenanen etwas unangemessen, d.h. obgleich die Carrageenane eine wünschenswerte elastische Textur bei Temperaturen unter 15 bis 20°C haben, sind sie bei Temperaturen, die im Mund vorherrschen, gummiartig. Idealerweise sollten die Carrageenane viskose oder plastische Charakteristiken zeigen, um als Geliermittel beispielsweise in wäßrigen Desserts bzw. Desserts auf Wasserbasis verwendbar zu sein. Darüber hinaus werden die derzeit im Handel verfügbaren Carrageenane durch Bildung relativ starrer Gelstrukturen charakterisiert, welche nicht den gewünschten "Ring" zeigen, der in einigen Anwendungen, zum Beispiel wäßrigen Desserts und Micheldesserts, wünschenswert ist. Außerdem sind die derzeit verfügbaren Carrageenane unter subjektiven Verbrauchersichtspunkten aus nicht vollständig zufriedenstellend.

[0009] Für die Extraktion und Modifikation von Carrageenanen gibt es eine Reihe von Verfahren, von denen

jedes auf unterschiedliche Weise zu den Qualitäten des Endprodukts beiträgt. Beispiele umfassen Ciancia, M. et al. Carbohydrate Polymers 32 (1997), 293–295. "Alkaline modification of carrageenans. Part III. Use of mild alkaline media and high ionic strengths," (im folgenden CIANCIA), wobei dort eine alkalische Modifikation von Carrageenanen durch die Verwendung von Natriumcarbonat bei pH-Werten von mindestens 12 präsentiert wird. CIANCIA wird hier expressis verbis durch Referenz aufgenommen, so als wäre die Literaturstelle vollständig angegeben.

[0010] Das US-Patent Nr. 2 624 727 von LEGLOAHEC ("LEGLOAHEC") ist ein frühes Beispiel für ein Verfahren zur Extraktion von Carrageenan aus Meeresalgen. LEGLOAHEC betont die Notwendigkeit für das Vorliegen von Kationen im Extraktionsschritt zum Kationenaustausch.

[0011] Das US-Patent Nr. 3 094 517 von STANLEY ("STANLEY") ist auf ein Verfahren zum Extrahieren von Carrageenanen aus Meeresalgen gerichtet. STANLEY führt eine ausführliche Diskussion der Rolle einer alkalischen Hydrolyse im Extraktionsverfahren an. Calciumhydroxid wird als für das Extraktionsverfahren vorteilhaft beschrieben.

[0012] Das US-Patent Nr. 3 176 003 von STANICOFF betrifft ein Verfahren zum Extrahieren von Kappa- und Lambda-Carrageenanen aus Meeresalgen unter Verwendung von Hydroxidsalzen.

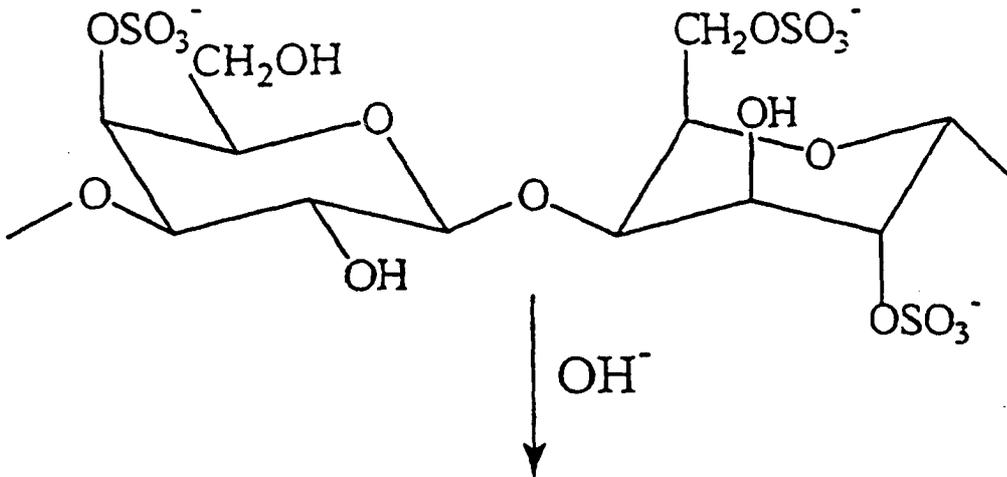
[0013] Das US-Patent Nr. 3.342.612 von FOSTER et al. ("FOSTER") offenbart Extraktstoffe, die aus Meerespflanzen stammen, und ihre Gewinnung und Behandlung wie auch Zusammensetzungen, die solche Extraktstoffe umfassen, einschließlich wäßriger Gele. FOSTER offenbart insbesondere, daß ein Extraktstoff aus Eucheuma spinosum und Agarchiella tenera erhalten werden kann, und betont daß im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren die Menge an Calciumhydroxid wichtig ist, so wie es die Temperatur ist. Es wird offenbart, daß die Menge an Calciumhydroxid optimalerweise etwa 7 Gew.% ist, bezogen auf das Gewicht der trockenen Meerespflanzen. Die bevorzugte Temperatur wird als zwischen etwa 90°C und 100°C beschrieben.

[0014] Das US-Patent Nr. 3 907 770 von STRONG betrifft ein Verfahren zum Extrahieren von Carrageenan aus Meeresalgen, wobei ein Verfahren angewendet wird, welches ein Verdauen eines Gemisches aus Meeresalgen und Wasser und einem Erdalkalimetallhydroxid oder einem Alkalimetallhydroxid bei erhöhten Temperaturen umfaßt. Es wird beschrieben, daß der Meeresalgehalt mindestens etwa 9 Gew.%, bezogen auf Trockengewicht der Meeresalgen, ist.

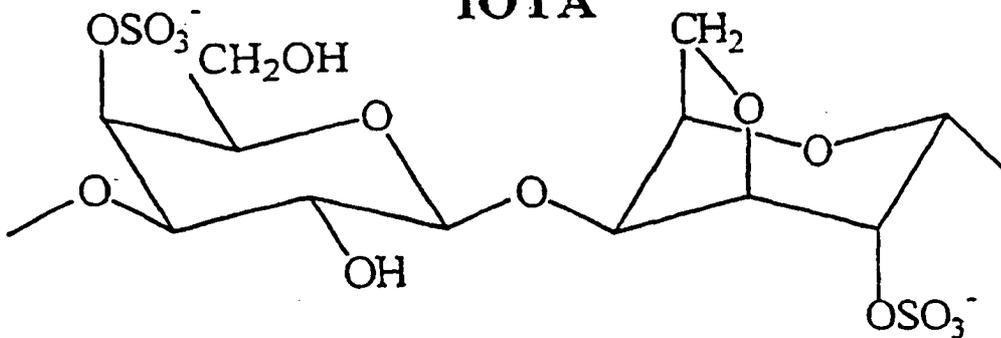
[0015] Das US-Patent Nr. 5 502 179 von LARSEN offenbart ein Carrageenan-Produkt, von dem beschrieben wird, daß es als Emulgator und zur Verdickung oder Gelierung wäßriger Systeme einsetzbar ist. Das Produkt wird offensichtlich hergestellt, indem ein Carrageenan-haltiges Material, in dem 6-sulfatierte Galactose-Einheiten in 3,6-Anhydrogalactose-Einheiten umgewandelt worden waren, einer Scherbeanspruchungsbehandlung unterzogen wird.

[0016] Bei der alkalischen Extraktion von Carrageenan aus Meeresalgen wird Nu-Carrageenan, das in den Meeresalgen vorliegt, in Iota-Carrageenan umgewandelt, welches ebenfalls in den Meeresalgen vorliegt. Diese Umwandlung wird im allgemeinen als wünschenswert angesehen, wenn Iota-Carrageenan das gewünschte Endprodukt ist. Diese Reaktion wird in WHISTLER beschrieben und schematisch wie folgt dargestellt:

NU



IOTA



[0017] Allerdings stellt keines der derzeit verfügbaren Carrageenane die gewünschte Kombination aus elastischen Eigenschaften bei Temperaturen unter Raumtemperatur und plastischen und/oder viskosen Eigenschaften bei Mund- und Körpertemperatur zur Verfügung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0018] In Anbetracht der vorausgehenden Ausführungen betrifft die vorliegende Erfindung Carrageenan-Zusammensetzungen.

[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Carrageenan-Zusammensetzungen, die ein überlegenes rheologisches Verhalten und wünschenswerte organoleptische Qualitäten aufweisen, wenn sie in Konzentrationen verwendet werden, die wünschenswert sind.

[0020] Die vorliegende Erfindung richtet sich ferner auf Carrageenan-Zusammensetzungen, die eine ausgesprochene Temperaturempfindlichkeit im Temperaturbereich von 5 bis 25°C aufweisen.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Geliermittel auf pflanzlicher Basis.

[0022] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung von Carrageenan-Zusammensetzungen.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung von Carrageenan-Zusammensetzungen, die ein überlegenes rheologisches Verhalten und wünschenswerte organoleptische Qualitäten aufweisen.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung von Carrageenan-Zusammensetzungen, wobei diese Verfahren verbesserte Produktionseffizienz aufweisen.

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Zusammensetzungen, die Carrageenan-Zusammensetzungen

zungen enthalten, welche ein überlegenes rheologisches Verhalten und wünschenswerte organoleptische Qualitäten aufweisen.

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Carrageenan-Zusammensetzungen in Lebensmitteln, pharmazeutischen Zubereitungen und Körperpflegeprodukten.

[0027] Diese und andere Aspekte der Erfindung werden durch eine Zusammensetzung erreicht, die etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen unter Verwendung von ^{13}C -NMR, umfaßt. Vorzugsweise umfaßt die Zusammensetzung etwa 82 mol% bis etwa 92 mol% Iota-Carrageenan und am vorteilhaftesten etwa 85 mol% bis etwa 89 mol% Iota-Carrageenan, gemessen mittels ^{13}C -NMR. Vorzugsweise umfaßt die Zusammensetzung etwa 3 mol% bis etwa 8,5 mol% Nu-Carrageenan und am vorteilhaftesten umfaßt sie etwa 5 mol% bis etwa 7 mol% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ^{13}C -NMR. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung ein Molekulargewicht von höher als etwa 600 kD und bevorzugter von etwa 600 kD bis etwa 1000 kD auf, wenn dieses mittels Größenausschlußchromatographie gemessen wird und mit Poly(ethylenoxid)-Standards verglichen wird.

[0028] Die Zusammensetzung kann in Kombination mit einem Geliermittel, das mindestens eines umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Niedrigmethoxylpectin, Robinienbohngummi, Furcellaran, Agar, Gellangummi, Kappa-Carrageenan, Gelatine, Xanthangummi, Alginat und Kombinationen davon, verwendet werden. Vorzugsweise umfaßt das Geliermittel Kappa-Carrageenan.

[0029] Die Zusammensetzung weist vorzugsweise einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C , bevorzugter von etwa 45°C bis weniger als 60°C , noch bevorzugter von etwa 45°C bis etwa 55°C und am vorteilhaftesten von etwa 45°C bis etwa 50°C in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Die Zusammensetzung weist vorzugsweise einen Elastizitätsmodul $G'-1\text{ Hz}$ bei 5°C von größer als etwa 200 Pa, bevorzugter größer als etwa 200 Pa bis etwa 400 Pa, bevorzugter von etwa 250 Pa bis etwa 350 Pa, noch bevorzugter von etwa 250 Pa bis etwa 325 Pa und am vorteilhaftesten von etwa 250 Pa bis etwa 300 Pa in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung einen Elastizitätsmodul $G'-1\text{ Hz}$ bei 25°C von kleiner als etwa 200 Pa, bevorzugter von etwa 80 Pa bis weniger als etwa 200 Pa, bevorzugter etwa 80 Pa bis etwa 180 Pa, sogar noch bevorzugter von etwa 80 Pa bis etwa 160 Pa und am vorteilhaftesten von etwa 80 Pa bis etwa 120 Pa in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorteilhafterweise weist die Zusammensetzung einen Verlust des Elastizitätsmoduls $\% \Delta G'$ zwischen 5°C und 25°C von mehr als etwa 20 %, bevorzugter von mehr als etwa 20 % bis etwa 80 %, bevorzugter von etwa 35 % bis etwa 80 %, sogar noch bevorzugter von etwa 50 % bis 80 % und am bevorzugtesten von etwa 55 % bis etwa 80 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorteilhafterweise weist die Zusammensetzung einen Viskositätsmodul $G''-0,2\text{ Hz}$ bei 5°C von mehr als etwa 5 Pa, bevorzugter von größer als etwa 5 Pa bis etwa 25 Pa, bevorzugter von etwa 10 Pa bis etwa 25 Pa, noch bevorzugter von etwa 15 Pa bis etwa 25 Pa und am vorteilhaftesten von etwa 20 Pa bis etwa 25 Pa in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf.

[0030] Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Bruchfestigkeit (in Gramm Kraft) bei 5°C von etwa 200 bis etwa 600 g, bevorzugter von etwa 350 bis etwa 600 g und am bevorzugtesten von etwa 500 bis etwa 600 g in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Bruchfestigkeit bei 25°C von 110 bis etwa 160 g, bevorzugter von etwa 110 bis etwa 145 g, und am vorteilhaftesten von etwa 110 bis 130 g in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Die Zusammensetzung weist vorzugsweise eine Änderung in der Bruchfestigkeit von 5°C bis 25°C von etwa 40 bis etwa 80 %, bevorzugter von etwa 50 bis etwa 80 % und am vorteilhaftesten von etwa 60 bis etwa 80 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf.

[0031] Die Zusammensetzung weist vorzugsweise eine Gelfestigkeit (in Gramm Kraft) bei einem Kompressionsabstand von 2 mm bei 5°C von etwa 10 bis etwa 25 g, bevorzugter von etwa 15 bis etwa 25 g und am vorteilhaftesten von etwa 20 bis etwa 25 g in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorteilhafterweise weist die Zusammensetzung eine Gelfestigkeit, 2 mm, bei 25°C , von etwa 7 bis etwa 15 g, bevorzugter von etwa 7 bis etwa 12 g und am vorteilhaftesten von etwa 7 bis etwa 9 g in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Änderung der Gelfestigkeit, 2 mm, von 5°C bis 25°C von etwa 20 bis etwa 60 %, bevorzugter von etwa 35 bis etwa 60 % und am vorteilhaftesten von etwa 50 bis etwa 60 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf.

[0032] Vorteilhafterweise weist die Zusammensetzung eine Gelfestigkeit (in Gramm Kraft) bei einem Kompressionsabstand von 15 mm bei 5°C von etwa 100 bis etwa 300 g, bevorzugter von etwa 150 bis etwa 300 g und am vorteilhaftesten von etwa 200 bis etwa 300 g in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Gelfestigkeit, 15 mm, bei 25°C , von etwa 60 bis etwa 90 g, bevorzugter von

etwa 60 bis etwa 80 g und am vorteilhaftesten von etwa 60 bis etwa 70 g, in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Veränderung der Gelfestigkeit, 15 mm, von 5°C bis 25°C, von etwa 20 bis etwa 60 %, bevorzugter von etwa 35 bis etwa 60 % und am vorteilhaftesten von etwa 50 bis etwa 60 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf.

[0033] Die Zusammensetzung weist vorzugsweise eine Bruchstrecke bei 5°C von etwa 20 bis etwa 30 mm, bevorzugter von etwa 25 bis etwa 30 mm und am bevorzugtesten von etwa 28 bis 30 mm in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Bruchstrecke bei 25°C von etwa 20 bis etwa 26 mm, bevorzugter von etwa 20 bis etwa 25 mm und am bevorzugtesten von etwa 20 bis 24 mm in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Veränderung der Bruchstrecke von 5°C bis 25°C von etwa 5 bis etwa 20 %, bevorzugter von etwa 10 bis etwa 20 % und am bevorzugtesten von etwa 15 bis etwa 20 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf.

