

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4169748号
(P4169748)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C09H 7/00	(2006.01) C09H 7/00
C08K 5/04	(2006.01) C08K 5/04
C08K 5/053	(2006.01) C08K 5/053
C08L 89/00	(2006.01) C08L 89/00

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-97029 (P2005-97029)
(22) 出願日	平成17年3月30日 (2005.3.30)
(65) 公開番号	特開2006-274098 (P2006-274098A)
(43) 公開日	平成18年10月12日 (2006.10.12)
審査請求日	平成18年12月12日 (2006.12.12)

(73) 特許権者	503382416 深江 亮平 兵庫県姫路市大寿台2丁目6番17号
(73) 特許権者	595033975 旭陽化学工業株式会社 兵庫県姫路市網干区福井45
(74) 代理人	100071434 弁理士 手島 孝美
(72) 発明者	深江 亮平 兵庫県姫路市大寿台2丁目6番17号
審査官	内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼラチングルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多価アルコールを溶媒としてゼラチンを溶解させ、この溶液をゲル化するようにしたことを特徴とするゼラチングルの製造方法。

【請求項 2】

上記溶媒としてエチレングリコール又はプロピレングリコールを用いるようにした請求項1記載のゼラチングルの製造方法。

【請求項 3】

上記多価アルコールにゼラチンを溶解させた溶液に、架橋剤を添加するようにした請求項1記載のゼラチングルの製造方法。

10

【請求項 4】

上記架橋剤として、グルタルアルデヒド水溶液、あるいは有機化合物で希釈したグルタルアルデヒドの希釈液を用いるようにした請求項3記載のゼラチングルの製造方法。

【請求項 5】

上記架橋剤として、2官能性又は多官能性エポキシ化合物、あるいは有機化合物で希釈した2官能性又は多官能性エポキシ化合物の希釈液を用いるようにした請求項3記載のゼラチングルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は多価アルコールを溶媒とするゼラチングルの製造方法に関し、特に良好な弾力性や徐放性、粘着性及び温度保持性を損なうことなく、力学的強度や耐熱性を改善でき、しかも従来のハイドロゲルに比して形状変化、物性変化、表面の固化、カビの発生を確実に抑制できるようにしたゼラチングルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼラチンは骨や皮を酸処理又はアルカリ処理したのち熱湯で抽出して得られる変性コラーゲンであり、従来は粉末、シートあるいはスポンジの形態に製造され、主として食品素材、写真乳剤、医薬用カプセル等に用いられてきたが、最近ではゼラチンの生体適合性（低抗原性及び高生体吸収性）を有することから、医療関係材料への展開が期待され、又生分解性を有することから、生分解性の素材、いわゆる環境に優しい素材への展開が期待されている。

10

【0003】

ゼラチンの他の形態としてゲルがある。ゲル状物質は、近年、その柔軟性や弾力性、徐放性、粘着性、温度保持性等が注目され、ソフトマテリアルとして様々な用途に用いられている。ソフトマテリアルの原材料にはハイドロゲル等の種々のゲルが主に用いられ、ゼラチンもその水溶液やそれに架橋剤を加えたものが容易にゲル化することから、その候補として挙げられる。また、ゼラチンは前述のように生体適合性や生分解性を有することから、これらの特徴を有する新たな付加価値を持つソフトマテリアルの原料としても注目されている。

20

【0004】

現在、ゼラチングルは主に食品用途に用いられているが、これはゼラチンを水に膨潤させた後に加熱して溶解させあるいはゼラチンを温水に溶解させ、その後に冷却しあるいは第三成分を添加してゲル化させたものである。また、他の用途の場合もゼラチンを水に溶かし、そのうえで架橋剤によりゲル化させたものが用いられている。

【0005】

さらに、ゼラチン水溶液にプロピレングリコール等のポリオールを添加してゲル化させ、力学的強度及び形状安定性を改善するようにしたゼラチンのハイドロゲルが提案されている（特許文献1）。

