

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4864272号
(P4864272)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 B 37/00 (2006.01)

C O 8 B 37/00

Q

A 2 3 C 9/13 (2006.01)

A 2 3 C 9/13

A 2 3 G 3/00 (2006.01)

A 2 3 G 3/00

A 2 3 G 3/34 (2006.01)

A 2 3 G 9/02

A 2 3 G 9/32 (2006.01)

A 2 3 L 1/035

請求項の数 6 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-504324 (P2002-504324)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月12日 (2001.6.12)
 (65) 公表番号 特表2004-515566 (P2004-515566A)
 (43) 公表日 平成16年5月27日 (2004.5.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2001/001809
 (87) 国際公開番号 W02001/098369
 (87) 国際公開日 平成13年12月27日 (2001.12.27)
 審査請求日 平成14年12月19日 (2002.12.19)
 審判番号 不服2008-23086 (P2008-23086/J1)
 審判請求日 平成20年9月8日 (2008.9.8)
 (31) 優先権主張番号 00/07802
 (32) 優先日 平成12年6月19日 (2000.6.19)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 397060588
 ダニスコ エイ/エス
 デンマーク国 コペンハーゲン ケイ デ
 ィーケー 1001, ビー. オー. ボック
 ス 17, ランゲブロガード 1
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 フランソワ デルプラト
 フランス国 エフ95310 サンウエン
 ロモヌ、リュ ドレゾン、32
 (72) 発明者 カール ハイน์リヒ オスカル ティーフ
 ェンターラー
 スイス国 ツューハー8280 クロイツ
 リンゲン、アイヒホルンシュトラッセ 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可溶性カロブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程：

(i) カロブビーンの内乳を水和させる工程；
 (ii) 水和させた内乳に対して乾燥と粉砕とを同時に行う工程；及び
 (iii) 工程(ii)の後に得られたカロブビーンガムを解重合することによってカロブビ
 ーンガムの重量平均分子量を低減させる工程；
 を含み、前記解重合をアルカリ性媒体中での酸化によって実施する、 $2.5 \times 10^5 \sim 1$
 $.5 \times 10^6$ g / モルの範囲の重量平均分子量 (M_w) を有するカロブビーンガムの製造方
 法。

10

【請求項 2】

工程(i)においてカロブビーンの内乳の水和を50～90%の水和度が達成されるの
 に充分長い時間実施することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

工程(ii)の後にカロブビーンガムが6～12%の範囲の水含有率を有する粉末の形に
 あることを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

【請求項 4】

前記乾燥・粉砕操作を30～90の範囲の温度において実施することを特徴とする
 、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

20

2.5 × 10⁵ ~ 1 × 10⁶ g / モルの範囲の重量平均分子量 (M_w) を有するカロブピーンガムが製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

2.5 × 10⁵ ~ 6 × 10⁵ g / モルの範囲の重量平均分子量 (M_w) を有するカロブピーンガムが製造されることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、2.5 × 10⁵ ~ 1.5 × 10⁶ g / モルの範囲の重量平均分子量 (M_w) を有するカロブピーンガム (ローカストピーンガムとも言う) であって、該ガムの少なくとも 60 重量% が 60 以下の温度において水性媒体中に可溶である前記カロブピーンガム、その製造方法及びその使用に関する。

10

【0002】

本発明はまた、前記カロブピーンガムと少なくとも 1 種のヒドロコロイド (親水コロイド) とを含むゲル化剤組成物にも関する。

【0003】

化粧品、染料、食品、石油及び洗剤製品産業のような様々な産業界では、液相、特に水性相のレオロジー特性を変性するテキスチャー剤が求められている。

【0004】

水性相のレオロジーは通常、植物又は動物起源の糖質誘導体によって変性される。

【0005】

これら糖質誘導体の選択は、例えばそれらの価格、それらの入手可能性、それらが使用可能な条件及びそれらが適合する化合物のタイプに依存する。

20

【0006】

かくして、ガラクトマンナン (これはマメ科植物の種子の胚乳から抽出される非イオン性多糖類であり、貯蔵炭水化物を構成する) がテキスチャー剤としてしばしば用いられる。

