



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101124276 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200580043077. 6

(22) 申请日 2005. 12. 15

(30) 优先权数据

PCT/GB2004/005284 2004. 12. 15 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/NL2005/050078 2005. 12. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02006/065136 EN 2006. 06. 22

(73) 专利权人 荷兰 CSM 公司

地址 荷兰迪曼市

专利权人 诺丁汉大学

(72) 发明人 伊玛德·阿奇尔·法哈特

桑德拉·伊丽莎白·希尔

约翰·理查德·米切尔

尤多·沙尔夫

努诺·米古·弗南多·迪果·赛雷诺

彼特·斯多兹

(74) 专利代理机构 深圳新创友知识产权代理有限公司 44223

代理人 彭家恩

(51) Int. Cl.

C08L 5/00 (2006. 01)

C08L 3/02 (2006. 01)

A23L 1/00 (2006. 01)

A61K 47/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4298729 A, 全文.

CN 1155559 A, 权利要求 4, 实施例 2, 表 IV.

审查员 朱芳

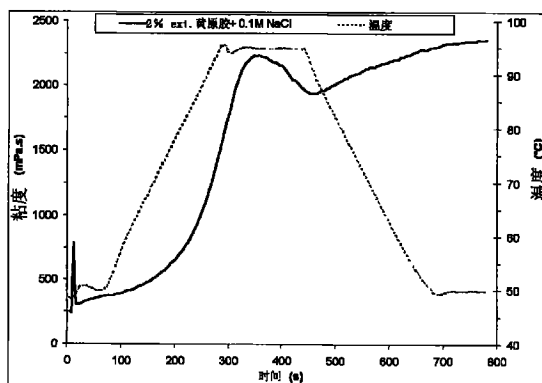
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含有黄原胶的水分散性组合物

(57) 摘要

本发明一方面涉及一种易于水分散性颗粒组合物,其包含以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶 (xanthan gum) 和不超过 40% 的淀粉,存在于所述组合物中的黄原胶可在 2 分钟内以基于黄原胶的干重为 0.7% 的浓度完全分散在 25°C 的蒸馏水中。本发明的黄原胶颗粒组合物展示独特的粘度增加的特性,所述特性取决于应用所述组合物在水性环境中的电解质含量。本发明的黄原胶组合物的有利特性可在不借助于黄原胶的化学改性的情况下实现。本发明的黄原胶组合物可有利地应用于 (例如) 食品和石油钻探液中。



1. 一种易于水分散性颗粒组合物,所述组合物的特征在于,其包含以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶和 0-40% 的淀粉,存在于所述组合物中的黄原胶可使用包含如下步骤的方法在 2 分钟内以基于黄原胶的干重为 0.7% 的浓度完全分散在 25℃ 的蒸馏水中:将 500ml 蒸馏水引入到 1000ml 的烧杯中,用具有直径为 5cm 的四叶片式叶轮的搅拌器搅拌,在 300rpm 的固定速率下操作,以及加入所述含有黄原胶的颗粒组合物以产生基于黄原胶的干重为 0.7% 的浓度,当其经受美国食品和药物管理局的联邦条例规程第 3 卷标题 21 的 172.695 部分所述的第一粘度测量时,其产生在 23.8℃ 下小于 500mPa·s 的粘度,所述第一粘度测量包含如下步骤:

a. 将所述组合物加入到含 1 重量%氯化钾的水溶液中以产生含 1 重量%黄原胶的水性组合物;

b. 搅拌 2 小时;和

c. 由 Brookfield 粘度计 LVF 型或等价物使用第 3 号轴在 60rpm 下测定所述经搅拌水性组合物的粘度;

且其中当所述水性经搅拌组合物经受第二粘度测量时,其产生在 23.8℃ 下至少 600mPa·s 的粘度,所述第二粘度测量包含如下步骤:

a. 在所述第一粘度测量后立即将所述经搅拌水性组合物加热到 100℃ 的温度;

b. 将 100℃ 的温度维持 1 分钟;

c. 在 120±10 分钟内冷却到 23.8℃;以及

d. 由 Brookfield LVF 型粘度计或等价物使用第 3 号轴在 60rpm 下测定所述粘度。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其包含以干物质的重量计至少 20% 的黄原胶。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述第一粘度测量产生在 23.8℃ 下小于 400mPa·s 的粘度。

4. 根据前述权利要求中任一权利要求所述的组合物,当其经受根据权利要求 2 所述的的第一粘度测量和第二粘度测量时,其产生比来自所述第一粘度测量的粘度高至少 50% 的来自所述第二粘度测量的粘度,所观察到的粘度增加主要可归因于所述组合物中所含的黄原胶。

5. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述的组合物,其中所述组合物的特征在于加入黄原胶后搅拌 2 分钟后所获得的分散液展示在 25℃ 下至少 2000mPa·s 的粘度,所述粘度由 Brookfield LVF 型粘度计或等价物使用轴 3 在 12rpm 的旋转速度下测量。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中当加入固体 NaCl 且使其完全溶解从而产生 0.05M 的离子强度时,搅拌 2 分钟后所获得的分散液展示粘度减小到初始值的 1/5 或更少。

7. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中搅拌 2 分钟后所获得的分散液的粘度在再搅拌 20 分钟后增加不超过 100%。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物另外含有以黄原胶的重量计至少 10% 的多糖或蛋白质,加入黄原胶后搅拌 10 分钟后所获得的分散液展示在 25℃ 下至少 2000mPa·s 的粘度,所述粘度由 Brookfield LVF 型粘度计或等价物使用轴 3 在 12rpm 的旋转速度下测量。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物,其包含以干物质的重量计至少 20% 的黄原胶。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物,其中当加入固体 NaCl 且使其完全溶解从而产

生 0.05M 的离子强度时,搅拌 10 分钟后所获得的分散液展示粘度减小到初始值的 1/5 或更少。

11. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物,其中搅拌 10 分钟后所获得的分散液的粘度在再搅拌 20 分钟后增加不超过 100%。

12. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物,其中所述组合物展示 10-1000  $\mu\text{m}$  范围内的体积加权平均粒径。

13. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物,其中所述组合物的特征在于所述黄原胶完全分散在蒸馏水中后,所述黄原胶以离散溶胀粒子的形式存在于所得水性分散液中。

14. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物,其中所述组合物含有以干物质的重量计至少 40% 的黄原胶。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物,其中所述组合物含有以干物质的重量计至少 50% 黄原胶。