30

【0006】

【特許文献1】特開昭58-162249号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この水を溶媒に用いた、いわゆるゼラチンのハイドロゲルは食品として嗜好されているが、他の用途に用いられる場合でも極めて商品寿命の短いものに限定されている。それはゼラチンのハイドロゲルが良好な弾力性や徐放性、粘着性、温度保持性を持ち合わせているにもかかわらず、力学的強度、耐熱性が低く、特に長期間が経過すると水分の蒸発による形状変化、物性変化、表面の固化、カビ等の発生などが起こることから、中長期的な使用に供する製品、あるいはその製品に組み入れる素材としては問題があった。

40

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑み、良好な弾力性や徐放性、粘着性及び温度保持性を損なうことなく、力学的強度や耐熱性を改善でき、しかも従来のハイドロゲルに比較して形状変化、物性変化、表面の固化、カビの発生を確実に抑制できるようにしたゼラチングルの製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そこで、本発明に係るゼラチングルの製造方法は、多価アルコールを溶媒としてゼラチンを溶解させ、この溶液をゲル化するようにしたことを特徴とする。

【0010】

50

本発明の特徴はゲル調製の溶媒として従来用いられてきた水あるいは水を主成分とする溶液に代え、多価アルコールを溶媒に用いるようにした点にある。

【0011】

ゲル化の方法はゼラチン溶液を放置し、冷却し、あるいは第3の成分を添加することによりゲル化させることができるが、従来と同様の方法であるので、その詳細な説明は省略する。

【0012】

多価アルコールを溶媒に用いることによって良好な弾力性や徐放性、粘着性及び温度保持性を損なうことなく、力学的強度や耐熱性を改善でき、しかも従来のハイドロゲルに比較して形状変化、物性変化、表面の固化、カビの発生を確実に抑制できる理由は詳細には不明であるが次の通りと考えられる。まず、多価アルコールを溶媒として用いるとゼラチン分子間の架橋密度が水を溶媒として用いる場合に比べて高くなることが予想されること、又分散媒としての粘性は水よりも多価アルコールの方が一般的に高く（特に、高温時にその差が大きい）、さらに架橋ネットワーク間ににおける分散媒が移動し難いことが、力学的強度や耐久性の向上にむすびついていると考えられる。また、一般に多価アルコールは水よりも沸点が高いために、ゲル形成後の表面からの分散媒の蒸発が少なく、形状変化や物性変化が小さく、又表面固化が少くなり、設計時の品質がより長期にわたって維持できることが予想される。さらに、分散媒が多価アルコールの場合には水の場合に比較してカビ等の微生物が発生し難い。

【0013】

多価アルコールにはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどを用いることができるが、エチレングリコールが最も安定した効果が得られることが判明した。また、例えばゼラチングルになった時の強度や柔軟性や耐熱性を調整し、着色や防腐性あるいは徐放性を付与する目的で、この溶媒としての多価アルコールには他の成分を必要に応じて添加してもよいが、多価アルコールに可溶な物質であるのが好ましい。例えば、水、あるいはメタノール、エタノールなどのアルコール類の他、ジメチルスルホキシドなどの有機化合物が挙げられる。つまり、溶媒は多価アルコールであるか、又は多価アルコールが主成分として含まれていればよい。

【0014】

ゼラチンのエチレングリコール等の多価アルコールに対する溶解性は、水の場合に比べて若干劣る。そこで、ゼラチンとエチレングリコール等の多価アルコールを混合した後充分に膨潤させる時間を与え、あるいは混合した後に十分に加温して完全に溶解させるのがよい。また、ゼラチンを粉碎して、例えばメッシュ # 30 以下に粉碎して用いるようにしてもよく、又ゼラチンと溶媒を混合する際に溶媒を加温して用いるようにしてもよい。

【0015】

また、ゼラチングルの溶媒として多価アルコールを用いる場合でも、ゼラチンとして特殊なものを必要とはせず、従来一般に用いられてきた牛由来、豚由来、鶏由来、魚由来のゼラチンを広く使用し得る。

【0016】

ゼラチンを多価アルコールの溶媒に溶解し、これを放置あるいは冷却することによってゲルを調製した場合、このゼラチングルは用途によっては強度や耐熱性が充分ではないこともある。このような場合には架橋剤を適宜添加するのがよい。