[0034] Die Zusammensetzung weist vorzugsweise eine negative Kraft-Zeit-Fläche bei 5°C von etwa -1500 bis etwa -400 g·s, bevorzugter von etwa -2500 bis etwa -4000 g·s und am bevorzugtesten von etwa -3500 bis etwa -4000 g·s in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine negative Fläche bei 25°C von etwa -900 bis etwa -1200 g·s, bevorzugter von etwa -900 bis etwa -1100 g·s und am bevorzugtesten von etwa -900 bis etwa -1000 g·s in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf. Vorzugsweise weist die Zusammensetzung eine Veränderung der negativen Fläche von 5°C bis 25°C von etwa 50 bis etwa 80 %, bevorzugter von etwa 60 bis etwa 80 % und am bevorzugtesten von etwa 70 bis etwa 80 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel auf.

[0035] Die vorliegende Erfindung wird ferner durch die Bereitstellung von Zusammensetzungen erreicht, welche Iota-Carrageenan und Nu-Carrageenan umfassen, wobei das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan größer als 6:1 ist, die einen Verlust des Elastizitätsmoduls $\% \Delta G'$ zwischen 5°C und 25°C von mehr als etwa 20 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel aufweisen, und eine Veränderung der Gelfestigkeit, 2 mm, von 5°C bis 25°C von mehr als etwa 20 % in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel aufweisen. Vorzugsweise ist das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan von größer als etwa 6:1 bis etwa 1000:1, bevorzugter von etwa 8:1 bis etwa 100:1, noch bevorzugter von etwa 9:1 bis etwa 25:1 und am bevorzugtesten von etwa 10:1 bis etwa 20:1.

[0036] Die vorliegende Erfindung wird ferner durch Bereitstellung einer Zusammensetzung erreicht, welche etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfaßt, einen Elastizitätsmodul $G'-1$ Hz bei 5°C, von mehr als etwa 200 Pa, einen Elastizitätsmodul $G'-1$ Hz bei 25°C von kleiner als etwa 200 Pa aufweist, einen Viskositätsmodul $G''-0,2$ Hz bei 5°C von mehr als etwa 5 Pa aufweist und einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C aufweist, jeweils in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel. Die Zusammensetzung weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von mehr als etwa 600 kD auf, das durch Größenausschlußchromatographie gemessen wird und mit Poly(ethylenoxid)-Standards verglichen wird.

[0037] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Carrageenan-Zusammensetzung, das ein Inkontaktbringen von Carrageenan-haltigem Material mit einer basischen monovalenten kationischen Lösung unter solchen Zeit-, Temperatur-, pH- und ionischen Bedingungen umfaßt, daß eine Carrageenan-Zusammensetzung erhalten wird, die etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen unter Verwendung von ¹³C-NMR, umfaßt. Vorzugsweise umfaßt das Verfahren die Behandlung von Carrageenanhaltigem Material mit einer basischen monovalenten kationischen Lösung für einen Zeitraum für etwa 10 Minuten bis etwa 200 Minuten bei einer Temperatur von etwa 65°C bis etwa 135°C, wobei die basische monovalente kationische Lösung einen pH von etwa 8 bis etwa 11,5 und eine Konzentration an Carbonat oder Bicarbonat von etwa 0,05 M bis etwa 0,5 M hat, wobei eine Carrageenan-Zusammensetzung mit etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, erhalten wird. Bevorzugter umfaßt das Verfahren die Behandlung von Carrageenan-haltigem Material mit einer basischen monovalenten kationischen Lösung für einen Zeitraum von etwa 20 Minuten bis etwa 120 Minuten bei einer Temperatur von etwa 95°C bis etwa 125°C, wobei die basische monovalente kationische Lösung einen pH von etwa 8,5 bis etwa 10,5 und eine Konzentration an Carbonat oder Bicarbonat von etwa 0,06 M bis etwa 0,4 M hat, wobei eine Carrageenan-Zusammensetzung mit etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen unter Verwendung von ¹³C-NMR, erhalten wird. Noch bevorzugter umfaßt das Verfahren die Behandlung von Carrageenan-haltigem Material mit einer basischen monovalenten kationischen Lösung für einen Zeitraum von etwa 30 Minuten bis etwa 60 Minuten bei einer Temperatur von etwa 95°C bis etwa 125°C, wobei die basische monovalente kationische Lösung ei-

nen pH von etwa 9 bis 10 und eine Konzentration an Carbonat oder Bicarbonat von etwa 0,07 M bis etwa 0,3 M hat, wobei eine Carrageenan-Zusammensetzung mit etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen unter Verwendung von ^{13}C -NMR, erhalten wird. Am vorteilhaftesten umfaßt das Verfahren die Kontaktierung eines Carrageenan-haltigen Materials mit einer basischen monovalenten kationischen Lösung für einen Zeitraum für etwa 30 Minuten bis etwa 60 Minuten bei einer Temperatur von etwa 110°C bis etwa 121°C, wobei die basische monovalente kationische Lösung einen pH von etwa 9 bis etwa 10 und eine Konzentration von Carbonat oder Bicarbonat von etwa 0,07 M bis etwa 0,3 M hat, um so eine Carrageenan-Zusammensetzung mit etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ^{13}C -NMR, zu erhalten.

[0038] Die basische monovalente kationische Lösung kann mindestens ein Glied, ausgewählt aus der Gruppe bestehend Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Ammoniumcarbonat und Kombinationen davon, umfassen. Vorzugsweise umfaßt die Lösung ein Carbonat- oder Bicarbonatsalz eines monovalenten Kations in einer Menge, die etwa 5 % bis etwa 20 %, bevorzugter etwa 5 % bis etwa 15 % und am bevorzugtesten etwa 5 % bis etwa 11 % des Trockengewichts des Ausgangsmaterials beträgt.

[0039] Bereitgestellt wird auch ein Verfahren zur Herstellung einer Carrageenan-Zusammensetzung, das die Behandlung von Carrageenan-haltigem Material mit einer basischen, monovalenten, kationischen Lösung unter solchen Zeit-, Temperatur-, pH-Wert- und ionischen Bedingungen umfaßt, das eine Carrageenan-Zusammensetzung erhalten wird, die ein Elastizitätsmodul, $G' - 1 \text{ Hz}$ bei 5°C, von mehr als 200 Pa, ein Elastizitätsmodul, $G' - 1 \text{ Hz}$ bei 25°C, von weniger als etwa 200 Pa, ein Viskositätsmodul, $G'' - 0,2 \text{ Hz}$ bei 5°C, von mehr als etwa 5 Pa und einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel zeigt.

[0040] Auch bereitgestellt wird ein Verfahren zur Herstellung einer Carrageenan-Zusammensetzung, das die Behandlung von Carrageenan-haltigem Material mit einer Lösung mit einem pH-Wert von etwa 8 bis etwa 11,5 bei einer Temperatur von etwa 65°C bis etwa 90°C für einen Zeitraum von 10 Minuten bis etwa 200 Minuten umfaßt, wodurch etwa 79 mol% bis etwa 95 mol% Iota-Carrageenan und etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ^{13}C -NMR, erzeugt werden; sowie Abtrennung des behandelten Ausgangsmaterials aus der Lösung; Einstellung des pH-Werts des Ausgangsmaterials; Waschen des behandelten Ausgangsmaterials und Trocknen des behandelten Ausgangsmaterials umfaßt.

[0041] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Bereitstellung von Nahrungsmitteln, pharmazeutischen Präparationen, Kosmetika, Haushaltsprodukten und Körperpflegeprodukten, die eine der vorstehend beschriebenen Carrageenan-Zusammensetzungen umfassen. Die Nahrungsmittel umfassen vorzugsweise etwa 0,4 bis etwa 2,6 Gew.% und bevorzugter etwa 0,6 bis 1,3 Gew.% Carrageenan-Zusammensetzung. Solche Nahrungsmittel umfassen wäßrige Desserts, Milchdesserts oder verarbeitete Fleischprodukte. Pharmazeutische Präparationen umfassen orale, topische oder veterinärmedizinische pharmazeutische Zubereitungen. Hygieneprodukte bzw. Körperpflegeprodukte umfassen Zahnpasta und Hautpflegepräparate. Haushaltsprodukte umfassen Luftauffrischergele oder Reinigungsgele.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0042] Die vorstehend genannten Merkmale und weitere Merkmale und Vorzüge der Erfindung werden aus der folgenden, detaillierteren Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen, wie sie in den beigefügten Zeichnungen dargestellt sind, deutlich, wobei in den Zeichnungen Bezugszeichen sich auf dieselben oder ähnliche Teile durch die verschiedenen Ansichten hindurch beziehen und wobei:

[0043] [Fig. 1A](#) und [Fig. 1B](#) Verformungs-Sweeps von Vergleichs-Carrageenan-Zusammensetzungen bei 5°C bzw. 25°C zeigen;

[0044] [Fig. 1C](#) und [Fig. 1D](#) Verformungs-Sweeps von erfindungsgemäßem Carrageenan bei 5°C bzw. 25°C zeigen;

[0045] [Fig. 1E](#) und [Fig. 1F](#) Verformungs-Sweeps von Gelatinezusammensetzungen bei 5°C bzw. 25°C zeigen;

[0046] [Fig. 2](#) einen Frequenz-Sweep eines Carrageenans gemäß der Erfindung wie auch eines Vergleichs-Carrageenans und von Gelatine zeigt.

[0047] [Fig. 3](#) zeigt einen Vergleich zwischen Gelatine und im Handel verfügbaren Carrageenan-Zusammen-

setzungen (GENUGEL® Carrageenan, Typ WP-81) (hergestellt von Hercules Incorporated)), die in wässrigen Desserts verwendet werden; und

[0048] Fig. 4 zeigt einen Vergleich zwischen Gelatine und Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, die in wässrigen Desserts verwendet werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0049] Die vorliegende Erfindung ist unter anderem auf Carrageenan-Zusammensetzungen gerichtet, die wünschenswerte physikalische Qualitäten aufweisen. Speziell weisen Gele, die unter Verwendung von erfindungsgemäßen Carrageenan-Zusammensetzungen hergestellt sind, bei niedrigeren Temperaturen eine wünschenswerte Festigkeit auf und bei höheren Temperaturen dagegen eine wünschenswerte Weichheit auf. Diese Qualitäten machen Carrageenan-Zusammensetzungen der Erfindung zur Verwendung in Produkten wie Nahrungsmitteln, pharmazeutischen Produkten, Kosmetika und anderen ähnlichen Produkten wünschenswert.

[0050] Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auf Carrageenan-Zusammensetzungen gerichtet, die ein überlegenes rheologisches Verhalten und/oder Texturqualitäten und/oder herausragende organoleptische Qualitäten aufweisen. Die hierin verwendeten Bezeichnungen rheologische Qualitäten und Texturqualitäten beziehen sich auf ein Gel, das die folgenden Komponenten hat (in Gew.-Teilen, wobei das Gesamtgewicht 100 Teile umfaßt): 15,00 Gew.-Teile feiner Zucker (30 mesh) (Saccharose); 0,30 Gew.-Teile Trikaliumcitratmonohydrat; 0,15 Gew.-Teile Calciumchloriddihydrat; 0,20 Gew.-Teile wasserfreie Zitronensäure; 1,2 Gew.-Teile (reines) Carrageenan und 83,15 Gew.-Teile entmineralisiertes Wasser. Die trockenen Ingredienzien werden abgewogen und gut vermischt und siedendes Wasser wird unter kräftigem Rühren zugesetzt, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wird unter Bildung eines Gels abkühlen gelassen. Die Eigenschaften können entweder während oder nach Gelierung getestet werden.

[0051] Die rheologischen Parameter, die von Interesse sind, umfassen 1) Elastizitätsmodul, G' -1 Hz bei 5°C ("Gelfestigkeit"), 2) Elastizitätsmodul, G' -1 Hz bei 25°C ("Gummiartigkeit"), 3) Verlust des Elastizitätsmoduls, $\% \Delta G'$ zwischen 5°C und 25°C ("Erweichung") und 4) Viskositätsmodul, G'' -0,2 Hz, 5°C ("Ring").

[0052] Der Elastizitätsmodul G' gibt das Feststoffverhalten eines Gels an. Die Elastizitätsmoduli, gemessen bei 5°C, können als "Gelfestigkeit" bezeichnet werden. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.%igen wässrigen Gel Gelfestigkeits-Elastizitätsmoduli (G' -1 Hz bei 5°C) von mehr als etwa 200 Pa, bevorzugter von mehr als etwa 200 bis etwa 400 Pa, bevorzugter von etwa 250 bis etwa 350 Pa, noch bevorzugter von etwa 250 bis etwa 325 Pa und am vorteilhaftesten von etwa 250 bis etwa 300 Pa auf.

[0053] Der bei 25°C gemessene Elastizitätsmodul kann als "Gummiartigkeit" bezeichnet werden. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.%igen wässrigen Gel Gummiartigkeits-Elastizitätsmoduli (G' -1Hz bei 25°C) von weniger als etwa 200 Pa, bevorzugter von etwa 80 bis weniger als etwa 200 Pa, bevorzugter von etwa 80 bis 180 Pa, sogar noch bevorzugter von etwa 80 bis etwa 160 Pa und am vorteilhaftesten von etwa 80 bis etwa 120 Pa auf.

[0054] Der Verlust an Gelfestigkeit, gemessen als Funktion der Temperatur, zeigt das Ausmaß an, zu dem das Gel beim Erwärmen als flüssig werdend wahrgenommen wird, und ist somit ein Maß für das wässrige Gefühl oder die Flüssigkeit im Mund. Der Gelfestigkeitsverlust wird hierin als der Verlust beim Elastizitätsmodul im Temperaturintervall von 5°C bis 25°C definiert.

$$\text{Somit ist der Gelfestigkeitsverlust } \% = \left[\frac{G'(5^\circ\text{C}) - G'(25^\circ\text{C})}{G'(5^\circ\text{C})} \right] \times 100$$

[0055] Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.%igen wässrigen Gel einen Verlust des Elastizitätsmoduls ($\% \Delta G'$ zwischen 5°C und 25°C) von mehr als etwa 20 %, bevorzugter von mehr als etwa 20 % bis etwa 80 %, bevorzugter von etwa 35 % bis etwa 80 %, sogar noch bevorzugter von etwa 50 % bis etwa 80 % und am vorteilhaftesten von etwa 55 % bis etwa 80 % auf.

[0056] Der Viskositätsmodul G'' -0,2 Hz, 5°C, zeigt das Flüssigkeitsverhalten des Gels an und kann als "Ring" bezeichnet werden. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.%igen wässrigen Gel Viskositätsmoduli (G'' -0,2 Hz, 5°C) von mehr als etwa 5 Pa, bevorzugter von mehr

als etwa 5 Pa bis etwa 25 Pa, bevorzugter von etwa 10 bis etwa 25 Pa, noch bevorzugter von etwa 15 bis etwa 25 Pa und am vorteilhaftesten von etwa 20 bis etwa 25 Pa auf.

[0057] Zusätzlich können Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung durch den Schmelzpunkt charakterisiert werden. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C, bevorzugter von etwa 45°C bis weniger als 60°C, noch bevorzugter von etwa 45°C bis etwa 55°C und am vorteilhaftesten von etwa 45°C bis etwa 50°C auf.

[0058] Außerdem weisen Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wünschenswerte Textureigenschaften auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen insbesondere wünschenswerte Bruchfestigkeit, Gelfestigkeit, Bruchzeit und negative Fläche, die alle mit einem Textur-Analyzer, zum Beispiel einem TA-XT2-Texture Analyzer, hergestellt von Stable Micro Systems (Godalming, Surrey, UK), gemessen werden können.

