(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5196693号
(P5196693)
(45)発行日　平成25年5月15日(2013.5.15)　(24)登録日　平成25年2月15日(2013.2.15)

(51)Int.Cl.　　F I
B01J 13/08 (2006.01)　　B01J 13/02 F
A23L 1/22 (2006.01)　　A23L 1/22 A

請求項の数 7　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2001-135426(P2001-135426)
(22)出願日　平成13年5月2日(2001.5.2)
(65)公開番号　特開2002-326030(P2002-326030A)
(43)公開日　平成14年11月12日(2002.11.12)
審査請求日　平成20年4月24日(2008.4.24)

(73)特許権者　591011410
小川香料株式会社
東京都中央区日本橋本町４丁目１番１１号
(73)特許権者　000152804
株式会社日本カプセルプロダクツ
東京都千代田区岩本町２丁目１番３号
(72)発明者　立場　秀樹
千葉県松戸市栗ヶ沢７９３－３１
(72)発明者　松本　克之
千葉県千葉市緑区南生実町　１８２２－１
ピュアシティＤ２０１
(72)発明者　中西　真行
神奈川県高座郡寒川町５－４－２６

審査官　谷水　浩一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非架橋ゼラチンカプセルの皮膜架橋防止方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
芯物質にイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類を含有する、コアセルベーション法により粒径が３００～１５００μｍに調製された非架橋ゼラチンカプセルにおいて、糖類及び／又は糖アルコール類で被覆することを特徴とする皮膜架橋防止方法。
【請求項２】
非架橋ゼラチンカプセルが、固形分としてゼラチンを６０～１００重量％含有する皮膜として調製されたマイクロカプセルであることを特徴とする請求項１記載の皮膜架橋防止方法。
【請求項３】
糖類が単糖類、少糖類及び酵母細胞壁からなる群から選択された１種又は２種以上の組み合わせであることを特徴とする請求項１又は２記載の皮膜架橋防止方法。
【請求項４】
単糖類が、グルコースであることを特徴とする請求項３記載の皮膜架橋防止方法。
【請求項５】
少糖類がガラクトース、シュークロース、マルトース、ラクトース、トレハロース、プルラン、水飴及びシクロデキストリンからなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせであることを特徴とする請求項３記載の皮膜架橋防止方法。
【請求項６】
糖アルコール類がマルチトール、キシリトール、ソルビトールからなる群から選択され

る１種又は２種以上の組み合わせであることを特徴とする請求項１又は２記載の皮膜架橋防止方法。
【請求項７】
芯物質が、更に香料を含有することを特徴とする請求項１～６のいずれか記載の皮膜架橋防止方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、芯物質にイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類を含有する非架橋ゼラチンカプセルにおける皮膜架橋防止方法に関する。更に詳しくは、本発明は、芯物質にイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類を含有する、コアセルベーション法により調製された非架橋ゼラチンマイクロカプセルにおいて、糖類及び／又は糖アルコール類で被覆することを特徴とする皮膜架橋防止方法並びに該皮膜架橋防止方法を用いて製造されたマイクロカプセルに関する。
【０００２】
【従来の技術】
イソチオシアネート類やアルデヒド類などの揮発性が高く、又反応性の高い物質を取り扱う場合、カプセル化することで幸便に用いることが行われている。現在実用化されているカプセル化技術は、天然或いは合成の高分子材料を皮膜材料とし、シート状の被膜で被覆したソフトカプセル、オリフィス法などで調製したシームレスカプセル、コアセルベーション法などで調製したマイクロカプセル等が知られている。膜厚の厚いソフトカプセルは別として、膜厚の薄いマイクロカプセルなどは皮膜の強度を確保するため架橋して製造されることが多い。従来から知られている架橋剤はグルタルアルデヒド等で食用には適していないため、食品用途としてはゼラチン皮膜とトランスグルタミナーゼの組み合わせが提案されている（特開平９－２４８１３７号公報）。しかしながら、架橋されたマイクロカプセルは強度をもつ反面、水に溶けにくくなるという欠点があり、応用される食品の形態に制限がかかるという問題点を有していた。本発明者らは先に、特定の乳化剤と特定のコアセルベーション法で調製することにより、種々の芯物質に対して程良い堅さの非架橋ゼラチンマイクロカプセルを製造できることを提案した（特開２００１－４６０１０号公報）。しかしながら、該方法においても芯物質にイソチオシアネート類やアルデヒド類を含有させた場合、イソチオシアネート類やアルデヒド類とゼラチンが徐々に反応し、経時的に皮膜が架橋し、マイクロカプセルが水に不溶化するという問題点を有していた。医薬品の分野においては、上記問題点を解決するためサクシニル化ゼラチンが使用されているが、食品用の材料としては適当とはいえず、更なる技術開発が望まれていた。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、芯物質にイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類を含有する非架橋ゼラチンカプセルにおいて、調製時の堅さを保ち、経時的に安定なカプセルを提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、芯物質にイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類を含有する非架橋ゼラチンカプセルにおいても、糖類及び／又は糖アルコール類で被覆することで皮膜の架橋を抑制できることを見いだし本発明を完成させた。すなわち本発明は、芯物質にイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類を含有する非架橋ゼラチンカプセルにおいて、糖類及び／又は糖アルコール類で被覆することを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、更に非架橋ゼラチンカプセルの粒径が５０～２５００μｍであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又更に非架橋ゼラチンカプセルが、固形分としてゼラチンを６０～１００重量％含有する皮膜として調製されたマイクロカプセルであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又糖類が単糖類、少糖類及び

