

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/221416 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068891
- (22) 国際出願日: 2016年6月24日(24.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: D S P 五協フード & ケミカル株式会社 (DSP GOKYO FOOD & CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田二丁目5番25号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田淵 彰 (TABUCHI, Akira); 〒5600083 大阪府豊中市新千里西町一丁目1番4号 D S P 五協フード & ケミカル株式会社内 Osaka (JP).
江川 宏 (EGAWA, Hiroshi); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田二丁目5番25号 D S P 五協フード & ケミカル株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 藤本 昇 (FUJIMOTO, Noboru); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場1丁目15番14号 堺筋稲畑ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GEL COMPOSITION PRODUCTION METHOD AND GEL COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゲル組成物の製造方法及びゲル組成物

(57) Abstract: A gel composition production method is provided with the following steps (1) to (3): (1) a step in which an aqueous solvent and a galactose partial decomposition product of galactoxyloglucan are mixed at room temperature; (2) a step in which the mixture obtained in step (1) is cooled or frozen; and (3) a step in which the mixture cooled or frozen in step (2) is heated and thereby made to gel in order to obtain a gel composition containing the galactose partial decomposition product.

(57) 要約: 以下の工程(1)~(3)を備えたゲル組成物の製造方法:(1)ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合する工程と、(2)工程(1)で得られた混合物を冷却または凍結する工程と、(3)工程(2)で冷却または凍結された混合物を加熱することによりゲル化させて、前記ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を得る工程。



WO 2017/221416 A1

明 細 書

発明の名称： ゲル組成物の製造方法及びゲル組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ゲル組成物の製造方法及びゲル組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、天然多糖類としてガラクトキシログルカンが知られている。ガラクトキシログルカンは、グルコース、キシロースおよびガラクトースを構成糖としており、その主鎖は、 β -1, 4結合したグルコースを有し、側鎖は、キシロースと、そのキシロースに結合したガラクトースとを有している。ガラクトキシログルカンは、それ自体、通常、ゲル化しないが、糖やイオンあるいはアルコールの共存下ではゲル化する。

[0003] 一方、ガラクトキシログルカンの側鎖の一部を構成するガラクトースを、微生物由来の精製 β -ガラクトシダーゼを用いて部分的に分解（部分分解）することによって除去して得られた、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物（以下、単に「ガラクトース部分分解物」という場合がある。）が提案されている（特許文献1、2参照）。かかるガラクトース部分分解物は、該ガラクトース部分分解物と水性溶媒とを混合したときの混合物の熱挙動が、上記ガラクトキシログルカンの熱挙動とは逆である。具体的には、該ガラクトース部分分解物は、加熱するとゲル化し、冷却するとゾル化し、このゾル／ゲルの変化が可逆的であるという熱挙動を示す。このような熱挙動は、可逆的熱ゲル化特性と呼ばれている。

また、ガラクトース部分分解物は、天然多糖類由来であり、化学修飾（付加）されていないことから、人体および環境に安全である。このため、該ガラクトース部分分解物を用いて製造されたゲル組成物は、食品、化粧品、または医薬品製剤等において幅広く利用され得る。

この種のガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物の製造方法として、冷却した水性溶媒とガラクトース部分分解物とを混合して水性溶媒にガラ

クトース部分分解物を溶解し、溶解液を加熱してゲル化させることによって、ゲル組成物を製造することが提案されている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平8-283305号公報

特許文献2：国際公開第W097/29777号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般に、多糖類を含有するゲル組成物を簡便に製造するには、水性溶媒と多糖類とを接触させたときにダマが形成されないように、水性溶媒と多糖類とを混合することが望ましいとされている。ダマが形成されると、得られたゲル組成物中に、水和していない多糖類に起因する粉状の固形物（非水和物）が残存し、品質が低下することになるからである。また、一旦ダマとなった多糖類を内部まで完全に水和させて溶解させるのには、多大な時間及び労力がかかることになるからである。

[0006] この点に関し、上記特許文献1及び2の方法では、ガラクトース部分分解物を用いてゲル組成物を製造する際、ガラクトース部分分解物を、冷却した水性溶媒を用いてガラクトース部分分解物と混合し、これを溶解する方法が採用されている。

しかし、これら方法では、水性溶媒を冷却し続けてこれにガラクトース部分分解物を混合する必要があるため、準備時間と手間がかかる。

また、これら方法では、混合物の粘度が高くなり過ぎて、所望の容器に移し替えて加熱によってゲル化させようとする際に、取り扱い難くなる場合がある。また、所望の容器に十分に充填することが困難となったり、溶液調製時や充填時等に気泡が混入し易くなったりする。

このように、特許文献1、2の方法では、ゲル化組成物を簡便に製造できるとはいえない。

[0007] 上記事情に鑑み、本発明は、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を簡便に製造する方法、及び該製造方法によって製造されたゲル組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決すべく、本発明者らは下記のように鋭意研究を行った。

一般的に、多糖類を水性溶媒と混合するとき、水性溶媒中の水によって、多糖類が、先ずは水和膨潤した状態となり、次いで水和膨潤がさらに進むと、多糖類が溶解した状態に至ることが知られている。

このことと、上記特許文献1、2の方法とを考慮した結果、特許文献1、2の方法では、冷却した水性溶媒にガラクトース部分分解物を混合してこれを溶解する方法を採用しているため、溶解液の粘度が比較的高くなり、その結果、溶解液が取り扱い難くなる。

また、水性媒体を冷却してその温度を低くする程、ガラクトース部分分解物が水和膨潤した状態になるまでに要する時間、さらには、水和膨潤した状態から溶解した状態になるまでの時間が短くなる。このため、上記特許文献1、2の方法では、早期に粘性が発現されることになり、水性溶媒にガラクトース部分分解物を均一に拡散させるためには、比較的強い強制攪拌が必要であることが判明した。

これらの知見に基づいて本発明者らがさらに鋭意研究を進めたところ、水性溶媒とガラクトース部分分解物とを室温で混合することによって、混合物中にダマが発生することなく、水性溶媒中にガラクトース部分分解物を分散させ得ることを見出した。

また、この室温での混合によって、水性溶媒中でガラクトース部分分解物が、ほとんど溶解していない状態にされ易くなり、その結果、混合物の粘度が低いものとなり得ることになる。次いで、このように粘度の低い混合物を冷却または凍結することによって、水性溶媒中でガラクトース部分分解物が、溶解状態ではなく、高粘性の状態で水和膨潤した状態にされ易くなり、その結果、混合物の粘度が高いものとされ得ることになる。

しかも、予め水性溶媒を冷却しておかなくても済むため、その分、準備時間も手間も省かれることにもなる。

そして、ガラクトース部分分解物の多くが水和膨潤した状態にある混合物が加熱されても、この混合物がゲル化されることができ、ゲル組成物が得られることが見出されて、本発明が完成されるに至った。

[0009] すなわち、本発明に係るゲル組成物の製造方法は、

以下の工程（１）～（３）を備えたゲル組成物の製造方法である。

（１）ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合して混合物を得る工程と、

（２）工程（１）で得られた混合物を冷却または凍結する工程と、

（３）工程（２）で冷却または凍結された混合物を加熱することによりゲル化させて、前記ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を得る工程。

[0010] ここで、「室温」とは、 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度を意味する。また、「室温で混合する」とは、水性溶媒の温度が室温の状態での混合することを意味する。

「冷却」とは、水性溶媒とガラクトース部分分解物との混合物が、その温度が降下させられることによって固体状となっていない状態を意味し、また、液状になっている場合と、固体状、すなわち、凍結状になっている場合との双方が混在している状態も含む。

