

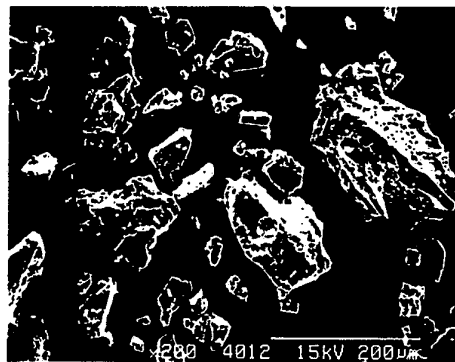


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07H 15/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/00309</p> <p>(43) 国際公開日 1992年1月9日(09. 01. 1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00690 (22) 国際出願日 1991年5月23日(23. 05. 91)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平2/164148 1990年6月25日(25. 06. 90) JP 特願平3/53211 1991年2月26日(26. 02. 91) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 東和化成工業株式会社 (TOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 川崎 茂(KAWASHIMA, Shigeru) [JP/JP] 〒418 静岡県富士宮市淀師1376-1 Shizuoka, (JP) 真柄光男(MAGARA, Mitsuo) [JP/JP] 〒410-03 静岡県沼津市根古屋61-18 Shizuoka, (JP) 石井良文(ISHII, Yoshibumi) [JP/JP] 〒417 静岡県富士市大湖3369-5 Shizuoka, (JP) 加藤和昭(KATO, Kazuaki) [JP/JP] 〒342 埼玉県北葛飾郡吉川町中曽根477 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 太田恵一(OTA, Keiichi) 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目1番12号 虎ノ門ビル505号 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AT(欧州特許), AT, AU, BB, BE(欧州特許), BF(OAPI特許), BG, BJ(OAPI特許), BR, CA, CF(OAPI特許), CG(OAPI特許), CH(欧州特許), CH, CI(OAPI特許), CH, CM(OAPI特許), DE(欧州特許), DE, DK(欧州特許), DK, ES(欧州特許), ES, FI, FR(欧州特許), GA(OAPI特許), GB(欧州特許), GB, GR(欧州特許), HU, IT(欧州特許), JP, KR, LK, LU(欧州特許), LU, MC, MG, ML(OAPI特許), MR(OAPI特許), MW, NL(欧州特許), NL, NO, PL, RO, SD, SE(欧州特許), SE, SN(OAPI特許), SU, TD(OAPI特許), TG(OAPI特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

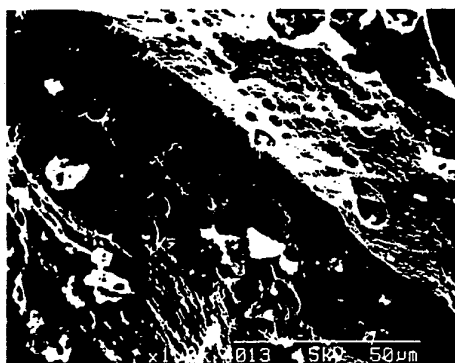
(54) Title : MOLASSES-CONTAINING MALTITOL CRYSTAL AND PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 マルチトール含蜜結晶及びその製造方法



(57) Abstract

A molasses-containing maltitol crystal which has a relatively dense broken crystalline structure observable with a scanning electron microscope of a magnification of 1,000, a large apparent specific gravity and a low capacity of absorbing oil, and wherein molasses-containing crystal powders ranging from 50-mesh to 20-mesh particles have an apparent specific gravity of 0.650 to 0.750 and a capacity of absorbing oil of 7.0 to 17%. This crystal is produced by continuously feeding an aqueous solution of maltitol to an extruder provided with a slender cooling and kneading zone, where the solution is cooled and kneaded in the presence of seed crystals to form a magma of maltitol, which is continuously extruded through a nozzle.



(57) 要約

本発明のマルチトール含蜜結晶は、走査型電子顕微鏡で1000倍の倍率で見ることのできる、破碎された、比較的密な結晶構造をもち、50メッシュ以上20メッシュ以下の含蜜結晶粉末の見掛け比重が0.650~0.750、50メッシュ以上20メッシュ以下の含蜜結晶粉末の吸油性が7.0%~17%であり、見掛け比重が重く、吸油性が少ないものであって、該マルチトール含蜜結晶は、マルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機に連続的に供給し、種結晶の存在下で冷却・混練してマルチトールマグマを生成させた後、ノズルから連続的に押し出すことで製造する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

## 明 細 書

## 1 . 発 明 の 名 称

マルチトール含蜜結晶及びその製造方法

## 2 . 技 術 分 野

本発明は、マルチトール含蜜結晶及びその製造方法に関し、詳細には、物性の改良されたマルチトール含蜜結晶およびその製造方法に関するものである。

## 3 . 背 景 技 術

糖アルコールの中でもソルビトールやマンニトール等は、古くからその結晶や含蜜結晶の存在が知られており、それらの様々な製造方法が既に知られている。

それに対して、マルチトールは、従来から結晶の知られているマンニトールやソルビトールよりも更に過飽和状態を形成し易いので結晶を得ることが困難を極め、その結晶または含蜜結晶を製造

する方法は最近発明されたものであり、それまでは、二国二郎著、澱粉科学ハンドブック、第461頁14及び17～18行目（昭和52年7月20日、朝倉書店発行）にあるように、結晶の製造が不可能とされていた。

マルチトールの結晶又は含蜜結晶は昭和56年に初めて製造され、その方法は特公昭63-2439号公報に紹介されている。

マルチトール含蜜結晶は、その優れた性質や経済的な理由等から、分蜜方法による結晶よりも市場で重要な位置を占めている。

しかし、マルチトール含蜜結晶は発見されてから日が浅いことや極めて過飽和状態を形成し易いこともあって、含蜜結晶を製造する際の物理的な挙動に不明な点が多く残されており、従って、製造方法も限定されていた。

