

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4891007号
(P4891007)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C08B 30/12 (2006.01)

C08B 30/12

A23L 1/0522 (2006.01)

A23L 1/195

C08B 30/16 (2006.01)

C08B 30/16

請求項の数 4 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2006-242009 (P2006-242009)
(22) 出願日	平成18年9月6日(2006.9.6)
(62) 分割の表示	特願平8-506460の分割
原出願日	平成7年1月18日(1995.1.18)
(65) 公開番号	特開2006-336024 (P2006-336024A)
(43) 公開日	平成18年12月14日(2006.12.14)
審査請求日	平成18年10月4日(2006.10.4)
審判番号	不服2011-975 (P2011-975/J1)
審判請求日	平成23年1月14日(2011.1.14)
(31) 優先権主張番号	PCT/US94/08559
(32) 優先日	平成6年7月29日(1994.7.29)
(33) 優先権主張国	世界知的所有権機関(WO)
(31) 優先権主張番号	08/296, 211
(32) 優先日	平成6年8月25日(1994.8.25)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	308036790 ブルノプ トゥヴェーデ ベスローテン フェンノートシャップ オランダ国, 6824 ペーエム アーネ ム, フエルペルウェヒ 76
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087871 弁理士 福本 積
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100117019 弁理士 渡辺 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱抑制したデンプン及びフラー並びにその製造のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高レベル又は非常に高レベルに熱抑制された、化していない顆粒デンプン又は穀粉であって、

(a) 顆粒デンプン又は穀粉を1重量%未満の水分含量となるまで脱水し；そして

(b) この1重量%未満の水分含量の化していない顆粒デンプン又は穀粉を100以上 の温度で最大20時間加熱処理する；

ことを含んで成る方法により製造されたデンプン又は穀粉であって、ここで当該熱抑制されたデンプン又は穀粉は、熱抑制されていない同じデンプン又は穀粉、即ちコントロールデンプン又は穀粉のブラベンダー曲線とは異なるブラベンダー曲線を示し、高レベルの熱抑制では、糊化速度及び顆粒の膨潤率は低下し、ピーク粘度は消失し、そして長時間加熱すると、ブラベンダートレースは上昇曲線を描き、粘度のゆっくりとした連続上昇を示唆し、非常に高レベルの抑制では、デンプン顆粒はもはや糊化しなくなり、そしてブラベンダー曲線は平らであり続ける、デンプン又は穀粉。

【請求項 2】

前記脱水及び加熱処理工程が流動層内又はドライヤー内で実施される、請求項1記載のデンプン又は穀粉。

【請求項 3】

前記温度が120～180である、請求項1又は2記載のデンプン又は穀粉。

【請求項 4】

10

20

前記脱水及び加熱処理工程が同時に実施される、請求項1～3のいずれか1項記載のデンプン又は穀粉。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明は熱抑制したデンプン及びフラワー並びにその製造方法に関する。この熱抑制したデンプン及びフラワーは、食品において及び工業製品の製造において現状利用されている化学的に架橋したデンプン及びフラワーの代わりに利用できうる。

【0002】

従来技術は、デンプンを、様々な目的のために、例えば、乾燥、異臭の蒸発、スモーク風味の付与又はデキストリン化のために、以下の文献により示されている通りにして加熱できることを教示している。

【0003】

Seidelら1981年12月1日承認の米国特許第4,303,451号は、ワキシーメイズデンプンを120～200の範囲において天然pHで加熱して、木臭を除去する、及び化によりテクスチャーを改良することが開示されている。

【0004】

1986年12月11日の日本国公開公報61-254602号は、ワキシーメイズデンプン及びワキシーメイズデンプン誘導体を100～200の温度で加熱してアラビアゴムに代わる乳化特性を有するデンプンを供することを開示している。この工程においては、デンプンを水分の存在下で、好ましくはpH4.0～5.0の酸性条件下で加熱してデンプンを加水分解し、乳化特性を得ている。

【0005】

米国特許第4,303,452号はゲル強度を高めるため及びスモーク風味を付与するためのワキシーメイズデンプンのスモーク処理を開示している。スモークの酸性度を解消するため及び4～7のpHを有する最終デンプン製品を得るために、デンプンのpHをスモークする前に9～11の範囲に上げておいている。スモーク中のデンプンの好適な水分含有量は10～20%としている。

【0006】

これらの文献は、デンプンを様々な目的のために加熱することを開示しているが、それらは、抑制化デンプンを作るための加熱の利用、又は化学試薬の利用抜きでどのようにして抑制されたデンプンを作るかについては開示していない。

【0007】

天然デンプン顆粒を水の中に分散させて加熱すると、それらは約60において水和して膨潤し、そして65～95の範囲の間でピーク粘度に達する。この粘度上昇は数多くの食品及び工業用途における所望の特性であり、そしてそれは高膨潤顆粒間の物理引力又は摩擦力に由来する。しかしながら、膨潤水和デンプン顆粒はかなり脆い。デンプンスラリーを92～95の温度に保つと、デンプン顆粒は分断し始め、そして粘度は下がり(breakdown)始める。極端なpHの剪断条件も顆粒を崩壊及び分断しがちであり、これによりデンプンポリマーは解離し、そして溶け始め、当初の高粘度からの急降下を招いてしまう。

【0008】

デンプン顆粒の膨潤及び粘度の低下の両者は、分子間架橋をデンプン分子間に導入する化学試薬でデンプンを処理することによって抑制できることが知られている。この架橋は、顆粒同志を束ねる会合性水素結合を補強し、デンプン顆粒の膨潤を抑制し、そしてその結果、顆粒の崩壊及び分断を抑制する。この抑制のため、架橋化デンプンも抑制化デンプンと呼ばれている。

【0009】

化学架橋化デンプンは安定で粘性なデンプンペーストが必要とされる多くの用途において用いられているため、もし天然又は改質デンプンが化学架橋化デンプンと同等に挙動するように化学品の利用抜きで抑制されうるのなら、値段、時間及び化学品の利用の削減に

10

20

30

40

50

おいて有利であろう。

【0010】

本発明のデンプン及びフラワーは、化学試薬を添加することなく、化学架橋化デンプンの特徴を有するデンプン又はフラワーをもたらす方法において熱抑制されている。これらの熱抑制化デンプン及びフラワーを92~95 及びpH 3 の水の中に5~6.3%の無水固形分として分散させると、それらは抑制化デンプンの特徴的な性質を示す：即ち、実質的に完璧に抑制されたデンプン及びフラワーは糊化に耐えるであろう；高度に抑制されたデンプン及びフラワーは一定の度合いまでしか糊化せず、そして粘度の連續上昇を示すであろうが、ピーク粘度にまでは達しないであろう；中程度に抑制されたデンプン及びフラワーは、抑制されていない同じデンプンと比べ、低めのピーク粘度及び低めのパーセント粘度低下を示すであろう；並びに、わずかに抑制されたデンプン及びフラワーは、コントロールデンプンと比べ、若干のピーク粘度上昇及び低めのパーセント粘度低下を示すであろう；という性質。
10

【0011】

一般に、熱抑制方法は、顆粒デンプン又はフラワーを無水又は実質的に無水状に至るまで脱水する（本明細書の目的のためには、1重量%未満の水分含有量を意味する）、次いでこの無水又は実質的に無水なデンプン又はフラワーを抑制が及ぼされるのに有効な温度及び時間熱処理する、段階を含んで成る。この脱水和及び熱処理段階は共に、デンプン又はフラワーの分解又は加水分解が回避される条件下で行う。

【0012】
20

このデンプン又はフラワーはその天然pHにおいて（一般には pH5.0 ~ pH6.5の範囲）脱水及び加熱してよく、又はデンプン又はフラワーのpHをはじめから中性以上にまで上げておいてもよい。

