

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

美國 1997年3月19日 08/820,115 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 相關申請案

本申請案為吾人1997年3月19日所提待審中美國專利申請案08/820,115號之部分追加。

### 技術領域

本發明係關葡萄糖及其他單糖類用無機酸如低量磷酸之聚合作用產生特別適作食品之食用物料。

隨消費者對健康減少熱量食物製品之增加需求，聚合的碳水化合物材料如聚葡萄糖近年內已獲流行代用作傳統甜味料、麵粉、食譜中之其他澱粉類並作減肥劑等。用例如聚葡萄糖減少食品內熱量密度意義重大，因聚葡萄糖僅釋出約1大卡/公克，為葡萄糖值之約25%及脂肪值之9%(Figdor, SK. & Bianchine, J.R. J.Agric. Food Chem., 31:389-393)。然而聚葡萄糖係一溫和滋味的膨脹劑能添加食品以口味、感觸及較高熱量碳水化合物之美味而不影響維生素、礦物質或基本胺基酸之困擾使用某些其他糖與脂肪代用品者。此外牙科檢驗中聚葡萄糖並不促進齲齒或生成齒斑，故能用於減少齲蛀因素的糖食類。食品內用聚葡萄糖及相關多糖全盤或部分替換較高熱量成分，並增加人工甜味料代替糖類，能容許食療品保留其開胃實質外觀，同時賦予食品感觸與口味品質。(聚葡萄糖之檢討見Birch, G.G., 與Lindley, M.G.編Murray, P.R.著"低熱量製品"，紐約Elsevier Applied Science 1988版第7章84-100頁。)

水溶性高度分枝的聚葡萄糖現今廣用作膨脹劑，配方助劑，保濕劑，及冷凍奶組合物如冰淇淋、冰牛乳及其他甜點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明( 2 )

等之構劑；在烘烤品如含麵粉的糕、餅、與麵食品及烘焙食品中；與糖衣、糖菓、糖漿、飯後點、調味料、凝膠、布丁、飲料、及口香糖內。

## 發明之背景

已知葡萄糖在酸催化下聚合。舉例 Mora 在美國專利 2,719,179 號中敘述支鏈碳水化合物聚合物之製法。其製法包括於一劉易氏酸觸媒存在下於  $-80^{\circ}\text{C}$  至  $110^{\circ}\text{C}$  溫度保持糖類或其混合糖在惰性或稀釋劑內。建議鹽酸、磷酸、亞磷酸、硫酸、氯化鋁、氯化鋅、氯化亞錫、三氯化硼、三氯化銻、或 p-甲苯磺酸能對其發明作業有效，不過其實例僅用鹽酸聚合葡萄糖。

在升溫的酸性情況下碳水化合物尤其單糖類易受多種反應，包括水解、脫水、分解與聚合反應。傾向有黃至褐色及似焦糖氣味的產物係脫水糖類，羥甲基糠醛與其他呋喃化合物、乙醯丙酸、蟻酸、可溶性棕色聚合物，與不溶性腐黑物之複雜混合物。此等反應在例如 W. Pigman, *The Carbohydrates, Biochemistry, & Physiology* (紐約 Academic Press, 1957, 第 57-60 頁); W. Pigman & D. Horton, *The Carbohydrates, Chemistry & Biochemistry* (紐約 Academic Press, 1972, Vol. IA, pp. 175-186 及 Vol. IIA, p. 95); O.R. Fennema, *Food Chemistry* (第二版, Marcel Dekker, Inc. 紐約 1985, p.98); 及 B.F.M. Kuster, *Starch/Starke* Vol. 42 (1990, pp. 314-321) 等內說明。糖類之酸催化聚合目的在具溫和滋味與低色度的聚合物，反應期間難以控制其反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 3 )

美國專利 2,436,967 號中 Leuck 敘述一系列實驗比較糖聚合作用觸媒或混合觸媒，較佳在熔融狀態。發現不能有效利用鹼性鹽類，因其有裂斷或毀損葡萄糖的傾向。而中性鹽類比用酸作聚合反應之觸媒更為有效。據彼報告通常中性鹽類比酸或酸性鹽類產生較大量與較高度聚合作用，另一優點為比酸或酸性鹽類每單位時間或每單位溫度產生之顏色較少。

Rennhard 在美國專利 3,766,165 與 3,876,794 號中檢討用無機酸促進糖類聚合作用產生食品之缺點。用此等酸觸媒自其組份單糖或雙糖所製多糖典型帶黑且氣味不佳。除所見的焦糖化與/或變棕色外無機酸傾向催化此逆反應、解聚合、生成酸復原產物而減低向前反應的效率。而且作食品用時必須實質上完全移去聚合反應所生產物中製備程序內使用的不能吃之觸媒與溶劑等等，有些情況中乃不可能，例如觸媒與產物生成複合物時。雖然更近出版物主張在有些環境下可能宜用鹽酸縮合葡萄糖(美國專利 4,965,354 號予 Yanaki 與 Muebuta)，專利未透露聚合反應混合物內摻併多元醇與糖之製法或者如由酶催降解研究(表 6 第 9 欄)證明生成高度分枝供食用之多葡糖。

Rennhard 建議用不揮發性可食用的有機多羧酸代替無機酸製造食品用多糖(Mn，自 1,500 至 18,000)。彼試驗多種此等酸作觸媒及葡萄糖及麥芽糖聚合反應之交聯劑，發現若在減壓下溶化中進行反應能得良好產物。又發現若包含一種食物合格的多元醇如花楸醇於糖-羧酸反應混合物內然縮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(4)

