

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3620410号
(P3620410)

(45) 発行日 平成17年2月16日(2005.2.16)

(24) 登録日 平成16年11月26日(2004.11.26)

(51) Int. Cl.⁷A 2 3 L 1/035
A 2 3 L 2/70

F I

A 2 3 L 1/035
A 2 3 L 2/00 K

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-155771 (P2000-155771)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目3番8号
(22) 出願日	平成12年5月26日(2000.5.26)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(65) 公開番号	特開2001-333703 (P2001-333703A)	(72) 発明者	城戸 浩胤 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内
(43) 公開日	平成13年12月4日(2001.12.4)	(72) 発明者	葛城 俊哉 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内
審査請求日	平成15年9月9日(2003.9.9)	審査官	鈴木 恵理子
		(56) 参考文献	特開平02-048034 (JP, A) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド及び水を含有する乳化剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド及び水を含有する乳化剤組成物であって、有機酸モノグリセリドの構成有機酸の第一酸解離定数が4未満であることを特徴とする乳化剤組成物。

【請求項2】

有機酸モノグリセリドの構成有機酸の第一酸解離定数が2～3.5であり、分子内に2つ以上のカルボキシル基を有することを特徴とする請求項1記載の乳化剤組成物。

【請求項3】

ショ糖脂肪酸エステルのモノエステル純度が50%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の乳化剤組成物。 10

【請求項4】

ポリグリセリン脂肪酸エステルが8%Na₂SO₄水溶液中1重量%濃度で測定した曇点が35以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の乳化剤組成物。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の乳化剤組成物を含有することを特徴とする飲食品。

【請求項6】

請求項1乃至4のいずれかに記載の乳化剤組成物を含有することを特徴とする透明または半透明の飲料。

【請求項7】

シヨ糖脂肪酸エステルを水に溶解した後、これとポリグリセリン脂肪酸エステル及び有機酸モノグリセリドと混合することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の乳化剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド及び水を含有する乳化剤組成物、及びこれを含む食品、並びにこの乳化剤組成物の製造方法に関する。詳しくは、抗菌性乳化剤を含み溶解性が改良された乳化剤組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

通常、食品には変敗を防止する目的で抗菌性乳化剤が添加されている。特にミルクコーヒー等の缶飲料には、シヨ糖脂肪酸モノエステルが好ましいことが知られている（特開昭56-18578号公報、同60-199345号公報など）。

【0003】

しかし、シヨ糖脂肪酸エステルは酸性条件下では溶解性が悪いため沈殿を生じることが多く保存安定性の面で問題があるため、分散性を改良するためにポリグリセリン脂肪酸エステルを併用することが提案されている（特開平7-289875号公報）。

また、近年のPETボトル等の透明容器入りの飲料の需要増大に対応して透明な外観を有する飲料に適した抗菌剤として、モノエステル含量が93%重量以上のシヨ糖脂肪酸エステルが知られている（特開平10-70971号公報）。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、透明な外観を有する食品に、シヨ糖脂肪酸エステルとポリグリセリン脂肪酸エステルを併用したり、モノエステル含量93%以上のシヨ糖脂肪酸エステルを使用しても、保存中、食品中の共存成分によって濁りや沈殿を生じて外観を損なったり、抗菌効果が低下するという問題があった。また、添加したシヨ糖脂肪酸エステルそれ自身が析出して濁りや沈殿となる場合もあった。

【0005】

この問題を解決するために、シヨ糖脂肪酸エステルとポリグリセリン脂肪酸エステルの他に、有機酸モノグリセリドを併用することが考えられる（特願平11-159589号明細書）。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、及び水を含有する乳化剤組成物を改良をすべく鋭意検討した結果、特定の構成有機酸を有する有機酸モノグリセリドを用いた場合に、低温保存においても、食品の濁り、沈殿等を抑えることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

即ち、本発明の要旨は、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド及び水を含有する乳化剤組成物であって、有機酸モノグリセリドの構成有機酸の第一酸解離定数が4未満であることを特徴とする乳化剤組成物に存する。

40

第2の要旨は、前記乳化剤組成物を含有する食品に存する。

【0008】

第3の要旨は、シヨ糖脂肪酸エステルを水に予め溶解させた後に、他の成分と混合することを特徴とする前記乳化剤組成物の製造方法に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

50

本発明の乳化剤組成物は、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、及び水を必須成分とする。

本発明で使用されるシヨ糖脂肪酸エステルは、抗菌性が強く且つ密封容器で問題となる微生物に対する抗菌スペクトルが広い点で炭素数が8～18の脂肪酸を構成脂肪酸とするシヨ糖脂肪酸エステルが好ましい。中でも、抗菌性の強さの点から、シヨ糖パルミチン酸エステルが好ましい。シヨ糖脂肪酸エステル中のモノエステル純度は飲食品中の溶解性の観点から好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