前記特許公報に紹介されているマルチトール含蜜結晶の製造方法は、純度65%（以下、特に断らないかぎり%は重量%を表すものとする）以上のマルチトールを、好ましくは濃度約65～95

%水溶液とし、種結晶を共存させてマスクットを生成させ、その方法自体は公知の、ブロック粉碎方法、流動乾燥方法、噴霧乾燥方法の何れかに供するといふものである。

例えば、噴霧乾燥方法の場合は、通常、濃度70～85%、晶出率25～60%程度のマスクットを高圧ポンプでノズルから噴霧し、結晶粉末が溶融しない温度、例えば60～100℃の熱風で約1～20時間熟成するといふ方法である。

また、ブロック粉碎方法は、通常、水分5～15%、晶出率10～60%程度のマスクットを0.5～5日間静置して全体をブロック状に晶出固化させ、これを粉碎または切削などの方法により破碎し乾燥するといふ方法である。

これらの方法の中でも、ブロック粉碎方法は、工程が繁雑ではあるが、各工程が比較的容易に実施できることや設備の規模や工程費用が他の二つの方法に比べて小さくて済むことなどの理由から主な製造方法として採用されている。

これらの方法により得られたマルチトール含蜜

結晶は、20～50メッシュの粉末にした場合の見掛け比重が0.43～0.59程度でソルビトール等の他の糖アルコールに較べて軽く、吸油性が15～22%と高く、走査型電子顕微鏡で1000倍程度の倍率で観察したときには比較的疎な多孔質の結晶構造をもったものであった。

上記した従来方法により製造されたマルチトール含蜜結晶は、その物理的性質において、多くの問題を有していた。

例えば、従来方法により製造されたマルチトール含蜜結晶は、(a)見掛け比重が軽いため、容積がかさみ、他の糖アルコール用の包装材料や包装容器を用いると、本来一定量の品物が入るはずの容器に入りきらないので、専用の包装材料や包装容器が必要であり、また、貯蔵や運搬の際にも大きな場所や運搬具が必要である。

(b)粉末が軽いため、微粉末の飛散が生じやすく、用途が制限される。

(c)結晶の構造が疎であるため、直接打錠した場合に錠剤の硬度が不足しがちになる

また、従来紹介されている流動乾燥方法や噴霧乾燥方法、更に従来から採用されているブロック粉碎方法等の製造方法にも多くの問題が残されていた。

例えば、流動乾燥方法は、マルチトールの結晶または含蜜結晶を流動層としておき、それにマルチトール水溶液を吹き付けて造粒乾燥する方法であるが、マルチトールの結晶化速度が遅く、流動乾燥工程に比較的長い時間を要するので、設備を大きくする必要があり、大量生産が困難である等の問題を有していた。

噴霧乾燥方法を採用しようとした場合には、マルチトールのマスキットを調製するに際し、晶出率の調節が難しいこと、マルチトールのマスキットを乾燥した空気の中に噴霧すると結晶が十分に成長せず、ガラス状固体成分の比率が高まってしまふこと、その影響で、生成した粉末が乾燥器の器壁に付着して連続的に製造できないこと、設備費がかさむこと等の課題が残っていた。

一方、ブロック粉碎方法は現在採用されている

方法ではあるが、例えば、(a) 工程が繁雑で各工程の時間が長い、(b) そのため、結晶化途中の仕掛かり品を大量に保管する容器や場所が必要である、(c) 工程途中での保存の際には衛生上の配慮や設備、建屋等が必要である、(d) 各工程は人手のかかるものが多く、自動化や省力化が困難である、などの多くの課題を包含した方法であった。

従って、これらの様々な問題を解決した、従来の物理的性質が改善されたマルチトール含蜜結晶及びその製造方法の開発が望まれていた。

#### 4. 発明の開示

本発明者等は鋭意マルチトール含蜜結晶の物性及びマルチトール含蜜結晶の製造方法を研究した結果、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機を用い、マルチトール水溶液から可塑性のマルチトールマグマを生成させることにより、極めて短時間に、小さな設備で、且つ省力化しやすく、手間のかからない方法で物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を製造することに成功し、本発明を



完成した。

即ち、本発明は、第1に、走査型電子顕微鏡で1000倍の倍率で見ることのできる、破碎された、比較的密な結晶構造をもち、50メッシュ以上20メッシュ以下の含蜜結晶粉末の見掛け比重が0.650～0.750、50メッシュ以上20メッシュ以下の含蜜結晶粉末の吸油性が7.0%～17%である、マルチトール含蜜結晶である。

第2に、第1のマルチトール含蜜結晶であって、固形物中のマルチトール含量が80～98重量%であり、その他が0.5～15重量%のソルビトールと1.5～10重量%のマルトトリエトール及びそれ以上の重合度即ち $DP \geq 3$ の糖アルコールとからなる、マルチトール含蜜結晶である。

第3に、マルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機に連続的に供給し、種結晶の存在下で冷却・混練してマルチトールマグマを生成させた後、ノズルから連続的に押出すことで製造された、マルチトール含蜜結晶である。

第4に、濃度80～98重量%で固形分中のマ

マルチトール含有量が80～99重量%であるマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機の第1ゾーンに連続的に供給し、50～90℃迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が50～80℃に達した第2ゾーンに、押出量に対して3～80重量%の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第3ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで25～60℃迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを、押出しノズルから連続的に押出すことで製造された、マルチトール含蜜結晶である。

第5に、濃度80～98重量%で固形分がソルビトール0.5～1.5重量%、マルチトール80～98重量%及びマルトトリトール及びそれ以上の分子量(DP $\geq$ 3)の糖アルコール1.5～10重量%の組成を有するマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機の第1ゾーンに連続的に供給し、50～90℃迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が50～80℃に達した第2ゾーンに、押出量に対して3～80

