

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-524410

(P2004-524410A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 63/08

A23G 3/30

F I

C08G 63/08

A23G 3/30

テーマコード (参考)

4B014

4J029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 80 頁)

(21) 出願番号 特願2002-574754 (P2002-574754)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月22日 (2003.9.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/DK2002/000201  
 (87) 国際公開番号 W02002/076228  
 (87) 国際公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)  
 (31) 優先権主張番号 PA 2001 00493  
 (32) 優先日 平成13年3月23日 (2001.3.23)  
 (33) 優先権主張国 デンマーク (DK)  
 (31) 優先権主張番号 60/303,095  
 (32) 優先日 平成13年7月6日 (2001.7.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

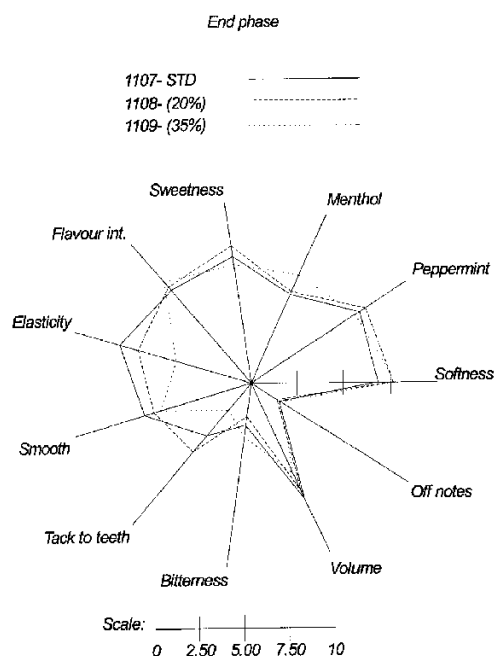
(71) 出願人 503345260  
 ガムリンク エー/エス  
 デンマーク デーケー-7100 ヴァイ  
 レ, ダニユヴァイ 19  
 (74) 代理人 100064447  
 弁理士 岡部 正夫  
 (74) 代理人 100085176  
 弁理士 加藤 伸晃  
 (74) 代理人 100106703  
 弁理士 産形 和央  
 (74) 代理人 100096943  
 弁理士 臼井 伸一  
 (74) 代理人 100091889  
 弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チューインガム用の分解可能な樹脂置換体

## (57) 【要約】

一般的にチューインガム配合物に利用できる、新規の分解性ガム樹脂置換化合物を提供する。具体的には、環状エステル重合によって得られるポリエステルコポリマーを含み、コポリマーが20～38の範囲内のガラス転移温度( $T_g$ )を有するガムベースおよびチューインガムを提供する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

環状エステル重合によって得られるポリエステルコポリマーを含み、コポリマーが 20 ~ 38 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有するチューインガム用樹脂。

## 【請求項 2】

ポリエステルコポリマーが 25 ~ 37 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、より好ましくはポリエステルコポリマーが 28 ~ 35 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、さらに好ましくはポリエステルコポリマーが 30 ~ 35 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、最も好ましくはポリエステルコポリマーが 31 ~ 34 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有する、請求項 1 に記載のチューインガム用樹脂。

10

## 【請求項 3】

高 T<sub>g</sub> モノマーと低 T<sub>g</sub> モノマーの重合によってコポリマーを得ることができる、請求項 1 または 2 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 4】

高 T<sub>g</sub> モノマーが、D, L-ラクチド、L-ラクチドおよびグリコリドからなるモノマーの群から選択され、低 T<sub>g</sub> モノマーが、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、トリメチレンカーボネート (TMC) およびジオキサノンからなる群から選択される、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 5】

環状エステル重合によって得られるポリエステルコポリマーを含み、コポリマーが 20 ~ 38 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有するチューインガム。

20

## 【請求項 6】

ポリエステルコポリマーが 25 ~ 37 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、より好ましくはポリエステルコポリマーが 28 ~ 35 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、さらに好ましくはポリエステルコポリマーが 30 ~ 35 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有し、最も好ましくはポリエステルコポリマーが 31 ~ 34 の範囲内のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を有する、請求項 5 に記載のチューインガム。

## 【請求項 7】

高 T<sub>g</sub> モノマーおよび低 T<sub>g</sub> モノマーの重合によってコポリマーを得ることができる、請求項 5 または 6 に記載のチューインガム。

30

## 【請求項 8】

高 T<sub>g</sub> モノマーが、D, L-ラクチド、L-ラクチドおよびグリコリドからなるモノマーの群から選択され、低 T<sub>g</sub> モノマーが、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、トリメチレンカーボネート (TMC) およびジオキサノンからなる群から選択される、請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のチューインガム。

## 【請求項 9】

D, L-ラクチドと ε-カプロラクトンからなるコポリマーを含むチューインガム用樹脂。

## 【請求項 10】

コポリマー中の D, L-ラクチドと ε-カプロラクトンのコモノマー比が 80 : 20 ~ 99 : 1 (モル : モル) の範囲内である、請求項 9 に記載のチューインガム用樹脂。

40

## 【請求項 11】

コポリマー中の D, L-ラクチドと ε-カプロラクトンのコモノマー比が 92 : 8 ~ 94 : 6 (モル : モル) の範囲内である、請求項 9 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 12】

コポリマー中の D, L-ラクチドと ε-カプロラクトンの分子量比が約 93 : 7 (モル : モル) である、請求項 9 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 13】

前記コポリマーの分子量が 1,500 ~ 9,000 g/mol の範囲内である、請求項 9 に記載のチューインガム用樹脂。

50

## 【請求項 14】

前記コポリマーの分子量が 3,000 ~ 7,000 g/mol の範囲内である、請求項 13 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 15】

前記コポリマーの分子量が約 3,500 g/mol である、請求項 14 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 16】

前記コポリマーの分子量が約 5,000 g/mol である、請求項 14 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 17】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 15 ~ 40 の範囲内である、請求項 15 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 18】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が約 21 ~ 25 の範囲内である、請求項 15 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 19】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 25 ~ 40 の範囲内である、請求項 16 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 20】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 30 ~ 35 の範囲内である、請求項 16 に記載のチューインガム用樹脂。

## 【請求項 21】

D, L - ラクチドと ε - カプロラクトンとからなるコポリマーを含むガムベース。

## 【請求項 22】

コポリマー中の D, L - ラクチドと ε - カプロラクトンのモノマー比が 80 : 20 ~ 99 : 1 (モル : モル) の範囲内である、請求項 21 に記載のガムベース。

## 【請求項 23】

コポリマー中の D, L - ラクチドと ε - カプロラクトンのモノマー比が 92 : 8 ~ 94 : 6 (モル : モル) の範囲内である、請求項 21 に記載のガムベース。

## 【請求項 24】

コポリマー中の D, L - ラクチドと ε - カプロラクトンのモノマー比が約 93 : 7 (モル : モル) である、請求項 21 に記載のガムベース。

## 【請求項 25】

前記コポリマーの分子量が 1,500 ~ 9,000 g/mol の範囲内である、請求項 21 に記載のガムベース。

## 【請求項 26】

前記コポリマーの分子量が 3,000 ~ 7,000 g/mol の範囲内である、請求項 25 に記載のガムベース。

## 【請求項 27】

前記コポリマーの分子量が約 3,500 g/mol である、請求項 26 に記載のガムベース。

## 【請求項 28】

前記コポリマーの分子量が約 5,000 g/mol である、請求項 26 に記載のガムベース。

## 【請求項 29】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 15 ~ 40 の範囲内である、請求項 28 に記載のガムベース。

## 【請求項 30】

前記コポリマーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が約 21 ~ 25 の範囲内である、請求項 28 に記載のガムベース。

10

20

30

40

50

## 【請求項 3 1】

前記コポリマーのガラス転移温度 ( T g ) が 2 5 ~ 4 0 の範囲内である、請求項 2 9 に記載のゴムベース。

## 【請求項 3 2】

前記コポリマーのガラス転移温度 ( T g ) が 3 0 ~ 3 5 の範囲内である、請求項 2 9 に記載のゴムベース。

## 【請求項 3 3】

エラストマーおよび樹脂を含み、前記樹脂が生分解性ポリマーを含むゴムベース。

## 【請求項 3 4】

エラストマーが非生分解性エラストマーを含む、請求項 3 3 に記載のゴムベース。

10

## 【請求項 3 5】

前記ゴムベースが柔軟剤を含む、請求項 3 3 または 3 4 に記載のゴムベース。

## 【請求項 3 6】

エラストマーおよび樹脂を含み、前記樹脂が請求項 1 乃至 4 および 9 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の生分解性ポリマーを含むゴムベース。

## 【請求項 3 7】

前記エラストマーが非生分解性エラストマーを含む、請求項 3 6 に記載のゴムベース。

## 【請求項 3 8】

前記ゴムベースが柔軟剤を含む、請求項 3 6 または 3 7 に記載のゴムベース。

## 【請求項 3 9】

エラストマーおよび樹脂を含み、前記樹脂が生分解性ポリマーを含むチューインガム。

20

## 【請求項 4 0】

前記エラストマーが非生分解性エラストマーを含む、請求項 3 9 に記載のチューインガム。

## 【請求項 4 1】

前記ゴムベースが柔軟剤を含む、請求項 3 9 または 4 0 に記載のチューインガム。

## 【請求項 4 2】

エラストマーおよび樹脂を含み、前記樹脂が請求項 1 乃至 4 および 9 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の生分解性ポリマーを含む、チューインガム。

## 【請求項 4 3】

前記エラストマーが非生分解性エラストマーを含む、請求項 4 2 に記載のチューインガム。

30

## 【請求項 4 4】

前記ゴムベースが柔軟剤を含む、請求項 4 2 または 4 3 に記載のチューインガム。

## 【請求項 4 5】

少なくとも 1 つの樹脂が、チューインガムに適した少なくとも 1 つの従来の非生分解性樹脂の流動特性と実質的に一致した流動特性を有する、少なくとも 1 つの生分解性樹脂で置換されている、チューインガムを製造する方法。

## 【請求項 4 6】

少なくとも 1 つの生分解性樹脂が、請求項 1 乃至 4 および 9 乃至 2 0 のいずれか 1 項に記載の生分解性ポリマーを含む、請求項 4 5 に記載の方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、チューインガムの分野に関する。具体的には、一般的にチューインガムの配合物に利用できる新規な分解性樹脂置換化合物が提供される。本発明は、環状エステル重合によって得られうるポリエステルコポリマーを含み、コポリマーが 2 0 ~ 3 8 の範囲内のガラス転移温度 ( T g ) を有する、ゴムベースおよびチューインガムを提供する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

一般的に、屋内または屋外環境に落とされたチューインガムは、落とされたガムが、たとえば道路、歩道表面、あるいはその環境内に存在するまたは移動中の人の靴や衣服にしっかりと付着することから、相当な生活妨害および迷惑を与えると認識されている。現在入手可能なチューインガム製品が環境中で実質的に非分解性である天然または合成由来の弾性ポリマーや樹脂ポリマーの使用に基づいていることが、このような生活妨害および迷惑を相当増大させている。

#### 【0003】

したがって、屋内および屋外環境を清潔に保つ責任がある市当局および関係者は、落とされたチューインガムを取り除くために相当な努力を行わなければならないが、このような努力は、費用がかかる上に満足できる結果をもたらすことができない。

10

#### 【0004】

たとえば落とされたガムの残部の除去がより効果的になるように掃除方法を改良すること、またはチューインガム配合物に付着防止剤を組み込むことによって、幅広く使用されているチューインガムに関連する生活妨害を低減させる試みが成されてきた。しかし、これらの予防策はどれも、この公害問題を有意に解決するのに役立たなかった。

#### 【0005】

過去20年間で、生体医用装置からガムベースに至るまで様々な用途の合成ポリエステルに注がれる興味が増大している。これらのポリマーの多くは、そのモノマーのヒドロキシ酸に容易に加水分解され、代謝経路により容易に取り除かれる。生分解性ポリマーは、たとえばポリ(スチレン)、ポリ(イソブチレン)、ポリ(メタクリル酸メチル)など従来の非分解性または低分解性プラスチックの代替品として期待されている。

20

#### 【0006】

したがって、ポリマー鎖中に化学的に不安定な結合を有しており、光の影響または加水分解により水溶性で無毒性の成分に分解され得る特定の合成ポリマーからチューインガムを作成できることが、たとえば米国特許第5,672,367号で最近開示された。請求の範囲にあるチューインガムは、たとえばラクチド、グリコリド、トリメチレンカーボネートおよびε-カプロラクトンに基づいた環状エステルの重合によって得た少なくとも1つの分解性ポリエステルポリマーを含む。この特許中には、生分解性であると言われるこのようなポリマーから作成したチューインガムは、環境中で分解性であると説明されている。

30

#### 【0007】

米国特許第6,153,231号は、ポリ(乳酸-ダイマー-脂肪酸-オキサゾリン)コポリマーおよびポリ(乳酸-ジオール-ウレタン)コポリマーから選択される、ポリ(乳酸)コポリマーを含む分解性チューインガムベースを開示している。

一般的に、チューインガム組成物は通常水溶性のバルク部分、水不溶性のガムベース部分、および通常水に不溶性の香味剤を含む。

一般的に、水に不溶性のガムベースはエラストマー、樹脂化合物、脂肪や油、ワックス、乳化剤、柔軟剤および無機充てん剤を含む。樹脂化合物は、所望する咀嚼性の特性を得るため、およびガムベース組成物のエラストマーの可塑剤として作用するのに寄与する。

#### 【0008】

40

通常、従来のチューインガムベース中の樹脂は、ポリ(酢酸ビニル)(PVAc)など合成樹脂や、しばしばエステルガムと呼ばれるロジンエステルなど天然樹脂を含む。さらに、部分的に加水分解したロジンのグリコールエステル、重合したロジンのグリコールエステル、部分的に二量体化したロジンのグリコールエステル、タリー油ロジンのグリコールエステル、部分的に加水分解したロジンのペンタエリスリトールエステル、ロジンのメチルエステル、ロジンの部分的に加水分解したメチルエステル、ロジンの(部分的に加水分解した)ペンタエリスリトールエステルなど天然樹脂が、通常チューインガムベースに利用される。チューインガムベースに通常利用される他の樹脂化合物には、α-ピネン、β-ピネンおよび/またはd-リモネン由来のテルペン樹脂など合成樹脂や天然テルペン樹脂が含まれる。

50

## 【 0 0 0 9 】

合成樹脂ポリ酢酸ビニル（P V A c）は環境中で実質的に非分解性であり、したがってこの樹脂ポリマーをガムベースに使用することにより、チューインガムが非分解性であることに大きな影響が与えられる。通常、分子量範囲に依存する量のP V A cをガムベースに加え、それにより、とりわけガムベースに伸張性および弾性を与える。ガムベース組成物に使用するP V A cの全量は一般的に全ガムベース組成物に対して約5質量%～95質量%である。通常、チューインガムベース中のP V A cの量は10～13%の範囲内であり、したがって、これは全ガムベース組成物の主要な部分を構成する。この合成樹脂は環境中で実質的に非分解性であるので、ガムベース中のこの成分は、このようなガムベースに基づくチューインガムが全体的に非分解性であることに有意に寄与する。

10

## 【 0 0 1 0 】

現在では、ガムベース組成物中において、ガムベースの流動特性を失わずに、環状エステル重合によって得られる分解性ポリエステルコポリマーであって、コポリマーが20～38の範囲内のガラス転移温度（T g）を有するもので、ポリ酢酸ビニル（P V A c）ガム樹脂を完全に置き換えることが可能なことが分かった。したがって、本発明者らは、P V A cをD，L-ラクチドとε-カプロラクトンからなる分解性コポリマーで置き換えることにより、P V A cを用いて調製した従来のガムベースと同じまたは同様の流動特性（可塑性（損失弾性率）や弾性（貯蔵弾性率）など）を有する、これらの樹脂に基づくガムベースおよびチューインガムを調製することが可能であることを見出した。

20

## 【 0 0 1 1 】

米国特許5,672,367号は、包括的に、環状エステルの重合によって得られるポリエステルポリマーを記載している。これは、ガラス転移温度（T g）15を有するD，L-ラクチドとε-カプロラクトンからなるコポリマー（実施例1）、およびガラス転移温度（T g）-10を有するD，L-ラクチドとε-カプロラクトンからなるコポリマー（実施例2）を明白に開示している。

## 【 0 0 1 2 】

さらに、本発明者らは、天然ロジンエステルなど天然樹脂成分をD，L-ラクチドとε-カプロラクトンからなる分解性コポリマーで置き換えることが可能であることを見出した。天然樹脂が環境中で実質的に非分解性であることはよく知られている。これらは通常全ガムベース組成物の10～50%を構成するので、このガムベースの成分を分解性成分と置き換えることにより、ガムベースの全体的な分解性が大幅に改善される。

30

## 【 0 0 1 3 】

## [ 発明の概要 ]

したがって、第1の態様では、本発明は、環状エステルの重合によって得られるポリエステルコポリマーを含み、コポリマーが20～38の範囲内のガラス転移温度（T g）を有するガムベースに関する。

## 【 0 0 1 4 】

さらなる態様では、環状エステルの重合によって得られるポリエステルコポリマーを含み、コポリマーが20～38の範囲内のガラス転移温度（T g）を有するチューインガムを提供する。

40

## 【 0 0 1 5 】

本発明のさらなる態様によれば、チューインガムまたはガムベースは、部分的に置換した官能基、ここでは樹脂を含むことができ、置換した官能基が生分解性である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のさらなる態様によれば、従来の非生分解性の官能基自体を流動性が一致する他の生分解性ポリマーで置換できることが確認された。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 7 】

理論に限定されずに、樹脂の置換体を作成するための適切な戦略は、置換する樹脂のガラス転移（T g）を正確に一致させることであると考えられる。

50

## 【 0 0 1 8 】

置換する好ましい樹脂は、約 33 のガラス転移 ( T g ) を有する低分子量 P V A である。

したがって、ポリエステルコポリマーが 25 ~ 37 の範囲内のガラス転移温度 ( T g ) を有することが好ましく、またポリエステルコポリマーが 28 ~ 35 の範囲内のガラス転移温度 ( T g ) を有することがより好ましく、またポリエステルコポリマーが 30 ~ 35 の範囲内のガラス転移温度 ( T g ) を有することがさらに好ましく、またポリエステルコポリマーが 31 ~ 34 の範囲内のガラス転移温度 ( T g ) を有することが最も好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

高 T g モノマーおよび低 T g モノマーからなるコポリマーを作成することが好ましい。こうすることにより、この 2 つのモノマーの正確なモル比に基づいて中程度の T g が得られる。基本的には、理論上では 1 つまたは複数の高 T g モノマーと 1 つまたは複数の低 T g モノマーとの任意の組合せを使用することができる。

## 【 0 0 2 0 】

好ましくは、D, L - ラクチド、L - ラクチドおよびグリコリドからなるモノマーの群から選択される高 T g モノマーと、ε - カプロラクトン、γ - バレロラクトン、トリメチレンカーボネート ( T M C ) およびジオキサノンからなる群から選択される低 T g モノマーとを使用する。

## 【 0 0 2 1 】

好ましい組合せは、以下のとおりである。

D, L - ラクチド / ε - カプロラクトン

D, L - ラクチド / T M C

D, L - ラクチド / γ - バレロラクトン

D, L - ラクチド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせた D, L - ラクチド

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせた D, L - ラクチド

全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせた D, L - ラクチド

## 【 0 0 2 2 】

L - ラクチド / ε - カプロラクトン

L - ラクチド / T M C

L - ラクチド / γ - バレロラクトン

L - ラクチド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせた L - ラクチド

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせた L - ラクチド

全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせた L - ラクチド

## 【 0 0 2 3 】

D, L - ラクチド / グリコリド / ε - カプロラクトン

D, L - ラクチド / グリコリド / T M C

D, L - ラクチド / グリコリド / γ - バレロラクトン

D, L - ラクチド / グリコリド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせた D, L - ラクチド / グリコリド

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせた D, L - ラクチド / グリコリド

全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせた D, L - ラクチド / グリコリド

## 【 0 0 2 4 】

L - ラクチド / グリコリド / ε - カプロラクトン

L - ラクチド / グリコリド / T M C

L - ラクチド / グリコリド / γ - バレロラクトン

L - ラクチド / グリコリド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせた L - ラクチド / グリコリド

