

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A23L 1/00

A23P 1/04 B01J 13/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97101885.5

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103548C

[22] 申请日 1997.1.8 [21] 申请号 97101885.5
[30] 优先权
[32] 1996. 1. 8 [33] JP [31] 850/1996
[32] 1996. 12. 12 [33] JP [31] 332315/1996
[71] 专利权人 味之素株式会社
地址 日本东京都
共同专利权人 日本胶囊制造股份公司
[72] 发明人 添田孝彦 中西真行 井上嗣朗
[56] 参考文献
US5,021,248A 1991.06.04 A23J1/12
审查员 周正来

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 食用微胶囊及包含这种微胶囊的食品

[57] 摘要

包含内芯和胶囊壁的食用微胶囊，其中内芯是可食的疏水物质，胶囊壁通过盐析蛋白质和食用盐的结合体形成，且将转谷氨酰胺酶作为硬化(固化)胶囊壁的交联剂使用；以及含有食用微胶囊的食品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种包含内芯和胶囊壁的食品微胶囊，
其中所说的内芯是可食的疏水物质；
通过盐析蛋白质和食用盐的结合体形成所说的胶囊壁；且
将转谷氨酰胺酶作为硬化所说胶囊壁的交联剂使用。
- 2、如权利要求1的食品微胶囊，其中所说的蛋白质是明胶。
- 3、如权利要求1的食品微胶囊，其中所说的食用盐选自下列物质，包括醋酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、氯化铵、硫酸铵，以及它们的两种或多种混合物。
- 4、一种含有包括内芯和胶囊壁的食品微胶囊的食品，
其中所说的内芯是可食的疏水物质；
通过盐析蛋白质和食用盐的结合体形成所说的胶囊壁；且
将转谷氨酰胺酶作为硬化所说胶囊壁的交联剂使用。
- 5、如权利要求4的食品，其中所说的蛋白质是明胶。
- 6、如权利要求4的食品，其中所说的食用盐选自下列物质，包括醋酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、氯化铵、硫酸铵，以及它们的两种或多种混合物。
- 7、一种食品微胶囊的制备方法，包括以下步骤：
通过盐析蛋白质和食用盐的结合体，在内芯上形成胶囊壁；并且
用交联剂硬化所说的胶囊壁，
其中所说的内芯是可食的疏水物质；
所说的交联剂是转谷氨酰胺酶。
- 8、如权利要求7的方法，其中所说的蛋白质是明胶。
- 9、如权利要求7的方法，其中所说的食用盐选自下列物质，包括醋酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、氯化铵、硫酸铵，以及它们的两种或多种混合物。

食用微胶囊及包含这种微胶囊的食品

本发明涉及适于制成干粉的食品微胶囊，以及包含这种微胶囊的食品。

从保藏稳定性的观点来说，包含诸如脂溶性维生素（例如维生素A、维生素D等）、调味油以及脂肪和油脂或者脂肪酸（例如二十碳五烯酸（此后称作“EPA”）、二十二碳六烯酸（此后称作“DHA”）等）等等疏水内芯物质的食用微胶囊基本上需要以干粉的形式进行贮藏。

现有技术中具有不大于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 小颗粒粒度的微胶囊是通过使用喷雾干燥设备进行喷雾干燥获得的。使用这个方法通常是为了将液体组合物粒化成细颗粒。当根据该方法制备微胶囊时，制备将其中的诸如调味油、脂肪酸等疏水内芯物质乳化于如阿拉伯胶、糊精等涂敷物质水溶液的分散溶液，并且以高温空气流的形式喷雾干燥所得的分散溶液，得到微胶囊的粉末颗粒。该方法的特征在于通过喷雾干燥进入高温空气流，将分散溶液制成具有大的总表面积的小液滴，由此保证干燥效果的提高。因此，该方法颇适合于制备不大于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒粒度的粉末颗粒，特别是几十微米等级的颗粒。

