

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 29 日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/163064 A1

- (51) 国際特許分類:
A23L 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058567
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 20 日(20.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-088525 2014 年 4 月 22 日(22.04.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 以倉 聖(IKURA Kiyoshi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 伊藤 久義(ITO Hisayoshi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 平邑 隆弘(HIRAMURA Takahiro); 〒1088230 東京都港区港南 2 丁目 1 8 番 1 号 JR 品川イーストビル 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 板谷 左枝(ITAYA Sae); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 岡林 智仁(OKABAYASHI Tomohito); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 鍛田 充生, 外(KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 6 丁目 3 番 1 7 号みなと梅田ビル 6 階 鍛田充生特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EDIBLE FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 可食性フィルム及びその製造方法

(57) Abstract: A water-soluble film forming component (A) including a water-soluble plasticizing component (C) such as sugar alcohol and at least one type of water-soluble polysaccharide (B) selected from an oligosaccharide (B1) and a polysaccharide (B2) having a cyclic structure is used to melt-form a film by a method such as extrusion molding, and an edible film having a low moisture content is obtained. The resultant edible film dissolves rapidly and has excellent shelf life (or storage stability) and texture in the mouth despite including a water-soluble polysaccharide.

(57) 要約: オリゴ糖 (B1) 及び環状構造を有する多糖類 (B2) から選択された少なくとも一種の水溶性多糖類 (B) と、糖アルコールなどの水溶性可塑化成分 (C) とを含む水溶性フィルム形成成分 (A) を、押し出し成形などにより熔融製膜し、水分含有量が少ない可食性フィルムを得る。得られた可食性フィルムは、水溶性多糖類を含んでいても、保存性 (又は保存安定性) 及び口腔内での感触に優れ、迅速に溶解する。



WO 2015/163064 A1

明 細 書

発明の名称：可食性フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、滑らかな感触で迅速に溶解可能な可食性フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 可食フィルムは口臭予防・口腔ケアを目的とした菓子類でよく用いられているが、近年医療分野においても高齢化の傾向に伴って嚥下困難者が増加し、薬を飲み込みにくい患者に対して経口投与し易い製剤として強く要望されている。また、口腔内で速やかに崩壊または溶解し、薬効成分を溶出させる性能を活かし、口腔内粘膜を通して薬剤を吸収させるための製剤又は口腔内の疾患の治療を目的とする製剤も提案されている。これらの用途に用いられる可食フィルムは、デンプンを糊化して乾燥させたオブラートであったり、水溶性ポリマーなどの水溶性成分を水に溶解させて流延して乾燥させたフィルムが提案されている。

[0003] 特開平４－５１８５２号公報（特許文献１）には、カラギーナンを主成分とする水溶性多糖類と多価アルコールと水とを含む溶液をフィルム状に賦形した後、乾燥し、水分率が２５重量％以下であり、多価アルコールと水溶性多糖類との重量比が０．２～１であるヒートシール可能な可食性フィルムを製造することが記載されている。しかし、この文献の方法では、水溶性多糖類と水との親和性が高いため、乾燥しても水分含有量が１５重量％程度の高い可食性フィルムしか得られない。

[0004] 特開２０００－３４２１９３号公報（特許文献２）には、ヒドロキシプロピル基濃度が２～１０％であり、かつ所定の水溶液粘度を有するヒドロキシプロピル化澱粉を含む水溶液を成形乾燥した可食性フィルムが記載され、ヒドロキシプロピル化澱粉には、さらに多価アルコール、糖アルコール、単糖類、二糖類、オリゴ糖及び澱粉分解物から選択された成分を含有させてもよ

いことが記載されている。しかし、この可食性フィルムも水分含量が10～15重量％程度と多い。

[0005] 特表2009-501752号公報（特許文献3）には、フィルム形成剤、ゲル形成剤、並びに神経弛緩薬を含むフィルム型製剤が記載され、フィルム生成剤として、糖、糖アルコール及びそれらの誘導体、特にサッカロース、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、グルコース、フルクトース、ラクトース及びガラクトースが記載されている。また、この文献でも前記成分を含む溶液を剥離性基材に流延し、乾燥させて溶媒を除去している。しかし、この文献の方法でも水に対する親和性の高いフィルム形成剤及びゲル形成剤を用いるため、フィルムの水分含有量を低減できない。