聚能得更佳產物。此外彼報告經調整起始酸濃度、反應持續時間，與反應溫度能同時或分別得到能溶及不溶性的二類聚葡糖與聚麥芽糖。

Rennhard 用食品級檸檬酸製作聚葡糖終於成爲食品藥物局鑑定安全之製法(21C.F.R. § 172,841)。其後出版物集中於改善反應產物的途徑。Rennhard 的聚葡糖微帶苦味限制其在食品中利用，以致許多發表導向改進風味。舉例在 Torres 的美國專利 4,622,233 中脫水葡糖(認係授予苦味者)，其他雜質及有些色素經以溶劑及食品核准的漂白劑處理自聚葡糖中脫除。頒予 Bunick 等及 Luo 等之美國專利 4,948,596 與 4,956,458 號各別發表經溶劑萃取及逆滲透淨化聚葡糖。EP-A-0380248 中 Guzek 等發表用離子交換法脫除結合的檸檬酸降至 0.01 至 0.3 莫耳%以淨化聚葡糖( $M_n$  自 1500 至 18,000)。Guzek 等之美國專利 5,645,647 與 5,667,593 號內聚葡糖經離子交換處理使其實質上無苦味殘留化合物。一種有改良色、香味並對有胺官能的食物組分減低反應性之聚葡糖係由聚合產物氫化脫除葡糖基製得(Borden 等之 WO 92/14761)。

美國專利 5,051,500 號內 Elmore 發表用羧酸觸媒帶少量無機酸作促進劑。

所有上述出版物在此引用作充分報告之全方位參考。

因爲消費者對減少及低熱量食物與飲料之關懷日增，渴望有取代方法用其他程序經濟生產食品級聚葡糖。

發明之概要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(5)

本發明一目的在提供另一種製備食品級多糖之方法。

本發明一更明確目的在提供一種用選擇的無機酸或無機酸與有機酸混合，特別在用量及達到後述所選效果之必要條件下生產食用糖類之方法。

本發明又一目的在提供一種用極低濃度磷酸生產食用多糖類，特別聚葡糖之方法。

本發明一附加目的在提供用某些無機酸催化改善所製聚葡糖及其他多糖類之方法。

本發明達成此等與其他目的由諸如麥芽糖、葡萄糖或其他單糖之糖類或含葡萄糖的物質如水解的澱粉於多元醇如花楸醇、甘油、赤蘚醇、木糖醇、甘露醇、半乳糖醇或其混合物等典型自約5 wt%至約20 wt%濃度之多元醇存在中於足量的一或多種無機酸觸媒或無機酸觸媒與有機酸存在中反應製備高度分枝多糖之方法，生成適作食用的多糖，即展現低色度及低量異味。

本說明書用的重量百分比(wt%)以多元醇、多糖與觸媒反應劑之總重量為基礎。

第一具體例內本發明方法利用極少量宜自約0.0001 wt%至約0.3 wt%，較佳0.1 wt%以下，更佳自約0.0001 wt%至0.1 wt%，特別自約0.0002 wt%至約0.06 wt%之觸媒組份，含有一或多種無機酸選自鹽酸、硫酸、亞硫酸、硫代硫酸、連二硫酸、焦硫酸、硒酸、亞硒酸、亞磷酸、次磷酸、焦磷酸、多磷酸、連二磷酸、硼酸、高氯酸、次氯酸、氫溴酸、氫碘酸與矽酸；上述酸類之酸性鹼金屬或鹼土金屬鹽類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(6)

如硫酸氫鈉及亞硫酸氫鈉；或此等酸類(與/或酸性鹼或鹼土金屬鹽)與磷酸之混合物。

第二具體例中本發明製法利用極少量宜自約0.001 wt%至約0.09 wt%，較佳自約0.006 wt%至約0.09 wt%，更佳自約0.01 wt%至約0.06 wt%之一種磷酸觸媒隨意與一多羧酸如檸檬酸混合。

第三具體例內本發明製法在觸媒組分中利用漂白無機酸其用量及條件下有效減少顏色與/或異味在所得多糖中形成。漂白無機酸類實例有幾種前述無機酸包括亞硫酸，亞硒酸，高氯酸，次磷酸與次氯酸，以及其酸性鹼金屬及鹼土金屬鹽類諸如亞硫酸氫鈉。此項漂白無機酸典型用量視達成所須效果必要最多約5.0 wt%，較佳最多約1.0 wt%。此等漂白無機酸與其他酸觸媒等組合(包括其他無機與/或多羧酸觸媒)亦屬此第三具體例之部分。

第四具體例中本發明製法在觸媒組分內利用金屬螯合無機酸其用量與條件在有效減少因含金屬污垢物而在所得多糖內形成的顏色與/或異味。金屬螯合的無機酸實例為幾種上述無機酸類包括多磷酸與焦磷酸以及其酸性鹼金屬與鹼土金屬鹽。此等金屬螯合無機酸類視獲得所期效果需要，用量最多約1.0 wt%，較佳最多約0.5 wt%。此類金屬螯合無機酸類與其他酸觸媒(包括其他無機與/或多羧酸觸媒)之混合物亦係此第四具體例之部分。

上述任一種方法製得的產物可經中和再經離子交換，大小排斥色譜術、隔膜濾過、酶處理及/或碳處理提純，與/

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(7)

或氫化改良。有些具體例內交換淨化步驟包括陰離子交換或混合床式樹脂處理。

### 圖之簡述

圖1係一桿線座標圖，概述以不同食品酸觸媒製作聚葡糖在比較味覺上的資料：檸檬酸；檸檬酸觸媒後經離子交換淨化步驟；磷酸；磷酸觸媒後經離子交換淨化步驟；富馬酸，蘋果酸，及酒石酸。