【0017】

架橋剤は例えばグルタルアルデヒド水溶液、あるいはグルタルアルデヒドをエチレングリコールなどの有機化合物で希釈したものが推奨できる。また、架橋剤は、エチレングリコールジグルタルエーテルなどの2官能性又は多官能性エポキシ化合物、あるいは2官能性又は多官能性エポキシ化合物を有機化合物で希釈したものが推奨できる。

【0018】

本発明に係るゼラチングルの製造方法では上述の架橋剤以外にも、他のアルデヒド化合物やエポキシ化合物、その他にも活性ハロゲン化合物、活性エステル化合物、アジリジン

10

20

30

40

50

化合物、ジビニル化合物などを用いることができ、さらにゼラチンのカルボキシル基やアミノ基と錯体形成する塩類も用いることができる。

【0019】

特に、主成分がエチレングリコールジグルタルエーテルなどの2官能性又は多官能性エポキシ化合物を架橋剤として用いた場合にはグルタルアルデヒドを主成分とする架橋剤に比べて、ゲル生成時の成型加工性が良く、又架橋反応以外の副反応が起こりにくいので、ゼラチングルの不要な着色が避けられ、得られたゲルはほぼ透明であり、光透過性を必要とするゲルやソフトマテリアルとしての用途に利用でき、又顔料や染料によって任意の色に着色することが可能である。

【0020】

本発明の製造方法で調製されたゼラチングルは同じ濃度で調製された水を溶媒とするゼラチングルに比べて、高い力学的強度を示す。特に、グルタルアルデヒドやエチレングリコールジグルタルエーテルを架橋剤として用いた場合はその傾向が顕著であり、極めて強度の高いゼラチングルが製造できる。具体例を示すと、エチレングリコールを溶媒として8%の濃度を持つゼラチン溶液を調製し、これにゼラチンに対する重量比で0.00025mol/gのグルタルアルデヒドを加えることによってゲルを調製すると、このゼラチングルは同濃度条件でつくった水を溶媒にしたゼラチングルに比べて約3倍近い圧縮強度を示す。

【0021】

また、本発明の製造方法で調製されたゼラチングルは同じ濃度で調製された水を溶媒とするゼラチングルに比べて、高い耐熱性を示す。特に、グルタルアルデヒドやエチレングリコールジグルタルエーテルを架橋剤として用いた場合はその傾向が顕著であり、極めて耐熱性の高いゼラチングルが製造できる。具体例を示すと、水を溶媒として8%の濃度を持つゼラチン溶液を調製し、これにゼラチンに対する重量比で0.00025mol/gのグルタルアルデヒドを加えることによってゲルを調製したところ、このゼラチングルは20°Cでは最大で9.6gf/mm²の圧縮強度であるが、50°Cではその強度はほとんど0になる。一方、同濃度条件でつくったエチレングリコールを溶媒にしたゼラチングルは20°Cでは最大で26gf/mm²の圧縮強度であり、50°Cでも14gf/mm²の圧縮強度を有する。また、このゼラチングルは70°C~80°Cにおいても形状が安定しており、ゾル化や流動化が見られない。

【0022】

本発明の製造方法で調製されたゼラチングルは水を溶媒とするゼラチングルに比べて形状安定性に優れている。特に、グルタルアルデヒドやエチレングリコールジグルタルエーテルを架橋剤として用いた場合はその傾向が顕著である。

【0023】

本発明の製造方法においてグルタルアルデヒドやエチレングリコールジグルタルエーテルを架橋剤として用いてゲルを調製すると、このゼラチングルは水を溶媒とするゼラチングルに比べて、水中あるいは海水などに浸漬した時に容易に溶解することがなく、長期に渡って形状が安定している。

【0024】

本発明の製造方法においてエチレングリコールジグルタルエーテルを架橋剤として用いた場合には室温でのゲル化の進行が遅く、また初期の粘性が低いために、複雑な形態をもつた製品や加工精度を要するソフトマテリアルの製造に適する。

