

明 細 書

発明の名称： ミノムシ絹糸を含有するゲル及びその製造法

技術分野

[0001] 本発明は、ミノムシ絹糸を含有するゲル及びその製造法に関する。

背景技術

[0002] チョウ目 (L e p i d o p t e r a) ミノガ科 (P s y c h i d a e) に属する蛾の幼虫の総称であるミノムシ由来の糸 (ミノムシ絹糸) は、カイコ絹糸やクモ糸より力学的に優れた特性を持つ。例えば、弾性率に関してチャミノガ (E u m e t a m i n u s c u l a) のミノムシ絹糸は、カイコ絹糸の3.5倍、ジョロウグモ (N e p h i l a c l a v a t a) のクモ糸の2.5倍にも及び、非常に強い強度を誇る (非特許文献1、2)。

[0003] 飼育面においても、ミノムシはカイコよりも優れた点を有する。例えば、カイコは原則として、クワ (クワ属 (M o r u s)) に属する種で、例としてヤマグワ (M. b o m b y c i s) やカラヤマグワ (M. a l b a)、ログワ (M. l h o u) 等の生葉のみを食餌とするため、飼育地域や飼育時期は、クワ葉の供給地やクワの開葉期に左右される。一方、ミノムシは広食性で、餌葉に対する特異性が低く、多くの種類の様々な樹種の葉を食餌とすることができる。したがって、餌葉の入手が容易であり、飼育地域を選ばない。また、種類によっては常緑樹の葉も餌葉にできるため、落葉樹のクワと異なり年間を通して餌葉の供給が可能となる。その上、ミノムシはカイコよりもサイズが小さいので、飼育スペースがカイコと同等以下で足り、大量飼育も容易となる。したがって、カイコと比較して飼育コストを大幅に抑制することができる。

[0004] また、生産性においてもミノムシは、カイコよりも優れた点を有する。例えば、カイコは営繭時のみに大量に吐糸し、営繭は全幼虫で同時期に行われる。そのため採糸時期が重なり、労働期が集中してしまうという問題がある。一方、ミノムシは、幼虫期を通して営巣時や移動時に吐糸を繰り返し行っ

ている。そのため採糸時期を人為的に調整することで、労働期を分散できるという利点がある。

- [0005] 以上のようにミノムシ絹糸は、従来の動物繊維を越える特性を有しており、また生産上も有利な点が多いことから、絹糸の環境配慮型代替材料として期待されている（非特許文献2）。そして、例えば、他の高分子と組み合わせた繊維強化複合材料への応用などが報告されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2019-44117号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Nature communications (2019) 10:1469

非特許文献2：接着の技術 Vol. 39, NO. 4 (2020) : 14-17

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、従来行われているミノムシ絹糸の応用技術は、ミノムシ絹糸の繊維としての特性の利用だけであった。

従って、本発明の課題は、ミノムシ絹糸の新たな応用技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] そこで、本発明者は、ミノムシ絹糸を繊維の形態でなく、他の形態に変化させるべく検討したところ、全く意外にも、ミノムシ絹糸を含有する分散液・水溶液を加熱後冷却し、必要に応じて水分量を調整することにより、容易に含水ゲル（ミノムシ絹糸含水ゲル）が形成され、得られた含水ゲルは安定性、成型性に優れ、種々の技術分野に利用できることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、次の発明 [1] ~ [6] を提供するものである。

[1] (i) ミノムシ絹糸及び (ii) 水を含有する、ゲル（以下、ミノムシ絹糸含水ゲルと略すこともある）。

[2] 水の含有量がゲル全量中 80 質量%以上 99.99 質量%以下である

[1] 記載のミノムシ絹糸含水ゲル。

[3] さらに、ゲル形成性高分子、糖類、糖アルコール類、アルコール類、多価アルコール類、水溶性高分子及び塩基性物質から選ばれる 1 種以上の成分を含有する [1] 又は [2] 記載のミノムシ絹糸含水ゲル。