用于制备颗粒粒度不小于 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 的大颗粒，换句话说即所谓的使用双孔板（具有将内孔板设置在相对较大口径的外孔板内的结构）的锐孔法早已付诸实践，该方法中将液化胶囊壁的形成物质加压填入外孔板，然后在外孔板中紧靠其口径处挤压该物质，在内芯物液滴周围的包裹物从内孔板出口处的喷嘴中滴出，这个被包封的液滴滴落到油浴中，使得胶囊壁冷却并硬化（固化），从油中收集这样制成的微胶囊并且进一步干燥。

除了上述两种实际使用的方法外，凝聚亦是引入注意的一项技术，用它获取具有约 $100\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒粒度的食用微胶囊，这个粒度最适合于添加到食品中。凝聚分成两种方法，即复合凝聚和简单凝聚。简单凝聚包括盐析。复合凝聚在于凝聚（相分离）是由聚阳离子和聚阴离子间的电解作用诱导的，造成富含聚合物的相从平衡液体中分离出来，接着沉淀下来并且吸附在疏水内芯物质液滴表面的周围，形成胶囊壁。聚阳离子和聚阴离子食用结合体的例子包括明胶-阿拉伯胶、明胶-羧甲基纤维素钠和明胶-角叉菜胶。

通过复合凝聚用胶囊密封的大概情况叙述如下。

以下方法皆在连续搅拌下完成。

- 1) 将疏水内芯物质乳化或分散在具有保护胶体性质的带正电的水溶性聚合物溶液中。
- 2) 加入带负电的亲水胶体溶液。
- 3) 控制系统的胶体浓度、P H、温度等以便诱导凝聚反应(相分离),由此将水溶性聚合物的富含胶体相沉淀到疏水内芯物质的表面,形成胶囊壁,
- 4) 通过交联作用使所得微胶囊的胶囊壁变得不溶解并且稳定。

使胶囊壁不溶解的步骤中,通常是将醛如甲醛、戊二醛等作为硬化用的交联剂使用(本发明中以下常常称作“交联不溶解试剂”);但是,这些醛不适合于食品。公知可用于食品硬化的交联剂是单宁酸、鞣酸;然而它们的交联效果不够。此外,某些适合食品硬化用的交联剂把它们的气味或味道带到明胶形成的胶囊壁。

在这些情况下,使用转谷氨酰胺酶进行硬化或固化的交联处理(本发明中,常常称作“交联不溶解处理”)明显优于上述常规用于硬化或固化的交联处理,其中转谷氨酰胺酶公开于J P -A -1 -2 7 4 7 1 (“J P -A”这里指“未审公开日本专利文献”)。转谷氨酰胺酶作为硬化或固化胶囊壁的交联剂的应用到通过凝聚得到的食品胶囊上早已有所报道(见J P -A -5 -2 9 2 8 9 9)。

使用喷雾干燥设备进行喷雾干燥是一项非常悠久的大规模实践应用技术。自从二十世纪早期它就运用于脱脂奶粉的生产(Nihon Funtai Kogyo Gijyutu Kyokai(ed.), Granulating Handbook)。

随着使用范围的扩大,喷雾干燥设备在速度和自动化方面有所增加,而且该技术已经广泛地作为微粒化液体物质的手段使用。

喷雾干燥具有以下特征:(1)可以直接从液体物质中得到粉末颗粒;(2)通过从压力喷嘴中喷射液体物质或靠高速旋转盘的离心力将液体物质制成具有大表面积的小液滴,以此增加干燥效率;(3)喷雾干燥适合于连续化的大量生产。由此可见,喷雾干燥是微粒化液体物质非常合理的技术。

但是,通过喷雾干燥获得的干粉产品包含有许多空心的球形颗粒。从方法的特性上来理解,即使其中内芯物质在密封材料溶液中乳化的悬浮液被干燥粒

化,也很难获得其中单个内芯物质颗粒完全被连续壁包裹(用胶囊密封)的微胶囊的干粉颗粒。还有,如果需要通过喷雾干燥获得的胶囊壁以具有一些保护性能,壁材料应当以基于微胶囊的70-80%的比例使用,这意味着内芯物质的量将非常的小。