### 發明之詳細說明

本發明係根據發現食品級多糖，特別食品級聚葡糖具所須特徵者能用各種無機酸觸媒在指定條件下製備。

本發明作業中食用多糖係由一多元醇與一種糖或含糖物質於無機酸，無機酸混合物，或無機酸與有機酸混合物存在中反應製得。多元醇包括但不限於花楸醇、甘油、赤蘚糖醇、木糖醇、甘露醇、半乳糖醇，及其等混合物；某些具體例中以花楸醇較佳。典型具體例利用無水的、水合的或多元醇(等)的水溶液。反應混合物內典型用自約5 wt%至約20 wt%，較佳自約5 wt%至約15 wt%之多元醇。有些具體例用自約8 wt%至約12 wt%多元醇。(除非另有指示，文內所列百分率係重量比，以所述製程的特定階段時重量為基準)。

糖類包括葡萄糖、麥芽糖、其他單糖、含葡萄糖及麥芽糖的物質如水解的澱粉及其等混合物。典型具體例中糖類無水、水合的或水溶液。本發明一優點為變動糖組分能得展現輕微不同性質之多糖。文內用詞聚葡萄糖(polyglucose,

## 五、發明說明( 8 )

polydextrose)，多麥芽糖及多糖等意欲定名聚合型物質其中單體部分多數係葡萄糖、麥芽糖、或其他糖，以及聚合型物質內有些葡萄糖、麥芽糖、或其他糖部分以自聚合反應活化劑衍生的部分酯化。

本發明作業中糖與多醇一起在足以生成適供食品用的多糖情況下即有低色度與低量異味程度者於適量無機酸觸媒或無機酸觸媒與有機酸混合物存在中反應。

例如在上述第一具體例內觸媒總量極低，範圍自約0.0001 wt%至約0.3 wt%，較佳0.1 wt%以下之無機酸或無機酸混合物。超越最適酸濃度時反應混合物能(視反應條件等情況)產生著色與異味的產物；用低於最適濃度時可能無法達到合格程度之聚合作用。最適酸濃度更有產生含最少量觸媒產物之優點，排除或簡化進一步提純步驟。

無機酸包括但不限於鹽酸、磷酸、硫酸、亞硫酸、硫代硫酸、連二硫酸、焦硫酸、硒酸、亞硒酸、亞磷酸、次磷酸、焦磷酸、多磷酸、連二磷酸、硼酸、高氯酸、次氯酸、氫溴酸、氫碘酸及矽酸，與以上酸類之酸式鹼金屬及鹼土金屬鹽類如硫酸氫鈉及亞硫酸氫鈉。

有些具體例中單獨用鹽酸或硫酸或與一或多種其他酸類混合。用金屬反應器之大規模生產不甚宜用鹽酸，因其易腐蝕金屬。較佳有機酸類為食用多羧酸包括但不限於檸檬酸、馬來酸、蘋果酸、戊二酸、抗壞血酸、erythorbic酸、富馬酸、酒石酸、琥珀酸、己二酸、衣康酸或對酞酸等。亦可用馬來酸、琥珀酸、己二酸、衣康酸等之酐。用有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 9 )

酸時以檸檬酸特佳。

第一具體例宜用自約0.0001 wt%至約0.3 wt%含鹽酸、硫酸、此等酸之互混物或其中之一項與磷酸的混合物之觸媒組份。

用磷酸之第二具體例內宜用最小量使產物不必大為淨化，但其量必須足夠促進反應。極低酸量意外發現能用，例如A.E. Staley(F.D.A. Food Additive Petition § 172.841, Fed. Reg. 59:36204(1994))發佈之0.1 wt%以下之水準；日本專利05087083號發佈的0.1至1 wt%程度；或日本專利01012761號發佈之0.3至0.5 wt%含量。磷酸濃度範圍以約0.01 wt%至0.09 wt%間為宜。此等水準產生可接受的反應速率而極少變色、異味及產物酸度，如合需要，產物能不經提純而直接用於食品中。磷酸量以自約0.01至0.06 wt%為宜，約0.03 wt%程度特佳。

本發明第三具體例中所用觸媒係一漂白無機酸，避免反應後漂白處理如在前提美國專利4,622,233號內發表者。漂白無機酸用量須足夠減少所得產物的顏色。漂白酸觸媒實際用量視許多因素變化諸如反應溫度及使用其他觸媒，但較佳用必要達成所期顏色影響之最少量使於可能範圍內避免諸如前述的其他反應後提純製程。

本發明之第四具體例內所用觸媒為一金屬螯合無機酸幫助避免由於所得產物內金屬汙物存在之不利影響(諸如有色物體及異味形成)。金屬螯合無機酸用量足以減少所得產物之游離金屬含量。金屬螯合無機酸之實際用量將視許多因

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(10)

素變化諸如反應溫度及使用其他觸媒，但宜用達成所須自由金屬還原影響必要的最少量以可能範圍內避免諸如前述其他反應後提純製程。

或者，本發明任一製法具體例內所得產物能用離子交換、隔膜濾過及相關技術上已知的碳與其他處理提純。

反應典型在無水熔融態進行。舉例乾粉狀葡萄糖或麥芽糖與適量酸混合，反應物於減壓下加熱。反應持續時間與反應溫度在本發明作業中為互相關連的變數。較佳反應溫度變動自約 $120^{\circ}\text{C}$ 至約 $200^{\circ}\text{C}$ ，宜自約 $145^{\circ}\text{C}$ 至約 $185^{\circ}\text{C}$ 。無水溶化聚合作用之確實溫度視所用葡萄糖、麥芽糖或其他糖對酸之起始比率、反應時間、及最後產物混合物中希望的可溶性多糖對不溶性交聯多糖之比例而定。

選擇地反應劑可起始經水合或在水溶液中。此情況下水典型於減壓下自反應混合物內餾脫以促進聚合反應。

根據本發明製造多糖時所用熱曝露(反應時間與溫度)應儘可能低，因為變色焦糖化與降解作用將隨延長曝露於高溫而增加。不過，幸而聚合反應溫度提升時達成實質完全聚合作用所須時間減少。