16. 根据权利要求 8 或 9 所述的组合物,其中所述黄原胶尚未经化学处理。

17. 一种将权利要求 1 所述颗粒组合物完全分散于水性环境中时得到的离散溶胀粒子的水性分散液,所述溶胀粒子含有以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶和 0-40% 的淀粉,所述分散液不含淀粉或含有以黄原胶的重量计小于 100% 的量的淀粉,其中当在 20°C 下储存 24 小时时,所述溶胀粒子的直径变化不超过 30%。

18. 根据权利要求 17 所述的水性分散液,其包含 10 重量%与 30 重量%之间的黄原胶。

19. 一种食品,其包含根据权利要求 17 或 18 所述的水性分散液。

20. 根据权利要求 19 所述的食物,所述食物选自餐后甜点、饼馅、奶蛋糊、面团和涂抹食品组成的群组。

21. 一种钻探液,其包含根据权利要求 17 或 18 所述的水性分散液。

22. 一种医药组合物,其包含根据权利要求 17 或 18 所述的水性分散液和医药学活性物质。

23. 一种制备黄原胶溶液的方法,其中将根据权利要求 3 或 4 所述的颗粒组合物分散于液体水性组合物中且将其加热到足以使所述黄原胶的有序形式变性的温度。

24. 一种制造含有以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶的易于水分散性颗粒组合物的方法,所述方法包含:

a. 在至少 60°C 的温度下,将含有以干物质的重量计 20 重量%与 60 重量%之间的水和至少 10% 的黄原胶和 0-40% 的淀粉的混合物挤压成形;

b. 干燥所得压出物;和

c. 在所述干燥之前、期间或之后,使所述压出物转化为颗粒组合物,其中,在步骤 a 和 b 期间不加入己二酰二氯。

25. 一种制造含有以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶的易于水分散性颗粒组合物的方法,所述方法包含:

a. 提供含有以干物质的重量计 20 重量%与 96 重量%之间的水和至少 10% 的黄原胶和 0-40% 的淀粉的悬浮液;

b. 借助于滚筒干燥使用至少 100°C 的干燥温度将所述悬浮液干燥到水份含量大于 10 重量%;和

c. 经由在至少 60°C 的温度下干燥,使所述滚筒干燥的悬浮液转化为颗粒组合物,其中,在步骤 a 和 b 期间不加入己二酰二氯。

## 含有黄原胶的水分散性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有黄原胶的易分散于水中的颗粒组合物。本发明另一方面涉及含有黄原胶的离散溶胀粒子的高度粘性水性分散液。本发明又一方面涉及制造含有黄原胶的易于水分散性颗粒组合物的方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知,由黄单胞菌属(Xanthomonas)细菌作用发酵产生水溶性多糖黄原胶。黄单胞菌属亲水胶体(“黄原胶”)为胞外杂多糖。杂多糖具有(1→4)β-葡萄糖残基的主链,所述残基经与主链的替代单体残余物连接的短侧链取代。黄原胶具有多种工业应用,尤其在食物中,包括用作增稠剂、稳定剂和悬浮剂。此外,黄原胶也用于油井钻探泥浆中且在由注水法进行的石油二次开采中用作粘度控制添加剂。黄原胶也可用于化妆品制剂、医药传送系统和类似组合物中。

[0003] 黄原胶通过黄单胞菌属细菌的好氧深层发酵以工业规模产生。发酵介质含有碳水化合物(诸如,糖)、痕量元素和其它营养物。一旦发酵完成,就对所得发酵肉汤进行热处理。热处理后,通过醇类沉淀回收黄原胶。

[0004] 已清楚认识到,关于黄原胶的困难在于其对分散性和水合作用具有抵抗性。通常,必须使黄原胶粉未经受高度搅拌以使其分散且水合。如粘度的研究所证明,一旦实现分散和湿润,胶就会极快水合。

[0005] 为了使黄原胶更易于水分散,已在现有技术中提出数种溶液。

[0006] US 4,357,260 描述大体上由黄原胶和二氧化硅组成的可分散黄原胶复合物,其中黄原胶与二氧化硅的比率在约 19 : 1 到 1 : 1 的范围内。

[0007] US 4,363,669 描述经乙二醛处理的黄原胶的可分散性干掺合物和选自瓜儿豆胶(guar gum)、刺云实胶(tara gum)、冷水可溶罗望子胶(tamarind gum)和冷水可溶刺槐豆荚胶(locust bean gum)组成的群组的不可分散性植物胶。

[0008] US 4,654,086 涉及大体上由黄原胶和表面活性剂组成的可分散掺合物,所述表面活性剂为卵磷脂、聚甘油酯、丙二醇酯、聚氧化乙烯脱水山梨糖醇酯、脱水山梨糖醇酯、硬脂酰基-2-乳酸钠、硬脂酰基-2-乳酸或硬脂酸聚羟氧酯(polyoxylstearate)中的一种或一种以上,其中黄原胶:表面活性剂的重量比在 95 : 5 到 80 : 20 的范围内。

[0009] US 5,003,060 描述易于分散且可溶于水中的固体多孔黄原胶颗粒,所述颗粒包含至少一种润湿剂、分散剂或其组合。

[0010] 黄原胶的工业应用主要基于多糖的粘度增加特性。虽然黄原胶能够以相对低的浓度产生高粘性水性系统,但通过进一步改进黄原胶的粘度增加特性应高度有利于降低黄原胶的所谓的使用成本。

[0011] US 6,391,596 描述高粘度黄原胶。所述黄原胶的特征在于当其溶解于海水中达 0.29 重量%时,其具有大于 25 刻度盘读数的海水粘度。

[0012] US 5,416,206 涉及盐水可溶性黄原胶,如在 20°C 下使用 Brookfield BL 粘度计

在 30rpm 下对所述黄原胶在 12 重量%氯化钠水溶液中的 0.5 重量%溶液所测定,其粘度不小于 800cP,且所述粘度与对其在蒸馏水中的 0.5 重量%溶液所测定的粘度的比率不小于 1.5。

[0013] Kuhn 等人 (Starch/ Stärke 41 (12), 1989, 467-471) 描述涉及淀粉与包括黄原胶的亲水胶体的蒸煮挤压成形的实验的结果。作者观察到淀粉与 5-30%黄原胶的蒸煮挤压成形产生具有高粘度的产物。物件中所呈现的结果暗示,5%黄原胶与 95%玉米淀粉的共挤压混合物展示比 95%挤压玉米淀粉与 5%黄原胶的干式混合掺合物显著更高的粘度。