10

20

30

40

50

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせた L - ラクチド / グリコリド  
 全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせた L - ラクチド / グリコリド

【 0 0 2 5 】

グリコリド / - カプロラクトン

グリコリド / T M C

グリコリド / - バレロラクトン

グリコリド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせたグリコリド

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせたグリコリド

全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせたグリコリド

10

【 0 0 2 6 】

D , L - ラクチド / L - ラクチド / - カプロラクトン

D , L - ラクチド / L - ラクチド / T M C

D , L - ラクチド / L - ラクチド / - バレロラクトン

D , L - ラクチド / L - ラクチド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせた D , L - ラクチド / L - ラクチド

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせた D , L - ラクチド / L - ラクチド

全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせた D , L - ラクチド / L - ラクチド

【 0 0 2 7 】

D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド / - カプロラクトン

20

D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド / T M C

D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド / - バレロラクトン

D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド / ジオキサノン

任意の 2 つの低 T g モノマーと組み合わせた D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド

任意の 3 つの低 T g モノマーと組み合わせた D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド

全ての 4 つの低 T g モノマーと組み合わせた D , L - ラクチド / L - ラクチド / グリコリド

【 0 0 2 8 】

30

以下に、D , L - ラクチドと - カプロラクトンからなる分解性コポリマーを含むガムベース、および D , L - ラクチドと - カプロラクトンからなるコポリマーを含むチューインガムに関連する好ましい実施形態を記載する。ガムベースの以下の様々な実施形態はまた、上記のガムベースにも関連している。

【 0 0 2 9 】

本発明の主な目的は、利用者が噛んだ後に不適切に落とされたまたは捨てられた場合に環境中でより容易に分解される、あるいは / または、従来の非分解性ポリマーを含むチューインガムに比べて、機械的におよび / または洗浄剤を使用することによってより容易に取り除くことができるチューインガム製品を与える、チューインガム用のガムベースを提供することである。

40

【 0 0 3 0 】

したがって、本明細書中で提供するチューインガムベースは、チューインガムに利用した場合、たとえば、捨てられたチューインガム廃棄物を捨てられた位置からより容易に取り除けるように、またはチューインガム残部としてもはや認識されない塊や粒子に次第に崩壊されるように、チューインガムにより高い物理的、化学的、および / または生物的分解性の能力を与えるガムベースである。本明細書中で提供するガムベースの分解または崩壊は、温度、光、湿度など物理的要素、pH の変化によって引き起こされる加水分解など化学的要素、または、本発明によるコポリマーを分解する能力のある適切な酵素の作用によって、もたらすあるいは誘導することができる。

【 0 0 3 1 】

50



したがって、本発明の目的の1つは、D, L-ラクチドとε-カプロラクトンからなる分解性コポリマーを含むガムベースを提供することである。前述のように、このようなコポリマーを利用することによって、通常チューインガム組成物に利用されている、実質的に非分解性の合成ガム樹脂ポリ酢酸ビニル(PVAc)を完全に置き換えることが可能であることが見出された。驚くべきことに、下記の実施例から明らかなように、ガムベースおよびこのようなガムベースから作成したチューインガムの流動特性を損なうことなしに、この置換を行うことができる。したがって、PVAcを用いて調製した従来のガムベースと同様の流動特性(可塑性(損失弾性率)や弾性(貯蔵弾性率)など)を得ることが可能である。可塑性および弾性は、最終的なチューインガムの感触にとって重要なパラメータである。

10

#### 【0032】

さらに、有用な実施形態中では、D, L-ラクチドとε-カプロラクトンのコポリマーからなる分解性コポリマーを、環境中で実質的に非分解性であることでよく知られている天然ロジンエステルなどガムベース中の天然樹脂成分と置き換えることができる。天然ロジンエステルなど天然樹脂は、マツの木の含油樹脂からなど天然源に由来しているので、天然樹脂の組成および品質は一定でない可能性がある。各バッチの組成の均一性は最も重要であるので、このことは、チューインガム用のガムベースを調製する場合にばらつきの問題を引き起こす可能性がある。

#### 【0033】

したがって、本発明は、天然樹脂の組成および一定しない品質についての観点から、上記の問題の解決策を提供する。

20

#### 【0034】

さらに、本発明者らは、D, L-ラクチドとε-カプロラクトンからなる分解性コポリマーを、PVAcおよび/または天然樹脂の置換体として利用することによって、生じるガムベースおよびそれ故このようなガムベースから調製したチューインガムは、D, L-ラクチドとε-カプロラクトンからなるコポリマーを含まない標準のガムベースから調製したチューインガムより付着性が弱いことを見出した。したがって、本発明のさらなる目的は、ポリ(D, L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)を含まない標準のガムベースから調製したチューインガムより付着性が弱いチューインガムを提供することである。

#### 【0035】

D, L-ラクチドとε-カプロラクトンからなるコポリマーの調製は、当分野で周知の様々な適切な重合方法、たとえば適切な触媒の存在下での開環重合(ROP)によって実施することができる。したがって、一実施形態では、ポリ(D, L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)を得るために、オクタン酸錫(SO)を触媒として有利に利用し、低分子量アルコール(たとえばプロピレングリコール)を開始剤としてD, L-ラクチド(ラセミ混合物)とε-カプロラクトンモノマーの混合物を重合させることができる。

30

#### 【0036】

有用な実施形態では、D, L-ラクチドとε-カプロラクトンモノマーが特定のモル：モル比を有するようにポリ(D, L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)コポリマーを合成する。したがって、本発明の有用な一実施形態では、ポリ(D, L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)中のD, L-ラクチドとε-カプロラクトンのコモノマーのモル：モル比は、92：8～94：6(モル：モル)の範囲を含めて80：20～99：1(モル：モル)の範囲内である。特定の一実施形態では、コポリマー中のD, L-ラクチドとε-カプロラクトンのモル：モル比は約93：7(モル：モル)である。ポリ(D, L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)コポリマーのモル：モル比は、たとえば<sup>13</sup>C NMR分析方法によって有利に測定することができる。

40

#### 【0037】

さらなる有用な実施形態では、本発明によるガムベース中のポリ(D, L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)コポリマーの分子量は、2,000～8,000 g/molの範囲を含む、また3,500～6,000 g/molの範囲のような3,000～7,0

50

00 g / m o l の範囲を含む 1 , 5 0 0 ~ 9 , 0 0 0 g / m o l の範囲内である。

【 0 0 3 8 】

下記の実施例で例示されるように、本発明の一態様では、有用なガムベースは、D , L - ラクチドと - カプロラク톤のモル：モル比約 9 1 : 9 を有し、分子量約 3 , 5 0 0 g / m o l を有するポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) コポリマーを含み得る。本発明の別の態様では、本発明のガムベースは、D , L - ラクチドと - カプロラク톤のモル：モル比約 9 3 : 7 を有し、分子量約 5 , 0 0 0 g / m o l を有するポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) を含み得る。

【 0 0 3 9 】

したがって、コポリマーを利用する予定のガムベースで所望する流動特性を得るために、様々な重合条件を利用することによって、コポリマーの D , L - ラクチドと - カプロラク톤の分子量とモル：モル比を個別に調節することができることを理解されたい。したがって、本発明により広範囲の様々なコポリマーの分子量を使用することができ、また D , L - ラクチドと - カプロラク톤モノマーの広範囲の様々なモル：モル比を有利に利用することができることが企図される。

10

【 0 0 4 0 】

チューインガム組成物に利用するガムベースについての重要な流動特性は、ガラス転移温度 ( T g ) である。本明細書中で使用するガラス転移温度とは、貯蔵弾性率 G ' ( 弾性 ) と損失弾性率 G '' ( 可塑性 ) の比が 1 である温度である。ポリマーの貯蔵弾性率 G ' および損失弾性率 G '' は一般的に、T A I n s t r u m e n t s の A R 1 0 0 0 などの流動計を利用することによって測定することができる。

20

【 0 0 4 1 】

本発明の好ましい実施形態では、本発明によるガムベースは、20 ~ 30 の範囲を含めて 15 ~ 40 の範囲内のガラス転移温度 ( T g ) を有する、ポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) コポリマーを含む。特定の一実施形態では、下記の実施例から明らかなように、分子量約 3 , 5 0 0 g / m o l を有し、21 ~ 25 の範囲内の T g を有するポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) コポリマーを含むガムベースは、分解性コポリマーを含まないガムベースと同様の流動特性を有することが見出された。したがって、ガムベース中の P V A c をこのような分解性ポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) コポリマーで置き換えることで、これら特定の特徴を有するポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) コポリマーを含まない標準のガムベースと同様の流動特性を得ることが可能であることが見出された。

30

【 0 0 4 2 】

さらなる実施形態では、分子量 5 , 0 0 0 g / m o l を有し、30 ~ 35 の範囲を含めて 25 ~ 40 の範囲内の T g を有するポリ ( D , L - ラクチド - c o - - カプロラク톤 ) コポリマーを含むガムベースは、標準のガムベース中の P V A c 成分および天然樹脂成分と置き換えるのに有用である。

【 0 0 4 3 】

前述したように、本発明はまた、D , L - ラクチドと - カプロラク톤からなるコポリマーを含むチューインガムを提供する。したがって、本明細書中に開示する、本発明に従ったガムベースに基づいた咀嚼 ( c h e w i n g ) 製品が提供される。

40

【 0 0 4 4 】

本明細書中で使用する表現「ガムベース」とは一般的に、通常、全チューインガム配合物の、25 ~ 60 質量%の範囲を含めて 10 ~ 99 質量%を占める、チューインガムの水不溶性部分をいう。チューインガムベースは通常、合成または天然のどちらの起源でもよい 1 つまたは複数の弾性化合物、合成または天然のどちらの起源でもよい 1 つまたは複数の樹脂化合物、充てん剤、軟化化合物、および少量の抗酸化剤や着色剤などのその他の成分を含む。

【 0 0 4 5 】

したがって、ガムベース部分が、D , L - ラクチドと - カプロラク톤からなる分解性

50

コポリマーにくわえて、ある割合の非分解性重合エラストマーおよび／または天然または合成のどちらの起源でもよい樹脂を含むことは、本発明の範囲内である。このような非分解性ポリマーの割合は、5～90質量%の範囲を含めて1～99質量%の範囲内、たとえば10～50質量%の範囲内であり。

#### 【0046】

本文書中では、有用な合成エラストマーには、それだけには限定されないが、ガス圧クロマトグラフィー（GPC）の平均分子量が、50,000～80,000の範囲を含めて約10,000～約1,000,000の範囲にある、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソブレンコポリマー（ブチルエラストマー）、たとえばスチレン-ブタジエン比約1：3～約3：1を有するスチレン-ブタジエンコポリマー、ポリイソブレン、ポリエチレン、たとえばコポリマーの約5～約50質量%たとえば10～45質量%のラウリン酸ビニル含量を有する酢酸ビニル-ラウリン酸ビニルコポリマー、およびそれらの混合物など、食品医薬局、CFR、第21編第172,615条、咀嚼性物質、合成）にリストされている合成エラストマーが含まれる。

10

#### 【0047】

たとえば本産業では、高分子量を有する合成エラストマーと低分子量エラストマーをガムベースに混ぜることが一般的である。本発明で好ましい合成エラストマーの組合せには、それだけには限定されないが、ポリイソブチレンとスチレン-ブタジエン、ポリイソブチレンとポリイソブレン、ポリイソブチレンとイソブチレン-イソブレンコポリマー（ブチルゴム）、ポリイソブチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、イソブチレンイソブレンコポリマーの組合せ、および上記すべての個々の合成ポリマーと混合したポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-ラウリン酸ビニルコポリマーの、それぞれおよびそれらの混合物である。

20

#### 【0048】

有用な天然の非分解性エラストマーには、燻煙または液体ラテックスやグアユールゴムなど天然ゴム化合物、ジェルトン、レチカスピ（lechi caspi）、マッサランドババラタ、ソルバ、ペリロ（perillo）、ロジンディンハ（rosindinha）、マッサランドパチョコレート、チクル、ニスペロ、グッタハンカンを含む他の天然ゴム、およびそれらの組合せを含む、食品医薬局、CFR、第21編第172,615条に「天然植物起源の咀嚼性物質」としてリストされている合成エラストマーが含まれる。好ましい合成エラストマーおよび天然エラストマーの濃度は、ベースを使用するチューインガムが、下で論議するように、粘着性が従来のものか、風船ガムか普通のガムかに依存する。本発明に好ましい天然エラストマーには、ジェルトン、チクル、マッサランドババラタ、ソルバが含まれる。

30

#### 【0049】

しかし、有用な実施形態中では、ポリ（D,L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン）を含む本発明によるガムベースは、有利には、さらに、環境的にまたは生物学的に分解可能な弾性ポリマーまたは樹脂ポリマー化合物を含むことが企図される。

#### 【0050】

本文書中で、環境的にまたは生物学的に分解可能なポリマー化合物とは、チューインガムが捨てられた後に、捨てられたチューインガム廃棄物を捨てられた位置からより容易に取り除けるように、またはチューインガム残部としてもはや認識されない塊や粒子に次第に崩壊されるように、チューインガムにより高い物理的、化学的、および／または生物学的分解性の能力を与えるチューインガムベース成分を言う。このような分解性ポリマーの分解または崩壊は、温度、光、湿度など物理的要素、pHの変化によって引き起こされる加水分解など化学的要素、または、ポリマーを分解する能力のある酵素の作用によって、もたらすあるいは誘導することができる。他の有用な実施形態では、ガムベースのポリマー成分すべてが環境的に分解可能なポリマーまたは生分解性のポリマーである。

40

#### 【0051】

したがって、本発明のガムベースに従って利用できる環境的または生物学的に分解可能な

50

チューインガムベースポリマーの適切な例には、分解性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルアミド、ポリペプチド、ポリリジンなどアミノ酸のホモポリマー、タンパク質およびその誘導体、たとえばゼイン加水分解物を含めたタンパク質加水分解物などが含まれる。特に有用なこの種の化合物には、ラクチド、グリコリド、トリメチレンカーボネート、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなど環状エステルを1つまたは複数重合することによって得たポリエステルポリマーが含まれる。このような分解性ポリマーは、グラフトポリマーやブロックポリマーを含めたホモポリマー、コポリマー、またはターポリマーであることができる。

#### 【0052】

本発明によれば、有用なチューインガムベース成分は、所望する咀嚼性の特性を得ることに寄与し、ガムベース組成物中のエラストマーの可塑剤として作用する、1つまたは複数の樹脂化合物を含む。本文書中で、有用なエラストマー可塑剤には、2,000～約90,000の範囲内、たとえば3,000～80,000の範囲内のGPC平均分子量を有するポリ酢酸ビニル(PVAc)など合成樹脂、および、例として部分的に加水分解したロジンのグリコールエステル、重合したロジンのグリコールエステル、部分的にダイマー化したロジンのグリコールエステル、タリー油ロジンのグリコールエステル、部分的に加水分解したロジンのペンタエリスリトールエステル、ロジンのメチルエステル、ロジンの部分的に加水分解したメチルエステル、ロジンのペンタエリスリトールエステルが含まれる、しばしばエステルガムと呼ばれる天然ロジンエステルなど天然樹脂が含まれる。他の有用な樹脂化合物には、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、および/またはd-リモネンから誘導したテルペン樹脂など合成樹脂、天然テルペン樹脂、ならびに前記の任意の適切な組合せが含まれる。また、好ましいエラストマー可塑剤も、具体的な用途および使用するエラストマーの種類によって異なる。

#### 【0053】

所望する場合は、チューインガム配合物に、例として炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、粉末石灰石、ケイ酸マグネシウムやケイ酸アルミニウムなどケイ酸塩化合物、カオリンや粘土、酸化アルミニウム、酸化シリコン、タルク、酸化チタン、モノ-、ジ-およびトリ-カルシウムホスフェート、木材などセルロースポリマー、およびそれらの組合せを含む1つまたは複数の充てん剤/感触改良剤を含めることができる。

#### 【0054】

充てん剤/感触改良剤にはまた、果菜類繊維、穀類、米、セルロース、およびそれらの組合せなど天然有機繊維を含めることができる。

#### 【0055】

ガムベース配合物には、本発明によれば1つまたは複数の柔軟剤、たとえば本明細書中に参照として組み込む国際公開公報第00/25598号に開示されるものを含めたスクロースポリエステル、牛脂、水素化した牛脂、水素化したおよび部分的に水素化した植物油、カカオ脂、グリセロールモノステアレート、グリセロールトリアセテート、レシチン、モノ-、ジ-、トリ-グリセリド、アセチル化モノグリセリド、脂肪酸(たとえばステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸)、およびそれらの組合せを含めることができる。本明細書中で使用する「柔軟剤」とは、ガムベースまたはチューインガム配合物を軟らかくする成分を言い、ワックス、脂肪、油、乳化剤、界面活性剤、可溶化剤を包含する。

#### 【0056】

ガムベースをさらに軟らかくし、ガムベースに心地よい滑らかな表面を与えてその粘着特性を低減させる水結合性特性を与えるために、一般的に1つまたは複数の乳化剤を、通常ガムベースの0～18質量%、好ましくは0～12質量%の量で組成物に加える。食用脂肪酸のモノ-およびジグリセリド、食用脂肪酸のモノ-およびジグリセリドの乳酸エステルおよび酢酸エステル、アセチル化モノ-およびジグリセリド、食用脂肪酸の糖エステル、ステアリン酸Na、K、MgおよびCa、レシチン、水酸化レシチンなどが、チューインガムベースに加えることができる、従来使用されてきた乳化剤の例である。下記に定義

10

20

30

40

50

する生物学的または製薬的に活性のある成分の存在下では、活性成分を拡散および放出させるために、配合物にある種の特定の乳化剤および/または可溶化剤を含めることができる。

【0057】

従来、ワックスおよび脂肪が、チューインガムベースを調製する際に、チューインガムベースの粘調度を調整するためおよび軟らかくするために使用されてきた。本発明に関連して、たとえば米ぬかワックス、ポリエチレンワックス、石油ワックス（精製パラフィンおよび微結晶性ワックス）、パラフィン、蜜蝋ワックス、カルナウバワックス、カンデリラワックス、カカオ脂、脱脂カカオ粉末、たとえば完全にまたは部分的に水素化した植物油や完全にまたは部分的に水素化した動物性脂肪など任意の適切な油または脂肪など、従来使用されてきた任意の適切な種類のワックスおよび脂肪を使用することができる。

10

【0058】

一実施形態では、ガムベースはワックスを含まない。

【0059】

さらに、ガムベース配合物は、本発明によれば、FD & Cタイプの色素やレーキ、果菜抽出物、二酸化チタン、およびそれらの組合せなど着色剤や漂白剤を含むことができる。さらに有用なチューインガムベース成分には、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、プロピルガレート、トコフェロールなど抗酸化剤、および保存料が含まれる。

【0060】

20

以下に定義するチューインガム添加物と混合するチューインガムベース配合物の組成は、調製する具体的な製品および最終製品に所望される咀嚼性や他の官能特性に応じて相当変化する。しかし、上記ガムベース成分の典型的な範囲（質量％）は、5～50質量％の弾性化合物、5～55質量％のエラストマー可塑剤、0～50質量％の充てん剤/感触改良剤、5～35質量％の柔軟剤、および0～1質量％の抗酸化剤、着色剤などその他の成分である。

【0061】

チューインガムの中心配合物は、上記の水不溶性ガムベース成分に加えて、一定範囲内のチューインガム添加物を含む一般的に水溶性な部分を含む。本文書中では、用語「チューインガム添加剤」とは従来のチューインガム製造方法でガムベースに加えるすべての成分を指す。このような従来使用される添加剤の大部分は水溶性であるが、水不溶性香味化合物など水不溶性組成物を含めることもできる。

30

【0062】

本文書中で、チューインガム添加物には、バルク甘味料、高強度甘味料、香味剤、柔軟剤、乳化剤、着色剤、結合剤、酸味料、充てん剤、抗酸化剤、および最終チューインガム製品に所望の特性を与える製薬的にまたは生物学的に活性のある物質など他の成分が含まれる。