適宜壓力不超過約 $300\text{ mm}$ 例如自約 $10^{-5}$ 至 $100-300\text{ mm Hg}$ ，能用真空泵，蒸汽噴射器，吸氣器或其他設施獲得。用真空排除聚合作用中空氣並脫除結合水與聚合反應內放出的水。排除空氣亦儘量減少聚合反應中所生多糖之分解與變色。

所生反應物係多糖如聚麥芽糖或聚葡萄糖。所謂"聚葡萄糖"

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(11)

係指葡萄糖於作觸媒用之酸與作增塑劑及鏈終止劑用之多元醇存在中加熱聚合。聚葡萄糖係一水溶性隨機結合的葡萄糖縮聚物，含少量結合的花楸醇。聚葡萄糖幾全由隨機交聯的葡萄糖聚合物組合，有各型配糖鍵，1-6鍵佔優勢，並含多少花楸醇基。連同聚合物自身，亦可含少量餘留始材料及其反應產物。

反應完全後可用少量鹼中和反應混合物，即使某些具體例內用極低量酸以致可能不必要再淨化，縱然所用酸觸媒量甚低，某些用途可能要求聚葡萄糖或聚麥芽糖之中和作用。舉例，聚葡萄糖若在含全乳的食物中時過多酸可使乳液凝結。中和作用可藉添加鹼性物質如鉀、鈉、鈣或鎂之碳酸鹽或氫氧化物於多糖或於多糖溶液中完成。可用以中和聚葡萄糖或聚麥芽糖之其他物質包括L-賴胺酸，D-葡萄糖胺，N-甲基葡萄糖胺及氫氧化銨。降低聚葡萄糖或聚麥芽糖溶液酸度之其他方法為滲析離子交換、及逆滲透。

如前指出，所生成的多糖可用離子交換、隔膜過濾、大小排斥色譜術、碳處理、酶處理、漂白、溶萃等或不止一項處理淨化。為經濟計以單項處理如以陰離子交換或混合樹脂床處理較佳。舉例可溶性聚葡萄糖與聚麥芽糖可藉多糖的水溶液與活性碳或焦炭接觸以脫色。聚葡萄糖亦可用乙醇或甲醇萃提。或者多糖可經漂白。例如聚葡萄糖可用過氧化氫(例如用10 mg  $H_2O_2$ /公克聚葡萄糖)或二氧化氯(例如用0.5 mg  $ClO_2$ /公克聚葡萄糖)漂白。

有些具體例內以離子交換淨化為宜，包括但不限於以聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 12 )

葡糖與一樹脂或樹脂混合物拌漿，或將聚葡糖溶液送過樹脂柱。較佳樹脂包括陰離子交換樹脂(任意弱鹼或強鹼性)，陽離子交換樹脂或含陰離子交換樹脂與陽離子交換樹脂之混合床樹脂。離子交換提純時一般聚葡糖濃度在自約10%至約70%範圍內，溫度在自約10°至約80°C範圍內，流速在每小時約0.1約10床體積範圍內，及壓力在約1至10氣壓範圍內。有些樹脂之溫度與壓力上限低於上述限度，可能必要以避免樹脂之化學或物理分解。實例如後例證。在室溫與大氣壓力下進行離子交換提純時使用較佳樹脂。離子交換樹脂處理脫除酸觸媒，某些著色副產物與多少異味。

後文例證，磷酸催化的聚葡糖之離子交換處理導致不合要求的器官感覺特徵之較低分數。磷酸催化的聚葡糖觀測苦味減輕特別顯著，由於苦味與脫除苦味之離子交換處理效力的重要性僅知為檸檬酸催化的聚葡糖。此係本發明之優點即根據本發明方法製備的聚葡糖能製備展現和味與淺色之產品。本發明之另一優點即利用一弱鹼性陰離子交換樹脂提純以淨化本發明之聚葡糖舉例能製備一種產物展現較少金屬，不澀及不甚酸味勝於用傳統方法製備之聚葡糖。

用本發明方法製得之多糖可進一步改良。如上說明可用亞氯酸鈉、過氧化氫或漂白麵粉用的其他用劑漂白。或者，如前文指出的WO 92/14761中所述氧化，在此合併參考。此中典型包括在升溫與加壓下於氫化反應觸媒存在中經連續或分批製程暴露聚葡糖於氫。舉例，一30%至60%聚葡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

糖水液可於雷尼鎳存在中於約1000 psi至約2500 psi壓力及約100°至約160°C溫度氫化約30分鐘至約6小時。氫化的聚葡萄糖液隨後典型暴露於陽離子交換樹脂脫除溶解的鎳。

或者聚葡萄糖可用氫化物給予體還原。舉例，根據本發明製備的聚葡萄糖可在pH約9至約12的30%至60%水液內於周圍壓力及約5°至80°C用氫硼化鈉及氫硼化鉀作氫化物給予體還原約30分鐘至12小時。用任一方法改善作某一目的之聚葡萄糖，因其實質上無活性還原基能引發不適宜變色與苦味。

本發明未修改或已改良的聚葡萄糖在某些具體例內再淨化步驟後以酶處理改進顏色、色穩定性、滋味、黏度、及安定性等如前文說明(美國專利5,424,418, 5,493,014及5,573,794頒予Dufлот與加拿大專利2,086,207頒予Caboche)。典型具體例中用各種細菌或黴菌糖苷酶或氧化酶隨意優先裂開聚合反應過程期間形成副反應的無用產物內發現之鍵，或除去不必要的低分子量產物。舉例葡萄糖氧化酶經建議脫除多糖產物中葡萄糖，脫色，去除若干焦酸味並降低其熱量(美國專利5,573,794號)。典型酶提純處理包括加酶於多糖產品液後經培養期或使多糖製品液接觸附著於支座的酶。適用酶類包括但不限於葡萄糖氧化酶，澱粉酶， $\beta$ -糖苷酶，澱粉糖苷酶，及其等混合物。