酵母細胞壁からなる群から選択された１種又は２種以上の組み合わせであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又単糖類が、グルコースであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又少糖類がガラクトース、シュークロース、マルトース、ラクトース、トレハロース、プルラン、水飴及びシクロデキストリンからなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又糖アルコール類がマルチトール、キシリトール、ソルビトールからなる群から選択される１種又は２種以上の組み合わせであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又非架橋ゼラチンカプセルが、固形分としてゼラチンを６０～９９重量％、糖又は糖アルコールを１～４０重量％含有する皮膜として調製されたマイクロカプセルであることを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又更に芯物質が、香料を含有することを特徴とする皮膜架橋防止方法であり、又上記皮膜架橋防止方法を用いて製造されたことを特徴とする皮膜の架橋しにくいカプセルからなる。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明で芯物質に含有される物質は、ゼラチンと反応して架橋させる物質であれば特に限定されることはなく、イソチオシアネート類、アルデヒド類、酸類、含硫化合物類、含窒素化合物類からなるが、典型的にはイソチオシアネート類及び／又はアルデヒド類である。イソチオシアネート類としては、ＮＣＳ基を有する物質であれば特に限定されることはなく、アリルイソチオシアネート、プロピルイソチオシアネート、３－メチルチオプロピルイソチオシアネート、３－メチルスルフィニルプロピルイソチオシアネート、ブチルイソチオシアネート、イソブチルイソチオシアネート、ｓｅｃ－ブチルイソチオシアネート、ｔｅｒｔ－ブチルイソチオシアネート、３－ブテニルイソチオシアネート、４－メチルチオブチルイソチオシアネート、４－メチルスルフィニルブチルイソチオシアネート、ペンチルイソチオシアネート、イソペンチルイソチオシアネート、２－メチルブチルイソチオシアネート、ｔｅｒｔ－ペンチルイソチオシアネート、４－ペンテニルイソチオシアネート、５－メチルチオペンチルイソチオシアネート、５－メチルスルフィニルペンチルイソチオシアネート、ヘキシルイソチオシアネート、イソヘキシルイソチオシアネート、５－ヘキセニルイソチオシアネート、６－メチルチオヘキシルイソチオシアネート、６－メチルスルフィニルヘキシルイソチオシアネート、シクロヘキシルイソチオシアネート、フェニルイソチオシアネート、ベンジルイソチオシアネート、４－ハイドロキシベンジルイソチオシアネート、フェニルエチルイソチオシアネート等が例示され、好ましくはアリルイソチオシアネート、３－メチルチオプロピルイソチオシアネート、３－ブテニルイソチオシアネート、４－メチルチオブチルイソチオシアネート、４－ペンテニルイソチオシアネート、５－メチルチオペンチルイソチオシアネート、５－ヘキセニルイソチオシアネート、６－メチルチオヘキシルイソチオシアネートが例示され、最も好ましくはアリルイソチオシアネートが例示される。アルデヒド類としては、アルデヒド基を有する物質であれば特に限定されるものではなく、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレロアルデヒド、イソバレロアルデヒド、カプロンアルデヒド、エナントアルデヒド、オクタナール、２－オクテナール、ノナナール、２－ノネナール、デカナール、２－デセナール、２，４－デカジエナール、ウンデカナール、ドデカナール等が例示される。その他の例としては、酸類として酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ウンデシレン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸等が例示され、含硫化合物としてメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、アリルメルカプタン等が例示され、含窒素化合物としてメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ピロール、Ｎ－メチルピロール、ピロリジン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、ピペリジン、ピラジン、２－メチルピラジン、２，３－ジメチルピラジン、２，５－ジメチルピラジン、２，６－ジメチルピラジン、２，３，５－トリメチルピラジン、テトラメチルピラジン、エチルピラジン、２，３－ジエチルピラジン、