[0059] Bruchfestigkeit (BS) ist die Kraft (in Gramm), die erforderlich ist, um das Gel mit einer Sonde mit einem Durchmesser von einem Inch bis zum Bruchpunkt zu komprimieren. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel bei 5°C eine Bruchfestigkeit von etwa 200 bis etwa 600 g, bevorzugter von etwa 350 bis etwa 600 g und am vorteilhaftesten von etwa 500 bis etwa 600 auf. Erfindungsgemäße Carrageenan-Zusammensetzungen weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel Bruchfestigkeiten bei 25°C von etwa 110 bis etwa 160 g, bevorzugter von etwa 110 bis etwa 145 g und am vorteilhaftesten von etwa 110 bis etwa 130 g auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Änderung der Bruchfestigkeit von 5°C bis 25°C von etwa 40 bis etwa 80 %, bevorzugter von etwa 50 bis etwa 80 % und am vorteilhaftesten von etwa 60 bis etwa 80 % auf.

[0060] Die Gelfestigkeit (GS) ist die Kraft (in Gramm), die erforderlich ist, um das Gel zu einer Tiefe von 2 mm und 15 mm mit einer Sonde mit einem Durchmesser von 1 Inch zu komprimieren. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Gelfestigkeit, 2 mm, bei 5°C, von etwa 10 bis etwa 25 g, bevorzugter von etwa 15 bis etwa 25 g und am vorteilhaftesten von etwa 20 bis etwa 25 g auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Gelfestigkeit, 2 mm, bei 25°C, von etwa 7 bis etwa 15 g, bevorzugter von etwa 7 bis etwa 12 g und am vorteilhaftesten von etwa 7 bis etwa 9 g auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Veränderung der Gelfestigkeit, 2 mm, von 5°C bis 25°C, von mehr als etwa 20 %, vorzugsweise von mehr als etwa 20 % bis etwa 60 %, bevorzugter von etwa 35 bis etwa 60 % und am vorteilhaftesten von etwa 50 bis etwa 60 % auf.

[0061] Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Gelfestigkeit, 15 mm, bei 5°C, von etwa 100 bis etwa 300 g, bevorzugter von etwa 150 bis 300 g und am bevorzugtesten von etwa 200 bis etwa 300 g auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Gelfestigkeit, 15 mm, bei 25°C, von etwa 60 bis etwa 90 g, bevorzugter von etwa 60 bis etwa 80 g und am vorteilhaftesten von etwa 60 bis etwa 70 g auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Veränderung der Gelfestigkeit, 15 mm, von 5°C bis 25°C, von etwa 20 bis etwa 60 %, bevorzugter von etwa 35 bis etwa 60 % und am vorteilhaftesten von etwa 50 bis etwa 60 % auf.

[0062] Die Bruchstrecke (BD) ist die Entfernung (in mm), die sich eine Sonde mit einem Durchmesser von 1 Inch bis zum Bruch eines Gels bewegt. Die Bruchstrecke wird mit einer Sondengeschwindigkeit von 1 mm/s gemessen. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Bruchstrecke bei 5°C von etwa 20 bis etwa 30 mm auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Bruchstrecke bei 5°C von etwa 20 bis etwa 30 mm aufweisen. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Bruchstrecke bei 25°C von etwa 20 bis etwa 26 mm aufweisen. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Bruchstrecke von 5°C bis 25°C von etwa 5 bis etwa 20 mm aufweisen.

[0063] Die negative Fläche (NA) ist die Fläche unter der x-Achse, wenn die Kraft als Funktion der Kompressionsstrecke aufgetragen wird, wenn die Sonde aus der Probe herausgezogen wird. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel bei 5°C eine negative Fläche von etwa -1500 bis etwa -4000 g·s, bevorzugter von etwa -2500 bis etwa -4000 g·s und am vorteilhaft-

testen von etwa -3500 bis etwa -4000 g-s auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel bei 25°C eine negative Fläche von etwa -900 bis etwa -1200 g-s, bevorzugter von etwa -900 bis etwa -1100 g-s und am vorteilhaftesten von etwa -900 bis etwa -1000 g-s auf. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen von 5°C bis 25°C in einem 1,2 Gew.-%igen wäßrigen Gel eine Änderung der negativen Fläche von etwa 50 bis etwa 80 %, bevorzugter von etwa 60 bis etwa 80 % und am vorteilhaftesten von etwa 70 bis etwa 80 % auf.

[0064] Jede der rheologischen, Textur- und organoleptischen Qualitäten, die hierin diskutiert werden, ist einfach eine Komponente des wünschenswerten physikalischen Gesamtverhaltens von erfindungsgemäßen Carrageenan-Zusammensetzungen. Vorzugsweise besitzen erfindungsgemäße Carrageenan-Zusammensetzungen alle oben genannten wünschenswerten Qualitäten. Allerdings können Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine oder mehrere dieser bevorzugten Eigenschaften besitzen. Beispielsweise können Carrageenan-Zusammensetzungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung produziert wurden, einen Elastizitätsmodul, $G'-1$ Hz bei 5°C ("Gelfestigkeit"), einen Elastizitätsmodul, $G'-1$ Hz bei 25°C ("Gummiartigkeit"), eine Bruchfestigkeit und eine Gelfestigkeit innerhalb der bevorzugten Werte aufweisen, können jedoch einen Schmelzpunkt haben, der höher ist als der bevorzugte. Als weiteres Beispiel kann eine Carrageenan-Zusammensetzung, die gemäß der vorliegenden Erfindung produziert wird, einen bevorzugten Schmelzpunkt aufweisen, kann jedoch bezüglich einer oder aller bevorzugten Bereiche für Elastizitätsmodul und Viskositätsmodul und negative Fläche außerhalb der bevorzugten Bereiche liegen. Mit anderen Worten, gemäß der vorliegenden Erfindung produzierte Carrageenan-Zusammensetzungen können bezüglich ihrer physikalischen Qualitäten charakterisiert werden, jedoch sind die physikalischen Qualitäten für die Carrageenan-Zusammensetzungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung produziert werden, nicht notwendigerweise bestimmend. Am vorteilhaftesten weisen jedoch Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung alle bevorzugten physikalischen Qualitäten auf.

[0065] Wie oben diskutiert wurde, wurde eine Vielzahl von Carrageenanen identifiziert, die jeweils durch ihre idealisierten Repetiereinheiten charakterisiert werden und Beta-, Kappa-, Iota-, Mu-, Nu-, Lambda-, Theta- und Xi-Carrageenane umfassen. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen mindestens Nu- und Iota-Carrageenane. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen Iota-Carrageenan in Mengen von etwa 79 mol% bis etwa 95 mol%, bevorzugter von etwa 82 mol% bis etwa 92 mol% und am vorteilhaftesten von etwa 85 mol% bis etwa 89 mol%. Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen Nu-Carrageenan in Mengen von etwa 0,1 mol% bis etwa 10 mol%, bevorzugter von etwa 3 mol% bis etwa 8,5 mol% und am vorteilhaftesten von etwa 5 mol% bis etwa 7 mol%.

[0066] Die Level an Carrageenan-Bestandteilen in einer Carrageenan-Zusammensetzung können auf eine Reihe unterschiedlicher Arten gemessen werden. Zur Messung der Carrageenan-Komponenten ist NMR am vorteilhaftesten und die Werte, die hierin für Carrageenan-Zusammensetzungen präsentiert werden, welche die Erfindung definieren, sind solche, die auf NMR-Messungen basieren. Zusätzlich kann auch eine chemische Analyse und eine IR-Messung verwendet werden, um die Level der Carrageenan-Bestandteile zu bestimmen. Details dieser Verfahren werden unten unter "Testverfahren" präsentiert und IR-Messungen sind in einigen Beispielen zusätzlich zu NMR-Messungen enthalten.

[0067] Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch durch andere Qualitäten, einschließlich Molekulargewicht, charakterisiert werden. Das Molekulargewicht wird vorzugsweise unter Verwendung von Größenausschlußchromatographie (SEC) unter Verwendung von Poly(ethylenoxid) (PEO)-Standards bestimmt und die hierin angegebenen Molekulargewichtswerte sind solche, die unter Verwendung von SEC mit PEO-Standards bestimmt werden. Details dieser Verfahren werden unter "Testverfahren" angegeben. Das Molekulargewicht der Carrageenan-Komponenten der Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung übersteigen vorzugsweise etwa 600 Kilodaltons (kD) und liegen bevorzugter zwischen etwa 600 kD und etwa 1000 kD.

[0068] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf Zusammensetzungen, die eine Kombination aus Carrageenan-Zusammensetzungen, wie sie oben definiert sind, und mindestens einer anderen Komponente umfassen. Zusätzliche Komponenten können zum Beispiel Salze, Zucker, Färbemittel, Aromamittel, Chelatbildner umfassen, oder können ein anderes Geliermittel umfassen. Diese Kombinationsart kann verwendet werden, um die Geliereigenschaften des Gemische auf Maß zu schneiden und dadurch die Qualitäten des Endproduktes zu verändern. Auf diese Weise führt eine Kombination der neuen erfindungsgemäßen Carrageenan-Zusammensetzung und eines anderen Geliermittels, zum Beispiel ein Kappa-Carrageenan, zu einem Produkt, das auf spezifische Anwendungen genau zugeschnitten ist. Das zusätzliche Geliermittel kann aus einer Vielzahl von Geliermitteln ausgewählt werden und umfaßt vorzugsweise ein Glied, ausgewählt aus der Gruppe be-

stehend aus Niedermethoxylpectin, Robinienbohngummi, Furcellaran, Agar, Gellangummi, Kappa-Carrageenan, Gelatine, Xanthangummi, Alginat und Gemischen davon, ist aber am vorteilhaftesten ein Kappa-Carrageenan oder Robinienbohngummi.

[0069] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf Zusammensetzungen, die Iota-Carrageenan und Nu-Carrageenan in Molverhältnissen umfassen, wobei das Verhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan von größer als etwa 6:1 bis etwa 1000:1, bevorzugter von etwa 8:1 bis etwa 100:1, noch bevorzugter von etwa 9:1 bis etwa 25:1 und am vorteilhaftesten von etwa 10:1 bis etwa 20:1 reicht.

[0070] Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können aus einer Vielzahl von Quellen erhalten werden. Vorzugsweise werden Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung aus Meeresalgen der Art Gigartinales, vorzugsweise der Gattung Eucheuma, Agardhiella, Callihlepharis, Gymnogongrus, Unicanum, Isiforme oder Phyllophora, vorzugsweise aus der Spezies Eucheuma deutilaium, auch bekannt als Eucheuma spinosum, erhalten. Carrageenane, die aus diesen Meeresalgen erhalten werden, sind dadurch charakterisiert, daß sie Gele bilden, die sehr geringe Synerese haben, gefrier-tau-stabil sind, kohäsiv, weich, gummiartig sind und bei niedrigen Konzentrationen eine beachtliche Fließgrenze zeigen.

[0071] Verfahren zur Herstellung von Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind nicht besonders beschränkt, solange ein Produkt erhalten wird, das die gewünschten Charakteristika aufweist. Vorzugsweise umfassen Verfahren zur Herstellung von Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine Extraktion aus einem Carrageenan-haltigen Substrat oder Ausgangsmaterial. Wie oben angegeben wurde, ist das Ausgangsmaterial vorzugsweise Meeresalgen und am vorteilhaftesten Eucheuma spinosum. Zusätzlich zur Extraktion können erfindungsgemäße Verfahren außerdem zusätzliche Prozesse, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Ionenaustausch, Filtration, Neutralisierung oder pH-Einstellung, Präzipitation, Trocknung und/oder Vermahlen umfassen.

[0072] In bezug auf das Extraktionsverfahren wurde festgestellt, daß Zeit, Temperatur, pH und Ionenkonzentration jeweils das Produkt der Extraktion beeinflussen. Ohne eine Bindung an eine Theorie eingehen zu wollen, wird angenommen, daß bei Durchführung der Extraktion bei niedrigeren pH-Werten als sie traditionell angewendet wurden, d.h. näher an neutralem pH, eine weniger vollständige Alkalimodifikation des Carrageenans stattfindet, d.h. weniger Galactose-Einheiten mit Sulfatesteren in 3,6-Anhydro-galactose umgewandelt werden (Umwandlung von Iota-Carrageenan in Nu-Carrageenan). Es wird davon ausgegangen, daß dies zu weniger Verbindungszonen und somit zu einer weniger starren Gelstruktur führt. Wenn beispielsweise rote Meeresalgen bei einem pH über etwa 12 extrahiert werden, werden etwa 98 % bis etwa 100 % der 6-Sulfatestergalactose-Einheiten in 3,6-Anhydro-galactose umgewandelt, was durch chemische Analyse gemessen wird, wohingegen diese Umwandlung nur etwa 76 % bis etwa 82 % beträgt, wenn eine Extraktion bei neutralem pH durchgeführt wird. Somit gilt: je höher der pH, desto mehr Iota-Carrageenan wird in Nu umgewandelt und bei neutralem pH ist die Umwandlung geringer. Wenn allerdings milderer Alkali, zum Beispiel Natriumcarbonat, bei der Extraktion unter Herstellung eines niedrigeren pHs verwendet werden, läßt die Umwandlung Iota-Carrageenan-Konzentrationen in Bereichen der vorliegenden Erfindung zurück.

[0073] Außerdem läuft die Umwandlung von Iota in Nu bei niedrigeren Temperaturen langsamer und bei Temperaturerhöhung gilt das Umgekehrte. Ein anderer Faktor, von dem angenommen wird, daß der die Umwandlungsrate beeinträchtigt, ist das Vorliegen oder das Fehlen mehrwertiger Kationen. Durch sorgfältiges Manipulieren der verschiedenen Faktoren, einschließlich Zeit, Temperatur, pH und ionische Charakteristika kann somit das bevorzugte Verhältnis an Iota- und Nu-Carrageenan erhalten werden.

[0074] Es wurde festgestellt, daß das folgende Extraktionsverfahren zur Herstellung einer Carrageenan-Zusammensetzung, die die gewünschte Kombination aus Nu- und Iota-Formen aufweist, überlegen ist. Eine Extraktion gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Erwärmen eines Carrageenan-haltigen Ausgangsmaterials in einer Lösung mit mildalkalischem pH. Der pH der Extraktion ist basisch und demnach vorzugsweise zwischen etwa 8 und etwa 11,5, bevorzugter zwischen etwa 8,5 und etwa 10,5 und am vorteilhaftesten von etwa 9 bis etwa 10. Da die Temperatur einen Effekt auf den pH haben kann, sollte der pH bei der Arbeitstemperatur bestimmt werden. Ein Erwärmen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 65°C bis etwa 135°C, bevorzugter von etwa 95°C bis etwa 125°C, und am vorteilhaftesten von etwa 110°C bis etwa 121°C durchgeführt. Die Extraktionszeit wird in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH variieren, vorzugsweise aber im Bereich von etwa 10 Minuten bis etwa 200 Minuten, bevorzugter von etwa 20 Minuten bis etwa 120 Minuten und am vorteilhaftesten von etwa 30 Minuten bis etwa 60 Minuten liegen.

[0075] Die Lösung bei mildem alkalischem pH umfaßt eine monovalente kationische Lösung. Vorzugsweise

ist ein mehrwertiges Kation in nicht mehr als Spurenmengen vorhanden. Vorzugsweise ist die Lösung im wesentlichen von mehrwertigem Kation, zum Beispiel zweiwertigem Kation, frei. Vorzugsweise liegt somit ein mehrwertiges Kation in einer Menge von weniger als etwa 5 mg/g Carrageenan-haltigem Ausgangsmaterial, bevorzugt weniger als 3 mg/g, sogar noch bevorzugter weniger als 1 mg/g und am vorteilhaftesten in einer Menge von weniger als 0,75 mg/g vor. Vorzugsweise werden keine mehrwertigen Kationen der Lösung zugesetzt und es liegen nur die Polykationen vor, die als Spurenmengen in den Ausgangsmaterialien vorliegen.