商品可得的聚葡萄糖能溶於水，典型展現平均分子量自約1,000至約3,000，視聚合反應程度，測定分子量所用純度與方法而定，並表現溫和滋味，無回味。本發明能用以製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 14 )

類似物質以及平均分子量高過或低於此範圍之多糖。根據本發明製備的較佳聚葡糖顯現葡糖含量在約4.0%以下，較佳少於約3.5%，及美國公共衛生協會(APHA)色值低於300。

本發明優點在聚合反應程度及反應動力學能由改變反應劑比率、反應時間、溫度、壓力與酸觸媒量控制。溫和幾近無色的聚葡糖之最適水準如上所述。不同情況下示範製法之對照例說明如下。

本發明某些具體例之另一優點為由於觸媒消耗量少且觸媒價廉，全部製法經濟而所產多糖無須廣大提純手續。舉例，根據本發明能製備聚葡糖用少於0.1 wt%磷酸，如A.E. Staley在F.D.A.食品添加劑規範§ 172.841(1994)內主張。有些具體例內酸度極低使此法製得的產品無須中和或其他提純手續即能使用。

本發明又一優點在根據本發明所製聚葡糖表現風味優於用其他酸類為檸檬酸、富馬酸、蘋果酸或酒石酸或較多量無機酸所製之聚葡糖。比較試驗在以下實例內報告。

### 實例

呈現以下實例進而例證說明本發明，在任何方面應不視為限制。除非另行指示，全部份數與百分率均以重量計並以所述製程階段為基礎，一10%水液之色度用美國公共衛生協會(APHA)尺度報告，其中零係無色；分子量公佈係用高效液體色層分析術(HPLC)估計。

#### 實例 1

用檸檬酸作觸媒製對照聚葡糖

## 五、發明說明 ( 15 )

一種乾混合物含 89:10:1 重量比之葡糖單水合物、花椒醇與檸檬酸，連續進料於平均溫度約 170-180°C 在減壓作業之反應器中。調節進料速率至達成由剩餘葡糖分析檢定至少 96% 聚合作用。產物略有苦味。

## 實例 2

以磷酸與有機酸類催化

含 89:10 重量比葡糖與花椒醇及低量的酸觸媒乾摻合物如下表所指者於約 175°C 加熱 5 分鐘使反應劑溶化後在部分真空 (100 mm Hg) 下於 175°C 聚合充分時間至得餘留葡糖量在重量 3.5% 以下。在 10% 水液內測定各產物之 APHA 色度。

酸觸媒	摻混物重量%	反應時間 ， 分鐘	10% 溶液的 APHA 色度
檸檬酸	1	8	175
富馬酸	1	9	150
酒石酸	1	9	175
蘋果酸	1	14	200
磷酸	0.1	8	200

檸檬酸及磷酸催化的產物以 Rohm & Haas Amberlite IRA 93® 樹脂處理。IRA 93 係一苯乙烯-二乙烯基苯底質上含第三胺官能度之粗視樹脂。所得溶液稀釋至 10% 濃度，由熟練小組作器官感覺特徵之評估。同樣方式評估不經處理的產物。

本實例中由一熟練的七人小組用一種評估器官感覺特徵之通用方法即敘述分析評估風味用 1-15 之尺度定量滋味屬

## 五、發明說明 ( 16 )

性。滋味標準可供評審組員用以檢核強度。結果列入圖1。如自較低酸度所期，用0.1%磷酸製備之聚葡糖比由1%檸檬酸、富馬酸、蘋果酸或酒石酸所製聚葡糖感知酸度顯著較低，但苦味不甚減少。而離子交換處理過的物料則不僅顯著少酸，乃是脫除剩餘酸(檸檬酸或磷酸)之期盼結果亦且苦味大減。

## 實例3

## 用1%磷酸催化

含89:10重量比率葡萄糖對花楸醇與1.18%磷酸之摻混合物在部分真空(500 mm Hg)下加熱至約150°C歷20分鐘。產物含2.8%葡糖，10%水液中有1500之APHA色度。

## 實例4

## 用各種程度磷酸之催化

乾摻混合物含89:10重量比率葡萄糖對花楸醇與下表內指示之低度磷酸，於部分真空(20-25 mm Hg)下加熱充分時間得到約2-3%重量之餘留葡糖量。測定每一產物在10%水液內的APHA色度。器官感覺的特徵與Litesse®(Cultor, Inc.製離子交換提純的檸檬酸催化之聚葡糖)在10%水液內者直接比較。

重量% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	反應時間 分鐘	APHA 色度	器官感覺特徵，與Litesse比較			
			甜	酸	鹹	苦
0.59	6	175	相同	感覺更甚	相同	稍甚
0.25	8	175	感覺更甚	相同	相同	感覺更甚
0.15	2	55	感覺更甚	相同	相同	感覺更甚

## 五、發明說明 ( 17 )

0.06	4-7	70	感覺更甚	相同	相同	感覺更甚
0.03	10-11	50-125	感覺更甚	相同	相同	相同

## 實例 5

磷酸催化的聚葡萄糖以弱鹼性陰離子交換樹脂提純

實例 4 之每一產物由稀水溶液通過一 Amberlite IRA 93® 樹脂柱提純。IRA 93 係一種在苯乙烯-二乙烯基苯基質上含叔胺官能度的樹脂。留在柱上的物質以水洗提除去。已淨化溶液與洗液之器官感覺特徵與 Litesse® (Cultor, Inc. 製離子交換淨化的檸檬酸催化之聚葡萄糖) 者之 10% 水液直接比較。結果表列於下。