２，５－ジエチルピラジン、２，６－ジエチルピラジン、２，３－ジメチル－５－エチルピラジン、ピペラジン、インドール、スカトール、キノリン、キノキサリン、テトラハイドロキノキサリン、アンスラニル酸及びその誘導体等が例示される。これらの物質の芯物質中の含有量は、好ましくは０．０１～５０％、更に好ましくは０．１～３０％、最も好ましくは０．５～１５％である。０．０１％未満であれば本発明を適用する必要が少なく、５０％を越えた場合は本発明の効果が薄い。芯物質中の任意成分としては、希釈溶剤として油脂類が好適に用いられる。油脂類の例としては、コーン油、大豆油、菜種油、パーム油、パーム核油、カカオ脂、オリーブ油、胡麻油、米糠油、小麦胚芽油、ヒマワリ油、月見草油、椿油、綿実油、落花生油等の植物油脂、いわし油、さば油、さめ油、牛脂、精製牛脂、バター、マローオイル、鶏油、ラード等の動物油脂、硬化油などが例示され、融点が３０℃～６０℃のものが好適に用いられる。

【０００６】

本発明で用いられる非架橋ゼラチンカプセルは、ゼラチンを含有する材料により皮膜されたカプセルであれば特に限定されることはなく、ソフトカプセル、オリフィス法によるカプセル、コアセルベーション法によるマイクロカプセルが例示され、好ましくは粒径が５０～２５００μｍのカプセル、特に好ましくは、粒径が３００～１５００μｍのマイクロカプセルが用いられる。

【０００７】

本発明で用いられるゼラチンとしては、未精製ゼラチン、精製ゼラチン、酸分解ゼラチン、酵素分解ゼラチンなどが例示され、特に限定されるものではないが、好ましくは精製ゼラチンが用いられる。芯物質とゼラチンとの重量比は特に限定されるものではないが、好ましくは １００：１～１００：１００、より好ましくは １００：１０～１００：６０の範囲で用いられる。この比が１００：１未満であればカプセルの皮膜が薄く、強度に問題が生じることがあり、１００：１００を超えると、カプセルの皮膜が厚く、芯物質の発現に悪影響を与える可能性がある。皮膜形成材料としてのゼラチン含有量は特に限定されるものではないが、固形分として６０～１００重量％が好ましい。その他、任意成分としてアラビアガム等の天然増粘多糖類が併用され、又、皮膜の堅さの調整や、皮膜の柔軟性賦与の目的で糖類や糖アルコール類が皮膜形成材料組成物として使用される。糖又は糖アルコールを使用する場合、固形分として１～４０重量％含有させることが好ましい。

【０００８】

本発明でコアセルベーション法によるマイクロカプセルを使用する場合、用いられるコアセルベート化剤としては、通常のコアセルベート化に使用されるものを特に制限なく用いることができる。特にアラビアガム、カラギーナン、ＣＭＣ類、マルチトール、ソルビトール、有機または無機の塩からなる電解質物質、たとえば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウムのような陽イオンを有する塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酢酸塩のような陰イオンを有する塩が使用される。さらに水溶解性の液体であって、その中の皮膜形成材料が水よりも少なく溶解するような液体物質、たとえば、エタノール、プロパノールのようなアルコール類を用いることができる。

【０００９】

本発明のコアセルベーション工程は、例えば以下の方法による。

芯物質をゼラチン水溶液中に５０～６０℃で加え、攪拌下可食性塩水溶液を加え、徐々に冷却してエマルション粒子の周りにコアセルベーションを形成硬化させ、水溶液中から形成されたマイクロカプセルを濾過などにより取り出し、乾燥する。

【００１０】

本発明で用いられる乾燥方法は特に限定されるものではなく、噴霧乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥、流動層乾燥等が例示されるが、好ましくは水に溶けにくい澱粉、セルロース微粉、２酸化珪素などの乾燥助剤を用いた流動層乾燥法が用いられる。