[0076] Die Lösung mit mild alkalischem pH umfaßt vorzugsweise Carbonat- und/oder Bicarbonatsalz eines einwertigen Kations. Vorzugsweise umfaßt das Carbonat- oder Bicarbonatsalz Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat und/oder Ammoniumcarbonat. Die Konzentration des Carbonats oder Bicarbonats beträgt vorzugsweise etwa 0,05 M bis etwa 0,5 M, bevorzugter etwa 0,06 M bis etwa 0,4 M und am vorteilhaftesten etwa 0,07 M bis etwa 0,3 M. In Relation zum Trockengewicht des Ausgangsmaterials, zum Beispiel Meeresalgen, ist das Carbonat oder Bicarbonat vorzugsweise in Mengen von etwa 5 % bis etwa 20 %, bevorzugter von etwa 5 % bis etwa 15 % und am vorteilhaftesten von etwa 5 % bis etwa 11 % des Trockengewichts des Ausgangsmaterials vorhanden.

[0077] Nach der Extraktion wird das resultierende Gemisch vorzugsweise neutralisiert. Die Art, in der die Neutralisierung durchgeführt wird, wird in Abhängigkeit vom pH des Gemisches nach Extraktion variieren. Spezifischerweise kann die Neutralisierung durch Waschen mit Wasser oder durch Zusatz von Säure, einschließlich einer beliebigen Säure, entweder organisch oder anorganisch, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Essigsäure, Zitronensäure, Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄), Phosphorsäure (H₃PO₄), Salpetersäure (HNO₃) und Kohlensäure (H₂CO₃), durchgeführt werden. Die Neutralisierung kann durch Durchperlen von CO₂ durch das Gemisch durchgeführt werden. Vorzugsweise ist der pH des Gemisches nach Neutralisierung etwa 7 bis etwa 9,5.

[0078] Nach Neutralisierung kann das extrahierte Carrageenan vom ungelösten Meeresalgenrückstand abgetrennt werden. Die kann auf eine Vielzahl von Arten durchgeführt werden. Die Filtration kann durch Verfahren durchgeführt werden, welche eine Vakuumfiltration, Druckfiltration oder Zentrifugation umfassen, aber nicht auf diese beschränkt sind. Um eine Filtration zu unterstützen können Papierpulpe, Diatomeenerde oder Filtrierhilfsmittel dem Extraktionsgemisch vor Filtration in ausreichender Menge zugesetzt werden, um einen klaren Extrakt zu erhalten.

[0079] Nachdem das Carrageenan von dem Meeresalgenrückstand abgetrennt wurde, kann das Carrageenan durch Trocknung oder Präzipitation aus dem Lösungsmittel isoliert werden. Die kann auf eine Vielzahl von Arten durchgeführt werden, einschließlich, aber nicht beschränkt, auf Zusatz von organischem Lösungsmittel. Vorzugsweise ist das organische Lösungsmittel eins, das mit Wasser mischbar ist, einschließlich aber nicht beschränkt auf, Alkohole und/oder Ketone. Vorteilhafte Alkohole zu diesem Zweck umfassen Isopropanol, Ethanol oder Methanol, bevorzugter aber Isopropanol. Das präzipitierte Carrageenan kann dann aus dem Lösungsmittelgemisch abgetrennt werden. Nach Abtrennung kann die Carrageenan-Zusammensetzung getrocknet werden.

[0080] Für einige Endanwendungszwecke der erfindungsgemäßen Carrageenan-Zusammensetzungen ist es speziell wünschenswert, daß die Konzentration an mehrwertigen Kationen auf weniger als Spurenmengen reduziert wird. Aus Gründen wie diesem, unter anderem, ist es manchmal wünschenswert, die Carrageenan-Zusammensetzung einem Ionenaustauschverfahren zu unterwerfen. Dieses Verfahren kann auf eine Vielzahl von Arten durchgeführt werden, umfaßt aber vorzugsweise das Aussetzen der Carrageenan-Zusammensetzung einem Ionenaustauscherharz.

[0081] Außerdem können andere Verbindungen während des vorstehend genannten Verfahrens zugegeben werden, wenn dies gewünscht wird. Zum Beispiel ist manchmal ein Antischaummittel, zum Beispiel Siliconöl, während der Extraktion der Carrageenan-Zusammensetzung aus dem Carrageenan-enthaltenden Ausgangsmaterial wünschenswert. Ferner kann ein anderes Geliemittel, zum Beispiel Kappa-Carrageenan auf Wunsch vor Trocknung dem verarbeiteten Gemisch zugesetzt werden. Die Variationen sind zahlreich und die vorliegende Erfindung wird dadurch nicht beschränkt.

[0082] Variationen beim oben beschriebenen Verfahren sind manchmal wünschenswert. Beispielsweise ist es bei einigen Endanwendungen unnötig, die Carrageenan-Zusammensetzungen, wie sie gemäß der vorliegenden Erfindung produziert wurden, von der unlöslichen Meeresalgenfraktion abzutrennen. Dies kann in einer Reihe von Arten erfolgen. Bei einer Variation kann das oben beschriebene Verfahren ohne Abtrennung der Carrageenan-Zusammensetzung von der unlöslichen Meeresalgenfraktion durchgeführt werden. Kurz ausge-

drückt, ein Extraktion wird durchgeführt, wie es oben beschrieben ist, d.h. eine Extraktion wird durch Erwärmen des Ausgangsmaterials in einer Lösung bei mildalkalischem pH und einer Temperatur, die ausreicht, um die Carrageenan-Zusammensetzung zu extrahieren, durchgeführt. Nach der Extraktion kann das resultierende Gemisch in einer Art, wie sie oben beschrieben wurde, neutralisiert werden. Vorzugsweise ist der pH des Gemisches nach Neutralisierung zwischen etwa 7 und etwa 9,5.

[0083] Nach Neutralisierung kann das Gemisch aus extrahiertem Carrageenan und Meeresalgenrückstand durch Trocknung oder durch Präzipitation aus dem Lösungsmittel isoliert werden. Eine Präzipitation kann wie oben beschrieben durchgeführt werden. Das Gemisch aus präzipitiertem Carrageenan und Meeresalgen kann dann aus dem Lösungsmittelgemisch abgetrennt werden. Nach Abtrennung kann das Carrageenan- und Meeresalgen-Gemisch getrocknet werden.

[0084] In einer anderen Variation werden die Meeresalgen (Carrageenanhaltiges Ausgangsmaterial) Bedingungen ausgesetzt, die ausreichend sind, um das Carrageenan zu modifizieren, d.h. Iota-Carrageenan in Nu-Carrageenan im geeigneten Verhältnis umzuwandeln, jedoch nicht zur Entfernung des Carrageenans aus den Meeresalgen führt. Für ein solches Verfahren ist es vorteilhaft, die Temperatur während der Modifikation unter der Temperatur zu halten, bei der Carrageenan aus der unlöslichen Meeresalgenfraktion entfernt wird. Typischerweise betragen die Temperaturen für diese Variation etwa 65°C bis etwa 90°C, bevorzugter etwa 65°C bis etwa 80°C und am vorteilhaftesten etwa 65°C bis etwa 75°C. Die Alkalilösung wird dann von den Meeresalgen abgetrennt. Der pH der alkalibehandelten Meeresalgen kann durch eine geeignete Säure oder durch Waschen mit Wasser eingestellt werden. Die Meeresalgen können dann gewaschen und getrocknet werden. Die abgetrennte Alkalilösung kann recyclet werden, um in anschließenden Alkalibehandlungen von Meeresalgen eingesetzt zu werden. Dieses Verfahren ist von industrieller Bedeutung, da es einfach, effizient, kosteneffektiv ist, abwasserverringert und zu einer verringerten Beeinträchtigung der Umwelt führt.

[0085] Carrageenan-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einer Vielzahl von Produkten verwendet werden; diese umfassen Lebensmittel für Menschen und Tiere, pharmazeutische Produkte, veterinärmedizinische Produkte, Kosmetika, Körperpflegeartikel und Haushaltsprodukte.

[0086] Lebensmittel, die gemäß der vorliegenden Erfindung produziert werden, können ein wässriges Dessert bzw. ein Dessert auf Wasserbasis sein, das als Geliertmittel eine wasserlösliche Carrageenan-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in einer Menge von 0,4 bis etwa 2,5 Gew.% des Endproduktes, bevorzugter in einer Menge von etwa 0,6 bis 1,3 Gew.% enthält. Demnach ist eine Menge an wasserlöslichem Produkt gemäß der Erfindung von 0,4 bis 2,5 Gew.% in einem wässrigen Dessert ein kostengünstiger Ersatz für Gelatine, wobei die wünschenswerten Eigenschaften eines wässrigen Desserts auf Gelatinebasis bezüglich der Temperaturempfindlichkeit, der Gummiartigkeit und des Rings bei und unterhalb von Raumtemperatur und ein wässriges Feeling im Mund bereitgestellt werden.

[0087] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des Produktes, wie es oben definiert wurde, in Milchdesserts oder verarbeiteten Fleischprodukten. Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung des Produktes in Körperpflegeprodukten, zum Beispiel einem Mundpflegeprodukt wie in Zahnpasta oder in Hautpflegeprodukten. Außerdem bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Produkte in pharmazeutischen Anwendungen, zum Beispiel in topischen Produkten, Lotionen und flüssigen Gelsuspensionen, und in Haushaltsanwendungen, zum Beispiel Luftauffrischungsgele oder Reinigungsgele und dgl.

BEISPIELE

[0088] Die Erfindung, die oben allgemein beschrieben wurde, wird nun in den folgenden Beispielen näher beschrieben. Diese Beispiele sollen für einige Ausführungsformen der Erfindung erläuternd sein, die Erfindung aber in keiner Weise beschränken. Weitere Ausführungsformen, sowohl wie die, die einem Fachmann klar werden, als auch die oben beschriebenen sind in der vorliegenden Erfindung enthalten, welche nur durch die Ansprüche beschränkt wird. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind Teile und Prozentangaben usw. Gew.-Teile und Gew.%e.

TESTVERFAHREN

[0089] In den folgenden Beispielen werden erfindungsgemäße Carrageenan-Zusammensetzungen hergestellt. Diese Carrageenan-Zusammensetzungen werden mit Vergleichs-Carrageenan-Zusammensetzungen verglichen. Es werden eine Reihe von Tests mit den erfindungsgemäßen und den Vergleichs-Carrageenan-Zu-

sammensetzungen durchgeführt. Außerdem werden erfindungsgemäße Carrageenan-Zusammensetzungen, Vergleichs-Carrageenan-Zusammensetzungen und Gelatine in Dessertgels verglichen. Auch an diesen Dessert-Gels werden eine Reihe von Tests durchgeführt. Details der Testverfahren zum Testen der Carrageenan-Zusammensetzungen und der Dessertgels werden unten angegeben.

¹³C-NMR VON CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNGEN

[0090] Eine 250 mg-Probe der Carrageenan-Zusammensetzung wurde in 10 ml d₂-H₂O (deutert) gelöst und für 8 Stunden an einem Rotationsmischer gemischt. Der Proben-pH wurde dann gemessen und bei Bedarf auf einen End-pH von 8 eingestellt. Ein Ultraschallabbau wurde für insgesamt 16 Minuten bei einer Temperatur, die 35°C nicht übersteigt, durchgeführt.

[0091] Die Probe wurde dann lyophilisiert und in d₂-H₂O wieder aufgelöst, um eine 5 Gew.%ige Lösung herzustellen. Dann wurden ¹³C-NMR-Spektren entweder an einem AMX-400- oder AMX-500FT NMR-Spektrometer unter den folgenden Bedingungen aufgenommen: Sweep-Breite – 235 ppm; Sondentemperatur – 80°C; Relaxationsverzögerung – 5 Sekunden; Durchführungsmodus – ein Impuls mit nOe (nuclear Overhauser enhancement): Anzahl der Scans – 12 000 bis 16 000.

CHEMISCHE ANALYSE DER CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNG

[0092] Die chemische Analyse basierte auf dem Prinzip, das Galactose- und 3,6-Anhydrogalactose-Reste durch Säurebehandlung von Carrageenan in Galactit und 3,6-Anhydrogalactit umgewandelt werden. Diese Behandlung umfaßt zwei reduzierende Hydrolyseschritte.

[0093] Zuerst wurde eine milde Säurehydrolyse in Gegenwart eine 4-Methyl-morpholin-Boran-Komplexes (MMB) und Trifluoressigsäure (TFA) durchgeführt. Während dieser milden Hydrolyse wurden glycosidische Bindungen gespalten, wobei die 3,6-Anhydrobrücke infolge des Vorliegens von MMB intakt gehalten wurde. Die Galactose-Einheiten im Carrageenan wurden anschließend in Galactit-Reste umgewandelt, wohingegen die 3,6-Anhydrogalactose-Einheiten in 3,6-Anhydrogalactit-Reste umgewandelt wurden. Um eine vollständige reduktive Hydrolyse zu erreichen, wurde eine zweite Hydrolyse mit TFA durchgeführt. Die Zuckeralditole wurden quantitativ durch HPLC analysiert, wobei ein Dionex High Performance Anion Exchange Chromatograph verwendet wurde, der mit einer gepulsten amperometrischen Detektion (PAD) ausgestattet war.

IR-ANALYSE EINER CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNG

[0094] Etwa 5 mg einer pulverförmigen Carrageenan-Probe wurden in 12 ml destilliertem Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen, um eine vollständige Auflösung sicherzustellen. Mehrere Tropfen (9–15) der Lösung wurden dann auf einen 45° ZnSe-Kristall mit einer horizontalen abgeschwächten Gesamreflexion (ATR) gegeben.

[0095] Der Kristall wurde dann unter einer Heizlampe gelegt und die Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, wodurch ein dünner Carrageenan-Film auf dem ATR-Kristall gebildet wurde. Die Probe und der Kristall wurden dann in ein Nicolet MAGNA 550 FT-IR gelegt und unter Verwendung von 100 Scans bei 4 cm⁻¹ Auslösung analysiert.

MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG

[0096] Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Carrageenan-Zusammensetzungen wurden durch Größenausschlußchromatographie (SEC) bestimmt.

[0097] Die Molekulargewichtseichung für die SEC-Säule wurde erhalten, indem Poly(ethylenoxid) (PEO)-Standards mit engem Molekulargewicht verwendet wurden. Demnach sind die erhaltenen Molekulargewichtsmittelwerte auf PEO bezogen und sind keine absoluten Werte.

[0098] Eine Größenausschlußchromatographie wurde nach den folgenden Verfahren durchgeführt. Die Säule bestand aus vier Tosohaas-TSK-Gel-Säulen in Serie (3 GMPWXL-Mischbettsäulen (Part Nr. 08025) und einer G3000PWXL-Säule mit geringer Porengröße (Part Nr. 08021)), die von Supelco, Bellefont, PA erhältlich sind. Die relative Molekulargewichtseichung wurde aus den Peakelutionszeiten eines Standardsatzes von Poly(ethylenoxid)-Standards mit enger Molekulargewichtsverteilung, der von American Polymer Standards Corporation, Mentor, OH erhältlich ist, errechnet.

[0099] Der Kalibrierungssatz umfaßte 22 Standards, deren Peak-Molekulargewicht von 106 bis 1 702 000 reichte. Das Peak-Molekulargewicht eines Standards mit engem Molekulargewicht entspricht der Quadratwurzel von (M_w/M_n) (ASTM-Testmethode D3536–76). Die Kalibrierungskurve ist durch eine polynomiale Kurvenanpassung dritten Grades eines Auftrags von $\log MG$ vs Ve/V_r definiert, worin Ve das Elutionsvolumen des Standards ist und V_r das Volumen des Standards ist und V_r das Elutionsvolumen des Referenzpeaks, Tetrahydrofuran (THF), ist.