提純的溶液

磷酸之重量%                      與 Litesse 比較之器官感覺比較

	甜	酸	鹹	苦
0.59	稍少	稍少	無差別	稍少
0.25	略多	稍少	無差別	稍少
0.15	略多	無差別	無差別	無差別
0.06	無差別	稍少	無差別	無差別
0.03	略多	無差別	無差別	無差別

洗液

磷酸之重量%                      與 Litesse 比較之器官感覺比較

	甜	酸	鹹	苦
0.59	無差別	感覺稍多	無差別	略多
0.25	感覺稍多	無差別	無差別	感覺稍多

## 五、發明說明 ( 18 )

0.15	無差別	無差別	無差別	無差別
0.06	無差別	無差別	無差別	無差別
0.03	略多	無差別	感覺稍多	感覺稍多

## 實例 6

以混合床離子交換樹脂提純磷酸催化的聚葡萄糖

將實例 4 之每一產物之稀水液送過一含 Dowex 88<sup>®</sup>陽離子交換樹脂與 Dowex 22<sup>®</sup>陰離子交換樹脂的 2:1 混合物之混合床離子交換樹脂柱提純。Dowex 22<sup>®</sup>係在苯乙烯-二乙烯基苯基質上含季二甲基乙醇胺官能度的粗視網狀樹脂。Dowex 88 係苯乙烯-二乙烯基苯基質上含磺酸根官能度之粗視網狀樹脂。留在柱上的物質用水洗提除去。淨化液與洗液之器官感覺特徵由試驗評審組與 10% 水液內的 Litesse<sup>®</sup> (Cultor, Inc. 製離子交換淨化的檸檬酸催化之聚葡萄糖) 者直接比較。結果表列如下。除表列評等外有些評審員對用三種最低量磷酸 (0.15, 0.06 及 0.03%) 製聚葡萄糖提純中洗柱液內報告有異味, 說明係強烈霉味或橡膠狀味。

提純的溶液

磷酸之重量%                      與以 Litesse 比較之器官感覺比較

	甜	酸	鹹	苦
0.59	稍多	稍減	無差別	稍減
0.25	無差別	無差別	無差別	無差別
0.15	感覺多	無差別	無差別	感覺多
0.06	無差別	無差別	無差別	感覺多
0.03	無差別	無差別	無差別	感覺多

## 五、發明說明 ( 19 )

洗液

磷酸之重量%	與 Litesse 比較之官感			
	甜	酸	鹹	苦
0.59	無差別	無差別	無差別	無差別
0.25	-----未收回試樣-----			
0.15	更/顯著	無差別	無差別	略甚
0.06	更/顯著	無差別	無差別	無差別
0.03	更/顯著	無差別	無差別	無差別

## 實例 7

用 0.005% 硫酸催化

267公克單水合葡糖、30公克花楸醇，與15毫克濃硫酸(97% $H_2SO_4$ )之混合物在部分真空下攪拌中加熱至150-160°C歷約10至15分鐘，產物含3.1%葡糖，10%水液內 APHA 色度125。滋味溫和，無後遺苦味可測。

## 實例 8

用 0.002% 鹽酸催化

267公克單水合葡糖，30公克花楸醇，與15毫克濃鹽酸(38% $HCl$ )之混合物在部分真空下攪拌中加熱至150-160°C歷約10至15分鐘。產物含2.9%葡糖，10%水液內 APHA 色度75。滋味溫和，無後遺苦味可測。

## 實例 9

用檸檬酸加各種無機酸催化

267公克單水合葡糖，30公克花楸醇，及以下註解的檸檬酸加無機酸觸媒組合之混合物於部分真空下攪拌中加熱至

## 五、發明說明(20)

150-165°C 歷約 10 至 15 分鐘。測定每一產物之 10% 水液內 APHA 色度。全部產物滋味溫和，無後遺苦感回味。

檸檬酸 重量%	無機酸	無機酸 重量%	餘留葡糖 重量%	APHA 色度
------------	-----	------------	-------------	---------

0.33	磷酸	0.0057	1.1	175
0.33	硫酸	0.0065	2.1	150
0.33	鹽酸	0.0026	3.9	75
1.0	磷酸	0.0057	3.1	100
1.0	硫酸	0.006	1.2	500
1.0	硫酸	0.06	2.2	150
1.0	鹽酸	0.0013	2.6	200
1.0	鹽酸	0.0025	3.3	175
1.0	鹽酸	0.0038	2.1	200
1.0	鹽酸	0.0051	2.6	250

## 實例 10

液態始材料以各種磷酸觸媒量聚合

多種液態葡糖及花楸醇始材料以 89:10 無水基之葡糖對花楸醇比率計算量，及下表中所示低量磷酸之混合物，於稍微減壓(約 600 mm Hg)下攪拌中加熱至 150-160°C 經充分時間達到約 3% 重量之餘留葡糖量。測定每一產物之 10% 水液內 APHA 色度。全部產物滋味溫和，無苦感回味可測。

葡糖來源	花楸醇 來源	磷酸 重量%	反應時間 , 分	剩餘葡糖 重量%	APHA 色度
------	-----------	-----------	-------------	-------------	------------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 21 )

Cerelose	ICI液體	0.21	3	3.4	200
Clintose-L	ICI液體	0.15	7	3.1	125
Clintose-L	ICI液體	0.13	4	3.1	175
Staleydex 130	ADM液體	0.13	6	3.6	125
Staleydex 130	ADM液體	0.13	8	2.6	175
Staleydex 130	ADM液體	0.10	10	2.9	175

始材料說明

Cerelose: 70%葡糖液, Corn Products Co.