【0013】

本明細書でいう中性とは、pH前後のpH値範囲を含み、そして約 pH6.5 ~ 約 pH7.5を含むことを意味する。

【0014】
30

好ましくは、この方法はデンプンのpHを中性以上にまで上昇させる、デンプンを無水又は実質的に無水状となるまで脱水する、そしてこの無水又は実質的に無水なデンプンを 100 以上の温度で抑制化デンプンを供するのに有効な時間にわたり熱処理する段階を含んで成る。

【0015】

この方法の条件、例えばデンプン又はフラワーの初期pH、脱水及び熱処理温度、並びに熱処理時間を変えることにより、抑制レベルは、デンプン又はフラワーの種々の粘度特性を供するように変えることができる。脱水及び熱処理方法のパラメーターは脱水及び熱処理のために用いられる特定の装置の相關的なものでありうるため、装置の選択も抑制レベルのコントロールにおける要素であろう。

【0016】
40

一の態様において、脱水及び熱処理段階は同時に行われる。この工程段階は植物材料からのデンプン又はフラワーの抽出を含む連続工程の一部として実施してよい。

【0017】

本発明の熱抑制化デンプン及びフラワーは顆粒であり、そして任意の天然資源に由来しうる。この天然資源はバナナ、トウモロコシ、ビー、ポテト、スイートポテト、バーレー、ホイート、ライス、サゴ、アマランス、タピオカ、ソーガム、ワキシーメイズ、ワキシーライス、ワキシーバーレー、ワキシーポテト、ワキシーソーガム、高アミロース含有デンプン等でありうる。好適なデンプンはワキシーデンプン、例えばワキシーメイズ、ワキシーライス、ワキシーポテト、ワキシーソーガム及びワキシーバーレーである。特別に区別しない限り、本明細書の中でのデンプンについての言及は、その対応のフラワーを含むことを意味する。デンプンについての言及は、タンパク質含有デンプンも含むことを意味し、そのタンパク質は内因性タンパク質でも、動物又は植物資源由来の付加タンパク質、
50

例えばゼイン、アルブミン及びダイズタンパク質である。

【0018】

本明細書で用いている天然デンプンとは、自然の中で見い出せるものをいう。このデンプンは天然デンプンであるか、又は酵素、熱もしくは酸変換、酸化、リン酸化、エーテル化（特にヒドロキシアルキル化）、エステル化、及び化学架橋により改質されたものであつてよい。

【0019】

熱抑制を成し遂げるためのこの方法の第一段階において、デンプンを、それを無水又は実質的に無水な状態にするのに十分な時間及び温度で脱水する。第二段階において、この無水又は実質的に無水なデンプンをそれを抑制するのに十分な時間及び温度で熱処理する。

10

【0020】

デンプンを水の存在下で加熱に委ねると、デンプンの酸加水分解又は分解が生じうる。加水分解又は分解は抑制を妨害又は阻止するであろう。従って、デンプンの加水分解のための条件は、抑制が加水分解又は分解に打ち勝つであろうように選ぶ必要がある。この基準に合うあらゆる条件が利用できるが、適切な条件は、低温での脱水又は脱水前にデンプンのpHを上昇させることより成る。この好適な条件は低温と、中性～塩基性pHとの組合せより成る。

【0021】

好ましくは、デンプンを脱水する温度は125以下に保ち、そしてより好ましくは100～120の温度に、又はその温度範囲に保つ。脱水温度は100未満でよいが、しかし100以上の温度が水分除去において一層効果的であろう。

20

【0022】

好適なpHは7以上、一般にはpH7.5～10.5、好ましくは8～9.5、そして最も好ましくはpH8より大とする。12より高いpHでは糊化し易くなる。従って、12未満でのpH調整が一層効効的である。

【0023】

pHの調整のため、顆粒デンプンを水又はその他の水性媒質の中に、一般には1.5～2.0部の水、対、1.0部のデンプンの比でスラリー化し、そしてpHを任意の適當な塩基の添加により上昇させる。バッファー、例えばリン酸ナトリウムを、必要ならばpHの維持のために用いてよい。次いでデンプンを脱水して乾燥させるか、又は直接2～6%の水分含有量にまで乾燥させる。このような乾燥手順は、デンプンを無水状態にまで脱水させる熱抑制工程の段階とは区別される。他方、粉末状のデンプンに塩基の溶液を、デンプンが所望のpHに達するまで散布するか、又はアルカリ性ガス、例えばNH₃をデンプンの中に注入してもよい。

30

【0024】

食品用途にとっては、pH調整段階において使用するのに適切な食品級塩基には、限定することなく、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ピロリン酸回ナトリウム、オルトリン酸アンモニウム、オルトリン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム及び水酸化カリウムが含まれ、並びに食品医薬品局法又はその他の食品規制法のもとで食品用途について認可されている任意のその他の塩基が含まれうる。これらの規制下で認可されていない塩基も、それらがデンプンから洗い流され、従って最終製品が食品用途にとっての良好な製造行為に合致することを条件として、利用してもよい。好適な食品級塩基は炭酸ナトリウムである。熱抑制工程のテキスチャー及び粘度の利点はpHが高いほど高まる傾向にあるか、しかしそれより高いpHは熱処理工程の際のデンプンの褐色化を高める傾向にあることに注意すべきである。

40

【0025】

デンプンが食品のために用いられるのでないなら、デンプンのpHを高めうる任意の有効又は適當な無機又は有機塩基を使用してよい。

【0026】

50

脱水させた後、デンプンを、それを抑制するのに有効な時間、及び温度又は温度範囲で熱処理する。好適な熱の範囲は 100 より高い温度又は温度範囲である。実用的な目的にとって、熱処理温度の上限値は通常 200 程度であり、その温度では高度に抑制されたデンプンが得られうる。一般に熱処理は 120~180 、好ましくは 140~160 、より好ましくは 160 で行われる。時間及び温度のプロフィールは所望する抑制レベルに依存するであろう。

【 0 0 2 7 】

ほとんどの工業的用途にとって、脱水及び熱処理段階は連続式とし、そして周囲温度から始めるデンプンの熱適用により成し遂げる。ほとんどの場合、温度が約 125 に達する前に水分は追い出され、そしてデンプンは無水又は実質的に無水となるであろう。デンプンが無水又は実質的に無水な状態に達し、そして加熱を続けると、最終熱処理温度に到達したと同時に、又はその前においてさえも、ある程度の抑制レベルが達成されているであろう。通常、このような初期抑制レベルでは、ピーク粘度は、より長めの熱処理時間によって到達された抑制レベルのそれより高いが、しかしながらピーク粘度からの粘度の一層大きい低下があるであろう。熱処理を続けると、ピーク粘度は低くなるが、しかし粘度低下は小さくなる。

【 0 0 2 8 】

水分が熱処理段階中に存在しているとき、そして特に熱処理段階を高温で行うとき、抑制を達成するためには pH を pH 8 より高く調整する。

【 0 0 2 9 】

デンプンの資源、脱水条件、加熱時間及び温度、初期 pH 、並びに処理段階中に水分が存在しているかしていないかは、全て達成し得る抑制度に影響を及ぼす変動要素である。これらの要素は全て相互に関連し合い、そして実施例の試験は、種々の変動要素が抑制レベルの調節、並びに抑制化製品のテキスチャー及び粘度特性の調節に影響することを示す。

【 0 0 3 0 】

これらのデンプンは個別に抑制されうるか、又は複数のものを同時に抑制してよい。これらのデンプンは、熱抑制工程を妨害してしまうことがないか、又はデンプン製品の特性を変えてしまうその他の材料又は成分の存在下で抑制させてよい。

【 0 0 3 1 】

工程段階は常圧、真空又は加圧で行ってよく、そして当業者に公知の任意の手段を用いて成し遂げてよいが、しかしながら好適な方法は大気又は不活性の気性環境中のドライ加熱の適用による。