【0063】

適切なバルク甘味料には、糖および糖でない甘味成分のどちらもが含まれる。バルク甘味料は、典型的にはチューインガムの約5～約95質量％、より典型的には約20～約80質量％、たとえばチューインガムの30～60質量％を占める。

40

【0064】

有用な糖甘味料は、スクロース、デキストロース、マルトース、デキストリン、トレハロース、D-タガトース、乾燥転化糖、フルクトース、レブロース、ガラクトース、コーンシロップ固形分などの単体または組合せが含まれるがそれだけには限定されない、チューインガム分野で周知の糖類含有成分である。

【0065】

ソルビトールを糖でない甘味料として使用することができる。他の有用な糖でない甘味料には、それだけには限定されないが、マンニトール、キシリトール、水素化デンプン加水分解物、マルチトール、イソマルトール、エリスリトール、ラクチトールなど他の糖アル

50

コールの、単体または組合せが含まれる。

【0066】

また、高強度の人工甘味料を、単体でまたは上記甘味料と組み合わせて使用することができる。好ましい高強度甘味料には、それだけには限定されないが、スクラロース、アスパルテーム、アセスルファムの塩、アリテーム、サッカリンおよびその塩、シクラミン酸およびその塩、グリシルリジン、ジヒドロカルコン、タウマチン、モネリン、ステリオシド (sterioside) などの単体または組合せが含まれる。より持続した甘味および香味知覚をもたらすために、人工甘味料の少なくとも一部をカプセルで包むか、または他の方法で放出を制御することが望ましい場合がある。湿式造粒法、ワックス造粒法、噴霧乾燥法、噴霧冷却法、流動層被覆法、コアセルベート法、酵母菌細胞中に封入する方法、繊維押出し法などの技術を使用して所望する放出特性を得ることができる。甘味料をカプセルで包む方法は、樹脂化合物など別のチューインガム成分を使用して行うこともできる。

10

【0067】

人工甘味料の使用レベルは相当変動し、甘味料の力価、放出速度、製品に所望する甘味度、使用する香味剤のレベルおよび種類、経費の検討などの要因に依存する。したがって、人工甘味料の活性レベルは、約0.02~約8質量%まで変動する可能性がある。カプセルで包むために用いる担体を含める場合は、封入した甘味料の使用レベルは比例してより高くなる。本発明に従って加工したチューインガム配合物中では、糖および/または糖でない甘味料の組合せを使用することができる。さらに、柔軟剤も、水性の糖やアルジトール溶液を用いた場合などのように追加の甘味をもたらす可能性がある。

20

【0068】

低カロリーのガムが所望される場合は、低カロリー充てん剤を使用することができる。低カロリー充てん剤の例には、ポリデキストロース、ラフティロース (Raftilose)、ラフティリン (Raftilin)、フラクトオリゴ糖 (NutraFlora (登録商標))、パラチノーゼオリゴ糖、グアルゴム加水分解物 (たとえばSun Fiber (登録商標))、不消化性デキストリン (たとえばFibersol (登録商標)) が含まれる。しかし、他の低カロリー充てん剤を使用することもできる。

【0069】

本発明によるチューインガムに含めることができるさらなるチューインガム添加剤には、特に製薬的または生物学的に活性な成分が存在している場合に、界面活性剤および/または可溶化剤が含まれる。本発明によるチューインガム組成物中で可溶化剤として使用する界面活性剤の種類の例としては、H. P. Fiedler, 「Lexikon der Hilfstoffe für Pharmacie, Kosmetik und Angrenzende Gebiete」、63~64頁、1981および個々の国で認可された食品乳化剤のリストを参照する。アニオン、カチオン、両性イオン、または非イオン性の可溶化剤を使用することができる。適切な可溶化剤には、レシチン、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸塩、食用脂肪酸のモノおよびジグリセリドのモノおよびジアセチル酒石酸エステル、食用脂肪酸のモノおよびジグリセリドのクエン酸エステル、脂肪酸のサッカロースエステル、脂肪酸のポリグリセロールエステル、エステル交換したヒマシ油酸のポリグリセロールエステル (E476)、ステアロイルラチレートナトリウム、硫酸ラウリルナトリウム、脂肪酸のソルビタンエステルおよびポリオキシエチレン化した水素化ヒマシ油 (たとえば商品名CREMOPHORで売られている製品)、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド (たとえば商品名PLURONICおよびPOLOXAMERで売られている製品) のブロックコポリマー、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エーテル、脂肪酸のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルが含まれる。

30

40

【0070】

特に適した可溶化剤は、たとえばポリオキシエチレン (8) ステアレートやポリオキシエ

50

チレン(40)ステアレートなどポリオキシエチレンステアレート、たとえばTWEEN 20(モノラウレート)、TWEEN 80(モノオレエート)、TWEEN 40(モノパルミテート)、TWEEN 60(モノステアレート)、TWEEN 65(トリステアレート)など商標名TWEENで売られているポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、食用脂肪酸のモノおよびジグリセリドのモノおよびジアセチル酒石酸エステル、食用脂肪酸のモノおよびジグリセリドのクエン酸エステル、ステアロイルラチレートナトリウム、硫酸ラウリルナトリウム、ポリオキシエチレン化した水素化ヒマシ油、酸化エチレンおよび酸化プロピレンのブロックコポリマー、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテルである。可溶化剤は、単一化合物でもまたは複数の化合物の組合せでもよい。活性成分の存在下では、チューインガムは好ましくは当分野で周知の担体を含んでもよい。

10

#### 【0071】

本発明によるチューインガム中心材に、たとえば味覚プロファイルに影響を与えることができる酸や他の物質を含む天然植物成分、芳香油、精油、抽出物、粉末の形の、芳香剤や天然および合成香味剤を含めた香味剤を含めることができる。液体および粉末の香味剤の例には、ココナッツ、コーヒー、チョコレート、バニラ、グレープフルーツ、オレンジ、ライム、メントール、甘草、キャラメル香、ハチミツ香、ピーナッツ、クルミ、カシュー、ヘーゼルナッツ、アーモンド、パイナップル、ストロベリー、ラズベリー、トロピカルフルーツ、サクランボ、シナモン、ペパーミント、ウィンターグリーン、スペアミント、ユーカリ、およびミント、ならびにリンゴ、ナシ、モモ、ストロベリー、アプリコット、ラズベリー、サクランボ、パイナップル、スモモの精油などに由来する果実精油が含まれる。芳香油には、ペパーミント、スペアミント、メントール、ユーカリ、チョウジ油、ベイ油、アニス、タイム、シダー葉油、ナツメグ、および上記の果実に由来する油が含まれる。

20

#### 【0072】

チューインガムの香味は、凍結乾燥させた、好ましくは粉末、スライス、破片、またはそれらを組み合わせた形の天然香味剤であってもよい。その粒子の大きさは、粒子の最も長い寸法として算出して3mm未満、たとえば2mm未満、より好ましくは1mm未満であってもよい。天然香味剤は、粒子の大きさが約3 $\mu$ m~2mm、たとえば4 $\mu$ m~1mmの形態であってもよい。好ましい天然香味剤には、果実たとえばストロベリー、ブラックベリー、ラズベリーの種子が含まれる。

30

#### 【0073】

混合果実香味など様々な合成香味剤もまた、本発明のチューインガム中心材で 사용할ことができる。上に示したように、従来使用されてきた量より少ない量で芳香剤を使用することができる。芳香剤および/または香味剤は、所望する芳香の強度および/または使用する香味に応じて、最終製品の0.01~約30質量%の量で 사용할ことができる。好ましくは、芳香/香味の含有量は全組成物の0.2~3質量%の範囲内である。

#### 【0074】

一実施形態では、チューインガム中心組成物は製薬的または生物学的に活性である物質を含む。たとえば本明細書中に参照として組み込む国際公開公報第00/25598号に出ている、包括的なリストであるこのような活性物質の例には、薬物、栄養補助食品、防腐剤、pH調整剤、喫煙抑止剤、過酸化水素と咀嚼中に尿素を放出することができる化合物など、口腔および歯の保護または治療用の物質が含まれる。口腔のpHを調整する薬剤の形の活性物質の例には、アジピン酸、コハク酸、フマル酸など酸およびそれらの塩、またはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、酢酸、乳酸、リン酸、グルタル酸の塩、ならびにナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウム、特にマグネシウムおよびカルシウムの炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、硫酸塩、酸化物など許容される塩基が含まれる。

40

#### 【0075】

本発明によるコーティングしたチューインガム要素のガム中心材は、従来の任意のコーティング方法を使用してチューインガム中心材のコーティングを可能にする任意の形状、外

50

形、寸法を有することができる。したがって、ガム中心材は、たとえばペレット、クッション型ペレット、棒、タブレット、チャック、パスティーユ ( p a s t i l l e )、-pill、ボール、球から選択される形にすることができる。

これ以降、本発明を下記の非限定的な実施例および図でさらに詳細に記載する。

#### 【実施例 1】

##### 【0076】

ポリ(酢酸ビニル)の分子量 ( M n ) およびガラス転移温度

ガムベース成分として通常使用されるポリ(酢酸ビニル) ( P V A c ) 樹脂の分子量平均値 ( M n ) およびガラス転移温度 ( T g ) を評価するために、G P C および D S C 測定を実施した。P V A c の平均分子量 ( M n ) は 5 , 1 3 0 g / m o l であり、ガラス転移温度 ( T g ) は 3 3 であつた。

10

#### 【実施例 2】

##### 【0077】

モデル化合物

P V A c に類似した熱特性を有する分解性物質が作成されるような正しいコポリマー比を特定するために、2つの標的分子量、すなわち 3 , 0 0 0 g / m o l および 5 , 0 0 0 g / m o l で、モノマー供給比を変えながら一連の反応を実施した。模範共重合に使用した方法の代表的な例を以下に示す。

##### 【0078】

すべてのガラス器具および攪拌子は使用前に終夜 2 0 0 で乾燥させた。モデル化合物の共重合は、ニートで、24 / 4 0 ジョイントを備えた 4 0 m l 試験管内で実施した。小さなテフロン被膜攪拌子と共に適切な量の - カプロラクトン ( C A P ) と D , L - ラクチド ( D L L ) モノマーおよびオクタン酸錫 ( S O ) 触媒 ( 1 . 4 × 1 0 <sup>-4</sup> モルの S O / 1 モルのモノマー ) を反応容器に加えた。

20

##### 【0079】

上記モデル化合物の共重合の、D S C の結果の概要を表 1 に示す。生じた物質の T g は、供給物中の C A P 含有量の増加に伴って低下する。表 1 は、各コポリマー比で生じた T g を示す。すべての T g データは、加熱速度 1 0 / 分の D S C 実験から、第 2 の加熱走査で測定した。

##### 【0080】

30

#### 【表 1】

試料	供給物中の C A P のモル%	T g (°C)
A	2	29
B	10	23
C	15	19
D	20	11
E	5	38
F	10	30
G	12	26
II	15	22
P V A c	n a	33

40

#### 【実施例 3】

##### 【0081】

ガムベース分析の大量バッチ

モノマー供給比がいずれも 1 0 % C A P の標的分子量 3 , 0 0 0 g / m o l および 5 , 0 0 0 g / m o l のコポリマーの、2つの大量バッチを合成した。前出のように、すべてのガラス器具および攪拌子は使用前に終夜 2 0 0 で乾燥させた。いずれの大スケール反応

50



も、3つ口キャップをはめた1 lの反応釜内で実施した。適切な量のCAPおよびDLLモノマーを、表2に示す適切な比で反応容器に加えた。

生じた物質のDSCおよびGPC分析により、コポリマーのTgが23および31であることが示され、分子量はそれぞれ3,500および5,600 g/molであることが分かった。

生じた物質のDECGATE<sup>13</sup>C NMR分析により、コポリマー中のCAPの取り込み率は9.3および7.6モル%であることが示された。

【0082】

【表2】

	供給物中のCAP%	Tg	Mn
3K	9.3%	23	3,500
5K	7.6%	31	5,600

10

【実施例4】

【0083】

ガムベースの調製

実施例3で調製した2つのコポリマーのバッチを試験するために、ガムベースを調製した。したがって、Mn:3,500 g/molおよびTg=23を有する合成樹脂置換体ポリ(D,L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)(実施例3中で3Kと示す)、ならびにMn:5,600 g/molおよびTg=31を有する合成樹脂置換体ポリ(D,L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)(実施例3中で5Kと示す)を、様々なガムベース配合物中で試験した。

20

様々なガムベース配合物を下記の表3に従って調製した。組成中の量は質量パーセントで示す。

【0084】

【表3】

	標準 (101)	樹脂 置換体1 (102)	樹脂 置換体2 (103)	標準 (107)	樹脂20% 置換体2 (108)	樹脂35% 置換体2 (109)
エラストマー	18%	18%	18%	18%	18%	18%
PVAc	20%	—	—	20%	—	—
樹脂置換体 1	—	20%	—	—	—	—
樹脂置換体 2	—	—	20%	—	20%	35%
天然樹脂	20%	20%	20%	20%	20%	5%
柔軟剤	25%	25%	25%	25%	25%	25%
充てん剤	17%	17%	17%	17%	17%	17%

30

樹脂置換体1: Mn 3,500 g/molおよびTg=23を有するポリ(D,L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)

樹脂置換体2: Mn 5,600 g/molおよびTg=31を有するポリ(D,L-ラクチド-co-ε-カプロラクトン)

【実施例5】

【0085】

合成樹脂置換体とPVAcの比較

TAのタイプAR1000流動計を用いて(流れ掃引100)、実施例3の2つの合成

40

50

分解性樹脂置換体の、剪断速度に対する粘度を評価してP V A cと比較した。この評価の結果は、図1に示す。粘度に関しては、樹脂置換体2は樹脂置換体1よりP V A cに近いことが明らかである。粘度は、ガムの最終感触特性、およびゴムベースやチューインガムの処理特性の、どちらに関しても重要なパラメータである。

#### 【実施例6】

##### 【0086】

合成樹脂置換体を用いて調製したゴムベースの貯留弾性、損失弾性、 $\tan(\quad)$ の評価  
合成樹脂置換体を用いて調製した2つのゴムベース試料(実施例4表3の試料102および103)およびP V A cを用いて調製した標準ゴムベース(実施例4表3の試料101)を、貯留弾性( $G'$ )および損失弾性( $G''$ )に関して評価した。T A I n s t r u 10  
m e n t sのタイプAR1000流動計を用いて流動特性(周波数掃引は70)を測定した。振動測定は、直線粘弾性領域内の応力と、70の温度で、平行板システム( $d = 2.0\text{ cm}$ 、あや目(hatched))を用いて実施した。

##### 【0087】

これら測定の結果を図2に示す。図2から、分解性樹脂置換体の樹脂置換体1および樹脂置換体2をそれぞれ含むゴムベース試料102および103が、これらパラメータにおいて標準のゴムベース(試料101)(従来のゴムベース)に非常に近いことが明らかである。したがって、可塑性(損失弾性)および弾性(貯留弾性)を測定する場合は、合成樹脂置換体を含むゴムベースは標準ゴムベースに類似していることがわかる。可塑性および弾性は、最終チューインガムの感触に重要なパラメータである。また、図2から、これら 20  
のパラメータに関して、樹脂置換体2を含むゴムベース試料が標準により近いこともわかる。

#### 【実施例7】

##### 【0088】

#### 咀嚼プロファイル

合成分解性樹脂置換体の樹脂置換体1および樹脂置換体2をもったゴムベースを含むチューインゴム試料(それぞれ試料102および103)の咀嚼プロファイルを試験するために、ガムの中心材を咀嚼機(C F J a n s s o n)で咀嚼した。咀嚼の回数は1 H z に設定し、唾液としてp H緩衝液を使用し、温度は37に設定した。咀嚼時間は15秒間、30秒間、60秒間、120秒間に設定した。咀嚼後、噛んだ食い戻し(c u d)をT A I n s t r u m e n t sのタイプAR1000流動計で、周波数走査で測定した。これら測定の結果を図3に示し、この図で咀嚼時間に対する複素弾性( $G^*$ )および $\tan(\quad)$ は、咀嚼中の感触の変化を図示するように示されている。 30

##### 【0089】

図3の複素弾性から明らかにわかるように、合成分解性樹脂置換体の樹脂置換体1を含む試料(102)および樹脂置換体2を含む試料(103)のどちらも、標準のチューインゴム(101)に非常に近く、樹脂置換体2(103)が標準に最も近い傾向がある。これらの観測は、上記実施例5で得られた流動データを裏付けている。

#### 【実施例8】

##### 【0090】

#### 硬度

合成分解性樹脂置換体の樹脂置換体1および樹脂置換体2を含む2つのチューインゴム試料(それぞれ試料102および103を含む)を、硬度について、標準チューインゴム調製物と比較した。試験試料の硬度は、4 mmのD I A C Y L I N D E R S T A I N L E S Sを備えたI n s t r o nの装置を用いて25 mm/分の速度で、チューインガムの塊内に3.5 mmの試験距離を使用して、圧縮荷重試験によって試験した。

この実験の試験結果(N)を下記の表4に示す。

##### 【0091】

#### 【表4】

	硬度 (N)、5回の平均	標準偏差 (N)
標準チューインガム (101)	10.9	2.0
樹脂置換体1の試料 (102)	7.9	1.2
樹脂置換体2の試料 (103)	10.4	2.1

## 【0092】

上記の表4からわかるように、硬度に関して、樹脂置換体1および2を含むチューインガム試料は標準試料に非常に近い。樹脂置換体2を有するガムベースが標準ガムベースに最も近い。これらの観測は、実施例5（粘度）および実施例7（複素弾性）で得た流動性データを裏付けている。

10

## 【実施例9】

## 【0093】

合成樹脂PVAcおよび天然樹脂のガムベース置換

合成樹脂置換体の樹脂置換体2が、ガムベースに利用する合成樹脂PVAcと天然樹脂のどちらをも置き換えるのに適しているかを試験するために、実験を行った。したがって、20%の天然樹脂と20%のPVAcを含む標準ガムベース（表4、試料107）を、20%の樹脂置換体2（20%のPVAcを置換）と20%の天然樹脂を含むガムベース（表4、試料108）、および35%の樹脂置換体2（20%のPVAcと15%の天然樹脂を置換）と5%の天然樹脂を含むガムベースとそれぞれ比較した。したがって、試料109中の天然樹脂の量は、標準ガムベース（試料107）に比べて75%減少した。したがって、TA InstrumentsのタイプAR1000流動計を使用して以下の流動パラメータを測定した。すなわち、周波数に対する $G^*$ と $\tan \delta$ 、および剪断速度に対する粘度を測定した。

20

## 【0094】

これら流動測定の結果を図4および図5に示す。

図4からわかるように、20および35%の樹脂置換体を含むガムベース試料（試料108および109）の粘度値は、標準ガムベース（試料107）に非常に近い。

$G^*$  および  $\tan \delta$  の周波数掃引を周波数の関数として示す図5から、PVAcを樹脂置換体2（試料108）で置換することにより、標準ガムベース（試料107）に類似したガムベースが生じることがわかる。図5からさらに、PVAcと天然樹脂の75%を樹脂置換体2で置換することにより（試料109）、測定した流動特性に関して僅かに圧縮されており（より高い $G^*$ ）、可塑性がある（より高い $\tan \delta$ ）が、標準ガムベース（試料107）に近いガムベースが生じることがわかる。

30

## 【実施例10】

## 【0095】

標準チューインガムベース配合物中のPVAcと天然樹脂の置換

標準ペパーミントチューインガム配合物中のPVAcと天然樹脂を樹脂置換体2で置換したガムベースを試験するために、以下の実験を実施した。

3つのチューインガム配合物を、i) 20%のPVAcおよび20%の天然樹脂を用いた標準ガムベース（表3、試料107）、ii) 20%の樹脂置換体2および20%の天然樹脂を含むガムベース（表3、試料108）、iii) 35%の樹脂置換体2および5%の天然樹脂を含むガムベース（表3、試料109）を用いて調製した。