[0014] Miladinov 等人 (Industrial Corps and Products, 5 (1996), 183-188) 描述测定在注入己二酰二氯的情况下共挤压的淀粉与黄原胶的粘性特性的实验。比较研磨挤压及非挤压样品的水溶液的粘度。可见在蒸馏水溶液中,挤压样品比非挤压物质具有更高的粘度。

### 发明内容

[0015] 发明者已开发含有黄原胶的易于水分散性颗粒组合物。本发明的含有黄原胶的颗粒组合物含有以干物质重量计至少 10%的黄原胶和 0-40%的淀粉。取决于(例如)研磨及随后的过筛,其可制成多种粒径。通常,所述粒径应在 10-1000  $\mu\text{m}$  的范围内。

[0016] 本发明的颗粒组合物的极佳水分散性由如下事实证明:存在于所述组合物中的黄原胶可使用包含以下步骤的方法以基于黄原胶的干重为 0.7%的浓度在 2 分钟内完全分散在 25°C 的蒸馏水中:将 500ml 蒸馏水引入到 1000ml 烧杯中,用具有直径为 5cm 的四叶片式叶轮的搅拌器搅拌,在 300rpm 的固定速率下操作,以及加入含有黄原胶的颗粒组合物以产生基于黄原胶的干重为 0.7%的浓度。

[0017] 本发明的黄原胶颗粒组合物展示独特的粘度增加特性。当应用于具有极低电解质含量的水性系统时,本发明的组合物能够在短时间内给予极高的粘度。本发明组合物的这一有利特征尤其表现在电解质含量极低的组合物中。通常,如上文所述通过将本发明的低含量电解质组合物以 0.7%黄原胶的浓度完全分散在蒸馏水中所获得的分散液展示在 25°C 下至少 2000mPa·s 的粘度 (Brookfield LVF 型粘度计或等价物,轴 3, 12rpm)。

[0018] 而本发明的组合物能够给予具有极低电解质含量的水性系统出奇的粘度,反之,当本发明的黄原胶组合物应用于含有高电解质含量的水性系统中时也是如此,也就是,所观察到的粘度增加出奇的低。美国食品和药物管理局的规程规定如果黄原胶符合若干要求,那么其可用于食物中。一个所述要求 (21CFR172. 695, 2004 年 4 月 1 日修订本) 为“如通过 Brookfield LVF 型粘度计(或诸如 Brookfield LVT 型粘度计的等价型号)使用第 3 号轴在 60r. p. m 下所测定,含有 1%添加剂和 1%氯化钾的搅拌 2 小时的水溶液在 75° F (23.8°C) 下的最小粘度为 600 厘泊 (600mPa·s)”。令人惊讶地,我们已发现当本发明的黄原胶组合物经受测试程序时,其通常展示小于 300mPa·s 的粘度。当将本发明的组合物应用于高含量电解质水性系统中,随后将其加热到至多 100°C 的温度时将引起明显的粘度增加,冷却后所述增加依然维持。因此,盐溶液中加热时粘度的发展类似于淀粉,但在不使用化学改性的情况下,由黄原胶增厚的产品提供冻结熔化和储存稳定性的优点。

[0019] 因此,本发明的含有黄原胶的颗粒组合物提供其可使易于水分散性与显著改进的粘度增加特性组合的显著益处,其中所述粘度增加特性可通过操控所述组合物和/或应用所述组合物的产品中的电解质浓度来控制。此外,本发明提供上述有利特性可在不借助于

黄原胶的化学改性的情况下实现的优点。

[0020] 本发明的颗粒组合物可通过包含以下步骤的简单物理方法获得：

[0021] a. 在至少 60°C 的温度下,将含有以干物质的重量计 20 重量%与 60 重量%之间的水和至少 10%的黄原胶和 0-40%的淀粉的混合物挤压成形；

[0022] b. 干燥所得压出物；和

[0023] c. 在干燥之前、期间或之后,使所述压出物转化为颗粒组合物,

[0024] 其中,在步骤 a 和 b 期间不加入己二酰二氯。

[0025] 虽然发明者不希望受理论限制,但确信本发明的颗粒组合物的有利特性为存在作用于维持颗粒结构的分子间键的结果。所述键可由含有相对低含量的水的环境中的黄原胶有序结构的融合和随后的重整产生。在所述低含量水环境中,黄原胶有序结构的重整速率降低,从而产生非共价连接在一起的分子网状结构以形成颗粒结构。由于黄原胶的聚电解质特征,所述粒子具有类似使聚电解质凝胶超溶胀的性状且因此在水中在不存在盐或其他电解质的情况下可产生比分子式溶解黄原胶高得多的粘度。

[0026] 因为分散的黄原胶大体上滞留在所述粒子中,所以不发生涉及释放到粉末粒子表面的黄原胶分子的桥联和结块。因此,在存在黄原胶组合物的情况下,未观察到众所周知的导致分散于水中时形成“鱼眼 (fish eye)”的结块性状。在所述快速分散后,必要时可易于通过随后加热到使颗粒结构分裂而获得分子溶液。当本发明的黄原胶组合物应用于盐溶液中时,粒子溶胀的程度将较低,且由淀粉可见,加热时颗粒结构的随后分裂将导致不可逆的粘度增加。

#### 附图说明

[0027] 图 1 是快速粘度分析器中颗粒黄原胶的温度和粘度分布图。

[0028] 图 2 是黄原胶与其他生物聚合物的 1 : 1 共挤压掺合物的粘度和温度分布图。溶液中总黄原胶的浓度为 2%,溶剂为 0.1M NaCl。

#### 具体实施方式

[0029] 因此,本发明一方面涉及包含以干物质的重量计至少 10%的黄原胶和不超过 60%的淀粉的易于水分散性颗粒组合物,所述组合物的特征在于存在于所述组合物中的黄原胶可使用包含如下步骤的方法在 2 分钟内以基于黄原胶的干重为 0.7%的浓度完全分散在 25°C 的蒸馏水中:将 500ml 蒸馏水引入到 1000ml 的烧杯中,用具有直径为 5cm 的四叶片式叶轮的搅拌器搅拌,在 300rpm 的固定速率下操作,以及添加所述含有黄原胶的颗粒组合物以产生基于黄原胶的干重为 0.7%的浓度。

[0030] 如本文所使用的术语“颗粒”应广义解释且坚持包含任何孔隙率和 / 或密度的粒子。根据一优选实施例,本发明的颗粒组合物为自由流动的组合物。本发明的颗粒组合物可适当包含均质组合物的粒子以及呈 (例如) 聚结物或囊状物形式的粒子。本发明的组合物中的粒子通常展示 10-1000  $\mu\text{m}$  范围内的体积加权平均粒径。

