

(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
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016685 A1

(51) 国際特許分類:

A23L 1/00 (2006.01) A61K 31/231 (2006.01)
A61K 9/50 (2006.01) A61K 47/02 (2006.01)
A61K 31/23 (2006.01) A61K 47/36 (2006.01)

(74) 代理人: 高橋 文子 (TAKAHASHI, Fumiko); 〒2108681
神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会
社知的財産センター内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/014868

(22) 国際出願日:

2005年8月8日 (08.08.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) 優先権データ:

特願2004-234472 2004年8月11日 (11.08.2004) JP
特願2004-234471 2004年8月11日 (11.08.2004) JP

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 味の素株
式会社 (AJINOMOTO CO., INC.) [JP/JP]; 〒1048315
東京都中央区京橋一丁目 15番 1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高倉 友紀子
(TAKAKURA, Yukiko) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川
崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社内 Kanagawa
(JP). 丸山 健太郎 (MARUYAMA, Kentarou) [JP/JP]; 〒
2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素
株式会社内 Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CAPSINOID-CONTAINING MICROCAPSULE

(54) 発明の名称: カプシノイド含有マイクロカプセルの製造法

(57) Abstract: Disclosed is a microcapsule containing a capsinoid. Specifically disclosed is a capsinoid-containing microcapsule having a median diameter of 0.01-1000 μm which contains 0.01-10 parts by weight of a hydrophobic material containing a capsinoid per 1 part by weight of a hydrophilic solution containing 0.001-50% of a capsule wall material.

(57) 要約:

カプシノイドを含有するマイクロカプセルを提供する。

カプセル壁材の材料を 0.001 ~ 50 % 含む親水性溶液 1 重量部
に対しカプシノイドを含有する疎水性材料を 0.01 ~ 10 重量部含む、メジアン
径が 0.01 ~ 1000 μm であるカプシノイド含有マイクロカプセルが提供され
る。

WO 2006/016685 A1

明細書

カプシノイド含有マイクロカプセルの製造法

技術分野

5 本発明はカプシノイド含有マイクロカプセルおよびその製造方法に関する。

背景技術

辛味の少ないトウガラシとして、矢澤等により選抜固定されたトウガラシの無辛味固定品種である「CH-19甘」には、一般のトウガラシ類の辛味や侵襲性を有する
10 カプサイシノイド類化合物（カプサイシン、ジヒドロカプサイシン等、以下単に「カ
プサイシノイド」ということがある。）はほとんど含まれておらず、代わりに、辛味
を呈さない新規なカプシノイド類化合物（バニリルアルコールの脂肪酸エステル、カ
プシエイト、ジヒドロカプシエイト等、以下単に「カプシノイド」ということがある。）
が多量に含有されていることが報告されている（特許文献1）。また、当該カプシノ

15 イドは、他のトウガラシ属に属する植物中にも存在することが確認されている（非特
許文献1）。

一方、カプシノイドは、その分子構造中にエステル結合を含有するため、水の存在
下では不安定であり、極めて分解しやすいという特性を有する。従って、食品に応用
する場合、実際の工業生産にあたっては、カプシノイドの分解を抑制し、その安定化
20 を図る必要がある。

特許文献2には、脂肪酸モノグリセリドや多糖を乳化剤として用いる、カプシノイ

ド乳化物が提案されている（特許文献2）。しかし、乳化物では適用可能なpH範囲に制限がある上使用態様が限定的であり、未だ実用性が十分とは云えない。また、特許文献3には、カプサイシノイド類の代表的成分である、カプサイシン含有マイクロカプセルが提案されている（特許文献3）。しかし、前記の通り、カプシノイドはカプサイシノイドとはバニリルアルコールと脂肪酸の結合様式が異なるため、加水分解耐性等の物性が大きく異なることから、カプサイシノイドに適用される技術をカプシノイドにそのまま用いて安定化することは困難である。

食品成分の安定化のためには、種々のカプセルが用いられている。カプセルにも様々な種類があるが、錠剤などのハードカプセル、ソフトカプセルは粒径が1cm～2cmであり、喫食時に舌で知覚できる大きさである。カプシノイドをカプセル化し、食品に用いる場合にあっても問題となる。

〔特許文献1〕特開平11-246478号公報

〔特許文献2〕特開2003-192576号公報

〔特許文献3〕特開2003-47432号公報

15 [非特許文献1] 園芸学会雑誌58、601-607頁

発明の開示

本発明の目的は、カプシノイドの安定的かつ工業的な加工利用を可能とすることにあり、カプシノイド含有マイクロカプセルの製造方法及びカプシノイド含有マイクロカプセルを提供することである。

上記課題を解決すべく検討した結果、本発明者らは、カプシノイドをマイクロカブ

セル化することにより、カプシノイドの安定化を達成した。より詳しくは、従来知られたマイクロカプセルの製造に比して、より簡便なマイクロカプセル化技術を用いることにより、工業的生産に有利に用いることのできる、カプシエイト含有マイクロカプセルを完成した。即ち、本発明は、コアセルベーション法、超音波法、界面沈殿法、

- 5 噴霧乾燥法、オリフィス法等を用いカプシノイドを含有するマイクロカプセルを簡便に製造し、更に具体的にはカプセル壁材の材料が、多糖類、タンパク質、ポリアミノ酸の中から選択されるいずれか1種以上であるカプシノイド含有マイクロカプセルの製造方法、カプセル壁材の材料に強化剤または乳化剤を含まないカプシノイド含有マイクロカプセルの製造方法に関する。すなわち、カプセル壁材の材料を0.001
10 ~50%含む親水性溶液1重量部に対し疎水性材料を0.01~1.0重量部含む混合溶液に0.1秒~60分間超音波処理を行うことにより、メジアン径が0.01~1
0.00 μm であるカプシノイドを含有するマイクロカプセルを製造する方法を見出し、本発明を完成させるに至った。更には、非動物性材料であるペクチンを含む水相と油相でO/Wエマルションを作製した後、多価陽イオンを混合することにより、カ
15 プシノイドを含有する疎水性材料を内包し、メジアン径が0.01~1000 μm であるマイクロカプセルが製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
すなわち、本発明はカプシノイド含有マイクロカプセル（以下単に「マイクロカプセル」ということがある。）に関し、以下の内容を含む。

- [1] カプセル壁材の材料を0.001~50%含む親水性溶液1重量部に対しカ
20 プシノイドを含有する疎水性材料を0.01~1.0重量部含む、メジアン径が0.0
10.1~1000 μm であるカプシノイド含有マイクロカプセル。

[2] カプセル壁材の材料が、多糖類、タンパク質、ポリアミノ酸の中から選択されるいづれか1種以上である、[1]記載のマイクロカプセル。

[3] カプセル壁材の材料が、アルギン酸、ペクチン、B S Aの中から選択されるいづれか1種以上である、[1]記載のマイクロカプセル。

5 [4] 0.01～10重量%のペクチンを含む水相と油相でO/Wエマルションを作製した後、多価陽イオンを混合することで得られる、壁材にペクチン多価陽イオンゲルを含み、カプシノイドを含有する疎水性材料を内包し、メジアン径が0.01～100μmである[1]乃至[3]のいづれか記載のマイクロカプセル。