在使用双孔板具有将内孔板放置在相对较大口径的外孔板内的结构的锐孔法中,将诸如明胶等的液体壁的形成物质从外孔板中挤压,在液体内芯物质的液滴周围的包裹物从内孔板出口处的喷嘴中滴出,并且将被包封的颗粒滴注到油浴中,使壁的形成物质冷却并固化,以此来获得微胶囊。通过该方法并接着干燥得到的微胶囊远远比那些通过喷雾干燥将内芯物质完全用连续壁包裹的微胶囊更令人满意。

然而,因为锐孔法需要填料、挤压以及将液体内芯物质还有液体胶囊壁物质用高压泵滴注到相当狭窄的孔板口径中的机械过程,所以获得具有不大于1,000 μm 颗粒粒度和具有薄胶囊壁的微粒是非常困难的。通过锐孔法进行大量生产只能靠增加双孔板的数量以及增加类似填料、挤压、和滴注时细致控制由孔板中出来的液滴的最终粒度这些机构操作的速度来实现。这需要昂贵设备,来增加泵的压力和自动化步骤以优选要添加、挤压并滴注的内芯物质和胶囊壁物质的数量,还需要昂贵的用于接下去的冷却、干燥、回收和脱脂,并且将精密控制并入自动化步骤中的设备。

J P -A -5 -2 9 2 8 9 9 在先提出了用于获得100-400 μm 颗粒粒度的食用微胶囊的粉末颗粒的复合凝聚,但这个粒度不适合入口。根据公知的方法,对获得不大于100 μm 小颗粒粒度的食用微胶囊而言,最后的干燥步骤是这样完成的:即用同时起除去水分和干燥作用的喷雾干燥设备将通过复合凝聚制备的微胶囊浆喷雾干燥。

另外,为了制备具有不小于100 μm 中值颗粒粒度的食用微胶囊,干燥步骤是通过流化床法或者吹入暖空气或热空气实现的,不过是在将微胶囊浆过滤除去水分得到滤饼,并且在其上撒淀粉粉末微粒以防止干燥时初级胶囊颗粒结团之后再行。

由于复合凝聚制备的微胶囊的胶囊壁加水强烈膨胀(有高水分含量),干燥处理前的脱水效果很差。除此之外,胶囊壁表面很粘以致需要大量的防粘剂,即使这样仍很难获得初级颗粒状态的微胶囊,表现出成团的趋势,而且所得的

产品内芯物质含量降低。

本发明的一个目的是提供食用微胶囊，它（1）具有低膨胀度（低水分含量）的胶囊壁，（2）由于其粘性可忽略不计，因此可适于制成干粉，（3）胶囊壁粘性低确保了内芯物质的含量高。

本发明的另一个目的是提供包含食用微胶囊的食品。

本发明的这些和其它目的通过含有内芯和胶囊壁的食用微胶囊实现，其中所说的内芯是可食的疏水物质；所说胶囊壁通过盐析蛋白质和食用盐的结合体形成；用转谷氨酰胺酶作为硬化（固化）所说胶囊壁的交联剂。

本发明的这些和其它目的还通过含有上述食用微胶囊的食品实现。

此外，本发明的这些和其它目的还通过上述微胶囊的制备方法实现。

正如以上所述，盐析是一种简单的凝聚技术。本发明特征是如用于复合凝聚中一样，使用如磷酸钠等代替诸如使用的阿拉伯胶、羧甲基纤维素钠等聚阴离子。

因为根据本发明盐析形成的食用微胶囊的胶囊壁具有水分含量低和膨胀度低并且由此几乎没有粘性，所以微胶囊易于干燥，得到良好收获率的初级颗粒粉末。

通过使用中性至弱碱性的盐，胶囊壁形成后的系统具有邻近中性的PH值，这样有利于转谷氨酰胺酶起到硬化（固体）胶囊壁的交联剂的作用。结果产生足够的交联效果，得到赋予内芯物质加强保护作用的坚固的胶囊壁。本发明的食用微胶囊特征在于既达到降低胶囊壁厚度又达到增加内芯物质的最大可能含量。

在本发明的食用微胶囊中，可食用的疏水物质用作内芯物质，通过盐析蛋白质和食用盐的结合体形成胶囊壁，且用转谷氨酰胺酶作为硬化胶囊壁的交联剂。用于本发明蛋白质的例子包括各种食用蛋白，如明胶、酪蛋白、大豆蛋白、玉米蛋白和胶原蛋白，在这些蛋白中，明胶因为其易于使用是最适合的，并且其密封的可能性最高。