[0006] このような水分含有量の多いフィルムは、安定性の面で悪影響が懸念される。特に、環境湿度及び温度によっては、フィルムと被包装体とが密着したり、フィルム同士が密着して固化する場合があります、保存性が低下する。さらには、水分含有量が多いため、可食性フィルムの腰（強度）が低下しやすく、口腔内で互いに付着して塊状に固化し易く、溶解性が損なわれる場合がある。また、薬効成分の保存安定性への影響も危惧される。

[0007] さらに、前記文献の方法では、水を含む水性溶液を流延して乾燥する必要があるとともに、低水分含量のフィルムを調製するために、水溶性多糖類から水を脱離させるのに多くのエネルギーを必要とする。そのため、可食性フィルムの生産効率を高めることができない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平4-51852号公報（特許請求の範囲、実施例）

特許文献2：特開2000-342193号公報（特許請求の範囲、実施例）

特許文献3：特表2009-501752号公報（特許請求の範囲、実施例）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明の目的は、水溶性多糖類を含んでいても、保存性（又は保存安定性）に優れた可食性フィルム及びその製造方法を提供することにある。

[0010] 本発明の他の目的は、口腔内での感触に優れ、迅速に溶解可能な可食性フィルム及びその製造方法を提供することにある。

[0011] 本発明のさらに他の目的は、高い生産効率で工業的に有利に可食性フィルムを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、オリゴ糖などの所定の水溶性成分を含む組成物が熱溶解して製膜可能であり、このような組成物を押し出し成形などにより溶解製膜すると、水分含有量の少ない可食性フィルムを製造できることを見だし、本発明を完成した。

[0013] すなわち、本発明の可食性フィルムは、水溶性フィルム形成成分（A）を含んでおり、前記水溶性フィルム形成成分（A）は、オリゴ糖（B 1）及び環状構造を有する多糖類（B 2）から選択された少なくとも一種の水溶性多糖類（B）を含んでいる。そして、可食性フィルムは、溶解製膜により形成されている。このような可食性フィルムは水分含有量が少なく、例えば、5重量%以下であってもよい。また、水溶性フィルム形成成分（A）は、水溶性多糖類（B）と、水溶性多糖類（B）を可塑化するための水溶性可塑化成分（C）とを含んでいてもよく、水溶性可塑化成分（C）は、糖及び糖アルコールから選択された少なくとも一種であってもよい。オリゴ糖（B 1）は、デンプン糖、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、乳果オリゴ糖、キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖から選択された少なくとも一種であってもよく、環状構造を有する多糖類（B 2）は、クラスターデキストリン及び／又はシクロアミロースであってもよい。さらに、糖アルコールは、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、ズルシトール、マンニトール、マル

チトール、ラクチトールなどから選択された少なくとも一種であってもよい。なお、水溶性多糖類（Ｂ）と水溶性可塑化成分（Ｃ）との重量割合は、前者（Ｂ）／後者（Ｃ）＝９９／１～３０／７０程度であってもよい。

[0014] 本発明は、オリゴ糖（Ｂ１）及び環状構造を有する多糖類（Ｂ２）から選択された少なくとも一種の水溶性多糖類（Ｂ）を含む水溶性フィルム形成成分（Ａ）を溶融して製膜し、可食性フィルムを製造する方法も包含する。この方法において、水溶性多糖類（Ｂ）と水溶性可塑化成分（Ｃ）とを含む水溶性フィルム形成成分（Ａ）を溶融混練して、シート状又はフィルム状に押し出し成形してもよい。

発明の効果

[0015] 本発明の可食性フィルムは、所定の水溶性フィルム形成成分（Ａ）を含む組成物を溶融製膜するため、水溶性多糖類を含んでいても、水分含有量を低減でき、保存性（又は保存安定性）に優れる。また、水分含有量が少ないため、口腔内での感触に優れ、塊状などの形態に固化することなく、迅速に溶解可能である。さらには、溶融成形可能であるため、高い生産効率で工業的に有利に可食性フィルムを製造できる。

発明を実施するための形態

[0016] 可食性フィルムを形成する水溶性フィルム形成成分（Ａ）は、オリゴ糖（Ｂ１）及び環状構造を有する多糖類（Ｂ２）から選択された少なくとも一種の水溶性多糖類（Ｂ）を含んでおり、前記水溶性多糖類（Ｂ）は溶融製膜可能である。

[0017] （オリゴ糖（Ｂ１））

オリゴ糖（Ｂ１）は、ホモオリゴ糖とヘテロオリゴ糖とのいずれであってもよく、無水物であってもよい。また、オリゴ糖では、単糖類と糖アルコールとが結合していてもよい。また、オリゴ糖は複数の糖成分で構成されたオリゴ糖組成物であってもよい。本明細書では、このようなオリゴ糖組成物であっても単にオリゴ糖という場合がある。オリゴ糖（又はオリゴ糖組成物）は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。オリゴ糖には、二糖類～十