[4] ミノムシ絹糸が、オオミノガ (*Eumeta japonica*)、チャミノガ (*Eumeta minuscula*) 又はシバミノガ (*Nipponopsyche fuscescens*) の吐糸である [1] 記載のミノムシ絹糸含水ゲル。

[5] [1] ~ [4] のいずれかに記載のミノムシ絹糸含水ゲルを含有する食品、医薬品、化粧品、生体材料、緩衝材、弾性材、釣り用具、医療機器、産業資材、衛生材料。

[6] ミノムシ絹糸含有水溶液を 50℃ 以上に加熱後冷却することを特徴とする、[1] ~ [3] のいずれかに記載のミノムシ絹糸含水ゲルの製造法。

発明の効果

[0011] 本発明のミノムシ絹糸含水ゲルは、極めて高い弾性率と強度を有するミノムシ絹糸と水分子とで形成される含水ゲルであり、その強度なども変化させることができ、食品、医薬品、化粧品、生体材料、緩衝材、弾性材、釣り用具、医療機器、産業資材、衛生材料などの広い分野で利用できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 実施例 3 で得られた本発明のミノムシ絹糸含水ゲルの表面平滑性、形状安定性及び外観の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明はミノムシ絹糸含水ゲルに関するものであり、その一態様は (i) ミノムシ絹糸及び (ii) 水を含有する、ミノムシ絹糸含水ゲルである。

[0014] 本明細書において、ゲルとは、液体分散媒のコロイドのうち、固体状のものをいう。固体状であるから、気体や液体のように流れ動かない性質のものである。従って、せん断応力を受けると流動性を示し、静止した状態で流動性がなくなるチキソトロピー性を有するものはゲルである。

本明細書において含水ゲルとは、分散媒が水であるコロイドであって、固体状のものである。具体的には、網目状になった高分子が多くの水を取り込んだ状態にあるものである。

ミノムシ絹糸含水ゲルは、ミノムシ絹糸が多くの水を取り込んだ状態となったゲルである。

[0015] 本発明の含水ゲルを構成する主成分はミノムシ絹糸であり、チョウ目 (Lepidoptera) ミノガ科 (Psychidae) に属する蛾の幼虫の総称であるミノムシ由来の糸 (ミノムシ絹糸) である。より具体的には、ミノムシの幼虫が吐糸するタンパク質製の糸である。

[0016] ミノガ科には、Acanthopsyche、Anatolopsyche、Bacotia、Bambalina、Canephora、Chalioides、Dahlica、Diplodoma、Eumeta、Eumasia、Kozhantshikovia、Mahasena、Nipponopsyche、Paranarychia、Proutia、Psyche、Pteroma、Siederia、Striglocyrbasia、Taleporia、Theriodopteryx、Trigonodoma等の属が存在するが、本明細書でいうミノムシは、いずれの属に属する種であってもよい。ミノガの種類の具体例として、オオミノガ (Eumeta japonica)、チャミノガ (Eumeta minuscula) 及びシバミノガ (Nipponopsyche fuscens) が挙げられる。幼虫の齢は、初齢から終齢に至るまで、いずれの齢であってもよい。ただし、より太く長いミノムシ絹糸を得る目的であれば、大型のミノムシである方が好ましい。例えば、同種であれば終齢幼虫ほど好ましく、雌雄であれば大型となる雌が好ましい。またミノガ科内では大型種

ほど好ましい。したがって、オオミノガ及びチャミノガは、ミノムシとして好適な種である。

[0017] 本明細書で「絹糸」とは、昆虫由来の糸であって、昆虫の幼虫や成虫が営巣、移動、固定、営繭、餌捕獲等の目的で吐糸するタンパク質製の糸をいう。本明細書で単に絹糸と記載した場合には、特に断りがない限りミノムシ絹糸を意味する。

[0018] 本明細書のミノムシ絹糸は、単繊維、吐糸繊維及び集合繊維を包含する。

「単繊維」とは、繊維成分を構成する最小単位のフィラメントであり、モノフィラメントとも呼ばれる。単繊維は、フィブロイン様タンパク質を主成分とする。ミノムシ絹糸は、自然状態ではジフィラメントで吐糸され、通常、単繊維としては存在しない。ただし、精練工程を経ることで、接着物質が除去され、単繊維を得ることができる。