Clintose-L: 70%葡糖液, Archer Daniels Midland Co.

Staleydex 130: 70%葡糖液, A.E. Staley Co.

ICI液體: 70%花楸醇液, ICI

ADM 液體: 70%花楸醇液, Archer Daniels Midland Co.

## 實例 11

## 液態始材料與檸檬酸加各種鹽酸量之聚合反應

多種液體葡糖與液態及固體花楸醇始材料以無水基準得到 89:10 葡糖對花楸醇之比率計算量之混合物, 檸檬酸等於混合物總固體含量之 1% 重量, 及下表所示低量鹽酸於些微減壓 (500-610 mm Hg) 下攪拌中加熱至 150-160°C 經充分時間得到約 2-4% 重量之餘留葡糖量。測定每產物在 10% 水液內之 APHA 色度。全部產物滋味溫和, 無苦感回味可測。

葡糖來源	花楸醇 來源	HCl 重量%	反應時間 , 分	剩餘葡糖 重量%	APHA 色度
------	-----------	------------	-------------	-------------	------------

## 五、發明說明 ( 22 )

CPC水合物	液體	0.0002	8	3.5	150
CPC水合物	液體	0.0004	7	2.4	175
Clintose-L	ADM粒狀	0.0009	48	2.5	200
CPC水合物	液體	0.0011	6	2.3	175
Clearsweet 95	ADM粒狀	0.0013	17	3.0	150
Clearsweet 95	ADM粒狀	0.0019	25	2.8	150
CPC水合物	液體	0.0022	10	3.4	200

始材料說明

CPC水合物: Corn Products Co.之實驗70%葡糖液, 略比  
Cerelose不純

Clintose-L: 70%葡糖液, Archer Daniels Midland Co.

Clearsweet 95: 70%之95 D.E.葡糖溶液, Cargill

液態花楸醇: 70%溶液

ADM粒狀: 無水花楸醇, Archer Daniels Midland Co.

以上說明目的在例證本發明而非限制, 並指導業界普通技藝人士如何實踐本發明。對閱讀此說明後能瞭解其一切顯明改良與變異的技藝工作者將不擬贅述。但欲包括附錄請求專利部分闡述本發明範圍內包含之所有此類明顯改良與變化。請求部分意欲涵蓋任何順序內申請的組份及步驟能有效符合其期望的目的, 除非文內明確指出相反。

以上引證之專利與文章在此摻入內作整體參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：使用低量無機酸之單糖類及雙糖類聚合作用 )

種種多糖係用葡萄糖或含葡萄糖的物質諸如水解的澱粉與一多元醇如花楸醇於無機酸如磷酸、鹽酸及/或硫酸存在中反應製備。一具體例內由葡萄糖或含葡萄糖物質如水解的澱粉與一多醇如花楸醇於少量即自約0.001%至約0.09%，較狹自約0.01%至約0.06%磷酸之存在中反應製備聚葡糖。其他具體例中可用別的無機酸或其等混合物。有些具體例內用無機與有機羧酸如檸檬酸之組合。由於某些較佳具體例中所用觸媒量少，反應過程期間生成極小或無異味且無色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 英文發明摘要 (發明之名稱： POLYMERIZATION OF MONO-AND DISACCHARIDES USING LOW LEVELS OF MINERAL ACIDS )

Various polysaccharides are prepared by reacting glucose or glucose-containing materials such as hydrolyzed starch with a polyol such as sorbitol in the presence of mineral acids such as phosphoric, hydrochloric and/or sulfuric acid. In one embodiment, polydextrose is prepared by reacting glucose or glucose-containing materials such as hydrolyzed starch with a polyol such as sorbitol in the presence of low levels, i.e., from about 0.001% to about 0.09%, more narrowly from about 0.01% to about 0.06%, phosphoric acid. In other embodiments, other mineral acids or mixtures thereof may be employed. In alternate embodiments, a combination of mineral and organic carboxylic acids such as citric acid are employed. Because of the low levels of catalyst used in certain preferred embodiments, minimal or no off-flavors and little color are formed during the course of the reaction.