糖類程度のオリゴ糖に限らず、重合度が10以上（特に、15以上、中でも20以上）の多糖類などが含まれる。

[0018] 二糖類としては、トレハロース、マルトース、イソマルトース、セロビオースなどのホモオリゴ糖；ラクトース、スクロース、パラチノースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

[0019] 三糖類としては、マルトトリオース、イソマルトトリオース、パノース、セロトリオースなどのホモオリゴ糖；マンニトリオース、ソラトリオース、メレジトース、プランテオース、ゲンチアノース、ウンベリフェロース、ラクトスクロース、ラフィノースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

[0020] 四糖類としては、マルトテトラオース、イソマルトテトラオースなどのホモオリゴ糖；スタキオース、セロテトラオース、スコロドース、リキノース、パノースの還元末端に糖又は糖アルコールが結合したテトラオースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。

[0021] これらの四糖類のうち、パノースの還元末端に単糖類又は糖アルコールが結合したテトラオースは、例えば、特開平10-215892号公報に開示されており、パノースの還元末端に、グルコース、フルクトース、マンノース、キシロース、アラビノースなどの単糖類や、ソルビトール、キシリトール、エリスリトールなどの糖アルコールが結合したテトラオースが例示できる。

[0022] 五糖類としては、マルトペンタオース、イソマルトペンタオースなどのホモオリゴ糖；パノースの還元末端に二糖類が結合したペンタオースなどのヘテロオリゴ糖が挙げられる。パノースの還元末端に二糖類が結合したペンタオースは、例えば、特開平10-215892号公報に開示されており、パノースの還元末端に、スクロース、ラクトース、セロビオース、トレハロースなどの二糖類が結合したペンタオースが例示できる。

[0023] 六糖類としては、マルトヘキサオース、イソマルトヘキサオースなどのホモオリゴ糖などが挙げられる。

[0024] オリゴ糖（B1）は、多糖類の分解により生成するオリゴ糖組成物であっ

てもよい。オリゴ糖組成物としては、例えば、デンプン糖（デンプン糖化物）、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、キチンオリゴ糖、キトサンオリゴ糖などが挙げられ、これらの成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。例えば、デンプン糖は、複数個のグルコースが結合したオリゴ糖の混合物であってもよい。また、このようなオリゴ糖組成物（オリゴ糖混合物）は、前記と同様に、糖アルコールと結合していてもよい。すなわち、オリゴ糖組成物（又はオリゴ糖組成物を構成するオリゴ糖）は、オリゴ糖単位と、このオリゴ糖単位に結合した糖アルコール単位とを有していてもよい。このような糖アルコール単位は、通常、オリゴ糖単位の末端に位置する場合が多い。すなわち、オリゴ糖組成物を構成するオリゴ糖は、末端が還元された糖アルコール単位を有していてもよい。なお、このような糖アルコール単位を有するオリゴ糖組成物は、例えば、オリゴ糖組成物（デンプン糖など）を還元することにより得られる。

[0025] デンプン糖としては、例えば、三菱商事フードテック（株）製の還元デンプン糖化物（商品名：P O - 1 0）などが挙げられる。

[0026] オリゴ糖は、非還元型（トレハロース型）であってもよいが、還元型（マルトース型）のオリゴ糖は、耐熱性に優れるため好ましい。還元型のオリゴ糖は、遊離のアルデヒド基又はケトン基を有し、還元性を示す糖であれば、特に限定されない。

[0027] オリゴ糖組成物は、比較的大きい多量体のオリゴ糖を多く含んでいてもよく、例えば、オリゴ糖組成物において、二十糖類以上のオリゴ糖の含有割合は、30重量%以上（例えば、40～100重量%）、好ましくは50重量%以上（例えば、50～95重量%）、さらに好ましくは65～90重量%程度であってもよく、特に50～85重量%程度であってもよい。

[0028] オリゴ糖（B1）の粘度は高いのが望ましい。具体的には、B型粘度計を用いて温度25℃で測定したとき、オリゴ糖（B1）の50重量%水溶液の粘度は、0.1Pa・s以上（例えば、0.2～2Pa・s程度）、好まし

くは0.3 Pa・s以上（例えば、0.4～1.5 Pa・s、特に0.45～1 Pa・s程度）、さらに好ましくは0.5 Pa・s以上（例えば、0.5～0.9 Pa・s程度）であってもよい。