[5] 多価陽イオンがカルシウムイオンである、[4]記載のマイクロカプセル
10 [6] O/Wエマルションを作製するときに乳化剤を用いないことを特徴とする
[4]又は[5]のいづれか記載のマイクロカプセル

[7] ペクチンがアミド基を持つことを特徴とする[4]乃至[6]のいづれか記
載のマイクロカプセル

[8] 内包するカプシノイドを含有する疎水性材料がW/Oエマルションであるこ
15 とを特徴とする[4]乃至[7]のいづれか記載のマイクロカプセル

[9] O/Wエマルションを作製し、多価陽イオンを混合した後に、ペクチンメチ
ルエステラーゼを添加することを特徴とする[1]乃至[8]のいづれか記載のマイ
クロカプセル

[10] ペクチンメチルエステラーゼを添加した後に、多価陽イオンを添加するこ
20 とを特徴とする[9]記載のマイクロカプセル

[11] カプシノイドを含有する疎水性材料が、カプシェイト、ジヒドロカプシェ

イト、ノルジヒドロカブシエイトから選ばれる少なくとも 1 種を含有するものである

[1] 乃至 [10] のいずれか記載のマイクロカプセル

[12] カプセル被膜の材料を 0.001 ~ 50 % 含む親水性溶液 1 重量部に対し
カブシノイドを含有する疎水性材料を 0.01 ~ 10 重量部含む混合溶液に 0.1 秒
5 ~ 60 分間超音波処理を行い、メジアン径が 0.01 ~ 1000 μm である、[1]
乃至 [3] のいずれか記載のマイクロカプセルを製造する方法。

[13] カプセル被膜の材料が、アルギン酸であり、かつ、強化剤として塩化カル
シウムが用いられるものである、[12] 記載の方法。

[14] カプセル被膜の材料に強化剤を含まないことを特徴とする [12] 記載の
10 方法。

[15] カプセル被膜の材料に乳化剤を含まないことを特徴とする [12] 記載の方
法。

また、本発明は、1) 0.01 ~ 10 重量% のペクチンを含む水相と油相で O/W
エマルションを作製した後、多価陽イオンを混合することで得られる、壁材にペクチ
15 ナン多価陽イオングルを含み、カブシノイドを含有する疎水性材料を内包し、メジアン
径が 0.01 ~ 1000 μm であるマイクロカプセルを含み、また、2) 0.01 ~
10 重量% のペクチンを含む水相と油相で O/W エマルションを作製した後、カルシ
ウムイオンを混合することで得られる、壁材にペクチンカルシウムグルを含み、カブ
シノイドを含有する疎水性材料を内包し、メジアン径が 0.01 ~ 1000 μm であ
20 るマイクロカプセルを含み、また、3) O/W エマルションを作成するときに乳化剤
を用いないことを特徴とする 1) 又は 2) のマイクロカプセルを含み、また、4) ペ

クチンがアミド基を持つことを特徴とする 1) ないし 3) のマイクロカプセルを含み、
また、5) 内包するカプシノイドを含有する疎水性材料が W/O エマルションである
ことを特徴とする 1) ないし 4) のマイクロカプセルを含み、また、6) O/W エマ
ルションを作製し、多価陽イオンを混合した後に、ペクチンメチルエステラーゼを添
5 加することを特徴とする 1) ないし 5) のカプシノイド含有マイクロカプセルを含み、
また、7) ペクチンメチルエステラーゼを添加した後に、多価陽イオンを添加するこ
とを特徴とする 6) のカプシノイド含有マイクロカプセルをも含む。

発明の効果

本発明によれば、具体的にはカプセル壁材の材料を 0.001 ~ 50 % 含む親水性
10 溶液 1 重量部に対しカプシノイドを含有する疎水性材料を 0.01 ~ 10 重量部含む
混合溶液に 0.1 秒 ~ 60 分間超音波処理を行い、メジアン径が 0.01 ~ 1000
 μm であるカプシノイド含有マイクロカプセル及び当該マイクロカプセルを製造す
る方法を提供することができる。また、内包物が疎水性であり、カプセルの壁材が非
動物性であるペクチンであり、カプセルの材料として界面活性剤・乳化剤が必須でな
15 く、調製が簡易であり、安定性が良く、かつ 1 カプセル当りの油内包量の多いカプシ
ノイド含有マイクロカプセルを提供することができる。

図面の簡単な説明

図 1 ペクチンマイクロカプセルの粒度分布を示す。

図 2 アルギン酸マイクロカプセルの粒度分布を示す。

本発明において、カプシノイドとは、無辛味トウガラシにその成分として含有される、バニリルアルコールの脂肪酸エステルをいい、その代表的成分としては、カプシエイト、ジヒドロカプシエイト、ノルジヒドロカプシエイトが含まれる。

カプシノイドは、トウガラシ属に属する植物体に多く含まれるものであるため、ト
5 ウガラシ属に属する植物体（以下「トウガラシ」という。）の植物体および／または
果実から精製・分離することによって調製することができる。精製に使用するトウガ
ラシは、「日光」、「五色」等に代表される在来の辛味を有するトウガラシ品種由来で
も良いが、カプシノイドを含有するトウガラシであれば、どのような種類のトウガラ
シであっても使用可能である。中でも、「CH-19 甘」、「万願寺」、「伏見甘長」、ししと
10 う、ピーマン等に代表される在来の無辛味品種のトウガラシには、カプシノイドが多
く含まれており、好適に用いることができる。更に、無辛味品種である「CH-19 甘」
を用いるのが、該成分の含有量が高いために特に好ましい。ここに、「CH-19 甘」の
用語は、「CH-19 甘」及び「CH-19 甘」に由来する後代類縁品種等を含むものであっ
て、本明細書において「CH-19 甘」とはこれら全てを含む意味に用いられる。精製・
15 分離は、当業者にとって良く知られた溶媒抽出や、シリカゲルクロマトグラフィー等
の各種のクロマトグラフィー、調製用高速液体クロマトグラフィー等の手段を単独、
または適宜組み合わせることにより行うことができ、例えば、特開平 11-246478 号公
報に記載の方法を用いることができる。

また、上記のカプシノイドは、例えば、特開平 11-246478 号公報に記載のような、
20 対応する脂肪酸エステルとバニリルアルコールを出発原料としたエステル交換反応
により合成することもできる。或は、その構造式に基づいて、当業者にとって周知の

その他の反応手法により合成することも可能であろう。更には、カプシノイドは、酵素を用いる合成法により容易に調製することもできる。例えば、特開 2000-312598 号公報記載の方法により、所望する化合物に対応する脂肪酸のエステルおよび／又は当該脂肪酸を有するトリグリセリド等の化合物とバニリルアルコールを基質としたり

- 5 パーゼの逆反応を利用することにより、所望のカプシノイド化合物を得ることができ
る。

本発明においてマイクロカプセルとはメジアン径が 0.01 ~ 1000 μm のカプセルを意味する。カプセルの安定性の点や人が感知せず摂取できるという点からはメジアン径が小さいことが好ましい。人が感知せず摂取するにはメジアン径が 100 μm、より好ましくは 10 μm 以下、更に好ましくは 3 μm 以下であることがより好ましい。またカプセルの製造方法には、複数管のノズルを用いてシームレスカプセルを製造する方法やコアセルベート法による製造方法、打鍊によるカプセルの製造方法などがあるが、メジアン径の小さい、かつ、均一なカプセルを製造することができるのも超音波を用いた本発明の特徴である。本発明においてはマイクロカプセルの中には