「凍結」とは、水性溶媒とガラクトース部分分解物との混合物が、その温度が降下させられることによって固体状となっていることを意味する。

[0011] なお、本明細書において、「分散」とは、全体的に粉状の各ガラクトース部分分解物に水性溶媒が浸透しているが、表層に高粘度な（粘着）層がほとんど形成されていない状態で、各ガラクトース部分分解物が水性溶媒に存在している状態を意味する。

「水和膨潤」とは、全体的に粉状の各ガラクトース部分分解物が水性溶媒を十分に吸収し、各ガラクトース部分分解物が全体として高粘度な状態を形

成している状態を意味する。

「溶解」とは、高粘度な表層から多糖分子鎖が解離し、該表層から溶媒中に拡散する状態を意味する。

また、「ダマ」とは、粉状のガラクトース部分分解物が集合した状態（集合物の状態）で水と接触し、集合物内部に空気層を含んだまま該集合物の外層のみが水との接触によって高粘度な状態となり、これによって、該集合物の内部まで水性溶媒が浸透し難くなり、ガラクトース部分分解物が全体として塊となった状態、または、その塊がさらに集合した状態を意味する。

- [0012] また、上記構成のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（１）では、前記ガラクトース部分分解物と、前記水性溶媒とを 18～30℃で混合することが好ましい。
- [0013] また、上記構成のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（１）で用いる前記ガラクトース部分分解物は、ガラクトースが 30～55%部分分解されてなることが好ましい。
- [0014] また、上記構成のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（２）では、前記工程（１）で得られた混合物を－25～10℃まで冷却または凍結することが好ましい。
- [0015] また、上記構成のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（１）では、前記混合物中に前記ガラクトース部分分解物を 0.05～20質量%配合することが好ましい。
- [0016] また、上記構成のゲル組成物の製造方法においては、
前記水性溶媒が水または塩水溶液を含有することが好ましい。
- [0017] 本発明に係るゲル組成物は、
前記ゲル組成物の製造方法によって得られた、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物を含有する。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]ガラクトース部分分解物の室温水分散後の時間と粘度との関係を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明に係るゲル組成物の製造方法及びこの製造方法によって製造されたゲル組成物の実施形態について説明する。

[0020] 本実施形態のゲル組成物の製造方法は、

以下の工程（１）～（３）を備えたゲル組成物の製造方法である。

（１）ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合して混合物を得る工程と、

（２）工程（１）で得られた混合物を冷却または凍結する工程と、

（３）工程（２）で冷却または凍結された混合物を加熱することによりゲル化させて、前記ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を得る工程。

[0021] 本実施形態の製造方法で使用されるガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物とは、ガラクトキシログルカンの側鎖ガラクトースを部分的に分解して除去した物質を意味し、以下、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物は、ガラクトース部分分解物と略称されることもある。また、ガラクトキシログルカンとは、側鎖ガラクトースが後述する酵素処理による部分分解によって除去されていないガラクトキシログルカン（完全ガラクトキシログルカン）を意味する。また、かかる完全ガラクトキシログルカンは、ネイティブガラクトキシログルカンとも称される場合がある。

[0022] ガラクトキシログルカンは、双子葉、単子葉植物など高等植物の細胞壁（一次壁）の構成成分であり、また、一部の植物種子の貯蔵多糖類として存在する。ガラクトキシログルカンは、グルコース、キシロースおよびガラクトースを構成糖とし、その主鎖は、 β -1, 4結合したグルコースを有し、その側鎖は、キシロースと、そのキシロースに結合したガラクトースとを有している。ガラクトキシログルカンは、それ自体、通常ゲル化しないが、糖やイオンあるいはアルコールの共存下ではゲル化する。

[0023] ガラクトキシログルカンは、いかなる植物由来のガラクトキシログルカンでもよく、例えば、タマリンド、ジャトバ、ナスチウムの種子、大豆、緑

豆、インゲンマメ、イネ、オオムギなどの穀物またはリンゴなどの果実の表皮から入手される。最も入手し易く、含有量も多いことから、ガラクトキシログルカンは、好ましくは、豆科植物タマリンド種子由来のガラクトキシログルカンである。かかるガラクトキシログルカンとしては、市販のものが採用され得る。

[0024] 本実施形態の製造方法に用いるガラクトース部分分解物は、例えば、以下の製造方法によって製造される。すなわち、上記タマリンド種子由来のガラクトキシログルカンが、55℃に保持された後、クエン酸三ナトリウムでpH6に調製され、β-ガラクトシターゼが添加され、攪拌しながら50～55℃で16時間反応される。次いで、95℃、30分間加熱して酵素を失活させた後、得られた生成物が室温に戻され、等容量のエタノールが加えられ、1時間放置される。放置されて得られた沈殿物が吸引濾過によって回収され、送風乾燥機で乾燥された後、粉碎されることによって、ガラクトース部分分解物が製造される。

[0025] 用いるβ-ガラクトシダーゼとしては、植物由来のもの、および、微生物由来のものいずれでもよいが、微生物*Aspergillus oryzae*または*Bacillus circulans*由来の酵素、または、ガラクトキシログルカン含有種子中に存在する酵素が好ましい。かかるβ-ガラクトシダーゼとしては、市販のものが採用され得る。

[0026] このβ-ガラクトシダーゼによる酵素反応においては、反応の進行につれて、ガラクトキシログルカンの側鎖のガラクトースが部分的に除去され、その除去率が30%付近になると反応液は急激に増粘しゲル化する。ガラクトースの除去率が30～55%の範囲では、ガラクトース部分分解物は、加熱によってゲル化し冷却によってゾル化する可逆的熱応答ゲル化性を有するものとなる。ガラクトース除去率が30%未満では、ガラクトース部分分解物はゲル化せず、また、55%を越えると、ガラクトース部分分解物によって、強固過ぎるゲルが得られる傾向にある（特開平8-283305号公報、国際公開第WO97/29777号参照）。

[0027] この点を考慮すれば、ガラクトースが30～55%部分分解されてなる上記ガラクトース部分分解物を用いることが好ましい。除去率をこの範囲とすることによって、加熱によって十分にゲル化を発揮させつつも、強固過ぎないゲル組成物を作製することができる。これにより、可逆的に、加熱によって十分にゲル化し、冷却によって十分にゾル化する可逆的熱応答ゲル化性が発揮され易くなる。

[0028] また、ガラクトースが30～55%部分分解されてなるガラクトース部分分解物は、上記の通り、ガラクトキシログルカンから、ガラクトースが30～55%部分分解されてなる。

ガラクトキシログルカンは、通常、側鎖キシロースを約37%、側鎖ガラクトースを約17%含有している（Gidleyら、カーボハイドレートリサーチ（Carbohydrate Research）、214（1991）219-314頁参照）。よって、ガラクトースが30～55%部分分解されてなるガラクトース部分分解物は、側鎖キシロースを39～41%、側鎖ガラクトースを8～12%含有している、と算出される。

なお、ガラクトースの部分分解率（すなわち、ガラクトースの除去率）は、得られた部分分解物がセルラーゼ分解されることによって生成されるガラクトキシログルカンオリゴ糖量を、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）（アミノカラム）で測定することによって、算出することができる。

[0029] 本実施形態の製造方法における工程（1）では、上記ガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合することによって混合物が得られる。

より具体的には、上記ガラクトース部分分解物を室温の水性溶媒と混合することによって、水性媒体中にガラクトース部分分解物が分散された混合物としての分散液（すなわち、懸濁液）が、得られる。