【0007】

特によく用いられるガラクトマンナンとしては、カロブピーンガムを挙げることができる。これはカロブの木の種子 (*Ceratonia siliqua* L.) から抽出され、この木はシリア及び小アジア原産だが地中海沿岸全体で栽培されている落葉しない葉を持つ木である。

【0008】

カロブピーンガムは、β (1 - 4) 位置において結合した D - マンノピラノース単位から成る主鎖が α (1 - 6) 位置における単一の D - ガラクトピラノース単位から成る側枝を有して成る。

30

【0009】

カロブピーンガムは、一般的にテキスチャー特性、より特定のには増粘及び安定化特性を有することが知られている。

【0010】

より特定のには、これは、他の化合物、特にヒドロコロイドと相溶性であり、従ってこれらと組み合わせて用いた時にテキスチャーに関して相乗効果を奏するので、有利である。例えば、キサントガム又はカラゲナンとの組合せにおいて、強度が異なっていたり、弾性稠度がより大きい又はより小さいといったゲルを得ることができる。

40

【0011】

しかしながら、水性媒体中において天然のカロブピーンガムが満足できる溶解性、即ちガムの 60 重量% より高い溶解性を示すのは、80 より高い温度においてのみである。

【0012】

従って、実用上及び経済上の理由で、産業界の関心は現在では天然のカロブピーンガムをこれを溶解させるための通常温度より低い温度においてより一層良好な溶解性を有するカロブピーンガムに置き換えることを求めている。

【0013】

本発明の目的は、天然のカロブのものと同様の特性 (例えばテキスチャー性、他の化合物

50

との相溶性等に関するもの)を有し且つ天然のカロブبینガムを溶解させるための通常の温度より充分低い温度において良好な溶解性を有するカロブبینガムを提供することにある。

【0014】

本発明の目的はまた、一定濃度において可変的な濃度範囲を達成することを可能にするカロブبینガムを提供することにもある。

【0015】

この目的のために、本発明の1つの主題は、 $2.5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ g / モルの範囲の重量平均分子量 (M_w) を有するカロブبینガムであって、該ガムの少なくとも60重量%が60以下の温度において水性媒体中に可溶である、前記カロブبینガムにある。

10

【0016】

本発明の別の主題は、上記のタイプのカロブبینガムの製造方法にある。

【0017】

本発明のさらに別の主題は、上記のタイプのカロブبینガムと少なくとも1種のヒドロコロイドとを含むゲル化剤組成物にある。

【0018】

最後に、本発明はまた、上記のゲル化剤組成物を含む食品配合物にも関する。

【0019】

本発明において、「60以下の温度において水性媒体中に可溶である」という表現は、60以下の温度において水性媒体中でカロブبینガムが80より高い温度において溶解させた場合に示す粘度の60%を示すということを意味する。

20

【0020】

本発明の意味の中で、「水性媒体」とは、一部が水から成る媒体を意味する。

【0021】

かくして、本発明の主題は、まず第1に、 $2.5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ g / モルの範囲の重量平均分子量 (M_w) を有するカロブبینガムであって、該ガムの少なくとも60重量%が60以下の温度において水性媒体中に可溶である、前記カロブبینガムにある。

【0022】

30

本発明に従うガムの溶解性は、これらの温度条件下において、有利には該ガムの少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%であることができる。

【0023】

これらの溶解性レベル、即ち前記ガムの少なくとも60重量%、有利には少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%という溶解性レベルは、より特的には60未満の温度において達成され、10～45の範囲の温度において達成されるのが有利であり、15～30の範囲の温度において達成されるのが好ましい。