[0100] Die Säulen und die Detektorzelle (Hewlett-Packard Differential Refractometer) wurden bei 40°C gehalten. Das verwendete Lösungsmittel (mobile Phase) war 0,10 M Lithiumacetat mit 0,10 M Eisessig (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI). Der Endpunkt der mobilen Phase war 4,8. Der mobilen Phasenvorrat wird mit Helium gespült. Die Strömungsgeschwindigkeit der Analyse ist 1 ml pro Minute. Proben werden in der mobilen Phase mit 0,20 % G/V gelöst und durch ein PVDF-Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm (Millipore Corporation, Bedford, MA) vor Injektion (200 µl) in den Chromatographen filtriert.

[0101] Die angegebenen Molekulargewichte sind die zu PEO äquivalenten Molekulargewichte, wie sie aus der Kalibrierungskurve errechnet wurden. Der Datenerhalt und die Analyse werden unter Verwendung des Millennium 2020 Chromatography Data System GPC-Packets (Waters Corporation, Milford, MA) durchgeführt.

RHEOLOGISCHE CHARAKTERISTIKA

[0102] Die rheologischen Charakteristika von Carrageenan-enthaltenden Präparationen wurden unter Verwendung eines Bohlin-Vor-Rheometers, erhältlich von Bohlin Rheologie AB, SE, durchgeführt. Das Meßsystem war C-25; Amplitude 90 % an einer Kontrollbox; Verdrehungsstab: 10 bis 20 g·cm.

[0103] Die folgenden Messungen wurden durchgeführt: 1) Temperatur-Sweep (Gelierung) von 85°C bis 5°C; Frequenz: 1 Hz; 2) Einstellgeschwindigkeit: 5°C – Endtemperatur 5°C oder 25°C; Frequenz: 1 Hz; 3) Frequenz-Sweep bei 5°C oder 25°C; Frequenz: 0,01 bis 20 Hz; 4) Verformungs-Sweep bei 5°C oder 25°C; Frequenz: 1 Hz und 5) Temperatur-Sweep (Schmelzen) von 5°C oder 25°C bis 85°C; Frequenz 1 Hz.

[0104] Elastizitätsmodul (G' –1 Hz, 5°C) wird wie folgt bestimmt: aus einem Frequenz-Sweep bei 5°C wird eine Ablesung der Verformung bei 1 Hz vorgenommen. Der Verformungs-Sweep wird dann bei 5°C aufgenommen und bei dieser Verformung wird eine Ablesung des Elastizitätsmoduls G' vorgenommen.

[0105] Der Elastizitätsmodul (G' –1 Hz, 25°C) wird wie folgt bestimmt: vom Frequenz-Sweep bei 25°C wird eine Ablesung der Verformung bei 1 Hz vorgenommen. Der Verformungs-Sweep wird dann bei 5°C vorgenommen und eine Ablesung des Elastizitätsmoduls G' wird bei dieser Verformung durchgeführt.

[0106] Der Viskositätsmodul (G'' –0,2 Hz, 5°C) wird wie folgt bestimmt: aus einem Frequenz-Sweep bei 5°C wird eine Ablesung des Viskositätsmoduls, G'' , bei 0,2 Hz vorgenommen.

[0107] Der Schmelzpunkt wird bei $G' = 1$ aus der Temperatur-Sweepkurve gemessen.

TEXTURCHARAKTERISTIKA

[0108] Für die Texturanalyse war das Geliermittel mit 1,2 Gew.% vorhanden. Die Gele wurden mit einem TA-XT2-Textur Analysator, hergestellt von Stable Micro Systems, untersucht. Diese Vorrichtung wurde zur Messung der Bruchfestigkeit, der Gelfestigkeit, der Bruchstrecke und der negativen Fläche verwendet. Die Bruchfestigkeit (BS) ist die Kraft (in Gramm), die erforderlich ist, um das Gel mit einer Sonde mit einem Durchmesser von einem Inch zum Bruchpunkt zu komprimieren. Die Gelfestigkeit (GS) ist die Kraft (in Gramm), die erforderlich ist, um das Gel mit einer Sonde mit einem Durchmesser von einem Inch auf eine vorbestimmte Tiefe von 2 mm, 8 mm und 15 mm zu komprimieren. Die Bruchstrecke (BD) ist der Abstand (in mm), den die Sonde bis zum Brechen des Gels bewegt wird. In diesen Experimenten ist die Sondengeschwindigkeit 1 mm/s. Die negative Fläche (NA) ist die Fläche (g·s) unter der x-Achse, wenn ein Diagramm der Kraft als Funktion der Kompressionszeit, wenn die Sonde aus der Probe gezogen wird, erstellt wird.

BEISPIEL 1 – NATRIUMCARBONAT-EXTRAKTION VON IOTA-CARRAGEENAN AUS EUCHEUMA SPINOSUM

[0109] 1000 g getrocknete Eucheuma spinosum-Meeresalgen (70 % Trockensubstanz) wurden abgewogen und zu einem Gemisch aus 90 g Natriumcarbonat und 7 l Wasser (entsprechend 0,12 mol Na_2CO_3 pro Liter)

in einem Autoklaven gegeben. Das Gemisch wurde dann unter Rühren bei 115°C für 3 Stunden erhitzt.

[0110] Der Druck im Autoklaven wurde reduziert und das Gemisch wurde auf etwa 95°C abgekühlt, wonach das Gemisch mit 3 Volumina Wasser verdünnt wurde, um eine Filtration zu erleichtern. Das Gemisch wurde bei 95°C für weitere 3 Stunden stehengelassen und dann wurde das Gemisch mit Kohlendioxid auf einen pH von etwa 9 bis 9,5 neutralisiert.

[0111] Der Carrageenan-Extrakt wurde durch Filtration an Celite™ 545-Filtrierhilfsmittel, hergestellt von Celite, Island, vom Meeresalgenrest abgetrennt. Das Carrageenan wurde mit 3 Volumina 80%igem Isopropylalkohol präzipitiert und das Präzipitat wurde über Nacht in einer Heizkammer getrocknet.

[0112] Die Ausbeute war 12,7 g pro Liter, was 49,9 % von 100 % Meeresalgen-Trockensubstanz entspricht.

VERGLEICHSBEISPIEL 1 – CALCIUMHYDROXID-EXTRAKTION VON CARRAGEENAN AUS EUCHEUMA SPINOSUM

[0113] Unter Verwendung desselben Verfahrens wie in Beispiel 1 oben, allerdings unter Ersetzen der 90 g Natriumcarbonat pro 7 l Wasser durch 50 g Calciumhydroxid in 7 l Wasser war die erhaltene Ausbeute 10,9 g pro Liter, was 42,2 % von 100 % Meeresalgen-Trockensubstanz entspricht. Somit erhöht die Verwendung von Natriumcarbonat anstelle des herkömmlicherweise verwendeten Calciumhydroxids überraschenderweise die Ausbeute um mehr als 18 %.

BEISPIELE 2 BIS 63 – WEITERE BEISPIELE ZUR EXTRAKTION VON CARRAGEENAN AUS EUCHEUMA SPINOSUM

[0114] Zusätzliche erfinderische Beispiele und Vergleichsbeispiele werden in den Tabellen 2 bis V angegeben. Die in den Tabellen I bis II angegebenen Beispiele werden im wesentlichen so durchgeführt, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, allerdings mit Ausnahme der Unterschiede, die in der Spalte aufgeführt sind, welche mit "Probenbehandlung" gekennzeichnet ist.

[0115] In den Tabellen I bis III werden die folgenden Ausdrücke verwendet: Retention - Zeitraum nach Entfernung des Druckes von dem Autoklaven, in dem das Extraktionsmaterial vor einer weiteren Verarbeitung gehalten wird (Zeitraum zwischen Extraktion und Neutralisierung, zum Beispiel); Konzentrat – hohes Meeresalgen-zu-Wasser-Verhältnis (1:7), verglichen mit Standardverfahren (1:50); UF-Konz. – Ultrafiltrations-Konzentration des Extrakts; Vermahlen (– oder +) – mit oder ohne mechanische Zersetzung des nassen Extraktionsmaterials; vollständig modifiziert – vollständige Umwandlung von Nu- in Iota-Form (oder Mu in Kappa für Chondrus und Gigartina); vollständig, Calcium – vollständige Umwandlung von Nu- in Iota-Form unter Verwendung von Calciumhydroxid; gering modifiziert - unvollständige Umwandlung der Nu- in Iota-Form (und Mu in Kappa); Soda-Natriumcarbonat, Na₂CO₃; Kalk-Calciumhydroxid, Ca(OH)₂; Pottasche-Kaliumcarbonat, K₂CO₃; neutral, HCl - Neutralisierung mit Salzsäure; IA-Calciumionen ausgetauscht mit Natrium unter Verwendung von Na₂CO₃; SUPER IA-Ionenaustausch wie mit IA-plus Behandlung mit Amberlite ABH-252-Ionenaustauschharz; "gewünschte Eigenschaften" wird subjektiv unter Betrachtung aller Eigenschaften zusammen beurteilt und ++, + und – zeigen in hohem Maße erwünschte, erwünschte bzw. unerwünschte organoleptische Eigenschaften an.

TABELLE I

Beispiel	Probenbehandlung	Gewünschte Eigenschaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	MG Dalton
2	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	++	50,96	42,12	0,53		5,46	3,83	0,06	0,19	682648,00
3	7 % Kalk, 90°C, 45 min, neutral, HCl	++	28,00	9,00	56,00						
4	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	++					5,60	3,59	0,02	0,11	668470,00
5	10 % Soda, 98°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	++					3,73	6,02	0,08	0,18	813437,00
6	6,5 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 18 h Retention	++	100,56	18,64	0,36		9,42	1,82	0,06	0,11	642361,00
7	10 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	++	48,00	44,28	0,54		5,15	3,90	0,07	0,23	704892,00
8	13 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	++	105,76	14,20	0,50		9,76	1,39	0,08	0,20	643854,00
9	20 % Soda, 115°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	++	43,31	48,83	0,75	2,73					836602,00

TABELLE I (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Gewünsch- te Eigen- schaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	MG Dalton
10	15 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 3 h Retention	++	47,68	51,89	1,15						763380,00
11	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention	++	45,60	47,92	0,62	3,00					830923,00
12	7 % Kalk, 100°C, 45 min, neutral, HCl	++	28,00	9,00	56,00						
13	26 % Kaliumcarbonat, 110°C, 35 min, 18 h Retention - Vermahlen	++	105,04	12,06	0,53		10,30	1,15	0,09	0,23	669934,00
14	7 % Kalk, 90°C, 120 min, neutral, HCl	++	28,00	9,00	56,00						
15	13,5 % Pottasche, 115°C, 3 h, 18 h Retention	++	106,00	19,24	0,36						
16	15 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	++	47,12	52,00	0,46						806227,00
17	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	+	44,92	47,92	0,29	0,56					626961,00
18	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h, Retention, UF-Konz.	+	38,56	50,64	0,38	0,35					659799,00

Tabelle I (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Gewünsch- te Eigen- schaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	Mg Dalton
19	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	+	45,92	47,40	0,30	0,65					598326,00
20	5 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	+	60,92	36,99	1,17						658450,00
21	20 % Soda, 110°C, 35 min, 1 h Retention - Vermahlen	+					4,04	4,76	0,08	0,02	688665,00
22	8,8 % Kalk, 70°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	+	59,42	22,26	37,26	3,61					609302,00
23	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	+									905864,00
24	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	-	52,03	18,70	29,50	3,59					600120,00
25	5 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 2 h Retention	-	62,00	39,88	0,73						724932,00
26	ATC-Extrakt	-					4,99	1,01	0,11	0,29	462939,00
27	Vollständig modifiziert, Calcium, Chondrus	-					2,34	1,68	3,46	0,01	713255,00
28	26 % Kaliumcarbonat, 110°C, 35 min, 2 h Retention - Vermahlen	-	103,76	11,57	0,64		10,40	1,10	0,11	0,22	729494,00

TABELLE I (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Gewünsch- te Eigen- schaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	MG Dalton
29	Vollständig modifiziert, Calcium, Gigartina	-					2,06	2,65	4,01	0,03	628596,00
30	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Reten- tion, Neutralisieren, IA	-	56,00	39,80	0,70		5,90	3,63	0,07	0,02	504284,00
31	20 % Soda, 70°C, 35 min, 3 h Retention	-	43,96	53,48	1,77	4,72					1010768,00
32	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, ionen- ausgetauscht zu Na	-					2,08	6,43	0,03	0,01	652982,00
33	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	-	44,63	13,19	42,12	3,16					630920,00
34	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	-	44,13	17,25	36,95	6,66					797786,00
35	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + ionenaus- getauscht, Soda	-	37,96	54,96	11,34	1,12					774010,00
36	0 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention	-	60,72	23,00	6,91	8,30					862922,00
37	10,7 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 18 h Retention	-	68,60	27,32	0,72						

TABELLE I (Fortsetzung)

Beispiel	Probenbehandlung	Gewünschte Eigenschaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	Mg Dalton
38	8,8 % Kalk, 115°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	-	47,64	17,32	38,82	5,37					680218,00
39	Gering modifiziert, Calcium, Gigartina	-					1,50	4,02	1,31	0,33	645878,00
40	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	-	58,44	19,83	34,24	1,90					706518,00
41	5,4 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 2 h Retention	-	70,12	25,60	1,49						
42	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum	-					5,25	1,90	3,19	0,02	717524,00
43	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisieren, IA	-	57,20	42,20	0,25						576822,00
44	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	-	55,46	17,61	45,57	5,87					749342,00
45	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisieren, IA	-	56,70	39,60	0,35						520846,00
46	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 2 h Retention	-					5,69	3,85	0,04	0,11	490304,00

TABELLE I (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Gewünsch- te Eigen- schaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	MG Dalton
47	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	-	59,45	19,24	37,61	1,68					756130,00
48	5 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Reten- tion	-	61,52	37,96	0,64		6,41	3,18	0,08	0,19	772906,00
49	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	-	51,11	18,15	34,62	4,73					539613,00
50	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	-	40,04	55,50	0,86						770320,00
51	8,8 % Kalk, 70°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	-	52,56	19,87	32,72	2,34					432346,00
52	7 % Kalk, 100°C, 120 min, neutral, HCl	-	28,00	9,00	56,00						
53	Neutral, Cottonii	-					6,18	1,44	0,26	0,19	244012,00
54	Neutral, Spinosum	-					6,77	1,82	0,89	0,23	513473,00
55	6,5 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	-	96,88	18,64	0,41		9,53	1,82	0,08	0,11	714860,00
56	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, ionen- ausgetauscht zu K	-					12,00	0,93	0,02	0,01	626246,00

TABELLE I (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Gewünschte Eigen- schaften	K mg/g	Na mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	K %	Na %	Ca %	Mg %	MG Dalton
57	8,8 % Kalk, 115°C, 35 min, 18 h Retention - Vermahlen	-	55,80	21,42	24,76	2,87					625218,00
58	1 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention	-	66,80	24,08	4,78	4,50					981139,00

TABELLE II

Beispiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)				IR		
				Iota G4S-DA2 S	Nu G4S-D(2) 6S	Kappa G4S-DA	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
2	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	4,62	33,72	88,70	5,20		1,70	4,40	963,80	3,20
3	7 % Kalk, 90°C, 45 min, neutral, HCl			87,50	8,80		3,70			
4	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	3,89	34,73						965,10	5,60
5	10 % Soda, 98°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	4,00	34,40						966,20	7,60
6	6,5 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 18 h Retention	4,14	33,37						966,50	8,10
7	10 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	4,23	34,04	88,40	6,60		1,80	3,20	964,20	4,00
8	13 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	3,88	33,55	86,50	5,80		4,60	3,10	965,20	5,80
9	20 % Soda, 115°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	4,45	34,40						967,00	9,00