10 カプシノイドが有効成分として包含されるため、内包効率の点からはメジアン径は 0.1 μm ~ 1000 μm であることが好ましく、喫食事の食感の面からは 0.01 μm ~ 100 μm 程度であることが好ましい。

また本発明におけるカプセルの製造方法は、メジアン径が 0.01 ~ 1000 μm、好ましくは 0.01 ~ 100 μm のカプセルを製造できるものであれば良く、コアセルベーション法、界面沈殿法、噴霧乾燥法、オリフィス法（シームレスカプセル法）、コーティング法、エクストルージョン法などがあげられる。

本発明においてカプセル壁材の材料は、親水性高分子であれば良いが、その中でも食品材料としてカプセルを使用する場合は、可食性の材料、特に多糖類、タンパク質、ポリアミノ酸が好ましい材料として用いることができる。更に具体的にはポリグルタミン酸（以下、PGA）、アルギン酸、カラギーナン、ペクチン、ゼラチニアラビアガム混合系の中から選択されるいずれか1種以上である材料を用いることで本発明のマイクロカプセルの安定性がより向上するため好ましい。中でもアルギン酸、ペクチン及びBSAを材料に用いることが特に好ましい。もっとも好ましくは、カプセル壁材となる材料は、ペクチンであることが重要である。その他、ポリアクリル酸、セルロースエーテル類、セルロースエステル類などの各種ポリマーも壁材として使用することができる。また可食性の材料を用いる場合は、カプシノイド含有マイクロカプセルを食品等に混和して利用することが可能となる。

本発明においてカプセル壁材の材料の濃度は、親水性溶液中に0.001～50%、より好ましくは0.005～20%、更に好ましくは0.01～2%である。カプセル壁材の材料がそれ以下の濃度、もしくはそれ以上の濃度であると粒径が大きくなり、カプセル数が減少する点で好ましくない。カプセル壁材の材料としてペクチンを用いる場合、ペクチン濃度は、水溶液中に0.01～10%、より好ましくは0.1～3%、更に好ましくは1～3%である。ペクチン濃度が高すぎるとカプセルが凝集する点で好ましくなく、ペクチン濃度が低すぎるとカプセルの安定性が低く内包油が分離する点で好ましくない。カプセルの壁材となるペクチンはアミド化されていると疎水結合によりゲル強度が増す点で好ましい。

またカプセル壁材の材料を含む親水性溶液と混合される疎水性材料である、カプシ

- ノイド含有溶液は、超音波処理時に疎水性液体もしくは疎水性固体であれば良いが、取り扱いやコスト、カプシノイド安定性、安全性の点から食用油であるとより好ましい。また親水性溶液1重量部に対し疎水性材料は0.01～10重量部であればよいが、親水性溶液1重量部に対し疎水性材料が1重量部以下の場合、カプセルの内容物
- 5 が疎水性となりやすく、疎水性材料中にカプシノイドをあらかじめ混合させておくことで、マイクロカプセルとその内容物を別々に製造することなく一度にカプシノイドを含有したマイクロカプセルを製造することができ、好ましい。本文中では、特に断りのない限りはマイクロカプセルの内容物にカプシノイドが混和された疎水性材料の例で説明する。
- 10 本発明においてマイクロカプセルは、コアセルベーション法、界面沈殿法、噴霧乾燥法、オリフィス法（シームレスカプセル法）、コーティング法、エクストルージョン法等、様々な方法により調整が可能である。一様態として、0.1秒～60分間超音波処理を行うことにより製造される。ここで超音波処理の強度はマイクロカプセルが形成されれば特に限定はないが通常は1～10000W、より好ましくは10～2000Wの超音波強度であることが望ましい。超音波強度が高すぎると、過度のエネルギーによりカプセルが破壊されてしまいカプセル数が減少し、強度が低すぎると乳化が十分に行われず粒径が増加する点で好ましくない。
- 15 また、上記の超音波処理によりマイクロカプセルを形成する場合、超音波処理の最低処理時間は0.1秒以上、より好ましくは20秒以上、更に好ましくは30秒以上である。処理時間が短すぎると乳化が十分に行われず粒径が増加する点で好ましくない。また超音波処理の最長処理時間は60分以下、より好ましくは20分以下、更に

好ましくは2分以下である。超音波の処理時間が長すぎると過度のエネルギーによりカプセルが破壊されてしまいカプセル数が減少する点で好ましくない。

超音波処理の温度はマイクロカプセルが形成されれば特に限定されないが4～100℃、より好ましくは10～60℃である。温度が過度に高いとカプセルが破壊される点で好ましくなく、温度が過度に低いと溶液が凍結するだけでなく溶液粘度が高くなりすぎ乳化エネルギーが伝わりにくく、カプセルが形成されにくい点で好ましくない。

また超音波処理は継続的に行う必要は無く、マイクロカプセルが形成されるのであれば断続的であっても良い。

一般的にカプセルを安定化させるために明礬、塩化カルシウム、塩化カリウムなどの強化剤を加える製法などが知られている。本発明においても強化剤を加えることでより強度の高いマイクロカプセルを形成できるが、上記の、超音波処理によりマイクロカプセルを形成する場合は、食品、医薬品として摂取する場合の安全性、臭い、コスツ等の理由のためカプセル壁材の材料に強化剤を含まなくてもマイクロカプセルを安定的に形成することが出来ることも特徴である。

なお本発明において強化剤とは溶液中で陽イオンとなる物質を意味し、添加材料の例として明礬、塩化カルシウム、塩化カリウムなどの金属塩があげられる。これらの金属塩は溶液中で陽イオンとなりカプセル壁材の材料と結合しカプセル壁材を強化する。

本発明においてマイクロカプセルの形成に強化剤は必須ではないが、カプセル強化の為に強化剤を加える場合の濃度は通常2M以下、より好ましくは0.2M以下であ

るとよい。強化剤濃度が高すぎると粒径が大きくなりまたカプセル同士が凝集しやすくなる点で好ましくない。

カプセル壁材としてペクチンを使用する場合は、ペクチンを含む水相と油相でO/Wエマルションを作製した後に多価陽イオンと混合することが重要である。更に安定性の点から、多価陽イオンはカルシウムイオンであることが好ましい。この際、カルシウムイオン濃度は、0.01～1000mM、より好ましくは0.01～100mM、更に好ましくは1～10mMである。多価陽イオン濃度が高すぎると、カプセルが凝集する点で好ましくなく、多価陽イオン濃度が低すぎるとカプセルの安定性が低く内包油が分離する点で好ましくない。

10 本発明の一例として、親水性溶液と疎水性材料の混合溶液の容量を1とした時に、0.1以下の容量の強化剤をマイクロシリンジポンプ等の装置を用い混合する事ができる。これにより安定性の高いマイクロカプセルが形成される。強化剤の添加速度が高すぎると凝集が起こりやすくなる点で好ましくない。

