

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-206965

(P2012-206965A)

(43) 公開日 平成24年10月25日 (2012. 10. 25)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 7 C 45/77 (2006. 01)	C 0 7 C 45/77	4 H 0 0 6
A O 1 P 3/00 (2006. 01)	A O 1 P 3/00	4 H 0 1 1
A O 1 N 55/02 (2006. 01)	A O 1 N 55/02 A	
A O 1 P 7/04 (2006. 01)	A O 1 N 55/02 G	
C 0 7 C 49/92 (2006. 01)	A O 1 N 55/02 B	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-72688 (P2011-72688)
 (22) 出願日 平成23年3月29日 (2011. 3. 29)

(71) 出願人 000225142
 奈良県
 奈良県奈良市登大路町 3 〇 番地
 (74) 代理人 100104569
 弁理士 大西 正夫
 (72) 発明者 酒井 温子
 奈良県高市郡高取町吉備 1 番地 奈良県森
 林技術センター内
 F ターム (参考) 4H006 AA02 AC42 AC44 AD16
 4H011 AA02 AC03 BA01 BB08 BB18
 BC03 DA13 DF02

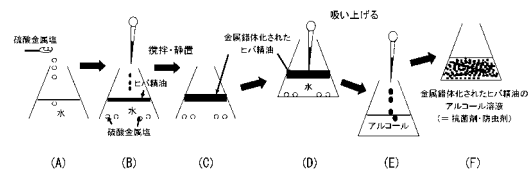
(54) 【発明の名称】 植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法及び同方法を用いて金属錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油

(57) 【要約】

【課題】 抗菌力、防虫力が長続きし、しかも植物精油中にトロポロン類及び／又はフェノール類を錯体化する金属のみを含ませることができるようにする。

【解決手段】 トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属の金属イオンが含まれた水溶液と植物精油とを攪拌より接触させた後、前記水溶液の上層に分離した植物精油をのみを採取する。この植物精油としては、ヒバ精油が用いられる。また、金属イオンには、銅イオン、鉄イオン、亜鉛イオンが用いられる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属の金属イオンが含まれた水溶液とトロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油とを接触させた後、前記水溶液の上層に分離した植物精油をのみを採取する植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法。

【請求項 2】

トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属とトロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油とを接触させた後、前記金属を除去し植物精油のみを採取する植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法。

10

【請求項 3】

トロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油を含んだ植物体から水蒸気蒸留法で植物精油を精製する際に、植物精油を含んだ水蒸気が直接接触する経路の少なくとも一部をトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化させる金属で構成している水蒸気蒸留装置を用いることを特徴とする植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法。

【請求項 4】

前記金属イオンは、銅イオン、鉄イオン、亜鉛イオンのいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法。

【請求項 5】

前記トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属は、銅、鉄、亜鉛のいずれかであることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法。

20

【請求項 6】

前記植物精油は、ヒバ精油であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 記載の植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法により金属錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物精油に含まれるトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する方法と、その方法によって製造された植物精油とに関する。

【背景技術】

【0002】

植物精油の代表としては、ヒノキアスナロ材を水蒸気蒸留して得られるヒバ精油がある。このヒバ精油は、ヒノキチオールに代表されるトロポロン類と、カルバクロールに代表されるフェノール類とを含み、木材腐朽菌に対して強い抗菌力、防虫力を有することが知られている。

40

このヒバ精油は強い抗菌力、防虫力を有するが、主成分であるトロポロン類に揮散性、光分解性があることから、抗菌力、防虫力が長続きしないという問題点があった。

かかる問題点を解消するために、トロポロン類を錯体化合物とすることが考案されている（特許文献 1 参照）。

また、トロポロン類を金属錯体化合物とする方法としては、ヒノキチオール（トロポロン類）をメタノール、エタノール等の適宜な有機溶媒に溶解した後、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の金属化合物を加えて攪拌し、析出した沈殿物を濾過し、得られた濾過物を乾燥させる方法が開示されている（特許文献 2 参照）。

【0003】

50

【特許文献1】W O 9 7 / 0 2 0 2 5 公 報

【特許文献2】特 開 2 0 0 4 - 2 6 7 1 3 2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述した方法でヒバ精油中のヒノキオール（トロポロン類）を金属錯体化すると、塩素がヒバ精油に含まれることになる。塩素が含まれたヒバ精油で処理された木材に打たれた釘は錆びてしまう。