【0024】

本発明の好ましい具体例において、これらの溶解性レベルは、20～25の範囲の温度において達成される。

40

【0025】

本発明に従うガムの重量平均分子量 (M_w) は、 $2.5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ g / モルの範囲であるのが有利であり、 $2.5 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$ g / モルの範囲であるのが好ましい。

【0026】

これはゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって測定することができる。この場合、キャリブレーション用には標準的な合成ポリマー溶液が用いられる。

【0027】

これはまた、光散乱によって測定することもできる。

【0028】

50

粘度測定はまた、重量平均分子量 (M_w) についての情報を与えることもできる。かくして、本発明の従うカロブビーンガムの 1 % 水溶液は、25 において、15 ~ 2000 mPa · s の範囲の粘度を有する (20 rpm において測定)。かかる溶液の粘度は、15 ~ 1000 mPa · s の範囲であるのが好ましい。

【0029】

この粘度は、ブルックフィールドDV-III粘度計を用いて25、20 rpmにおいて測定することができる。

【0030】

本発明に従うカロブビーンガムの重量平均分子量 (M_w) は、その固有粘度 (極限粘度数) $[\eta]$ が 2.3 dl / g より大きくなるようなものである。

10

【0031】

固有粘度 $[\eta]$ と重量平均分子量 (M_w) との関係は、次の態様で得ることができる (A. Sabater de Sabates, 1979, Doctoral Thesis, University of Orsay, ENSIA, Massy, France) :

$$[\eta] = 1.24 \times 10^{-4} \times M_w^{0.8}$$

【0032】

この粘度は、ウッペローダタイプのU字型粘度計によって測定される。

【0033】

本発明に従うカロブの D - マンノピラノース / D - ガラクトピラノース質量比 (M/G) は 1 ~ 5 の範囲であり、2 ~ 4 の範囲であるのが好ましい。この比を知ることは試験片の特徴決定をする手段の 1 つを構成するが、これは、主鎖に沿っての D - ガラクトピラノース分枝の分布統計については何ら情報を提供するものではない。

20

【0034】

上記の特徴を持つカロブビーンガムは、天然のガムの重量平均分子量 (M_w) を低下させることによって得られる。この低下は一般的に、グリコシド結合を切断して、化学的観点からは天然のガムと実質的に同じでありながらそれよりもっと鎖を短くすることによって達成される。

【0035】

重量平均分子量 (M_w) を低下させることによって、ガムにある種の利点を与えられる。例えば、それによって、テクスチャー特性、特にその増粘及び安定化特性が調節されたカロブを得ることができる。さらに、擬似ゲルを形成することができ且つ / 又は乳化特性を有することができ、従って天然のガムとは区別されたカロブビーンガムを得ることができる。