一般的にエマルション、サスペンションを作成する際に乳化剤を加えることが知られている。本発明においても、例えばシュガーエステル、モノグリセライド、ソルビタンエステル等の乳化剤を加えてマイクロカプセルを形成できるが、前記の超音波処理によりマイクロカプセルを形成する場合は食品、医薬品として摂取する場合の安全性、臭い、コスト等の理由のためカプセル壁材の材料に乳化剤を含まなくてもマイクロカプセルを安定的に形成することが出来ることが特徴である。

20 前記の超音波処理によりマイクロカプセルを形成する場合、マイクロカプセルの製造工程において多段階操作が必要なく、一段階でマイクロカプセルを製造することが

できるのも特徴の一つである。すなわち攪拌機による予備乳化工程や滴下によるカプセル形成工程などを必要としないため工業的な製造において特に有効である。

マイクロカプセルの分離は通常の分離操作、例えばろ過や透析等により行える。ま

た凍結乾燥もしくは噴霧、減圧乾燥することにより粉末として得ることも出来る。ま

5 た、カプセル壁材としてペクチンを用いる場合、カプセル調製後にペクチンメチルエ

ステラーゼ（以下、PMEという場合有り）と反応させることでカプセルの加熱負荷

に対する構造安定性、内包物安定性が向上する。PMEに多価陽イオン、好ましくは

カルシウムイオン添加を行うことによりカプセルの加熱負荷に対する構造安定性、内

包物安定性が更に向上する。PME濃度は2～300mPEU/m1、好ましくは2

10 0～300mPEU/m1である。PME濃度が高すぎるとカプセルが凝集する点で

好ましくなく、PME濃度が低すぎると安定性向上効果が少ない点で好ましくない。

ここでPEUとは、Pectin Esterase Unitの略であり、PME1m1が1分間にペクチ

ンのメチルエステルを分解して1mmolの酸を生産する能力を示す単位である。

またPMEに対して多価陽イオン、具体的にはカルシウムイオン等を添加すること

15 は必須ではないが、加熱負荷に対する安定性を高めるためにカルシウムイオンを添加

する場合は、0.01～20mMの濃度、より好ましくは1～10mMの濃度である。

カルシウムイオン濃度が高すぎるとカプセルが凝集する点で好ましくなく、カルシウ

ムイオン濃度が低すぎると安定性向上効果が少ない点で好ましくない。またカルシウ

ムイオンを加えないカルシウムイオンにキレートされないフリーのカルボキシリ

20 基が過剰となりカプセルが凝集したりカプセル壁構造が弱くなったりする。

また、カプセル調製前にPME処理を行うとカプセル調製時に全体がゲル化しカプ

セルが形成されない。よってカプセル調製後にPME処理や塩化カルシウム添加を行うことにより、カプセル壁がさらに強化される。

以下、本発明を実施例に則して説明するが、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。尚、本発明において特に記載がない場合には、「%」は「重

5 量%」を意味する。

実施例

以下、本発明を実施例に則して説明するが、本発明の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。尚、本発明において特に記載がない場合には、「%」は「重

10 量%」を意味する。

(実施例 1)

マイクロカプセルの壁材の検討

マイクロカプセルの壁材と陽イオンとして以下の組み合わせを用いた。

1) ペクチン 0. 0 2 ~ 5 %、塩化カルシウム 0 ~ 7 0 0 mM、

15 2) アルギン酸 0. 2 5 ~ 1 %、塩化カルシウム 0 ~ 0. 1 M、

3) PGA 1 ~ 4 0 %、みょうばん 2 ~ 2 0 0 mM、

4) κ -カラギーナン 0. 1 ~ 1 %、塩化カリウム 0 ~ 0. 2 M、

5) ι -カラギーナン 0. 1 ~ 1 %、塩化カルシウム 0 ~ 0. 2 M、

6) ゼラチンーアラビアガム (1対1混合物) 0. 0 1 ~ 0. 1 %

20 これらの組み合わせでそれぞれの最適条件を検討し、

1) ペクチン 2 %、塩化カルシウム 7 mM、

- 2) アルギン酸 0.25%、塩化カルシウム 0.05M、
3) PGA 1%、みょうばん 5 mM、
4) κ -カラギーナン 0.5%、塩化カリウム 0.02M、
5) λ -カラギーナン 0.5%、塩化カルシウム 0.2M、
5 6) ゼラチンーアラビアガム 0.01%
- を選定した。そして 50 ml ステンレスチューブに各壁材溶液と大豆油（味の素製油
株式会社製）3 ml を加え、ステンレスチューブの周囲を氷冷した状態で超音波処理
機 Sonifier 250 (Bransonic 社製) により、出力 148 W で 2 分間処
理を行った。超音波処理開始後 30 秒経過したところでマイクロシリジポンプ IC
10 3100 (KD Scientific 社製) を用いて各陽イオン溶液を 127 ml
/ h の速度で添加したところ、乳白色の分散液を得た。
- 各マイクロカプセルの油内包率 (%) (各サンプルを遠心しカプセルに内包されて
いない油を分離することで内包油量を測定し、全油量に対する内包油量の割合をだし
たもの。油含有量はソックスレー法によった)、メジアン径 (μm)、カプセル数 (\times
15 1012 個/L) を測定した。結果を表 1 に示す。

[表1] 壁材の違いがマイクロカプセルに与える影響

| N.o. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------------------------|------------|----------------|-----------|--------------------------|---------------------------|----------------------|
| 壁材 | ペクチン 2% | アルギン酸 0.25% | PGA 1% | κ -カラギーナン 0.5% | λ -カラギーナン 0.5% | ゼラチン-アラビアガム 0.01% |
| 油内包率 (%) | 97 | 94 | 16 | 6 | 4 | 26 |
| メジアン径 (μm) | 1.1 | 10 | 3.3 | 2.8 | 3.5 | 2.6 |
| カプセル数 ($\times 10^{12}$ 個/L) | 150 | 6.4 | 0.54 | 0.45 | 2.8 | 5.9 |

表1から、PGA、 κ -カラギーナン、 λ -カラギーナン、ゼラチン-アラビアガム

は油内包率が30%以下と小さいが、ペクチンは油内包率97%、アルギン酸は油内

包率94%と内包率が大きく好ましいことが判明した。特にペクチンはメジアン径も

5 $1 \mu m$ と小さいため好ましく、カプセル数も 150×10^{12} 個/Lと多く好ましいことが判明し、マイクロカプセル素材として有望であることが判明した。

(実施例2)

超音波装置を用いたペクチンカプセルの製造

ペクチン（商品名「LM-104AS」、CPK elco JAPAN製）と脱イ
10 オン水を混合し、2%ペクチン水溶液を調製した。次に50mlステンレスチューブ
に2%ペクチン水溶液27mlと大豆油（味の素製油株式会社製）3mlを加え、ス
テンレスチューブの周囲を氷冷した状態で超音波処理機Sonifer 250(B

r a n s o n 社製) により、出力 145 W で 2 分間処理を行った。超音波処理開始後 30 秒経過したところでマイクロシリンジポンプ I C 3100 (KD S c i e n t i f i c 社製) を用いて 7. 3 mM 塩化カルシウム 2 mL を 127 mL/h の速度で添加したところ、乳白色の分散液を得た。