これは、ヒバ精油中に金属以外の塩素が含まれていることが原因と考えられる。

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みて創案されたもので、抗菌力、防虫力が長続きし、しかも植物精油中にトロポロン類及び／又はフェノール類を錯体化する金属のみを含ませることができる植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法と、それにより製造された植物精油を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法は、トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属の金属イオンが含まれた水溶液と、トロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油とを接触させた後、前記水溶液の上層に分離した植物精油をのみを採取する。

【0007】

前記金属イオンは、銅イオン、鉄イオン、亜鉛イオンのいずれかである。

【0008】

また、本発明に係る他の植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属と、植物精油とを接触させた後、前記金属を除去し植物精油のみを採取する。

【0009】

本発明に係るさらに他の植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法は、トロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油を含んだ植物体から水蒸気蒸留法で植物精油を精製する際に、植物精油を含んだ水蒸気が直接接触する経路の少なくとも一部をトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化させる金属で構成している水蒸気蒸留装置を用いる。

【0010】

前記トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属は、銅、鉄、亜鉛のいずれかである。

【0011】

本発明に係る金属錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油は、上記方法のいずれかにより金属錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含んでいる。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法によると、トロポロン類及び／又はフェノール類を錯体化する金属以外のものが植物精油中に含まれないので、防腐処理された木材に打たれた釘等を錆びさせることがない金属錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含む植物精油を製造することができる。

しかも、トロポロン類やフェノール類がもっている揮散性、光分解性を抑制することができるので、長期間にわたって防腐、防虫効果を発揮することができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法の手順を示す概略的説明図である。

10

20

30

40

50

【図 2】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法で銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油のオオウズラタケに対する木材の防腐効果を示すグラフである。

【図 3】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法で銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油のカワラタケに対する木材の防腐効果を示すグラフである。

【図 4】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法で鉄錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油のオオウズラタケに対する木材の防腐効果を示すグラフである。

【図 5】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法で鉄錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油のカワラタケに対する木材の防腐効果を示すグラフである。

【図 6】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法で亜鉛錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油のオオウズラタケに対する木材の防腐効果を示すグラフである。

【図 7】本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法で亜鉛錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油のカワラタケに対する木材の防腐効果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法の説明の前に植物精油の代表格であるヒバ精油について説明する。

ヒバ精油は、ヒノキアスナロ材を水蒸気蒸留して得られる。このヒバ精油には、大きく分けて、酸性成分と中性成分とが含まれる。

前記酸性成分は、全体の約 8 % であり、ヒノキチオール、 β -ドラブリン、 α -ツヤプリシンというトロポロン類の他に、カルバクロール、シトロネル酸等が含まれている。なお、カルバクロールはフェノール類である。ヒバ精油に含まれるフェノール類には、カルバクロール以外のものも微量ながら存在すると推定される。

また、前記中性成分は、全体の 92 % であり、ツヨブセン、パラサイメン、ジヒドロサイメン、セドロール等が含まれている。

【0015】

トロポロン類であるヒノキチオール、 β -ドラブリン、 α -ツヤプリシンは、同じような性質を持ち、抗菌力、防虫力も同等であると考えられている。

【0016】

なお、ヒノキアスナロは、全国の現存量のおよそ 7 割が青森県の津軽・下北両半島に存在していることもあって、青森ヒバとして知られている。このため、日本国内で最も容易に入手できるヒバ精油は、青森ヒバから抽出されたものである。

【0017】

本発明の実施の形態に係る植物精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の金属錯体化方法では、脱イオン水 50 ml に硫酸銅を加えて得られた硫酸銅の飽和水溶液を使用する（図 1（A）参照）。この硫酸銅の飽和水溶液は、ヒバ精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化することができる金属イオンである銅イオンが含まれている。

【0018】

図 1（B）に示すようにかかる飽和水溶液にヒバ精油 20 ml を加える。すると、上層はヒバ精油、下層は硫酸銅の飽和水溶液と分離する。これをスターラーによって約 5 分間攪拌し、上層のヒバ精油と下層の硫酸銅の飽和水溶液とを接触させる。

この攪拌の後、約 5 分間静置させて、上層と下層とに分離するのを待つ（図 1（C）参照）。

【0019】

10

20

30

40

50

上層のヒバ精油と下層の硫酸銅の飽和水溶液との攪拌により、ヒバ精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類は銅錯体となる。すなわち、ヒバ精油は、銅錯体化（金属錯体化）されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油となったのである。