用于本发明的食用盐的例子包括氯化钠、醋酸钠、硝酸钠、碳酸钠、亚硫酸钠、乳酸钠、柠檬酸钠、硫酸钠、各种磷酸钠（即偏磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠等等）、氯化铵、磷酸铵、碳酸钾、氯化钙、硫酸镁、硫酸铁和硫酸锌、以及它们两种或多种的混合物。从易于使用和密封可能性的观点来看，

它们中优选的是醋酸钠、亚硫酸钠、硫酸钠、偏磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、氯化铵和硫酸铵以及它们两种或多种的混合物。

转谷氨酰胺酶是催化肽链中谷氨酰胺的 γ -羧基酰胺基团间酰基转移反应的酶。当蛋白质的赖氨酸残基作为酰基受体时，转谷氨酰胺酶形成分子内或分子间的交联结构 $\epsilon - (\gamma - \text{Glu}) - \text{Lys}$ 。

转谷氨酰胺酶包括钙非依赖性转谷氨酰胺酶和钙依赖性转谷氨酰胺酶，两种酶都可用于本发明。前者包括来源于微生物的酶（见J P - A - 6 4 - 2 7 4 7 1），后者包括来源于豚鼠肝脏的酶（见J P - B - 5 0 3 8 2，术语“J P - B”这里指“经审查的日本专利文献）、来源于鱼的酶（见Nobuo Seki, *Nihon Suisan Gakkaishi*, Vol. 56, pp. 125-132(1990)），血液中的XIII因子等等。另外，还可以使用通过基因重组获得的转谷氨酰胺酶（见J P - A - 1 - 3 0 0 8 8 9、J P - A - 5 - 1 9 9 8 8 3 等等）。虽然本发明并不限制所使用的转谷氨酰胺酶的来源和制备方法，但还是优选无需要钙表达其活性的钙非依赖性转谷氨酰胺酶。

可食疏水物质作为内芯物质不作特别限定，并且包括植物油、例如玉米油、大豆油、菜籽油、花生油、棕榈油等等；动物油，例如鱼油、猪油、牛脂等等；脂肪酸，例如 α -亚麻酸、EPA、DHA等等；调味油；以及脂溶性维生素等等。还可以使用食用蜡。根据目的适当地选择这些内芯物质并且它们既可以单独使用又可以结合两种或多种使用。如果需要的话，内芯物质可以含有调味料、香料、乳化剂、着色剂等等。

调味油包括肉调味料、鱼调味料和如干鲑鱼调味料等等的贝壳调味料、水果调味料和蔬菜调味料。脂溶性维生素包括维生素A、维生素D、维生素E、维生素F和维生素K等其它维生素。这些调味料和维生素既可以单独使用也可以结合使用。

可食疏水物质的用量不作特别的限定，并且通常每g的形成胶囊壁的蛋白如明胶等使用约1 - 10 g。

上述可食疏水内芯物质可以和水溶性物质如蛋白质、氨基酸、核酸、酶等等结合使用。

用于制备微胶囊的盐析法是一种简单凝聚技术，它可以如下实现。

只要在盐析的通常使用量范围之内，将要被盐析的可食疏水物质、蛋白质、

水等等的比例就不受限制。以下描述盐析法的一般过程，目的只是出于解释，并不出于限定。

制备1 - 20 wt %的蛋白质水溶液（如明胶溶液），并且往前述的每100 g水溶液中添加1 - 200 ml 或1 - 200 g的可食疏水物质，分散形成具有约100 - 400 μ m颗粒粒度的液滴，制备成水包油型（O/W）乳化液。向O/W乳化液中添加30 - 70 °C的蒸馏水，加量为10 - 200 g / 每100 g 乳化液，同时保持乳化液温度位于30 - 70 °C。