- 5 大豆油を N i l e R e d 、ペクチンを R h o d a m i n e で蛍光染色した前記分散液を、共焦点レーザースキャン顕微鏡 L S M 510 (C a r l Z e i s s 社製) にて観察したところ、大豆油を内包したマイクロカプセルの形成が確認された。またマイクロカプセル分散液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計 L A 920 (堀場製作所社製) にて測定したところシングルピークであり、マイクロカプセルの外径のメ 10 ジアン径は 1. 3 μm であった (図 1)。

(実施例 3)

- 超高剪断処理機を用いたペクチンカプセルの製造
ペクチン (商品名「L M - 104 A S」、C P K e l c o J A P A N 製) と脱イオン水を混合し、2 % ペクチン水溶液を調製した。次に超高剪断処理機 (日本精機製作所社製) の攪拌容器に 2 % ペクチン水溶液 81 mL と大豆油 (味の素製油株式会社製) 9 mL を加え、容器の周囲を冷却した状態で超高剪断処理機により、9 15 500 rpm で 3 分間処理を行った。攪拌開始後 1 分経過したところで 7. 3 mM 塩化カルシウム 6 mL を 1 分間添加したところ、乳白色の分散液を得た。
マイクロカプセル分散液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計 L A 920 (堀場製作所社製) にて測定したところシングルピークであり、マイクロカプセルの外径のメジアン径は 4. 1 μm であった。

(実施例4)

ペクチン濃度、カルシウム濃度がマイクロカプセルの粒径に与える影響

- ペクチン(LM-104AS CPK elco JAPAN)の濃度を0.02%、
0.2%、2%、5%と変化させ、実施例2と同様の方法によりマイクロカプセルを
5 調製した。

また、各濃度のペクチンについて、塩化カルシウムを30秒後に2mL添加したが、
その塩化カルシウム濃度を0mM、7mM、70mM、700mM、と変化させた。

- 各マイクロカプセルの粒径を表2に示す。なお表に示している数字は特に断りがな
い限りメジアン径(μm)を示す。なお、ゲル化が激しくサンプルが一つの塊となり、
10 粒度分布測定不可能なものを「凝集」と示した。

[表2] ペクチンを用いたカプセルメジアン径

| カプセル壁材 強化剤 | | ペクチン濃度 (%) | | | |
|---------------------------|-----|------------|-----|-----|-----|
| | | 0.02 | 0.2 | 2 | 5 |
| CaCl ₂ (mM) | 0 | 3.0 | 3.0 | 2.5 | 2.3 |
| | 7 | 1.4 | 2.8 | 1.1 | 1.3 |
| | 70 | 2.0 | 3.1 | 凝集 | 凝集 |
| | 700 | 3.1 | 凝集 | 凝集 | 凝集 |

表2に示すように、ペクチン濃度、塩化カルシウム濃度が高くなるにつれて粒子同
士が凝集する傾向が得られた。なお、2%ペクチン、7mM塩化カルシウムの条件に
おいて最も凝集が少なく、メジアン径が小さいカプセルが得られた。

- 15 (実施例5)

ペクチンのエステル化度、アミド基の有無によるマイクロカプセルの安定性評価

以下の表3の様に、エステル化度（DE値）を31、34、36と変化させたペ

クチンと、種類をLMA、LMCと変化させたペクチンを用いて実施例1と同様の方

法によりマイクロカプセルを調製した。調製したマイクロカプセルを120℃で30

- 5 分加熱処理し、加熱前後の安定性を評価した。

[表3] ペクチンのエステル化度と種類の一覧

| 製品名 | DE値 | 種類 |
|------------------------|-----|-----------|
| 104AS(CPKelco JAPAN社製) | 31 | LMA(アミド化) |
| 102AS(CPKelco JAPAN社製) | 34 | LMA(アミド化) |
| 101AS(CPKelco JAPAN社製) | 36 | LMA(アミド化) |
| 12CG(CPKelco JAPAN社製) | 31 | LMC |
| 13CG(CPKelco JAPAN社製) | 38 | LMC |

LMA:Low Methoxyl Amidated Pectin

LMC:Low Methoxyl Conventional Pectin

加熱前後のメジアン径、カプセル数を表4に示す。調製後のマイクロカプセル分散液は全て分離のない白濁液となっていた。加熱後LMA（アミド化タイプ）では安定分散していたが、LMCである12CG、13CGは共に分離した。

[表4] 加熱前後のメジアン径、カプセル数の変化

| ペクチン | メジアン径 (μm) | | カプセル数 ($\times 10^{13}$ 個／リットル) | |
|-------|----------------------------|------|-------------------------------------|-----|
| | 加熱前 | 加熱後 | 加熱前 | 加熱後 |
| 104AS | 0.9 | 2.7 | 18.1 | 5.9 |
| 102AS | 1.0 | 3.6 | 16.3 | 5.2 |
| 101AS | 1.1 | 1.6 | 15.9 | 9.9 |
| 12CG | 2.1 | 15.1 | 4.7 | 0.1 |
| 13CG | 2.5 | 11.9 | 4.2 | 0.3 |

表4に示すように、すべてのマイクロカプセルが加熱後、凝集もしくは合一してメジアン径が大きくなった。しかし、LMAペクチンは、エステル化度が高いほどメジアン径変化は少なくDE値が3.6の101ASはメジアン径変化が約1.5倍と少なくなく粒度分布もシングルピークのままであり、カプセルの構造安定性が最も高かった。

LMCペクチンは加熱することにより凝集もしくは合一が格段に進み、メジアン径が大きくなるためマイクロカプセルの調製に適していないことが分かった。

(実施例6)

ペクチンメチルエステラーゼ、カルシウム濃度がマイクロカプセルの安定性に与える影響

実施例2と同様の方法により製造したマイクロカプセル分散液5mLと濃度を変化させたPME溶液5mLを混合し、pH4、反応温度40℃、反応時間4時間の条件で振とう機で反応させ、その後濃度を変化させた塩化カルシウム溶液を1mL添加

した。混合したPME（製品名：NOVO SHAPE、ノボザイム社製）濃度は、0、2、5、25、250、500mPEU/mlであり、添加した塩化カルシウム濃度は7、10、15、25、450mMである。その結果を表5に示す。

[表5] ペクチンメチルエステラーゼ、カルシウム濃度がマイクロカプセルの安

5 定性に与える影響（溶液の状態）

| PME CaCl ₂ | 2.5mPEU/ml | 25mPEU/ml | 250mPEU/ml | 500mPEU/ml |
|--------------------------|------------|-----------|------------|------------|
| 0mM | | | | |
| 7mM | | | | カプセル分散状態 |
| 10mM | | | | |
| 15mM | | | | |
| 25mM | | | | |
| 450mM | | | 全体がゲル化 | |

表5から、PME濃度500mPEU/mlでは全ての塩化カルシウム濃度において、PME濃度250mPEU/mlでは15mM以上の塩化カルシウムで、それ以外のPME濃度では25mM以上の塩化カルシウムで全体がゲル化することが判明した。

10 (実施例7)

