【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第１部門第１区分
【発行日】平成21年1月8日(2009.1.8)

【公開番号】特開2006-254906(P2006-254906A)
【公開日】平成18年9月28日(2006.9.28)
【年通号数】公開・登録公報2006-038
【出願番号】特願2006-39726(P2006-39726)
【国際特許分類】
Ａ２３Ｇ　3/34　(2006.01)
【ＦＩ】
Ａ２３Ｇ　3/00　１０１

【手続補正書】
【提出日】平成20年11月18日(2008.11.18)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項２】
キャンディ表面に付着及び／又は晶出させたマルチトール結晶の結晶化度が５０％以上の請求項１に記載のマルチトール含有ハードキャンディ。
【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】請求項５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項５】
全糖質に対して、無水物換算で、マルチトールを８０質量％以上含有する糖質水溶液を煮詰めて、キャンディ生地を調製し、これを、成形、冷却して調製したハードキャンディを製造する際に、そのキャンディ表面に、マルチトールの結晶を付着及び／又は晶出させることを特徴とする、マルチトール含有ハードキャンディの「なき」の抑制方法。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００７】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、意外にも、全糖質に対して、無水物換算で、マルチトールを８７質量％以上含有する糖質水溶液を、水分含量２質量％未満に煮詰めた後、成形して調製したハードキャンディが、室温下において、その表面にマルチトールの無水結晶を晶出し易く、これを晶出させることにより、マルチトール含有ハードキャンディで問題とされていた、「なき」の現象を抑制しうることを見出し、乾燥剤の利用やアルミピロー包装などによる特別な防湿対策を施すことなく、比較的長期間安定なマルチトール含有ハードキャンディを調製できることを見出した。加えて、全糖質に対して、無水物換算で、マルチトールを８０質量％以上含有する糖質水溶液を、水分含量２質量％未満に煮詰めた後、成形して調製したマルチトール含有ハードキャンディの表面にマルチトール結晶含有糖質粉末を、種晶としてまぶすことにより、ハードキャンディの表面にマルチトール結晶を付着及び／又は晶出させて、その表面がマルチトール

の結晶で被覆された状態にすることにより、効果的に「なき」を抑制できるという予想外の知見を得て、本発明を完成した。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】
本発明は、マルチトール含有ハードキャンディの表面に、マルチトール結晶を付着及び／又は晶出させて、表面をマルチトールの結晶で被覆された状態にすることにより、ハードキャンディの「なき」が抑制されるという知見に基づき、保存安定性に優れた高品質のマルチトール含有ハードキャンディを提供するものである。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
マルチトール表面に、「なき」を起こすことなく、マルチトールの無水結晶を晶出せしめるには、キャンディ中の全糖質に対して、マルチトールを、無水物換算で８７質量％以上含有している必要があり、８９質量％以上含有していることが望ましく、９４質量％以上含有していることが特に望ましい。また、キャンディ生地を冷却後、マルチトールの結晶粉末をキャンディ表面にまぶして、キャンディ表面にマルチトール結晶を付着及び／又は晶出させる場合には、マルチトールをキャンディ中の全糖質に対して、無水物換算で、８０質量％以上含有している必要があり、８３質量％以上が望ましく、８５質量％以上含有していることが特に望ましい。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
本発明の「なき」の抑制されたキャンディの表面における無水結晶マルチトールの結晶化度は、Ｘ線回折図形に基づくルーランド（Ｒｕｌａｎｄ）の方法（アクタ　クリスタログラフィカ：Ａｃｔａ　Ｃｒｙｓｔａｌｌｏｇｒａｐｈｉｃａ、第１４巻、第１１８０頁、１９６１年）により求めた場合、５０％以上になり、６０％以上となるが望ましく、７０％以上となることが特に望ましい。マルチトール含有ハードキャンディを２５℃相対湿度７０％乃至７５％の条件下に２４時間以上置いた時、結晶化度が５０％よりも高くならないキャンディでは、その表面に「なき」が起こり、製品価値が低下してしまう。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１４】
本発明のマルチトール含有ハードキャンディの製造方法は、デポジット成形方式が望ましく、スタンピング成形方式、分注成形方式、スラブカット成形方式、ドロップロール成形方式なども必要に応じて適宜選択することができる。また、本発明のハードキャンディに使用する原料のマルチトール含有糖質の水溶液は、望ましくは、固形分濃度８０質量％未満、さらに望ましくは５０質量％乃至７５質量％のものが好適である。煮詰めは、この