将0.5 - 30 wt %的食用盐水溶液一滴滴加到乳化液中，加入的总量为10 - 200 g / 每100 g 乳化液，形成包裹可食疏水物质的涂敷膜（胶囊壁）。慢慢地将系统冷却至10 - 40 °C。使胶囊壁增厚。然后将硬化（固化）胶囊壁用的交联剂转谷氨酰胺酶添加到系统中。虽然没有限制，通常酶反应是在10 - 60 °C下进行10分钟 - 48小时完成的。转谷氨酰胺酶的添加量为0.1 - 100 单位/每克系统中存在的蛋白质（如明胶）。

通过转谷氨酰胺酶硬化（固化）胶囊壁的过程中，为了防止胶囊颗粒结团或结块，系统中可以加入甲基纤维素、羧甲基纤维素等等。此外，在贯穿整个盐析步骤的密封过程中，自然可以添加除可食疏水物质、蛋白质和食用盐以外的物质。

然后将所得的食用微胶囊原样干燥，或者将其和诸如纤维素细粉末、淀粉粉末等等防粘剂（干燥用添加剂）混合后干燥。干燥可以通过任何一种常见干燥方式来完成，例如暖空气干燥、热空气干燥、冷冻干燥、真空干燥、流化床干燥等类似方式。

本发明的食用微胶囊可以添加到各种各样的食品中去，例如汤汁、口香糖、袋装食品等等。也就是说，根据本发明，包含食用微胶囊的食品还可以选择性地含有食品可接受的载体或稀释剂。本发明含有食用微胶囊的食品在风味和口感上是优异的。

此时，本发明将通过实施例的方式作更加详细的阐述，但应当明白的是本发明并不因此限定而限制保护范围。除非另有指示，所有百分数皆为重量百分数。

实施例1

往40 g 的10 %明胶水溶液 (Nippi Co., Ltd生产) 中添加60ml (等于约54 g) 调味料 (桔子香料, Takasago International Corporation生产), 并且分散, 制备成具有200 μm 分散颗粒粒度的O/W乳化液。保持乳化液于50 $^{\circ}\text{C}$, 且将40 g 的50 $^{\circ}\text{C}$ 蒸馏水加入其中。30 克20 %的碳酸钠水溶液添加到乳化液中, 并且再一滴滴慢慢地加入10 g 上述水溶液, 以便通过盐析形成包裹调味油滴的明胶膜。

逐渐冷却系统至30 $^{\circ}\text{C}$, 使明胶膜增厚, 保持系统于30 $^{\circ}\text{C}$, 同时加入2 g 转谷氨酰胺酶制备液 (ACTIVA[®] TG-S, Ajinomoto Co., Inc生产; 含有200 个单位的转谷氨酰胺酶, 即每克明胶40 单位转谷氨酰胺酶), 接着在此温度下搅拌系统2 小时, 然后于40 $^{\circ}\text{C}$ 下过夜。停止搅拌, 收集微胶囊, 并通过使用定性滤纸No.1 (Toyo Roshi Co., Ltd. 生产) 减压过滤使其脱水。

将20 g 作为防粘剂的晶体纤维素细粉末 (Avidel, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., 生产) 和滤饼稍微混合, 将混合物铺展到浅盘上并在40 $^{\circ}\text{C}$ 下空气干燥。所得的粉末通过140 目筛, 尽可能地完全去除防粘剂, 得到66 g 淡黄色粉末状的单芯微胶囊。微胶囊粉末的调味油含量大约70 %, 相当于进料调味油的96 %。

实施例2

在60 g 的10 %明胶水溶液 (Nippi Co., Ltd生产) 中分散入40 g DHA 油 (Nihon Kagaku Siryo Co., Ltd.生产), 制备成具有400 μm 分散颗粒粒度的O/W乳化液。保持乳化液于50 $^{\circ}\text{C}$, 且将70 g 的50 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水加入其中。将60 克1.0 %的偏磷酸钠水溶液一滴滴添加到乳化液中, 接着逐渐冷却至30 $^{\circ}\text{C}$, 以便通过盐析形成包围在油滴周围的厚的明胶壁。