40

標準ペパーミントチューインガム配合物を以下の表5に従って調製した。

## 【0096】

## 【表5】

	質量%
ガムベース	41.50
ソルビトール粉末	40.50
マルチトールシロップ	5.50
キシリトール粉末	10.50
ペパーミント油	1.0
メントール	0.30
メントール粉末	0.20
ペパーミント粉末	0.20
アスパルテーム	0.20
アセスルファム	0.10

10

## 【0097】

調製した3つのチューインガム配合物を、チューインガムプロファイルとして測定した $G^*$ および $\tan(\quad)$ に関して評価した。

図6は、標準(107)ならびに20%(108)および35%(109)の量で樹脂置換体2を含む試料のチューインガムプロファイルを示す。

図6から、20%の樹脂置換体2(108)および35%の樹脂置換体2(109)を含むガムベースを用いた2つのチューインガム配合物は、初期段階、すなわち咀嚼開始から45秒まではやや軟らかいことがわかる。60秒後では、試料107と108の間に差はない。試料107および108の $\tan(\quad)$ 値も類似している。上記の流動性の結果は、樹脂置換体2はPVAcと比べて類似した特性を有していることを裏付けている。

20

さらに、3つのチューインガム組成物の硬度をInstronの硬度法によって評価した。これら測定の結果を表6に示す。

## 【0098】

## 【表6】

チューインガム配合物	硬度(N) ; 5回の平均値	標準偏差(N)
標準ガムベース(107)	20.4	0.7
20%の樹脂置換体2を含むガムベース(108)	20.4	0.7
35%の樹脂置換体2を含むガムベース(109)	27.1	0.6

30

## 【0099】

表6から分かるように、硬度測定から得られた結果は上記実施例9で得られたデータを裏付けており、試料108は標準(107)と比べて類似した特性を有している。したがって、35%の樹脂置換体2を含むガムベース(109)に基づいたチューインガム配合物は試料107および108に比べて最初の咀嚼がやや硬いことがわかる。

40

## 【実施例11】

## 【0100】

試験チューインガムの知覚プロファイル分析

3つのチューインガム試料を、ISO 8598標準に従って作成した試食ブース内で、室温で、無作為化した3つの数字のコードを記した40mlの無味プラスチックカップ中で知覚検査員に与えることによって試験した。0~1分間(初期段階)、2~3分間(中間段階)、4~5分間(最終段階)咀嚼した後にそれぞれの試験試料を評価した。試験した各試料の間に、検査員に3分間の休憩を取らせた。

## 【0101】

50

以下の標準パラメータを評価した。すなわち、ペパーミントの香味、メントール、香味の強度、歯への粘着度、苦味度、開始軟度、体積、軟らかさ、甘味度、オフノート、滑らかさ、弾性度である。これらのパラメータそれぞれに対して、検査員は0～15の任意スケールでその評価を提供した。得たデータを、F I Z Zコンピュータプログラム（F r e n c h B i o S y s t e m）を用いて処理し、結果を図7～9に示す知覚プロファイルダイアグラムに変換した。

#### 【0102】

3つの段階すべてでの、試験チューインガム間の主な違いは以下のとおりであった。20および35%の樹脂置換体2を含むチューインガムは、標準に比べて軟度が高かったが、初期軟度では109が最も硬い配合物である（これは上記実施例10の硬度の結果を裏付ける）。 10

20および特に35%樹脂置換体2を含むチューインガムでは、標準の配合物に比べて歯への粘着度が低かった。

標準よりも置換樹脂試料で弾性および体積が低いことが見出されたが、これは、天然樹脂量の低減により感触がより軟らかく、程良くより可塑的になったことによって説明することができる。

#### 【実施例12】

#### 【0103】

非粘着性試験

表3に提示したガムベースの粘着性を、S M S C h e n - H o s e n y D o u g h S t i c k i n e s s R i gを使用した、I n s t r o nの装置を利用することによって試験した。測定前にチューインガム咀嚼機でチューインガムを5分間咀嚼した。I n s t r o nに設定した条件は、0.5mm/秒でチューインガムに接触するようにクロスヘッドを下ろし、その後10Nでプローブ（ステンレス鋼）を近づけることである。応力を弛緩させるために保持時間5秒を使用した。プローブの離脱速度は10mm/秒であった。測定した粘着力を表7に示す。 20

#### 【0104】

#### 【表7】

	標準 (101)	樹脂置換 体1 (102)	樹脂置換 体2 (103)	標準 (107)	樹脂20% 置換体2 (108)	樹脂35% 置換体2 (109)
結果 (N) 平均	4.32	4.19	2.33	7.06	3.81	1.66
標準偏差	0.24	0.33	0.45	1.67	0.50	0.13

30

#### 【0105】

P V A cが樹脂置換体2で置換されているガムベース（試料103）は、標準ガムベース（101）および試料102に比べて粘着性が低減されていることが、表7から明らかにわかる。

さらに、P V A cおよび天然樹脂の75%を樹脂置換体2で置き換えた場合、さらなる粘着性の低減が観測された（試料109）。したがって、標準ガムベース（107）の7.06と比較して、試料109では粘着性は1.66であった。 40

2つの標準配合物間（101と107）の粘着性の差は、2つのガムの作成からの時間の差によって引き起こされている。（101、102、103同齢）（107、108、109同齢）。

#### 【実施例13】

#### 【0106】

分解性試験

特許請求の範囲で特定されたチューインガムは、少なくとも1つの分解性ポリエステルポリマーを含む。

50

分解の速度を試験するために、使用した置換ポリマー（ポリ（D，L-ラクチド-co-  
-カプロラクトン）の安定性を試験した。

【0107】

安定性試験は、気候を制御した部屋で以下の条件で実施した。

温度：30

相対湿度：70%

分解の速度は、GPC法で測定した分子量の損失によって表す。

図10は、50日間の保管後に置換体が分解し始めることを示す。180日後では、置換体の分子量は開始値の約10%にまで低下する。

【図面の簡単な説明】

10

【0108】

【図1】合成樹脂置換体とPVAcとの比較を、剪断速度に対する粘度によって示す図である。

【図2】標準ガムベース（101）、合成樹脂置換体の樹脂置換体1（102）、樹脂置換体2（103）を用いて調製したガムベースの、貯蔵弾性率および損失弾性率と周波数掃引を示す図である。

【図3】標準の、ならびに合成分解性樹脂置換体の樹脂置換体1（102）および樹脂置換体2（103）を含む試料のチューインガムプロファイルを示す図である。

【図4】標準ガムベース（107）、およびPVAcと天然樹脂が樹脂置換体1（108）と樹脂置換体2（109）で置換されているガムベースの流動測定値を、剪断速度に対する粘度によって示す図である。

20

【図5】標準ガムベース（107）、およびPVAcと天然樹脂が樹脂置換体1（108）と樹脂置換体2（109）で置換されているガムベースの流動測定値を、周波数に対する複素弾性（ $G^*$ ）および $\tan(\delta)$ によって示す図である。

【図6】標準（107）の、ならびに樹脂置換体2を20%（108）および35%（109）の量で含む試料のチューインガムプロファイルを示す図である。

【図7】標準（107）の、ならびに樹脂置換体2を20%（108）および35%（109）の量で含む試料の知覚プロファイル分析（初期段階）を示す図である。

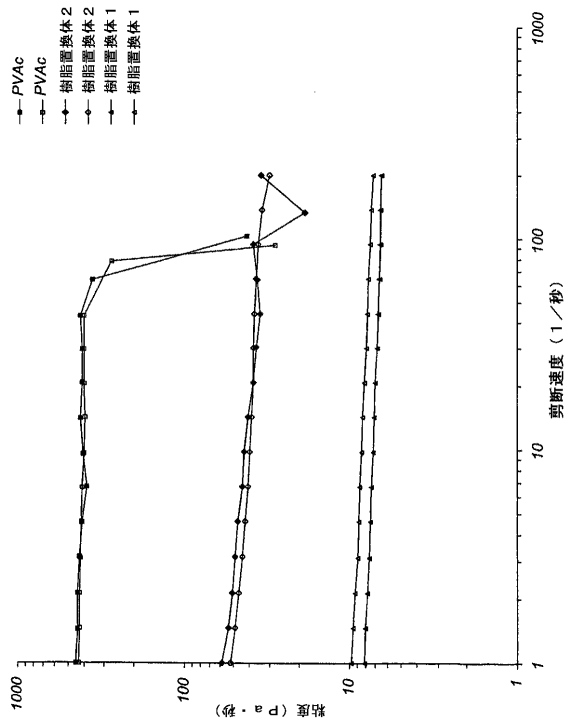
【図8】標準（107）の、ならびに樹脂置換体2を20%（108）および35%（109）の量で含む試料の知覚プロファイル分析（中間段階）を示す図である。

30

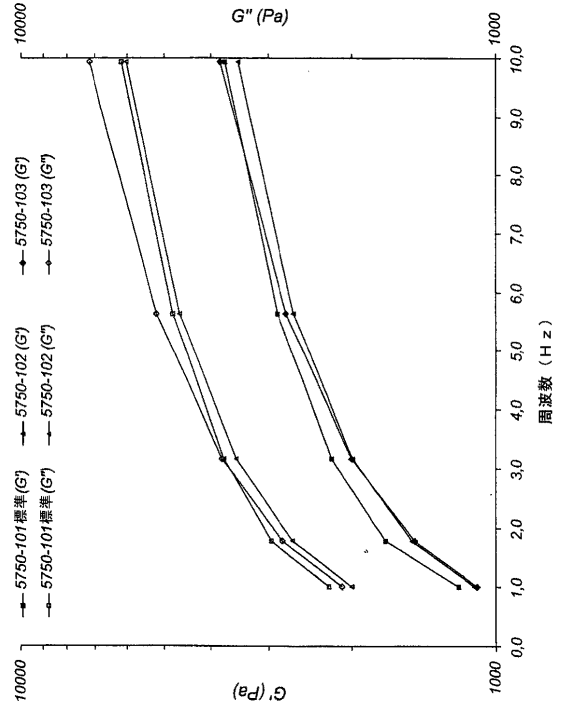
【図9】標準（107）の、ならびに樹脂置換体2を20%（108）および35%（109）の量で含む試料の知覚プロファイル分析（最終段階）を示す図である。

【図10】時間の関数として $M_n$ の損失として測定した樹脂置換体の分解を示す図である。

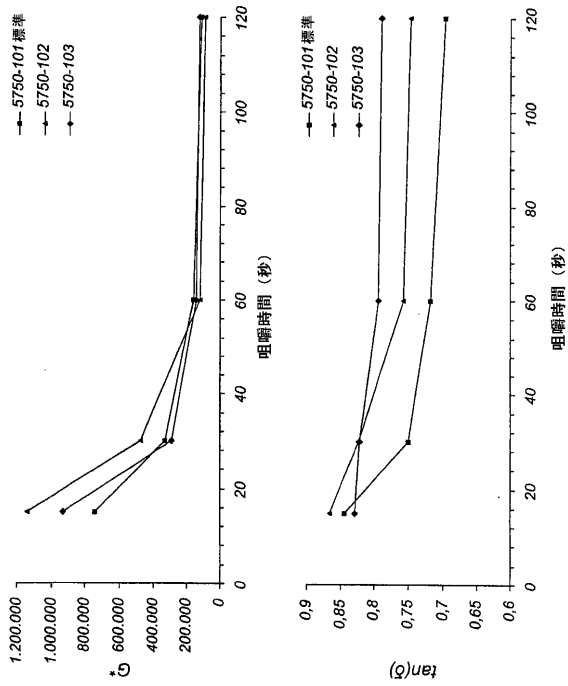
【図 1】



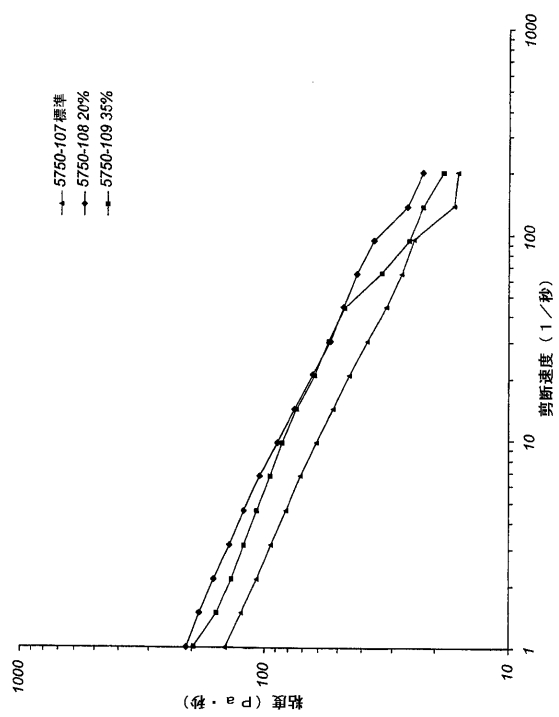
【図 2】



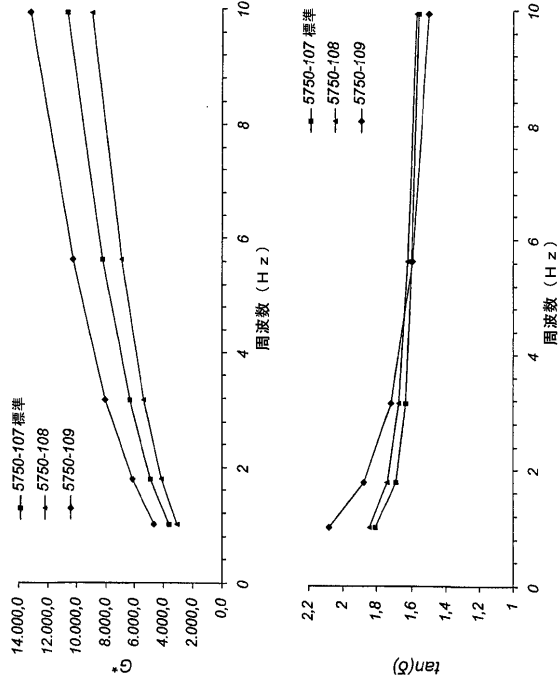
【図 3】



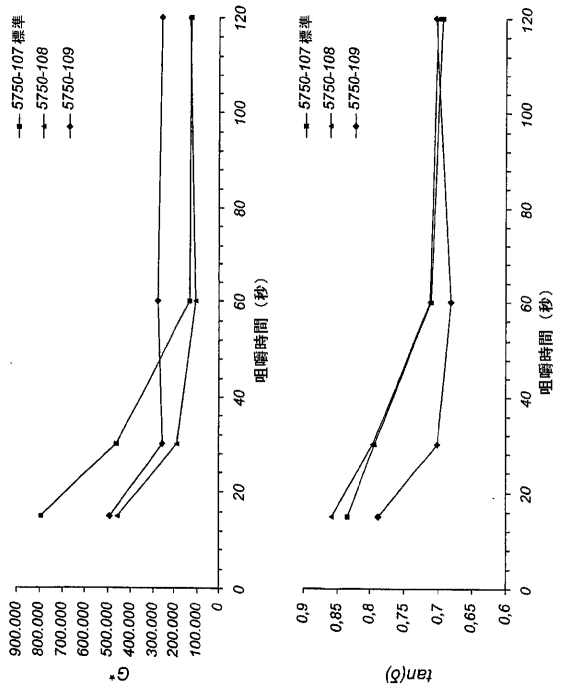
【図 4】



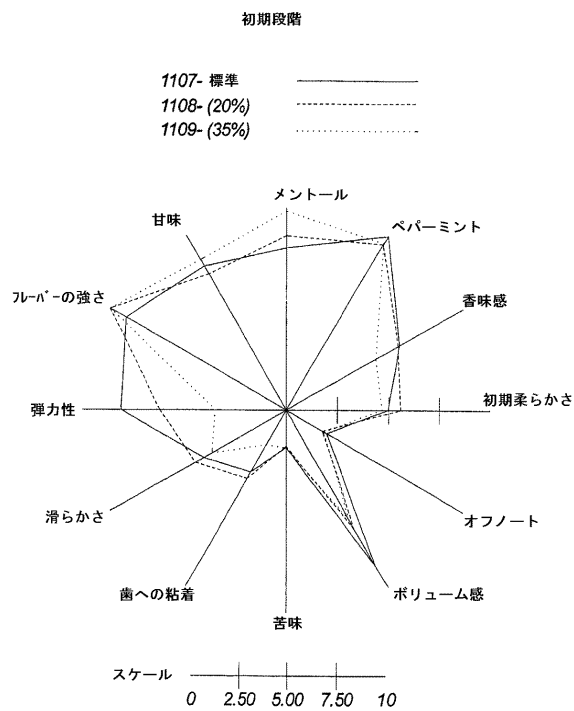
【図 5】



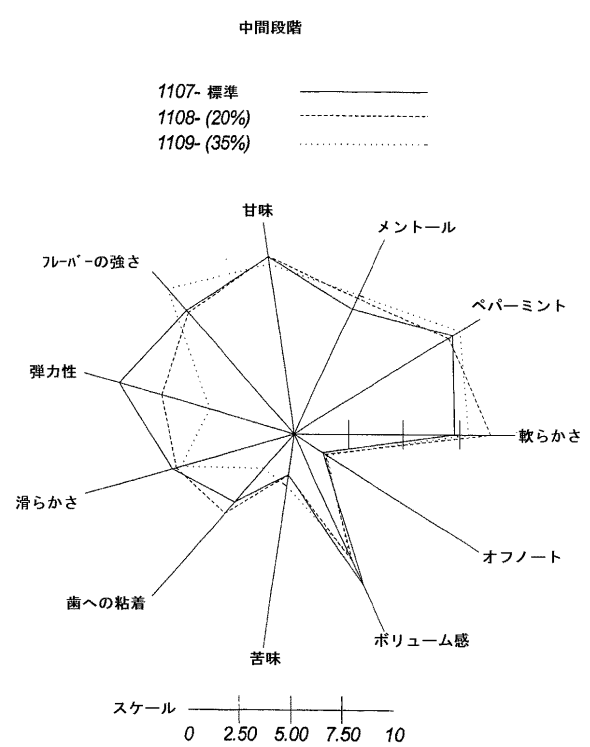
【図 6】



【図 7】

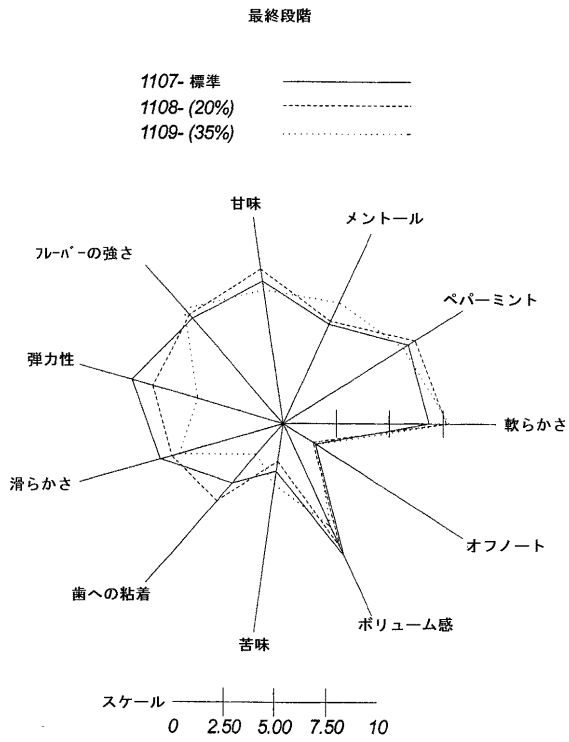


【図 8】

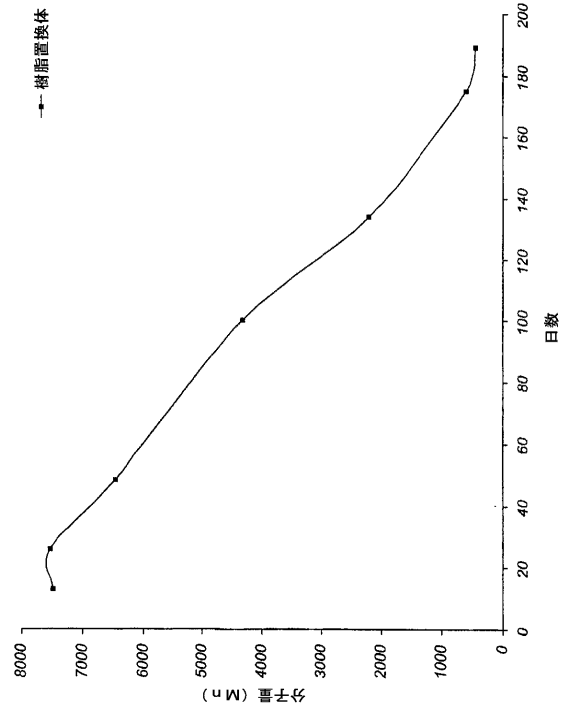




【図 9】



【図 10】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
3 October 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/076228 A1

(51) International Patent Classification: A23G 3/30

(21) International Application Number: PCT/DK02/00201

(22) International Filing Date: 25 March 2002 (25.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
PA 2001 00493 23 March 2001 (23.03.2001) DK  
60/303,095 6 July 2001 (06.07.2001) US(71) Applicant (for all designated States except US): DANDY  
A/S [DK/DK]; Dandyvej 19, DK-7100 Vejle (DK).