【 0 0 3 2 】

熱処理段階の次に、デンプンをスクリーニングにかけて所望の粒子サイズを選別し、水の中でスラリー化し、そして洗浄、濾過、次いで乾燥し、又は他に精製してよい。pH は所望の通りに調節してよい。特に、pH はデンプンの天然 pH に再調整してよい。熱抑制化デンプンは、この熱抑制段階の後に顆粒を崩壊させるために 化しておいてもよい。

【 0 0 3 3 】

この熱抑制工程は商業的用途のためにデンプンを改質するのに用いられているその他のデンプン反応、例えば加熱又は酸変換、酸化、リン酸化、エーテル化（特にヒドロキシアルキル化）、エステル化及び化学架橋化と一緒に採用できうる。通常、これらの改質はデンプンを熱抑制する前に行うが、しかし事後に行ってもよい。

【 0 0 3 4 】

脱水及び熱処理装置は工業用オーブン、例えば慣用のオーブン、マイクロ波オーブン、デキストリナイザー、流動層リアクター及びドライヤー、加熱器具の付いたミキサー及びブレンダー、並びにその他のタイプのヒーターであってよく、ただしこの装置には水分が溜らないように及びデンプンの上に沈降しないように大気に至る通風口が付いていることが条件とされる。好ましくは、この装置には装置から水蒸気を除去するための手段、例えば装置のヘッドスペースから空気を追い出す真空装置もしくはプロアーが付いているか、又は流動ガスが流れている。熱処理段階は脱水段階を行うのと同じ装置において成し遂げ

10

20

30

40

50

てよく、そして最も好都合には脱水段階と連続させる。脱水段階が熱処理段階と連続しているとき、そして特に脱水及び熱処理装置が流動層反応リアクター又はドライヤーであるとき、脱水段階はその装置を最終熱処理温度にするのと同時に行う。

【0035】

0又は低パーセンテージの粘度落下の高粘度を有する優れた熱抑制化デンプンは、流動層リアクターの中での方が、その他の慣用の加熱オーブンを用いて達成されうるときよりも短時間で得られる。適当な流動ガスは空気及び窒素である。安全性の理由のため、12%未満の酸素を含むガスを利用することが好ましい。

【0036】

慣用のオーブンは幅広い用途に許容される良好な熱抑制化製品を供するのに利用できうる。この装置の温度は、熱抑制化デンプン製品を得るために 120 ~ 180 、好ましくは 140 ~ 160 、そして最も好ましくは約 160 に調整すべきである。160 の温度では、加熱段階は 3.5 ~ 4.5 時間行うのが好ましい。選定した精密な温度、バッチサイズ、pH、使用するデンプン又はフラワーの選択、及びその他の要素に依存して、加熱工程は約 1 ~ 20 時間行ってよい。

【0037】

一の特定の態様において、不粘性の熱安定性デンプンは、0 ~ 12重量%の水分含有量を有する天然顆粒デンプンを塩基の添加により 8.0 より高い pH に調整し、次いで 120 ~ 180 で 1 ~ 20 時間加熱する工程により作られる。先に述べた通り、水分はこの加熱中に追い出され、そして熱処理段階は無水又は実質的に無水なデンプン又はフラワーで行う。慣用のオーブンを使用する工業スケールでは、4 ~ 5 時間の加熱が、加熱段階を実施する前にデンプン温度を 160 にまで平衡化するのに必要とされうる。

テキスチャーによる抑制の特性決定

低 ~ 中程度の抑制度を有するデンプン又はフラワーは、水性媒質の中に分散させて糊化するように熱したとき、一定のテキスチャー特性を示すであろう。以下の実施例においては、これらのサンプルは、そのサンプルの加熱糊化スラリーが不粘着性で滑らかなテキスチャーを示すときに、抑制されたものであると決定している。

プラベンダーデーターによる抑制の特性決定

熱抑制化デンプンの特性決定を、水の中に分散させて糊化させた後のその粘度の測定値を参考することにより詳しく行う。粘度を測定するのに用いる装置はプラベンダー VISCO / Amylo / GRAPH (C.W. Brabender instruments, Inc., Hackensack, NJ により製造) とする。VISCO / Amylo / GRAPH は、デンプンスラリーをプログラム式加熱サイクルにかけたときに生ずる粘度のバランスをとるのにかかるトルクを記録する。非抑制デンプンについては、そのサイクルは、通常約 60 ~ 70 での粘度上昇の開始、65 ~ 95 の範囲におけるピーク粘度の発生、及びそのデンプンを通常 92 ~ 95 の高温に保ったときの任意の粘度低下を経る。この記録は、プラベンダー単位 (BU) で表わす任意測定単位で、加熱サイクルを通じて粘度を追尾した曲線より成る。

【0038】

抑制化デンプンは、抑制されていない同じデンプン（以下、コントロールデンプン）との曲線とは異なるプラベンダー曲線を示すであろう。低レベルの抑制では、抑制デンプンはコントロールのピーク粘度よりも若干高いピーク粘度に達し、そしてコントロールに比して、粘度の % 低下の減少はないであろう。抑制度が高まると、ピーク粘度及び粘度低下は下降する。高レベルの抑制では、糊化速度及び顆粒の膨潤率は低下し、ピーク粘度は消失し、そして長時間加熱すると、プラベンダートレースは上昇曲線を描き、粘度のゆっくりとした連続上昇を示唆する。非常に高レベルの抑制では、デンプン顆粒はもはや糊化しなくなり、そしてプラベンダー曲線は平らであり続ける。

サンプルの調製

使用するデンプン及びフラワーは全て顆粒として、そしてことわりのない限り、ニュージャージー州ブリッジ・ウォーター市の National Starch and Chemical Company より供されたものとした。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

試験サンプルにとってのコントロールは試験サンプルと同じ天然資源に由来し、改質させないか又は試験サンプルと同じように改質させ、そして何らかのことわりのない限り同じpHとした。

【 0 0 4 0 】

試験及びコントロールサンプルの両方のデンプン又はフラワーは全て、個々に調製して試験した。

【 0 0 4 1 】

サンプルのpHは、デンプン又はフラワーを30~40%の固形分で水の中にスラリー化し、次いで十分な量の5%の炭酸ナトリウム溶液を所望のpHが達せられるまで加える。

10

【 0 0 4 2 】

サンプルは全て当業界において慣用の通りにして、約2~15%の水分となるまでスプレードライ又はフラッシュドライした（粘化させずに）。

【 0 0 4 3 】

コントロールサンプルは更に脱水も、熱処理もしなかった。

【 0 0 4 4 】

熱抑制段階の前後のサンプルのpH測定は、1部の無水デンプン又はフラワー、対、4部の水より成るサンプルで行った。

【 0 0 4 5 】

慣用のオーブン又はデキストリナイザーを特性するときを除き、試験サンプルはニュージャージー州ニューブランズウィック市の Procedyne Corporationより製造された流動層リアクター モデル No. FDR-100の中で脱水及び熱処理した。流動層リアクターの断面積は0.05平方メートルであった。出発層高さは0.3~0.8メートルとしたが、通常は0.77メートルである。何らかのことわりのない限り流動ガスは空気とし、そして5~15m/minの速度で利用した。リアクターの側壁はホットオイルで加熱し、そして流動ガスは電気ヒーターで加熱した。サンプルをリアクターに載せ、次いで流動ガスを導入するか、又は流動ガスを導入しながら載せた。載せる順序でサンプルに差は認められなかった。そのサンプルを無水となるまで周囲温度から125にし、そして更に特定の熱処理温度に加熱した。処理温度を160とするとき、その温度に達するまでの時間は3時間以内とした。

20

【 0 0 4 6 】

最終加熱温度でのサンプルの水分レベルは、何らかのことわりのない限り0%とした。サンプルの一部を取り出し、そして表の中に表示する温度及び時間での抑制について試験した。