[0029] なお、オリゴ糖（B1）の種類（例えば、還元デンプン糖化物などのデンプン糖など）によっては、融点又は軟化点を示さず、分解（熱分解）する場合がある。このような場合、分解温度をオリゴ糖（B1）の「融点又は軟化点」としてもよい。

[0030] オリゴ糖（B1）の融点又は軟化点は、70～300℃の範囲で選択でき、例えば、90～290℃、好ましくは100～280℃（例えば、110～270℃）、さらに好ましくは120～260℃（例えば、130～260℃）程度であってもよい。

[0031] （環状構造を有する多糖類（B2））

環状構造を有する多糖類（B2）は、少なくとも1つの環状構造を有しており、オリゴ糖（B1）などに比べて比較的高分子量であり溶融粘度が高く、しかも、その環状構造によるためか、水溶性を示す。このような多糖類を使用することにより、オリゴ糖（B1）などに比べて溶融混練において高い剪断粘度を保持でき、溶融製膜可能である。

[0032] 環状構造を有する多糖類（B2）において、環状構造（環状骨格、環状ユニット、環状部位）は、多糖類を構成する複数のグルコース単位（特にD-グルコース）がグルコシド結合（又はグルコシル化）して形成された環であればよい。すなわち、本明細書において、環状構造とは、グルコース環などの単糖類の環ではなく、複数のグルコース単位（およびグルコシド結合）で形成された環を意味する。

[0033] 環状構造は、複数のグルコシド結合（ α -グルコシド結合及び／又は β -グルコシド結合）で構成されていればよく、通常、 α -グルコシド結合で構成されていてもよい。例えば、前記環状構造は、1,4-グルコシド結合（例えば、 α -1,4-グルコシド結合）又は1,6-グルコシド結合（例えば、 α -1,6-グルコシド結合）を含む環状構造であってもよく、例えば

、1, 4-グルコシド結合（特に、 α -1, 4-グルコシド結合）と1, 6-グルコシド結合（特に、 α -1, 6-グルコシド結合）とを有する環状構造であってもよい。代表的には、環状構造を有する多糖類（B 2）は、 α -1, 4-グルコシド結合および α -1, 6-グルコシド結合を有し、1つの環状構造あたりグルコース単位が所定の平均重合度で重合した環状構造と、この環状構造に結合した非環状構造とを有し、かつ平均重合度（総平均重合度）50以上である多糖類で構成されていてもよい。環状構造（1つの環状構造あたり）の平均重合度（数平均重合度、環状構造を形成する平均グルコシド結合数、環状構造を形成するグルコース単位の平均重合度）は、例えば、10以上（例えば、10～500程度）、好ましくは12以上（例えば、12～300程度）、さらに好ましくは14以上（例えば、14～100程度）であってもよい。

[0034] さらに、1, 6-グルコシド結合を含む環において、環状構造（1つの環状構造あたり）における1, 6-グルコシド結合の平均数は、1以上（例えば、1～700程度）であればよく、例えば、1～300（例えば、1～200）、好ましくは1～100（例えば、1～50）、さらに好ましくは1～20（例えば、1～10）であってもよい。

[0035] また、環状構造を有する水溶性多糖類は、少なくとも1つの環状構造（環状ユニット）を有していればよく、複数の環状構造を有していてもよい。

[0036] なお、環状構造を有する多糖類（B 2）の平均重合度（数平均重合度、総平均重合度、多糖類全体の平均重合度）は、例えば、14以上（例えば、14～15000）、好ましくは17以上（例えば、17～10000）、さらに好ましくは20以上（例えば、20～8000程度）であってもよい。

[0037] なお、環状構造を有する多糖類（B 2）は、修飾又は誘導体化（又は変性）されていてもよい。例えば、環状構造を有する多糖類は、ヒドロキシル基（アルコール性ヒドロキシル基）が修飾又は誘導体化〔例えば、エーテル化（例えば、メチルエーテル化などのアルキルエーテル化；ヒドロキシエチルエーテル化、ヒドロキシプロピルエーテル化などのヒドロキシアアルキルエー

テル化；グリセリル化など）、エステル化、グラフト化、架橋化など] されていてもよい。

[0038] 環状構造を有する水溶性多糖類は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。代表的な環状構造を有する水溶性多糖類には、環状構造（又は環状ユニット）とこの環状構造に結合した非環状構造（非環状骨格、非環状ユニット非環状部位）とを有し、かつ平均重合度50以上の多糖類（多糖類（1）という場合がある）、14以上の α -1, 4-グルコシド結合で形成された環状構造を分子内に一つ有する多糖類（多糖類（2）という場合がある）などが挙げられる。