【００１１】

本発明で用いられる糖類又は糖アルコール類は特に限定されることはなく、糖類の例としては、更に単糖類、少糖類、酵母細胞壁が例示される。単糖類の例としては、グルコース

、マンノース、ガラクトース、フルクトース、リボース、アラビノース、キシロースが例示され、好ましくはグルコースが用いられる。少糖類の例としては、シュークロース、マルトース、ラクチトース、トレハロース、水飴、デキストリン類等が例示され、好ましくはシュークロース、ラクトース、マルトース、ラクチトース、トレハロースが用いらる。糖アルコールの例としては、ソルビトール、キシリトール、マルチトール等が例示され、好ましくはソルビトールが用いられる。これらの糖類又は糖アルコール類は、１種又は２種以上の組み合わせを用いることができ、その使用量は特に限定されることはないが、好ましくは芯物質の０．１重量％～１０重量％、更に好ましくは、１重量～８重量％で用いられる。１０％を超えた場合、カプセルの流動性が損なわれ、またカプセル化率が低下する。０．１％を下回った場合、皮膜の緻密性が確保できない。

【００１２】

糖類及び／又は糖アルコール類の被覆方法は、カプセル形成工程後であれば任意の段階で添加することができるが、好ましくはカプセルの乾燥工程以後に被覆される。添加の方法としては、糖類をそのまま或いは任意の濃度の水溶液として添加されるが、好ましくは、液体状態の場合はそのまま、固体の場合は３０重量％程度の水溶液の状態で噴霧する形で添加される。この場合、カプセルの乾燥工程と同時に行えば、製造工程が増えることなく経済的に有利である。

【００１３】

本発明の芯物質においては、任意成分として香料を含有させることができる。本発明で用いられる香料は特に限定されるものではなく、アセト酢酸エチル、アセトフェノン、アニスアルデヒド、α－アミルシンナムアルデヒド、アントラニル酸メチル、イオノン、イソオイゲノール、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、インドール及びその誘導体、γ－ウンデカラクトン、エステル類、エチルバニリン、エーテル類、オイゲノール、オクタノール、オクタン酸エチル、ギ酸イソアミル、ギ酸ゲラニル、ギ酸シトロネリル、ケイ皮酸、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸メチル、ケトン類、ゲラニオール、酢酸イソアミル、酢酸エチル、酢酸ゲラニル、酢酸シクロヘキシル、酢酸シトロネリル、酢酸シンナミル、酢酸テルピニル、酢酸フェネチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル、酢酸ｌ－メンチル、酢酸リナリル、サリチル酸メチル、シクロヘキシルプロピオン酸アリル、シトラール、シトロネラール、シトロネロール、１，８－シネオール、脂肪酸類、脂肪族高級アルコール類、脂肪族高級炭化水素類、シンナミルアルコール、シンナムアルデヒド、チオエーテル類、チオール類、デカノール、デカン酸エチル、テルピネオール、リモネン、ピネン、ミルセン、タピノーレン、テルペン系炭化水素類、γ－ノナラクトン、バニリン、パラメチルアセトフェノン、ヒドロキシシトロネラール、ヒドロキシシトロネラールジメチルアセタール、ピペロナール、フェニル酢酸イソアミル、フェニル酢酸イソブチル、フェニル酢酸エチル、フェノールエーテル類、フェノール類、フルフラール及びその誘導体、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ベンジル、ヘキサン酸アリル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、ｌ－ペリラアルデヒド、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、芳香族アルコール類、ｄ－ボルネオール、マルトール、Ｎ－メチルアントラニル酸メチル、メチルβ－ナフチルケトン、ｄｌ－メントール、ｌ－メントール、酪酸イソアミル、酪酸エチル、酪酸シクロヘキシル、酪酸ブチル、ラクトン類、リナロオール等の合成或いは天然由来の香料の他、オレンジ、レモン、ライム、グレープフルーツなどシトラス系精油類、アップル、バナナ、グレープ、メロン、ピーチ、パイナップル、ストロベリーなどフルーツ系の精油或いは回収フレーバー、ミルク、クリーム、バター、チーズ、ヨーグルトなど乳系の抽出香料、緑茶、紅茶、コーヒー、ココアなど嗜好品系の回収フレーバー、ペパーミント、スペアミントなどミント系の精油、アサノミ、アサフェチダ、アジョワン、アニス、アンゼリカ、ウイキョウ、ウコン、オレガノ、オールスパイス、オレンジノピール、カショウ、カッシア、カモミール、カラシナ、カルダモン、カレーリーフ、カンゾウ、キャラウェー、クチナシ、クミン、クレソン、クローブ、ケシノミ、ケーパー、コショウ、ゴマ、コリアンダー、サッサフラス、サフラン、サボリー、サルビア、サンショウ、シソ、シナモン、シャロット、ジュニパーベリー、ショウガ、スターアニス、ス