30

【0036】

本発明の別の局面は、上に記載したカロブビーンガムの製造方法にある。

【0037】

この方法は、

(i) カロブビーンの内乳を水和させる工程；

(ii) 水和させた内乳に対して乾燥と粉砕とを同時に行う工程；及び

(iii) 工程 (ii) の後に得られたカロブビーンガムを解重合することによってカロブの重量平均分子量を低減させる工程；

40

を含む。

【0038】

工程 (i) において、カロブビーンの内乳の水和は、50 ~ 90 % の水和度が達成されるのに充分長い時間実施される。

【0039】

水和度は、例えば単純に内乳の固形分含有率を測定することによって、計算することができる。

【0040】

工程 (ii) の後に、カロブは水含有率が 6 ~ 12 % の範囲であるのが有利である粉末の形

50

にある。

【 0 0 4 1 】

この粉末の粒子寸法は、操作条件に応じて変化し得る。例えば、これは 2 0 ~ 2 0 0 μ m の範囲であることができる。

【 0 0 4 2 】

この粒子寸法は、レーザー回折によって、例えばMalvern Mastersizer (登録商標) 2000 レーザー粒度分析器を用いて、測定することができる。

【 0 0 4 3 】

乾燥 / 粉碎操作は、より特定のには 3 0 ~ 9 0 の範囲の温度において実施される。

【 0 0 4 4 】

この操作は、粉碎と乾燥とを同時に行なうための任意のタイプの装置中、例えばハンマーミル又はニードルミル中で実施することができる。

【 0 0 4 5 】

カロブの解重合は、酸化、酵素法若しくは酸加水分解によって、高温・高圧の作用下で酸化剤の存在下で、又は例えば γ タイプの放射線に曝すことによるものような物理的処理によって、実施することができる。

【 0 0 4 6 】

解重合は、酸化によって実施するのが有利である。酸化は、アルカリ媒体中で過酢酸、 H_2O_2 等のような過酸化物の類に属するタイプの試薬の存在下で実施するのが好ましい。

【 0 0 4 7 】

解重合反応時間は、望まれる最終的な重量平均分子量に依存する。

【 0 0 4 8 】

解重合は、凝塊物の形成を防止するように、微粉 (即ち 2 0 ~ 2 0 0 μ m 周辺の粒子寸法を有する粉末) を取り扱うのに適した混合システムを備えた反応器中で実施することができる。非限定的な例としては、Lodigeタイプの反応器及びリボンミキサーを挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

解重合の後に、必要ならば、例えば水酸化アンモニウム又は酢酸、クエン酸、リン酸若しくは硫酸のような酸を添加することによって、過剰分のアルカリ性を中和することができる。

【 0 0 5 0 】

解重合されたカロブは次いで、乾燥させることができる。この乾燥は、凝集物の形成が回避されるものであれば任意のタイプの装置中で実施することができる。例えば、Turbosphere、ニードルミル又はフラッシュ乾燥器を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

最終的なカロブビーンガムは、粉末の形にあるのが好ましい。その水含有率は、6 ~ 1 2 % の範囲であるのが有利である。

【 0 0 5 2 】

これらの工程は、任意の順序で実施することができる。しかしながら、これらは上に示された順序で実施するのが好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明に従うカロブビーンガムは、「Food Chemical Codex」第 4 版、第 7 6 8 頁及び欧州連合 (E U) 指令 No. 98/86/CE (1 9 9 8 年 1 1 月 1 1 日) に記載されたカロブビーンガムの定義に適合した物理化学的特徴を有する。

【 0 0 5 4 】

本発明のカロブビーンガムは、テクスチャー剤として、特に化粧品、染料及び食品産業、石油産業の分野並びに洗剤製品の分野における増粘剤、安定剤、ゲル化剤 (擬似ゲルを形成させることができるもの) 及び / 又は乳化剤として、用いることができる。

【 0 0 5 5 】

このガムは、より特定のには食品分野用に予定される。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 6 】

本発明のカロブبینガムは、他の化合物、特にヒドロコロイドと組み合わせた場合に、物理特性（融点、ゲル強度等）が調節されたゲルを形成することができる。

【 0 0 5 7 】

この段階において、用語「ゲル」を定義するのが適切である。本発明に関しては、用語「ゲル」とは、液体中に分散された多糖類鎖群の少なくとも部分的な組合せから得られる擬似固体（挙動が固体の挙動に近いもの）を意味する。応力振動数 ω の範囲内で、擬似固体ゲルは一般的に、それらの固体成分に関しては弾性モジュラス $G'(\omega)$ （貯蔵モジュラスとも称される）によって、そしてそれらの液体又は粘性成分に関しては粘性モジュラス $G''(\omega)$ （損失モジュラスとも称される）によって、特徴付けされる。

10

【 0 0 5 8 】

機械量 $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ は、振動モードで操作される歪み式レオメーターを用いて測定することができる。指標としての非限定的な例としては、Rheo-Fluid Spectrometer（登録商標）レオメーターを挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