[0039] （多糖類（1））

前記多糖類（1）において、環状構造は、通常、 α -1, 4-グルコシド結合と α -1, 6-グルコシド結合とで形成された環であってもよい。また、1つの環状構造の平均重合度（数平均重合度）は、例えば、10～500、好ましくは12～300、さらに好ましくは14～100であってもよい。環状構造（1つの環状構造あたり）における α -1, 6-グルコシド結合の平均数は、例えば、1以上（例えば、1～200）、好ましくは1～100、さらに好ましくは1～50程度であってもよい。

[0040] なお、多糖類（1）の平均重合度（数平均重合度、総数平均重合度）は、50以上、例えば、50～10000、好ましくは60～7000、さらに好ましくは70～5000程度であってもよい。

[0041] 多糖類（1）は、1又は複数の非環状構造、通常、複数（例えば、2～1000、好ましくは3～500程度）の非環状構造を有していてもよい。このような非環状部位（又は多糖類（1）の環状構造以外の部位）1つあたりの平均重合度（数平均重合度）は、例えば、10以上（例えば、10～30）、好ましくは10～20程度であってもよい。また、非環状部位全体の平均重合度（数平均重合度）は、10以上であればよく、例えば、40以上（例えば、50～5000程度）、好ましくは100～3000程度であってもよい。なお、非環状部位は、特に、 α -1, 6-グルコシド結合のグルコ

ース単位から分岐している場合が多い。

[0042] なお、多糖類（１）において、ヒドロキシル基（アルコール性ヒドロキシル基）は、修飾又は誘導体化（例えば、エーテル化、エステル化、グラフト化など）されていてもよい。

[0043] このような多糖類（１）には、いわゆる「クラスターデキストリン」として知られている多糖類が含まれる。このような多糖類（１）は、例えば、糖類（例えば、澱粉、澱粉の部分分解物、アミロペクチン、グリコーゲン、ワキシ澱粉、ハイアミロース澱粉、可溶性澱粉、デキストリン、澱粉加水分解物、およびホスホリラーゼによる酵素合成アミロペクチンから選択された少なくとも１種の基質など）に、糖類に作用して環状構造を形成可能な酵素（枝作り酵素、D酵素、サイクロデキストリングルカノトランスフェラーゼなど）を反応させることにより得てもよい。このようなクラスターデキストリンおよびその製造方法についての詳細は、特開平８－１３４１０４号公報などを参照できる。

[0044] （多糖類（２））

前記多糖類（２）において、環状構造は、少なくとも α -１，４-グルコシド結合で形成された環であればよく、 α -１，４-グルコシド結合と α -１，６-グルコシド結合とで形成された環であってもよい。また、環状構造の平均重合度（数平均重合度）は、１４以上であればよく、例えば、１４～５０００、好ましくは１５以上（例えば、１５～３０００程度）、さらに好ましくは１７以上（例えば、１７～１０００程度）であってもよい。環状構造が α -１，６-グルコシド結合を有する場合、環状構造における α -１，６-グルコシド結合の平均数は、例えば、１～５００、好ましくは１～３００、さらに好ましくは１～１００程度であってもよい。

[0045] 多糖類（２）は、前記環状構造を有している限り、非環状構造（例えば、直鎖状構造）を有していてもよいが、通常、前記環状構造のみで構成（又は形成）された環状多糖類であってもよい。

[0046] なお、多糖類（２）において、ヒドロキシル基（アルコール性ヒドロキシ

ル基)は、修飾又は誘導体化(例えば、エーテル化、エステル化、グラフト化、架橋化など)されていてもよい。

[0047] このような多糖類(2)には、いわゆる「シクロアミロース(又はサイクロアミロース)」として知られている多糖類が含まれる。このような多糖類(2)は、例えば、直鎖状の α -1, 4-グルカン又はこのグルカンを含む糖類(例えば、マルトオリゴ糖、アミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、澱粉、ワキシー澱粉、ハイアミロース澱粉、可溶性澱粉、デキストリン、澱粉枝切り物、澱粉部分加水分解物、ホルホリラーゼによる酵素合成アミロース、およびこれらの誘導体から選択された少なくとも1種など)と、多糖類(2)を形成可能な酵素(例えば、D酵素など)とを、必要に応じて、ホスホリラーゼおよびグルコース1-リン酸の存在下で反応させることにより得ることができる。また、前記反応は、基質として α -1, 6-グルコシド結合を有する基質を用いる場合には、 α -1, 6-グルコシド結合を切断可能な酵素(例えば、イソアミラーゼ、プルナーゼなど)の存在下で行ってもよい。このようなサイクロアミロースおよびその製造方法についての詳細は、特開平8-311103号公報などを参照できる。