TABELLE II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)				IR		
				Iota G4S-DA2 S	Nu G4S-D(2) 6S	Kappa G4S-DA	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
10	15 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 3 h Retention	4,75	33,77						965,00	5,40
11	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention		34,40							
12	7 % Kalk, 100°C, 45 min, neutral, HCl			92,40	4,70		2,80			
13	26 % Kaliumcarbonat, 110°C, 35 min, 18 h Retention - Vermahlen	4,12	34,12						964,30	4,10
14	7 % Kalk, 90°C, 120 min, neutral, HCl			95,50	2,10		2,40			
15	13,5 % Pottasche, 115°C, 3 h, 18 h Retention			85,80	3,10		5,30	5,80		
16	15 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	4,54	33,92						963,30	2,30
17	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	4,36	32,88	96,70				3,30	962,40	0,70
18	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	4,05	34,83	95,10				4,90	962,40	0,70

TABELLE II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)				IR		
				Iota G4S-DA2 S	Nu G4S-D(2) 6S	Kappa G4S-DA	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
19	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	3,95	33,91	95,90				4,10	962,30	0,50
20	5 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	4,31	33,95						966,60	8,30
21	20 % Soda, 110°C, 35 min, 1 h Retention - Vermahlen	3,87	34,83	85,10	6,70			8,20	965,90	7,00
22	8,8 % Kalk, 70°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	4,59	34,97						965,20	5,80
23	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	4,31	34,35	86,30	7,10			6,60	965,20	5,80
24	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	4,11	33,93						962,30	0,50
25	5 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 2 h Retention	4,42	33,87						967,40	9,70
26	ATC-Extrakt	4,62	22,46						970,00	14,40
27	Vollständig modifiziert, Calcium, Chondrus	5,17	26,62						970,60	15,50
28	26 % Kaliumcarbonat, 110°C, 35 min, 2 h Retention - Vermahlen	5,39	33,22	80,00	11,00			9,00	968,10	11,00

TABELLE II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)				IR		
				Iota G4S-DA2 S	Nu G4S-D(2) 6S	Kappa G4S-DA	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
29	Vollständig modifiziert, Calcium, Gigartina	4,49	30,66	32,60		52,20			967,70	10,30
30	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Reten- tion, Neutralisieren, IA	4,60	33,84	89,90			5,60	4,60	962,50	0,90
31	20 % Soda, 70°C, 35 min, 3 h Retention		34,70							
32	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, ionen- ausgetauscht zu Na	4,65	34,39	96,80		3,20			962,30	0,50
33	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	4,51	34,54						962,10	0,20
34	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	4,82	34,61						962,40	0,70
35	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + ionenaus- getauscht, Soda		34,10							
36	0 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention		31,70							
37	10,7 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 18 h Retention			77,90	11,30		5,00	5,90		

TABELLE II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)					IR	
				Iota	Nu	Kappa	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
				G4S-DA2 S	G4S-D(2) 6S	G4S-DA				
38	8,8 % Kalk, 115°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	4,56	34,19						962,10	0,20
39	Gering modifiziert, Calcium, Gigartina	6,08	33,04	23,90	21,90	54,30			?	?
40	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	4,10	34,23						961,90	(0,20)
41	5,4 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 2 h Retention			82,00	11,70		3,10			
42	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum	5,04	34,05						962,30	0,50
43	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Reten- tion, Neutralisieren, IA	4,07	34,10	92,20			3,20	4,60	962,10	0,20
44	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	4,92	33,94						962,20	0,40
45	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Reten- tion, Neutralisieren, IA	4,12	33,60						962,20	0,40
46	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 2 h Reten- tion	3,61	34,03	81,30	10,30		2,40	6,10	966,20	7,60

TABELLE II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)				IR		
				Iota G4S-DA2 S	Nu G4S-D(2) 6S	Kappa G4S-DA	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
47	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	4,16	34,20						964,00	3,60
48	5 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Reten- tion	5,40	34,29	84,00	10,10		2,10	3,80	966,90	8,80
49	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	3,83	33,66						963,50	2,70
50	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	4,17	33,46						966,30	7,80
51	8,8 % Kalk, 70°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	4,08	34,55						964,30	4,10
52	7 % Kalk, 100°C, 120 min, neutral, HCl			96,90			3,10			
53	Neutral, Cottonii	3,43	24,86						972,00	18,00
54	Neutral, Spinosum	5,34	33,12						967,30	9,60
55	6,5 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	4,36	34,11	87,10	9,40			3,50	967,20	9,40
56	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, ionen- ausgetauscht zu K	4,57	35,01						962,30	0,50

TABELLE II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Polydisp. Index	Sulfat %	NMR (mol%)				IR		
				Iota G4S-DA2 S	Nu G4S-D(2) 6S	Kappa G4S-DA	Stärke	Andere	Peak	mol% Nu
57	8,8 % Kalk, 115°C, 35 min, 18 h Retention - Vermahlen	4,08	34,54						963,30	2,30
58	1 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention		33,50							

Tabelle III

Bei- spiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse						pH	
			3,6 AG (% AM)	8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruch- festig- keit	Zurück- gelegte Strecke	Negative Fläche	Vor- Extr.	Nach Extr.
2	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	88,00	62,82	145,12	399,37	27,47	-2478,63			
3	7 % Kalk, 90°C, 45 min, neutral, HCl									
4	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Reten- tion		74,44	167,67	521,06	29,95	-3288,43			
5	10 % Soda, 98°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen		47,96	101,65	403,40	31,77	-1476,00			
6	6,5 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 18 h Retention		55,60	125,07	400,42	30,67	-2016,36			
7	10 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Reten- tion	88,00	70,90	156,55	503,19	29,43	-3702,39			
8	13 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Re- tention		71,98	162,45	332,01	26,48	-3323,80			
9	20 % Soda, 115°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	80,00	34,22	75,07	261,02	30,26	-912,97	9,79	9,42	

Tabelle III (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse						pH	
			3,6 AG (% AM)	8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruch- festig- keit	Zurück- gelegte Strecke	Negative Fläche	Vor Extr.	Nach Extr.
10	15 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 3 h Retention	82,00	54,79	123,35	485,69	31,71	-1760,84			
11	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention	82,00								
12	7 % Kalk, 100°C, 45 min, neutral, HCl									
13	26 % Kaliumcarbonat, 110°C, 35 min, 18 h Retention - Vermahlen		60,55	131,29	286,39	26,54	-2515,30			
14	7 % Kalk, 90°C, 120 min, neutral, HCl									
15	13,5 % Pottasche, 115°C, 3 h, 18 h Retention									
16	15 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	92,00	60,01	134,80	407,31	29,45	-2590,33			
17	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	90,00	55,96	121,76	289,74	25,75	-2591,11			
18	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	90,00	56,62	126,37	267,12	25,06	-2367,09			

Tabelle III (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse						pH	
			3,6 AG (% AM)	8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruch- festig- keit	Zurück- gelegte Strecke	Negative Fläche	Vor Extr.	Nach Extr.
19	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	92,00	52,69	116,36	240,83	24,15	-2377,64			
20	5 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	80,00	39,68	92,34	309,15	30,07	-1041,70			
21	20 % Soda, 110°C, 35 min, 1 h Retention - Vermahlen		42,59	95,00	285,29	28,67	-1234,74			
22	8,8 % Kalk, 70°C, 35 min, 3 h Retention -V ermahlen	86,00	41,00	93,47	370,58	31,25	-1098,40	10,65	10,72	
23	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen		52,92	110,84	791,99	33,99	-765,40			
24	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	102,00	41,24	97,30	217,89	24,75	-1792,57	10,45	10,05	
25	5 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 2 h Retention	80,00	23,20	52,57	197,98	30,97	-453,47			
26	ATC-Extrakt				1990,49	4,44	-4888,45			
27	Vollständig modifiziert, Calcium, Chondrus									
28	26 % Kaliumcarbonat, 110°C, 35 min, 2 h Retention - Vermahlen		29,04	65,59	207,76	29,47	-527,62			

Tabelle III (Fortsetzung)

Beispiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse						pH			
			3,6 AG (% AM)	8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruch- festig- keit	Zurück- gelegte Strecke	Negative Fläche	Vor Extr.	Nach Extr.		
29	Vollständig modifiziert, Calcium, Gigartina											
30	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Reten- tion, Neutralisieren, IA	98,00	36,75	82,81	152,17	22,13			-1271,75			
31	20 % Soda, 70°C, 35 min, 3 h Retention	80,00										
32	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, ionen- ausgetauscht zu Na		50,40	114,53	290,38	25,05			-1962,90			
33	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	98,00	49,73	116,65	268,52	25,33			-2546,64		10,60	10,22
34	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	94,00	43,84	100,49	316,15	27,72			-2493,44		10,56	10,10
35	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + ionenaus- getauscht, Soda	98,00										
36	0 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention	75,00										
37	10,7 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 18 h Retention											

Tabelle III (Fortsetzung)

Beispiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse						pH	
			3,6 AG (% AM)	8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruchfestigkeit	Zurückgelegte Strecke	Negative Fläche	Vor Extr.	Nach Extr.
38	8,8 % Kalk, 115°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	96,00	53,33	123,86	349,52	27,25	-3193,31	10,60	10,11	
39	Gering modifiziert, Calcium, Gigartina									
40	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	98,00	47,95	112,75	379,07	27,76	-2187,26	10,34	9,95	
41	5,4 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 2 h Retention									
42	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum		29,00	66,78	147,77	24,52	-1106,19			
43	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisieren, IA	98,00	34,41	77,68	150,32	22,64	-1157,18			
44	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention + Vermahlen	96,00	45,22	103,88	397,88	28,83	-2136,56	10,50	10,03	
45	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisieren, IA	96,00	32,30	71,17	141,98	23,05	-1046,29			
46	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 2 h Retention		36,91	84,26	190,64	26,48	-931,34			

Tabelle III (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse						pH	
			3,6 AG (% AM)	8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruch- festig- keit	Zurück- gelegte Strecke	Negative Fläche	Vor Extr.	Nach Extr.
47	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	102,00	49,49	114,15	377,27	27,68	-2276,50	10,47	10,10	
48	5 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Reten- tion	80,00	42,53	94,21	375,58	31,79	-1168,95			
49	8,8 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	96,00	38,25	87,16	194,36	24,08	-1687,69	10,55	10,10	
50	20 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention - Vermahlen	80,00	40,12	91,14	425,27	31,72	-952,67			
51	8,8 % Kalk, 70°C, 35 min, 18 h Retention + Vermahlen	98,00	57,67	127,01	244,68	22,39	-2748,06	11,10	10,61	
52	7 % Kalk, 100°C, 120 min, neutral, HCl									
53	Neutral, Cottonii									
54	Neutral, Spinosum									
55	6,5 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention		38,33	87,10	277,03	29,90	-1045,75			
56	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, ionen- ausgetauscht zu K		47,22	112,49	275,48	25,07	-1799,16			

Tabelle III (Fortsetzung)

Bei- spiel	Probenbehandlung	Chemikalie	Texturanalyse					pH	
			8 mm Kraft (g)	15 mm Kraft (g)	Bruch- festig- keit	Zurück- gelegte Strecke	Negative Fläche	Vor Extr.	Nach Extr.
57	8,8 % Kalk, 115°C, 35 min, 18 h Retention - Vermahlen	3,6 AG (% AM) 96,00	46,68	103,64	211,38	23,77	-1527,95	10,27	10,00
58	1 % Soda, 110°C, 35 min, 3 h Retention	75,00							

BEISPIEL 64 – VERWENDUNG EINER CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNG IN MODELLGELEN FÜR DESSERTS AUF WASSERBASIS

[0116] Die in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 produzierten Carrageenane wurden in einem Modelldessert auf Wasserbasis beurteilt, wie es unten beschrieben wird.

Ingredienzien	Teile
Feiner (30 mesh) Zucker (Saccharose)	15,00
Trikaliumcitratmonohydrat	0,30
Calciumchloriddihydrat	0,15
Wasserfreie Zitronensäure	0,20
Geliermittel	X
Entmineralisiertes Wasser	84,35-X
Insgesamt	100,00
Carrageenan: X = 1,0 oder 1,20	
Gelatine: X = 1,2 oder 2,00	

[0117] Die trockenen Ingredienzien wurden abgewogen und gut gemischt und siedendes Wasser wurde unter kräftigem Rühren zugesetzt, um eine Lösung zu bilden. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Lösung in zwei Portionen für eine rheologische Analyse und ein Texturanalyse aufgeteilt.

[0118] Die rheologischen Charakteristika der Dessertzubereitung wurden bei 5°C und bei 25°C mit Hilfe eines Rheometers Bohlin VOR, erhältlich von Bohlin Rheologi AG, SE, unter Verwendung eines Bohlin-Meßbechers C-25 bestimmt. Die erste Portion wurde heiß (mindestens 80°C) in den Becher transferiert und in kontrollierter Weise geliert. Während der Gelierung wurde ein Temperatur-Sweep (Gelierung), eine Härtingratenbestimmung, ein Frequenz-Sweep ([Fig. 2](#)), ein Verformungs-Sweep ([Fig. 1A–Fig. 1F](#)) und ein Temperatur-Sweep (Schmelzen) gemessen. In den Verformungs-Sweepkurven ([Fig. 1A–Fig. 1F](#)) wird G'/in aus dem linearen Teil der Kurve G' vs-Verformung abgelesen und G'/in ist der Wert in Pa im linearen Teil der Kurve. Es wurden Messungen durchgeführt, wie es im Abschnitt Testverfahren beschrieben wurde. Die folgende TABELLE IV zeigt die erhaltenen rheologischen Werte.

TABELLE IV – Rheologische Charakteristika von Dessert-Zubereitungen

Gelier- mit- tel ⁽¹⁾	Elasti- zitäts- modul G', 5°C	Gel- Festigkeits- verlust		Viskosi- täts- modul G".Pa 0,2Hz 5°C	G'/G" 0,2 Hz 5°C	Komplex- viskosi- tät μ Pa, 25°C, 5 Hz	Phasen- win- kel ⁽³⁾ δ . 5°C, 5 Hz
		$\Delta G'$ Pa	%				
1,2 % Bsp. 1 ⁽²⁾	247	79	32	10,9	23	5,6	3,4
1,2 % Vgl.- bsp. 1	188	(-4)	(-2)	7,4	25	0,1	2,6
1,2 % Gela- tine	198	137	99	4,5	31	0,2	3,2
1,0 % Bsp. 1	278	158	56	6,1	46	3,9	2,5
2 % Gela- tine ⁽²⁾	610	573	94	26	24	2,1	4,3
<p>1. Dessert-Zubereitung auf Wasserbasis, pH = 4,3</p> <p>2. Die rheologischen Daten basieren auf einer Messung, außer für das Geliermittel Beispiel 1 und Gelatine (2 %), bei denen die Daten der Mittelwert von 3 Messungen sind</p> <p>3. Der Phasenwinkel wird durch die folgende Formel angegeben: $\tan \delta = G''/G'$</p>							

[0119] Die folgende Tabelle V zeigt die rheologischen Charakteristika bestimmter Beispiele, einschließlich Beispiele 59 bis 63. Die Beispiele wurden wie in Beispiel 74 hergestellt und das Geliermittel war in jedem Beispiel mit 1,2 Gew.% enthalten. Das heißt, eine Lösung mit den folgenden Komponenten (in Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile) wurde für jedes Beispiel hergestellt: feiner Zucker – 15,00; Trikaliumcitratmonohydrat – 0,30; Calciumchloriddihydrat – 0,15; wasserfreie Zitronensäure – 0,20; Geliermittel (Carrageenan-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung oder Vergleichs-Carrageenan-Zusammensetzung) – 1,20 und entmineralisiertes Wasser – 8,15. Die trockenen Ingredienzien wurden abgewogen und gut vermischt und es wurde kochendes Wasser unter kräftigem Rühren zugegeben, um eine Lösung zu bilden. Die Lösung wurde heiß in den Becher des Bohlin VOR-Rheometers übertragen und wie oben beschrieben getestet.