[0019] 「吐糸繊維」とは、ミノムシが吐糸したままの状態の絹糸をいう。ミノムシの吐糸繊維は、単繊維2本1組のジフィラメントで構成される。この形態は、吐糸時に、ミノムシの左右それぞれに位置する吐糸口から吐出された2本の単繊維がセリシン様の接着物質によって結合した形に基づく。なお、本明細書で「吐糸したミノムシ絹糸」や「ミノムシ絹糸を吐糸」のように「吐糸」と共に記載した場合には、原則として吐糸繊維を意味するものとする。

[0020] 「集合繊維」とは、複数の繊維束で構成された繊維で、マルチフィラメントとも呼ばれる。いわゆる生糸であり、原則として複数本の単繊維で構成されるが、本明細書では複数本の単繊維と吐糸繊維、又は複数本の吐糸繊維で構成される場合も包含する。本明細書の集合繊維は、ミノムシ絹糸のみで構成される集合繊維を意味するものとする。集合繊維は、撚糸工程を経ることで加撚され、より強靱な絹糸となる。ただし、本明細書での集合繊維は、加撚糸繊維だけでなく、柔軟で滑らかな肌触りを示す無撚糸繊維も包含する。

[0021] ミノムシ絹糸には、足場絹糸と巣絹糸が存在する。「足場絹糸」とは、ミノムシが移動に先立ち吐糸する絹糸で、移動の際に枝や葉等から落下するのを防ぐための足場としての機能を有する。ミノムシは、通常、この足場絹糸

を足掛かりとして、両脚の爪を引っ掛けながら進行方向へと移動する。ミノムシが左右の脚を掛けやすいように、また絹糸の固定部や絹糸への荷重を左右に分散させるために、足場絹糸はジグザグ状に吐糸される。一方「巢絹糸」とは、巢を構成する絹糸で、葉片や枝片を綴るためや、居住区である巢内壁を快適な環境にするために吐糸される。原則として、巢絹糸よりも足場絹糸の方が太く、力学的にも強靱である。

[0022] ミノムシ絹糸を得る方法は特に限定されるものではないが、例えば特開2018-197415号公報記載の方法により製造されるのが好ましい。また、国際公開第2018/074403号記載の遺伝子組換えカイコが吐出した改変型ミノムシ絹糸も使用できる。

[0023] ミノムシ絹糸は、非特許文献1及び2に記載のように、特殊なアミノ酸配列と、高秩序性階層構造を有する。このような特殊なアミノ酸配列と高秩序性階層構造を有することにより、優れた弾性率と強度を兼ね備えた繊維となる。

ミノムシ絹糸は、結晶相と非晶相の繰り返し長周期構造から成るナノフィブリルを基本単位とするフィブリル階層構造から成り立っている。一次構造の反復単位は約160残基であり、クモ糸シルクに比べて約5倍も長い。ミノムシ絹糸は、クモ糸シルクの特徴であるポリアラニン配列及びGly-Gly-X（XはAlaやTyrなど）配列と、カイコの特徴であるGly-X（XはAlaやSerなど）の双方を兼ね備えたハイブリッド型を有していることが最大の特徴である。結晶相のアミノ酸残基数は67残基と考えられており、他のシルク（たとえばムガサンのシルク）よりも数倍長く、結晶相の長さの目安となる結晶相と非晶相の周期の長さ（長周期）も他のシルクと比べて数倍長い。含水ゲルの形成においては、こうした結晶相を作りやすい領域が物理架橋構造を形成すると考えられ、しっかりとした架橋構造の形成がゲルの強度に影響するものと考えられる。

含水ゲル形成時の水分子は非晶領域に集まると考えられる。上述のように一次構造の反復単位は160残基であり、そのうち67残基が結晶相を形成

するので、非晶相は約 90 残基となる。この 90 残基の非晶領域に水分子が集まると考えられる。

[0024] 本発明のミノムシ絹糸含水ゲルには、溶媒又は分散媒としての水が含まれる。ゲル中の水の含有量は、25℃大気圧下で、ゲルとなり得る量であればよく、目的とする含水ゲルの強度、機能などによって、また他の添加物の特性などにより適宜調整できる。