$G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ はまた、振動モードで操作される応力式レオメーターを用いて測定することもできる。指標的な例としては、AR1000（登録商標）レオメーター（TA Instruments社から入手できる）を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

測定の原理は、以下から成る。最初に可逆的な機械的歪みの範囲、即ちこの機械的応力に対するゲルの応答が歪みの関数として直線的である範囲を測定する。。第二に、ゲルに、上で測定した直線範囲内の一定値の機械的歪みを加える。次いでレオメーターが ω 振動スイープを行なう。

20

【 0 0 6 1 】

歪みと位相が合ったゲルの応力応答が、弾性モジュラス $G'(\omega)$ を得ることを可能にする。 $G'(\omega)$ は、弾性形態にあるゲルによって貯蔵されるエネルギーに相当し、このエネルギーは回復可能である。

【 0 0 6 2 】

歪みに対して 90° の角度で位相がずれたゲルの応力応答は、粘性モジュラス $G''(\omega)$ を得ることを可能にする。 $G''(\omega)$ は、粘性流れによって消散されるエネルギーに相当し、このエネルギーは回復不能である。

30

【 0 0 6 3 】

ゲルは、スイープした応力振動数 (ω) の範囲全体に渡って G'/G'' 比が10以上であって $G'(\omega)$ 値が10 Paより大きい場合には真ゲルと称される。

【 0 0 6 4 】

同様に、ゲルは、スイープした応力振動数 (ω) の範囲全体に渡って G'/G'' 比が5以上であって $G'(\omega)$ 値が1 Paより大きい場合には擬似ゲルと称される。

【 0 0 6 5 】

本発明の別の局面は、本発明に従うカロブبینガムを少なくとも1種のヒドロコロイドと共に含むゲル化剤組成物に関する。

40

【 0 0 6 6 】

全く予期しなかったことに、本発明のカロブبینガムは単独で又は少なくとも1種のヒドロコロイドと組み合わされた状態で、 60° 以下の温度において擬似ゲルをもたらすことができるということがわかった。また、天然のカロブبینガムの場合と同様に、本発明のカロブと少なくとも1種のヒドロコロイドとの組合せ物は、 80° 以上の温度に加熱することによって真ゲルを与えることができるということもわかった。

【 0 0 6 7 】

ヒドロコロイドの非限定的な例としては、キサンタンガム、カラゲナン、寒天、ダニッシュ寒天（Danish agar）及びゲランガムを挙げることができる。ヒドロコロイドはキサンタンガムであるのが好ましい。

50

【0068】

これらの組成物において、上で定義したカロブピンガム対ヒドロコロイドの質量比は、 $5/95 \sim 95/5$ の範囲で選択され、 $20/80 \sim 80/20$ の範囲で選択されるのが有利であり、 $40/60 \sim 60/40$ の範囲で選択されるのが好ましい。

【0069】

本発明の1つの具体例に従えば、この質量比は $50/50$ である。

【0070】

これらの組成物は、各成分、即ちカロブとヒドロコロイド（群）とを単純に混合することによって得ることができる。これらの成分は、粉末の形で混合して次いで溶解させることができる。また、これらは溶液の形で混合することもできる。また、また、粉末の形の一方の成分を溶液状のもう一方の成分に添加することも可能である。後者の場合には、混合の間に凝集物が形成するのを防止することが重要である。

10

【0071】

さらに、本発明は、水性相をゲル化する方法にも関し、この方法は、水性相に上で定義した通りのゲル化剤組成物を 60 以下、より特定的には 60 未満、有利には $10 \sim 45$ の範囲、好ましくは $15 \sim 30$ の範囲の温度において添加して十分な静置時間の後に擬似ゲルを形成させることを特徴とする。