ような糖質水溶液を、通常、常圧下又は減圧下で水分２質量％未満、望ましくは約１．５質量％未満、さらに望ましくは１．２質量％乃至０．５質量％の範囲まで行うのが好ましい。その時の煮詰め温度は、通常、常圧条件下では１６５℃乃至２００℃が、減圧条件下では１３５℃乃至１６０℃が望ましい。また、クエン酸などの酸味料を添加するキャンディにあっては、生地があまり高温のときに酸味料を添加すると、マルチトールが分解して、キャンディ生地中のマルチトール含量が低下するので、マルチトール含量の比較的低い糖組成でキャンディを調製する場合には、予め、酸の添加により分解するマルチトール量を勘案して、マルチトールの配合割合をきめるか、酸味料を、キャンディ生地が１４０℃程度になるまで冷やしてから添加して、酸によるマルチトールの分解をできるだけ抑制して、その全糖質にしめるマルチトールの割合が８０質量％以下にならないようにする必要がある。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
このようにして調製されたキャンディ生地は、成形、冷却した後、その表面にマルチトール結晶が付着し易く、及び／又は、マルチトール結晶が晶出し易くなっており、これを付着及び／又は晶出させるためには、例えば、上記マルチトール含有ハードキャンディを、相対湿度が、３５％乃至８５％、望ましくは、５０％乃至８０％程度の状態に５時間乃至４０時間放置すればよい。４０時間以上放置して製造時間が長くなれば、製造コストが増加するので望ましくない。相対湿度が３０％以下では、結晶を晶出し難く、９０％以上では吸湿が速過ぎて、表面が流れ出してしまう危険がある。ハードキャンディの表面のマルチトール結晶の晶出を促進するには、わずかに吸湿させるのがよく、通常、成形及び／又は冷却直後のハードキャンディの質量に対して、２質量％未満、望ましくは１．５質量％未満、特に望ましくは、１質量％未満の吸湿が好適である。従って、表面に結晶を付着及び／又は晶出した本発明のハードキャンディでは、通常、水分含量が３質量％未満であり、２．５質量％未満のものが望ましく、２質量％未満のものが特に望ましい。必要ならば、マルチトール結晶を晶出させる際に、キャンディの表面にマルチトール結晶含有糖質粉末を種晶としてまぶすなどして、マルチトール結晶を付着させて「なき」を抑制すること、及び／又は、マルチトール結晶の晶出の速度をさらに促進させることも有利に実施できる。このハードキャンディにまぶすマルチトール結晶含有糖質粉末は、マルチトール結晶を含み、このキャンディ表面に付着させて、及び／又は、表面のマルチトール結晶の晶出を促進して、ハードキャンディの「なき」を抑制できるものであれば特に制限はないが、通常、当該粉末の全糖質に対して、無水物換算で、マルチトールを８７質量％以上、望ましくは８９質量％以上、更には、９３．５質量％以上を含有するマルチトール結晶含有糖質粉末が特に望ましい。また、キャンディ表面の「なき」の抑制、及び／又は、マルチトール結晶の晶出の促進のためにまぶすマルチトール粉末の量は、キャンディの総質量に対して、０．００５質量％乃至５質量％が用いられ、０．００１質量％乃至３質量％が望ましく、０．０５質量％乃至２質量％が特に望ましい。０．００５質量％以下では、「なき」の抑制、及び／又は、結晶の晶出促進に十分な効果がなく、マルチトール含量の低いキャンディでは「なき」が抑制されない場合があり、５質量％以上加えても、その結晶の晶出促進効果に差は認められない。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１７】