30

【 0 0 4 7 】

これらのサンプルは以下のプラベンダー手順を利用して抑制について試験した。

プラベンダー手順

何らかのことわりのない限り、以下のプラベンダー手順を利用した。コーン、タピオカ及びワキシーライスフラワーを除く全てのサンプルを、固形分5%の無水デンプンスラリーとするのに十分な量の蒸留水の中でスラリー化した。コーン、タピオカ及びワキシーライスフラワーは6.3%の無水固形分においてスラリー化した。pHをクエン酸ナトリウムのクエン酸バッファーでpH3.0に調整し、そしてそのスラリーを350cm/gのカートリッジの付いたプラベンダー VISCO / Amylo / GRAPHのサンプルカップに入れた。そのデンプンスラリーを92にまで急速加熱し、そして10分間保った。ピーク粘度及びピーク粘度の10分後の粘度をプラベンダー単位(BU)で記録した。パーセント粘度低下は次の式に従って計算した：

40

【 0 0 4 8 】

【数1】

$$\% \text{低下 (breakdown)} = \frac{\text{ピーク} - (\text{ピーク} + 10')}{\text{ピーク}} \times 100$$

【0049】

尚、「ピーク」はブラベンダー単位でのピーク粘度であり、そして「(ピーク + 10')」はピーク粘度の10分後のブラベンダー単位の粘度である。

10

【0050】

ピーク粘度に達しないとき、即ち、データーが上昇曲線又は平らな曲線を示すとき、92での粘度及び92'に達してから30分後の粘度を記録した。

【0051】

ブラベンダー曲線からのデーターを用い、抑制は、水の中に5~6.3%の固形分において92~95'でpH3で分散させたときに、ブラベンダー加熱サイクルの際に、ブラベンダーデーターが、(i) 粘度上昇なし又はほぼ粘度上昇なし(デンプンは抑制され、しかも糊化しなかった、又は糊化に強く耐えたことを示す)；(ii) ピーク粘度のない連続上昇式粘度(デンプンが高度に抑制され、且つ一定の度合いで糊化したことを示す)；(iii) コントロールに比しての低めのピーク粘度及び低めのパーセント粘度低下(中程度の抑制を示す)；又は(iv) コントロールに比しての若干のピーク粘度の上昇及び低めのパーセント低下(低レベルの抑制を示す)；を示したときに、抑制があったものと決定した。

20

【0052】

最初の3例においては、表示の水分は脱水及び熱処理段階前のデンプンの中の水分である。上記した通り、デンプンは周囲温度から加熱温度にまでする際、デンプンは無水又は実質的に無水となる。

実施例1 本例は、本発明の熱処理法による市販の顆粒ワキシーメイズデンプンからの本発明のデンプンの調製を例示する。

【0053】

工程条件並びにワキシーメイズデンプンの粘度及びテキスチャーに対するその効果を以下の表I及びIIに示す。

30

【0054】

熱安定性不粘着性増粘剤を得るため、顆粒デンプンのサンプルを1.5部の水の中でスラリー化し、そのスラリーのpHを5%のNa₃CO₃溶液の添加により調整し、次いでそのスラリーを1時間攪拌し、次いで濾過、乾燥及び粉碎した。ドライデンプンサンプル(150g)をアルミホイル製パン(4×5×1.5)の中に入れ、そして慣用のオーブンの中で表I及びIIに記載の条件下で加熱した。ブラベンダー粘度測定値は、最も熱安定性なデンプンは160'及び少なくとも8.0のpHでの約3.5~6.0時間の加熱により得られることを示した。

【0055】

40

【表1】

表1

サンプル ^a	加熱(160°C)			糊化サンプルの 低温評価 ^{d, e}	
	pH	水分 %	時間 (hrs)	粘度	テキスチャー
1	6.0	10.9	2	濃厚～非 常に濃厚	粘着性
2	6.0	10.9	4	希薄～ 中程度	—
3	8.2	10.6	3.5	濃厚～非 常に濃厚	粘着性、未改質 コントロールよ りは弱い
4	8.2	10.6	4	濃厚～非 常に濃厚	若干～中程度の 粘着性
5	8.2	10.6	4.5	濃厚	不粘着性
6	8.2	10.6	5.5	濃厚、 最も希薄	不粘着性
7	8.2	10.6	6	中程度に 濃厚	不粘着性
未改質コン トロール ^b	—		—	非常に 濃厚	粘着性
改質コント ロール ^c	—		—	非常に 濃厚	不粘着性

【0056】

30

^a サンプルは全て、ニュージャージー州ブリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手した顆粒ワキシーメイズデンプンの市販サンプルとした。

^b 未改質コントロールはニュージャージー州ブリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手した市販の顆粒ワキシーメイズデンプンとした。

^c 改質コントロールはニュージャージー州ブリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手した市販の架橋化（オキシ塩化燐処理）顆粒ワキシーメイズデンプンとした。

^d サンプルは、中性pHの91mlの水の中に 7.0 g のデンプン（水分量12%）をスラリー化し、次いでこのデンプンスラリーを沸騰湯浴の中で20分加熱することにより調理した。

^e 低温評価は25°で実施した。

【0057】

40

【表2】

表II
顆粒ワキシーメイズデンプンのプラベンダー評価

サンプル ^a	工程の変動要素			プラベンダー濃度 ^b	
	pH	加熱温度 (°C)	時間 (時間)	ピーク 粘度 (B. U.)	95°C/20 Mins. での 粘度 (B. U.)
3	8.2	160	3.5	985	830
4	8.2	160	4.0	805	685
5	8.2	160	4.5	640	635
6	8.2	160	5.5	575	570
未改質コン トロール	—	なし	なし	1640	630
1	6.0	160	2.0	1055	560
2	6.0	160	4.0	140	80

【0058】

10

20

- a. サンプルの詳細については表I参照のこと。
- b. プラベンダー手順においては、水の中に分散させた固形分 5.4% の無水デンプンを含むサンプルを50 ℃に急速加熱し、次いで1分当たり 1.5 ℃で熱を95 ℃にまで上昇させ、そして20分その温度に保った。

実施例2 本例は、様々なデンプンを本発明の方法によって処理して化学架橋化デンプンに類似する特性を有する不粘着性増粘剤を供することができることを例示する。

【0059】

工程条件並びにワキシーバーレー、タピオカ、V.O.ハイブリッド及びワキシーライスデンプンの粘度及びテキスチャーに対するその効果を以下の表III 及びIVに示す。

【0060】

30

【表3】

表III

工程変動要素 - 顆粒デンプン

		加熱(160°C)		糊化サンプルの低温評価 ^b	
サンプル ^a	pH	水分 %	時間 (時間)	粘度／テキスチャー	
ワキシーバーレーデンプン					
1	8.7	8.5	1.5	濃厚	粘着性
2	8.7	8.5	2.5	濃厚	若干～中程度の粘着性
3	8.7	8.5	3.5	中程度～濃厚	不粘着性
4	5.2	10.8	1.5	希薄	
5	5.2	10.8	2.5	希薄／最も希薄	
ワキシーバーレーコントロール			0	濃厚	粘着性
タピオカデンプン					
6	8.8	10.3	2	濃厚～非常に濃厚	粘着性
7	8.8	10.3	3	濃厚～非常に濃厚	粘着性／サンプル6よりは弱い
8	8.8	10.3	4	濃厚～非常に濃厚	若干～中程度に粘着性、若干つぶつぶがある
9	8.8	10.3	5	濃厚	不粘着性、つぶつぶがある
タピオカコントロール			0	非常に濃厚	粘着性
10	5.5	10.9	3	中程度に濃厚	—
ワキシーライスデンプン					
ワキシーライスコントロール			0	非常に濃厚	粘着性
1	9.1	9.0	2	非常に濃厚	粘着性
2	9.1	9.0	3	濃厚	若干～中程度の粘着性
3	9.1	9.0	4	濃厚	若干粘着性
4	9.1	9.0	5	中程度～濃厚	不粘着性