[0048] 環状構造を有する多糖類は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。本発明では、環状構造を有する多糖類のうち、特に、前記多糖類(1)(又はクラスターデキストリン)を好適に用いることができる。

[0049] 水溶性多糖類(B)は、オリゴ糖(B1)及び／又は環状構造を有する多糖類で構成でき、これらの成分の使い分けや、両者の成分の割合を調整することにより、溶融粘度を調整できる。

[0050] オリゴ糖(B1)と環状構造を有する多糖類(B2)とを組み合わせる場合、両者の割合は、前者／後者(重量比) = 1／99～99／1、好ましくは5／95～95／5、さらに好ましくは10／90～90／10(例えば、15／85～85／15)程度であってもよい。

[0051] (水溶性可塑化成分(C))

水溶性フィルム形成成分(A)は、さらに、前記水溶性多糖類(B)を可

塑化するための水溶性可塑化成分（C）を含んでいてもよい。水溶性可塑化成分（C）の併用により、熱分解する水溶性多糖類（B）であっても有効に可塑化又は軟化でき、溶融成形可能である。

[0052] 水溶性可塑化成分（C）は、前記水溶性多糖類（B）を可塑化する化合物であれば特に制限されず、糖類（例えば、単糖類、二糖類など）や糖アルコールなどで構成してもよく、このような糖類は、還元糖で構成してもよい。単糖類は、トリオース、テトロース、ペントース、ヘキソース、ヘプトース、オクトース、ノノース、デコース、ドデコースなどで構成してもよく、グルコース、ガラクトース、フルクトース、マンノース、キシロースなどが例示できる。二糖類は、前記単糖類のホモ及びヘテロ二糖類で構成してもよく、スクロース、ラクトース、マルトース、トレハロース、セロビオースなどが例示できる。糖アルコールは、テトリトール（例えば、エリスリトールなど）、ペンチトール（例えば、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトールなど）、ヘキシトール（例えば、ソルビトール、ズルシトール、マンニトール、ガラクチトールなど）、ヘプチトール、オクチトール、ノニトール、デキトール、ドデキトールなどで構成してもよい。糖アルコールは、還元糖を還元した糖アルコール、例えば、マルトースの接触還元によるマルチトール、還元乳糖（ラクチトール）などであってもよい。

[0053] これらの水溶性可塑化成分のうち、トレハロース、マルトース、ラクトースなどの糖類や糖アルコールが汎用され、糖アルコールが好ましい。糖アルコールのうち、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ズルシトール、マンニトール、ソルビトール、ラクチトール、マルチトール（特に、キシリトールなどのペンチトール及び／又はソルビトールなどのヘキシトール）が好ましい。

[0054] 水溶性多糖類（B）と水溶性可塑化成分（C）との割合は、前者／後者（重量比）＝99／1～30／70（例えば、95／5～30／70）、好ましくは90／10～40／60（例えば、80／20～50／50）程度であってもよく、通常、99／1～50／50（例えば、90／10～50／

50)程度であってもよい。なお、オリゴ糖と糖アルコールの詳細については、特開2004-51942号公報、特開2005-162841号公報に記載されている。

[0055] 前記環状構造を有する多糖類(B2)と水溶性可塑化成分(C)との割合は、前者/後者(重量比)=99/1~30/70、好ましくは95/5~30/70、さらに好ましくは90/10~40/60程度であってもよい。

[0056] なお、可食性フィルムは、必要により、アルギン酸又はその塩、プルラン、カラギーナンなどの多糖類を含んでいてもよく、種々の添加剤、例えば、着色剤、甘味剤、香味剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など)、防腐剤、防菌剤などを含有していてもよい。

[0057] なお、デンプン及びセルロース並びにそれらの誘導体は、通常、熔融温度と分解温度とが近接しているため、熔融成形することが困難である。そのため、水溶性フィルム形成成分(A)は、水溶性及び/又は水不溶性セルロース誘導体、デンプン又はその誘導体(例えば、ヒドロキシプロピル化澱粉、デンプン、糊化デンプンなど)を含まない場合が多い。また、可食性とするため、水溶性フィルム形成成分(A)は、非可食性有機高分子、混練により分散形態(例えば、粒子状、海島状、繊維状、層状などの分散形態)を形成する有機固体成分(水溶性フィルム形成成分(A)に対して非相溶な分散樹脂粒子など)を含まない場合が多い。このような非可食性有機高分子及び有機固体成分を含むと、可食性フィルムの口腔内でザラツキ感などの不快な感触を与える場合がある。