[0031] 如本文所使用的术语“黄原胶”(“xanthan”或“xanthan gum”)意谓由黄单胞菌属细菌产生的胞外产生杂多糖。可适当用于产生黄原胶的黄单胞菌属物种的实例包括野油菜黄单胞菌 (*Xanthomonas campestris*)、秋海棠黄单胞菌 (*Xanthomonas begoniae*)、锦

葵黄单胞菌 (*Xanthomonas malvaceraum*)、胡萝卜黄单胞菌 (*Xanthomonas carotae*)、紫罗兰黄单胞菌 (*Xanthomonas incanae*)、菜豆黄单胞菌 (*Xanthomonas phaseoli*)、辣椒疮痂病菌 (*Xanthomonas vesicatoria*)、罂粟斑点细菌病菌 (*Xanthomonas papavericola*)、小麦黑颖病细菌 (*Xanthomonas translucens*)、辣椒疮痂病菌 (*Xanthomonas vesicatoria*) 和 *Xanthomonas hedrae*。

[0032] 本发明的优点可在大体上由黄原胶组成的颗粒组合中以及在除黄原胶外也含有一种或一种以上其它成分的组合中实现。可适当并入本发明的颗粒组合中的其它成分的实例包括多糖、蛋白质、乳化剂、合成聚合物和糖。所述其它成分优选为水溶性的。可适当并入本发明组合中的多糖的实例包括淀粉、谷物面粉、刺槐豆荚胶、麦芽糊精和其组合。蛋白质的实例包括大豆蛋白、酪蛋白和麸质。合适的糖包括蔗糖、葡萄糖和葡萄糖浆。该等共加工掺合物可使黄原胶的颗粒形式的有利功能性与其它成分组合。举例来说,可在焙烤产品中使用黄原胶麸质。

[0033] 本发明的组合通常含有以干物质的重量计至少 20% 的黄原胶。本发明的组合更优选含有以干物质的重量计至少 40% 的黄原胶,且最优选含有至少 50% 的黄原胶。

[0034] 本发明的颗粒组合中所含的淀粉的量以干物质的重量计优选不超过 50%、更优选不超过 40% 且最优选不超过 30%。

[0035] 本发明的组合可适当含有刺槐豆荚胶。然而,所述组合优选含有以干物质的重量计不超过 60% 的刺槐豆荚胶。同样地,在一优选实施例中,所述组合含有以干物质的重量计不超过 70% 的麦芽糊精、优选不超过 50% 的麦芽糊精。此外,本发明的组合优选含有以干物质的重量计不超过 80% 的蛋白质、更优选不超过 70% 的蛋白质。

[0036] 如上文所提及,除容易水分散外,本发明的颗粒黄原胶组合优选还展示另一极佳且有利的特征,即在含有高浓度电解质的水性系统中其粘度增加能力极低。根据所述优选实施例,当本发明的组合经受美国食品和药物管理局 172.695 部分所述的第一粘度测量时,产生 23.8°C 下小于 500mPa·s 的黏度,所述第一粘度测量包含如下步骤:(a) 将所述组合加入到含 1 重量%氯化钾的水溶液中以产生含 1 重量%黄原胶的水性组合;(b) 搅拌 2 小时;以及 (c) 通过 Brookfield LVF 型粘度计或等价物使用第 3 号轴在 60rpm 下测定所述经搅拌水性组合的粘度;且其中当所述水性经搅拌组合经受第二粘度测量时,其产生 23.8°C 下至少 600mPa·s 的粘度,所述第二粘度测量包含如下步骤:(a) 在第一粘度测量后立即将经搅拌水性组合加热到 100°C 的温度;(b) 将 100°C 的温度维持 1 分钟;(c) 在 120±10 分钟内冷却到 23.8°C;以及 (d) 通过 Brookfield 黏度计 LVF 型粘度计或等价物使用第 3 号轴在 60rpm 下测定所述粘度。

[0037] 根据本发明的尤其有利的实施例,本发明的颗粒组合物的第一粘度测量产生 23.8°C 下小于 400mPa·s、更优选 23.8°C 下小于 300mPa·s 且最优选 23.8°C 下小于 200mPa·s 的粘度。

[0038] 根据本发明的另一优选实施例,当本发明的颗粒组合经受如上文所定义的第一粘度测量及第二粘度测量时,产生比来自第一粘度测量的粘度高至少 50%、优选高至少 100% 的来自第二粘度测量的粘度,所观察到的粘度增加主要可归因于组合中所含的黄原胶。所述特定实施例也涵盖除黄原胶外还含有一种或一种以上其它稠化剂的颗粒组合。如果归因于一种或一种以上其它稠化剂的存在,第一粘度测量中所测定的粘度相对较

高,那么归因于本发明组合物中所含的黄原胶的特定特性,在第二粘度测量中也将观察到粘度的显著增加。此项技术中众所周知诸如淀粉的某些稠化剂的粘度增加能力通过加热不可逆地增加。然而,上述观察到的粘度增加主要可归因于黄原胶。因此,虽然根据所述实施例的颗粒组合物可含有粘度增加特性通过加热不可逆增加的稠化剂,但所述组合物应含有不超过临界含量的所述稠化剂。最优选地,根据所述实施例的颗粒组合物大体上不含并非黄原胶且在水中的粘度增加特性通过加热不可逆增加的稠化剂。

[0039] 本发明也涵盖制备黄原胶溶液的方法,其中将如上文所定义的热敏性颗粒组合物分散于液体水性组合物中且将其加热到足以使黄原胶的有序形式变性的温度。黄原胶的有序形式的变性伴随有显著的粘度增加。因此,有可能有利地使用所述颗粒组合物来快速产生容易泵送的水性黄原胶分散液,所述分散液可通过简单加热而转化为粘稠得多的系统。

[0040] 根据本发明的尤其优选的实施例,所述颗粒组合物使易于水分散性与显著改进的粘度增加特性组合。所述改进的粘度增加特性可通过测量如上文所述将组合物以 0.7 重量%黄原胶的浓度分散于 25°C 的蒸馏水中所获得的分散液的粘度来证明。加入黄原胶后搅拌 2 分钟后,所述分散液通常展示 25°C 下至少 2000mPa·s 的粘度,所述粘度通过 Brookfield LVF 型粘度计或等效物使用轴 3 在 12rpm 的旋转速度下测量。