[0030] ここで、前述したように、水性媒体が冷却されてその温度が低くされる程、ガラクトース部分分解物が水和膨潤した状態になるまでに要する時間、さらには、水和膨潤した状態から溶解した状態になるまでの時間が短くなる。また、このように溶解した状態に至るまでの時間が比較的早い状態において

、水性溶媒中にガラクトース部分分解物ができるだけ均一に拡散されるためには、比較的強い攪拌力が必要となる。すなわち、冷却した水性溶媒にガラクトース部分分解物ができるだけ均一に溶解されるためには、比較的強い攪拌力が必要となる。

[0031] これに対し、ガラクトース部分分解物は、室温の水性溶媒中で水和膨潤した状態に至るまで、さらには溶解した状態に至るまでの時間が、冷却した水性溶媒を用いた場合よりも遥かに長いため、上記と同程度の攪拌力で攪拌してもほとんど溶解しない。

よって、工程（１）では、ガラクトース部分分解物と室温の水性溶媒とを混合することによって、ガラクトース部分分解物に起因するダマの発生を抑制することができる。

[0032] なお、ガラクトース部分分解物と水性溶媒とを混合する際、たとえ分散液中に粉末の塊が発生したように見えたとしても、これはダマではなく、スパチュラ（スパーテル）などで軽くほぐすことによって、ガラクトース部分分解物を、容易にほとんど完全に分散させることができる。ここでいう「ほぐす」とは、塊を形成する前の単位に戻すことを意味し、一般的に物質を溶解させるために行われる攪拌とは全く異なる操作を意味する。

[0033] 水性溶媒とガラクトース部分分解物とを混合する際の水性溶媒の温度は、室温であれば特に限定されるものではないが、 $18\sim 30^{\circ}\text{C}$ を採用することが好ましく、 $18\sim 28^{\circ}\text{C}$ を採用することがより好ましい。

18°C 以上で混合することによって、ダマの形成をより回避しながら水性溶媒中にガラクトース部分分解物を分散させることができる。これにより、ガラクトース部分分解物を溶解させた場合に生じるような粘度増加をより抑制することができるため、作業性の低下をより抑制できる。また、 30°C 以下で混合することによって、加熱等の特殊な環境を必要とすることなく、通常の室温環境でガラクトース部分分解物を水性溶媒に分散させることができるので、簡便に操作を行うことができる。なお、加熱を行いながら、上記混合が行われてもよい。

このように、ガラクトース部分分解物と水性溶媒とを18～30℃で混合することによって、作業性の低下をより抑制することができる。

[0034] 水性溶媒とガラクトース部分分解物とを混合する際の混合時間は、上記温度においてはガラクトース部分分解物が水性溶媒に極めてなじみやすいことを考慮すれば、特に限定されるものではなく、適宜設定することができる。

かかる混合時間は、例えば、5分～1時間を採用することができ、10分～30分を採用することが好ましい。

混合時間を1時間以下とすることによって、操作を早く完了させることができ、作業性が向上するという利点がある。

[0035] 水性溶媒に対するガラクトース部分分解物の配合量は、特に限定されるものではなく、適宜設定されることができる。

例えば、該配合量は、得られるゲル組成物の所望のゲル特性に応じて適宜設定することができ、例えば、この観点から、例えば上記混合物中に、前記ガラクトース部分分解物を0.05～20質量%配合することが好ましく、1～10質量%配合することがより好ましく、3～10質量%配合することがさらに好ましく、3～5質量%配合することが一層好ましい。

上記混合物中に、ガラクトース部分分解物を0.05質量%以上配合することによって、より確実にゲル化させることができる。また、ゲルの表面上に水層が形成され難くし得るという点では、ガラクトース部分分解物を3質量%以上配合することが好ましい。

一方、ガラクトース部分分解物を20質量%以下配合することによって、ゲル中の水を適度な量とすることができ、これによって、所望のゲル特性を発揮させ得るゲル組成物を製造することができる。

また、例えば、浅い（深さが小さい）容器内で（すなわち、上記混合物の深さを小さくした状態で）上記混合物の各成分を配合することによって、所望のゲル特性をさらに発揮させ得るゲル組成物を製造することができる。

なお、ガラクトース部分分解物の濃度が低い場合、後述する冷却または凍結した混合物を加熱すると、上側に、ゲル化に寄与できなかった水が層とな

り、その下方がゲル化層となる場合がある。この場合、上側の水層（分離水）を除去することによって、下側のゲル層を、ゲル組成物として得ることもできる。すなわち、後述する冷却または凍結した混合物を濃縮してゲル組成物を得ることもできる。

このように、ガラクトース部分分解物の濃度によっては上記水層が除去されることを考慮すれば、生成したゲル組成物（上記水層を除去した場合には、除去後のゲル組成物であり、上記水層が発生しない場合にはそのままのゲル組成物）中のガラクトース部分分解物の濃度は、1～20重量%が好ましく、1～10重量%がより好ましく、2～5重量%がさらに好ましい。

[0036] 水性溶媒としては、水を含有する溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、水、塩水溶液等が挙げられる。

塩水溶液としては、ナトリウム塩水溶液、カルシウム塩水溶液等、緩衝液等が挙げられる。

緩衝液としては、pH4～7のリン酸緩衝液、クエン酸緩衝液等が挙げられる。

[0037] 工程（1）によれば、工程（2）で冷却または凍結する前に、上記混合物を所望形状の鋳型等に移すことによって、所望の形状に形成された成型品としてのゲル組成物を得ることも可能となる。

[0038] 工程（2）では、工程（1）で得られた混合物が冷却または凍結される。

より具体的には、工程（1）で得られた分散液を冷却または凍結することによって、水和溶媒にガラクトース部分分解物を水和膨潤させた水和膨潤物が得られる。

水和膨潤物には、冷却したが凍結されていない液状の水和膨潤物、及び、凍結した固体状の水和膨潤物が含まれる。なお、工程（2）において、水性溶媒には、ガラクトース部分分解物が一部溶解した溶解物が含まれていてもよい。

[0039] 工程（2）によれば、水性溶媒とガラクトース部分分解物との混合物を冷却または凍結することによって、工程（1）にて水性溶媒中に分散している

状態のガラクトース部分分解物を、水性溶媒中の水によって水和膨潤させることができる。このように水和膨潤させることができるため、粘度の発現を比較的遅らせることができ、これにより、従来のような比較的強い強制攪拌を行わなくても、水性媒体中にガラクトース部分分解物を分散させることができる。このように強制攪拌等を不要とし得るため、その分、製造方法が簡便となる。

なお、工程（２）において強制攪拌を行うことが妨げられるものではなく、強制攪拌を行う場合には、行わない場合よりも、一層速やかにガラクトース部分分解物を水和膨潤させることが可能となる。

[0040] 前記冷却または凍結においては、工程（１）で得られた混合物（分散液）中のガラクトース部分分解物を水和膨潤させることができるのであれば、当該混合物を降温させる程度は特に限定されるものではなく、適宜設定されることができる。

ここで、上記混合物を降温させる温度が低くなるほど、ガラクトース部分分解物を水和膨潤させ易くなる傾向にある一方、過度に水和膨潤を進行させて粘性を発現させ易くなる傾向にある。

従って、例えば、かかる観点を考慮して、前記工程（１）で得られた混合物を $-25\sim 10^{\circ}\text{C}$ まで冷却または凍結することが好ましい。

上記混合物を降温させる温度範囲の上限については、 10°C 以下とすることによって、ガラクトース部分分解物が水和膨潤され易くなる。また、ガラクトース部分分解物が一層水和膨潤され易くなるという点では、上限については、 5°C 以下とすることがより好ましく、 1°C 以下とすることがさらに好ましい。