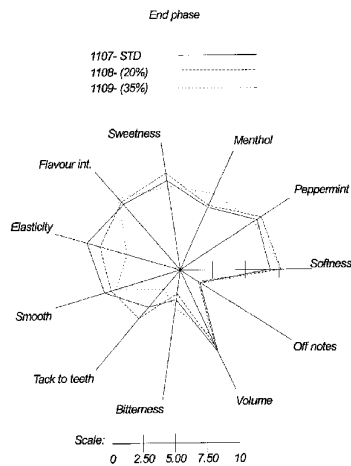
(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): WITTORFF, Helle

[DK/DK]; Hegnsgårdsvej 63, DK-7120 Vejle (DK). AN-  
DERSEN, Lone [DK/DK]; Gl. Strandvej 1, DK-5500  
Middelfart (DK). ISAKSEN, Anette [DK/DK]; Ren-  
ningsminde 22, DK-6000 Kolding (DK). STOREY,  
Robson [US/US]; 111 Holly Drive, Hattiesburg, MS  
39402 (US).(74) Agent: PATENTGRUPPEN APS; Arøsgården,  
Aaboulevarden 31, DK-8000 Århus C (DK).(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AT  
(utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE  
(utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE,  
EG (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GL,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Continued on next page]

(54) Title: DEGRADABLE RESIN SUBSTITUTE FOR CHEWING GUM

(57) Abstract: There is provided, a novel degradable  
gum resin replacement compound, which is generally  
applicable for chewing gum formulations. In particular,  
a gum base and a chewing gum comprising a polyester  
co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic  
esters and wherein the co-polymer has a glass transition  
temperature ( $T_g$ ) in the range from 20 to 38 °C.

WO 02/076228 A1

WO 02/076228 A1



SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**Published:**  
— with international search report

(84) **Designated States (regional):** ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

1

**DEGRADABLE RESIN SUBSTITUTE FOR CHEWING GUM****FIELD OF THE INVENTION**

5 The present invention pertains to the field of chewing gum. In particular, there is provided a novel degradable resin replacement compound, which is generally applicable for chewing gum formulations. The present invention provides a gum base and a chewing gum comprising a polyester co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic esters and wherein the co-polymer has a glass transition  
10 temperature (Tg) in the range from 20 to 38°C.

**TECHNICAL BACKGROUND AND PRIOR ART**

It is generally recognised that chewing gum that is dropped in indoor or outdoor  
15 environments gives rise to considerable nuisances and inconveniences due to fact that the dropped gum sticks firmly to e.g. street and pavement surfaces and to shoes and clothes of people being present or moving in the environments. Adding substantially to such nuisances and inconveniences is the fact that currently available chewing gum products are based on the use of elastomeric and resinous polymers of  
20 natural or synthetic origin that are substantially non-degradable in the environment.

City authorities and others being responsible for cleanliness of indoor and outdoor environments therefore have to exercise considerable efforts to remove dropped chewing gum, such efforts, however, being both costly and without satisfactory  
25 results.

There have been attempts to reduce the nuisances associated with the widespread use of chewing gum e.g. by improving cleaning methods to make them more effective with regard to removal of dropped chewing gum remnants or by incorporating anti-sticking agents into chewing gum formulations. However, none of these precautions  
30 have contributed significantly to solving the pollution problem.

**CONFIRMATION COPY**

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

2

The past two decades have seen an increasing amount of interest paid to synthetic polyesters for a variety of applications ranging from biomedical devices to gum bases. Many of these polymers are readily hydrolysed to their monomeric hydroxy-acids, which are easily removed by metabolic pathways. Biodegradable polymers are  
5 e.g. anticipated as alternatives to traditional non- or low-degradable plastics such as poly(styrene), poly(isobutylene), and poly(methyl-methacrylate).

Thus, it has recently been disclosed, e.g. in US 5,672,367 that chewing gum may be made from certain synthetic polymers having in their polymer chains chemically  
10 unstable bonds that can be broken under the influence of light or hydrolytically into water-soluble and non-toxic components. The claimed chewing gum comprises at least one degradable polyester polymer obtained by the polymerisation of cyclic esters, e.g. based on lactides, glycolides, trimethylene carbonate and  $\epsilon$ -caprolactone. It is mentioned in this patent that chewing gum made from such polymers that are  
15 referred to as biodegradable are degradable in the environment.

US 6,153,231 discloses degradable chewing gum bases which comprises poly(lactic acid) co-polymers selected from poly(lactid acid-dimer-fatty acid-oxazoline)  
20 copolymers and poly(lactic acid-diol-urethane) copolymers.

In general, a chewing gum composition typically comprises a water-soluble bulk portion, a water-insoluble gum base portion and typically water-insoluble flavouring agents.

25 The water-insoluble gum base generally comprises elastomers, resin compounds, fats and oils, waxes, emulsifiers, softeners and inorganic fillers. The resin compounds are contributing to obtain the desired masticatory properties and acting as plasticizers for the elastomers of the gum base composition.

30 Resin in conventional chewing gum bases typically include synthetic resins such as poly(vinyl acetate) (PVAc) and natural resins such as rosin esters which are often referred to as ester gums. Additionally, natural resins such as glycerol esters of

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

3

partially hydrogenated rosins, glycerol esters of polymerised rosins, glycerol esters of partially dimerised rosins, glycerol esters of tall oil rosins, pentaerythritol esters of partially hydrogenated rosins, methyl esters of rosins, partially hydrogenated methyl esters of rosins and pentaerythritol esters of rosins are typically applied in chewing gum bases. Other resinous compounds typically applied in chewing gum bases include synthetic resins such as terpene resins derived from alpha-pinene, beta-pinene, and/or d-limonene and natural terpene resins.

The synthetic resin polyvinyl acetate (PVAc) is substantially non-degradable in the environment and thus the use of this resin polymer in gum bases has a high influence on the non-degradability of chewing gum. PVAc is usually added to a gum base in amounts dependent upon the molecular weight range, and thereby i.a. provides stretch or elasticity to the gum base. The total amount of PVAc used in a gum base composition is usually from about 5% to 95% by weight based on the total gum base composition. Typically, the amount of PVAc in chewing gum bases is in the range of 10-30%, and thus constitute a major part of the entire gum base composition. As this synthetic resin is substantially non-degradable in the environment, this component in the gum base contributes significantly to the overall non-degradability of chewing gum based on such gum bases.

It has now been found that it is possible, in a gum base composition, to replace polyvinyl acetate (PVAc) gum resin completely with a degradable polyester co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic esters and wherein the co-polymer has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) in the range from 20 to 38°C without losing the rheological properties of the gum base. Thus, it has been found by the present inventors that by replacing PVAc with a degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and ε-caprolactone, it is possible to prepare gum bases and chewing gum based on these resins, which have the same or similar rheological properties (such as plasticity (loss modulus) and elasticity (storage modulus)) as conventional gum bases prepared with PVAc.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

4

US5,672,367 describes generically polyester polymers obtainable by the polymerisation of cyclic esters. Explicitly is disclosed a co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone with a glass transition temperature ( $T_g$ ) of 15°C (Example 1) and a co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone with a  
5 glass transition temperature ( $T_g$ ) of -10°C (Example 2).

Additionally, it has been found by the present inventors that it is possible to replace natural resin components such as natural rosin esters with a degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone. It is well known that natural resins are  
10 substantially non-degradable in the environment. As they typically constitutes between 10 to 50% of the entire gum base composition, the replacement of this component of the gum base with a degradable component highly improve the general degradability of the gum base.

#### 15 SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention pertains in a first aspect to a gum base comprising a polyester co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic esters and wherein the co-polymer has a glass transition temperature ( $T_g$ ) in the range from 20 to 38°C.  
20

In a further aspect there is provided a chewing gum comprising a polyester co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic esters and wherein the co-polymer has a glass transition temperature ( $T_g$ ) in the range from 20 to 38°C.

25 According to a further embodiment of the invention, a chewing gum or a gum base may comprise a partly substituted functional group, here a resin and where the substituted functional group is bio-degradable.

According to a further embodiment of the invention, it has been determined that  
30 conventional non-biodegradable functional groups as such may be substituted by other rheologically matching bio-degradable polymers.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

5

## DETAILED DISCLOSURE

Without being limited to theory, it is believed that a suitable strategy for creation of a resin substitute is to correctly match the glass transition (T<sub>g</sub>) of the resin to be replaced.

A preferred resin to replace is low molecular weight PVA, which has a glass transition (T<sub>g</sub>) of about 33°C.

10 Accordingly, it is preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) in the range from 25 to 37°C, more preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) in the range from 28 to 35°C, even more preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) in the range from 30 to 35°C, and most preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) in the range from 31 to 34°C

It is preferred to create a copolymer consisting of a high T<sub>g</sub> monomer and a low T<sub>g</sub> monomer. An intermediate T<sub>g</sub> may then be attained based upon the exact mole ratios of the two monomers. In principle one may theoretically use any combination of one or more high T<sub>g</sub> monomers and one or more low T<sub>g</sub> monomers.

Preferably is used a high T<sub>g</sub> monomer selected from the group of monomers consisting of D,L-lactide, L-lactide and glycolide; and a low T<sub>g</sub> monomer selected from the group consisting of ε-caprolactone, δ-valerolactone, trimethylene carbonate (TMC) and dioxanone.

Preferred combinations are:

D,L-lactide/ε-caprolactone

30 D,L-lactide/TMC

D,L-lactide/δ-valerolactone

D,L-lactide/dioxanone



WO 02/076228

PCT/DK02/00201

6

- D,L-lactide in combination with any two low Tg monomers  
 D,L-lactide in combination with any three low Tg Monomers  
 D,L-lactide in combination with all four low Tg Monomers
- 5 L-lactide/ $\epsilon$ -caprolactone  
 L-lactide/TMC  
 L-lactide/ $\delta$ -valerolactone  
 L-lactide/dioxanone  
 L-lactide in combination with any two low Tg monomers
- 10 L-lactide in combination with any three low Tg Monomers  
 L-lactide in combination with all four low Tg Monomers
- D,L-lactide/glycolide/ $\epsilon$ -caprolactone  
 D,L-lactide/glycolide/TMC
- 15 D,L-lactide/glycolide/ $\delta$ -valerolactone  
 D,L-lactide/glycolide/dioxanone  
 D,L-lactide/glycolide in combination with any two low Tg monomers  
 D,L-lactide/glycolide in combination with any three low Tg Monomers  
 D,L-lactide/glycolide in combination with all four low Tg Monomers
- 20 L-lactide/glycolide/ $\epsilon$ -caprolactone  
 L-lactide/glycolide/TMC  
 L-lactide/glycolide/ $\delta$ -valerolactone  
 L-lactide/glycolide/dioxanone
- 25 L-lactide/glycolide in combination with any two low Tg monomers  
 L-lactide/glycolide in combination with any three low Tg Monomers  
 L-lactide/glycolide in combination with all four low Tg Monomers
- glycolide/ $\epsilon$ -caprolactone
- 30 glycolide/TMC  
 glycolide/ $\delta$ -valerolactone  
 glycolide/dioxanone

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

7

glycolide in combination with any two low Tg monomers  
 glycolide in combination with any three low Tg Monomers  
 glycolide in combination with all four low Tg Monomers

- 5 D,L-lactide/L-lactide/ $\epsilon$ -caprolactone  
 D,L-lactide/L-lactide/TMC  
 D,L-lactide/L-lactide/ $\delta$ -valerolactone  
 D,L-lactide/L-lactide/dioxanone

- D,L-lactide/L-lactide in combination with any two low Tg monomers  
 10 D,L-lactide/L-lactide in combination with any three low Tg Monomers  
 D,L-lactide/L-lactide in combination with all four low Tg Monomers

- D,L-lactide/L-lactide/glycolide/ $\epsilon$ -caprolactone  
 D,L-lactide/L-lactide/glycolide/TMC  
 15 D,L-lactide/L-lactide/glycolide/ $\delta$ -valerolactone  
 D,L-lactide/L-lactide/glycolide/dioxanone

D,L-lactide/L-lactide/glycolide in combination with any two low Tg monomers  
 D,L-lactide/L-lactide/glycolide in combination with any three low Tg Monomers  
 D,L-lactide/L-lactide/glycolide in combination with all four low Tg Monomers

20

Below is described a preferred embodiment relating to a gum base comprising a degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone and a chewing gum comprising a co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone.

- The different embodiments of a gum base below are also relevant for a gum base as  
 25 described above.

- It is a major objective of the present invention to provide gum bases for chewing gum which results in chewing gum products that following chewing are more readily degraded in the environment if improperly dropped or discarded here by the user  
 30 and/or which, relative to chewing gum comprising conventional non-degradable polymers can be removed more readily mechanically and/or by the use of cleaning agents.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

8

Accordingly, the chewing gum base provided herein is a gum base which when applied in chewing gum, renders the chewing gum more capable of undergoing a physical, chemical and/or biological degradation whereby e.g. dumped chewing gum waste becomes more readily removable from the site of dumping or is eventually disintegrated to lumps or particles which are no longer recognisable as being chewing gum remnants. The degradation or disintegration of the gum base provided herein can be effected or induced by physical factors such as temperature, light, moisture, by chemical factors such as hydrolysis caused by a change in pH or by the action of appropriate enzymes capable of degrading the co-polymers according to the invention.

Accordingly, it is one objective of the present invention to provide a gum base comprising a degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone. As mentioned above, it has been found possible, by applying such a co-polymer, to completely replace the synthetic and substantially non-degradable gum resin polyvinyl acetate, PVAc, which is typically applied in chewing gum compositions. Surprisingly, as will appear from the following examples, this replacement can be made without impairing the rheological properties of the gum base and the chewing gum made from such gum bases. Thus, it is possible to obtain rheological properties (such as plasticity (loss modulus) and elasticity (storage modulus)) which are similar to conventional gum bases prepared with PVAc. Plasticity and elasticity are parameters that are essential for the texture in the final chewing gum.

Furthermore, a degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone co-polymer may in useful embodiments replace natural resin components in gum bases such as natural rosin esters which are well known to be substantially non-degradable in the environment. As natural resins such as natural rosin esters, are derived from natural sources such as from the oleoresin from pine trees, the composition and the quality of the natural resin may not be constant. This can give rise to certain variation problems when preparing gum bases for chewing gum, as the uniformity of the composition of each batch is of outmost importance.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

9

Accordingly, the present invention provides a solution to the above problem with respect to the composition and varying quality of natural resins.

In addition, it has been found by the present inventors that by applying a degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone as a PVAc and/or natural resin substitute the resulting gum base, and hence the chewing gum prepared from such a gum base, is less sticky than chewing gum prepared from standard gum base not containing the co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone. Accordingly, it is a further objective of the present invention to provide a chewing gum which is less sticky than a chewing gum prepared from a standard gum base not comprising poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone).

The preparation of a co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone can be performed by various suitable polymerisation processes which are well known in the art, e.g. by ring opening polymerisation (ROP) in the presence of an appropriate catalyst. Accordingly, in one embodiment stannous octoate (SO) may advantageously be applied as a catalyst and a low molecular weight alcohol (e.g. propylene glycol) as initiator to polymerise a mixture of D,L-lactide (racemic mixture) and  $\epsilon$ -caprolactone monomers and in order to obtain poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone).

In a useful embodiment, the poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) co-polymer is synthesised to have a specific mol:mol ratio between the D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone monomers. Accordingly, in one useful embodiment of the present invention the co-monomer mol:mol ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) is in the range of 80:20 to 99:1 (mol:mol), including the range of 92:8 to 94:6 (mol:mol). In one specific embodiment the mol:mol ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is about 93:7 (mol:mol). The mol:mol ratio of the poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) co-polymer may advantageously be determined by means of e.g.  $^{13}\text{C}$  NMR-analysis.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

10

In further useful embodiments, the molecular weight of the poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) co-polymer in the gum base according to the invention is in the range of 1.500 - 9.000 g/mol, including the range of 2.000 - 8.000 g/mol, including the range of 3.000 - 7.000 g/mol, such as the range of 3.500 - 6.000.

5

As will be illustrated by the following examples, in one aspect of the invention a useful gum base may comprise a poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) co-polymer having a mol:mol ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone of about 91:9, and a molecular weight of about 3.500 g/mol. In another aspect of the present invention, the gum base according to the invention may comprise a poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) having a mol:mol ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone of about 93:7 and a molecular weight of about 5.000 g/mol.

10

Accordingly, it will be appreciated that the molecular weight and the mol:mol ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone of the co-polymer may be individually adjusted, by applying different polymerisation conditions, in order to obtain the desired rheological characteristics of the gum base in which the copolymer is intended to be applied. Thus, it is contemplated that a wide range of different molecular weights of the co-polymer may be useful in accordance with the invention, and that a wide range of different mol:mol ratios between the D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone monomers may be advantageously applied.

15

20

An important rheological feature for gum bases which are applied in chewing gum compositions, is the glass transition temperature (T<sub>g</sub>). As used herein, the glass transition temperature means the temperature at which the ratio of the storage modulus G' (elasticity) and the loss modulus G'' (plasticity) equals one. Storage modulus G' and loss modulus G'' of polymers may in general be determined by applying a rheometer such as AR1000 from TA Instruments.

25

30

In a presently preferred embodiment the gum base according to the invention comprises a poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) co-polymer having a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) the range of 15-40°C, including the range of 20-30°C. In

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

11

one specific embodiment, it has been found, as will appear from the following examples, that a gum base comprising a poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) co-polymer having a molecular weight of about 3,500 g/mol and a Tg in the range of 21-25°C, has rheological properties which are similar to gum bases not comprising the degradable co-polymer. Thus, it was found that by replacing the PVAc in the gum base with such a degradable poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) co-polymer, it was possible to obtain rheological properties which were similar to a standard gum base not containing the poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) co-polymer having these specific characteristics.

10 In a further embodiment, gum bases comprising poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) co-polymers having a molecular weight of 5,000 g/mol and a Tg in the range of 25-40°C, including the range of 30-35°C are useful for replacing the PVAc component and the natural resin component in a standard gum base.

15 As was mentioned above, the present invention also provides a chewing gum comprising a co-polymer consisting of D,L-lactide and ε-caprolactone. Accordingly, there is provided a chewing product which is based on the gum base according to the invention which is disclosed herein.

20 As used herein, the expressions "gum base" refers in general to the water insoluble part of the chewing gum which typically constitutes 10 to 99% by weight including the range of 25 -60% by weight of the total chewing gum formulation. Chewing gum base formulations typically comprises one or more elastomeric compounds which may be of synthetic or natural origin, one or more resin compounds which may be of synthetic or natural origin, fillers, softening compounds and minor amounts of miscellaneous ingredients such as antioxidants and colorants, etc.

25 Thus, it is within the scope of the invention that the gum base part, in addition to the degradable co-polymer consisting of D,L-lactide and ε-caprolactone, contains a proportion of non-degradable polymeric elastomers and/or resins which may be of natural or synthetic origin. The proportion of such non-degradable polymers may be

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

12

in the range of 1-99% by weight including the range of 5 to 90% by weight such as in the range of 10-50% by weight.