【0072】

本発明の好ましい具体例においては、ゲル化剤組成物の添加は、 $20 \sim 25$ の範囲の温度において実施することができる。

20

【0073】

本発明の好ましい具体例においては、ゲル化剤組成物の添加及び擬似ゲルの形成が行われる温度が $20 \sim 25$ の範囲であることができるということに注目すべきである。

【0074】

本発明はまた、水性相をゲル化する方法であって、水性相に上で定義した通りのゲル化剤組成物を 80 以上の温度において添加して十分な静置時間の後に真ゲルを形成させることを特徴とする前記方法にも及ぶものである。

【0075】

真ゲルを形成するためには水性相へのゲル化剤組成物の添加を 80 以上の温度において行なうので、冷却工程が必要となる場合がある。

30

【0076】

当業者ならば、望まれる $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ 値に応じて好適な静置時間を決定することができる。

【0077】

かくして、例えば 25 の蒸留水中にゲル化剤組成物 1 重量/重量%の溶液は、 1 Hz の振動数において、 $1 \sim 1000\text{ Pa}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 1000\text{ Pa}$ の $G'(\omega)$ 値を、 5 より大きい G'/G'' と共にもたらす。

【0078】

用いることができるゲル化剤組成物の量は、ゲル化すべき水性相に依存する。この量は、ゲル化された相の $0.01 \sim 10$ 重量%を占めることができ、 $0.5 \sim 2$ 重量%を占めるのが有利であり、 $0.8 \sim 1.5$ 重量%を占めるのが好ましい。

40

【0079】

ゲル化剤組成物を固体の形で導入するか水性溶液の形で導入するかは、問題ではない。

【0080】

これらのゲル化剤組成物は、石油、農薬、食品、紙及び織物産業並びに塗料及び家庭用又は工業用洗剤に用いることができる。

【0081】

より特定的には、ゲル化剤組成物は、食品配合物用に予定される。

【0082】

かかる組成物を用いるのに適した食品配合物としては、例えばゼリー、カスタード、カス

50

タードプリン、アスピックゼリー、鶏の冷製 (chauds froids de volailles、コールドゼリー化鶏肉)、ババロア、ヨーグルト、アイスクリーム、シャーベット、クレム・ブリュレ、飲物類のタイプの組成物を挙げることができる。

【0083】

以下、本発明の特定のなしかし非限定的な実施例を与える。

【0084】

実施例

【0085】

以下の実施例において、固有粘度及び重量平均分子量 (M_w) は次の態様で測定する。

【0086】

固有粘度の測定

脱塩水中で激しく攪拌することによって本発明に従うカロブの1重量/重量%溶液を調製する。次いでこの溶液を約25 において24時間放置する。14000 rpmにおいて1時間遠心分離することによって、上澄み液を回収し、ガラスウール上で濾過する。次いでこの母液を脱塩水中に希釈することによってもっと低濃度の溶液を調製するのに用いる。

【0087】

次いで、ウッペローデタイプのU字型粘度計を用いて25 において落下時間を測定することによって、低下した粘度を計算し、次いで比粘度を計算する。

【0088】

最後に、

- ・ハギンズ法により濃度の関数として「比粘度/濃度」曲線をプロットするか、又は
- ・クレマー法により濃度の関数として「(低下した粘度の自然対数)/濃度」をプロットするか、

のいずれかによって、濃度ゼロへの外装法によって固有粘度 $[\eta]$ を決定する。これら2つの方法は、同じ結果を与える。

【0089】

重量平均分子量の測定

重量平均分子量は、キャリブレーション標準としてポリエチレンオキシド標準溶液を用いてゲル透過クロマトグラフィーによって測定する。

【0090】

例1：本発明に従うカロブビーンガムの製造

【0091】

上に記載した方法の工程(i)~(iii)にその順序で従う(水酸化ナトリウムNaOH及び過酸化水素(H_2O_2)の存在下でのアルカリ酸化による解重合；酢酸 CH_3COOH による中和；70 において100分の反応時間)ことによって、次の特徴を有するカロブビーンガムが得られた：