一方、上記混合物を降温させる温度範囲の下限については、 -25°C とすることによって、水和膨潤の過度の進行を抑制し、粘性を発現させ難くすることができる。

[0041] 工程（３）では、工程（２）で冷却または凍結された混合物を加熱することによりゲル化させることによって、ガラクトース部分分解物を含有するゲ

ル組成物が得られる。

より具体的には、工程（３）では、工程（２）で得た水和膨潤物を加熱することによりゲル化させることによって、ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物が得られる。

[0042] 前記加熱においては、上記工程（２）で得られた冷却または凍結された混合物（水和膨潤物）をゲル化させるのに十分な温度まで上記混合物を昇温させればよく、当該混合物を昇温させる程度は、特に限定されるものではなく、適宜設定されることができる。

ここで、上記冷却または凍結された混合物を昇温させる温度が高くなるほど、ゲル強度を高めることができる一方、無駄な加熱操作が増えて作業性が低下する傾向にある。

従って、例えば、かかる観点を考慮して、上記冷却または凍結された混合物を、 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ まで昇温させることが好ましい。

上記昇温させる温度の下限を 25°C とすることによって、ゲル強度を十分に高めることができる。また、ゲル強度をより十分に高めるという点では、その下限を 40°C 以上とすることがより好ましい。

一方、上記昇温させる温度の上限を 60°C 以下とすることによって、無駄な加熱操作を抑制することができ、これにより、作業性の低下を抑制することができる。また、無駄な加熱操作をより抑制するという点では、その上限を 50°C 以下とすることが好ましい。

[0043] 本実施形態のゲル組成物は、上記本実施形態の製造方法によって得られた、ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物である。

また、本実施形態のゲル組成物は、耐熱性および耐水性を有するものであることが好ましい。

[0044] 上記の通り、本実施形態に係るゲル組成物の製造方法は、以下の工程（１）～（３）を備えたゲル組成物の製造方法である。

（１）ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合して混合物を得る工程と、

(2) 工程(1)で得られた混合物を冷却または凍結する工程と、

(3) 工程(2)で冷却または凍結された混合物を加熱することによりゲル化させて、前記ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を得る工程。

[0045] 上記した本実施形態のゲル組成物の製造方法によれば、工程(1)にて、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合することによって、混合物中にダマを発生させることなく水性溶媒中にガラクトース部分分解物を分散させることができる。

また、工程(2)にて、工程(1)で得られた混合物を冷却または凍結することによって、水性溶媒中でガラクトース部分分解物を水和膨潤させることができる。このとき、ガラクトース部分分解物を溶解状態ではなく水和膨潤した状態にさせ易くすることができる。これにより、混合物の粘度を低いものとすることができ、冷却または凍結することによって、混合物を高粘性の水和膨潤物とすることができる。

さらに、粘度の発現を比較的遅らせることができるため、従来のような比較的強い強制攪拌を行わなくても、水性媒体中にガラクトース部分分解物を十分に分散することができる。

しかも、工程(1)及び(2)によれば、予め水性溶媒を冷却しておかなくても済むため、その分、準備時間も手間も省くことができる。

そして、工程(3)にて、工程(2)で冷却または凍結された混合物を加熱してゲル化することによって、混合物をゲル化させることができる。このとき、得られたゲル組成物は、ガラクトース部分分解物に起因するダマ等の非水和物の混入が抑制されたものとなる。

また、工程(3)において、上記冷却した混合物を加熱する場合には、該混合物を加熱して解凍した後、強制攪拌し、その後、加熱することが好ましい。また、該混合物を加熱して解凍した後、強制攪拌しながら加熱することも好ましい。このように加熱時に強制攪拌を行うことによって、より均質なゲル組成物が得られる。また、このような強制攪拌を行うことは、特に、水

層が形成されるような低濃度のガラクトース部分分解物について工程（３）を行う場合に好適であり、このように強制攪拌を行うことにより、ゲル組成物をより均質化することができる。

従って、工程（１）～（３）を備えることによって、ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を簡便に製造することが可能となる。

[0046] なお、例えばローカストビーンガムのような多糖類では、室温で水性溶媒に分散させようとするダマになり、このダマを解消するために、多大な時間を要したり、加熱することが必要であったりする。このため、例えば、水性溶媒に投入した後、強制攪拌したり加熱したりして分散させる必要がある。そして、分散させた後、凍結し、さらに解凍することによってゲル化させる必要がある。しかし、凍結後、加熱を続けると、ゲルがゾルに転移し、ゲルが溶解してしまう。

これに対し、ガラクトース部分分解物では、上記の通り、冷却後、加熱を続けてもゾル化しない。

[0047] また、本実施形態の製造方法に用いられるガラクトース部分分解物は、前述したように、可逆的熱ゲル化特性を有しており、より具体的には、体温程度まで加熱することでゲル化される特性を有している。よって、本実施形態の製造方法においては、例えば、工程（２）で得られた混合物（比較的低温の水和膨潤物）を肌に塗布し、体温によって工程（３）のゲル化が行われてもよい。すなわち、ゲル組成物が用時調製されてもよい。

また工程（１）で冷却または凍結された後の混合物（水和膨潤物）は、必要に応じて工程（３）で使用するまで、例えば１５℃以下の低温で静置して保存されてもよい。そして、このように保存された混合物を、工程（３）での加熱を行う前に、所望形状の鑄型に移し、この状態で工程（３）を実施することによって、成型品としてのゲル組成物を得ることもできる。

[0048] 本実施形態のゲル組成物の製造方法においては、前記工程（１）では、前記ガラクトース部分分解物と、前記水性溶媒とを１８～３０℃で混合することが好ましい。

- [0049] かかる構成によれば、ガラクトース部分分解物と水性溶媒とを18～30℃で混合することによって、ダマの形成を、より回避しながら、また、通常の室温環境で水性溶媒中にガラクトース部分分解物を分散させることができるため、作業性の低下をより抑制することができる。
- [0050] 本実施形態のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（1）で用いる前記ガラクトース部分分解物は、ガラクトースが30～55%部分分解されてなることが好ましい。
- [0051] かかる構成によれば、ガラクトースが30～55%除去されてなる上記ガラクトース部分分解物を用いることによって、加熱によって十分にゲル化させながらも、強固過ぎないゲル組成物を作製することができる。
- [0052] 本実施形態のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（2）では、前記工程（1）で得られた混合物を-25～10℃まで冷却または凍結することが好ましい。
- [0053] かかる構成によれば、上記混合物を-25～10℃まで冷却または凍結することによって、ガラクトース部分分解物を水和膨潤させ易くなり、また、水和膨潤の過度の進行を抑制することができる。
- [0054] 本実施形態のゲル組成物の製造方法においては、
前記工程（1）では、前記混合物中に前記ガラクトース部分分解物を0.05～20質量%配合することが好ましい。
- [0055] かかる構成によれば、ガラクトース部分分解物を0.05～20質量%配合することによって、より確実に混合物をゲル化させることができ、また、ゲル中の水を適度な量とすることができ、これにより、所望のゲル特性を発揮させ得るゲル組成物を製造することができる。
- [0056] 本実施形態のゲル組成物の製造方法においては、
前記水性溶媒が水または塩水溶液を含有することが好ましい。
- [0057] 本実施形態の本発明に係るゲル組成物は、
前記ゲル組成物の製造方法によって得られた、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物を含有する。

[0058] 以上の通り、本実施形態によれば、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を比較的簡便に製造する方法、及び該製造方法によって製造されたゲル組成物が提供される。