In this context, useful synthetic elastomers include, but are not limited to, synthetic  
5 elastomers listed in Food and Drug Administration, CFR, Title 21, Section 172.615, the Masticatory Substances, Synthetic) such as polyisobutylene with a gas pressure chromatography (GPC) average molecular weight in the range of about 10,000 to about 1,000,000 including the range of 50,000 to 80,000, isobutylene-isoprene copolymer (butyl elastomer), styrene-butadiene copolymers e.g. having styrene-  
10 butadiene ratios of about 1:3 to about 3:1, polyisoprene, polyethylene, vinyl acetate-vinyl laurate copolymer e.g. having a vinyl laurate content of about 5 to about 50% by weight such as 10 to 45% by weight of the copolymer, and combinations hereof.

It is e.g. common in the industry to combine in a gum base a synthetic elastomer  
15 having a high molecular weight and a low-molecular-weight elastomer. Presently preferred combinations of synthetic elastomers include, but are not limited to, polyisobutylene and styrene-butadiene, polyisobutylene and polyisoprene, polyisobutylene and isobutylene-isoprene copolymer (butyl rubber) and a combination of polyisobutylene, styrene-butadiene copolymer and isobutylene  
20 isoprene copolymer, and all of the above individual synthetic polymers in admixture with polyvinyl acetate, vinyl acetate-vinyl laurate copolymers, respectively and mixtures thereof.

Useful natural non-degradable elastomers include the elastomers listed in Food and  
25 Drug Administration, CFR, Title 21, Section 172.615, as "Masticatory Substances of Natural Vegetable Origin" including natural rubber compounds such as smoked or liquid latex and guayule and other natural gums including jelutong, lechi caspi, massaranduba balata, sorva, perillo, rosindinha, massaranduba chocolate, chicle, nispero, gutta hang kang, and combinations thereof. The preferred synthetic  
30 elastomer and natural elastomer concentrations vary depending on whether the chewing gum in which the base is used is adhesive or conventional, bubble gum or

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

13

regular gum, as discussed below. Presently preferred natural elastomers include jelutong, chicle, massaranduba balata and sorva.

5 However, it is also contemplated that in useful embodiments, the gum base according to the invention which comprise poly(D,L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone), may advantageously further comprise elastomeric or resinous polymer compounds which are environmentally or biologically degradable.

10 In the present context the terms environmentally or biologically degradable polymer compounds refers to chewing gum base components which, after dumping the chewing gum, is capable of undergoing a physical, chemical and/or biological degradation whereby the dumped chewing gum waste becomes more readily removable from the site of dumping or is eventually disintegrated to lumps or particles which are no longer recognisable as being chewing gum remnants. The  
15 degradation or disintegration of such degradable polymers can be effected or induced by physical factors such as temperature, light, moisture, by chemical factors such as hydrolysis caused by a change in pH or by the action of enzymes capable of degrading the polymers. In other useful embodiments all of the polymer components of the gum base are environmentally degradable or biodegradable polymers.

20 Accordingly, suitable examples of additional environmentally or biologically degradable chewing gum base polymers which can be applied in accordance with the gum base of the present invention include degradable polyesters, polycarbonates, polyester amides, polypeptides, homopolymers of amino acids such as polylysine, and proteins including derivatives hereof such as e.g. protein hydrolysates including  
25 a zein hydrolysate. Particularly useful compounds of this type include polyester polymers obtained by the polymerisation of one or more cyclic esters such as lactide, glycolide, trimethylene carbonate,  $\delta$ -valerolactone,  $\beta$ -propiolactone and  $\epsilon$ -caprolactone. Such degradable polymers may be homopolymers, copolymers or  
30 terpolymers, including graft- and block-polymers.



WO 02/076228

PCT/DK02/00201

14

In accordance with the invention, the chewing gum base components which are useful may include one or more resin compounds contributing to obtain the desired masticatory properties and acting as plasticizers for the elastomers of the gum base composition. In the present context, useful elastomer plasticizers include synthetic resins such as polyvinyl acetate (PVAc) having a GPC average molecular weight in the range of 2,000 to about 90,000 such as the range of 3,000 to 80,000, and natural resins such as natural rosin esters, often referred to as ester gums including as examples glycerol esters of partially hydrogenated rosins, glycerol esters of polymerised rosins, glycerol esters of partially dimerised rosins, glycerol esters of tall oil rosins, pentaerythritol esters of partially hydrogenated rosins, methyl esters of rosins, partially hydrogenated methyl esters of rosins, pentaerythritol esters of rosins. Other useful resinous compounds include synthetic resins such as terpene resins derived from alpha-pinene, beta-pinene, and/or d-limonene, natural terpene resins; and any suitable combinations of the foregoing. The preferred elastomer plasticizers will also vary depending on the specific application, and on the type of elastomer(s) being used.

A chewing gum base formulation may, if desired, include one or more fillers/texturisers including as examples, magnesium and calcium carbonate, sodium sulphate, ground limestone, silicate compounds such as magnesium and aluminium silicate, kaolin and clay, aluminium oxide, silicon oxide, talc, titanium oxide, mono-, di- and tri-calcium phosphates, cellulose polymers, such as wood, and combinations thereof.

The fillers/texturisers may also include natural organic fibres such as fruit vegetable fibres, grain, rice, cellulose and combinations thereof.

A gum base formulation may, in accordance with the present invention comprise one or more softening agents e.g. sucrose polyesters including those disclosed in WO 00/25598, which is incorporated herein by reference, tallow, hydrogenated tallow, hydrogenated and partially hydrogenated vegetable oils, cocoa butter, glycerol monostearate, glycerol triacetate, lecithin, mono-, di- and triglycerides, acetylated

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

15

monoglycerides, fatty acids (e.g. stearic, palmitic, oleic and linoleic acids), and combinations thereof. As used herein the term "softener" designates an ingredient, which softens the gum base or chewing gum formulation and encompasses waxes, fats, oils, emulsifiers, surfactants and solubilisers.

5

To soften the gum base further and to provide it with water binding properties, which confer to the gum base a pleasant smooth surface and reduce its adhesive properties, one or more emulsifiers is/are usually added to the composition, typically in an amount of 0 to 18% by weight, preferably 0 to 12% weight of the gum base. Mono- and diglycerides of edible fatty acids, lactic acid esters and acetic acid esters of mono- and diglycerides of edible fatty acids, acetylated mono and diglycerides, sugar esters of edible fatty acids, Na-, K-, Mg- and Ca-stearates, lecithin, hydroxylated lecithin and the like are examples of conventionally used emulsifiers which can be added to the chewing gum base. In case of the presence of a biologically or pharmaceutically active ingredient as defined below, the formulation may comprise certain specific emulsifiers and/or solubilisers in order to disperse and release the active ingredient.

Waxes and fats are conventionally used for the adjustment of the consistency and for softening of the chewing gum base when preparing chewing gum bases. In connection with the present invention any conventionally used and suitable type of wax and fat may be used, such as for instance rice bran wax, polyethylene wax, petroleum wax (refined paraffin and microcrystalline wax), paraffin, bees' wax, carnauba wax, candelilla wax, cocoa butter, degreased cocoa powder and any suitable oil or fat, as e.g. completely or partially hydrogenated vegetable oils or completely or partially hydrogenated animal fats.

In an embodiment the gum base is wax-free.

Furthermore, the gum base formulation may, in accordance with the present invention, comprise colourants and whiteners such as FD&C-type dyes and lakes, fruit and vegetable extracts, titanium dioxide and combinations thereof. Further useful chewing gum base components include antioxidants, e.g. butylated

30

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

16

hydroxytoluene (BHT), butyl hydroxyanisol (BHA), propylgallate and tocopherols, and preservatives.

5 The composition of chewing gum base formulations which are admixed with chewing gum additives as defined below can vary substantially depending on the particular product to be prepared and on the desired masticatory and other sensory characteristics of the final product. However, typical ranges (weight%) of the above gum base components are: 5 to 50% by weight elastomeric compounds, 5 to 55% by weight elastomer plasticizers, 0 to 50% by weight filler/texturiser, 5 to 35% by weight softener and 0 to 1% by weight of miscellaneous ingredients such as  
10 antioxidants, colourants, etc.

A chewing gum centre formulation comprises, in addition to the above water-insoluble gum base components, a generally water soluble part comprising a range of  
15 chewing gum additives. In the present context, the term "chewing gum additive" is used to designate any component, which in a conventional chewing gum manufacturing process is added to the gum base. The major proportion of such conventionally used additives are water soluble, but water-insoluble components, such as e.g. water-insoluble flavouring compounds, can also be included.

20 In the present context, chewing gum additives include bulk sweeteners, high intensity sweeteners, flavouring agents, softeners, emulsifiers, colouring agents, binding agents, acidulants, fillers, antioxidants and other components such as pharmaceutically or biologically active substances, conferring desired properties to the finished chewing gum product.  
25

Suitable bulk sweeteners include both sugar and non-sugar sweetening components. Bulk sweeteners typically constitute from about 5 to about 95% by weight of the chewing gum, more typically about 20 to about 80% by weight such as 30 to 60% by  
30 weight of the gum.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

17

Useful sugar sweeteners are saccharide-containing components commonly known in the chewing gum art including, but not limited to, sucrose, dextrose, maltose, dextrins, trehalose, D-tagatose, dried invert sugar, fructose, levulose, galactose, corn syrup solids, and the like, alone or in combination.

5

Sorbitol can be used as a non-sugar sweetener. Other useful non-sugar sweeteners include, but are not limited to, other sugar alcohols such as mannitol, xylitol, hydrogenated starch hydrolysates, maltitol, isomaltol, erythritol, lactitol and the like, alone or in combination.

10

High intensity artificial sweetening agents can also be used alone or in combination with the above sweeteners. Preferred high intensity sweeteners include, but are not limited to sucralose, aspartame, salts of acesulfame, alitame, saccharin and its salts, cyclamic acid and its salts, glycyrrhizin, dihydrochalcones, thaumatin, monellin, stereoside and the like, alone or in combination. In order to provide longer lasting sweetness and flavour perception, it may be desirable to encapsulate or otherwise control the release of at least a portion of the artificial sweetener. Techniques such as wet granulation, wax granulation, spray drying, spray chilling, fluid bed coating, coascervation, encapsulation in yeast cells and fibre extrusion may be used to achieve desired release characteristics. Encapsulation of sweetening agents can also be provided using another chewing gum component such as a resinous compound.

20

Usage level of the artificial sweetener will vary considerably and will depend on factors such as potency of the sweetener, rate of release, desired sweetness of the product, level and type of flavour used and cost considerations. Thus, the active level of artificial sweetener may vary from about 0.02 to about 8% by weight. When carriers used for encapsulation are included, the usage level of the encapsulated sweetener will be proportionately higher. Combinations of sugar and/or non-sugar sweeteners can be used in the chewing gum formulation processed in accordance with the invention. Additionally, the softener may also provide additional sweetness such as with aqueous sugar or alditol solutions.

25

30

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

18

If a low caloric gum is desired, a low caloric bulking agent can be used. Examples of low caloric bulking agents include polydextrose, Raftilose, Raftilin, fructooligosaccharides (NutraFlora®), palatinose oligosaccharides; guar gum hydrolysates (e.g. Sun Fiber®) or indigestible dextrins (e.g. Fibersol®). However, other low caloric-bulking agent can be used.

Further chewing gum additives which may be included in the chewing gum according to the present invention include surfactants and/or solubilisers, especially when pharmaceutically or biologically active ingredients are present. As examples of types of surfactants to be used as solubilisers in a chewing gum composition according to the invention reference is made to H.P. Fiedler, Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmacie, Kosmetik und Angrenzende Gebiete, page 63-64 (1981) and the lists of approved food emulsifiers of the individual countries. Anionic, cationic, amphoteric or non-ionic solubilisers can be used. Suitable solubilisers include lecithin, polyoxyethylene stearate, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, fatty acid salts, mono and diacetyl tartaric acid esters of mono and diglycerides of edible fatty acids, citric acid esters of mono and diglycerides of edible fatty acids, saccharose esters of fatty acids, polyglycerol esters of fatty acids, polyglyccrol esters of interesterified castor oil acid (E476), sodium stearyl sulfate, sodium lauryl sulfate and sorbitan esters of fatty acids and polyoxyethylated hydrogenated castor oil (e.g. the product sold under the trade name CREMOPHOR), block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide (e.g. products sold under trade names PLURONIC and POLOXAMER), polyoxyethylene fatty alcohol ethers, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, sorbitan esters of fatty acids and polyoxyethylene stearic acid esters.

Particularly suitable solubilisers are polyoxyethylene stearates, such as for instance polyoxyethylene(8)stearate and polyoxyethylene(40)stearate, the polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters sold under the trade name TWEEN, for instance TWEEN 20 (monolaurate), TWEEN 80 (monooleate), TWEEN 40 (monopalmitate), TWEEN 60 (monostearate) or TWEEN 65 (tristearate), mono and diacetyl tartaric acid esters of mono and diglycerides of edible fatty acids, citric acid esters of mono and

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

19

diglycerides of edible fatty acids, sodium stearoyllatylate, sodium laurylsulfate, polyoxyethylated hydrogenated castor oil, blockcopolymers of ethylene oxide and propyleneoxide and polyoxyethylene fatty alcohol ether. The solubiliser may either be a single compound or a combination of several compounds. In the presence of an  
5 active ingredient the chewing gum may preferably also comprise a carrier known in the art.

The chewing gum centres according to the present invention may contain aroma agents and flavouring agents including natural and synthetic flavourings e.g. in the  
10 form of natural vegetable components, essential oils, essences, extracts, powders, including acids and other substances capable of affecting the taste profile. Examples of liquid and powdered flavourings include coconut, coffee, chocolate, vanilla, grape fruit, orange, lime, menthol, liquorice, caramel aroma, honey aroma, peanut, walnut, cashew, hazelnut, almonds, pineapple, strawberry, raspberry, tropical fruits, cherries,  
15 cinnamon, peppermint, wintergreen, spearmint, eucalyptus, and mint, fruit essence such as from apple, pear, peach, strawberry, apricot, raspberry, cherry, pineapple, and plum essence. The essential oils include peppermint, spearmint, menthol, eucalyptus, clove oil, bay oil, anise, thyme, cedar leaf oil, nutmeg, and oils of the fruits mentioned above.

20 The chewing gum flavour may be a natural flavouring agent which is freeze-dried, preferably in the form of a powder, slices or pieces of combinations thereof. The particle size may be less than 3 mm, such as less than 2 mm, more preferred less than 1 mm, calculated as the longest dimension of the particle. The natural flavouring  
25 agent may in a form where the particle size is from about 3  $\mu$ m to 2 mm, such as from 4  $\mu$ m to 1 mm. Preferred natural flavouring agents include seeds from a fruit e.g. from strawberry, blackberry and raspberry.

Various synthetic flavours, such as mixed fruit flavours may also be used in the  
30 present chewing gum centres. As indicated above, the aroma agent may be used in quantities smaller than those conventionally used. The aroma agents and/or flavours may be used in an amount of from 0.01 to about 30% by weight of the final product

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

20

depending on the desired intensity of the aroma and/or flavour used. Preferably, the content of aroma/flavour is in the range of from 0.2 to 3% by weight of the total composition.

- 5 In one embodiment the chewing gum centre composition comprises a pharmaceutically or biologically active substance. Examples of such active substances, a comprehensive list of which is found e.g. in WO 00/25598, which is incorporated herein by reference, include drugs, dietary supplements, antiseptic agents, pH adjusting agents, anti-smoking agents and substances for the care or
- 10 treatment of the oral cavity and the teeth such as hydrogen peroxide and compounds capable of releasing urea during chewing. Examples of active substances in the form of agents adjusting the pH in the oral cavity include: acids, such as adipinic acid, succinic acid, fumaric acid, or salts thereof or salts of citric acid, tartaric acid, malic acid, acetic acid, lactic acid, phosphoric acid and glutaric acid and acceptable bases,
- 15 such as carbonates, hydrogen carbonates, phosphates, sulphates or oxides of sodium, potassium, ammonium, magnesium or calcium, especially magnesium and calcium.

The gum centre of coated chewing gum element according to the invention can have any form, shape or dimension that permits the chewing gum centre to be coated using

20 any conventional coating process. Accordingly, the gum centre may be e.g. in a form selected from a pellet, a cushion-shaped pellet, a stick, a tablet, a chunk, a pastille, a pill, a ball and a sphere.

The invention will now be described in further details in the following, non-limiting

25 examples and figures wherein

Fig. 1 shows the comparison of synthesised resin substitutes with PVAc by means of viscosity versus shear rate,

- 30 Fig. 2 shows frequency sweep with storage modulus and loss modulus for standard gumbase (101), and gum bases prepared with synthesised resin substitutes resin sub. 1 (102) and Resin sub 2. (103).

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

21

Fig. 3 shows the chewing gum profile of standard and samples containing synthesised degradable resin substitutes Resin sub. 1 (102) and Resin sub. 2 (103),

5 Fig. 4 and 5 shows rheological measurements of standard gum base (107) and gum base wherein PVAc and natural resin is replaced by Resin sub. 1 (108) and Resin sub. 2 (109) by means of viscosity versus shear rate (figure 4) and the complex elasticity ( $G^*$ ) and  $\tan(\delta)$  vs. frequency (figure 5).

10 Fig. 6 shows the chewing gum profile of standard (107) and samples containing Resin sub. 2 in amounts of 20% (108) and 35% (109).

Fig. 7 shows the sensory profile analyses of standard (107) and samples containing Resin sub. 2 in amounts of 20% (108) and 35% (109) (initial phase).

15 Fig. 8 shows the sensory profile analyses of standard (107) and samples containing Resin sub. 2 in amounts of 20% (108) and 35% (109) (intermediate phase).

20 Fig. 9 shows the sensory profile analyses of standard (107) and samples containing Resin sub. 2 in amounts of 20% (108) and 35% (109) (end phase).

Fig. 10 shows degradation of resin substitute measured as loss of Mn as function of time.

#### 25 EXAMPLE 1

##### **Molecular weight (Mn) and a glass transition temperature of poly(vinyl acetate)**

30 GPC and DSC measurements were performed in order to evaluate the number average molecular weight (Mn) and a glass transition temperature ( $T_g$ ) of a poly(vinyl acetate) (PVAc) resin typically used as a gum base ingredient. The average molecular weight (Mn) of the PVAc was 5,130 g/mol and the glass transition temperature ( $T_g$ ) was 33°C.



WO 02/076228

PCT/DK02/00201

22

## EXAMPLE 2

## Model Compounds

5

In order to identify the proper copolymer ratio that would create a degradable material with similar thermal characteristics to PVAc, a series of reactions were conducted at two target molecular weights, namely 3,000 g/mol and 5,000 g/mol, varying the monomer feed ratios. The following is a representative example of the method used for the model copolymerizations.

10

All glassware and stir bars were dried at 200°C overnight prior to use. Model compound polymerizations were carried out neat in 40 ml test tubes equipped with 24/40 joints. The proper amounts of  $\epsilon$ -caprolactone (CAP) and D,L-lactide (DLL) monomer and stannous octoate (SO) catalyst ( $1.4 \times 10^{-4}$  mol SO/mol monomer) were added to the reaction vessel along with a small teflon-coated stir bar.

15

A summary of the DSC results of the above model compound polymerization is shown in Table 1. The T<sub>g</sub> of the resulting material decreases with increasing CAP content in the feed. Table 1 shows the resulting T<sub>g</sub> from each copolymer ratio. All T<sub>g</sub> data was measured on the second heating scan off the DSC experiment at a heating rate of 10°C/min.

20

TABLE 1

Sample	Mol % CAP in feed	T <sub>g</sub> (°C)
A	2	29
B	10	23
C	15	19
D	20	11
E	5	38
F	10	30
G	12	26

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

23

H	15	22
PVAc	na	33

## EXAMPLE 3

## Large batches for gum base analysis

5

Two large batches of copolymer were synthesized with target molecular weights of 3,000 g/mol and 5,000 g/mol with monomer feed ratios both of 10% CAP. As before, all glassware and stir bars were dried at 200°C overnight prior to use. Both large-scale reactions were conducted in a 1l reaction kettle fitted with a three neck cap.