ペアミント、セイヨウワサビ、セロリー、ソーレル、タイム、タマネギ、タマリンド、タラゴン、チャイブ、ディル、トウガラシ、ナツメグ、ニガヨモギ、ニジェラ、ニンジン、ニンニク、バジル、パセリ、ハッカ、バニラ、パプリカ、ヒソップ、フェネグリーク、ペパーミント、ホースミント、ホースラディッシュ、マジョラム、ミョウガ、ラベンダー、リンデン、レモングラス、レモンバーム、ローズ、ローズマリー、ローレル、ワサビなどから得られる香辛料抽出物、アイスランドモス、アカヤジオウ、アケビ、アサ、アサフェチダ、アジアンタム、アジョワン、アズキ、アスパラサスリネアリス、アップルミント、アーティチョーク、アニス、アボカド、アマチャ、アマチャズル、アミガサユリ、アミリス、アーモンド、アリタソウ、アルカンナ、アルテミシア、アルニカ、アルファルファ、アロエ、アンゴスツラ、アンゴラウィード、アンズ、アンズタケ、アンゼリカ、アンバー、アンバーグリス、アンブレット、イカ、イカリソウ、イグサ、イースト、イタドリ、イチゴ、イチジク、イチョウ、イノコヅチ、イランイラン、イワオウギ、インペラトリア、インモルテル、ウィンターグリーン、ウォータークレス、ウコギ、ウコン、ウスバサイシン、ウッドラフ、ウニ、ウメ、ウーロンチャ、エゴマ、エノキダケ、エビ、エビスグサ、エリゲロン、エルダー、エレウテロコック、エレカンペン、エレミ、エンゴサク、エンジュ、エンダイブ、欧州アザミ、オウレン、オオバコ、オカゼリ、オキアミ、オーク、オークモス、オケラ、オスマンサス、オポポナックス、オミナエシ、オモダカ、オランダセンニチ、オリガナム、オリス、オリバナム、オリーブ、オールスパイス、オレンジ、オレンジフラワー、カイ、海藻、カイニンソウ、カカオ、カキ、カサイ、カシューナッツ、カスカラ、カスカリラ、カストリウム、カタクリ、カツオブシ、カッシー、カッシャフィスチュラ、カテキュ、カニ、カーネーション、カノコソウ、カモミル、カヤプテ、カラシ、カラスウリ、カラスビシャク、ガラナ、カラムス、ガランガ、カーラント、カリッサ、カリン、カルダモン、ガルバナム、カレー、カワミドリ、カンゾウ、ガンビア、カンラン、キウィーフルーツ、キカイガラタケ、キキョウ、キク、キクラゲ、キササゲ、ギシギシ、キダチアロエ、キナ、キハダ、キバナオウギ、ギボウシ、ギムネマシルベスタ、キャットニップ、キャラウェイ、キャロップ、キュウリ、キラヤ、キンミズヒキ、グァバ、グァヤク、クコ、クサスギカズラ、クサボケ、クズ、クスノキ、クスノハガシワ、グーズベリー、クチナシ、クベバ、クマコケモモ、グミ、クミン、グラウンドアイビー、クララ、クラリセージ、クランベリー、クリ、クルミ、クリーム、グレインオブパラダイス、クレタディタニー、グレープフルーツ、クローバー、クローブ、クロモジ、クロレラ、クワ、クワッシャ、ケイパー、ゲットウ、ケード、ケブラコ、ゲルマンダー、ケンチュール、ケンポナシ、ゲンノショウコ、コウジ、コウダケ、コウチャ、コウホネ、コカ、コガネバナ、コクトウ、コクルイ、ココナッツ、ゴシュユ、コショウ、コスタス、コストマリー、コパイパ、コーヒー、コブシ、ゴボウ、ゴマ、コーラ、コリアンダー、コルツフート、ゴールデンロッド、コロンボ、コンサイ、コンズランゴ、コンブ、コンフリー、サイプレス、魚、サクラ、サクランボ、ザクロ、サケカス、ササ、ササクサ、サーチ、サッサフラス、サフラン、サポジラ、サボテン、サラシナショウマ、サルサパリラ、サルシファイ、サルノコシカケ、サンザシ、サンシュユ、サンショウ、サンタハーブ、サンダラック、サンダルウッド、サンダルレッド、シイタケ、ジェネ、シソ、シダー、シトラス、シトロネラ、シヌス、シベット、シマルーバ、シメジ、シャクヤク、ジャスミン、ジャノヒゲ、ジャボランジ、シャロット、シュクシャ、ジュニパーベリー、ショウガ、ショウユ、ショウユカス、ジョウリュウシュ、ショウロ、シロタモギタケ、ジンセン、シンナモン、酢、スイカ、スイセン、スギ、スターアニス、スターフルーツ、スチラックス、スッポン、スッポンタケ、ズドラベッツ、スネークルート、スパイクナード、スプルース、スペアミント、スベリヒユ、スローベリー、セイボリー、セキショウ、セージ、ゼドアリー、セネガ、ゼラニウム、セロリー、センキュウ、センタウリア、センゲン、セントジョーンズウォルト、センナ、ソース、ダイオウ、ダイズ、タイム、タケノコ、タコ、タデ、ダバナ、タマゴ、タマゴタケ、タマネギ、タマリンド、ダミアナ、タモギタケ、タラゴン、タラノキ、タンジー、タンジェリン、タンポポ、チェリモラ、チェリーローレル、チェリーワイルド、チガヤ、チコリ、チーズ、チチタケ、チャイブ、チャービル、チャンパカ、チュベローズ、チョウ