PME処理後の塩化カルシウム添加の有無が加熱耐性に与える影響

実施例2と同様の方法により製造したマイクロカプセル分散液に濃度させ

たPME溶液を混合し、その後7mM塩化カルシウム1mlを添加したサンプル、無添加のサンプルを作製した（すべてpH4）。これに対し120℃、30分加熱を行い、加熱前後のメジアン径を測定した。混合したPME（製品名：NOVO SHAPE、ノボザイム社製）濃度は、0、2.5、25、250mPEU/mlであった。

5 その結果を表6に示す。

なお、コントロール（Cont.）は実施例2の製法により作製したマイクロカプセルを用いた。

[表6] 塩化カルシウム添加の有無による加熱前後のメジアン径（μm）

| | Cont. | 0mPEU/ml | 2.5mPEU/ml | 25mPEU/ml | 250mPEU/ml |
|------|-------|----------|------------|-----------|------------|
| Ca無し | 1.4 | 1.9 | 2.7 | 3.5 | 4.2 |
| Ca有り | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |

表6から、PME処理を行った後に塩化カルシウムを添加しないものについては
 10 PME濃度が高いほど加熱後合一もしくは凝集してメジアン径が大きくなるが、PME処理を行った後に塩化カルシウムを添加したものは、加熱後であってもメジアン径が維持されることが判明した。上記結果より、PME処理を行う場合にはPME処理の後に、塩化カルシウムを添加することによりカプセルの構造が加熱負荷に対して耐性をもつことが判明した。またPME濃度が0～250mPEU/mlの間では、250mPEU/mlのPMEに塩化カルシウムを添加したカプセルが最も安定性が高く好ましいことが判明した。

(実施例8)

超音波装置を用いたカプシノイド含有マイクロカプセルの製造

ペクチン（商品名「LM-104AS」、CPK elco JAPAN製）と脱イオン水を混合し、2%ペクチン水溶液を調製した。次に50mLステンレスチューブに2%ペクチン水溶液27mLとカプシノイド（純度はカプシノイドとして97.5%、カプシエイトとジヒドロカプシエイトの比は約2：1）を2%含有する大豆油（味の素製油株式会社製）3mLを加え、ステンレスチューブの周囲を氷冷した状態で超音波処理機Sonifer 250（Bransonic社製）により、出力145Wで2分間処理を行った。超音波処理開始後30秒経過したところでマイクロシリンドリポンプIC3100（KD Scientific社製）を用いて7.3mM塩化カルシウム2mLを127mL/hの速度で添加した。生成した乳白色の分散液に250mPEU/mLのPME溶液5mLを混合し、pH4、反応温度40℃、反応時間4時間の条件で振とう機で反応させた。その後7.3mM塩化カルシウム1mLを添加したサンプルを作製した。

マイクロカプセル分散液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計LA 920（堀場製作所社製）にて測定したところシングルピークであり、マイクロカプセルの外径のメジアン径は1.8 μmであった。

（比較例1）

超音波装置を用いたカプシノイド乳化物の製造
Tween 20（Sigma製）と脱イオン水を混合し、0.5%Tween 20水溶液を調製した。次に50mLステンレスチューブに0.5%Tween 20溶液27mLとカプシノイドを2%含む大豆油（味の素製油株式会社製）3mLを加え、ステンレスチューブの周囲を氷冷した状態で超音波処理機Sonifer 250（Bra-

n s o n 社製)により、出力 1 4 5 Wで 2 分間処理を行い、乳白色の分散液を得た。

乳化分散液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計 L A 9 2 0 (堀場製作所社製)

にて測定したところシングルピークであり、メジアン径は 0. 8 μm であった。

(実施例 9)

5 内包カプシノイドの加熱安定性評価

実施例 8 で得られたマイクロカプセル分散液、および比較例 1 で得られた乳化分散液を、それぞれ濃塩酸にて pH 4 に調整した後、硝子容器 (1 2 5 X 2 0 C V、C h

r o m a c o l L T D 製)に分注した。硝子容器をステンレス製耐圧リアクター (T V S - N 2 - 5 0、耐圧硝子工業(株) 製) に入れ、2 5 0 k P a の加圧下、1 2 0 °C

10 3 0 分間加熱処理を行い、カプシノイド濃度の変化を観察した。その結果を表 7 に示す。なお、カプシノイド濃度は、マイクロカプセル分散液および乳化分散液を、酢酸

エチルに 1 : 1 の割合で溶解し、高速液体クロマトグラフィー (カラム : J'sphere

ODS-H80、移動相 : 80% メタノール、流速 : 1 ml/min、温度 : 40°C、検出器 : 蛍光検出器

(Ex 280nm, Em 320nm) により測定した。

15 [表 7] マイクロカプセル加熱安定性

| 試料 | 加熱前 | 加熱後 : 1 2 0 °C |
|-------------|-------|----------------|
| マイクロカプセル分散液 | 1 0 0 | 8 2 |
| 乳化分散液 | 1 0 0 | 5 9 |

表 7 の数値は、加熱前のカプシノイド濃度を 1 0 0 % とし、加熱後のカプシノイド

の濃度の残存率で示した。表7の結果から、マイクロカプセル分散液は乳化分散液と比べ、内包カプシノイドの加熱安定性に優れていることが分かった。

(実施例10)

内包カプシノイドの保存安定性評価

5 実施例9でpH調整、加熱処理をおこなったマイクロカプセル分散液、および乳化分散液を、密閉容器に分注し、5℃、24℃、44℃で30日間保存し、カプシノイド濃度の変化を観察した。その結果を表8に示す。

[表8] マイクロカプセル保存安定性

| 試料 | 加熱前 | 加熱後 | 保存温度 | 保存10日 | 保存30日 |
|-------------|-----|-----|------|-------|-------|
| マイクロカプセル分散液 | 100 | 82 | 5℃ | 82 | 82 |
| | | | 24℃ | 82 | 82 |
| | | | 44℃ | 60 | 52 |
| 乳化分散液 | 100 | 59 | 5℃ | 59 | 59 |
| | | | 24℃ | 40 | 40 |
| | | | 44℃ | 18 | 13 |

(実施例11)

10 超音波装置を用いたアルギン酸カプセルの製造

アルギン酸(medium viscosity A-2033、SIGMA社製)と脱イオン水を混合し、0.25%アルギン酸水溶液を調製した。次に50mlステンレスチューブに0.25%アルギン酸水溶液27mlと大豆油(味の素製油株式会社製)3mlを加え、ステンレスチューブの周囲を氷冷した状態で超音波処理機SO

n i f i e r 2 5 0 (Branson社製)により、出力148Wで2分間処理を行
い乳白色の分散液を得た。

大豆油をNile Red、アルギン酸をRhodamineで蛍光染色した前記
分散液を、共焦点レーザースキャン顕微鏡LSM510 (Carl Zeiss社製)
5 にて観察したところ、大豆油を内包したマイクロカプセルの形成が確認された。また
マイクロカプセル分散液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計LA920 (堀場製
作所社製)にて測定したところシングルピークであり、マイクロカプセルの外径のメ
ジアン径が1.5 μmであった。結果を図2に示す。

(実施例12)