【0010】

本発明で使用するポリグリセリン脂肪酸エステルは、風味の点から、構成脂肪酸の炭素鎖長が12以上であるポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。これらの中では、構成脂肪酸がラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸またはベヘン酸のエステルが好ましく、特にミリスチン酸のエステルが好ましい。ポリグリセリン脂肪酸エステルの平均エステル化度は、一般には0.1以上2以下、特に0.5以上2以下が好ましい。ポリグリセリン脂肪酸エステルにおけるポリグリセリンの重合度は任意であるが、親水性の点から、一般には、平均重合度4以上20以下、特に6以上15以下であることが好ましい。

10

【0011】

また、本発明で使用するポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリグリセリン脂肪酸エステルを8重量%の硫酸ナトリウム水溶液に1重量%で溶解させた溶液で測定した曇点が35

20

以上であることが好ましく、更には50以上であることが好ましい。

「曇点」とは、水和している非イオン性界面活性剤が高温で脱水して水から分離してくる現象であり、ポリオキシエチレン系の界面活性剤では良く知られている。通常、ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリグリセリンを脂肪酸でエステル化して製造されるため、未反応のポリグリセリン、モノ、ジ、トリ等の種々のエステル体からなる組成物となる。曇点は、ポリグリセリン脂肪酸エステルの構造組成に鋭敏であり脂肪酸石鹼の影響をも反映するので親水性の程度や組成の違いをより正確に識別することが出来る上に、測定も簡便であることから、ポリグリセリン脂肪酸エステル組成物の特徴を表す指標としてHLB（親水性と疎水性のバランス）よりも有用である。通常、親水性が強いほど曇点は高くなる。また、エステル化率が同じであってもモノエステル含量が多いエステル組成の方がより親水性が高く、曇点も高くなる。

30

【0012】

曇点測定法としては、通常、1～30%の塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウム溶液にポリグリセリン脂肪酸エステルを溶解した後に測定する必要があるが、その条件は対象となる試料の溶解性により異なる。本発明の場合、まずポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を1重量%となるように8%硫酸ナトリウム水溶液に分散し、加熱しながら攪拌し、均一な水溶液とする。そして得られたポリグリセリン脂肪酸エステル均一水溶液を、0以上100以下の任意の温度で2～5刻みに振とう攪拌・静地し、ポリグリセリン脂肪酸エステルが油状あるいはゲル状のごとく分離し、不均一水溶液となった状態を測定する。この不均一状態を「曇点」と呼び、本発明ではその温度を求める。尚、100以上では

40

曇点の測定が困難となる。

【0013】

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、一般的にはポリグリセリンと脂肪酸をアルカリ触媒存在下に180～260の温度で反応させることにより得られる。ポリグリセリンに対して脂肪酸の仕込み比率が大きいと曇点の低い組成物が得られ、逆の場合は曇点の高い組成物が得られる。しかし、このような仕込み比率であっても、通常のアルカリ触媒による反応では、モノエステル体の多いポリグリセリン脂肪酸エステルを得ることは困難であり、未反応のポリグリセリンとジエステル以上の高置換度のポリグリセリン脂肪酸エステルを比較的多く含んだものが得られることになる。本発明の特定曇点のポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を得るためには、通常、アルカリ触媒の量を減じ、2段階反応で後半の温

50

度を高める方法、例えば反応温度180～260でのエステル化反応後に、さらに反応温度を10～50上昇させて1～4時間反応させる方法を用いることができる(特開平7-145104号公報参照)。従って、特定の曇点を示すポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を得るためには、このような特定の反応条件で製造することが望ましい。反応させるポリグリセリンが過剰の場合には、未反応のポリグリセリンを製品中に多く含むことになる。未反応のポリグリセリン量が多いほどポリグリセリン脂肪酸エステル組成物の親水性は高くなるが、実質のポリグリセリン脂肪酸エステル量は少なくなるために、耐熱性好酸性菌等への微生物に対する抗菌効果が低くなる。従って、存するポリグリセリンの量は70重量%以下が好ましく、更に好ましくは60重量%以下である。