TABELLE V - PHYSIKALISCHE CHARAKTERISTIKA VON ERFINDUNGSGEMÄßEN UND VERGLEICHS-CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNGEN

Beispiel Nr.	Probenbehandlung	Elastizitätsmodul G' -1 Hz, 5°C	Elastizitätsmodul G' -1 Hz, 25°C	Gel-Festigkeitsverlust %ΔG' zwischen 5°C und 25°C	Viskositätsmodul G''-0,2 Hz, 5°C	Schmelzpunkt
2	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	291 ± 10,5	136 ± 5,0	53	10,4 ± 0,4	
3	7 % Kalk, 90°C, 45 min, Neutralisierung, HCl	365 ± 1,4	161 ± 0,7	56	17,3 ± 0,2	60,8
4	9 % Soda, 115°C, 35 min (Konzentrat), 18 h Retention	244 ± 9,5	126 ± 8,5	48	10,7 ± 7,6	54,5
8	13 % Kaliumcarbonat, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	315 ± 5,7	177 ± 7,1	44	18,1 ± 1,9	52,0
12	7 % Kalk, 100°C, 45 min, Neutralisierung, HCl	401 ± 60,6	251 ± 5,7	37	19,7 ± 7,7	63,9
14	7 % Kalk, 90°C, 120 min, Neutralisation, HCl	476 ± 2,8	263 ± 0,7	45	25,1 ± 1,7	65,5
17	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	226 ± 15,6	162 ± 1,4	28	8,00 ± 1,4	
18	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	232 ± 41,2	150 ± 0,7	36	7,68 ± 5,2	55,3
19	10 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 3-5 h Retention, UF-Konz.	221 ± 18,8	154 ± 10,4	31	8,55 ± 1,3	

TABELLE V - PHYSIKALISCHE CHARAKTERISTIKA VON ERFINDUNGSGEMÄßEN UND VERGLEICHS-CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNGEN

Beispiel Nr.	Probenbehandlung	Elastizitätsmodul G' -1 Hz, 5°C	Elastizitätsmodul G' -1 Hz, 25°C	Gel-Festigkeitsverlust %ΔG' zwischen 5°C und 25°C	Viskositätsmodul G''-0,2 Hz, 5°C	Schmelzpunkt
20	5 % Soda, 115°C, 3 h (Konzentrat), 2 h Retention	287 ± 31	129	54		
21	20 % Soda, 110°C, 35 min, Vermahlen	254 ± 7,1	177 ± 12,5	28	8,2 ± 2,3	
37	10,7 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 18 h Retention	66 ± 1,0	18,4 ± 0,2	72	0,92 ± 0,1	
41	5,4 % (NH ₄) ₂ CO ₃ , 115°C, 3 h, 2 h Retention	79,3 ± 4,1	23 ± 1,7	72	1,11 ± 0,2	
43	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisierung, IA	148 ± 8,7	120 ± 7,9	19	3,87 ± 1,0	
45	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisierung, IA	154 ± 2,5	127 ± 3,1	17	3,31 ± 0,5	
30	Vollständig, Calcium, 110°C, 35 min, keine Retention, Neutralisierung, IA	138 ± 2,8	108 ± 3,5	22	2,86 ± 0,6	
42	Vollständig modifiziert, Calcium, Spinosum, HF aus Pflanzen	109 ± 1,2	101 ± 1,0	8	0,98 ± 0,3	
52	7 % Kalk, 100°C, 120 min, Neutralisierung, HCl	255 ± 6,4	218 ± 0,7	14	13,2 ± 0,3	69,7
59	5 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention	126 ± 0,7	120 ± 0,7	5	466 ± 0,1	

TABELLE V - PHYSIKALISCHE CHARAKTERISTIKA VON ERFINDUNGSGEMÄßEN UND VERGLEICHS-CARRAGEENAN-ZUSAMMENSETZUNGEN

Beispiel Nr.	Probenbehandlung	Elastizitätsmodul G' -1 Hz, 5°C	Elastizitätsmodul G' -1 Hz, 25°C	Gel-Festigkeitsverlust %ΔG' zwischen 5°C und 25°C	Viskositätsmodul G'' -0,2 Hz, 5°C	Schmelzpunkt
60	5 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention, IA	165 ± 10,6	146 ± 1,4	11	5,47 ± 0,7	
61	5 % Kalk, 110°C, 35 min, 3 h Retention, IA	95 ± 2,1	60 ± 2,1	38	2,99 ± 0,1	
62	5 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention, SUPER IA	330 ± 1,4	200 ± 9,2	39	8,08 ± 0,4	
63	5 % Kalk, 110°C, 35 min, 18 h Retention, IA	161 ± 14,0	118 ± 2,1	27	4,34 ± 1,9	

[0120] Eine zweite Portion der Proben von Beispiel 64 wurde in Kristallisierschalen gegossen und Kühlen und Gelieren gelassen, um dann die Textureigenschaften, die unten angegeben sind, zu messen. Für die Texturanalyse war das Geliermittel in einer Menge von 1,2 Gew.% vorhanden. Die Gele wurden an einem TA-XT2-Texture Analyzer, hergestellt von Stable Micro Systems, getestet. Diese Vorrichtung wurde zur Messung der Bruchfestigkeit, Gelfestigkeit, der Bruchstrecke und der negativen Fläche verwendet. Die Bruchfestigkeit (BS) ist die Kraft (in Gramm), die erforderlich ist, um das Gel mit einer Sonde mit einem Durchmesser von 1 Inch zum Bruchpunkt zu komprimieren. Die Gelfestigkeit (GS) ist die Kraft (in Gramm), die erforderlich ist, um das Gel zu einer vorbestimmten Tiefe von 2 mm, 8 mm und 15 mm zu komprimieren, und zwar mit einer Sonde mit einem Durchmesser von 1 Inch. Die Bruchstrecke (BD) ist die Strecke (in mm), die die Sonde sich bis zum Brechen eines Gels bewegt. In diesen Experimenten ist die Sondengeschwindigkeit 1 mm/s. Die negative Fläche (NA) ist die Fläche (g·s) unter der X-Achse, wenn die Kraft als Funktion der Kompressionszeit aufgetragen wird, wenn die Sonde aus der Probe herausgezogen wird (siehe Tabellen VI-VIII).

TABELLE VI – Messung bei 5°C

Probe	GS, 2 mm	GS, 15 mm	BS	BD	NA
Beispiel 1	17,0	157,8	410,3	28,4	-3460,5
Vgl.-bsp. 1	7,2	66,8	147,8	24,5	-1106,2
Gelatine	31,2	393,1	878,8	21,9	-2885,8

TABELLE VII – Messungen bei 25°C

Probe	GS, 2 mm	GS, 15 mm	BS	BD	NA
Beispiel 1	10,0	83,5	140,8	24,6	-990,0
Vgl.-bsp. 1	6,6	54,4	100,3	23,9	-826,9
Gelatine	4,8	66,8	139,5	26,9	-753,0

TABELLE VIII – Änderung in % von 5°C bis 25°C

Probe	GS, 2 mm	GS, 15 mm	BS	BD	NA
Beispiel 1	41	47	66	13	71
Vgl.-bsp. 1	9	19	32	3	25
Gelatine	85	83	84	-23	74

[0121] Dessert-Gels der Erfindung wurden durch eine Gruppe in der sensorischen Analyse geübter Personen auch organoleptisch beurteilt. Die Analyse des sensorischen Profils wurde unter Verwendung einer Gruppe von elf Testmitgliedern durchgeführt. Die Testpersonen wurden bezüglich der Texturalelemente für Wasser-Desserts und Gele trainiert; einschließlich bezüglich 1) Adhäsionsvermögen, 2) Elastizität, 3) Härte, 4) Schneidfähigkeit, 5) erster Biß, 6) Brüchigkeit, 7) Kohäsionsvermögen, 8) Aromafreisetzung, 9) Gummiartigkeit und 10) Saftigkeit. Während des Trainings wurden gängige sprachliche Gelattributioncharakterisierungen und eine 9 Punkte (1 bis 9)-Referenzskala für die sensorischen Attribute erarbeitet. Während der Beurteilungen wurde jede Probe entsprechend einem wohl ausgewogenen Standardblockkonzept präsentiert. Jedes Testgruppenmitglied beurteilte identische Proben bei zwei verschiedenen Gelegenheiten. Ein direkter Vergleich der Proben war unmöglich, da alle Proben einem auf einmal präsentiert wurden. Die endgültigen sensorischen Punktbewertungen wurden statistisch analysiert und der Gesamtdurchschnitt für jede Probe wurde für jedes der Texturalelemente erzeugt.

[0122] Die [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) veranschaulichen die Resultate des Testens durch sensorisch trainierte Personen für Wassergele gemäß Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 1 und Gelatine wie auch andere Beispiele gemäß den beschriebenen Carrageenan-Zusammensetzungen. [Fig. 3](#) zeigt einen Vergleich zwischen Gelatine und GENUGEL™ WP-81.

[0123] [Fig. 4](#) zeigt einen Vergleich von Dessertgelen, die gemäß Beispiel 64 produziert worden waren. Für

Gelatine ist die verwendete Menge 2 Gew.-Teile. Für Test A ist das Geliermittel 1,2 Gew.-Teile und umfaßt 93 % Carrageenan, das gemäß Beispiel 1 produziert wurde, und 7 % Kappa-Carrageenan.

[0124] Für Test B ist das Geliermittel 0,462 Gew.-Teile und umfaßt 53,7 % Carrageenan-Zusammensetzung von Beispiel 1, 27,6 % Kappa-Carrageenan und 18,6 % Robinienbohngummi. In Test B wird feiner Zucker (30 mesh) in einer Menge von 15,738 Gew.-Teilen und entmineralisiertes Wasser in einer Menge von 83,15 Gew.-Teilen verwendet.

[0125] Für Test C ist das Geliermittel 1,2 Gew.-Teile und umfaßt das Geliermittel 100 % der Carrageenan-Zusammensetzung von Beispiel 1.

[0126] Aus den obigen Resultaten wird klar, daß die vorliegende, wie sie in Beispiel 1 ausgeführt ist, gegenüber anderen Carrageenanen wie sie in Vergleichsbeispiel 1 dargestellt sind, in der Leistungsfähigkeit überlegen ist.

[0127] Die Daten für NA bei 5°C wie auch bei 25°C zeigen auch, daß die erfindungsgemäßen Carrageenan-Zusammensetzungen einen höheren Grad der Adhäsionsfähigkeit zeigen und daß das andere Carrageenan, speziell bei 5°C, ein wesentlich geringeres Adhäsionsvermögen zeigt. Bezüglich der Bruchfestigkeit produzieren die Carrageenan-Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung Bruchfestigkeiten, die Gelatine wesentlich näher kommen als die anderen Carrageenane; bei einem Vergleich der Veränderung der Bruchfestigkeit von 5°C bis 25°C ist zu erkennen, daß die erfindungsgemäßen Carrageenan-Zusammensetzungen einen wesentlich höheren Grad an Temperaturempfindlichkeit zeigen als andere Carrageenane.

[0128] Insgesamt zeigen diese Resultate, daß die vorliegende Erfindung in einer Carrageenan-Zusammensetzung resultiert, deren Geleigenschaften denen von Gelatine beträchtlich näher kommen als die Geleigenschaften anderer Carrageenane.

[0129] Die vorstehenden Beispiele können mit ähnlichem Erfolg wiederholt werden, indem die allgemein und spezifisch beschriebenen Bestandteile und/oder Betriebsbedingungen der vorliegenden Erfindung für die in den vorstehenden Beispielen verwendeten eingesetzt werden. Aus den vorstehenden Beschreibungen kann der Fachmann leicht die wesentlichen Charakteristika der vorliegenden Erfindung erkennen und ohne vom Rahmen derselben abweichen, kann er verschiedene Veränderungen und Modifikationen der Erfindung vornehmen, um sie an verschiedene Verwendungen und Bedingungen anzupassen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die 79–95 mol-% Iota-Carrageenan und 0,1–10 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfaßt; die einen Verlust des Elastizitätsmoduls %ΔG' zwischen 5 und 25°C von mehr als 20 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel; und eine Veränderung der Gelfestigkeit, 2 mm, von 5–25°C von mehr als 20 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die 82–92 mol-% Iota-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfaßt.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, die 85–89 mol-% Iota-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfaßt.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die 3–9,5 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfaßt.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, die 5–7 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfaßt.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Zusammensetzung ein Molekulargewicht von mehr als 600 kD zeigt, gemessen mittels Grössenausschlusschromatografie und verglichen mit Poly(ethylenoxid)-Standards.
7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, worin die Zusammensetzung ein Molekulargewicht von

600–1.000 kD aufweist, gemessen mittels Grössenausschlusschromatografie und verglichen mit Poly(ethylenoxid)-Standards.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 in Kombination mit einem Geliermittel, das mindestens eines umfasst, ausgewählt aus Niedermethoxypectin, Robinienbohngummi, Furcellaran, Agar, Gellangummi, Kappa-Carrageenan, Gelatine, Xanthangummi, Alginat und Kombinationen daraus.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin das Geliermittel mindestens eines umfasst, ausgewählt aus Kappa-Carrageenan und Robinienbohngummi.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, die einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, die einen Schmelzpunkt von 45°C bis weniger als 60°C in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, die ein Elastizitätsmodul, G' -1 Hz bei 5°C, von mehr als 200 Pa in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, die ein Elastizitätsmodul, G' -1 Hz bei 5°C, von mehr als 200 bis 400 Pa in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, die ein Elastizitätsmodul, G' -1 Hz bei 25°C, von weniger als 200 Pa in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, die ein Elastizitätsmodul, G' -1 Hz bei 25°C, von 80 Pa bis weniger als 200 Pa in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 14, die einen Verlust des Elastizitätsmoduls, $\% \Delta G'$ zwischen 5 und 25°C, von mehr als 20 bis 80 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, die ein Viskositätsmodul, G'' -0,2 Hz bei 5°C, von mehr als 5 Pa in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 17, die ein Viskositätsmodul, G'' -0,2 Hz bei 5°C, von mehr als 5 bis 25 Pa in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, die eine Bruchfestigkeit bei 5°C von 200–600 g in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 19, die eine Bruchfestigkeit bei 25°C von 110–160 g in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, die eine Veränderung der Bruchfestigkeit von 5–25°C von 40–80 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

22. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, die eine Gelfestigkeit, 2 mm, bei 5°C von 10–25 g in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

23. Zusammensetzung gemäss Anspruch 22, die eine Gelfestigkeit, 2 mm, bei 25°C von 7–15 g in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

24. Zusammensetzung gemäss Anspruch 23, die eine Veränderung der Gelfestigkeit, 2 mm, von 5–25°C von mehr als 20–60 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

25. Zusammensetzung gemäss Anspruch 24, die eine Gelfestigkeit, 15 mm, bei 5°C von 100–300 g in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

26. Zusammensetzung gemäss Anspruch 25, die eine Gelfestigkeit, 15 mm, bei 25°C von 60–90 g in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