【0061】

^a タピオカデンプンサンプルはニュージャージー州プリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手した市販の顆粒デンプンとした。ワキシーバーレーデンプンサンプルはフィンランド国のAIkoより入手した市販の顆粒デンプンとした。ワキシーライスデンプンサンプルは日本国Mitsubishi Corporationより入手した市販の顆粒デンプンとした。

^b サンプルは 100ml の水の中で 12% の水分量の 7.5 g のデンプンを 20 スラリー化し、次い 50

でこのデンプンスラリーを沸騰湯浴の中で20分加熱することにより調理した。

【0062】

【表4】

表IV
工程の変動要素—顆粒デンプン

サンプル ^a	加熱(160°C)			糊化サンプルの低温評価 ^b	
	pH	水分%	時間(時間)	粘度/テキスチャー	
V.O. ハイブリド デンプン					
1	8.7	10.5	2.0	濃厚	非常にわずかに粘着性、コントロールよりは弱い
2	8.7	10.5	3.0	濃厚	若干～中程度の粘着性
3	8.7	10.5	4.0	中程度～濃厚	滑らか、非常にわずかに粘着性
4	8.7	10.5	5.0	中程度に濃厚	滑らか、脆い、不粘着性
5	8.7	10.5	6.0	中程度	滑らか、脆い、不粘着性
V.O.ハイブ リドコント ロール	5.9	11.4	0	濃厚	粘着性

10

20

30

【0063】

a. V.O.ハイブリドデンプンサンプルはニュージャージー州ブリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手した顆粒デンプンとした。

b. サンプルは 100ml水の中で12%の水分量の 7.5 g のデンプンをスラリー化し、次いでこのデンプンスラリーを沸騰湯浴の中で20分加熱することにより調理した。

【0064】

粘度及びテキスチャー評価の結果は、本発明の方法により、ワキシーバーレー、V.O.ハイブリド、タピオカ及びワキシーライスデンプンから不粘着性、熱安定性デンプン増粘剤を調製できること示す。抑制度（調理した水性分散体における不粘着増粘特性）は熱処理時間を長めると高まった。

40

実施例3 本例は、処理デンプンの粘度及びテキスチャーに対する温度及びpH並びにデンプン水分含有量の効果を例示する。

A部：

20.4%の水分含有ワキシーメイズデンプンサンプル(100 g)を蓋付ガラスジャーの中で100℃で16時間オープンに入れて加熱した。同じ条件下で第2サンプルは4時間加熱し、そして第3サンプルは7時間加熱した。その製品の粘度及びテキスチャーを、実施例1の表Iの調理評価法を利用して、12.1%の水分の顆粒ワキシーメイズデンプンコントロールと比較した。その結果を以下の表Vに示す。

【0065】

50

【表5】

表V
工程水分の効果

—	工程の 変動要素 ^b	糊化デンプンの低温評価 ^c	
サンプル ^a ワキシーメイズデンプン	加熱時間 (時間)	粘度	テキスチャー
1. 試験 (20.4% H ₂ O)	16	濃厚、コントロールより若干希薄	粘着性
2 コントロール (12.1% H ₂ O)	0	濃厚	粘着性
3 試験 (20.4% H ₂ O)	4	濃厚	粘着性
4 コントロール (12.1% H ₂ O)	0	濃厚	粘着性
5 試験 (20.4% H ₂ O)	7	濃厚	粘着性
6 コントロール (12.1% H ₂ O)	0	濃厚	粘着性

【0066】

^a. サンプルはニュージャージー州ブリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手した。

^b. 工程は pH5.2で行った。

^c. 調理条件については表III 参照のこと。

【0067】

これらの結果は、この工程の際に加えた水分が、処理していないコントロールデンプンと同程度に粘着性且つ望ましくない製品をもたらしてしまうことを示した。

B部:

市販の顆粒ワキシーメイズデンプン(ニュージャージー州ブリッジウォーター市のNational Starch Chemical Companyより入手)のサンプル(900g)を10 × 15 × 0.75 アルミニウムトレーに入れ、そしてオーブンの中で15, 30, 45及び60分間、180°で加熱した。デンプンのpHは調整せず、加熱工程の際約5.2にしたままとした。サンプルの粘度及びテキスチャーを実施例1の方法により評価した。

【0068】

以下の表VIに示す通り、pH5.2のサンプルは、熱処理していないワキシーメイズデンプンコントロールのそれに似た望ましくない粘着性のテキスチャーを特徴とした。

【0069】

10

20

30

40

【表6】

表VI
酸性工程pHの効果

サンプル	工程の変動要素 ^a 加熱時間(分)	糊化デンプンの低温評価 ^b	
		粘度	テキスチャー
1	15	非常に濃厚	粘着性
2	30	非常に濃厚	粘着性
3	45	非常に濃厚	粘着性
4	60	濃厚～ 非常に濃厚	粘着性
コントロール	0	非常に濃厚	粘着性

【0070】

^a. pHは天然ワキシーメイズデンプンのそれから調整せず(pH=5.2)、そしてサンプル1～4は米国特許第4,303,451号の工程によって処理したデンプンに相当する(pH調整なし)。

^b. 調理条件については表III 参照のこと。

【0071】

従って、pH、水分含有量及び天然デンプンのタイプを含む選定要素の組合せは、本発明の方法によって所望の不粘着性熱安定性デンプン増粘剤を製造できるかどうかを決定する。

【0072】

以下の実施例の熱抑制化デンプン及びコントロールは上述の通りに調製し、そしてテキスチャー特性により、又は上述の手順を利用してプラベンダー曲線から得たデーターとの関連づけにより規定する。

実施例4 タピオカ、ワキシーメイズ及びワキシーライスフラワー：プラベンダー手順による抑制の特性決定

pH9.4～9.6のタピオカデンプン、ワキシーメイズデンプン及びワキシーライスフラワーのサンプルを125未満の温度において1%未満の水分量にまで脱水し、160に平衡化し、次いで熱リアクター(水平型のダブルリボンジャケット付槽)の中で160で加熱した。サンプルの熱処理時間は3～6時間の範囲とした。

【0073】

サンプルを上記のブレンダー手順に従って抑制について評価し、そしてその結果を以下の表に示す。脱水及び加熱したデンプン及びフラワーは、脱水及び加熱していないコントロールと比べて低下の抑制された粘度を示した。この抑制は冷却した製品における脆い不粘着性テキスチャーと相関する。

【0074】

10

20

30

40

【表7】

初期 pH9.4~9.6 のデンプン		ピーク粘度 BU	ピーク+10' BU	%低下 ± 2 %	
タピオカ	コントロール	1300	385	70.4	10
	抑制	340	295	13.2	
ワキシー メイズ	コントロール	1135	405	64.3	20
	抑制	580	560	3.5	
ワキシー ライス フラワー	コントロール	1140	307	73.1	
	抑制	600	590	1.7	

【0075】

実施例5 ワキシーメイズ：初期pH及び加熱時間の効果

天然pH(約6.0)並びにpH7.5, pH8.5及びpH9.5でのワキシーメイズデンプンのサンプルに及ぼす抑制レベルのレベルに対する初期pH及び加熱処理時間の効果を評価し、そして以下の表にデーターを示す。このデーターは、粘度のパーセント低下の変動により反映される様々な抑制レベルを有するデンプンが様々な加熱時間及び初期pHで得られること、並びに高度の抑制はより高いpH値及びより長い加熱時間で得られうることを示す。更に、流動層リアクターを使用する本例における短くした熱処理時間を、実施例4及び5におけるhourにおける熱処理時間と比較すると、標準の熱リアクター又はオープンで可能である場合よりも、流動層を用いた方が、はるかに短い時間においてより高いピーク粘度を有する抑制デンプンが得られうることがわかる。