含水ゲル中の水の含有量は、25℃大気圧下でゲルとなる観点から、ゲル全量中に80質量%以上99.99質量%以下であるのが好ましい。さらに、85質量%以上であるのがより好ましく、90質量%以上であるのがさらに好ましく、95質量%以上であるのがよりさらに好ましい。また、99.95質量%以下であるのがより好ましく、99.9質量%以下であるのがさらに好ましく、99.5質量%以下であるのがよりさらに好ましい。

また、ミノムシ絹糸(a)と水(b)の含有質量比率(a/b)は、含水ゲルの強度、機能などによって、また他の添加物の特性などにより異なるが、0.0001以上0.1765以下が好ましく、0.0005以上0.1111以下がより好ましく、0.005以上0.0417以下がさらに好ましい。

[0025] ミノムシ絹糸含有水溶液を調製するには、水のほか、ミノムシ絹糸を溶解するに有利な水系溶媒を用いることもできる。水系溶媒としては、水に中性塩を溶解させた溶液、例えば、銅－エチレンジアミン水溶液、水酸化銅－アンモニア水溶液、水酸化銅－アルカリ－グリセリン水溶液、臭化リチウム水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液、塩化亜鉛水溶液、硝酸カルシウム水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸亜鉛水溶液、チオシアン酸カルシウム水溶液、チオシアン酸マグネシウム水溶液、チオシアン酸亜鉛水溶液チオシアン酸ナトリウム水溶液、チオシアン酸リチウム水溶液、尿素水溶液、ドデシル硫酸ナトリウム水溶液などが挙げられる。なお、水にメタノールやエタノール等の低級アルコールを混合した含水アルコールを用いることもできる。また、ミノムシ絹糸の溶解の観点から、例えば、ヘキサ

フルオロアセトン、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ヘキサフルオロイソプロパノール、ヘキサフルオロアセトン、ギ酸などの有機溶媒を用いてもよい。

本発明のミノムシ絹糸含水ゲルには、溶質・分散質としてのミノムシ絹糸及び溶媒・分散媒としての水以外に、含水ゲルの強度、付与を望む機能や特性などを考慮して種々の添加剤を含有させることができる。

含有させることができる添加剤としては、例えば、ミノムシ絹糸及び水との親和性の高い成分、ゲル形成性高分子、糖類、糖アルコール類、アルコール類、多価アルコール類、水溶性高分子、可塑剤、有機塩基、無機塩基などの塩基性化合物、色素などが挙げられる。

ゲル形成性高分子としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリレート、カルボキシビニルポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルやこれらの塩などの合成高分子、セルロース誘導体、多糖類（寒天、ゼラチン、カラギーナン、ペクチン、ジェランガム、キサンタンガム、ローカストビーンガム、タマリンドシードガム、カードランなど）などの天然高分子などが挙げられる。

糖類としては、例えば、単糖、少糖類、オリゴ糖類などが挙げられる。糖アルコール類としては、例えば、エリスリトール、ラクチトール、マルチトール、マンニトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。アルコール類としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどが挙げられる。多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ブチレングリコール、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。

水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

可塑剤としては、例えば、トリアセチン、トリエチレングリコールジアセテート、アセチルクエン酸トリブチル、ジブチルセバケート、エポキシ化大

豆油、フタル酸エステル、アジピン酸エステルなどが挙げられる。

また、有機塩基、無機塩基などの塩基性化合物は、ポリアクリル酸などの酸性ポリマーの架橋剤として作用する。

色素としては、例えば、食用赤色2号、食用赤色3号、食用赤色40号、食用赤色102号、食用赤色106号、食用黄色4号、食用黄色5号、食用青色1号、食用青色2号、カラメル等が挙げられる。

[0026] これらの他の成分は、その種類により本発明の含水ゲルに対する作用が異なるので、含有量は大きく異なるが、ゲル全量に対して0.5質量%以上60質量%以下が好ましく、1質量%以上45質量%以下がより好ましく、5質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。