[0058] 本発明の可食性フィルムは、熔融製膜により形成されているという特色がある。そのため、水溶性フィルム形成成分(A)を含んでいても可食性フィルムの水分含有量を大きく低減でき、保存性(又は保存安定性)だけでなく、口腔内での感触に優れ、かつ迅速に溶解可能である。

[0059] 可食性フィルムの水分含有量は、例えば、可食性フィルム全体に対して5重量%以下(例えば、0~4重量%)、好ましくは0.1~3重量%(例え

ば、0.2～2.5重量％）、さらに好ましくは0.2～2重量％（例えば、0.2～1重量％）程度であってもよい。

[0060] 可食性フィルムの厚み（平均厚み）は特に制限されず、例えば、1～5000 μm （例えば、10～4000 μm ）、好ましくは30～3000 μm （例えば、50～1000 μm ）程度であってもよい。

[0061] [可食性フィルムの製造方法]

本発明の可食性フィルムは、前記水溶性フィルム形成成分（A）を溶融して製膜することにより調製できる。溶融製膜の方法は、例えば、剥離性基材やドラム上に、水溶性フィルム形成成分（A）の溶融物をフィルム状又はシート状の形態で押し出して積層し、冷却した後、剥離性基材やドラムからフィルム又はシートを剥離して可食性フィルムを製造してもよい。

[0062] 工業的に好ましい方法では、水溶性フィルム形成成分（A）を押出機で溶融混練し、ダイからシート状又はフィルム状に押し出し成形する押出成形法又はインフレーション法により可食性フィルムを製造してもよい。押出成形法ではTダイを用いる場合が多く、インフレーション法では円筒ダイが使用される。

[0063] 溶融混練温度は、例えば、90～300℃（例えば、110～260℃）程度の範囲から選択でき、150～250℃（例えば、170～230℃）程度であってもよい。

[0064] 押出成形されたフィルム又はシートは、冷却され、可食性フィルムが得られる。なお、必要であれば、フィルム又はシートは延伸してもよい。

実施例

[0065] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0066] なお、以下の実施例及び比較例において、水分量は、水分気化装置（三菱化学（株）製、VA-100型）を用い、加熱温度150℃、窒素流量300ml／分の条件で測定した。また、厚みは、デジタルインジケータ（（株）ミットヨ製「ID-C112」）で測定した。

[0067] 実施例 1

オリゴ糖（デンプン糖、三菱商事フードテック（株）製、還元デンプン糖化物「PO-10」）0.77 g と糖アルコール（ソルビトール、三菱商事フードテック（株）製、ソルビット）0.63 g を粉碎混合し、ハンドプレス機（東洋精機（株）製、miniTEST PRESS-10）を用いて150℃、10 mPaにて熔融加圧することで、厚み0.2～0.4 mm、水分含有量0.2重量%の透明なフィルムを得た。このフィルムの口腔内での溶解性を調べたところ、滑らかな感触で口腔内で速やかに溶解した。

[0068] 実施例 2

オリゴ糖（デンプン糖、三菱商事フードテック（株）製、還元デンプン糖化物「PO-10」）0.83 g と糖アルコール（キシリトール、三菱商事フードテック（株）製、キシリット）0.68 g を用いる以外、実施例 1 と同様にして、厚み0.48～0.55 mm、水分含有量0.79重量%の透明なフィルムを得た。このフィルムの口腔内での溶解性を調べたところ、滑らかな感触で口腔内で速やかに溶解した。

[0069] 実施例 3

オリゴ糖（マルトトリオース、三菱化学フーズ株式会社製、「オリゴトース」）0.83 g と糖アルコール（ソルビトール、三菱商事フードテック（株）製、ソルビット）0.68 g を用いる以外、実施例 1 と同様にして、厚み0.4～0.5 mm、水分含有量2.2重量%の透明なフィルムを得た。このフィルムの口腔内での溶解性を調べたところ、滑らかな感触で口腔内で速やかに溶解した。

[0070] 比較例 1

水13.5 g に、オリゴ糖（デンプン糖、三菱商事フードテック（株）製、還元デンプン糖化物「PO-10」）0.77 g と糖アルコール（ソルビトール、三菱商事フードテック（株）製、ソルビット）0.63 g とを加えて溶解し、この溶液を剥離性基材上に流延し、通風乾燥機で水分を蒸発させ、厚み0.2～0.4 mm、水分含有量7.5重量%の透明なフィルムを得