10 アルギン酸と強化剤を用いたカプセル評価

アルギン酸(Medium Viscosity A-2033, SIGMA社製)
について実施例1と同様に脱イオン水と混合し、各濃度の溶液を調製し、大豆油と混
合して2分間超音波処理を行った。超音波処理開始後30秒経過したところで各濃度
の強化剤を添加しマイクロカプセルを調製した。

15 調製した各サンプルの安定性(粒度分布の形状)、粒径について評価を行った。本
発明における評価項目は以下の基準に従った。

シングルピークで、メジアン径が3 μm以下のもの：◎

シングルピークで、メジアン径が3 μm以上のもの：○

カプセルが形成されにくいもの：△

20 カプセルが形成されないもの：×

評価結果を表10に示す。

[表10] 多糖類(アルギン酸)と強化剤を用いたカプセル評価

| カプセル | | アルギン酸濃度(%) | | |
|------------------------------------|------|------------|-----|---|
| | | 0.25 | 0.5 | 1 |
| 壁材 強化剤 CaCl ₂ (M) | 0 | ◎ | - | - |
| | 0.05 | ○ | ○ | ○ |
| | 0.1 | △ | △ | △ |

(実施例13)

カプシノイド含有マイクロカプセルの調製

アルギン酸(medium viscosity A-2033、SIGMA社製)

5 と脱イオン水を混合し、1.0%アルギン酸水溶液を調製した。次に50mlステンレスチューブに1.0%アルギン酸水溶液27mlとカプシノイド(純度はカプシノイドとして97.5%、カプシエイトとジヒドロカプシエイトの比は約2:1)を2%含む大豆油(味の素製油株式会社製)3mlを加え、ステンレスチューブの周囲を冰冷した状態で超音波処理機Sonifier 250(Branson社製)により、出力148Wで2分間処理を行った。超音波処理開始後30秒経過したところでマイクロシリングポンプIC3100(KD Scientific社製)を用いて50mM塩化カルシウム2mlを127ml/hの速度で添加したところ、乳白色の分散液を得た。

大豆油をNile Red、アルギン酸をRhodamineで蛍光染色した前記

15 分散液を、共焦点レーザースキャン顕微鏡LSM510(Carl Zeiss社製)

にて観察したところ、大豆油を内包したマイクロカプセルの形成が確認された。またマイクロカプセル分散液の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計LA 920（堀場製作所社製）にて測定したところシングルピークであり、マイクロカプセルの外径のメジアン径が5.3 μmであった

5 (実施例 1 4)

内包カプシノイドの保存安定性評価

実施例 1 で得られたマイクロカプセル分散液を、濃塩酸にて pH 4 に調整した後、密閉容器に分注し、5°C、24°C、44°Cで 30 日間保存し、カプシノイド濃度の変化を観察した。その結果を表 1 に示す。なお、カプシノイド濃度は、マイクロカプセル分散液を、酢酸エチルに 1 : 1 の割合で溶解し、高速液体クロマトグラフィー（カラム：J'sphere ODS-H80、移動相：80%メタノール、流速：1ml/min、温度：40°C、検出器：蛍光検出器(Ex 280nm, Em 320nm)）により測定した。

結果を表 1 1 に示す。

[表 1 1] マイクロカプセル保存安定性

| 試料 | 保存 温 度 | 加熱前 | 保存 2 0 日 | 保存 3 0 日 |
|-------------|--------|-------|----------|----------|
| マイクロカプセル分散液 | 5°C | 1 0 0 | 9 9 | 7 2 |
| | 24°C | | 1 0 0 | 7 5 |
| | 44°C | | 9 3 | 5 9 |

15 表 1 1 の数値は、保存前のカプシノイド濃度を 100 % とし、保存後のカプシノイドの濃度の残存率で示した。表 1 の結果から、マイクロカプセル分散液は 5°C および

24℃での内包カプシノイドの保存安定性に優れていることが分かった。

(参考例)

本発明のカプシノイドは特開2000-312598号公報に記載の方法を参考に、カプサイシンを含水メタノール性塩酸中で環流することにより得た脂肪酸メチルとバニリルアルコールを出発物質として酵素的に合成したものを用いた。具体的には、脂肪酸メチルとバニリルアルコールのモル比は1：5、用いた酵素は固定化リパーゼ(Novozyme 435 : Novozyme 製)、反応条件は25℃45時間で合成した。収量は71.7%、純度はカプシノイドとして97.5%、カプシェイトとジヒドロカプシェイトの比は約2：1であった。

請求の範囲

1. カプセル壁材の材料を0.001～50%含む親水性溶液1重量部に対しカプシノイドを含有する疎水性材料を0.01～10重量部含む、メジアン径が0.01～1000μmであるカプシノイド含有マイクロカプセル。
2. カプセル壁材の材料が、多糖類、タンパク質、ポリアミノ酸の中から選択されるいずれか1種以上である、請求項1記載のマイクロカプセル。
3. カプセル壁材の材料が、アルギン酸、ペクチン、BSAの中から選択されるいずれか1種以上である、請求項1記載のマイクロカプセル。
4. 0.01～10重量%のペクチンを含む水相と油相でO/Wエマルションを作製した後、多価陽イオンを混合することで得られる、壁材にペクチン多価陽イオングルを含み、カプシノイドを含有する疎水性材料を内包し、メジアン径が0.01～100μmである請求項1乃至3のいずれか記載のマイクロカプセル。
5. 多価陽イオンがカルシウムイオンである、請求項4記載のマイクロカプセル
6. O/Wエマルションを作製するときに乳化剤を用いないことを特徴とする請求項4又は5のいずれか記載のマイクロカプセル
7. ペクチンがアミド基を持つことを特徴とする請求項4乃至6のいずれか記載のマイクロカプセル
8. 内包するカプシノイドを含有する疎水性材料がW/Oエマルションであることを特徴とする請求項4乃至7のいずれか記載のマイクロカプセル
9. O/Wエマルションを作製し、多価陽イオンを混合した後に、ペクチンメチ

ルエステラーゼを添加することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか記載のマイクロカプセル

10. ペクチンメチルエステラーゼを添加した後に、多価陽イオンを添加することを特徴とする請求項9記載のマイクロカプセル

11. カプシノイドを含有する疎水性材料が、カプシエイト、ジヒドロカプシエイト、ノルジヒドロカプシエイトから選ばれる少なくとも1種を含有するものである請求項1乃至10のいずれか記載のマイクロカプセル

12. カプセル被膜の材料を0.001~50%含む親水性溶液1重量部に対しカプシノイドを含有する疎水性材料を0.01~10重量部含む混合溶液に0.1秒~60分間超音波処理を行い、メジアン径が0.01~1000μmである、請求項1乃至3のいずれか記載のマイクロカプセルを製造する方法。