[0041] 在不存在显著含量的电解质的情况下,本发明的颗粒组合物提供可以相对较小的量使用而在极短的时间内给予极显著的粘度增加的优点。所述有利特征通过如下事实证明:当将组合物以基于黄原胶的干重为 0.7% 的浓度引入到 25°C 的蒸馏水中时,搅拌 2 分钟后产生 25°C 下粘度为至少 2000mPa·s 的分散液。本发明的组合物在上述条件下通常产生 25°C 下粘度为至少 3000mPa·s、更优选 25°C 下粘度为至少 4000mPa·s 的分散液。用本发明的颗粒组合物可达成的极快的粘度增加也通过如下事实证明:在不超过 2 分钟内黄原胶完全分散后,未观察到粘度的本质性的进一步增加。换句话说,搅拌 2 分钟后所获得的分散液在 25°C 下的粘度在再搅拌 20 分钟后增加不超过 100%。相反,在所述相同条件下,市售颗粒黄原胶制剂展示通常 300% 左右的粘度增加。

[0042] 当加入固体 NaCl 且使其完全溶解从而产生 0.05M 的离子强度时,加入黄原胶后搅拌 2 分钟后所获得的水性分散液展示粘度减小到初始值的不足 1/3(33%)、优选不足 1/5(20%)。所述盐敏性为粒子的聚电解质特征的结果。当本发明的颗粒组合物分散于盐溶液中时,粘度将较低。然而,在加热和随后冷却时,粘度不可逆地发展;此为在制造或制备期间经受加热的食物组合物中高度有利的特征。

[0043] 发明者已观察到,如果本发明的易分散组合物除黄原胶外还含有大量(例如,至少 10 重量%)多醣或蛋白质,那么当组合物分散于蒸馏水中时所观察到的粘度增加的速率可能稍微降低。通常,含有以黄原胶的重量计至少 10% 多醣或蛋白质的所述组合物的特征在于加入黄原胶后搅拌 10 分钟后所获得的分散液展示 25°C 下至少 2000mPa·s 的粘度,所述粘度通过 Brookfield LVF 型粘度计或等效物使用轴 3 在 12rpm 的旋转速度下测量。在搅拌 10 分钟后,所述分散液的粘度优选为 25°C 下至少 3000mPa·s、更优选 25°C 下至少 4000mPa·s。

[0044] 本发明组合物的有利粘度增加特性取决于盐/电解质含量。如果将组合物应用于含有显著含量的电解质的水性环境中,那么本发明的组合物的粘度增加特性可能不太明显。因此,在本发明的一优选实施例中,本发明的组合物含有相对低含量的电解质,以致含

0.7%黄原胶的物质的分散液的离子强度将产生等于或小于约0.025% NaCl的离子强度(也就是,小于0.005M的离子强度)。

[0045] 本发明也涵盖含有显著含量的电解质的颗粒黄原胶组合物。根据所述实施例的颗粒组合物提供其容易分散于水中且最初不产生高粘稠水相的优点。然而,通过将由此所获得的分散液加热到足够高的温度以使黄原胶的有序形式变性,分散液的粘度可显著增加。因此,有可能使用所述含有电解质的组合物来快速产生容易泵送的水性黄原胶分散液,所述分散液可通过简单加热而转化为粘稠得多的系统。因此,有可能用所述含有黄原胶的物质在适当的黄原胶和电解质浓度下代替面粉或淀粉。所述物质的优点在于其并不展示与原生淀粉相关的凝沉和不良冻结融化稳定性。

[0046] 因此,本发明的另一实施例涉及黄原胶组合物,其中如上文所述以0.7重量%的浓度将黄原胶加入到蒸馏水中后搅拌10分钟后所获得的分散液展示至少0.005M的离子强度和小于2000mPa·s的粘度,且在将同一分散液加热到100°C的温度历时1分钟后,就25°C下通过Brookfield LVF型粘度计或等价物使用轴3在12rpm的旋转速度下所测量的粘度来说,其展示至少300%的粘度增加。根据一尤其优选实施例,搅拌10分钟后所获得的分散液展示至少0.01M、优选至少0.05M的离子强度。

[0047] 当本发明的颗粒组合物已完全分散于水性环境中时,所述组合物的另一特定特性开始表现出来。当在加热之前在显微镜下观察时,含有黄原胶的水合粒子可容易地鉴别为离散溶胀粒子。相反,市售颗粒黄原胶制剂完全分散于水中后将分散到初始粒子不再能区分的状态。因此,在一优选实施例中,本发明的颗粒组合物的特征在于黄原胶完全分散于蒸馏水中后,所述黄原胶主要以离散溶胀粒子的形式存在于所得水性分散液中。所述溶胀粒子的体积将取决于初始干物质的粒径。通常,在蒸馏水中不存在其它电解质的情况下,当粒子处于分离状态时,其将溶胀从而导致平均尺寸增加5到15倍。当本文使用术语“溶胀粒子”,其是指已彻底水合且由于水合作用体积已实质上增加的粒子。

[0048] 本发明组合物的又一特定且优选的特征涉及本发明组合物的水性分散液在加热到超过70°C的温度时展示极本质的粘度变化的倾向。本发明的组合物的特征通常在于,如上文所述,所述组合物以0.7%的黄原胶浓度完全分散于蒸馏水中后1小时,所得分散液在25°C下的粘度比将同一分散液加热到100°C历时1分钟后所获得的水性系统在25°C下的粘度高至少4倍。

[0049] 虽然不希望受任何解释的限制,但咸信这是因为本发明的颗粒组合物中所含的黄原胶回复为分子黄原胶。我们假定本发明的颗粒组合物中的黄原胶的特定特性为使分子黄原胶维持有序形式的双螺旋结构所维持的分子黄原胶网状结构的结果。证据来自于关于以多种盐浓度制备的0.75%颗粒黄原胶所测量的变性温度的研究。使用Setaram Micro DSC III(Setaram, Caluire, France)测量热变化。所使用的样品的质量为约700mg,且用蒸馏水获得基线。随后,用黄原胶分散液替换样品盘中的蒸馏水,且将两个盘放置在微热量计中。使用直径为9mm且可用体积为1ml的不锈钢盘(hastalloy)。

[0050] 随后,将所述单元以1°C/分钟从20°C加热到120°C,且观察到黄原胶热转变。随后,将所述单元以1°C/分钟冷却到20°C。接着,以1°C/分钟再加热到120°C,随后再冷却到20°C。使用配备有Micro DSC III的Setsoft软件(1.35版本)计算黄原胶热转变期间的峰值温度(开始和偏移量)和所吸收或释放的能量。通过曲线和适当基线之间的面积计