本発明のマルチトール含有ハードキャンディは、必要に応じて、その特性を妨げない範囲で、糖質、栄養物、嗜好物、生理活性物質、薬効成分、添加物などを含有せしめることができる。その具体例を挙げると、例えば、ブドウ糖、果糖、ラクトース、蔗糖、α，α－トレハロース、α，β－トレハロース、β，β－トレハロース、ラクトスクロース、マルトオリゴ糖、α，α－トレハロースの糖質誘導体、水飴、糖蜜、蜂蜜などの糖類、サイクロデキストリンや同じ出願人による国際公開ＷＯ　０２／１０３６１明細書などに記載のサイクロ｛→６）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→３）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→６）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→３）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→｝の構造を有する環状四糖、或いは特願２００４－１７４８８０号明細書などに記載のサイクロ｛→６）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→４）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→６）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→４）－α－Ｄ－グルコピラノシル－（１→｝の構造を有する環状四糖などの環状糖類、エリスリトール、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、マルトトリイトール、還元水飴をはじめとする糖アルコール類、アスパルテーム、ステビア抽出物、糖転移ステビア、スクラロース、アセスルファムＫなどの高甘味度甘味料、プルラン、カラギーナン、コンドロイチン硫酸やヒアルロン酸などのムコ多糖体やその塩類をはじめとする多糖類、天然ガム類、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤、乳化剤、香料、香辛料、色素、例えば、ビタミンＢ$_1$、ビタミンＢ$_2$、ビタミンＢ$_6$、アスコルビン酸、アスコルビン酸２－グルコシド、ビタミンＥ、ルチン・ヘスペリジン・ナリンジンなどのビタミンＰ類やこれらの糖質誘導体などのビタミン類やこれらビタミン類の誘導体、Ｌ－カルニチンを含むアミノ酸類、ＣｏＱ１０（コエンザイムＱ１０）、アデノシンやそのモノフォスフェイト、ジフォスフェイト或いはトリフォスフェイトなどの塩基類、ハーブエキス、南天エキス、藍エキス、これらエキスの粉末、生理活性物質、薬効成分などから選ばれる何れか１種又は２種以上を配合することも有利に実施でき、さらには、上記以外の澱粉質、蛋白質、ペプチド、線維質、脂質、脂肪酸、ミネラル、甘味料、調味料、防腐剤、栄養物、嗜好物、生理活性物質、薬効成分、添加物などから選ばれる何れか１種又は２種以上を配合することも随意である。なお、５０℃乃至６０℃で、保存した際、「なき」が抑制されていても、保形性が低下するマルチトール含有ハードキャンディの場合には、その配合に高分子の糖質を加えることにより、保形性を保持することが望ましい。

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
＜実験１＞
＜マルチトール含有ハードキャンディの保存安定性に及ぼすマルチトール含量の影響＞
マルチトール含有ハードキャンディは、表面が吸湿してべた付き及び／又は流出して、「なき」の現象が起きるので、そのままの状態では保存安定性に欠けることが知られている。そこで、ハードキャンディにおけるマルチトール含量の「なき」に及ぼす影響を調べる実験を以下のように行った。還元水飴（商品名「ＨＳ－６０」、株式会社林原商事販売、無水物換算で、ソルビトールを４．５質量％、マルチトールを６５質量％、マルトトリイトールを１７質量％、４糖類以上の糖アルコールを１３．５質量％含有）と試薬級結晶マルチトール（株式会社林原生物化学研究所販売、無水物換算で、マルチトールを９９質量％以上含有）、及び、試薬級結晶ソルビトール（東和化成工業株式会社販売、無水物換算で、ソルビトールを９９質量％以上含有）の３種糖質を用い、これらの糖質を適宜組み合わせ、混合して、マルチトールを全糖質に対して、無水物換算で、７４．５質量％、７９．９質量％、８３．０質量％、８７．０質量％、８９．２質量％、９４．０質量％又は９８．４質量％含有する標品を調製し、必要に応じて、さらに適量の水を加え、固形分濃度が約７５質量％となるように調整した後、均一になるまで加熱攪拌してシラップ標品を