- ・水含有率：11.2%；
- ・脱塩水中の2重量/重量%溶液の25 、20 rpmにおけるブルックフィールド粘度：
- ・ 25 において溶解させて24時間後：150 mPa·s、
- ・ 80 において溶解させて24時間後：190 mPa·s、従って溶解性79%；
- ・固有粘度： $[\eta] = 3.7 \text{ dl/g}$ ；
- ・重量平均分子量： $M_w = 4.5 \times 10^5 \text{ g/mol}$ ；及び
- ・蒸留水中の0.5重量/重量%溶液の平衡表面張力： $\gamma = 39 \text{ mN/m}$ (LAUDA TVT 1タイプの落下容量張力計によって25 において測定)。

【0092】

例2 (比較例)：解重合されただけのカロブビーンガムの製造

【0093】

天然のカロブビーンガムを工程(i)及び(ii)を行うことなく解重合の工程(iii)のみ

10

20

30

40

50

を実施することによって、80 以上の温度において溶解させた後に例1のカロブبینガムと同様の粘度を有するカロブبینガムが得られた。しかしながら、このガムの溶解性レベルは実質的に60重量%より低かった。このガムは、次の特徴を有していた：

- ・脱塩水中の2重量/重量溶液の25、20rpmにおけるブルックフィールド粘度：
- ・25 において溶解させて24時間後：57mPa・s、
- ・80 において溶解させて24時間後：243mPa・s、従って溶解性23%。

【0094】

例3：本発明に従うゲル化剤組成物

【0095】

例1のカロブبینガム粉末とキサンタンガム粉末（ロディア社から販売されているRHODIGEL（商品名）200）とを50/50の重量比で混合することによって、例3のゲル化剤組成物を調製した。

【0096】

このゲル化剤組成物を25 において水性媒体中で10分間激しく攪拌することによって溶解させ、25 付近の温度において24時間静置した後に、次の特徴を有する擬似ゲルが得られた：

- ・脱塩水中に1重量/重量%のゲル化剤組成物の合計濃度について、モジュラス $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ はそれぞれ40Pa、8Paだった；
- ・スキムミルク（脱脂乳）（脱塩水中の粉末スキムミルクの10重量/重量%溶液）中の1重量/重量%のゲル化剤組成物の合計濃度について、モジュラス $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ はそれぞれ100Pa、20Paだった。

【0097】

同じゲル化剤組成物について、80 以上の温度において水性媒体中で10分間激しく攪拌することによって溶解させ、25 付近の温度において24時間静置した後に、次の特徴を有する真ゲルが得られた（1重量/重量%KCl溶液中に1重量/重量%のゲル化剤組成物の合計濃度）：

- ・モジュラス $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ はそれぞれ140Pa、7Paだった；
- ・ゲル化温度及び溶融温度はそれぞれ54、56 だった（これらの温度は、 G' 及び G'' の対温度曲線が交差する点において測定した；変化は、ゲル化温度の場合には-2/分、溶融温度の場合には+2/分であり、1Hzの振動数において、ゲルの可逆的な機械的変形範囲内とした）；
- ・10mmの差し込み深さについてのゲルの強度は、80g/cm²だった（TA-XT2（登録商標）タイプのテクスチュロメーターを用い、ピストン差し込み速度は0.5mm/秒とし、シリンダー断面積は1cm²だった）。

【0098】

比較として、上に記載したのと同じ操作方法（80 以上の温度において水性媒体中で10分間激しく攪拌することによって粉末混合物を溶解させ、25 付近の温度において24時間静置）に従って、天然のカロブ（MEYPRO-FLEUR（商品名）200（Meyhall AG社より販売）/キサンタンガム（RHODIGEL（商品名）200（ロディア社より販売）混合物（50/50重量比）について真ゲルが得られた。この真ゲルは、次の特徴を有していた（1重量/重量%KCl溶液中に1重量/重量%のガムの合計濃度）：