算峰值焓。焓值 ( $\Delta H$ ) 以每克干燥黄原胶的焦耳量确定。所有测量都进行两次。将以此方式测量的变性温度与在快速粘度分析器 (Rapid Viscosity Analyser) 中加热样品时的粘度峰值温度比较。在此浓度下,我们认为所观察到的粘度峰值是由于维持颗粒结构的黄原胶螺旋的变性所致的黄原胶粒子的溶胀 (增加粘度) 和随后的分裂 (降低粘度)。

[0051] 本发明的颗粒组合物中所含的黄原胶的特定性状的另一结果为,可通过分散颗粒物质且随后接着加热并破坏颗粒结构来快速且方便地制备分子分散性黄原胶溶液。当分散液含有盐或其它电解质且浓度高于约 1% 时,结果可为加热时粘度增加。在存在盐和其它电解质的情况下,在更高温度下所述粘度的增加在涉及加热的食物应用中可具有价值。举例来说,在焙烤产品和巴氏杀菌或杀菌食物的制备中可具有价值。此也使得高浓度黄原胶溶液能够在盐环境下方便地制备,此在油井钻探应用中具有相当大的益处。

[0052] 本发明的颗粒组合物可含有大量水。水的量优选不超过使组合物的自由流动特征减弱的含量。本发明的组合物通常含有 0-20 重量%、优选 5-15 重量%的水。

[0053] 如上文所提及,本发明组合物的有利特性可在无需用 (例如) 乙二醛化学处理黄原胶的情况下获得。因此,在一优选实施例中,本发明组合物中所含的黄原胶还未在化学上交联或用乙二醛处理。甚至更优选地,所述黄原胶尚未化学处理。此处,术语“化学处理”指因多糖的反应基团与化学试剂之间的化学反应所致的黄原胶化学性质的改变。

[0054] 本发明的组合物可适当含有添加的表面活性剂以便进一步增加组合物的可分散性。可适当并入本发明组合物中的表面活性剂的实例包括卵磷脂、聚甘油酯、丙二醇酯、聚氧化乙烯脱水山梨糖醇酯、脱水山梨糖醇酯、硬脂酰基-2-乳酸钠、硬脂酰基-2-乳酸、硬脂酸聚羟酯和其任何组合。本发明的组合物中黄原胶:表面活性剂的重量比优选超过 95 : 5,更优选超过 97 : 3。

[0055] 本发明的颗粒组合物可在相对温和的条件下通过挤压黄原胶的水性浆液而获得。因此,在另一优选实施例中,本发明的组合物可在 100°C 以下的温度下通过挤压含有以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶和 5 重量%与 60 重量%之间的水的浆液而获得。

[0056] 本发明又一方面涉及离散溶胀粒子的水性分散液,所述溶胀粒子含有以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶,所述分散液不含淀粉或含有以黄原胶的重量计小于 100% 的量的淀粉,其中当分散液在 20°C 下储存 24 小时时,所述溶胀粒子的直径 (水合作用后) 变化不超过 30%。溶胀粒子在本发明的分散液中的稳定性通过黄原胶分子之间的非共价相互作用维持。换句话说,所述稳定性在不使用 (例如) 交联剂的情况下有利地达成。

[0057] 当本发明的颗粒组合物分散于冷水中时,其产生并不分解和溶解的溶胀黄原胶粒子的分散液。数种有利的流变性质与如下事实相关:本发明的分散液中的溶胀粒子随时间而稳定。根据一极佳实施例,当在 20°C 下储存 24 小时时,本发明的分散液中的溶胀粒子的直径变化不超过 20%、优选变化不超过 10%、最优选变化不超过 5%。

[0058] 根据另一优选实施例,本发明的分散液的特征进一步在于 25°C 下的粘度比将所述分散液加热到 100°C 历时 1 分钟后所获得的水性系统在 25°C 下的粘度高至少 5 倍,所述粘度通过 LVF 型 Brookfield 粘度计或等价物使用轴 3 在 12rpm 的旋转速度下测量。

[0059] 溶胀粒子中所含的黄原胶的量以干物质的重量计优选为至少 50%、更优选至少 70% 且最优选至少 90%。水性分散液中所含的黄原胶的量优选为至少 0.1 重量%、更优选至少 0.2 重量% 且最优选至少 0.3 重量%。水性分散液中黄原胶的量通常不会超过 30 重

量%，更优选不会超过 10 重量%且最优选不会超过 4 重量%。

[0060] 本发明另一方面涉及包含如上文所定义的水性分散液的食品。在一优选实施例中，所述食品选自由餐后甜点、饼馅、沙司 (sauce)、奶蛋糊、面团、焙烤产品和涂抹食品组成的群组。

[0061] 本发明的另一方面涉及包含如上文所定义的水性分散液的钻探液。

[0062] 本发明的又一方面涉及包含上述水性分散液和医药学活性物质的医药组合物。所述医药组合物可呈口服液体制剂形式以及呈可注射用或可输注用溶液或悬浮液的形式。医药组合物也可采用容纳上述水性分散液和医药学活性物质的胶囊、栓剂或经皮器件形式。医药学活性物质包含在黄原胶分散液的溶胀粒子中或包裹在所述粒子周围。通过将活性物质合并于溶胀粒子中，可有效控制活性物质的释放。因此，活性物质的药理学效应也可在向人类或动物投与上述医药组合物后以受控方式传送。

[0063] 本发明的最后一方面涉及制造含有以干物质的重量计至少 10% 的黄原胶的易于水分散性颗粒组合物的方法。在一实施例中，所述方法包含：

[0064] a. 在至少 60°C 的温度下，将含有以干物质的重量计 20 重量%与 60 重量%之间的水和至少 10% 的黄原胶和不超过 60% 的淀粉的混合物挤压成形；

[0065] b. 干燥所得压出物；以及

[0066] c. 在干燥之前、期间或之后，使所述压出物转化为颗粒组合物，

[0067] 其中，在步骤 a 和 b 期间不加入己二酰二氯。在一替代实施例中，上述制造方法包含：

[0068] a. 提供含有以干物质的重量计 20 重量%与 96 重量%之间的水和至少 10% 的黄原胶和不超过 60% 的淀粉的悬浮液；

[0069] b. 借助于滚筒干燥使用至少 100°C 的干燥温度将所述悬浮液干燥到水份含量大于 10 重量%；

[0070] c. 通过在至少 60°C 的温度下干燥，使所述滚筒干燥的悬浮液转化为颗粒组合物，

[0071] 其中，在步骤 a 和 b 期间不加入己二酰二氯。

[0072] 在加工和干燥之前，将盐或其它聚电解质并入黄原胶掺合物中将产生当分散于水中时与分子黄原胶相比具有低粘度的即用分散粒子。

[0073] 本发明借助于下列实例进一步说明。

[0074] 实例

[0075] 实例 1

[0076] 使用 Twin Screw Clestral BC 12 Extruder (Clestral, Firmeny-Cedex, France)，用共旋转螺杆通过 13mm 宽 × 1mm 厚的缝模挤压黄原胶 (Satiaxane CX 910, Degusa Texturant Systems, France)。随后的挤压条件如下：