調製した。これらの６種のシラップ標品の糖組成を表１に示す。これらのシラップ標品を用いて、常法により、常圧下で、１９０℃まで煮詰めたキャンディ生地を、デポジット型（２．３ｍｍ×１．７ｍｍ）に流し込んで冷却し、デポジット成形キャンディ（約４ｇ乃至６ｇ）を調製した。これらのキャンディを１個ずつ秤量缶に入れて、２５℃、相対湿度７０％の条件で保存し、７日間毎日、キャンディの質量を秤量し、併せて、保存７日目のキャンディ表面の変化を肉眼観察した。実験は、各シロップ標品について６個のキャンディを使用してその質量を測定し、キャンディ質量の増加量の平均を求め、その増加率（質量％）を、製造直後のキャンディの質量を１００とした相対値として表２に示す。また、各シロップ標品について６個のキャンディを使用して、保存７日目のキャンディ表面のマルチトール結晶の晶出の有無と、「なき」の有無の肉眼観察の結果を表２に示す。さらに、各シラップ標品について、保存７日目の３個のキャンディを使用してその表面のマルチトールの結晶化度を測定し、その平均値を表２に併せて示す。キャンディ表面の晶出の程度の評価は、結晶の晶出は認められず透明な外観を呈している（－）；キャンディ表面に晶出が認められる（＋）の２段階で評価した。また、キャンディ表面の「なき」については、吸湿が抑制され表面べた付き及び／又は流出はみとめられない（－）；吸湿が起こり表面にべた付き及び／又は流出が認められる（＋）の２段階で評価した。なお、各シロップ標品のキャンディの結晶及び吸湿の程度に、同一キャンディ内では、その間でばらつきはなかった。また、実験に使用した各シラップ標品の糖組成は、ＫＳ－８０１カラム（昭和電工製）又はＣＫ０４ＳＳカラム（ＭＣＩ社製）を用いた液体クロマトグラフィーを行い、クロマトグラムの面積比より求めた。また、キャンディの水分含量は、常法に従って、珪藻土法で測定した。また、キャンディ表面のマルチトール結晶の結晶化度は、キャンディをアルミ試料板に固定して、Ｘ線解析装置ガイガーフレックスＲＡＤ－ＩＩＸ（Ｃｕ、Ｋα線使用）（理学電気株式会社販売）を使用してＸ線を照射し、Ｘ線回折図形（３°≦θ≦１４０°）を測定して、ルーランド（Ｒｕｌａｎｄ）の方法（アクタ　クリスタログラフィカ：Ａｃｔａ　Ｃｒｙｓｔａｌｌｏｇｒａｐｈｉｃａ、第１４巻、第１１７０頁、１９６１年）に基づく結晶化度解析プログラム（理学電気株式会社販売）により求めた。

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２６】
　この実験結果は、キャンディ中の全糖質に対して、無水物換算で、８７．０質量％以上のマルチトールを含有するハードキャンディの表面にマルチトールの結晶を晶出させることによって、２５℃、相対湿度７５％の条件下でも、「なき」を抑制することができ、保存安定性の向上したマルチトール含有ハードキャンディを製造できることを物語っている。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２７】
＜実験２＞
＜キャンディ表面にマルチトール結晶をまぶす操作がマルチトール含量の異なるハードキャンディの保存安定性に及ぼす影響＞
　実験１より、無水物換算で、全糖質に対して、マルチトールを８７．０質量％以上含有するハードキャンディの表面に、マルチトールの結晶を晶出させることにより、その吸湿が抑制できることが判明した。次いで、キャンディ表面にマルチトール結晶をまぶすこと