重量%の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第3ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで25～60℃迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを押しノズルから押し出す第1工程、押し出されたマルチトールマグマを15～80℃で5～30分間熟成させる第2工程、次いで、熟成したマルチトールマグマを粗粉碎し、80～115℃、60分以上の条件で乾燥し、粉碎・分級する第3工程、の各工程を逐次的に経由して製造された、マルチトール含蜜結晶である。

第6に、マルチトール含蜜結晶を製造するに際し、マルチトール水溶液を細長い冷却・混練ゾーンを有する押し出し機に連続的に供給し、種結晶の存在下で冷却・混練してマルチトールマグマを生成させた後、ノズルから連続的に押し出すことを特徴とする、マルチトール含蜜結晶の製造方法である。

第7に、マルチトール含蜜結晶を製造するに際し、濃度80～98重量%で固形分中のマルチト

ール含有量が80～99重量%であるマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機の第1ゾーンに連続的に供給し、50～90℃迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が50～80℃に達した第2ゾーンに、押出量に対して3～80重量%の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第3ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで25～60℃迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを、押出しノズルから連続的に押出すことを特徴とする、マルチトール含蜜結晶の製造方法である。

第8に、マルチトール含蜜結晶を製造するに際し、濃度80～98重量%で固形分中のマルチトール含有量が80～99重量%であるマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機の第1ゾーンに連続的に供給し、50～90℃迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が50～80℃に達した第2ゾーンに、押出量に対して3～80重量%の種結晶を連続的に又は間歇的

に添加・混練して、更に連続する第3ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで25～60℃迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを押し出しノズルから押し出す第1工程、押し出されたマルチトールマグマを15～80℃で5～30分間熟成させる第2工程、次いで、熟成したマルチトールマグマを粗粉碎し、80～115℃、60分以上の条件で乾燥し、粉碎・分級する第3工程、の各工程を逐次的に経過して製造することを特徴とする、マルチトール含蜜結晶の製造方法である。

第9に、第6～8の何れか一つに記載のマルチトール含蜜結晶の製造方法であって、マルチトール水溶液が、ソルビトール0.5～15重量%、マルチトール80～98重量%及びマルトトリイトール及びそれ以上の分子量(DP $\geq$ 3)の糖アルコール1.5～10重量%の組成を有するものである。

以下に本発明の内容を詳細に説明する。

本発明に採用可能な押し出し機は、細長い冷却・混練ゾーンを有するもので、連続的に原料を導入

し、連続的にまたは間歇的に種結晶を導入して可塑性のマルチロールマグマを形成させ、最終冷却ゾーンから生成したマグマを連続的に排出できるような構造が必要であるが、それらの条件を満たす構造を有していれば、その形状や混練、冷却、輸送、排出の方式は問われない。

例えば、混練・冷却・輸送機能を有する構造として、一軸回転スクリュウ式エクストルーダーの構造、二軸回転スクリュウ式エクストルーダーの構造、回転ギア式ポンプの構造、固定羽のついた筒状構造の中にピストン等の輸送機で挿入する構造やその他の構造があり、何れも本発明に採用することが可能である。

それらの各種機器の中でも、市販のエクストルーダーが、本発明の目的達成に有利に利用することができるが、その例として、(株)末広鉄工所製のアルファライザー、(株)栗本鉄工所製のKRCニーダー、(株)幸和工業製のツインスクリュウエクストルーダー、(株)日本製鋼所が製造販売している各種食品用エクストルーダー等がある。

本発明に採用できるマルチトール水溶液は、種結晶の存在下で冷却することにより可塑性のマルチトールマグマを形成する程度の品質であればよく、その原料の由来や製造方法等は問われないが、中でも固形分中のマルチトール含有量が80～99%で固形分濃度が80～98%のものがマルチトールマグマを形成しやすいので好ましい。

また、特に、ソルビトール0.5～15%、マルチトール80～98%及びマルトトリトール及びそれ以上の分子量( $DP \geq 3$ )の糖アルコール1.5～10%の糖組成を有し、濃度80～98%のものが連続的にマルチトールマグマを形成しやすいので、本発明の目的を達成するうえで更に好ましく、同様の糖組成の中では、濃度85～97%のものが一層好ましい。

マルチトール水溶液の成分の中でも、 $DP \geq 3$ の糖アルコールが10%を超えて増加すると、十分な硬さのマルチトールマグマが形成されにくくなるのでマルトトリトール及びそれ以上の分子量の糖アルコール成分の増加は避けることが好ま

しい。

更に、本発明に採用するマルチトール水溶液は、必ずしも澄明な液体状である必要はなく、押出し機への供給前に結晶が析出・懸濁しているものであっても構わない。

一方、本発明を実施するうえで、該押出し機にマルチトール水溶液を連続的に供給するが、その際のマルチトール水溶液の温度は50～150℃であることが、マルチトール水溶液成分が分解したり焦げつき等による着色が発生したりする現象を防止する意味で好ましく、更に、マルチトール水溶液の粘度が低下し、流動性が高まり、取り扱い易くできることや、該押出し機に導入した後にマルチトールマグマを形成しやすい温度まで冷却するうえで調節しやすい温度である等の理由からも好ましい。

マルチトール水溶液の供給速度は、採用する押出し機の内部容量や滞留時間、冷却能力、攪拌能力等により大きく左右されるが、例えば、(株)日本製鋼所製の市販食品用エクストルーダーである



TEX 38 FSS - 20 AW - V型を用いた場合には、1時間あたり10～30 kg程度の供給速度が、十分な冷却・混練が得られることや、排出されるマルチールマグマが十分な硬さを有すること等の理由で好ましい。