27. Zusammensetzung gemäss Anspruch 26, die eine Veränderung der Gelfestigkeit, 15 mm, von 5–25°C von mehr als 20–60 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
28. Zusammensetzung gemäss Anspruch 27, die eine Bruchstrecke bei 5°C von 20–30 mm in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
29. Zusammensetzung gemäss Anspruch 28, die eine Bruchstrecke bei 25°C von 20–26 mm in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
30. Zusammensetzung gemäss Anspruch 29, die eine Veränderung der Bruchstrecke von 5–25°C von 5–20 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
31. Zusammensetzung gemäss Anspruch 30, die eine negative Fläche bei 5°C von 1.500–4.000 g-sek in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
32. Zusammensetzung gemäss Anspruch 31, die eine negative Fläche bei 25°C von 900–1.200 g-sek in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
33. Zusammensetzung gemäss Anspruch 32, die eine Veränderung der negativen Fläche von 5–25°C von 50–80 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
34. Zusammensetzung, die 79–95 mol-% Iota-Carrageenan und 0,1–10 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, umfasst, und die ein Elastizitätsmodul, G'–1 Hz bei 5°C, von mehr als 200 Pa, ein Elastizitätsmodul, G'–1 Hz bei 25°C von weniger als 200 Pa, ein Viskositätsmodul, G''–0,2 Hz bei 5°C, von mehr als 5 Pa und einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
35. Zusammensetzung gemäss Anspruch 34, die ein Molekulargewicht von mehr als 600 kD zeigt, gemessen mittels Grössenausschlusschromatografie und verglichen mit Poly(ethylenoxid)-Standards.
36. Verfahren zur Herstellung einer Carrageenanzusammensetzung, das die Kontaktierung von carrageenanhaltigem Material mit einer basischen, monovalenten, kationischen Lösung unter solchen Zeit-, Temperatur-, pH-Wert- und ionischen Bedingungen umfasst, dass eine Carrageenanzusammensetzung mit 79–95 mol-% Iota-Carrageenan und 0,–10 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, erhalten wird.
37. Verfahren gemäss Anspruch 36, das die Kontaktierung von carrageenanhaltigem Material mit einer basischen, monovalenten, kationischen Lösung für einen Zeitraum von 10–200 Minuten bei einer Temperatur von 65–135°C umfasst, worin die basische, monovalente, kationische Lösung einen pH-Wert von 8–11,5 und eine Konzentration an Carbonat oder Bicarbonat von 0,05–0,5 M aufweist, wodurch eine Carrageenanzusammensetzung mit 79–95 mol-% Iota-Carrageenan und 0,1–10 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, erhalten wird.
38. Verfahren gemäss Anspruch 36, worin die basische, monovalente, kationische Lösung mindestens eines umfasst, ausgewählt aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Ammoniumcarbonat und Kombinationen daraus.
39. Verfahren gemäss Anspruch 36, worin die Lösung Carbonat- oder Bicarbonatsalz monovalenter Kationen in einer Menge von 5–20 % des Trockengewichts des Ausgangsmaterials umfasst.
40. Verfahren zur Herstellung einer Carrageenanzusammensetzung, das die Behandlung von carrageenanhaltigem Material mit einer basischen, monovalenten, kationischen Lösung unter solchen Zeit-, Temperatur-, pH-Wert- und ionischen Bedingungen umfasst, dass eine Carrageenanzusammensetzung erhalten wird, die ein Elastizitätsmodul, G'–1 Hz bei 5°C, von mehr als 200 Pa, ein Elastizitätsmodul, G'–1 Hz bei 25°C, von weniger als 200 Pa, ein Viskositätsmodul, G''–0,2 Hz bei 5°C, von mehr als 5 Pa und einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.
41. Carrageenanzusammensetzung, die Iota-Carrageenan und Nu-Carrageenan umfasst, und ein Elastizitätsmodul, G'–1 Hz bei 5°C, von mehr als 200 Pa, ein Elastizitätsmodul, G'–1 Hz bei 25°C, von weniger als 200 Pa, ein Viskositätsmodul, G''–0,2 Hz bei 5°C, von mehr als 5 Pa und einen Schmelzpunkt von weniger als 60°C in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

42. Verfahren zur Herstellung einer Carrageenanzusammensetzung, das die Behandlung von carrageenanhaltigem Material mit einer Lösung mit einem pH-Wert von 8–11,5 bei einer Temperatur von 65–90°C für einen Zeitraum von 10–200 Minuten umfasst, wodurch 79–95 mol-% Iota-Carrageenan und 0,1–10 mol-% Nu-Carrageenan, gemessen mittels ¹³C-NMR, erzeugt werden; sowie Abtrennung des behandelten Ausgangsmaterials aus der Lösung; Einstellung des pH-Werts des Ausgangsmaterials; Waschen des behandelten Ausgangsmaterials; und Trocknen des behandelten Ausgangsmaterials.

43. Nahrungsmittel, das die Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 umfasst.

44. Nahrungsmittel gemäss Anspruch 43, worin das Nahrungsmittel Wasserdesserts, Milchdesserts oder verarbeitete Fleischprodukte umfasst.

45. Nahrungsmittel gemäss Anspruch 43, das 0,4–2,5 Gew.% Carrageenanzusammensetzung umfasst.

46. Nahrungsmittel gemäss Anspruch 43, das 0,6–1,3 Gew.% Carrageenanzusammensetzung umfasst.

47. Pharmazeutische Zubereitung, die die Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 umfasst.

48. Pharmazeutische Zubereitung gemäss Anspruch 47, worin die pharmazeutische Zubereitung eine orale, topische oder veterinärmedizinische pharmazeutische Zubereitung ist.

49. Hygieneprodukt oder Haushaltsprodukt, das die Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 umfasst.

50. Produkt gemäss Anspruch 49, worin das Produkt eine Hautpflegezusammensetzung oder Zahnpasta umfasst.

51. Hygieneprodukt gemäss Anspruch 49, worin das Produkt ein Luftauffrischergel oder Reinigungsgel umfasst.

52. Zusammensetzung, die Iota-Carrageenan und Nu-Carrageenan umfasst, worin das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan grösser ist als 6:1, und die einen Verlust des Elastizitätsmoduls, % $\Delta G'$ zwischen 5 und 25°C, von mehr als 20 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel; und eine Veränderung der Gelfestigkeit, 2 mm, von 5–25°C, von mehr als 20 % in einem 1,2 Gew.-%-igen wässrigen Gel zeigt.

53. Zusammensetzung gemäss Anspruch 52, worin das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan mehr als 6:1 bis etwa 1.000:1 beträgt.

54. Zusammensetzung gemäss Anspruch 53, worin das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan 8:1–100:1 ist.

55. Zusammensetzung gemäss Anspruch 54, worin das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan 9:1–25:1 ist.

56. Zusammensetzung gemäss Anspruch 55, worin das Molverhältnis von Iota-Carrageenan zu Nu-Carrageenan 10:1–20:1 ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

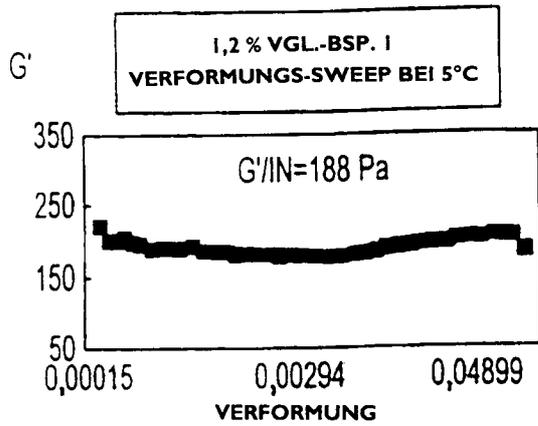


FIG. 1A

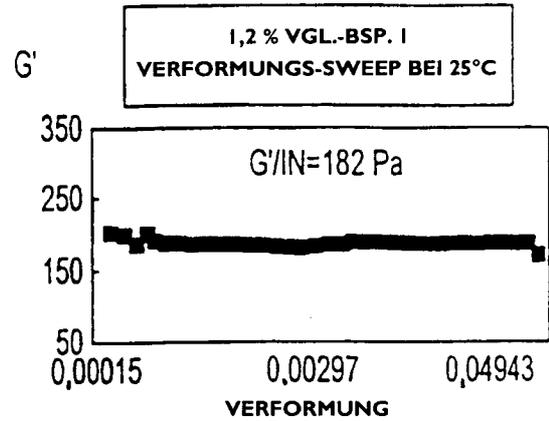


FIG. 1B

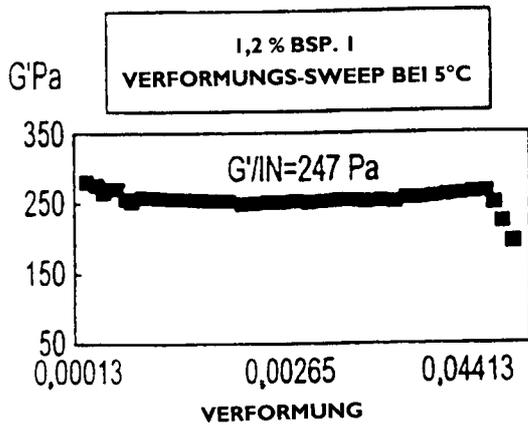


FIG. 1C

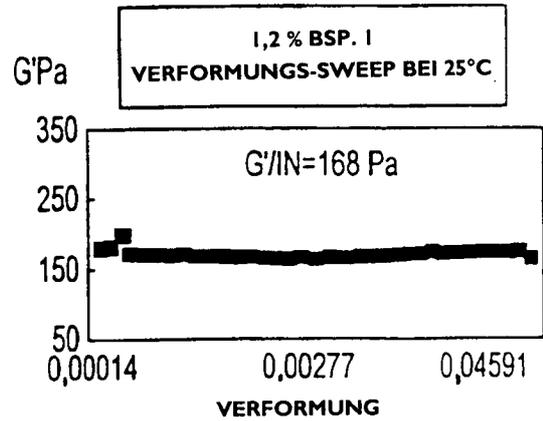


FIG. 1D

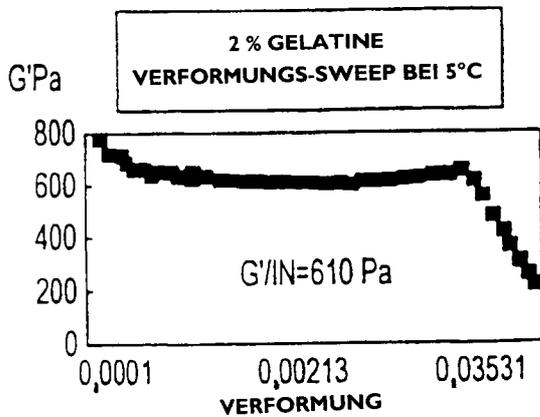


FIG. 1E

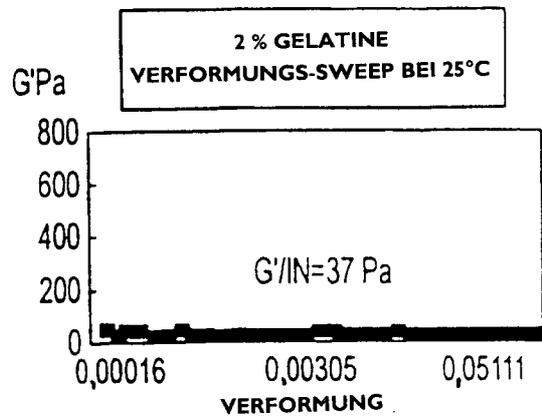


FIG. 1F

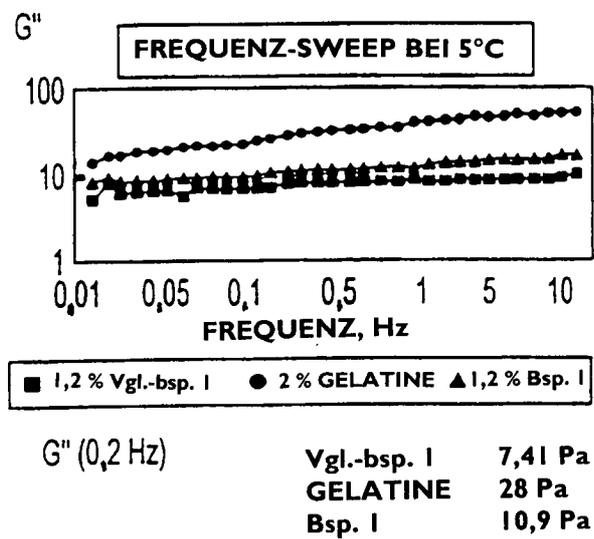


FIG. 2

Wasser-Gelees sensorisches Profil

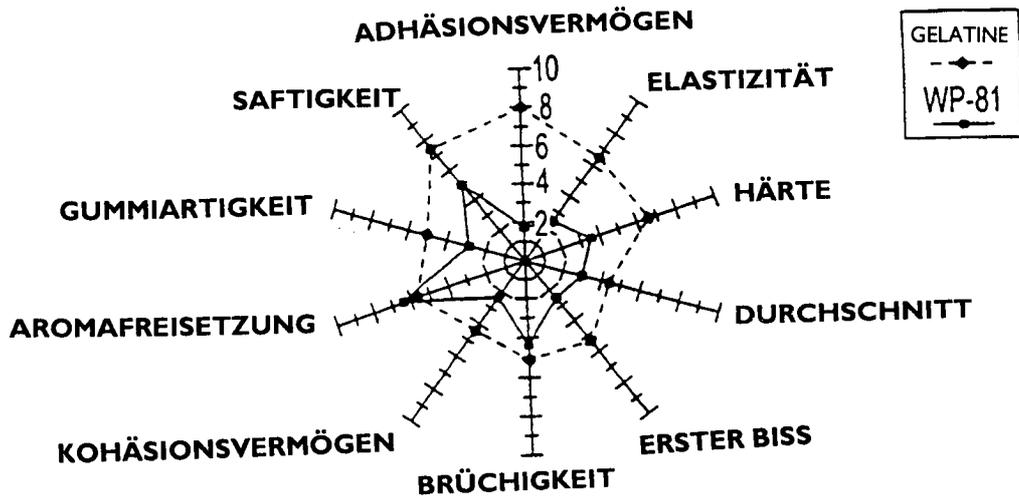


FIG. 3

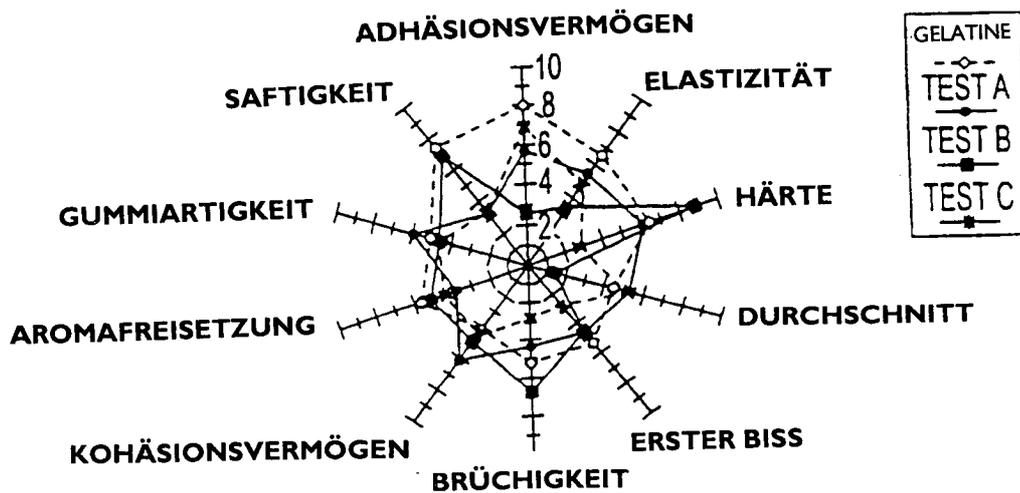


FIG. 4