によりマルチトール結晶の晶出を促進する操作がマルチトール含量の異なるハードキャンディの保存安定性に及ぼす影響を調べる実験を以下のように行った。即ち、実験１のシラップ標品１乃至シラップ標品６と同じ配合のシラップ標品を使用して、実験１と同じ方法により調製したキャンディ生地約５．５ｇを、スタンピング台（２３ｍｍ×１７ｍｍ）に流し込み、冷却してマルチトール含有ハードキャンディを調製した。これらのキャンディを、２５℃、相対湿度７５％の条件下で、含蜜結晶マルチトール粉末（株式会社林原商事販売、商品名「粉末マビット」、マルチトール純度：９３．５質量％、粒度：１００メッシュ）中で、攪拌し、その表面に、キャンディの質量の約０．０６質量％の含蜜結晶マルチトール粉末をまぶした。この含蜜結晶マルチトール粉末を付着させたキャンディを秤量缶に入れて、７日間保存し、毎日、その質量を測定した。キャンディの質量の増加率（質量％）を、製造直後のキャンディの質量を１００とした相対値として表３に示す。また、保存７日目のキャンディ表面の晶出の吸湿の有無の肉眼観察の結果を表３に併せて示す。結晶の晶出の程度及び表面の吸湿の有無の判定は、実験１と同じ評価方法で行い、各シラップ標品につき６個のキャンディを使用して行った。また、シラップ標品毎のキャンディの結晶及び吸湿の程度に、キャンディ内では、その間でばらつきはなかった。

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３４】
粉末結晶マルチトール（株式会社林原商事販売、商品名「結晶マビット」）２７０質量部、α，α－トレハロースの糖質誘導体含有シラップ（株式会社林原商事販売、商品名「ハローデックス」）４０質量部に、水９０質量部を加えて加熱溶解し、減圧下で約１４０℃まで煮詰め、この煮詰め終了直前に、アスコルビン酸２－グルコシド（株式会社林原生物化学研究所販売、商品名「ＡＡ２Ｇ」）０．５質量部及びコンドロイチン硫酸０．１質量部を混合した。この煮詰液を実施例１の方法と同様の方法に従って成形し、その表面にマルチトールの結晶を晶出させて、水分含量約１．７質量％のハードキャンディを得た。本品は、表面にマルチトールの結晶が晶出し、「なき」が抑制された、保存安定性に優れたマルチトール含有ハードキャンディである。本品を、２５℃、相対湿度７５％の条件下で２４時間放置したところ、その表面に「なき」の現象は認められなかった。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３５】
粉末結晶マルチトール（株式会社林原商事販売、商品名「結晶マビット」）２７０質量部に、α，α－トレハロースの糖質誘導体含有シラップ（株式会社林原生物化学研究所販売、商品名「トルナーレ」）４０質量部に、水９０質量部を加えて加熱溶解し、減圧下で約１４０℃まで煮詰め、この煮詰め終了直前に、アスコルビン酸２－グルコシド（株式会社林原生物化学研究所販売、商品名「ＡＡ２Ｇ」）０．５質量部及びコンドロイチン硫酸０．１質量部を混合した。この煮詰液を実施例１の方法と同様の方法に従って、その約０．５ｇずつをデポジット成形し、乾燥条件下で、個包装を行い、この１５個をまとめて外装し、水分含量約０．９質量％のスティックタイプのハードキャンディを得た。本品は、外装を開封しても、その表面は吸湿に伴いマルチトールの結晶が晶出して、「なき」が抑制されるので、容器内のハードキャンディは、開封後も、最初に開封したときとおなじ、歯もろさを維持できる、保存安定性に優れたマルチトール含有ハードキャンディである。また、本品は、その表面にマルチトールの結晶を付着させ、及び／又は、マルチトール結晶を晶出させることにより、２５℃、相対湿度７５％の条件下で２４時間放置しても、そ

の表面に「なき」の現象の起きないキャンディを調製することができる。