【0076】

【表8】

160°Cで熱処理したワキシーメイズ
初期pH及び加熱時間の効果

初期 pH	加熱時間 min	ピーク粘度 (BU)	10'でのピーク (BU)	%低下 ± 2 %
6.0	コントロール	1135	405	64.3
	0	1058	463	56.4
	30	710	460	35.2
	60	645	445	31
	90	570	440	22.8
	120	560	440	21.4
	150	485	395	18.6
7.3	90	645	500	22.5
	120	580	450	22.4
	150	572	445	22.2
	180	522	427	18.1
8.5	0	980	630	35.7
	30	770	655	14.9
	60	665	615	6.0
	90	625	600	4.0
	120	585	580	0.9
9.5	0	1055	880	16.6
	30	825	800	3.0
	60	705	700	0.7
	90	690	690	0
	120	665	660	0.7

【0077】

実施例6 ワキシーメイズ：加熱温度及び時間の効果

pH9.5でのワキシーメイズデンプンに及ぼす抑制のレベルに対する加熱処理温度及び時間の効果を評価し、そしてその結果を以下の表に示す。このデーターは、抑制サンプルが100～200の熱処理温度で得られ、一層高温では又は一層低温での一層長い時間では、一層の抑制が得られることを示す。200で加熱したデンプンサンプルを高度に抑制されるか（上昇曲線）又は完璧に抑制された（糊化せず）。

10

20

30

40

50

【0078】

【表9】

ワキシーメイズ pH9.5
加熱時間及び温度の効果

加熱温度	加熱温度 での時間	ピーク粘度 (BU)	10' でのピーク (BU)	%低下 ± 2 %	
	コントロール	1135	405	64.3	10
110°C	22 hrs	1185	215	18.1	
160°C	0	1055	175	16.6	
160°C	120 min	665	5	0.7	
175°C	0	850	95	11.2	
180°C	0	715	35	4.9	20
190°C	0	555	5	0.9	
200°C	0	上昇曲線			
200°C	120 min	平らな曲線			

【0079】

実施例7 ワキシーメイズ：水分及びpHの効果

30

初期 pH9.5のワキシーメイズデンプンを、1 ~ 2 サンプル重量%の水分の存在における抑制について、流動層リアクターのチャンバーの中に飽和空気を注入することによって評価した。その結果を以下の表に示し、そしてデンプンを無水又は実質的に無水な条件で加熱処理した方が、水分の存在下で加熱処理したときよりも強く抑制されることを示す（無水サンプルについての粘度低下についてパーセントの低さに注目）。

【0080】

【表10】

ワキシーメイズ pH9.4 0%水分		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1140	410			64
温度 °C	時間 min					
140	0	1260	500	—	—	60
150	0	1160	540	—	—	45
155	0	1100	720	—	—	35
160	0	1080	840	—	—	22
160	0	930	825	—	—	11
160	15	760	740	—	—	3
160	30	700	690	—	—	1
160	45	695	690	—	—	1
160	60	—	—	490	690	ris. visc.*
160	90	605	590	414	590	ris. visc.
160	120	—	—	320	580	ris. visc.
160	150	—	—	200	480	ris. visc.

* 粘度上昇

【0081】

【表11】

ワキシーメイズ pH 9.4 1-2%水分		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1140	410			64
温度 °C	時間 min					
155	0	1215	465	—	—	62
160	0	1090	530	—	—	51
160	15	985	740	—	—	25
160	30	885	700	—	—	21
160	45	750	530	—	—	29
160	60	700	480	—	—	31
160	90	685	505	—	—	26
160	120	610	450	—	—	26
160	150	580	430	—	—	26
160	180	530	400	—	—	25

【0082】

実施例8 コーンデンプン：160°でのpH及び加熱時間の効果

天然pH及び初期pH9.5でのコーンデンプンのサンプルに及ぼす抑制レベルに対する160° 50

での初期pH及び加熱処理時間の効果を評価し、そしてその結果を以下の表に示す。このデーターは、天然pHに比べて塩基性pHにおいて（粘度上昇に注目）非常に高レベルの抑制が得られ、そしてより長い熱処理時間で一層強い抑制が得られることを示す。

【0083】

【表12】

コーン 天然 pH	粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
	ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール	640	420			34
温度 160°C	時間 min				
0	560	370	—	—	34
30	510	330	—	—	35
60	500	400	—	—	20
90	450	360	—	—	20
120	410	335	—	—	18

コーン pH 9.5	粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
	ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール	660	550			17
温度 160°C	時間 min				
0	990	900	—	—	9
30	940	910	—	—	3
60	—	—	20	910	ris. visc.
90	—	—	20	690	ris. visc.
120	—	—	20	510	ris. visc.

【0084】

実施例9 ポテトデンプン：pHの効果

天然pH及び初期pH9.5でのポテトデンプンのサンプルに及ぼす阻害レベルに対する初期pHの効果を評価し、そしてその結果を以下の表に示す。

【0085】

天然pHでのブラベンダーデーターは、抑制ではなく、デンプンの分解が加熱処理を進めると起きてしまうことを示唆した。本例は、熱抑制がpH及び出発デンプンの両者の相關的なものでありうることを示す。この場合、ポテトデンプンの熱抑制は他のデンプン（例えばワキシーメイズ）と比べ、pHに一層依存していることが明らかとなった。従って、ポテトデンプンの脱水及び有効な熱抑制に必要な条件は加水分解及び分解を避けるため、一層厳密である。

【0086】

しかしながら、塩基性pH範囲での脱水及び熱処理は高粘度を保っている抑制デンプンを提供し、そして90分より長い熱処理時間は上昇し続ける粘度により示される通り、高度に抑制されたデンプンを提供した。

【0087】

10

20

30

40

【表13】

ポテト 天然 pH		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		785	310			61
温度 °C	時間 min					
125	0	560	360	—	—	36
160	0	240	140	—	—	42
160	90	22	15	—	—	32
160	180	20	18	—	—	10

10

【0088】

【表14】

ポテト pH 9.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		690	390			43
温度 160°C	時間 min					
	0	640	480	—	—	25
	30	940	795	—	—	15
	60	1020	900	—	—	12
	90	995	945	—	—	5
	120	—	—	800	980	ris. visc.
	150	—	—	650	870	ris. visc.
	180	—	—	350	680	ris. visc.

20

30

【0089】

実施例10 内因性タンパク質を伴うワキシーメイズ

タンパク質、時間及び温度の効果

3.95% の内因性タンパク質を含み、pH8.5及び9.5に調整したワキシーメイズのサンプル、並びに1.52% の内因性タンパク質を含み、pH7.5及び9.5に調整したサンプルに及ぼす抑制に対するタンパク質の存在、並びに熱処理時間及び温度の効果を評価し、そしてその結果を以下の表に示す。このデーターは、タンパク質の存在が、タンパク質のないサンプルで達せられた抑制レベルよりも高いレベルをもたらすことを示した。この結果はまた、タンパク質レベル、pH並びに加熱処理時間及び温度が全て独立、且つ累積的な抑制レベル効果を有し、従って、タンパク質、pH、時間及び温度を高くすると抑制が強まることを示す。

40

【0090】

【表15】

ワキシーメイズ 3.95% 内因性 タンパク質 pH 9.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		940	400			57
温度 °C	時間 min					
125	0	—	—	660	680	ris. visc.
125	30	—	—	710	750	ris. visc.
140	0	—	—	540	600	ris. visc.
160	0	—	—	350	375	ris. visc.
160	30	—	—	260	295	ris. visc.
160	60	—	—	220	275	ris. visc.
160	90	—	—	180	255	ris. visc.
160	100	—	—	130	200	ris. visc.
160	120	—	—	150	210	ris. visc.
160	150	—	—	150	190	ris. visc.
160	180	—	—	130	180	ris. visc.