公告 8710x114

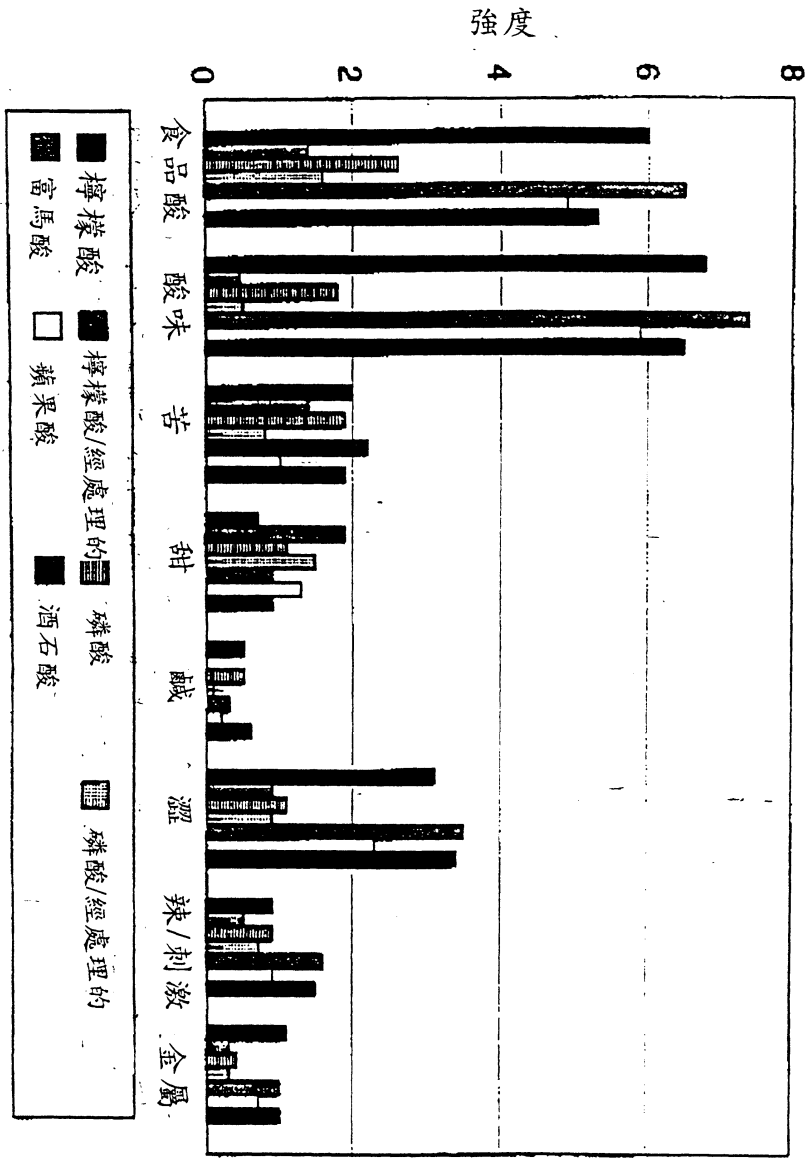


圖 1

申請日期	77.4.14
案號	87104114
類別	

2065

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書 I223652

~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	使用低量無機酸之單糖類及雙糖類聚合作用
	英 文	POLYMERIZATION OF MONO-AND DISACCHARIDES USING LOW LEVELS OF MINERAL ACIDS
二、發明 人 創作	姓 名	1. 潘凱 莎希肯特 莎哈      3. 克斯提那 蘇 莫里爾 2. 邵特 安德魯 蕭 克里格      4. 麥克 拖瑞 烏塞夫
	國 籍	1. 印度    2. 英國 3. 4. 美國
	住、居所	1. 美國印第安那州泰瑞赫市南威廉堡街7503號 2. 美國康乃狄克州東萊姆市史賓羅克路53號 3. 美國印第安那州態瑞赫市東杭尼山莊道1090號 4. 美國康乃狄克州蓋斯翡瑞市門提塞羅區8號
	代 表 人 姓 名	巴特 E. 勒曼
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商閣爾特食品科學公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州阿德斯萊市梭米勒河路430號

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

## 六、申請專利範圍

1. 一種製備食用多糖之方法，其包括在無水熔融聚合條件下，使選自花楸醇，甘油，赤蘚醇，木糖醇，甘露醇，半乳糖醇或其混合物所組成之群之多元醇，與選自葡萄糖，其他單糖，水解的澱粉及其混合物所組成之群之糖，於自0.0001%至0.3%以重量計之選自由鹽酸，硫酸，亞硫酸，硫代硫酸，連二硫酸，焦磷酸，多磷酸，次磷酸，硼酸，高氯酸，次氯酸，氫溴酸，氫碘酸與矽酸，上述礦酸的酸性鹼金屬或鹼土金屬鹽，其混合物，及其與磷酸之混合物所組成之群之礦酸所組成的觸媒組分存在下反應，其中多元醇、糖與酸觸媒反應於反應條件下產生水溶性產物，其展現基於10重量%水溶液，使用 American Public Health Association (AHPA) 標準(其中0表無色)為300或以下之色度。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中無機酸係選自鹽酸，硫酸，以上無機酸類之酸性鹼金屬或鹼土金屬鹽類，其混合物，及其與磷酸之混合物等。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中觸媒組份含量為0.1%以重量計或更少。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中觸媒組份含量為0.0001%至0.06%以重量計。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中多元醇係花楸醇及糖係葡萄糖。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係用於製備呈現減少苦味及酸味之食用聚糊精，其在純化前直接接續反

## 六、申請專利範圍

應，該方法包括在無水熔融聚合條件下使選自花楸醇、甘油、赤蘚醇、木糖醇、甘露醇、半乳糖醇及其混合物所組成之群之多元醇，與選自葡萄糖、水解的澱粉及其混合物所組成之群之糖，於自0.001%至0.09%以重量計之磷酸觸媒存在下反應。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中觸媒係以0.006%至0.09%重量計之量存在。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中觸媒係以0.01%至0.06%重量計之量存在。
9. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中反應於另有一多羧酸觸媒存在下進行。
10. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中多元醇為花楸醇，而糖係葡萄糖。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係用於製備具自1000至24,000分子量及基於10重量%水溶液使用American Public Health Association (AHPA)標準(其中0表無色)為300或更低色度之高分枝、水溶性聚糊精，該方法包括在無水熔融聚合條件下使花楸醇與葡萄糖在0.01%至0.09%磷酸觸媒存在下反應。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其係用於製備呈現300或更低AHPA色度之食用多糖，其包括使選自花楸醇，甘油，赤蘚醇，木糖醇，甘露醇，半乳糖醇及其混合物所組成之群之多元醇，與選自葡萄糖，其他單糖，水解的澱粉及其混合物所組成之群之糖，於減低所得多

## 六、申請專利範圍

糖之顏色及/或異味之有效量之金屬螯合無機酸或漂白礦酸存在下反應。

13.根據申請專利範圍第12項之方法，其中觸媒係選自由亞硫酸，亞硒酸，次磷酸，焦磷酸，聚磷酸，上述酸之酸性鹼金屬鹽與鹼土金屬鹽類，高氯酸，次氯酸及二或多種此等酸之混合物所組成之群。

14.根據申請專利範圍第12項之方法，其中多元醇係花楸醇，且糖為葡萄糖。