マルチール水溶液を押し出し機に導入した後、第1のゾーンで冷却・混練して第2のゾーンに輸送するが、第1のゾーン内での好ましい温度範囲は50～90℃である。

第1のゾーン内でのマルチール水溶液の温度が50℃未満の場合や90℃を超える場合には、いずれもマルチールマグマの良好な生成が期待できず、好ましくない。

次に、押し出し機の第2のゾーンで種結晶を添加するが、その種結晶は必ずしもマルチール含蜜結晶でなくともよく、分蜜方法により得られたマルチール結晶も使用できる。

種結晶のマルチールの品質は、出来上がった製品の品質管理が容易になるという意味から、供給されるマルチール水溶液の品質と同等の品質

であることが好ましいが、必ずしも同等である必要はない。

種結晶を添加・混練する時期は、該押出し機に供給されたマルチトール水溶液が50～80℃に達した時点が好ましく、50℃未満に添加した場合にはマルチトール水溶液の粘度が高いので種結晶との混練に時間を要することや、マルチトールマグマが生成した後の結晶成長速度が遅いこと、生成したマルチトールマグマの中のガラス状固体の割合が高くなってしまい、製品の保存性に悪影響を与えることなどの不都合があるので好ましくない。

また、80℃を超えた場合には、種結晶が溶解することがある等の理由で好ましくない。

更に、種結晶の添加速度は、マルチトール水溶液の濃度、導入速度、品質、添加温度等により影響を受け変化するが、凡そ単位時間あたりに押出されるマルチトールマグマの重量（押出量）に対して、添加量が3～80%程度となるようにすることが、適度な硬さのマルチトールマグマの生成

に寄与するので好ましく、例えば、マルチトールマグマの押出量が30 kg/Hrの場合には0.9 kg/Hr～24 kg/Hr程度となる。

また、その添加方法は、連続的な方法も、間歇的な方法も採用可能である。

しかし、マルチトール水溶液の中に種結晶が均一に分散することが、短時間にマルチトールマグマを形成させるうえで有利なことから、連続的な添加が好ましい。

次に、前記のように供給されたマルチトール水溶液と種結晶とは該押出し機中の第3のゾーン以降で冷却・混練されるが、その第3のゾーン以降は、必ずしも単一のゾーンである必要はなく、複数のゾーンにより構成されるものであっても構わない。

第3のゾーン以降が単一のゾーンの場合にはその第3のゾーンが最終ゾーンとなり、その第3のゾーン以降が2つである場合には第4のゾーンが、また、第3のゾーン以降が3つであれば第5のゾーンが最終ゾーンとなる。

また、その冷却・混練の条件は、前記押出し機の場合、最終冷却・混練ゾーン内を25～60℃の範囲に保ち、スクリュウの回転速度を60rpm程度とし、そのゾーン内に1～2分間前後滞留させることが、適度な硬さのマルチトールマグマを得るうえで好ましい。

更に、該押出し機から排出するに際して、マグマ状の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶の形状は、線状、棒状、板状等が自由に選べるが、例えば、細い棒状にする場合には、直径2～6mm程度の太さで排出すると、その後必要に応じて採用する熟成、粗粉碎、乾燥等の工程が容易になるので好ましい。

このようにして得られた物性の改良されたマルチトール含蜜結晶は、噴霧乾燥方法や流動乾燥方法により製造されたマルチトール含蜜結晶に比べて著しく吸湿性が改善されており、また、ブロック粉碎方法によって製造されたマルチトール含蜜結晶よりもマルチトール結晶の成長方向が揃っているので直接打錠した場合にも硬度の高い錠剤を

得ることができる等の圧縮特性に優れている。

その上、粉末の見掛け比重が重いので微粉末の飛散が少なく、粉末の貯蔵や運搬に小さな容器や運搬具で済み、他の糖アルコールの容器が転用できる等の優れた特徴がある。

排出されたマグマ状の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶は、そのままでも製品とすることができるが、製品を保存する場合の性質や取り扱いの容易さ等から必要に応じて、熟成、粗粉碎、乾燥、粉碎、分級等の工程を経由することができる。

本発明を実施して得られたマグマ状の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を熟成させる場合に好適な条件は、15～80℃、5～120分程度であるが、55～70℃、15～30分程度にすることが、その後得られる粉末製品の団結を防止する等の意味から更に好ましい。

熟成を実施する方法は特に制約されないが、例えば、金属網のベルトで移動させつつ温風にあてる方法や、恒温器内で熟成させる方法などが採用

できる。

粗粉碎の方法や条件は、特に制限する必要はなく、前記のような、マグマ状の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶が細い棒状で排出される場合には、その棒を5～15mm程度の長さに切断するだけで十分である。

粗粉碎を実施する場合、例えば、市販のフェザーミルFM-1型〔ホソカワミクロン(株)製〕等が有利に採用できる。

また、本発明により得た物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を乾燥する場合にも特に制約はないが、製品中の水分を1%以下に抑えたい場合には温度80℃～115℃程度で乾燥することによって、比較的短時間に目的を達成することができる。

また、乾燥は、2回以上に分けて乾燥条件を変化させて行うことも可能であり、圧力も常圧～減圧まで採用可能である。

乾燥を実施する場合に有利に採用可能な方法としては、例えば、振動コンベア型の乾燥方法、デ

イスク型の乾燥方法、ホッパードライヤー型の乾燥方法、ドラム回転型の乾燥方法等がある。

#### 5. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のマルチトール含蜜結晶の走査型電子顕微鏡写真で、(a)は倍率200倍の写真であり、(b)は倍率1000倍の写真である。

第2図は、従来のマルチトール含蜜結晶の走査型電子顕微鏡写真で、(a)は倍率200倍の写真であり、(b)は倍率1000倍の写真である。

#### 6. 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例を掲げて本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。また、以下の実施例の中では、特に断らない限り%は重量%を表すものとする。