[0059] また、本実施形態の製造方法によって得られたゲル組成物は、上記の通り、加熱によってゲル化させて製造されるものであるため、この性質に基づいて、家庭、医療現場、生体材料、化粧品など、各種産業に利用可能な高分子材料として、各種分野で利用することができる。また、本実施形態で用いるガラクトース部分分解物は、天然物由来のガラクトキシログルカンを化学修飾して得られたものではないため、得られたゲル組成物も、生体に対して安全に使用することができる。

[0060] 以上、本実施形態のゲル組成物の製造方法及びゲル組成物について説明したが、本発明は、上記実施形態に特に限定されるものではなく、本発明の意図する範囲内において適宜設計変更可能である。例えば、上記ゲル組成物の製造方法及びゲル組成物においては、ガラクトース部分分解物、水性溶媒以外の添加剤を適宜添加してもよい。

実施例

[0061] 以下、本発明について、実施例を参照しながらより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0062] (製造例1) ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物の製造

・ β -ガラクトシダーゼの精製：

複合酵素活性を有する市販の β -ガラクトシダーゼ「ラクターゼY-AO」〔ヤクルト社製；Aspergillus oryzae由来〕の2.5%水溶液を、イオン交換クロマトグラフィー〔DEAE Toyopeal；東ソー社製〕の0.025Mリン酸緩衝液（pH7.4）、0~0.6MのNaClグラジエントに付し、NaCl濃度0.2~0.4Mで溶出させた。さらに、得られた溶出液が、疎水クロマトグラフィー〔Butyl-Toyopeal；東ソー社製〕の0.025Mリン酸緩衝液（pH7.4）、0~0.6Mの硫酸アンモニウムグラジエントに付し、硫酸アンモニウム濃

度10%以下で溶出させた。以上の操作により、市販の粗酵素2.5gから精製酵素60mgを得た。本品には、セルラーゼ活性、I P a s e（イソプリメベロース生成酵素）活性が認められなかった。

[0063] ・ガラクトース部分分解物の製造：

上記で得た精製酵素β-ガラクトシダーゼを用い、基質の1%ガラクトキシログルカン〔DSP五協フード&ケミカル社製、グリロイド（登録商標）〕水溶液を、酵素濃度 2.4×10^{-5} 質量%、pH5.6、50℃で反応させた後、100℃で20分間加熱することにより、反応を停止させた。得られた反応溶液は、反応開始後約15時間でゲル化し、その結果、ゲル状の組成物を得た。得られたゲル状の組成物におけるガラクトース除去率を、以下の方法で算出した。

ゲル状の組成物の1質量%水溶液7gに、セルラーゼオノズカRS〔ヤクルト社製〕0.15質量%溶液（50mM酢酸緩衝液、pH4.0）を1mL加え、50℃、オーバーナイトで反応させた。上記1%ガラクトキシログルカン水溶液も同様の方法で反応させ、得られた生成物が対照とした。反応後、反応液を98℃で30分間加熱することによって酵素を失活させた。その後、試料を、前処理カートリッジ〔東ソー社製、IC-SP〕および0.45μmのセルロースアセテート製メンブレンフィルターにかけ、得られたろ液10μLを、アセトニトリル：水=60：40（v/v）を0.6mL/分で流しているHPLCのアミノカラムにアプライすることによって、ガラクトキシログルカンのオリゴ糖（7糖（ガラクトース0個）、8糖（ガラクトース1個）、9糖（ガラクトース2個））の溶出面積を、それに備えられた屈折率計で検出した。次いで、1ユニット（7糖）あたりのガラクトース量を、式（8糖の面積+（9糖の面積×2））/（7糖の面積+8糖の面積+9糖の面積）によって算出した。上記式で算出したゲル状の組成物について算出されたガラクトース量の、対照のガラクトキシログルカンから算出されたガラクトース量からの減少率を、ガラクトース除去率（%）としてさらに算出したところ、約45%であった。

そして、上記得られたゲル状の組成物を凍結乾燥、または、該ゲル状の組成物にアルコールを加えて沈殿・濾取した後、乾燥して、粉状のガラクトース部分分解物を得た。

[0064] 以下の実験例において、ガラクトース部分分解物を水に室温で分散させた分散液を、冷却または凍結した後、加熱して製造されたものを実施例とし、ガラクトース部分分解物を冷水に攪拌しながら溶解させた水溶液（溶解液）を加熱して製造されたものを比較例とした。

[0065]（実験例1）

（1）凍結、加熱によるゲル組成物の作製

製造例1で製造されたガラクトース部分分解物を、200 mLのトルビーカーに加えた後、室温（25℃）の水を加え、スパーテルで簡単にほぐしながら分散させることによって、0.05質量%（実施例1）、0.1質量%（実施例2）、1質量%（実施例3）、3質量%（実施例4）、5質量%（実施例5）、10質量%（実施例6）、15質量%（実施例7）、20質量%（実施例8）の分散液を100 g調製した。分散液を調製した後、調製した分散液をガラス製スクリーカップ〔容量30 mL、マルエム社製、No. 35〕4個に20 gずつ分注し、5個目のスクリーカップには、残りの分散液を分注した。

分注後のトルビーカーの質量（A）を測定し、質量（A）から、あらかじめ測定しておいたトルビーカー単体の質量（B）（風袋）を差し引いて、分注後のトルビーカーに残って付着していた分散液量（C）を算出し（ $C = A - B$ ）、この分散液量（C）の、分注前の分散液100 gに対する割合を、式 $(C / 100) \times 100$ によって算出し、算出結果を、分散液の試料損失率（%）とした。

また、分注された分散液を、-20℃に設定した冷凍庫〔ホシザキ電機社製、型式：HRF-180XF〕内に2時間静置して-20℃まで降温させ、この状態で2時間保持した後、室温で解凍し、温浴槽内に静置して40℃まで昇温させた後、この状態で2時間保持してゲル組成物を作製した。

[0066] (2) 冷水への攪拌溶解、加熱によるゲル組成物の作製

製造例1で製造されたガラクトース部分分解物を、プロペラ攪拌翼を取り付けた攪拌機〔製品名スリーワンモータ〕によって、氷冷下、強制攪拌しながら、200 mLのトルビーカーに加えた水に分散・溶解させることによって、0.05質量%（比較例1）、0.1質量%（比較例2）、1質量%（比較例3）、3質量%（比較例4）、5質量%（比較例5）、10質量%（比較例6）、15質量%（比較例7）、20質量%（比較例8）水溶液100 gを、それぞれ調製した。水溶液から攪拌機を抜いた後、水溶液が入っているトルビーカーの質量（D）を測定し、その質量（D）から、あらかじめ測定しておいたトルビーカー単体の質量（B）（風袋）を差し引くことによって、攪拌機に付着して除かれた水溶液量（E）を算出した。

次いで、攪拌機を抜いた後にトルビーカーに残っていた水溶液を、ガラス製スクリューカップ4個に20 gずつ分注し、5個目のスクリューカップには、残りの水溶液を分注した。

分注後のトルビーカーの質量（A）から、あらかじめ測定しておいたトルビーカーのみの質量（B）（風袋）を差し引いて、分注後のトルビーカーに残って付着していた水溶液量（C'）を測定した。

そして、攪拌機に付着して除かれた水溶液量（E）と、分注後のトルビーカーに残って付着していた水溶液量（C'）との合計の、当初の100 gに対する割合を、式 $(E + C') / 100 \times 100$ によって算出し、この算出結果を、水溶液の試料損失率（%）とした。