10

20

【0091】

【表16】

ワキシーメイズ 1.52% 内因性 タンパク質 pH 9.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1030	300			71
温度 °C	時間 min					
125	0	1090	540	—	—	50
125	15	1080	650	—	—	40
140	0	1010	840	—	—	17
160	30	—	—	480	575	ris. visc.
160	60	—	—	340	610	ris. visc.
160	90	—	—	255	540	ris. visc.
160	120	—	—	120	340	ris. visc.
160	150	—	—	120	330	ris. visc.

30

40

【0092】

【表17】

ワキシーメイズ 3.95% 内因性 タンパク質 pH 8.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		740	235			68
温度 °C	時間 min					
125	0	1005	550	—	—	45
125	15	935	700	—	—	25
140	0	705	810	—	—	13
160	0	—	—	470	480	ris. visc.
160	30	—	—	380	455	ris. visc.
160	60	—	—	290	430	ris. visc.
160	90	—	—	235	410	ris. visc.
160	120	—	—	210	380	ris. visc.

10

【0093】

【表18】

ワキシーメイズ 1.52% 内因性 タンパク質 pH 7.6		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1100	240			78
温度 °C	時間 min					
125	0	1230	480	—	—	—
140	0	950	730	—	—	23
140	0	660	570	—	—	14
160	30	535	505	—	—	6
160	60	—	—	480	415	ris. visc.
160	90	—	—	490	430	ris. visc.
160	120	—	—	465	435	ris. visc.
160	150	—	—	435	420	ris. visc.

30

【0094】

実施例11 プロピレンオキサイドで置換したワキシーメイズ：

エーテル化及びpHの効果

天然pH及びpH9.5の、7及び3重量%のプロピレンオキサイドと反応させたワキシーメイズサンプルを抑制について評価し、そしてその結果を以下の表に示す。

【0095】

このデーターは、置換化デンプン（この場合、エーテル化デンプン）は、この方法により熱抑制され、そして一層高いpHで一層高い抑制が達成されうることを示す。

【0096】

40

50

プロピレンオキサイドに加えて、当業界に公知且つ利用されているその他の適当なエーテル化性剤を熱抑制の前後でデンプンをエーテル化するのに利用できる。典型的なエーテル化性剤はアクロレイン、エピクロロヒドリン及びエピクロロヒドリンとプロピレンオキサイドとの組合せである。

【0097】

【表19】

ワキシーメイズ 7% PO 天然 pH		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1420	395			72
温度 160°C	時間 min					
	0	1030	380	—	—	63
	30	800	530	—	—	34
	60	685	430	—	—	37
	90	635	340	—	—	46
	120	620	340	—	—	45
	150	565	300	—	—	47
	180	540	280	—	—	48

ワキシーメイズ 7% PO pH 9.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1420	395			72
温度 160°C	時間 min					
	0	1360	960	—	—	29
	30	1010	950	—	—	6
	60	1030	930	—	—	10
	90	910	890	—	—	2
	120	843	830	—	—	2
	180	800	792	—	—	1

【0098】

【表20】

ワキシーメイズ 3 % P0 天然 pH	粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
	ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール	1155	280			76
温度 160°C	時間 min				
	0	900	360	—	60
	30	570	370	—	35
	60	480	350	—	27
	90	440	300	—	32
	120	375	235	—	37
	150	310	185	—	40
	180	300	180	—	40

ワキシーメイズ 3 % P0 pH 9.5	粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
	ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール	1155	280			76
温度 160°C	時間 min				
	0	1220	960	—	21
	30	1020	950	—	7
	60	880	865	—	2
	90	—	—	750	ris. visc.
	120	—	—	620	ris. visc.
	150	—	—	510	ris. visc.
	180	—	—	400	ris. visc.

【0099】

実施例12 アセチル基で置換されたワキシーメイズ：

エステル化及びpHの効果

1重量%の無水酢酸と反応させた天然pH及びpH8.5のワキシーメイズサンプルを抑制について評価し、そしてその結果を以下の表に示す。

【0100】

このデーターは、置換化デンプン（この場合エステル化デンプン）が、様々な度合いで抑制され、そして一層高いpHで一層強く抑制されうることを示す。

【0101】

無水酢酸の他に、当業界に公知、且つ利用されているその他の一般的なエステル化性剤が熱抑制の前後でデンプンをエステル化するのに利用できうる。典型的なエステル化性剤は、無水酢酸、無水酢酸と無水アジピン酸との組合せ、オルトリリン酸・ナトリウム、無水1-オクチルコハク酸、無水1-オクチルコハク酸と硫酸アルミニウムとの組合せ、オキシ塩化燐、オキシ塩化燐と無水酢酸もしくは酢酸ビニルのいづれかとの組合せ、トリメタリン酸ナトリウム、トリメタリン酸ナトリウムとトリポリリン酸ナトリウムとの組合せ、無水コハク酸及び酢酸ビニルである。

【0102】

10

20

30

40

【表 2 1】

ワキシーメイズ 1 %の無水酢酸 天然 pH		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1480	490			67
温度 160°C	時間 min					
	0	1030	570	—	—	45
	30	880	650	—	—	26
	60	720	510	—	—	29
	120	605	490	—	—	19
	180	545	460	—	—	16

10

【0 1 0 3】

【表 2 2】

ワキシーメイズ 1 %の無水酢酸 pH 8.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		1480	490			67
温度 160°C	時間 min					
	0	1170	560	—	—	52
	30	970	725	—	—	25
	60	875	600	—	—	31
	120	690	490	—	—	29
	180	585	545	—	—	7

20

30

【0 1 0 4】

実施例13 POCl₃で架橋したワキシーメイズ：

架橋及びpHの効果

0.02重量%で POCl₃により架橋された、天然pH及び pH9.5のワキシーメイズサンプルを抑制について評価し、そしてその結果を以下の表に示す。データーは下降粘度を示し、そして熱処理時間を長くすると粘度低下がほとんどなくなり、架橋化デンプンはこの方法によって一層抑制されうることを示唆する。このデーターはまた、pHを高めると抑制が更に高まることを示す。

40

【0 1 0 5】

【表23】

ワキシーメイズ POCl ₃ 天然pH		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		830	820			1
温度 160°C	時間 min					
	0	750	742	730	720	1
	30	635	522	630	580	2
	60	550	525	550	465	5
	90	425	415	420	360	2
	120	335	315	330	280	6
	150	280	260	280	210	7
	180	205	200	200	180	2

ワキシーメイズ POCl ₃ pH 9.5		粘度 ブラベンダー単位				%低下 ± 2 %
		ピーク	ピーク +10'	92°C	92°C +30'	
コントロール		830	820			1
温度 160°C	時間 min					
	0	750	720	—	—	4
	30	—	—	630	660	ris. visc.
	60	—	—	400	635	ris. visc.
	90	—	—	330	520	ris. visc.
	120	—	—	180	530	ris. visc.
	150	—	—	110	470	ris. visc.
	180	—	—	100	470	ris. visc.