- ・モジュラス $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ はそれぞれ200Pa、10Paだった；
- ・ゲル化温度及び溶融温度はそれぞれ62、67 だった；
- ・10mmの差し込み深さについてのゲルの強度は83g/cm²だった。

【0099】

従って、本発明のカロブبینガムとキサンタンガムとの間の相互作用は天然のカロブبینガムと比較して非常に好ましいことがわかる。何故ならば、例1に従うカロブبینガムと天然のカロブبینガムとでは、同じ量で同じゲル強度が得られるものの、天然のカロブبینガムによって示されるブルックフィールド粘度はかなり高く、1重量/重量%の濃度において3000mPa・sである（80 より高い温度において溶解させ、2

10

20

30

40

50

5、20rpmにおいて測定したブルックフィールド粘度)からである}。

【0100】

例4：カスタードタイプの食品配合物中におけるゲル化剤組成物の使用

【0101】

バニラカスタード

【0102】

成分

砂糖・・・12.0%

ゲル化剤組成物⁽¹⁾・・・0.80%

バニラフレーバー・・・0.05%

着色料・・・0.05%

NaCl・・・0.02%

セミスキムミルク・・・100%の残り

【0103】

ゲル化剤⁽¹⁾は、例3のゲル化剤組成物、即ち例1のカロブبینガムとキサンタンガム(ロディア社から販売されているRHODIGEL(商品名)200)との50/50の重量比の混合物である。

【0104】

作り方

ゲル化剤組成物を他の乾燥成分と混合する；

前記ミルクを85℃に加熱する；

粉末混合物を導入し、85℃、1000rpmで15分間攪拌する；

冷蔵庫中で4～6℃において一晩冷却・放置する。

【0105】

カスタードの特徴調べ

【0106】

中庸のゲル強度(10mmで30g/cm²)及び好適な官能品質を有する弾性ゲルが得られた。

【0107】

ゲル化剤組成物中の例1のカロブبینガムを天然のカロブبینガムに置き換えると、もっと固くて、食感が悪いカスタードが得られた。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
A 2 3 G	9/44	(2006.01)	A 2 3 L	1/04	
A 2 3 G	9/52	(2006.01)	A 2 3 L	1/06	
A 2 3 L	1/035	(2006.01)	A 2 3 L	1/315	
A 2 3 L	1/05	(2006.01)	A 2 3 L	1/48	
A 2 3 L	1/06	(2006.01)	A 2 3 L	2/00	E
A 2 3 L	1/315	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	1 0 3 G
A 2 3 L	1/48	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	1 0 3 L
A 2 3 L	2/52	(2006.01)			
C 0 9 K	3/00	(2006.01)			

- (72)発明者 エリック ゴロン
 スイス国 ツェーハー 8 2 8 0 クロイツリンゲン、レミスベルクシュトラッセ 6 6
- (72)発明者 ソフィ ヴァズラン
 フランス国 エフ 9 2 2 1 0 サンクルー、レズィダンス ボソレユ、2 5

合議体

審判長 中田 とし子

審判官 齋藤 恵

審判官 東 裕子

- (56)参考文献 特表 2 0 0 0 - 5 0 0 5 1 2 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 5 4 5 2 6 (J P , A)
 特開昭 6 3 - 2 6 9 9 9 3 (J P , A)
 特公平 0 2 - 0 0 7 9 6 2 (J P , B 2)
 特開昭 6 3 - 1 0 5 0 0 4 (J P , A)
 特開平 1 1 - 3 4 9 6 0 2 (J P , A)
 米国特許第 3 9 1 2 7 1 3 (U S , A)
 特開平 0 8 - 0 8 5 7 0 2 (J P , A)
 特開平 0 7 - 0 9 0 2 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 1 7 8 3 7 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08B37/00