##### 実施例 - 1

(1)マルチトール水溶液を濃度93.5%に調整し、22 kg/Hrの速度で食品用二軸回転スクリュ

ウ式エクストルーダー〔(株)日本製鋼所製、TEX38FSS-20AW-V〕の第1ゾーンに供給し、毎分60回転で混練、輸送した。

マルチトール水溶液の糖組成は、ソルビトール1.2%、マルチトール94.0%、 $DP \geq 3$ の糖アルコール4.8%のものを使用し、マルチトール水溶液の供給前温度は98℃とし、第1ゾーン内のマルチトール水溶液の温度は80℃になるように調節した。

(2) エクストルーダーの第2ゾーン中のマルチトール水溶液が60℃になるように調節し、マルチトール水溶液と同一組成のマルチトール含蜜結晶(水分0.3%)を8 kg/Hr(押出量に対し約26.7%)の速度で供給し、マルチトールマグマを形成させた。

(3) エクストルーダーの第3ゾーン中のマルチトールマグマが40℃になるように冷却し、4 mmの押出孔が12カ所開いたノズルから、約30 kg/Hrの速度で押出したところ、押出されたマルチトールマグマの温度は69℃であり、その水分



は、3.9%であった。

得られたマルチトールマグマは、表面のベトつきがなく、手で曲げることにより簡単に折れる程度の可塑性のない扱い易いものであった。

また、第1ゾーンから最終ゾーンまでの内容物の平均滞留時間は、約1.5分間であった。

(4) 押出されたマルチトールマグマをステンレス製トレイに取り、循環送風式乾燥器〔トリオサイエンス(株)製、T R - E D 型〕にて60℃、20分間熟成させた。

(5) 次いで、熟成したマルチトールマグマを乾燥器から取り出して室温まで冷却し、粉碎機〔ホソカワミクロン(株)製、F M - 1 型フェザーミル〕で粗粉碎した。

(6) 粗粉碎後の品を95℃、130分間送風乾燥し、水分0.5%の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を得た。

この段階までに要した時間は、約2時間40分であり、同様の品質のものをブロック粉碎方法で製造した場合の約55時間と比較して、著しく短

い時間で、マルチトール含蜜結晶を製造することができた。

更に、このものを粉碎、分級し、1カ月間クラフト袋内に保管した後も粉末の固結や団結がない、良好な粉末状態であった。

#### 実施例 - 2

(1) マルチトール水溶液の濃度を92.5%、供給速度を16 kg/Hr、マルチトール水溶液の糖組成を、ソルビトール1.0%、マルチトール90.3%、 $DP \geq 3$ の糖アルコール8.7%、マルチトール水溶液の供給前温度を95℃、第1ゾーン内のマルチトール水溶液の温度を65℃になるように調節し、他は実施例 - 1の(1)と同様の操作をした。

(2) エクストルーダーの第2ゾーン中のマルチトール水溶液を55℃になるように調節し、マルチトール含蜜結晶(水分0.2%)を12 kg/Hr(押出量に対し約42.9%)の速度で供給し、他は実施例 - 1の(2)と同様にマルチトールマグマを形成させた。

(3) エクストルーダーの第3ゾーン及び第4ゾ

ーン中のマルチトールマグマが、それぞれ45℃、38℃になるように冷却し、3mmの押出孔が18カ所開いたノズルから、約28kg/Hrの速度で、他は実施例-1の(3)と同様に押出したところ、押出されたマルチトールマグマの温度は67℃であり、その水分は、4.1%であった。

(4) 熟成条件を70℃、15分間とした他は実施例-1の(4)と同様にして熟成させた。

(5) 次いで、実施例-1と同様に粗粉碎した。

(6) 粗粉碎後の品を90℃、160分間の条件で、実施例-1(6)と同様に送風乾燥し、水分0.6%の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を得た。

### 実施例-3

(1) マルチトール水溶液の濃度を93.0%、供給速度を12kg/Hr、マルチトール水溶液の糖組成を、ソルビトール4.0%、マルチトール87.8%、DP $\geq$ 3の糖アルコール8.2%、マルチトール水溶液の供給前温度を85℃、第1ゾーン内のマルチトール水溶液の温度を60℃になるように

調節し、他は実施例 - 1 の (1) と同様の操作をした。

(2) エクストルーダーの第 2 ゾーン中のマルチトール水溶液を 55℃ になるように調節し、マルチトール含蜜結晶を 1.2 kg/Hr (押出量に対し 50%) とした他は実施例 - 2 の (2) と同様にマルチトールマグマを形成させた。

(3) エクストルーダーの第 3 ゾーン及び第 4 ゾーン中のマルチトールマグマが、それぞれ 38℃、35℃ になるように冷却し、3 mm の押出孔が 18 か所開いたノズルから、約 2.4 kg/Hr の速度で、他は実施例 - 1 の (3) と同様に押出したところ、押出されたマルチトールマグマの温度は 62℃ であり、その水分は、4.9% であった。

得られたマルチトールマグマは、やや表面のベトつきがあり、可塑性もあるものの、押出した数分後には手で曲げることにより簡単に折れる程度の扱い易いものであった。

(4) 熟成条件を 60℃、30 分間とした他は実施例 - 1 の (4) と同様にして熟成させた。

(5) 次いで、実施例 - 1 の (5) と同様に粗粉砕

した。

(6) 粗粉碎後の品を最初は85℃、200分間の条件で、その後更に、105℃、100分の条件で、実施例-1(6)と同様に送風乾燥し、水分0.6%の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を得た。

#### 実施例-4

(1) マルチトール水溶液の濃度を89.0%、供給速度を11.4 kg/Hr、マルチトール水溶液の糖組成を、ソルビトール1.0%、マルチトール95.2%、DP $\geq$ 3の糖アルコール3.8%にした他は実施例-1の(1)と同様の操作をした。

(2) マルチトール水溶液と同一組成のマルチトール含蜜結晶(水分0.5%)を13.7 kg/Hr(押出量に対し約54.6%)の速度で供給した他は、実施例-1の(2)と同様の操作をしてマルチトールマグマを形成させた。