また、分注された水溶液を、 -20°C に設定した冷凍庫〔ホシザキ電機社製、型式：HRF-180XF〕内に2時間静置して -20°C まで降温させ、この状態で2時間保持した後、室温で解凍し、温浴槽内に静置して 40°C まで昇温させた後、この状態で2時間保持してゲル組成物を作製した。

[0067] (3) 評価

下記の評価を行った。結果を表1に示す。

[0068] ・ゲル化状態（ゲル）

ガラス製スクリーカップに分注されたゲル組成物のゲル化状態を、目視で確認した。

そして、スクリーカップを90度倒したとき、目視でゲルの変形が観察されなかったものを、「◎」と表し、ゲルの変形が観察されたが、ゲルが崩れなかったものを、「○」と表し、ゲルが崩れたものを、「△」と表し、ゲルが形成されなかったものを、「×」と表すことによって、評価した。結果を表1に示す。

[0069] ・ゲル組成物中への気泡の混入（ゲル中気泡混入）

分注されたゲル組成物について、目視でゲル中の気泡が観察されなかったもの、または気泡が非常に少なかったものを、「◎」と表し、気泡が少ないものを、「○」と表し、気泡が多いものを、「△」と表し、気泡が非常に多いものを、「×」と表すことによって、評価した。結果を表1に示す。

[0070] ・充填し易さ（デカンテーション）

分散液または攪拌溶解液をガラス製スクリーカップに充填する際、デカンテーションによって充填することができたものを、「○」と表し、充填することができなかったものを、「×」と表すことによって、評価した。なお、デカンテーションすることができなかった分散液または攪拌溶解液は、スパーテル等を用いて充填した。結果を表1に示す。

[0071] ・ゲル上水分離の有無

上記ゲル化状態の評価で、「◎」および「○」と評価されたゲル組成物について、ガラス製スクリーカップから、あらかじめ質量を測定しておいたプラスチックカップに移し、その質量を測定し、得られた質量からプラスチックカップの質量（風袋）を差し引くことにより、プラスチックカップに移動した水の質量を算出した。

また、ガラス製スクリーカップの内壁に残って付着している水を、あらかじめ質量を測定しておいたキムワイプ〔日本製紙クレシア社製、製品名ワイパーS-200〕で吸い取り、その質量を測定し、得られた質量から、キムワイプの質量（風袋）を差し引くことにより、吸収された水の量を測定し

た。

上記プラスチックカップに移動した水の質量と、キムワイプに吸収された水の質量との合計を、水分離量 F (g) として算出し、この水分離量 F の、ガラス製スクリーキャップに分注された分散液または水溶液の質量 (20 g) に対する割合 (%) を、水分離率 (%) として算出した。

また、分注された分散液または水溶液の質量 (20 g) から、水分離量 F (g) を差し引いてゲル組成物の質量を算出した (質量 $G = 20 - F$)。このゲル組成物中のガラクトース部分分解物の濃度を、分離水を除去する前のガラクトース部分分解物の濃度 H の分散液または水溶液の質量 (20 g) から、式 $(20 / (20 - F) \times H)$ によって算出し、得られた値を、作製ゲル濃度 (質量%) とした。さらに、得られた作製ゲル濃度を、分離水を除去する前の分散液または水溶液の濃度 I (質量%) で除することによって、濃縮率 (倍) を算出した (濃縮率 = (作製ゲル濃度) / I)。結果を表 1 に示す。

なお、上記ゲル化状態の評価で、「 Δ 」と評価されたゲル組成物では、それが入れられたガラス製スクリーカップを傾けると、内容物が崩れることから、分離した水の量は測定することができなかった。

また、ガラクトース部分分解物の濃度が 5 質量%以上であるゲル組成物 (実施例 5~8、比較例 5~8) では、水分離が認められなかったことから、作製されたゲル組成物が分注された後、その濃度は、分離水を除去する前の分散液または水溶液の濃度と同じ濃度となった。また、濃縮率は 1 倍となった。

[0072] 表 1 に示すように、組成物中に対して 0.05~20 質量%のガラクトース部分分解物を配合した分散液から得られたゲル組成物 (実施例 1~8) は、良好なゲル形成を示すことがわかった。

また、1 質量%未満のガラクトース部分分解物の水溶液 (攪拌溶解液) から得られた組成物 (比較例 1、2) と、同じ濃度の分散液から得られた組成物 (実施例 1、2) とを比較すると、水溶液 (比較例) では、水の分離がな

かったことから、ガラクトース部分分解物が濃縮されず、ゲル形成が認められなかった。これに対し、分散液（実施例）では、上部に水層が分離したことによって、その下部においてガラクトース部分分解物が濃縮され、その結果、良好なゲル形成が得られた。

1質量%のガラクトース部分分解物の水溶液（攪拌溶解液）から得られた組成物（比較例3）と、同じ濃度の分散液から得られた組成物とを比較すると、水溶液（比較例）では、水の分離がなかったことから、ガラクトース部分分解物の濃縮が十分ではなく、強度の低い、弱いゲルしか得られなかった。これに対し、分散液（実施例）では、上部に水層が分離したことによって、下部においてガラクトース部分分解物が濃縮され、その結果、強度の高い、良好なゲルが得られた。

[0073] ゲル中の気泡混入については、0.05～5質量%のガラクトース部分分解物を配合した分散液から得られた組成物（実施例3～5）は、同じ濃度の水溶液（攪拌溶解液、比較例3～5）から得られたゲルよりも気泡の混入が少なく、外観の良好なゲルであることがわかった。

[0074] 分散液（実施例）では、10質量%まで、分散液をデカンテーションで、スクリーカップに充填することができたのに対し、水溶液（比較例）では、5質量%以上になると、粘度が非常に高くなることから、デカンテーションで充填することが不可能であった。

[0075] 分散液を充填したときの総試料損失率（ロス、容器への付着による試料損失率）は、水溶液を充填したときの総試料損失率（ロス、容器及び攪拌器具への付着による試料損失率）よりも、非常に少なかった。

[0076] なお、分散液において、ゲル上部に水の分離が見られたものであっても、容器の深さを小さくするといったように、分散液の深さを小さくして加熱することにより、水分離を抑えたり、調節したりし得る。すなわち、当初のガラクトース部分分解物の添加量（濃度）を変更するだけでなく、分散液の深さを変更すること等によっても、ゲル組成物の作製ゲル濃度を調節し得る。

[0077] また、ガラクトースが部分除去されていないガラクトキシログルカン〔D

S P五協フード&ケミカル社製、グリロイド（登録商標）]を用い、これを上記実施例と同様にして、組成物を作製したところ（比較例9、10）、室温でガラクトキシログルカンと水とを混合したとき、得られた分散液は多量のダマを含む粘性体となり、これを加熱してもゲル化することができなかった。

[0078]

[表1]