センゴミシ、チラータ、ツクシ、ツケモノ、ツタ、ツバキ、ツユクサ、ツリガネニンジン、ツルドクダミ、ディアタング、ティスル、ディタニー、ディル、デーツ、テンダイウヤク、テンマ、トウガラシ、トウキ、ドウショクブツタンパクシツ、ドウショクブツユ、トウミツ、トウモロコシ、ドクダミ、トチュウ、ドッググラス、トマト、ドラゴンブラッド、ドリアン、トリュフ、トルーバルサム、トンカ、ナギナタコウジュ、ナシ、ナスターシャム、ナッツ、ナットウ、ナツメ、ナツメグ、ナデシコ、ナメコ、ナラタケ、ニアウリ、ニュウサンキンバイヨウエキ、ニンジン、ニンニク、ネズミモチ、ネットル、ネムノキ、ノットグラス、ノリ、バイオレット、パイナップル、ハイビスカス、麦芽、ハコベ、バジル、ハス、ハスカップ、パースカップ、パセリ、バター、バターオイル、バターミルク、バーチ、ハチミツ、パチュリー、ハッカ、バックビーン、ハッコウシュ、ハッコウニュウ、ハッコウミエキ、パッションフルーツ、ハツタケ、バッファローベリー、ハトムギ、ハナスゲ、バナナ、バニラ、ハネーサックル、パパイヤ、バーベリー、ハマゴウ、ハマスゲ、ハマナス、ハマボウフウ、ハマメリス、バラ、パルマローザ、パンダナ、バンレイシ、ヒキオコシ、ヒシ、ピスタチオ、ヒソップ、ヒッコリー、ピーナッツ、ヒノキ、ヒバ、ピプシシワ、ヒメハギ、ヒヤシンス、ヒラタケ、ビワ、ビンロウ、フェイジョア、フェネグリーク、フェンネル、フジバカマ、フジモドキ、フスマ、フーゼルユ、プチグレイン、ブチュ、ブドウ、ブドウサケカス、フトモモ、ブナ、ブナハリタケ、ブラックキャラウェイ、ブラックベリー、プラム、ブリオニア、プリックリーアッシュ、プリムローズ、プルネラ、ブルーベリー、ブレッドフルーツ、ヘイ、ベイ、ヘーゼルナッツ、ベチバー、ベーテル、ベニバナ、ペニーロイヤル、ペパーミント、ヘビ、ペピーノ、ペプトン、ベルガモット、ベルガモットミント、ペルーバルサム、ベルベナ、ベロニカ、ベンゾイン、ボアドローズ、ホアハウンド、ホウ、ホウキタケ、ホウショウ、ボウフウ、ホエイ、ホオノキ、ホースミント、ホースラディッシュ、ボタン、ホップ、ポピー、ポプラ、ポポー、ホホバ、ホヤ、ボルドー、ボロニア、マイタケ、マグウォルト、マシュマロー、マジョラム、マスティック、マソイ、マタタビ、マチコ、マツ、マツオウジ、マッシュルーム、マツタケ、マツブサ、マツホド、マテチャ、マメ、マリーゴールド、マルバダイオウ、マルメロ、マレイン、マロー、マンゴー、マンゴスチン、ミカン、ミシマサイコ、ミソ、ミツマタ、ミツロウ、ミート、ミモザ、ミョウガ、ミルク、ミルテ、ミルフォイル、ミルラ、ミロバラン、ムギチャ、ムスク、ムラサキ、メスキート、メドウスィート、メハジキ、メープル、メリッサ、メリロット、メロン、モウセンゴケ、モニリアバイヨウエキ、モミノキ、モモ、モロヘイヤ、ヤクチ、ヤマモモ、ユーカリ、ユキノシタ、ユズ、ユッカ、ユリ、ヨウサイ、ヨロイグサ、ライオンズフート、ライチ、ライフエバーラスティングフラワー、ライム、ライラック、ラカンカ、ラカンショウ、ラズベリー、ラタニア、ラディッシュ、ラブダナム、ラベンダー、ラングウォルト、ラングモス、ランブータン、リキュール、リーク、リツェア、リナロエ、リュウガン、リョウフンソウ、リョクチャ、リンゴ、リンデン、リンドウ、ルー、ルリジサ、レセダ、レモン、レモングラス、レンギョウ、レンゲ、レンブ、ローズマリー、ロベージ、ローレル、ロンゴザ、ワサビ、ワタフジウツギ、ワームウッド、ワームシード、ワラビ、ワレモコウなどから得られる天然香料、カレー、シチュー、デミグラスソースなど調理食品からの抽出フレーバー等が例示され、適宜選択して使用される。香料の添加量は特に限定されるものではないが、一般的には０．１～５０％、好ましくは１～４０％、最も好ましくは５～３０％の添加量で用いられる。