系统保持30 $^{\circ}\text{C}$, 并且往其中加入4 g 转谷氨酰胺酶制备液 (ACTIVA[®] TG-B, Ajinomoto Co., Inc生产; 含有240 个单位的转谷氨酰胺酶, 即每克明胶40 单位转谷氨酰胺酶), 接着在此温度下搅拌24 小时。在100 目筛网上收集所形成的微胶囊, 用水洗涤, 并通过使用上述定性滤纸No.1 滤压过滤, 使其脱水。将30 克淀粉粉末和滤饼稍微混合, 并且将混合物铺展到浅盘上并在室温下空气干燥。所得的粉末通过120 目筛, 尽可能

地完全去除多余的淀粉粉末，得到69 g 白色粉末状的单芯微胶囊。

实施例3

根据下列两项对本发明的微胶囊（样品1）和通过常规复合凝聚制备的对比微胶囊（样品2）进行比较：（1）凝聚物即富含明胶的液滴的体积，以及（2）凝聚后含有不凝聚的无明胶相的平衡水溶液的固体含量。

样品2 的制备（用于对比）：

10 % 明胶水溶液	60 g
蒸馏水	230 g
10 % 阿拉伯胶水溶液	60 g

按照以上成分制备微胶囊的悬浮液，制备的同时控制搅拌速度、PH及冷却速率，以便使获得的凝聚液滴具有约100 μm 的颗粒粒度。将4 克转谷氨酰胺酶制备液ACTIVA[®] TG-B添加到系统中，接着在30 °C下搅拌24 小时。

样品1 的制备：

10 % 明胶水溶液	60 g
蒸馏水	70 g
1 % 磷酸钠水溶液	60 g

按与样品2 同样的方式从以上成分中制备微胶囊悬浮液。往系统中加入155 g 蒸馏水，使其水分含量与样品2 中的相等，并且继续搅拌额外3 小时的时间。

测定方法：

将每种样品放入500 ml 测量筒中，并且让其放置24 小时以便沉淀凝聚物即富含明胶的液滴。测定沉淀明胶颗粒的体积以及凝聚后含有不凝聚的无明胶的平衡水溶液的固体含量。获得的结果示于下表1。

表 1

	样品1 (发明)	样品2 (对比)
明胶颗粒体积	134.0ml	166.3ml
平衡溶液的固体含量	0.406%	0.552%

测定之后, 具有100 μm 颗粒粒度的样品1 的凝聚物可以通过用搅拌器搅拌很容易再分散, 而样品2 的凝聚物搅拌时很难解聚。

样品1 和样品2 的平衡溶液中的固体含量基本上相等。从这个事实上判断看出带电明胶经历了标准相分离并且如同凝胶一样地沉淀。由于所获两种样品的明胶颗粒都调整至具有相同的粒度, 那么明胶的浓度若相同的话, 明胶颗粒也应具有相同的体积。事实上, 样品1 明胶颗粒的体积明显小于样品2 明胶颗粒的体积, 这意味着样品1 的胶颗粒具有较高的浓度。

样品1 的沉淀的明胶颗粒, 其容易再分散的性质证明样品1 的明胶颗粒的表面粘度较低。

以上验证了本发明食用微胶囊与通过复合凝聚形成的微胶囊相比显著优点在于干燥至粉末。

实施例4

用与实施例2 同样的方式制备食用微胶囊, 除了用40 g 芝麻油代替40 g DHA 油。

将芝麻油微胶囊与馅儿和调味料蒸煮的“豆腐”(中国人的食品)一起包装入可蒸馏的袋中, 并且蒸馏。经3 个月的保藏后, 打开袋子, 发现食物仍保持芝麻的味道。

如上所述, 本发明的食用微胶囊具有低水分含量并且其胶囊壁的膨胀度低, 因此彼此的粘性很小。微胶囊可以干燥成良好产率的单芯微胶囊粉末, 且由此适合于制备食用微胶囊的干粉末。胶囊壁的厚度可以控制而具有改进的自由度, 这样能够最终在决定内芯物质的释放率方面提供改进的自由度。

虽然已详细描述了本发明并参考了其具体的实施例, 但各种不背离本发明

实质和保护范围的变化和改进对本领域技术人员来说都是显而易见的。

本申请基于日本专利申请平8 - 8 5 0 和8 - 3 3 2 3 1 5 , 本发明结合进它们的内容作为参考。