【0106】

実施例14 ワキシーメイズ：流動ガスN₂にNH₃を散布することによる流動層におけるデンプンpHの調製

10.9%の初期水分含有量のワキシーメイズサンプルを流動層リアクターに、表に示す濃度のアンモニアを含む窒素流動ガスと共に導入した。これらのサンプルを、抑制レベルに及ぼすアンモニアガスの効果について評価した。その結果をpH9.5の実施例5で得られたものと比べることにより、アンモニアガスはデンプンのpHを高め、且つ加水分解を阻止するのに有効であることがわかるが、しかし加水分解及び抑制の促進において、デンプン直接的なpH調整などは有効でなかった。

【0107】

10

20

30

40

【表24】

ワキシーメイズ 0.1% NH ₃ N ₂ 中		粘度 ブラベンダー単位		%低下 ± 2 %	最終 pH
		ピーク	ピーク +10'		
コントロール		1040	200	81	
温度 160°C	時間 min				
	0	965	450	53	8.7
	60	625	420	33	8.6
	120	440	325	26	8.9
	180	340	290	15	8.8
	240	300	250	17	8.4

10

【0108】

【表25】

20

ワキシーメイズ 1% NH ₃ N ₂ 中		粘度 ブラベンダー単位		%低下 ± 2 %	最終 pH
		ピーク	ピーク +10'		
コントロール		1040	200	81	
温度 160°C	時間 min				
	0	1100	460	58	8.9
	60	670	470	30	8.8
	120	505	405	20	8.9
	180	410	345	16	8.9
	210	380	320	16	9.8

30

ワキシーメイズ 10% NH ₃ N ₂ 中		粘度 ブラベンダー単位		%低下 ± 2 %	最終 pH
		ピーク	ピーク +10'		
コントロール		1040	200	81	
温度 160°C	時間 min				
	0	1020	390	62	9.7
	60	730	410	44	9.6
	120	540	360	33	9.6
	180	415	310	25	10.2
	240	330	270	18	10.4

40

【0109】

実施例15 ワキシーメイズ：

50

Na_2CO_3 を散布することによる流動層におけるpHの調整

ワキシーメイズサンプルを流動層リアクターに導入し、そして25%の炭酸ナトリウム溶液を散布し、同時に流動ガスを導入して、pHを上昇させた。次いでサンプルを周囲温度から 160 に 3 時間以内で上げ、そして表に記載の時間にわたって 160 に保った。

【0110】

サンプルを抑制について評価した。このデーターは、この技術が酸加水分解を阻止し、且つ抑制を促進するためにサンプルのpHを上昇させるのに有効であることを示す。

【0111】

【表26】

ワキシーメイズ Na_2CO_3 を伴う	粘度 ブラベンダー単位		%低下 ± 2 %	最終 pH
	ピーク	ピーク +10'		
コントロール	1040	200	81	
温度 160°C	時間 min			
	0	1000	500	50 9.4
	30	750	530	29 9.2
	60	645	500	22 9.1
	180	465	400	14 9

10

20

【0112】

実施例16 ワキシーメイズ：流動ガスの効果

窒素ガス及び空気と共に流動させた pH9.5のワキシーメイズサンプルについて、抑制レベルに及ぼす流動ガスの効果を評価した。サンプルを抑制について試験し、そしてデーターは、窒素に比べ、流動ガスとして空気を用いたときに高い抑制率が達せられることを示す。

【0113】

【表27】

ワキシーメイズ pH 9.5	窒素			空気		
	ピーク	ピーク +10'	%低下 ± 2 %	ピーク	ピーク +10'	%低下 ± 2 %
160 °C						
時間 (min)						
0	1055	880	16.6	1055	880	16.6
30	1150	920	20	825	800	3
60	985	870	11.7	705	700	0.7
90	875	810	7.4	690	690	0
120	865	815	5.9	665	660	0.7
180	820	755	7.9	630	620	1.6

30

40

【0114】

実施例17 高アミロース含有量の効果

天然pH及び pH9.5の高アミロース含有デンプン (Hylon V) のサンプルを、抑制に及ぼす高アミロース含有量の効果のために評価した。高レベルのアミロースにより、ブラベン

50

ダー曲線を得るために加圧式 visco / amylo / Graph (C.W.Brabender, Hackensack, NJ) を使用する必要があった。サンプルを10%のデンプン固形分でスラリー化し、120に加熱し、そして30分保った。このデーターは、抑制が高pHサンプルでのみ得られたことを示す。

【0115】

【表28】

高アミロースコーン	天然			pH 9.5		
	ピーク	ピーク +10'	%低下	ピーク	ピーク +10'	%低下
コントロール	1180	525	55.5	1180	525	55.5
160 °C 時間 (min)						
0	700	235	66			
120	282	25	91	290	225	22

10

20

【0116】

実施例18 ワキシーメイズ及びタピオカ：置換

ワキシーメイズ及びタピオカデンプンのサンプルを1.5部の水にスラリー化した。そのスラリーを52の湯浴に入れ、攪拌し、そして1時間かけて平衡にした。このサンプルの重量の0.8%にまで濃HClを加えた。このサンプルを52で1時間かけて変換させた。次いでpHを炭酸ナトリウムで5.5に調整し、次いで水酸化ナトリウムでpH8.5にした。このサンプルを濾過により回収し、そしてエアードライにかけた(約11%の水分)。50gの量のデンプンをアルミトレーに入れ、カバーをかけ、そして強制ドラフトオーブンの中に140で5.5時間入れておいた。このデンプンを抑制について評価し、そしてその結果を以下の表に示し、そして変換デンプンのこの方法により熱抑制されうることが示された。

30

【0117】

【表29】

酸変換 デンプン	ワキシーメイズ			タピオカ		
	ピーク	ピーク +10'	%低下	ピーク	ピーク +10'	%低下
未改質	1380	250	81.9	810	225	72.2
酸変換	640	110	82.3	432	115	73.4
熱抑制化 酸変換	805	728	9.6	495	350	29.3

40

【0118】

実施例18 天然pHの熱抑制化ワキシーメイズの食品への利用

本例は、160で150分熱処理しておいた天然pH(pH6)の熱抑制化ワキシーメイズデンプン(T-Iデンプン)を含む、バーベキューソースの調製を述べる。重量%における成分は以下の通りである：

【0119】

【表30】

T-Iデンプン	2.5 %	
砂糖	3.0	
塩	0.3	
パプリカ	0.2	
チリ粉	0.2	
シナモン	0.2	10
粉末クローブ	0.2	
トマトピューレー	47.4	
ミンチオニオン	5.3	
ウスターーソース	6.6	
水	26.2	
酢	7.9	
総計	100.0	20

【0120】

このソースを85℃に加熱し、15分保ち、そして室温に一夜冷やした。このソースは滑らかで不粘着性のテキスチャーを有していた。

用途の記載

本法により調製した顆粒熱抑制化デンプンは、化学架橋化デンプンを使用する食品又は工業製品において利用できうる。これらのデンプンの主たる利点は、それらが、化学試薬の利用抜きで、化学架橋化デンプンの抑制特性を有している点にある。更なる利点は、これらの熱抑制化デンプン及びフラワーは、熱抑制処理により実質的に滅菌され、そして適切に保存すると無菌のままである点にある。また、天然の連結溶解安定性を有するデンプンをこの方法により熱抑制したとき、その熱抑制化デンプンは凍結溶解安定性のままである点、有利である。

フロントページの続き

早期審理対象出願

(74)代理人 100150810

弁理士 武居 良太郎

(74)代理人 100141977

弁理士 中島 勝

(72)発明者 チュー, チュン - ウイ

アメリカ合衆国, ニュージャージー 07090, ウエストフィールド, ウッズ エンド ロード
305

(72)発明者 シアーメイヤー, エレノア

アメリカ合衆国, ニュージャージー 08805, バウンド ブルック, トマス プレイス 6
06

(72)発明者 トマス デビッド ジェイ.

アメリカ合衆国, ニュージャージー 08822, フレミントン, フェリシア コート 4

(72)発明者 シヤー, マニッシュ ビー.

アメリカ合衆国, ニュージャージー 08873, サマーセット, ジェイエフケー ブールバード
70, アパートメント 24エム

合議体

審判長 星野 紹英

審判官 平井 裕彰

審判官 前田 佳与子

(56)参考文献 Journal of Applied Polymer Science, 1967年, Vol
1.11, pp. 1283-1288

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B31/00-31/18, A23L 1/10