た。

[0071] 比較例 2

メチルセルロース 0.8 g、グリセリン 0.38 g、D-ソルビトール液 0.16 g、トレハロース 0.16 g を混合し、実施例 1 と同様に熔融加圧したが、フィルムを形成できなかった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明は、口臭予防・口腔ケアなどのための菓子類や、速やかに口腔内で溶解し消化器吸収可能な薬効成分などを含有又は挟み込んだフィルム製剤、口腔内粘膜吸収や口腔内の疾患の治療のための製剤などに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性フィルム形成成分（A）を含む可食性フィルムであって、水溶性フィルム形成成分（A）が、オリゴ糖（B 1）及び環状構造を有する多糖類（B 2）から選択された少なくとも一種の水溶性多糖類（B）を含み、かつ熔融製膜により形成された可食性フィルム。
- [請求項2] 水分含有量が5重量%以下である請求項1記載の可食性フィルム。
- [請求項3] さらに水溶性多糖類（B）を可塑化するための水溶性可塑化成分（C）を含む請求項1又は2記載の可食性フィルム。
- [請求項4] 水溶性フィルム形成成分（A）が、水溶性多糖類（B）と、この水溶性多糖類（B）を可塑化するための水溶性可塑化成分（C）とを含み、
オリゴ糖（B 1）が、デンプン糖、マルトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、カップリングシュガー、フルクトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、乳果オリゴ糖、キチンオリゴ糖及びキトサンオリゴ糖から選択された少なくとも一種であり、環状構造を有する多糖類（B 2）が、クラスターデキストリン及び／又はシクロアミロースであり、
水溶性可塑化成分（C）が、糖類及び糖アルコールから選択された少なくとも一種である請求項1～3のいずれかに記載の可食性フィルム。
- [請求項5] 水溶性可塑化成分（C）としての糖アルコールが、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ズルシトール、マンニトール、ソルビトール、ラクチトール、及びマルチトールから選択された少なくとも一種である請求項3又は4のいずれかに記載の可食性フィルム。
- [請求項6] 水溶性多糖類（B）と水溶性可塑化成分（C）との重量割合が、前者（B）／後者（C）＝99／1～30／70である請求項3～5のいずれかに記載の可食性フィルム。

[請求項7] オリゴ糖（B 1）及び環状構造を有する多糖類（B 2）から選択された少なくとも一種の水溶性多糖類（B）を含む水溶性フィルム形成成分（A）を溶融して製膜し、可食性フィルムを製造する方法。

[請求項8] 水溶性多糖類（B）と、この水溶性多糖類（B）を可塑化するための水溶性可塑化成分（C）とを含む水溶性フィルム形成成分（A）を溶融混練してシート状又はフィルム状に押し出し成形する請求項 7 記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L1/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII),
CAplus/MEDLINE/WPIDS/BIOSIS/FSTA/FROSTI (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-342193 A (Nippon Starch Chemical Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), paragraph [0004] (Family: none)	1-8
Y	JP 2004-051942 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), paragraphs [0058] to [0095] & JP 4464815 B2 & US 2005/0239925 A1 & WO 2003/099933 A1 & EP 1512725 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June 2015 (12.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058567

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-119674 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), paragraphs [0152] to [0153], [0171] to [0177] (Family: none)	1-8
A	JP 2001-322397 A (Lion Corp.), 20 November 2001 (20.11.2001), paragraphs [0017] to [0021] (Family: none)	1-8
A	JP 2007-326808 A (Matsutani Chemical Industry Co., Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), paragraphs [0007], [0010] to [0015] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A23L1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A23L1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/MEDLINE/WPIDS/BIOSIS/FSTA/FROSTI (STN)

C. 関連すると認められる文献

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	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-342193 A（日澱化学株式会社） 2000.12.12, 段落【0004】 （ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2004-051942 A（ダイセル化学工業株式会社） 2004.02.19, 段落【0058】－【0095】 & JP 4464815 B2 & US 2005/0239925 A1 & WO 2003/099933 A1 & EP 1512725 A1	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高山 敏充

4 B

4 1 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-119674 A (ダイセル化学工業株式会社) 2007.05.17, 段落【0152】－【0153】、【0171】－【0177】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-322397 A (ライオン株式会社) 2001.11.20, 段落【0017】－【0021】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-326808 A (松谷化学工業株式会社) 2007.12.20, 段落【0007】、【0010】－【0015】 (ファミリーなし)	1-8