10 The proper amounts of CAP and DLL monomer were added to the reaction vessel in the proper ratios as indicated in Table 2.

DSC and GPC analysis of the resulting material indicated the T<sub>g</sub> of the copolymers to be 23 and 31°C, while the molecular weight was found to be 3,500 and 5,600 g/mol, respectively.

15

DECGATE <sup>13</sup>C NMR analysis of the resulting material indicated a 9,3 and 7.6mol% CAP incorporation in the copolymers.

TABLE 2

	% CAP in Feed	T <sub>g</sub>	Mn
3K	9,3%	23	3,500
5K	7.6%	31	5,600

20

## EXAMPLE 4

## Gum base preparation

In order to test the two batches of copolymer prepared in Example 3, a gum base were prepared. Thus, the synthesised resin substitutes poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) with Mn: 3,500 g/mol and T<sub>g</sub>=23°C (designated 3K in example 3), and

25

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

24

poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) with Mn: 5,600 g/mol and T<sub>g</sub>=31°C (designated 5K in example 3) were tested in different gum base formulations.

The different gum base formulations were prepared in accordance with the below

5 Table 3. The amounts in the compositions are given in percentage by weight

TABLE 3

	Standard (101)	Resin substitute 1 (102)	Resin substitute 2 (103)	Standard (107)	Resin 20% substitut e 2 (108)	Resin 35 % substitut e 2 (109)
Elastomer	18%	18%	18%	18%	18%	18%
PVAc	20%	-	-	20%	-	-
Resin sub. 1	-	20%	-	-	-	-
Resin sub. 2	-	-	20%	-	20%	35%
Natural resin	20%	20%	20%	20%	20%	5%
Softner	25%	25%	25%	25%	25%	25%
Filler	17%	17%	17%	17%	17%	17%

Resin sub. 1: poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) with Mn 3500 g/mol and T<sub>g</sub>=23°C

Resin sub. 2: poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) with Mn 5600 g/mol and T<sub>g</sub>=31°C

10

## EXAMPLE 5

## Comparison of synthesised resin substitutes with PVAc

- 15 The two synthesised degradable resin substitutes from Example 3 were evaluated with respect to viscosity vs. shear rate and was compared with PVAc using a rheometer, type AR1000 from TA (Flow sweep at 100°C ). The result of this

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

25

evaluation can be seen from Fig. 1. It is clearly seen that Resin sub. 2 has a closer match to PVAc than Resin sub. 1 with respect to viscosity. Viscosity is an important parameter both with respect to the final texture properties of the gum and processing properties of gum base and chewing gum.

5

**EXAMPLE 6**

**Evaluation of storage modulus, loss modulus and  $\tan(\delta)$  for gum bases prepared with synthesised resin substitutes**

- 10 The two gum base samples prepared with the synthesised resin substitutes (samples 102 and 103 Example 4, Table 3) and the standard gum base prepared with PVAc (sample 101, Example 4, Table 3) were evaluated with respect to storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ). The rheological properties (frequency sweep at 70 °C) was determined using a rheometer, type AR1000 from TA Instruments. The  
15 oscillation measurement is performed at a stress within the linear viscoelastic region and a temperature of 70 °C with a parallel plate system (d=2,0 cm, hatched).

- The results from these measurements are shown in Fig. 2. It is clearly seen from Fig. 2 that the gum base samples 102 and 103 containing the degradable resin substitutes  
20 Resin sub. 1 and Resin sub. 2, respectively, are very close to the standard gum base (sample 101) (conventional gum base) on these parameters. Thus, when measuring plasticity (loss modulus) and elasticity (storage modulus) it can be seen that the gum bases comprising the synthesised resin substitutes are similar to the standard gum base. Plasticity and elasticity are parameters that are essential for the texture in the  
25 final chewing gum. It can also be seen from Fig. 2 that the gum base sample containing Resin sub. 2 is closer to the standard with respect to these parameters.

**EXAMPLE 7****Chewing profile**

30

In order to test the chewing profile of the chewing gum samples containing the gum bases with synthesised degradable resin substitutes Resin sub. 1 and Resin sub. 2

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

26

(samples 102 and 103, respectively). The gum centres were chewed in a chewing machine (CF Jansson). The chewing frequency was set to 1 Hz, a pH buffer was used as saliva and the temperature was set at 37°C. The chewing time was set to 15 sec, 30 sec, 60 sec and 120 sec. After chewing, the chewed cud was measured on a  
5 rheometer, type AR1000 from TA Instruments in a frequency scan. The results from these measurements can be seen on Fig. 3 wherein the complex elasticity ( $G^*$ ) and  $\tan(\delta)$  versus chewing time is depicted illustrating the texture changes during chewing.

10 As it is clearly seen from the complex elasticity in Fig. 3, both samples containing synthesised degradable resin substitutes Resin sub. 1 (102) and Resin sub. 2 (103) are very close to the standard chewing gum (101) with a tendency that resin sub. 2 (103) is the one closest to the standard. These observations are confirming the rheological data obtained in the above Example 5.

15

#### EXAMPLE 8

##### Hardness

20

The hardness of the two chewing gum samples containing the synthesised degradable resin substitutes Resin sub. 1 and Resin sub. 2 (samples 102 and 103, respectively) was compared with a standard chewing gum preparation. The hardness of the test samples were tested by an compression load test using an Instron instrument with a 4  
25 mm DIA CYLINDER STAINLESS at a speed of 25 mm/min. using a test distance of 3.5 mm into the chewing gum body.

The test result (N) of this experiment is shown in the below Table 4.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

27

TABLE 4

	Hardness (N) mean of 5	S.D. (N)
Standard chewing gum (101)	10.9	2.0
Sample with resin substitute 1 (102)	7.9	1.2
Sample with resin substitute 2 (103)	10.4	2.1

As can be seen from the above Table 4, the chewing gum samples containing resin substitutes 1 and 2 are very close to the standard chewing gum with respect to hardness. The gum base with resin sub. 2 is the one closest to standard gum base. These observations are confirming the rheological data obtained in Example 5 (viscosity) and Example 7 (complex elasticity).

## 10 EXAMPLE 9

**Gum base replacement of synthetic resin PVAc and natural resin**

An experiment was set up in order to test if the synthesised resin substitute resin sub. 2 would be suitable for substituting both the synthetic resin PVAc and the natural resin applied in gum base. Thus, a standard gum base containing 20% natural resin and 20% PVAc (sample 107, Table 4) was compared with a gum base containing 20% resin sub. 2 (substituting 20 % PVAc) and 20% natural resin (sample 108, Table 4) and a gum base containing 35% resin sub. 2 (substituting 20 % PVAc and 15% natural resin) and 5% natural resin, respectively. Thus, the amount of natural resin in sample 109 was reduced with 75% as compared to the standard gum base (sample 107). Accordingly, the following rheological parameters were measured using a rheometer, type AR1000 from TA Instruments:  $G^*$  and  $\tan \delta$  vs. frequency, and viscosity vs. shear rate.

25 The results of these rheological measurements are shown on Fig. 4 and Fig. 5.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

28

As can be seen from Fig. 4 the viscosity values of the gum base samples containing the 20 and 35 % resin substitutes (samples 108 and 109), are very close to the standard gum base (sample 107).

From Fig. 5, showing a frequency sweep of  $G^*$  and  $\tan(\delta)$  as function of the frequency, it can be seen that the replacement of PVAc with resin sub. 2 (sample 108) results in a gum base which is similar to the standard gum base (sample 107). It is further seen from Fig. 5 that the replacement of both PVAc and 75% of the natural resin (sample 109) with resin sub. 2, results in a gum base which is close to the standard gum base (sample 107) with respect to the measured rheological properties, although it is a bit more compact (higher  $G^*$ ) and plastic (higher  $\tan \delta$ ).

#### EXAMPLE 10

##### PVAc and natural resin replacement in a standard chewing gum formulation

- The following experiment was conducted in order to test gum bases wherein PVAc and natural resin were replaced with resin sub. 2 in a standard peppermint chewing gum formulation.
- Three chewing gum formulations were prepared with: i) a standard gum base with 20% PVAc and 20% natural resin (sample 107, Table 3), ii) a gum base containing 20% resin sub. 2 and 20% natural resin (sample 108, Table 3) and, iii) a gum base containing 35% resin sub. 2 and 5% natural resin (sample 109, Table 3).
- The standard peppermint chewing gum formulation was prepared in accordance with the below Table 5.

TABLE 5

	% wt.
--	-------

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

29

Gumbase	41.50
Sorbitol powder	40.50
Maltitol syrup	5.50
Xylitol powder	10.50
Peppermint oil	1.0
Menthol	0.30
Menthol powder	0.20
Peppermint powder	0.20
Aspartame	0.20
Acesulfame	0.10

The three chewing gum formulations prepared were evaluated with respect to  $G^*$  and  $\tan(\delta)$  measured as chewing gum profiles.

- 5 Fig. 6 shows the chewing gum profile of standard (107) and samples containing resin sub 2 in amounts of 20 % (108) and 35 % (109).

- 10 From Fig. 6 it can be seen that the two chewing gum formulations with gum base containing 20 % resin sub. 2 (108) and 35 % resin sub. 2 (109) are somewhat softer in the initial phase, i.e. until 45 sec after the onset of chewing. After 60 sec there are no differences between sample 107 and 108.  $\tan(\delta)$  values on sample 107 and 108 are also similar. The above rheological results are confirming the fact that the resin substitute 2 has similar properties as compared to PVAc.

- 15 Additionally, the hardness of the three chewing gum compositions was evaluated by Instron hardness-method. The results of these measurements are shown in Table 6.

TABLE 6

Chewing gum formulation	Hardness (N); mean of 5	S.D. (N)
Standard gum base (107)	20.4	0.7
Gum base containing 20 % resin	20.4	0.7



WO 02/076228

PCT/DK02/00201

30

sub. 2 (108)		
Gum base containing 35 % resin	27.1	0.6
sub. 2 (109)		

As can be seen from Table 6, the results obtained from the hardness measurements are confirming the data obtained in the above Example 9, sample 108 has similar properties compared to standard (107). Thus, it can be seen that the chewing gum formulation based on gum base containing 35 % resin sub. 2 (109) is a bit harder in the initial chew compared to sample 107 and 108.

## EXAMPLE 11

## 10 Sensory profile analyses of test chewing gum

The three chewing gum samples were tested by serving them to the sensory panellists in tasting booths made in accordance with ISO 8598 standards at room temperature in 40 ml tasteless plastic cups with randomised 3-figure codes. Test samples were evaluated after chewing for 0-1 minutes (initial phase), 2-3 minutes (intermediate phase) and 4-5 minutes (end phase), respectively. Between each sample tested, the panellist were allowed a brake of 3 minutes.

The following standard parameters were assessed: Peppermint flavour, Menthol, flavour intensity, tacking to teeth, bitterness, initial softness, volume, softness, sweetness, off-notes, smoothness and elasticity. For each of these parameters, the panellists were required to provide their assessments according to an arbitrary scale of 0-15. The data obtained were processed using a FIZZ computer program (French Bio System) and the results were transformed to sensory profile diagrams as shown in Figure 7-9.

The major differences between test chewing gums in all tree phases were the following:

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

31

The chewing gum containing 20 and 35 % resin sub 2. showed a higher softness compared with standard, except for the initial softness where 109 is the hardest formulation (confirming the hardness results in the above Example 10).

- 5 The chewing gum containing 20 and special 35 % resin sub 2. showed a lower tack to teeth compared with the standard formulation.

The elasticity and volume was found lower in the substituted resin samples compared to the standard, which might be explained by the softer and properly more plastic texture due to the decreased amount of natural resin.

## EXAMPLE 12

## Non-stick test

15

The stickiness of the gum bases presented in Table 3 was tested by applying an Instron instrument using a SMS Chen-Hoseny Dough Stickiness Rig. The chewing gum was chewed for 5 minutes in a chewing machine before measurements. The conditions set on the Instron were for the cross-head to come down at 0.5 mm/s to contact to chewing gum; the probe (stainless steel) then approached by 10 N. A hold time of 5 s to allow the stresses to relax. The rate of probe withdrawal was 10 mm/s. The stickiness force measured can be seen in Table 7.

TABLE 7

	Stand ard (101)	Resin substitut e 1 (102)	Resin substitute 2 (103)	Standard (107)	Resin 20 % substitute 2 (108)	Resin 35 % substitu te 2 (109)
Result (N) mean	4.32	4.19	2.33	7.06	3.81	1.66
S.D.	0.24	0.33	0.45	1.67	0.50	0.13

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

32

It is clearly seen from Table 7, that the gum bases wherein the PVAc is substituted by the resin substitutes 2 (samples 103) have a decreased tack as compared to the standard gum base (101) and sample 102.

Furthermore, an additional decrease in tack is observed when the PVAc and 75% of natural resins is replaced by resin sub. 2 (sample 109). Thus, for sample 109 the tack was 1,66 as compared to the standard gum base (107) which was 7.06.

The difference in stickiness between the two standard formulations (101 and 107) are caused by difference in age of the two gums. (101,102,103 same age) (107,108, 109 same age).

#### EXAMPLE 13

##### **Degradation test**

The claimed chewing gum comprises at least one degradable polyester polymer.

In order to test the rate of degradation, the used polymer for substitution (poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone) ) was tested for stability.

The stability test were performed in a controlled climate room with following conditions:

Temperature: 30 °C  
Relative humidity: 70 %

The rate of degradation is expressed in terms of molecular weight loss, measured by a GPC method.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

33

Figure 10 shows after 50 days of storage that the substitute has start to degrade. After 180 days the molecular weight of the substitute has decreased to around 10 % of the initial value.

5

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

34

## CLAIMS

1. A resin for chewing gum comprising a polyester co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic esters and wherein the co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 20 to 38°C.  
5
2. A resin for chewing gum of claim 1, wherein the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 25 to 37°C, more preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 28 to 35°C, even more preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 30 to 35°C, and most preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 31 to 34°C  
10
3. A resin for chewing gum of claims 1 or 2, wherein the co-polymer is obtainable by the polymerisation of a high Tg monomer and a low Tg monomer.  
15
4. A resin for chewing gum of any of claims 1 to 3, wherein the high Tg monomer is selected from the group of monomers consisting of D,L-lactide, L-lactide and glycolide; and the low Tg monomer is selected from the group consisting of  $\epsilon$ -caprolactone,  $\delta$ -valerolactone, trimethylene carbonate (TMC) and dioxanone.  
20
5. A chewing gum comprising a polyester co-polymer obtainable by the polymerisation of cyclic esters and wherein the co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 20 to 38°C  
25
6. The chewing gum of claim 5, wherein the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 25 to 37°C, more preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 28 to 35°C, even more preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 30 to 35°C, and most preferred that the polyester co-polymer has a glass transition temperature (Tg) in the range from 31 to 34°C  
30

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

35

7. The chewing gum of claims 5 or 6, wherein the co-polymer is obtainable by the polymerisation of a high Tg monomer and a low Tg monomer.
8. The chewing gum of any of claims 5 to 7, wherein the high Tg monomer is selected from the group of monomers consisting of D,L-lactide, L-lactide and glycolide; and the low Tg monomer is selected from the group consisting of  $\epsilon$ -caprolactone,  $\delta$ -valerolactone, trimethylene carbonate (TMC) and dioxanone.
9. A resin for chewing gum comprising a co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone.
10. A resin for chewing gum according to claim 9, wherein the co-monomer ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is in the range of 80:20 to 99:1 (mol:mol).
11. A resin for chewing gum according to claim 9, wherein the co-monomer ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is in the range of 92:8 to 94:6 (mol:mol).
12. A resin for chewing gum according to claim 9, wherein the molecular weight ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is about 93:7(mol:mol).
13. A resin for chewing gum according to claim 9, wherein the molecular weight of said co-polymer is in the range of 1.500 - 9.000 g/mol.
14. A resin for chewing gum according to claim 13, wherein the molecular weight of said co-polymer is in the range of 3.000 - 7.000 g/mol.
15. A resin for chewing gum according to claim 14, wherein the molecular weight of said co-polymer is about 3.500 g/mol.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

36

16. A resin for chewing gum according to claim 14, wherein the molecular weight of said co-polymer is about 5.000 g/mol.
17. A resin for chewing gum according to claim 15, wherein the glass transition temperature (Tg) of said co-polymer is in the range of 15-40°C.
18. A resin for chewing gum according to claim 15, wherein the glass transition temperature (Tg) of said co-polymer is in the range of about 21-25°C.
19. A resin for chewing gum according to claim 16, wherein the glass transition temperature (Tg) of said co-polymer is in the range of 25-40°C.
20. A resin for chewing gum according to claim 16, wherein the glass transition temperature (Tg) of said co-polymer is in the range of 30-35°C.
21. A gum base comprising a co-polymer consisting of D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone.
22. A gum base according to claim 21, wherein the co-monomer ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is in the range of 80:20 to 99:1 (mol:mol).
23. A gum base according to claim 21, wherein the co-monomer ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is in the range of 92:8 to 94:6 (mol:mol).
24. A gum base according to claim 21, wherein the molecular weight ratio between D,L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone in the co-polymer is about 93:7(mol:mol).
25. A gum base according to claim 21, wherein the molecular weight of said co-polymer is in the range of 1.500 - 9.000 g/mol.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

37

26. A gum base according to claim 25, wherein the molecular weight of said co-polymer is in the range of 3.000 - 7.000 g/mol.
27. A gum base according to claim 26, wherein the molecular weight of said co-polymer is about 3.500 g/mol.
28. A gum base according to claim 26, wherein the molecular weight of said co-polymer is about 5.000 g/mol.
29. A gum base according to claim 28, wherein the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of said co-polymer is in the range of 15-40°C.
30. A gum base according to claim 28, wherein the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of said co-polymer is in the range of about 21-25°C.
31. A gum base according to claim 29, wherein the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of said co-polymer is in the range of 25-40°C.
32. A gum base according to claim 29, wherein the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of said co-polymer is in the range of 30-35°C.
33. Gum base comprising elastomer and resin, wherein said resin comprises a biodegradable polymer.
34. Gum base according to claim 33, wherein said elastomer comprises a non-biodegradable elastomer.
35. Gum base according to claim 33 or 34, wherein said gum base comprises softener.
36. Gum base comprising elastomer and resin, wherein said resin comprises a biodegradable polymer according to any of the claims 1-4 and 9-20.



WO 02/076228

PCT/DK02/00201

38

37. Gum base according to claim 36, wherein said elastomer comprises a non-biodegradable elastomer.
- 5 38. Gum base according to claim 36 or 37, wherein said gum base comprises softener.
39. Chewing gum comprising elastomer and resin, wherein said resin comprises a biodegradable polymer.
- 10 40. Chewing gum according to claim 39, wherein said elastomer comprises a non-biodegradable elastomer.
41. Chewing gum according to claim 39 or 40, wherein said gum base comprises softener.
- 15 42. Chewing gum comprising elastomer and resin, wherein said resin comprises a biodegradable polymer according to any of the claims 1-4 and 9-20.
- 20 43. Chewing gum according to claim 42, wherein said elastomer comprises a non-biodegradable elastomer.
44. Chewing gum according to claim 42 or 43, wherein said gum base comprises softener.
- 25 45. Method of manufacturing a chewing gum, whereby at least one resin has been substituted by at least one biodegradable resin having rheologically properties substantially matching at least one conventional non-biodegradable resin suitable for chewing gum.
- 30 46. Method according to claim 45, whereby the at least one biodegradable resin comprises a biodegradable polymer according to any of the claims 1-4 and 9-20.