	添加量 (質量%)	冷却 温度 (°C)	ゲル 状態	ゲル中 気泡 混入	試料 損失 率 (%)	デカ ンテ ーシ ョン	上水 分離 の有 無	水分 分離 量 (g)	水分 分離 量 (%)	作製 ゲル 濃度 (質量%)	濃縮 率 (倍)
実施例 1	0.05	-20	△	◎	0.1	○	有	測定 不可	-	-	-
比較例 1	0.05	-	×	-	0.02	○	-	-	-	-	-
実施例 2	0.1	-20	◎	◎	0.1	○	有	18.4	92	1.3	13
比較例 2	0.1	-	×	-	0.1	○	-	-	-	-	-
実施例 3	1	-20	◎	◎	0.3	○	有	11.5	57	2.4	2.4
比較例 3	1	-	△	△	2.7	○	無	0	0	1	1
実施例 4	3	-20	◎	◎	0.6	○	有	3.3	16	3.6	1.2
比較例 4	3	-	◎	×	7.4	○	無	0	0	3	1
実施例 5	5	-20	◎	◎	1.1	○	無	0	0	5	1
比較例 5	5	-	◎	×	17.1	×	無	0	0	5	1
実施例 6	10	-20	◎	○	3.7	○	無	0	0	10	1
比較例 6	10	-	◎	×	8.9	×	無	0	0	10	1
実施例 7	15	-20	◎	△	1.6	×	無	0	0	15	1
比較例 7	15	-	◎	×	6.8	×	無	0	0	15	1
実施例 8	20	-20	◎	△	0.5	×	無	0	0	20	1
比較例 8	20	-	◎	×	2.8	×	無	0	0	20	1
比較例 9	3	-20	×	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 10	5	-20	×	-	-	-	-	-	-	-	-

[0079] (実験例 2) ガラクトース部分分解物の分散液の冷却温度とゲル形成

ガラス製スクリーカップに、製造例 1 で得られたガラクトース部分分解物 0.6 g (3 質量%) および 1.0 g (5 質量%) を加え、室温の水を加え、全量を 20 g としてガラクトース部分分解物の分散液を得た。分散液を

、恒温器〔エスペック社製、型式：PR-2KP〕を用いて、12℃（実施例9、10）、11℃（実施例11、12）、10℃（実施例13、14）、8℃（実施例15、16）、6℃（実施例17、18）、4℃（実施例19、20）、3℃（実施例21、22）、2℃（実施例23、24）、1℃（実施例25、26）、0℃（実施例27、28）、-5℃（実施例29、30）、-10℃（実施例31、32）、-15℃（実施例33、34）、-20℃（実施例35、36）まで冷却し、この状態で2時間保持して、水和膨潤溶液（分散液）を作製した。冷却した後、分散液が凍結しているかどうかを、目視およびスパーテルで試料に触れることによって確認した。凍結した分散液を、室温で放置して解凍した。

分注された組成物を、解凍した後、40℃まで昇温し、この状態で2時間保持した後、ゲル化の程度、ゲル上部の水の分離、ゲル中への気泡の混入を、上述の方法によって観察した。

結果を表2、表3に示す。

[0080] 表2、3に示すように、分散液を12℃で冷却した場合には（実施例9、10）、3質量%および5質量%の試料ともゲル化は確認されなかった。11℃で冷却した場合には（実施例11、12）、5質量%の試料でゲル化が確認された。10℃以下-20℃以上で冷却または凍結した場合（実施例13～36）では、3質量%および5質量%のいずれの場合においてもゲル化が確認された。10℃以下-20℃以上で冷却または凍結した場合において、3質量%の試料では、加熱後、上部に水の分離が見られた。

また、分散液の凍結の有無はゲル化性に影響を与えないことがわかった。ゲル上部に見られる水の分離量は、冷却温度に関係なく同様だった。

[0081]

[表2]

	添加量 (質量%)	冷却 温度 (°C)	凍結	ゲル	ゲル中 気泡 混入
実施例 9	3	12	無	×	-
実施例 10	5	12	無	×	-
実施例 11	3	11	無	×	-
実施例 12	5	11	無	△	-
実施例 13	3	10	無	△	◎
実施例 14	5	10	無	△	◎
実施例 15	3	8	無	△	◎
実施例 16	5	8	無	○	◎
実施例 17	3	6	無	○	◎
実施例 18	5	6	無	◎	◎
実施例 19	3	4	無	◎	◎
実施例 20	5	4	無	◎	◎
実施例 21	3	3	無	◎	◎
実施例 22	5	3	無	◎	◎

[0082]

[表3]

	添加量 (質量%)	冷却 温度 (°C)	凍結	ゲル	ゲル中 気泡 混入
実施例 23	3	2	無	◎	◎
実施例 24	5	2	無	◎	◎
実施例 25	3	1	無	◎	◎
実施例 26	5	1	無	◎	◎
実施例 27	3	0	無	◎	◎
実施例 28	5	0	無	◎	◎
実施例 29	3	-5	無	◎	◎
実施例 30	5	-5	無	◎	◎
実施例 31	3	-10	有(一部)	◎	◎
実施例 32	5	-10	無	◎	◎
実施例 33	3	-15	有	◎	◎
実施例 34	5	-15	有	◎	◎
実施例 35	3	-20	有	◎	◎
実施例 36	5	-20	有	◎	◎

[0083] (実験例3) ゲルの耐熱性

ガラス製スナップカップ〔マルエム社製、容量：60 mL、No. 50〕に、製造例1で得られたガラクトース部分分解物1.5 g (3質量%) および2.5 g (5質量%) を加えた後、室温の水を加え、全量を50 gとしてガラクトース部分分解物の分散液を得た。分散液を、-20°Cに設定した冷凍庫〔ホシザキ電機社製、型式：HRF-180XF〕で2時間静置して分散液を-20°Cまで降温させ、この状態で2時間保持した後、室温で解凍し

、温浴槽中で、40℃まで昇温させた後、この状態で2時間保持して組成物を作製した。

その後、ガラス製スナップカップ上部をアルミホイルで覆い、ステンレストレー上に置き、110℃に設定しているオーブン〔東京理化器械社製、型式：WFO-450ND〕内に1時間静置した。静置後、カップを取り出し、90℃傾け、ゲルの強度を目視で確認したところ、ゲルは崩れていなかった。

一方、ガラス製スナップカップに水を加え、プロペラ攪拌翼を取り付けた攪拌機〔製品名スリーワンモータ〕で氷冷下、強制攪拌しながら、製造例1で得られたガラクトース部分分解物1.5g（3質量%）および2.5g（5質量%）を加え、分散・溶解させ、全量を50gとしてガラクトース部分分解物の水溶液を得た。水溶液を、上記と同様に、-20℃まで降温させた後、40℃まで昇温させ、この状態で保持することによってゲル組成物を作製した。

その後、上記と同様にゲル強度を目視によって確認したところ、水溶液が気泡を非常に多く含んでいるため、この分散液を加熱すると、加熱による気泡の膨張が生じ、その結果、ゲル内部において大きな変形が生じ、崩れた（互いに分離した）形状のゲルとなった。

[0084]（実験例4）ゲルの耐水性

プラスチックカップ〔旭化成パックス社製、製品名プロマックス、容量：90mL、E1-90〕に、製造例1で得られたガラクトース部分分解物1.0g（5質量%）を加え、室温の水を加え、全量を20gとしてガラクトース部分分解物の分散液を得た。分散液を-20℃に設定した冷凍庫〔ホシザキ電機社製、型式：HRF-180XF〕で2時間静置することによって、分散液を-20℃まで降温させ、この状態で2時間保持した後、室温で解凍し、温浴槽中で、40℃まで昇温させた後、この状態で2時間保持することによって、組成物を作製した。

その後、ゲル組成物3個（3つのプラスチックカップでそれぞれ同様に作

製したゲル組成物)を、各プラスチックカップから取り出し、約300mLの水が入っている500mLガラスビーカー中に投入し、さらに水を加えて全量を約400mLとした。一方、同様に取り出したゲル組成物3個(3つのプラスチックカップでそれぞれ同様に作製したゲル組成物)を、各プラスチックカップから取り出し、ステンレステー上に置き、ラップで覆ったものを対照とした。水中およびステンレステー上のゲルを25℃のインキュベータ内に24時間静置した。24時間静置後、ゲルを取り出し、ゲルの形状を目視によって確認したところ、水中のゲルは崩れていなかった。