[0077] 螺杆直径 (mm) 24

[0078] 螺杆长度 (mm) 400

[0079] 螺杆速度 (rpm) 100

[0080] 挤压压机筒内部的滞留时间 (秒) 40

[0081] 固体进料速率 (kg/h) 3.50 (水份含量 : 12.3%，按湿量)

[0082] 水流速率 (l/hr) 2.14

[0083] 机筒内部的水的总量 (kg/h) 2.57 (水份含量 :45.6%, 按湿量)

[0084] 从进料端沿机筒的三个加热区的温度 (°C) :85、85 和 70

[0085] 随后, 将所挤压的黄原胶在真空烘箱中 (Sanyo Gallenkamp PLC) 在 65°C 下在 1000mbar 的压力下干燥约 72 小时。随后, 在室温下, 使用配备有 0.25mm 筛网的 Cyclotec 研磨机将所挤压的黄原胶研磨成粒径在 125 μm 与 250 μm 之间。最终水份含量低于 8% (按湿量)。

[0086] 使用 Synchro-Lectric LVT Brookfield 粘度计 (Brookfield Engineering Laboratories inc., Stoughton Massachusetts, USA) 用轴 3 且在 12rpm 的旋转速度下进行粘度的测定。使用包含如下步骤的方法将所挤压的黄原胶在 2 分钟内以基于黄原胶的干重为 0.7% 的浓度分散在 25°C 的蒸馏水中 :将 500ml 蒸馏水引入到 1000ml 烧杯中, 用直径为 5cm 的四叶片式叶轮搅拌, 在 300rpm 的固定速率下操作以及加入黄原胶以产生基于黄原胶的干重为 0.7% 的浓度。所测量的粘度值为 8510mPa · s。

[0087] 也评估下列未加工的市售黄原胶 :黄原胶 Satiaxane CX 910 (Degusa)、黄原胶 E415 (CPKelco)、黄原胶 pH Rapid (Tic Gums)。分散条件和浓度 (0.7%) 相同。使用 Synchro-Lectric LVT Brookfield 粘度计 (Brookfield Engineering Laboratories inc., Stoughton Massachusetts, USA) 用轴 2 (粘度太低以致不能可靠地使用轴 3 测量) 且在 12rpm 的旋转速度下再次测量粘度。获得如下结果。

[0088] 表 1

[0089]

物质	温度 (°C)	旋转速度 (rpm)	轴	粘度 (mPa · s)
未加工的市售黄原胶				
Satiaxane CX910 (Degusa)	25	12	2	130
E415 (CPKelco)	25	12	2	387
PH Rapid (Tic Gums)	25	12	2	392

[0090] 实例 2

[0091] 将如实例 1 所述的黄原胶制剂的分散液再搅拌 20 分钟且粘度变为下列值。

[0092] 表 2

[0093]

物质	温度 (°C)	旋转速度 (rpm)	轴	粘度 (mPa · s)
所挤压的黄原胶				
Satiaxane CX910 (Degusa)	25	12	3	7767
未加工的市售黄原胶				
Satiaxane CX910 (Degusa)	25	12	2	1158
E415 (CPKelco)	25	12	2	1204
PH Rapid (Tic Gums)	25	12	2	975

## [0094] 实例 3

[0095] 使用实例 1 所述的条件将实例 1 所加工的黄原胶分散于蒸馏水中历时 1 分钟。加入固体 NaCl 以产生 0.01M 的最终浓度。接着,在搅拌 20 分钟后,如实例 2 所述测量粘度。获得 1425mPa · s 的粘度值。

## [0096] 实例 4

[0097] 将未加工的黄原胶 (Satiaxane CX 910, Degusa Texturant Systems, France) 与下列物质以 1 : 1 的比例掺合:麦芽糊精 (麦芽糊精 DE5, Cerestar UK LTD, Manchester UK);黑麦粉 (Doves farm foods, Salisbury UK);小麦粉 (Viking strong bread flour, Whitworth Bros., Victoria Mills Wellingborough UK) (指定为载体)。随后,在实例 1 中所述的条件下,将所述均质掺合物共挤压、研磨且过筛。

[0098] 将以共挤压混合物的干重计所述共挤压混合物的 1.4% (0.7% 黄原胶 /0.7% 载体) 分散于蒸馏水中且按照实例 1 和 2 中所述的方法评估分散液的粘度。

[0099] 表 5- 搅拌 2 分钟

[0100]

物质	温度 (°C)	旋转速度 (rpm)	轴	粘度 (mPa · s)
共挤压的麦芽糊精/ 黄原胶	25	12	3	4550
共挤压的黑麦粉/黄 原胶	25	12	3	5883
共挤压的小麦粉/黄 原胶	25	12	3	9500

[0101] 表 6- 搅拌 20 分钟

[0102]

物质	温度 (°C)	旋转速度 (rpm)	轴	粘度 (mPa · s)
共挤压的麦芽糊精/ 黄原胶	25	12	3	7316
共挤压的黑麦粉/黄 原胶	25	12	3	9000
共挤压的小麦粉/黄 原胶	25	12	3	11017

## [0103] 实例 5

[0104] 在室温下,将黄原胶 (Satiaxane CX 910, Degusa Texturant Systems, France) 以基于黄原胶的干重为 5% 的浓度分散于水中,且随后进行转鼓式干燥。操作条件为:

[0105] 蒸汽压 (巴) 1.3

[0106] 转鼓转速 (rpm) 3

[0107] 转鼓式干燥后黄原胶的水份含量 (%) 17 (按湿量)

[0108] 转鼓式干燥后的工艺与实例 1 所述相同。将以转鼓干燥的黄原胶的干重计转鼓干燥的黄原胶的 0.7% 分散于蒸馏水中且按照实例 1 和 2 中所述的方法评估其粘度。

[0109] 表 7

[0110]