(3) 実施例-1の(3)と同様の操作をした後、押出し時65℃、水分3.1%のマルチトールマグマを得た。

(4) 実施例 - 1 の (4) と同じ条件でマルチトールマグマを熟成させた。

(5) 次いで実施例 - 1 と同様に粗粉碎した。

(6) 粗粉碎後の品を実施例 - 1 の (6) と同様に乾燥し、水分 0.5% の物性の改良されたマルチトール含蜜結晶を得た。

#### 比較例

実施例 - 1 で得た、物性の改良されたマルチトール含蜜結晶及びマルチトールを本発明品とし、該本発明品と比較するため、以下のような従来方法でマルチトール含蜜結晶を調製し、対照品とした。

実施例 - 1 と同じ糖組成を有するマルチトール水溶液を濃度 88% に調節し、助晶缶に入れて温度を 50℃ とし、マルチトール水溶液の固形分に対して 2 重量% の無水結晶マルチトールの種晶を加えてゆっくりと攪拌しながら 2 時間保持した後、バットに取って 4 日間静置して晶出固化させ、次いで晶出固化物をバットから取り出して切削型粉碎機で粉碎し、乾燥して無水結晶マルチトールを

含有するマルチロール含蜜結晶 20 kg (対照品) を得た。

そして、本発明品と対照品とを、典型的な走査型電子顕微鏡によって、倍率 200 倍、倍率 1000 倍でそれぞれ写真撮影した。

第 1 図は、本発明品の電子顕微鏡写真で、(a) は倍率 200 倍の写真であり、(b) は倍率 1000 倍の写真である。

第 2 図は、対照品の電子顕微鏡写真で、(a) は倍率 200 倍の写真であり、(b) は倍率 1000 倍の写真である。

第 1 図と第 2 図とを比較すると、本発明品は、従来品より比較的密な結晶構造であることが確認できる。

また、本発明品及び対照品について、50 メッシュ以上 20 メッシュ以下の粒径範囲の試料をそれぞれ用意し、見掛比重及び吸油率を各々測定した。

なお、吸油率は次のようにして測定した。

ヒマシ油を粉末試料 15 g に加えて混合し、5

分後、濾布を敷いた遠沈管（底に孔のあるもの）に移し、1300Gで10分間遠心分離し、濾布上に残ったケーキの重量を測定し、次式により計算した。

$$\text{吸油率}(\%) = \{ [( \text{ケーキ重量} ) - 15 ] / 15 \} \times 100$$

測定結果を表1に示す。

表 1

	本発明品		対照品	
	約20メッシュ品	約50メッシュ品	約20メッシュ品	約50メッシュ品
見掛比重	0.72	0.61	0.49	0.45
吸油率	7.5%	16.5%	20.8%	22.0%



該表 1 より、本発明品は対照品より、見掛比重が重く、吸油率が低いことが確認できる。

以上述べたように、本発明による物性の改良されたマルチトール含蜜結晶は、従来方法によって得られたマルチトール含蜜結晶と比較して 1000 倍の倍率で見ることができる、破碎された比較的密な結晶構造であり、見掛比重が重く、他の糖アルコールであるソルビトール等と同程度であり、吸油性が少ない。

従って、(a)容積がかさむことなく、専用の包装材料や包装容器を必要とせず、他の糖アルコール用の包装材料や包装容器を用いることができ、貯蔵や運搬の際にも大きな場所や運搬具を必要としない。

(b)粉末が重いので微粉末の飛散が生じ難く、各種用途に利用できる。

(c)結晶の構造が密なので、直接打錠した場合に錠剤の硬度に優れている。

また、本発明によるマルチトール含蜜結晶の製造方法によれば、極めて短い時間で、且つ人手の

掛からない簡素な工程で物性の改良されたマルチ  
トール含蜜結晶を製造することが可能になり、こ  
れにより、仕掛かり品の保管場所や保管容器を大  
巾に省くことが可能になり、工程の自動化も容易  
になる。

## 請 求 の 範 囲

1. a) 走査型電子顕微鏡で1000倍の倍率で見ることのできる、破碎された、比較的密な結晶構造をもち、

b) 50メッシュ以上20メッシュ以下の含蜜結晶粉末の見掛け比重が0.650～0.750、

c) 50メッシュ以上20メッシュ以下の含蜜結晶粉末の吸油性が7.0%～17%である、マルチトール含蜜結晶。

2. 請求項1記載のマルチトール含蜜結晶であって、固形物中のマルチトール含量が80～98重量%であり、その他が0.5～15重量%のソルビトールと1.5～10重量%のマルトトリエトール及びそれ以上の重合度即ち $DP \geq 3$ の糖アルコールとからなる、マルチトール含蜜結晶。

3. マルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機に連続的に供給し、種結

晶の存在下で冷却・混練してマルチトールマグマを生成させた後、ノズルから連続的に押出すことで製造された、マルチトール含蜜結晶。

4. 濃度80～98重量%で固形分中のマルチトール含有量が80～99重量%であるマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機の第1ゾーンに連続的に供給し、50～90℃迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が50～80℃に達した第2ゾーンに、押出量に対して3～80重量%の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第3ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで25～60℃迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを、押出しノズルから連続的に押出すことで製造された、マルチトール含蜜結晶。