[0085] (実験例5) ゲルの安定性

ガラスバイアルに、ガラクトース部分分解物1.0g、2.0gを加え、さらに防腐剤として hidrolyt-5 [Symrise社製]を0.6g添加した後、室温の水を加え、各ガラクトース部分分解物が5質量%、10質量%となるようにそれぞれ全量を20gとして分散液を調整した。そして、上記と同様に降温及び昇温し、各組成物を作製し、得られた組成物を4℃、25℃、40℃で3ヶ月間保存し、離水について観察した。結果を表4に示す。

なお、離水の有無の評価は、下記の基準で判定した。

有：一部離水が確認することができる。

無：ほとんど離水が確認されることができない。

[0086] 表4に示すように、5質量%および10質量%の分散液を用いて得られたいずれの組成物においても、4℃および25℃での保存において、90日経過まで有意に離水が生じていないことが明らかとなった。また、40℃での保存においては、10質量%の場合には14日経過まで、そして、5質量%の場合には60日経過まで有意に離水が生じていないことが明らかとなった。

[0087]

[表4]

保存期間 (日)	添加量 (%)	各保存温度での離水の有無		
		4℃	25℃	40℃
7	5	無	無	無
	10	無	無	無
14	5	無	無	無
	10	無	無	無
30	5	無	無	無
	10	無	無	有
60	5	無	無	無
	10	無	無	有
90	5	無	無	有
	10	無	無	有

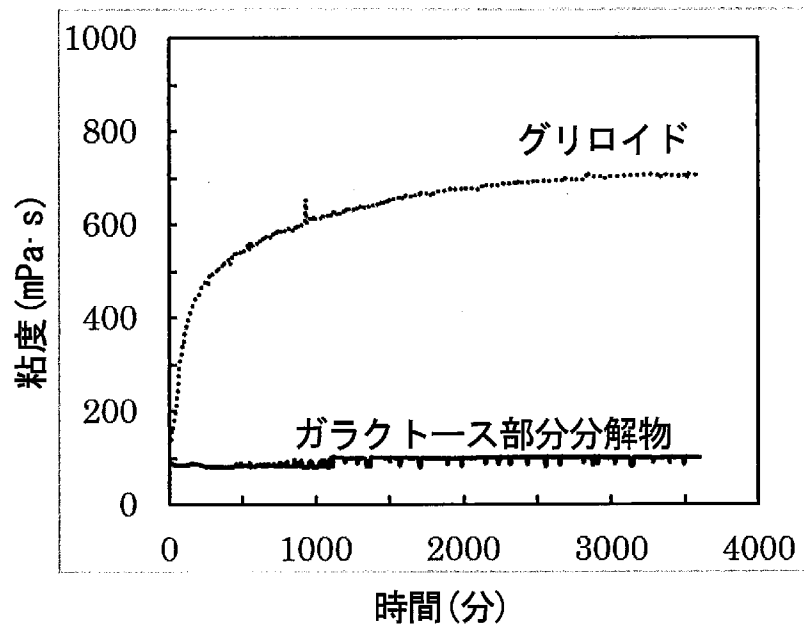
[0088] (試験例1) ガラクトキシログルカン及びガラクトース部分分解物の粘度変化

25℃の水に、ガラクトースが部分除去されていないガラクトキシログルカン〔DSP五協フード&ケミカル社製、グリロイド(登録商標)〕及びガラクトース部分分解物に、それぞれ1.5質量%、5質量%となるように水を加えて分散させることによって分散液を得た後、粘度の増加を、ラピッドビスコアライザー〔ニューポートサイエンティフィック(Newport Scientific)社製、型式:RVA-4〕で60分間測定した。経時的に粘度が増加した場合には、溶解が進行していることを示す。図1に示すように、ガラクトキシログルカンでは、分散直後から粘度が大きく増加したが、ガラクトース部分分解物では、粘度は変化しなかった。以上の結果から、ガラクトース部分分解物は、分散後、水和膨潤から溶解へと進行し難く、粘度が増加しないため、ガラクトースが部分分解されていないガラクトキシログルカンよりも分散液が扱いやすいことが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の工程（１）～（３）を備えたゲル組成物の製造方法：
（１）ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物と、水性溶媒とを室温で混合して混合物を得る工程と、
（２）工程（１）で得られた混合物を冷却または凍結する工程と、
（３）工程（２）で冷却または凍結された混合物を加熱することによりゲル化させて、前記ガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物を得る工程。
- [請求項2] 前記工程（１）では、前記ガラクトース部分分解物と、前記水性溶媒とを18～30℃で混合する、請求項1に記載のゲル組成物の製造方法。
- [請求項3] 前記工程（１）で用いる前記ガラクトース部分分解物は、ガラクトースが30～55%部分分解されてなる、請求項1または2記載のゲル組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（１）では、前記混合物中に前記ガラクトース部分分解物を0.05～20質量%配合する、請求項1～3のいずれかに記載のゲル組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（２）では、前記工程（１）で得られた混合物を-25～10℃まで冷却または凍結する、請求項1～4のいずれかに記載のゲル組成物の製造方法。
- [請求項6] 前記水性溶媒は、水、または塩水溶液である、請求項1～5のいずれかに記載のゲル組成物の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のゲル組成物の製造方法によって得られた、ガラクトキシログルカンのガラクトース部分分解物を含有するゲル組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J13/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J13/00, A61K8/00, A61Q19/00, A23L29/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-248143 A (Nippon Starch Chemical Co., Ltd.), 22 September 1997 (22.09.1997), example 2; claims (Family: none)	7 1-6
X Y	JP 6-181704 A (Nippon Starch Chemical Co., Ltd.), 05 July 1994 (05.07.1994), examples 1 to 3; claims; paragraph [0005] (Family: none)	7 1-6
X A	WO 00/44242 A1 (Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.), 03 August 2000 (03.08.2000), examples 1 to 4; claims (Family: none)	7 1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 July 2016 (22.07.16)	Date of mailing of the international search report 02 August 2016 (02.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-201606 A (Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), examples 3 to 4; claims (Family: none)	7 1-6
A	JP 2007-238538 A (The Nisshin Oillio Group, Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), & US 2009/0130039 A1 & WO 2007/105526 A1 & EP 2008643 A1	1-7
A	JP 2001-252032 A (Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.), 18 September 2001 (18.09.2001), (Family: none)	1-7
A	JP 10-167951 A (Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.), 23 June 1998 (23.06.1998), (Family: none)	1-7
A	JP 2012-012328 A (DSP Gokyo Food & Chemical Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J13/00, A61K8/00, A61Q19/00, A23L29/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 9-248143 A (日澱化学株式会社)	7
Y	1997.09.22, 実施例 2、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 6-181704 A (日澱化学株式会社)	7
Y	1994.07.05, 実施例 1-3、特許請求の範囲、段落 0005 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 麻紀子

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

4673

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 00/44242 A1 (大日本製薬株式会社) 2000.08.03, 実施例 1-4、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7 1-6
X A	JP 2004-201606 A (大日本製薬株式会社) 2004.07.22, 実施例 3-4、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7 1-6
A	JP 2007-238538 A (日清オイリオグループ株式会社) 2007.09.20, & US 2009/0130039 A1 & WO 2007/105526 A1 & EP 2008643 A1	1-7
A	JP 2001-252032 A (大日本製薬株式会社) 2001.09.18, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-167951 A (大日本製薬株式会社) 1998.06.23, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-012328 A (D S P 五協フード&ケミカル株式会社) 2012.01.19, (ファミリーなし)	1-7