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

1/10

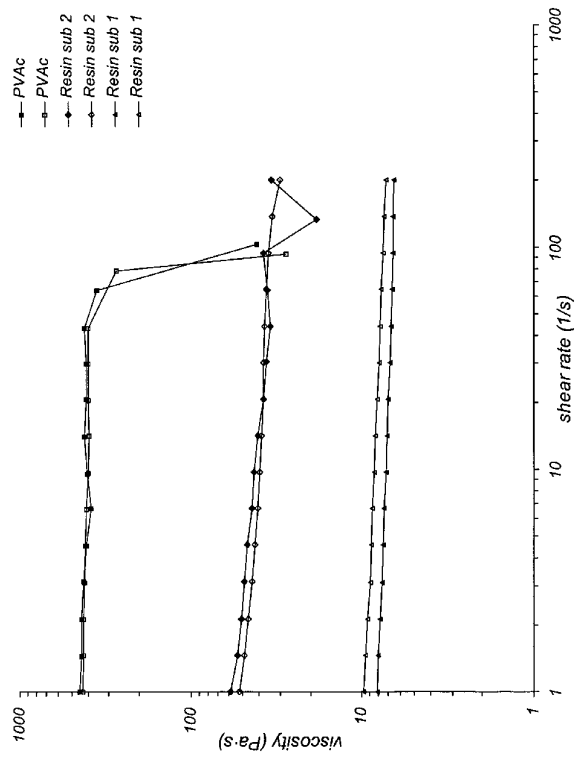


Fig. 1

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

2/10

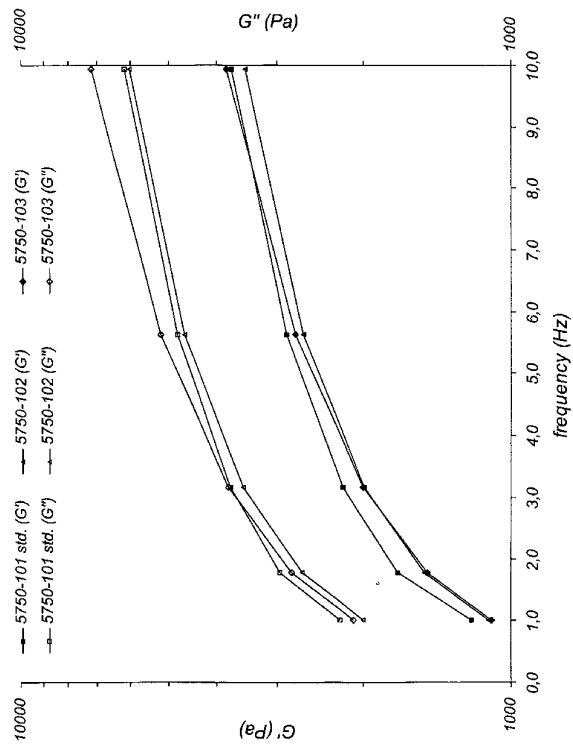


Fig. 2

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

3/10

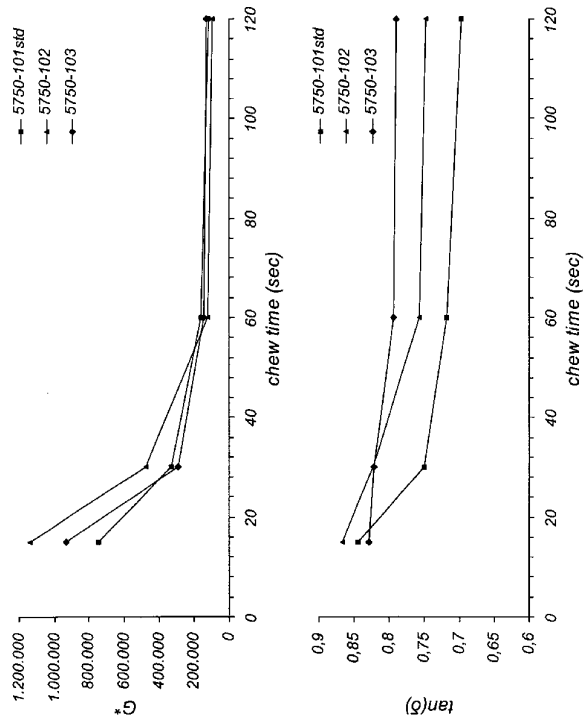


Fig. 3

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

4/10

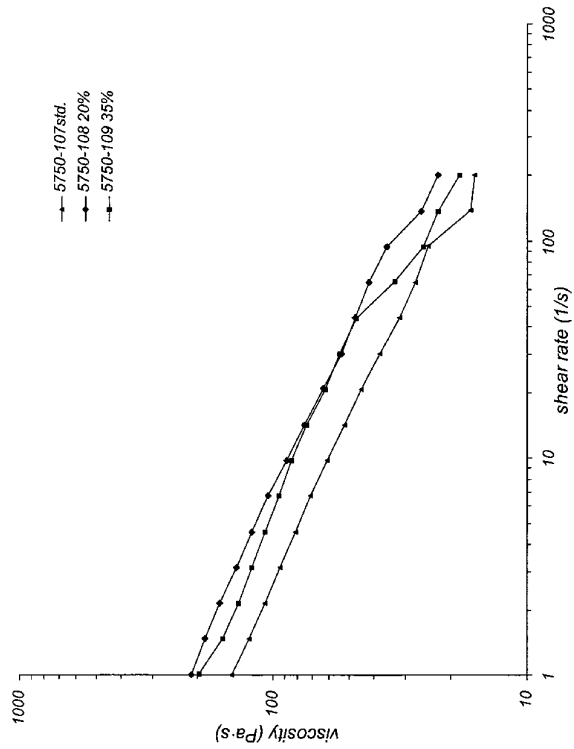


Fig. 4

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

5/10

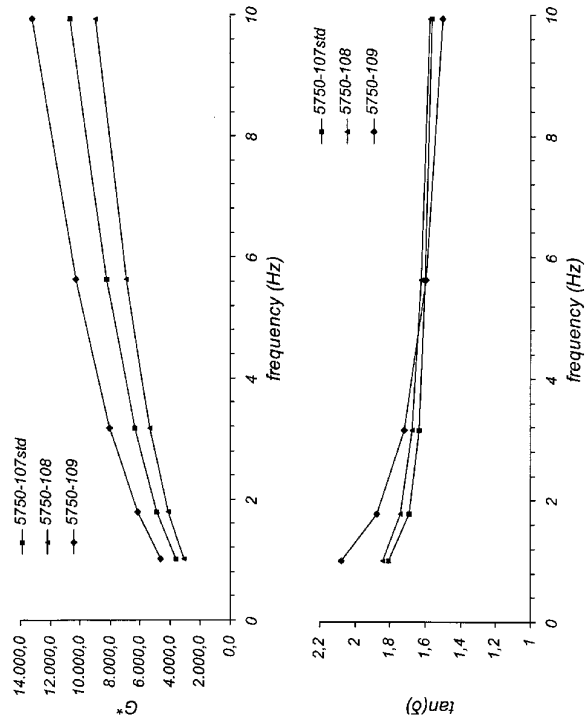


Fig. 5

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

6/10

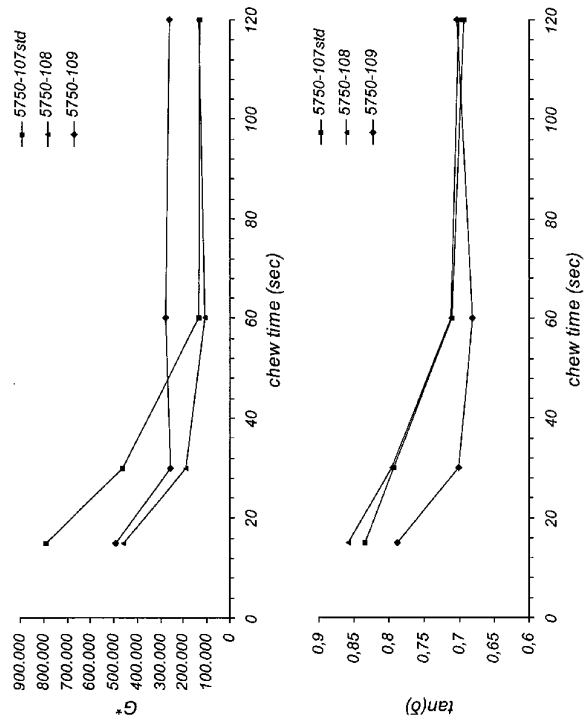


Fig. 6

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

7/10

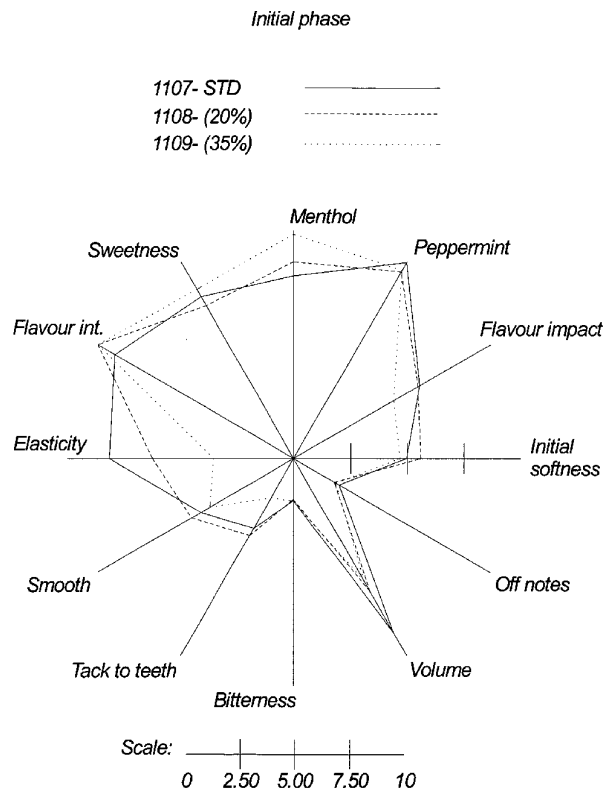


Fig. 7



WO 02/076228

PCT/DK02/00201

8/10

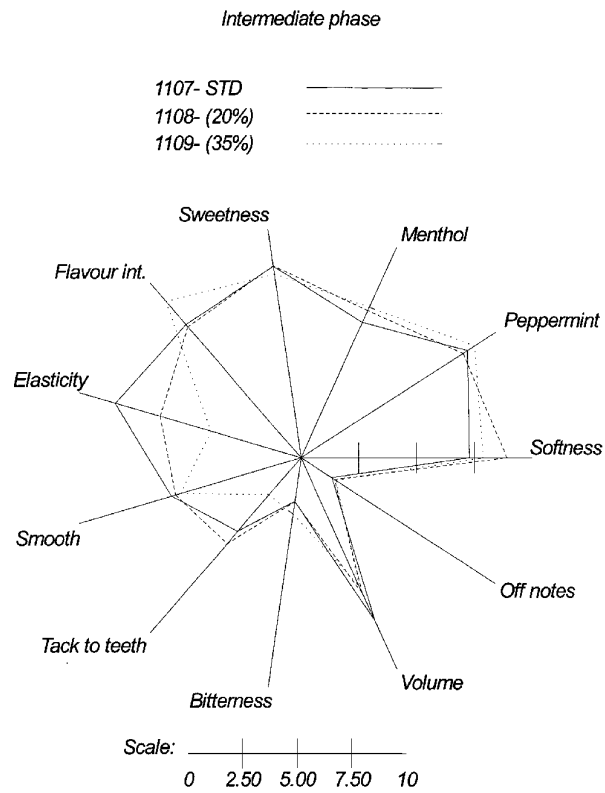


Fig. 8

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

9/10

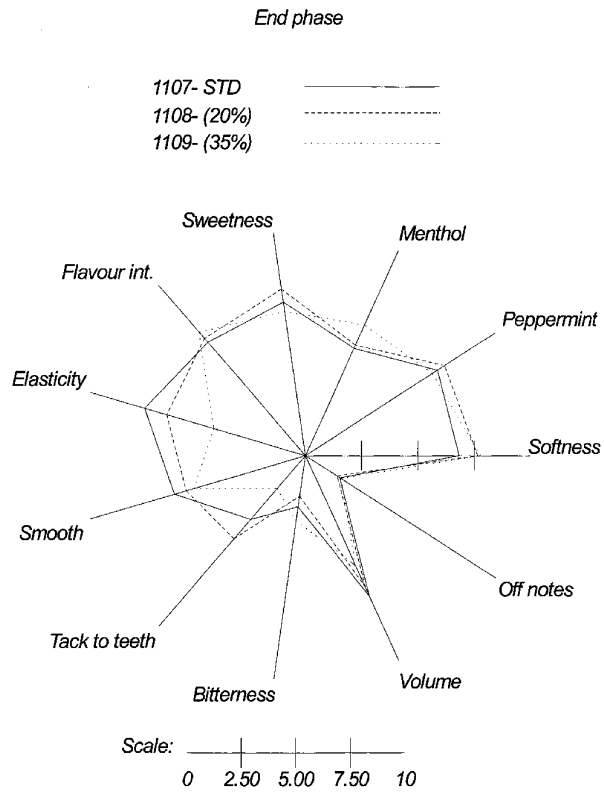


Fig. 9

WO 02/076228

PCT/DK02/00201

10/10

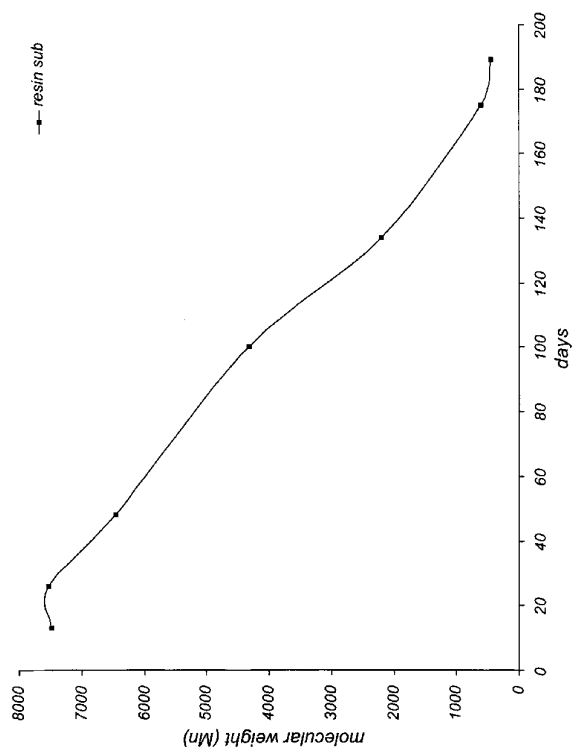


Fig. 10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/DK 02/00201
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 A23G3/30  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A23G  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 672 367 A (GRIJPMAN DIRK WYBE ET AL) 30 September 1997 (1997-09-30) cited in the application claims; figure 1 column 1, line 29 -column 2, line 65 ---	1-11,13, 21-23, 25,33-46
X	WO 00 19837 A (LI WEISHENG ;WRIGLEY W M JUN CO (US)) 13 April 2000 (2000-04-13) column 5, line 2 -column 6, line 31; figure 2; examples 1-11 ---	1-17
Y	US 4 882 168 A (CASEY DONALD J ET AL) 21 November 1989 (1989-11-21) claims 1,2,4; examples column 1, line 40 -column 2, line 20 --- -/--	1,14-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 May 2002		03/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Guyon, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/DK 02/00201

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 427 185 A (BOEHRINGER INGELHEIM KG ;BOEHRINGER INGELHEIM INT (DE)) 15 May 1991 (1991-05-15) claims 1,12-18 ----	1,14-17
X	WO 94 11441 A (UNIV GRONINGEN ;GRIJPM DIRK WYBE (NL); JOZIASSE CONRNELIS AARNOUD) 26 May 1994 (1994-05-26) the whole document ----	1-4,9-17
X	US 5 610 266 A (BUCHHOLZ BERTHOLD) 11 March 1997 (1997-03-11) examples 1-16 ----	1-4
A	US 4 057 537 A (SINCLAIR RICHARD G) 8 November 1977 (1977-11-08) the whole document ----	1
A	EP 0 258 780 A (AMERICAN CYANAMID CO) 9 March 1988 (1988-03-09) examples 2-14 ----	1
A,P	WO 01 47368 A (PATEL BHARAT KANAIYALAL ;GOLDBERG DANIEL (US); EATON ROBERT FRANCI) 5 July 2001 (2001-07-05) page 19, paragraphs 2,3; examples -----	1-5,9-20

Form PCT/ISA(210) (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International Application No.  
 PCT/DK 02/00201

167/00 02/05/2001

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5672367	A	30-09-1997	NL 9401703 A EP 0711506 A2 FI 954867 A JP 8196214 A	01-05-1996 15-05-1996 15-04-1996 06-08-1996
WO 0019837	A	13-04-2000	WO 0019837 A1 AU 9678298 A EP 1133240 A1	13-04-2000 26-04-2000 19-09-2001
US 4882168	A	21-11-1989	AT 90952 T AU 605172 B2 AU 7797087 A BR 8704648 A CA 1283988 A1 DE 3786309 D1 DE 3786309 T2 DK 462287 A EP 0258780 A2 ES 2058081 T3 FI 873840 A GR 3008526 T3 HU 52945 A2 IL 83764 A NZ 221647 A	15-07-1993 10-01-1991 10-03-1988 26-04-1988 07-05-1991 29-07-1993 10-02-1994 06-03-1988 09-03-1988 01-11-1994 06-03-1988 29-10-1993 28-09-1990 12-05-1991 26-09-1990
EP 0427185	A	15-05-1991	DE 3937272 A1 AT 159538 T DE 59010767 D1 DK 427185 T3 EP 0427185 A2 ES 2110403 T3 GR 3025838 T3 JP 3057374 B2 JP 3177423 A JP 11263830 A US 5610266 A	16-05-1991 15-11-1997 27-11-1997 15-12-1997 15-05-1991 16-02-1998 30-04-1998 26-06-2000 01-08-1991 28-09-1999 11-03-1997
WO 9411441	A	26-05-1994	NL 9201949 A AU 5577894 A DE 69312312 D1 DE 69312312 T2 EP 0667885 A1 JP 8504850 T WO 9411441 A1	01-06-1994 08-06-1994 21-08-1997 08-01-1998 23-08-1995 28-05-1996 26-05-1994
US 5610266	A	11-03-1997	DE 3937272 A1 AT 159538 T DE 59010767 D1 DK 427185 T3 EP 0427185 A2 ES 2110403 T3 GR 3025838 T3 JP 3057374 B2 JP 3177423 A JP 11263830 A	16-05-1991 15-11-1997 27-11-1997 15-12-1997 15-05-1991 16-02-1998 30-04-1998 26-06-2000 01-08-1991 28-09-1999
US 4057537	A	08-11-1977	NONE	

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DK 02/00201

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0258780	A	09-03-1988	US 4716203 A	29-12-1987
			US 4882168 A	21-11-1989
			AT 90952 T	15-07-1993
			AU 605172 B2	10-01-1991
			AU 7797087 A	10-03-1988
			BR 8704648 A	26-04-1988
			CA 1283988 A1	07-05-1991
			DE 3786309 D1	29-07-1993
			DE 3786309 T2	10-02-1994
			DK 462287 A	06-03-1988
			EP 0258780 A2	09-03-1988
			ES 2058081 T3	01-11-1994
			FI 873840 A	06-03-1988
			GR 3008526 T3	29-10-1993
			HU 52945 A2	28-09-1990
			IL 83764 A	12-05-1991
			JP 63118326 A	23-05-1988
			NZ 221647 A	26-09-1990
			ZA 8706635 A	27-04-1988
WO 0147368	A	05-07-2001	AU 2608701 A	09-07-2001
			WO 0147368 A1	05-07-2001

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1999)

## フロンtpページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

## テフロン

(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74)代理人 100104352

弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(74)代理人 100120064

弁理士 松井 孝夫

(72)発明者 ウィトルフ, ヘレ

デンマーク デーケー - 7 1 2 0 ヴァイレ ヨハンネベアーパーケン 2 5

(72)発明者 アネルセン, ローネ

デンマーク デーケー - 5 5 0 0 ミゼルフアート, ジーエル. ストランヴァイ 1

(72)発明者 イサクセン, アネッテ

デンマーク デーケー - 6 0 0 0 コリング, レニンゲスミンデ 2 2

(72)発明者 ストーレイ, ロブソン

アメリカ合衆国 3 9 4 0 2 ミシシッピー, ハティエスバーグ, ホーリー ドライヴ 1 1 1

Fターム(参考) 4B014 GB13 GB14 GL03

4J029 AA01 AD01 AD07 AE18 EG07 EG09 EH01 EH02 EH03 HC06

KE08