かくして得られるカプセルは、皮膜が経時的に硬化することなく、芯物質が安定に保持される効果を有するものである。

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【００１４】

【実施例】

［実施例１］

１２％アリルイソチオシアネートを溶解した融点３５℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼ

ラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのソルビトールを含む水溶液５ｇを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４３ｇ得た。

【００１５】

［実施例２］

１２％アリルイソチオシアネートを溶解した融点３５℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのマルチトールを含む水溶液５ｇを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４３ｇ得た。

【００１６】

［実施例３］

１２％アリルイソチオシアネートを溶解した融点３５℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのグルコースを含む水溶液５ｇを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４３ｇ得た。

【００１７】

［実施例４］

１２％アリルイソチオシアネートを溶解した融点４４℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのグルコースを含む水溶液５ｇを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４３ｇ得た。

【００１８】

［参考品１］ワサビ香料の調製

アリルイソチオシアネート45部、３－ブテニルイソチオシアネート2部、４－ペンテニルイソチオシアネート2部、５－ヘキセニルイソチオシアネート2部、３－メチルチオペンチルイソチオシアネート1部、葉ワサビ抽出物5部、ＭＣＴ43部を配合し、濾紙濾過を行うことによりワサビ香料95部を得た。

【００１９】

［実施例５］

３０％ワサビ香料を溶解した融点４４℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのマルチトールを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４０ｇ得た。

【００２０】

［比較例１］

１２％アリルイソチオシアネートを溶解した融点３５℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し

、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４７ｇ得た。

【００２１】

［比較例２］

１５％アリルイソチオシアネートを溶解した融点３５℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのグリセリンを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４０ｇ得た。

【００２２】

［比較例３］

１２％アリルイソチオシアネートを溶解した融点３５℃のパーム硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのグリセリンを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径１２００μｍのマイクロカプセルを４０ｇ得た。

【００２３】

［試験例１］

実施例１～５及び比較例１～３のマイクロカプセルを５０℃で加温虐待試験を行った。評価方法は、虐待試験の１日経過毎にマイクロカプセルを０．０５ｇ（約５０個）秤量し、８０℃お湯に添加し、５分後の不溶解マイクロカプセルの数を数えることにより残存率を得た。結果を表１に示す。

【００２４】

［表１］マイクロカプセルのお湯への溶解試験

	0日	1日後	2日後	3日後	4日後	5日後	6日後	7日後	8日後
実施例1	5%以内	5%	70%	70%	80%	不溶			
実施例2	5%以内	5%	5%	5%	20%	40%	80%	80%	不溶
実施例3	5%以内	10%	20%	20%	50%	70%	80%	80%	不溶
実施例4	5%以内	10%	10%	20%	40%	60%	60%	90%	不溶
実施例5	5%以内	5%	5%	5%	20%	40%	80%	90%	不溶
比較例1	5%以内	不溶							
比較例2	5%以内	不溶							
比較例3	5%以内	90%	不溶						