本発明のミノムシ絹糸含有含水ゲルは、例えば、ミノムシ絹糸を含有する水溶液又は水分散液（以下、ミノムシ絹糸を含有する水溶液又は水分散液をミノムシ絹糸含有水溶液と略することもある。）を50℃以上に加熱後、冷却することにより、容易に製造することができる。要すれば、加熱前にミノムシ絹糸含有水溶液を透析、限外ろ過等の濃縮処理を行ってもよい。

本発明のミノムシ絹糸含有含水ゲルの製造法においては、まず、ミノムシ絹糸を含有する水溶液又は分散液を準備する。ミノムシ絹糸含有水溶液は、ミノムシ絹糸に十分量の水、必要に応じて添加剤を加えることにより製造することができる。添加剤は、水とともに同時に添加してもよいし、別途添加してもよい。

ミノムシ絹糸含有水溶液の加熱温度は、50℃以上で十分であり、60℃以上がより好ましい。また加熱温度の上限は、100℃以上でもよく、工業的生産性を考慮すると130℃以下が好ましい。

加熱条件は、ミノムシ絹糸含有水溶液がゲル化する段階でミノムシ絹糸の濃度が大きく変化すると、目的とする性質を有するゲルが得られ難くなるので、ゲル化中に水の蒸発を防いだ条件、及び水分子による溶液又はゲル内外の通行性ができる条件とするのが好ましい。このような条件を考慮すると、ミノムシ絹糸含有水溶液を、水分透過性がある程度制限された容器（型）内

に充填して加熱するのが好ましい。加熱するための容器（型）としては、特に限定されないが、透析膜の容器、低密度ポリエチレン製容器、金属製容器などが挙げられる。また、加熱は、水中加熱でも、気中加熱でもよい。

十分なゲル化が確認された後は、15～25℃に冷却することにより、本発明のミノムシ絹糸含水ゲルが得られる。

また、例えば容器を透析膜とした場合などは、容器の外液の溶媒を適宜変更することにより、ゲル中の水分量を調整することができる。

なお、カイコ絹糸の水溶液を長時間加熱（80℃で500分加熱）した後冷却してもゲルは得られなかったことから、本発明のミノムシ絹糸含有ゲルの製法は、工業的に有利である。

なお、本発明のミノムシ絹糸含水ゲルを製するに際しては、ミノムシ絹糸のみならず、ミノムシ絹糸を構成するアミノ酸配列を有するタンパク質や公知の手法に基づき、該アミノ酸配列の1つ又は複数のアミノ酸が欠失、付加及び／又は置換したアミノ酸配列を有するものも用いることができる。

[0027] 前記ミノムシ絹糸含有水溶液中に、例えばポリビニルアルコール、寒天などの他の成分（添加剤）を添加して50℃以上に加熱して冷却すれば、ミノムシ絹糸、ポリビニルアルコール及び寒天による複合化含水ゲルが得られる。得られた含水ゲルは、柔らかいが形状を維持しており、復元性を有するという特性を有する。なお、このとき容器として透析膜を用いれば、水の蒸発が少なく容器への付着変形が生じない。

[0028] 本発明のミノムシ絹糸含水ゲルは、水分の調整及びゲル化の際に添加する他の成分（添加剤）により、15～25℃では固体状であるがせん断力を付与することにより流動性が生じるチキソトロピー性ゲルを得ることもできる。このようなゲルは、医薬品、化粧品、食品などとして利用できる。

また、固形状で弾力のある含水ゲルとすることもできる。このようなゲルは、食品、化粧品、生体材料、緩衝材、弾性材、釣り用具、医療機器、産業資材、衛生材料（おむつなど）などとして利用できる。