【0014】

本発明で使用する有機酸モノグリセリドは、モノグリセリドに更に有機酸がエステル結合したものであるが、その有機酸の第一酸解離定数は、4未満であり、好ましくは2～3.5、更に好ましくは2～3である。構成有機酸の第一解離定数が4未満であると、低温保存においても飲食品の濁り、沈殿等を抑えることができる。有機酸は、同一分子内に2以上のカルボキシル酸基を有することが好ましい。第一酸解離定数が4未満で、かつカルボキシル酸基を2以上有する有機酸の水酸基が、ジアセチル酒石酸のようにアセチル化されていても良い。好ましい有機酸として、酒石酸、クエン酸、ジアセチル酒石酸等が挙げられる。

【0015】

また、風味の点から、モノグリセリドの構成脂肪酸の炭素鎖長が12以上であることが好ましい。これらの中では、構成脂肪酸がラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸またはベヘン酸のエステルが好ましく、特にポリグリセリンミリスチン酸エステルが好ましい。

本発明の乳化剤組成物の好ましい製造方法は、まずシヨ糖脂肪酸エステルを室温の水に分散させる。この後、60～70に加熱することによって、完全に溶解させる。溶解できなかった場合、室温、加熱の操作を繰り返す。完全に水に溶解後、ポリグリセリン脂肪酸エステルを加え、加熱攪拌して、均一分散後、有機酸モノグリセリドを添加し、完全に分散させる。この場合、ポリグリセリン脂肪酸エステルと有機酸モノグリセリドの順番はどちらが先でも構わない。

【0016】

乳化組成物の各成分の配合比は、シヨ糖脂肪酸エステル1重量部に対して、一般に、ポリグリセリン脂肪酸エステルは0.1～5未満重量部、有機酸モノグリセリドは0.01～5未満重量部、水は0.1～100重量部配合するが、好ましくは、ポリグリセリン脂肪酸エステルは0.1～4重量部、有機酸モノグリセリドは0.01～1重量部、水は0.1～10重量部配合する。本発明の乳化剤組成物は、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、有機酸モノグリセリド、及び水を主成分とするが、本発明の効果が損なわれない範囲で他の添加剤も含有することもできる。

【0017】

本発明の乳化剤組成物は、麺つゆ、たれ、スープ、コーヒー、紅茶、緑茶、果汁、ゼリー、寒天製品などの従来から抗菌性乳化剤を添加することが推奨されている飲食品に広く使用することができるが、その中でも、透明または半透明な飲料の抗菌に好適に使用でき、特に、内容液の溶状が容易に観察されるPET及びガラス瓶入りの透明または半透明飲料では有意義である。飲料は、測定波長620nmにおける透過度が10%以上であることが好ましく、更には透過度が30%以上であることが好ましく、更に透過度50%以上であることが好ましい。飲料としては、pH2～5の酸性飲料が好ましく、更に2.5～4の酸性飲料が好ましい。酸性飲料としては、果汁入り清涼飲料、果汁入り紅茶飲料、スポーツ飲料、栄養補給飲料、ドリンク剤などが挙げられる。

【0018】

乳化剤組成物の使用量は、飲食品中にシヨ糖脂肪酸エステルの濃度として、通常1～300ppm、好ましくは3～100ppmの範囲である。乳化剤組成物としての飲食品への

10

20

30

40

50

添加量は、通常 5 ~ 1500 ppm、好ましくは 10 ~ 500 ppm の範囲である。

【0019】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[ポリグリセリンミリスチン酸エステル組成物の製造]

製造例 1

ポリグリセリン(平均重合度 8.77, 平均分子量 667, 水酸基価 906) 667 g (1 モル) とミリスチン酸(純度 99%, 平均分子量 228) 129 g (0.56 モル) を加熱ジャケット付き攪拌型反応槽に仕込み、10% 水酸化ナトリウム 0.213 g (対原料合計量 0.0025 wt%) を加えて、窒素気流下、240 に昇温して 3 時間反応させた後、更に 260 で 4 時間反応させてポリグリセリンミリスチン酸エステル組成物(酸価 0.5 mg KOH/g, 鹼化価 40 mg KOH/g) を 786 g を得た。

10

【0020】

このポリグリセリンミリスチン酸エステル組成物の曇点を下記の方法で測定したところ、57.5 であった。

<曇点の測定方法>

ポリグリセリン脂肪酸エステル組成物を 1 重量% となるように 8 重量% 硫酸ナトリウム水溶に分散し、加熱しながら攪拌し、均一な水溶液とする。そして得られたポリグリセリン脂肪酸エステル水溶液を、0 以上 100 以下の任意の温度で 2 ~ 5 刻みに振とう攪拌・静置し、ポリグリセリン脂肪酸エステルが油状あるいはゲル状のごとく分離し、不均一水溶液となった温度を曇点とした。

20

【0021】

[実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 9]