13. カプセル被膜の材料が、アルギン酸であり、かつ、強化剤として塩化カルシウムが用いられるものである、請求項12記載の方法。

14. カプセル被膜の材料に強化剤を含まないことを特徴とする請求項12記載の方法。

15. カプセル被膜の材料に乳化剤を含まないことを特徴とする請求項12記載の方法。

Figure 1

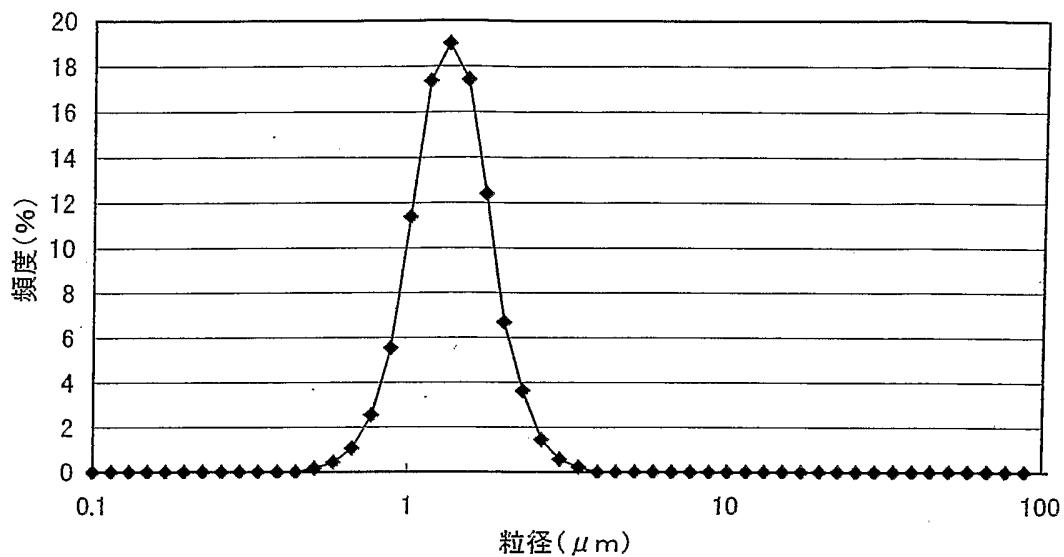
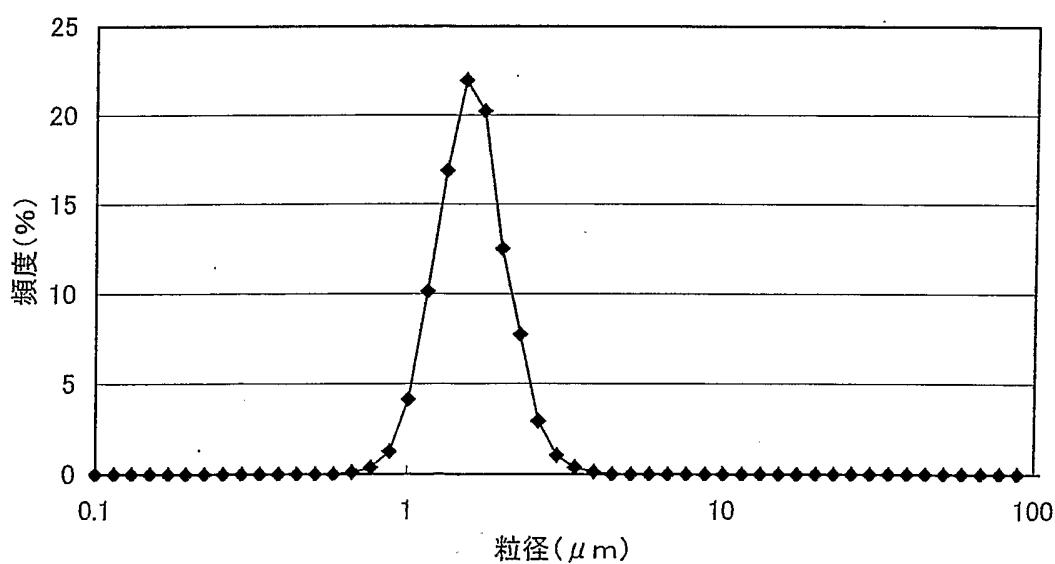


Figure 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/014868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23L1/00(2006.01), **A61K9/50**(2006.01), **A61K31/23**(2006.01),
A61K31/231(2006.01), **A61K47/02**(2006.01), **A61K47/36**(2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L1/00(2006.01), **A61K9/50**(2006.01), **A61K31/23**(2006.01),
A61K31/231(2006.01), **A61K47/02**(2006.01), **A61K47/36**(2006.01)

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 practicable, search terms used)
WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|----------------------------------|
| Y/A | JP 11-196779 A (Yugen Kaisha Nonogawa Shoji), 27 July, 1999 (27.07.99), (Family: none) | 1-3, 11-12, 14-15/4-10, 13 |
| Y/A | WO 2003/049771 A1 (AJINOMOTO CO., INC.), 19 June, 2003 (19.06.03), & AU 2002361083 A1 & EP 1462115 A1 & US 2005/019388 A1 | 1-3, 11-12, 14-15/4-10, 13 |
| Y/A | WO 2002/82924 A1 (BASF HEALTH & NUTRITION AS), 24 October, 2002 (24.10.02), & EP 1377180 A1 & NO 200304547 A & AU 2002338288 A1 & US 2004/170693 A1 & JP 2004-529760 A & CN 1501776 A | 1-3, 11-12, 14-15/4-10, 13 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "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 |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "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
24 October, 2005 (24.10.05)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|----------------------------------|
| Y/A | JP 2004-149494 A (Morinaga & Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), (Family: none) | 1-3, 11-12, 14-15/4-10, 13 |
| A | JP 2003-047432 A (Ogawa & Co., Ltd.), 18 February, 2003 (18.02.03), (Family: none) | 1-15 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/014868

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ A23L1/00 (2006.01), A61K9/50 (2006.01), A61K31/23 (2006.01), A61K31/231 (2006.01), A61K47/02 (2006.01), A61K47/36 (2006.01)

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.⁷ A23L1/00 (2006.01), A61K9/50 (2006.01), A61K31/23 (2006.01), A61K31/231 (2006.01), A61K47/02 (2006.01), A61K47/36 (2006.01)

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

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）

WIPI(DIALOG), JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリーエ | 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 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--------------------------------|
| Y/A | JP 11-196779 A (有限会社野々川商事) 1999.07.27, (ファミリーなし) | 1-3, 11-12, 14 -15/4-10, 13 |
| Y/A | WO 2003/049771 A1 (AJINOMOTO CO INC) 2003.06.19, & AU 2002361083 A1 & EP 1462115 A1 & US 2005/019388 A1 | 1-3, 11-12, 14 -15/4-10, 13 |

 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

24. 10. 2005

国際調査報告の発送日

01. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

飯室 里美

4B 2936

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

| 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 請求の範囲の番号 |
| Y/A | WO 2002/82924 A1 (BASF HEALTH & NUTRITION AS) 2002.10.24, & EP 1377180 A1 & NO 200304547 A & AU 2002338288 A1 & US 2004/170693 A1 & JP 2004-529760 A & CN 1501776 A | 1-3, 11-12, 14 -15/4-10, 13 |
| Y/A | JP 2004-149494 A (森永製菓株式会社) 2004.05.27, (ファミリーなし) | 1-3, 11-12, 14 -15/4-10, 13 |
| A | JP 2003-047432 A (小川香料株式会社) 2003.02.18, (ファミリーなし) | 1-15 |