実施例

[0029] 次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0030] 実施例 1

ミノムシ絹糸として、ミノムシの足場絹糸を用い、90℃に加温した0.02M炭酸ナトリウム水溶液中で30分間精練処理した。精練したミノムシ絹糸40mgを、70℃に加温した飽和チオシアン酸リチウム水溶液中で60分間溶解処理した後、セルロース透析用チューブに入れ、透析外液として2リットルの超純水を用いて透析した。透析温度を4℃に設定し、1日2回の頻度で計4回透析外液を交換した。調製したミノムシ絹糸水溶液は、乾燥重量の測定により、その濃度を1.2質量%と算出した。得られたミノムシ絹糸水溶液をセルロース透析用チューブに入れ、風乾濃縮することにより、2質量%ミノムシ絹糸水溶液を調製した。得られた水溶液を、透析用チューブに封入し、38℃～80℃の温浴中で加熱した。加熱時間とゲル化との関係を表1に示す。表1より、ミノムシ絹糸含有水溶液は、50℃以上に加熱すれば、容易にゲル化することが判明した。

なお、2質量%カイコ絹糸水溶液は、80℃に500分加熱してもゲル化しなかった。

[0031] [表1]

水の温度(℃)	ゲルの出来不出来	ゲル化が始まった時間(分)	ゲル化が完了した時間(分)	備考
38	×			10分経過後も変化なし
40	×			90分経過後も変化なし
45	×			90分経過後も変化なし
50	○			15分以上60分以内にゲル化
60	○	6.5	8	-
70	○	3.5	5.5	-
80	○	1.5	2.5	-

[0032] 実施例 2

2質量%ミノムシ絹糸水溶液を、透析膜、低密度ポリエチレン(LDPE)膜、密封容器(蓋付サンプルチューブ)に封入するか、開放容器(シャーレ)に入れて、表2の条件で20分加熱し、生じたゲルの状態を観察した。なお、水中加熱及びドライサーモは、80℃とした。乾熱処理は80℃設定にした乾熱滅菌器の中で20分間加熱し、オートクレーブ処理では121℃

で20分間加熱した。結果を表2に示す。

表2から、加熱条件は、ゲル化中に水分の蒸発を防いだ状態で、水分子による膜（容器）内外の通行性がある条件が、良好であることがわかる。

[0033] [表2]

		容器	水の蒸発	ゲルの一体感	ゲルの復元性
水中加熱		透析膜封入	無	◎	◎
		LDPE膜封入	無	○	○
気中加熱	ドライサーモ	密閉容器	有	○	○
	乾熱	開放容器	大量・有	△	△
	オートクレーブ	透析膜封入	少量・有	◎	○○
		開放容器	大量・有	×(もろい)	×

[0034] 実施例3

実施例1と同様の方法により、0.005、0.01、0.05、0.07、0.1、0.5、0.75、1、2、4、5、6、7質量%に調製したミノムシ絹糸水溶液1mLを8/32透析膜に気泡とともに封入し、90℃の熱水中で15分間加熱した。加熱後、透析膜を転倒させたときの気泡の動きをもとにゲル化判定を行った後、透析膜を切り開いてゲルの形態の評価を行った。

なお、ゲル化の程度は、透析膜中に封入した気泡の動きで判定した。評価基準は次のとおりである。

- ×：加熱前との変化が確認できない。
- △：ゲル化前よりわずかに動きが遅い。
- ：ゲル化前より動きが遅い。
- ◎：気泡の動きがゲル中で止まる又は気泡が動かない。

結果を表3に示した。

[0035]

[表3]

ミノムシ絹糸濃度(質量%)	ゲル化	形態
0.005	×	液状
0.01	△	液状
0.05	○	液状
0.07	◎	液状
0.1	◎	液状
0.5	◎	半固形
0.75	◎	固形
1	◎	固形
2	◎	固形
4	◎	固形
5	◎	固形
6	◎	固形
7	◎	固形

※ゲル化の程度:◎>○>△>×

[0036] 実施例4

10質量%ポリビニルアルコール水溶液1mLと寒天100mgを5mLサンプルチューブに入れ、ボルテックスミキサーで強撹拌することで分散した。2質量%ミノムシ絹糸水溶液1mLを加え、ピペッティングにより均一に混合した。透析膜に混合液を封入し、90℃の水浴に浸漬して30分間加熱した後、さらに90℃で加温した飽和ホウ砂水溶液に移し、30分間加熱した。水気を除去し、4℃で5分間冷却後、透析膜を切り開いてゲルを回収した。