物质	温度 (°C)	旋转速度 (rpm)	轴	粘度 (mPa · s)
搅拌 1 分钟的转鼓干燥的黄原胶				
Satiaxane CX910 (Degusa)	25	12	3	3117
搅拌 20 分钟的转鼓干燥的黄原胶				
Satiaxane CX910 (Degusa)	25	12	3	4017

## [0111] 实例 6

[0112] 将 10g 根据实例 1 加工的黄原胶分散于 500ml 在 25°C 下的 0.1M NaCl 的水溶液中且以 300rpm 的速度搅拌 2 分钟。随后,将 25g 分散液的等分试样转移到快速粘度分析器 (Newport Scientific, Warriewood, Australia) 中。加热到 95°C 且随后冷却,接着分析粘度。展示于图 1 中的温度和粘度分布 (在快速粘度分析器中测定) 表明冷却时,颗粒黄原胶的最初溶胀、所述结构的分裂引起最初粘度释放和随后的分子分散有序结构的形成。可见粘度 - 温度分布图与通常获自淀粉和谷物面粉的分布图类似。

## [0113] 实例 7

[0114] 将未加工的黄原胶 (Satiaxane CX 910, Degusa Texturant Systems, France) 与大豆粉 (Soja Austria SAN, Wien Austria)、麸质 (Amygluten 140) 和凝乳酶酪蛋白 (高蛋白质乳精, Kerry Foods, Ltd.) 以 1 : 1 的比例掺合。随后,在实例 1 中所述的条件下,将所述均质掺合物共挤压、研磨且过筛。如实例 6 所述测量含有 2% 黄原胶的组合物 (溶剂 0.1M NaCl) 的粘度。结果展示于图 2 中。

## [0115] 实例 8

[0116] 在 75° F 的温度下,将 1%黄原胶和 1 : 1 共挤压掺合物分散于 1% KCl 中历时两个小时。虽然当尝试使用 Brookfield 粘度计测量粘度时,值总在 100mPa · s 以下,但悬浮液的非均质性质(粒子沉到烧杯底部)使得不可能使用 Brookfield 粘度计获得粘度的灵敏测量。经两个小时的时间加热到 100°C 且随后冷却到 75° F 时,用 Brookfield LVT 第 3 号轴且在 60rpm 的速度下所测量的粘度值如下:

## [0117] 表 8

样品	加热和冷却后的 粘度 (mPa · s)
挤压的黄原胶 (Satiaxnae CX910)	1050
共挤压的酪蛋白和黄原胶 (1:1 掺合物)	1026
共挤压的麸质和黄原胶 (1:1 掺合物)	1107
共挤压的大豆粉和黄原胶 (1:1 掺合物)	>2000

[0118]

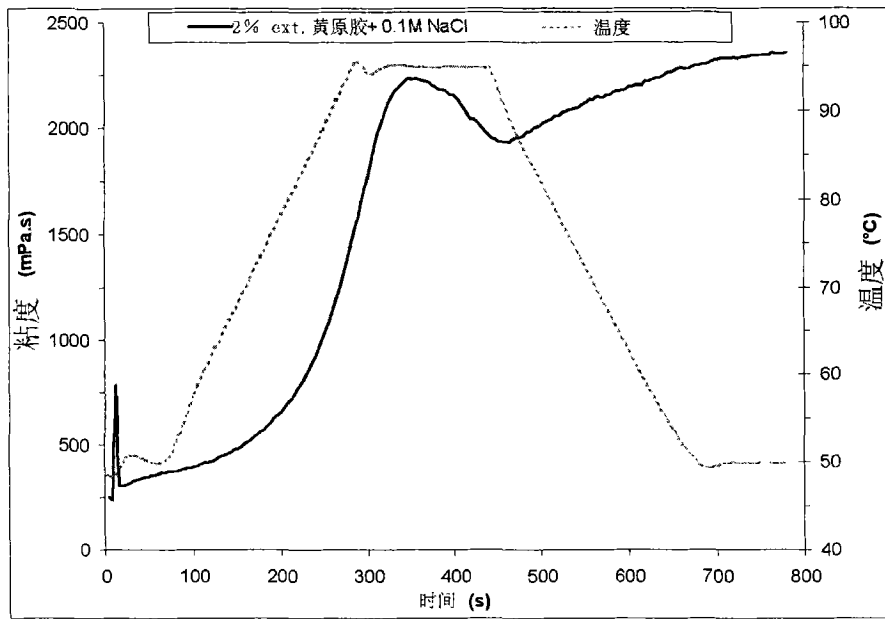


图 1

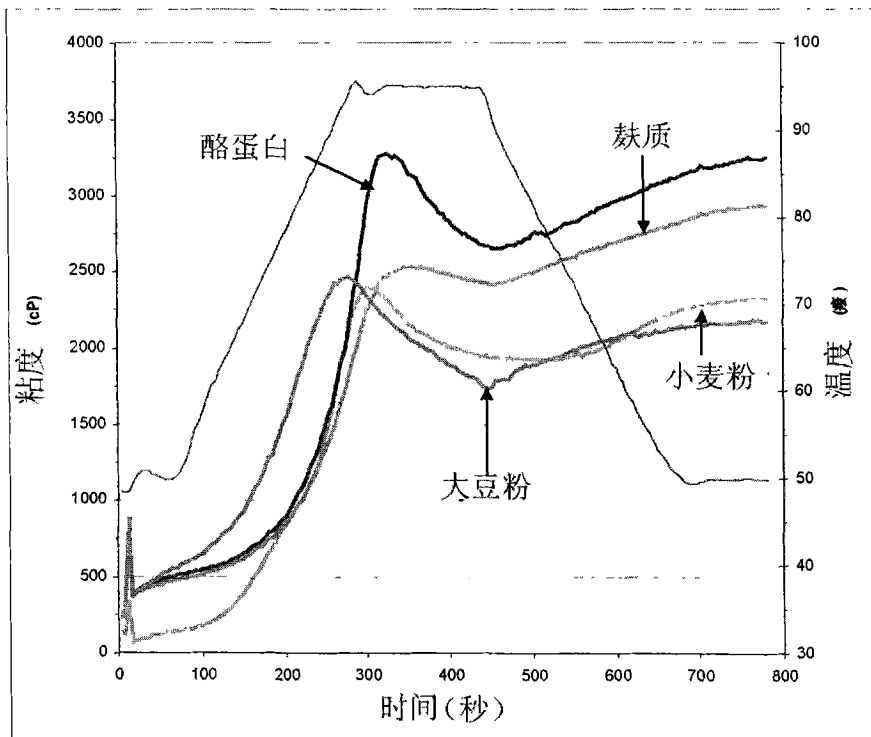


图 2