5. a) 濃度80～98重量%で固形分がソルビトール0.5～1.5重量%、マルチトール80～98重量%及びマルトトリトール及びそれ以上

の分子量 ( $DP \geq 3$ ) の糖アルコール 1.5 ~ 10 重量% の組成を有するマルチール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押し機 の第 1 ゾーンに連続的に供給し、50 ~ 90 °C 迄冷却・混練して、中のマルチール水溶液が 50 ~ 80 °C に達した第 2 ゾーンに、押出量に対して 3 ~ 80 重量% の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第 3 ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで 25 ~ 60 °C 迄冷却・混練した後、形成されたマルチールマグマを押しノズルから押出す第 1 工程、

b) 押出されたマルチールマグマを 15 ~ 80 °C で 5 ~ 30 分間熟成させる第 2 工程、

c) 次いで、熟成したマルチールマグマを粗粉砕し、80 ~ 115 °C、60 分以上の条件で乾燥し、粉砕・分級する第 3 工程、

の各工程を逐次的に經由して製造された、マルチール含蜜結晶、

6. マルチトール含蜜結晶を製造するに際し、  
マルチトール水溶液を細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機に連続的に供給し、種結晶の存在下で冷却・混練してマルチトールマグマを生成させた後、ノズルから連続的に押出すことを特徴とする、マルチトール含蜜結晶の製造方法。

7. マルチトール含蜜結晶を製造するに際し、  
濃度80～98重量%で固形分中のマルチトール含有量が80～99重量%であるマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押出し機の第1ゾーンに連続的に供給し、50～90℃迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が50～80℃に達した第2ゾーンに、押出量に対して3～80重量%の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第3ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで25～60℃迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを、押出しノズルから連続的に押出すことを特徴とする、マルチトール含蜜結晶の製造方法。

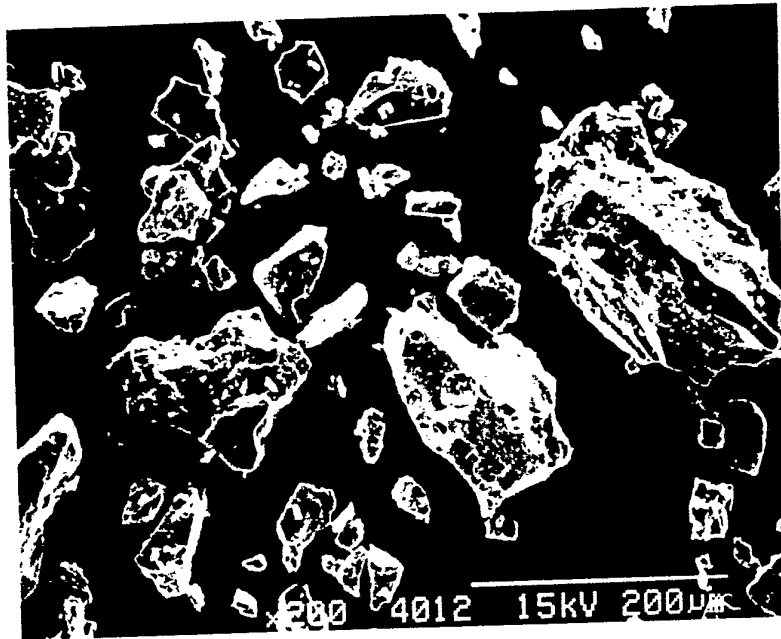
8. マルチトール含蜜結晶を製造するに際し、
- a) 濃度 80 ~ 98 重量% で固形分中のマルチトール含量が 80 ~ 99 重量であるマルチトール水溶液を、細長い冷却・混練ゾーンを有する押し出し機の第 1 ゾーンに連続的に供給し、50 ~ 90 °C 迄冷却・混練して、中のマルチトール水溶液が 50 ~ 80 °C に達した第 2 ゾーンに、押出量に対して 3 ~ 80 重量% の種結晶を連続的に又は間歇的に添加・混練して、更に連続する第 3 ゾーン内で冷却・混練し、最終ゾーンで 25 ~ 60 °C 迄冷却・混練した後、形成されたマルチトールマグマを押し出しノズルから押出す第 1 工程、
  - b) 押出されたマルチトールマグマを 15 ~ 80 °C で 5 ~ 30 分間熟成させる第 2 工程、
  - c) 次いで、熟成したマルチトールマグマを粗粉砕し、80 ~ 115 °C、60 分以上の条件で乾燥し、粉砕・分級する第 3 工程、
- の各工程を逐次的に経由して製造することを特徴とする、マルチトール含蜜結晶の製造方法。

9. マルチトール水溶液が、ソルビトール 0.5 ~ 1.5 重量%、マルチトール 80 ~ 98 重量% 及び マルトトリティール及びそれ以上の分子量 ( $DP \geq 3$ ) の糖アルコール 1.5 ~ 10 重量% の組成を有することを特徴とする、請求項 6 ~ 8 の何れか一つに記載のマルチトール含蜜結晶の製造方法。

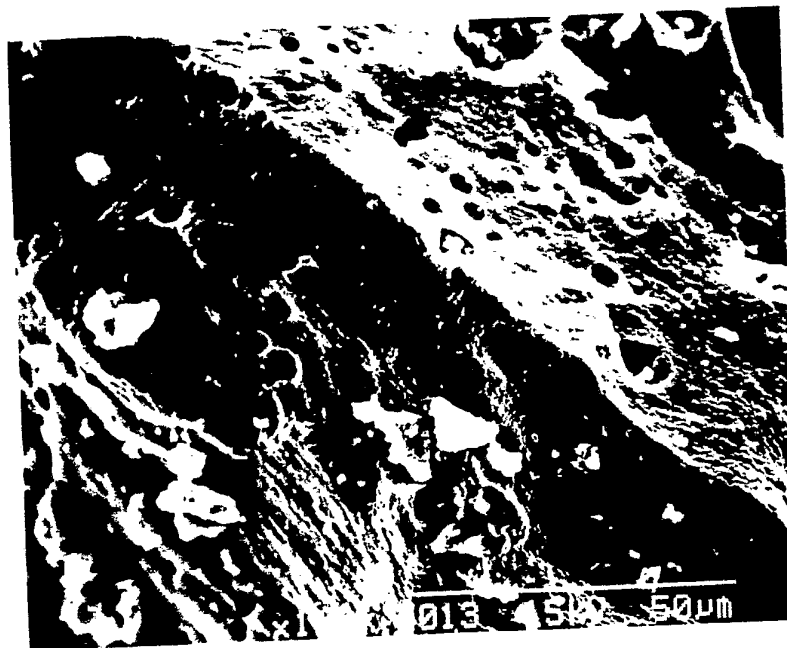


第 1 図

( a )