比較例１～３においては虐待試験１日経過時点で、既にほとんどのサンプルが架橋・不溶化していたのに、実施例２においては３日経過後においてもほんとんどが溶解し、明らかな架橋防止効果が見られた。

【００２５】

［実施例６］

１％ヘキサナールを溶解した融点３４℃のなたね硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリ

ン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのマルチトールを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径６００μｍのマイクロカプセルを４５ｇ得た。

【００２６】

［比較例４］

１％ヘキサナールを溶解した融点３４℃のなたね硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのグリセリンを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径６００μｍのマイクロカプセルを４７ｇ得た。

【００２７】

［試験例２］

実施例６及び比較例４のマイクロカプセルを４０℃、９日間の加温虐待後、マイクロカプセルを０．１ｇ秤量して８０℃のお湯に添加し、５分後の不溶解マイクロカプセルの溶解状態を目視した。比較例４のマイクロカプセルでは、５０％以上の不溶解マイクロカプセルが確認されたが、実施例６のマイクロカプセルはほぼ溶解した。

【００２８】

［参考品２］カツオブシ香料の調製

１－ペンテン－３－オール0.5部、シス－３－ペンテン－１－オール0.8部、ｎ－ヘキサノール0.2部、１－オクテン－３－オール0.5部、シスシス－２，５－オクタジエン－１－オール3.4部、シスシス－１，５，８－ウンデカトリエン－３－オール1.0部、２－オクテナール0.2部、２－ノネナール0.2部、２－デセナール0.5部、２，４－デカジエナール0.1部、ｏ－クレゾール7.4部、ｐ－クレゾール5.7部、２，４－ジメチルフェノール9.4部、２，６－ジメトキシフェノール8.4部、２，６－ジメトキシ－４－メチルフェノール4.1部、２，６－ジメトキシ－４－エチルフェノール2.1部、グアヤコール2.2部、４－メチルグアヤコール1.6部、４－エチルグアヤコール0.7部、１，２－ジメトキシベンゼン1.4部、１，２－ジメトキシ－４－メチルベンゼン1.2部、１，２－ジメトキシ－４－エチルベンゼン4.4部、カツオブシ超臨界抽出物170部、ＭＣＴ774部を配合し、濾紙濾過を行うことによりカツオブシ香料945部を得た。

【００２９】

［実施例７］

５％カツオブシ香料を溶解した融点３４℃のなたね硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのマルチトールを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径６００μｍのマイクロカプセルを４５ｇ得た。

【００３０】

［比較例５］

５％カツオブシ香料を溶解した融点３４℃のなたね硬化油３０ｇを、５０℃に加温した１０％ゼラチン水溶液６０mLに加え、油滴を形成させた。水を７０mL添加し、ついでメタリン酸０．６ｇを水６０mLに溶解させた塩溶液を滴下し、滴下終了後、ゼラチン溶液を徐々に冷却し、析出するコアセルベート滴を油滴のまわりに吸着させカプセル皮膜を形成させた。得られたカプセルを濾別、脱水し、１．５ｇのグリセリンを噴霧した。デンプンを乾燥助剤として、自然乾燥することにより平均粒子径６００μｍのマイクロカプセルを

４７ｇ得た。

【００３１】

［試験例３］

実施例７及び比較例５のマイクロカプセルを４０℃、９日間の加温虐待後、マイクロカプセルを０．１ｇ秤量して８０℃のお湯に添加し、５分後の不溶解マイクロカプセルの溶解状態を目視した。比較例４のマイクロカプセルでは、５０％以上の不溶解マイクロカプセルが確認されたが、実施例８のマイクロカプセルはほぼ溶解し、風味の変化も少なかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第００／０７２８０４（WO，Ａ１）
特表２００３－５００４２６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１１３１５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０３６５４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１４５０１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０７２８６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０５２２１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２４５３７２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９９／０２２７１９（WO，Ａ１）
特開昭６１－０１５７３３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０４４４６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２０２７２７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１５９６６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 13/02-13/22
A61K 8/00-9/72
A61K 47/00-47/48
A61Q 1/00-90/00
A01N 1/00-65/48
A01P 1/00-23/00
A23L 1/22-1/24