【0025】

例えば、本発明によって得られるゼラチングルは生分解性の製品、使い捨てを前提とする製品、ごみや埃等を除去する目的あるいは洗浄を目的とする製品に適用できる。さらに、本発明によって得られたゼラチングルはその弾力性、衝撃吸収性、圧力緩和性、クッション性、流動性などを利用した製品、その温度保持性や清涼感を利用した製品、又徐放性を目的とする製品、-50°C等の極低温における不凍性を利用した製品に適用できる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】**【0026】****[実施例1]**

100gのゼラチンを粉碎して30番のメッシュを通す。これに700mlのエチレングリコールを加えて、60°Cに加温して攪拌しながら完全に溶解させる。この溶液に、25%グルタルアルデヒド水溶液を予めエチレングリコールで10分の1の濃度に希釀した溶液120mlを加えさらに攪拌する。これを成形鋳型にとり、室温中でしばらく放置するとゲルが生成する。

【0027】**[実施例2]**

100gのゼラチンに720mlのエチレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら60°Cにまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に1%グルタルアルデヒド水溶液150mlを加えさらに攪拌する。これを成形鋳型にとり、室温中でしばらく放置するとゲルが生成する。

【0028】**[実施例3]**

100gのゼラチンを粉碎し、これに1.1リットルのエチレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら50°Cまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に、グルタルアルデヒド水溶液を予めエチレングリコールで5分の1の濃度に希釀した溶液120mlを加えさらに攪拌する。この間、ゼラチン分子の無用な分解を避けるために、不活性ガス例えば窒素ガスを吹き込みながら行う。この溶液を室温中でしばらく放置し、ゲルを製造する。

【0029】**[実施例4]**

100gのゼラチンを粉碎し、これに720mlのエチレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら50°Cまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に、エチレングリコールジグルタルエーテルを予めエチレングリコールで10分の1の濃度に希釀した溶液50mlを加えさらに攪拌する。これを室温中でしばらく放置するとゲルが生成する。

【0030】**[実施例5]**

100gのゼラチンを粉碎し、これに1.1リットルのエチレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら60°Cまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に、エチレングリコールジグルタルエーテルを予めエチレングリコールで10分の1の濃度に希釀した溶液100mlを加えさらに攪拌する。この溶液を60°Cに保ったまま超音波を照射し液中の気泡を除く。その後溶液を徐々に室温に戻し、ゲル化させる。

【0031】**[実施例6]**

100gのゼラチンを粉碎し、これに730mlのエチレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら50°Cまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に、エチレングリコールジグルタルエーテルを予めエチレングリコールで20分の1の濃度に希釀した溶液75mlを加えさらに攪拌する。これを室温中でしばらく放置するとゲルが生成する。

【0032】**[実施例7]**

100gのゼラチンを粉碎して30番のメッシュを通す。これに600mlのプロピレングリコールを加えて、60°Cに加温して攪拌しながら完全に溶解させる。この溶液に、25%のグルタルアルデヒド水溶液を予めエチレングリコール10分の1の濃度に希釀した溶液60mlを加えさらに攪拌する。これを成形鋳型にとり、室温中でしばらく放置

10

20

30

40

50

するとゲルが生成する。

【0033】

〔実施例8〕

100gのゼラチンに600mlのプロピレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら70°Cにまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に5%グルタルアルデヒド水溶液150mlを加えさらに攪拌する。これを成形鑄型にとり、室温中でしばらく放置するとゲルが生成する。

【0034】

〔実施例9〕

100gのゼラチンを粉碎し、これに800mlのプロピレングリコールを加えて室温にて充分に膨潤させる。その後、攪拌しながら60°Cまで徐々に加温して完全に溶解させる。この溶液に、エチレングリコールジグルタルエーテルを予めエチレングリコールで20分の1の濃度に希釈した溶液80mlを加えさらに攪拌する。この溶液を60°Cに保ったまま超音波を照射し液中の気泡を除く。その後溶液を徐々に室温に戻し、ゲル化させる。10

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-113047(JP,A)
特開昭60-020934(JP,A)
特開昭62-045678(JP,A)
特開平03-197531(JP,A)
特開平03-259927(JP,A)
特開平08-253734(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09H 7/00
C08K 5/053
C08L 89/00 - 89/06
C08J 3/02 - 3/11