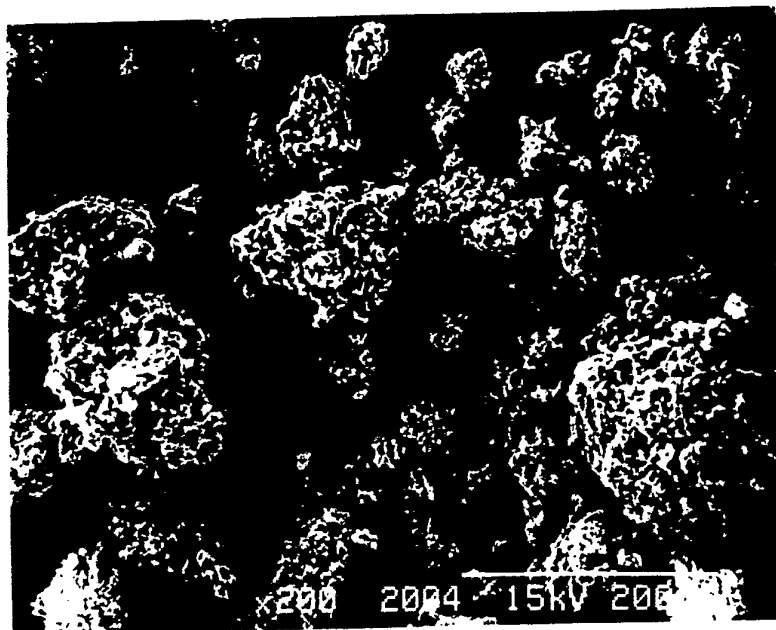


( b )

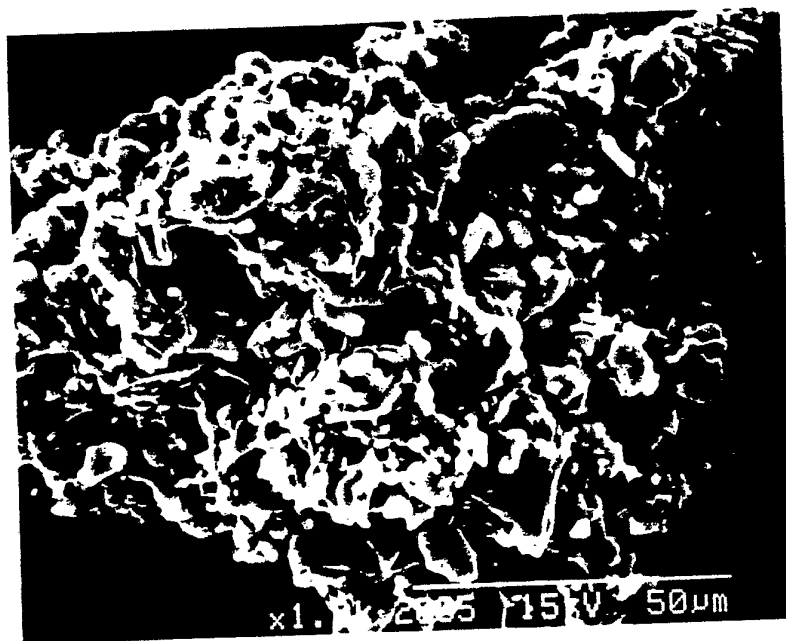


第 2 図

( a )



( b )



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00690

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> C07H15/04		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07H15/04, 3/04	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 57-134498 (Hayashi Genseibutsu Kagaku Kenkyusho K.K.), August 19, 1982 (19. 08. 82), & BE, A, 891442 & FR, A, 2499576 & GB, A, 209004 & DE, A, 3146085 & US, A, 4408041	1-9
X	JP, A, 61-180797 (Roquette Freres SA), August 13, 1986 (13. 08. 86), & FR, A, 2575179 & EP, A1, 189704 & US, A, 4846139	1-9
X	JP, A, 61-268696 (Roquette Freres SA), November 28, 1986 (28. 11. 86), & EP, A1, 202165 & FR, B1, 2581999	1-9
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
July 17, 1991 (17. 07. 91)		August 5, 1991 (05. 08. 91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) <b>Int. Cl<sup>5</sup></b> <b>C07H15/04</b>		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
<b>IPC</b>	<b>C07H15/04, 3/04</b>	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
<b>A</b>	<b>JP, A, 57-134498 (株式会社 林原生物化学研究所),</b> <b>19. 8月. 1982 (19. 08. 82),</b> <b>&amp;BE, A, 891442 &amp;FR, A, 2499576</b> <b>&amp;GB, A, 209004 &amp;DE, A, 3146085</b> <b>&amp;US, A, 4408041</b>	<b>1-9</b>
<b>X</b>	<b>JP, A, 61-180797 (ロケット フレール エス・ア-)</b> <b>13. 8月. 1986 (13. 08. 86),</b> <b>&amp;FR, A, 2575179 &amp;EP, A1, 189704</b> <b>&amp;US, A, 4846139</b>	<b>1-9</b>
<b>X</b>	<b>JP, A, 61-268696 (ロケット フレール エス・ア-)</b> <b>28. 11月. 1986 (28. 11. 86),</b> <b>&amp;EP, A1, 202165 &amp;FR, B1, 2581999</b>	<b>1-9</b>
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
<b>17. 07. 91</b>	<b>05.08.91</b>	
国際調査機関	権限のある職員	
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	<b>4 C 7 8 2 2</b> <b>横 尾 俊 一 ®</b>