シヨ糖脂肪酸エステル 1 重量部に水を 2 重量部添加し、一旦シヨ糖脂肪酸エステルを分散させ、その後、加熱攪拌し、完全に溶解させた。これに製造例 1 で製造したポリグリセリンミリスチン酸エステルを添加し、加熱攪拌して完全に分散させた。次に、表 1 に示す有機酸モノグリセリドを添加し、70 で加熱混合して乳化剤組成物を製造した。各成分の重量比を表 1 に示す。尚、各有機酸モノグリセリドの構成有機酸の第一酸解離定数を表 2 に示す。

30

【0022】

この乳化組成物をシヨ糖脂肪酸エステルが 30 ppm なるように 0.1% クエン酸水(pH 2.9) に溶解し、90 ~ 10 分加熱殺菌し、5 または 25 で保存し、1 日、7 日、1 ヶ月、3 ヶ月後の水溶液の濁り度、沈殿を目視で観察した。結果を表 3 に示す。

【0023】

【表 1】

表 1

	SE	POGE	有機酸モノグリセリド			
			クエン酸モノグリセリド ^a	DATEM	コハク酸モノグリセリド ^b	酢酸モノグリセリド ^c
実施例 1	1	1	0.1	-	-	-
実施例 2	1	1	-	0.1	-	-
実施例 3	1	2	0.1	-	-	-
実施例 4	1	2	-	0.1	-	-
実施例 5	1	4	0.1	-	-	-
実施例 6	1	4	-	0.1	-	-
比較例 1	1	1	-	-	0.1	-
比較例 2	1	1	-	-	-	0.1
比較例 3	1	2	-	-	0.1	-
比較例 4	1	2	-	-	-	0.1
比較例 5	1	4	-	-	0.1	-
比較例 6	1	4	-	-	-	0.1
比較例 7	1	-	-	-	-	-
比較例 8	1	1	-	-	-	-
比較例 9	1	8	-	-	-	-

SE ; ショ糖脂肪酸エステル (三菱化学社製 ; リョートーモノエステル P)
 POGE ; ポリグリセリン脂肪酸エステル (製造例 1 で製造したもの)
 クエン酸モノグリセリド (理研ビタミン社製、W-371)
 DATEM ; ジアセチル酒石酸モノグリセリド (理研ビタミン社製、W-10)
 コハク酸モノグリセリド (理研ビタミン社製、B-10)
 酢酸モノグリセリド (理研ビタミン社製、G-008)

【 0 0 2 4 】

【 表 2 】

表 2

構成有機酸	第一酸解離定数
クエン酸	2.87
ジアセチル酒石酸	2.82
コハク酸	4.00
酢酸	4.53

【 0 0 2 5 】

【 表 3 】

表 3

	5℃保存				25℃保存			
	1日	7日	1ヶ月	3ヶ月	1日	7日	1ヶ月	3ヶ月
実施例 1	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
実施例 2	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
実施例 3	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
実施例 4	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
実施例 5	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
実施例 6	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
比較例 1	透明	沈殿	沈殿	沈殿	透明	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 2	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 3	透明	沈殿	沈殿	沈殿	透明	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 4	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 5	透明	沈殿	沈殿	沈殿	透明	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 6	透明	沈殿	沈殿	沈殿	透明	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 7	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 8	透明	沈殿	沈殿	沈殿	透明	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 9	透明	透明	透明	沈殿	透明	透明	透明	沈殿

10

20

【 0 0 2 6 】

[実施例 7、比較例 10、11]

実施例 1、比較例 7、8 で用いた乳化剤組成物を、0.1%クエン酸水溶液に添加する代わりに、pH 3.5 の桃の天然水 (JT) に溶解した以外は、実施例 1、比較例 7、8 と同様に加熱殺菌後、5 で保存して、飲料の濁り度、沈殿を目視で観察した。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 4】

30

表 4

	5℃保存			
	1日	3日	7日後	1ヶ月
実施例 7	透明	透明	透明	透明
比較例 10	沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
比較例 11	透明	沈殿	沈殿	沈殿

40

*実施例 7 ; 表 1 の実施例 1 の乳化剤組成物を使用
 比較例 10 ; 表 1 の比較例 7 の乳化剤組成物を使用
 比較例 11 ; 表 1 の比較例 8 の乳化剤組成物を使用

【 0 0 2 8 】

表 4 の結果から、本発明の乳化剤組成物を添加した飲料は、低温において沈殿を生じにくく、透明性を保持することができる。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

50

本発明により製造された乳化剤組成物を添加した飲食品は、室温のみならず、低温においても、長期に渡って濁りや沈殿を生じずに透明性を保持することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

A23L 1/035

A23L 2/00~70

B01F 17/38~56