得られたゲルの表面平滑性、形状安定性及びゲルの外観を評価した。表面平滑性は、ゲル表面の粗さ、剥がれが生じているかを評価した。形状安定性は、透析膜容器の形状が維持されているか、膜との付着部分のはがれなどを評価した。外観は、透明性、ツヤなどを評価した。

結果を、図1に示す。

[0037] 図1より、本発明のミノムシ絹糸とポリビニルアルコールと寒天の複合含水ゲルが得られ、その表面平滑性、形状安定性、外観は、全て良好であった。

また、透析膜に入れて水中加熱することで、ポリビニルアルコールが溶出しなかった。透析膜に入れてホウ砂水と接触するため、過剰な水がゲルから抜け出て膜が収縮し、引き締まった。ミノムシ絹糸ゲル化→ポリビニルアルコールのゲル化→寒天のゲル化の３段階によるゲル構造形成ができた。

[0038] 試験例１ ミノムシ絹糸ゲルとカイコ絹糸含水ゲルとの物性比較

ミノムシと同様、吐糸昆虫であるカイコ絹糸を含む含水ゲルと、本発明のミノムシ絹糸含水ゲルの物性を比較するために、試験を実施した。

実施例１と同様の方法により、２質量％ミノムシ絹糸水溶液及び２質量％カイコ絹糸水溶液を調製し、各々２ｍＬを８／３２透析膜に封入した。

得られた透析膜を、予めドライサーモユニットの１００℃設定で加温した４０ｍＬの超純水を入れた５０ｍＬチューブ内に透析膜を投入して加熱して、ゲル化させた。水中加熱によってゲル化するまで処理を継続し、ゲルの長さが１０ｍｍになるよう切断し、一軸圧縮試験を実施（ロードセル：５０Ｎ、押子：φ２３ｍｍ、台座をＺ＝０とし、 $F>0.03\text{ N}$ となった位置をゲルの高さとして７０％まで圧縮速度１ｍｍ／ｍｉｎで測定。ｎ＝９）した。

圧縮弾性率を、ひずみ０．０５～０．２５％の応力とひずみから算出し、最初にゲルに破壊が生じた時点までの結果を表４に示した。

[0039] [表4]

サンプル名	圧縮弾性率 (kPa)	タフネス (MJ/m ³)	破断変位 (%)	圧縮破壊応力 (kPa)
ミノムシ絹糸含水ゲル	49.5±14.3	0.92±0.47	51.0±10.5	43.9±20.9
カイコ絹糸含水ゲル	61.4±24.4	0.15±0.09	22.5±11.7	11.8±4.9
有意差の有無 (t検定)	n. s.	p < 0.001	p < 0.001	p < 0.001

[0040] ミノムシ絹糸含水ゲルは、カイコ絹糸含水ゲルと比較して、圧縮弾性率：０．８倍、タフネス：６．０倍、破断変位：２．３倍、圧縮破壊応力：３．７倍となり、極めて優れた物性を有することが明らかとなった。

請求の範囲

- [請求項1] (i) ミノムシ絹糸及び(ii) 水を含有する、ゲル。
- [請求項2] 水の含有量がゲル全量中80質量%以上99.99質量%以下である請求項1記載のゲル。
- [請求項3] さらに、ゲル形成性高分子、糖類、糖アルコール類、アルコール類、多価アルコール類、水溶性高分子及び塩基性物質から選ばれる1種以上の成分を含有する請求項1記載のゲル。
- [請求項4] ミノムシ絹糸が、オオミノガ(*Eumeta japonica*)、チャミノガ(*Eumeta minuscula*)又はシバミノガ(*Nipponopsyche fuscescens*)の吐糸である請求項1記載のゲル。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項のゲルを含有する食品、医薬品、化粧品、衛生材料、生体材料、緩衝材、弾性材、釣り用具、医療機器又は産業資材。
- [請求項6] ミノムシ絹糸含有水溶液を50℃以上に加熱後冷却することを特徴とする、請求項1記載のゲルの製造法。