なお、もともとのヒバ精油は薄黄色であったが、銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油は、濃緑色となった。

このヒバ精油のみをピペットで採取する（図 1（D）参照）。

【0020】

なお、この方法でヒバ精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類のうち銅と錯体を形成した割合は、81%であることが蛍光 X 線分析で確認された。

【0021】

銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油をエチルアルコールで希釈し（図 1（E）（F）参照）、それを J I S K 1 5 7 1 に準拠して、木材の表面処理用の防腐剤としての性能評価を行った。

J I S K 1 5 7 1 で木材防腐剤の合格基準は、オオウズラタケとカワラタケの菌による処理材の質量減少率が 3%以下でなければならない。

【0022】

銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であると、オオウズラタケによるすぎ辺材の質量減少率は、図 2 に示すように、トロポロン類の濃度が 0.1% の場合の質量減少率が約 34%、0.2% の場合の質量減少率は約 30%、0.3% の場合の質量原料率は約 13%、0.4% の場合の質量減少率は約 3% となっている。J I S K 1 5 7 1 では、質量減少率が 3% 以下の場合に表面処理用の木材防腐剤の合格基準となっている。

従って、銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であると、0.4% のもので合格基準を満たすものになっている。

【0023】

これに対して、トロポロン類及び／又はフェノール類を銅錯体化していないヒバ精油、すなわち通常のヒバ精油の場合には、トロポロン類の濃度が 1.2% にならないと質量減少率が合格基準の 3% 以下にならない。

【0024】

すなわち、銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であると、かかる処理をしていない通常のヒバ精油の約 1/3 の使用量で同等の木材の防腐効果を得ることができることになる。

【0025】

カワラタケによるすぎ辺材の質量減少率であると、図 3 に示すように、銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であるとトロポロン類の濃度が 0.4% の場合の質量減少率が約 3% となるのに対して、トロポロン類及び／又はフェノール類を銅錯体化していないヒバ精油、すなわち通常のヒバ精油の場合には、トロポロン類の濃度が 1.2% にならないと質量減少率が合格基準の 3% 以下にならない。

【0026】

すなわち、菌種がカワラタケの場合もオオウズラタケと同様に、銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であると、かかる処理をしていない通常のヒバ精油の約 1/3 の使用量で同等の木材の防腐効果を得ることができる。

【0027】

銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であると、オオウズラタケによるすぎ辺材の質量減少率もカワラタケによるすぎ辺材の質量減少率も、トロポロン類の濃度が 0.4% の場合に J I S K 1 5 7 1 の合格基準を満たしている。

【0028】

しかも、この銅錯体化したトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油は、錯体化の際に他の物質がヒバ精油に取り込まれることはないため、木材の防腐剤として適している。例えば、上述した特許文献 2 記載の方法で金属錯体化されたトロポロン類及び／

10

20

30

40

50

又はフェノール類を含むヒバ精油であると、ヒバ精油中に塩素が取り込まれてしまうため、このヒバ精油で防腐処理した木材に打たれた釘は錆びてしまうという問題があったが、本発明の実施の形態に係る銅錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油であれば、かかる問題は生じない。

【0029】

上述した実施の形態では、硫酸銅を用いたが、硫酸鉄(II)、硫酸亜鉛でもトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化することができる。なお、ヒバ精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類の中で硫酸鉄(II)では66%が、硫酸亜鉛では36%が、錯体を形成したことが蛍光X線分析で確認された。

【0030】

硫酸鉄(II)、硫酸亜鉛を用いて金属錯体化されたトロポロン類及び／又はフェノール類を含むヒバ精油の場合は、図4～図7に示すように、トロポロン類の濃度を1.0%としたものが合格基準を満たしている。通常のヒバ精油の約5/6の使用量で同等の木材の防腐効果を得ることができることになる。

【0031】

上述したように、銅、鉄、亜鉛の2価の金属が安定的にトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化し、それを含んだヒバ精油が木材の防腐剤としてJISK1571の合格基準を満たすことが確認できたので、他の2価の金属でも金属錯体化が可能で木材の防腐剤として利用できる可能性があることが判明したので、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムでも同様の操作を行ったが、カルシウム、マグネシウムではまったく錯体化はできず、通常のヒバ精油となんらかわりがなかった。

【0032】

なお、上述の実施の形態では、硫酸金属塩を用いたが、ヒバ精油と接触させる水溶液は、トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化することができる金属イオンを含む水溶液であればどのようなものであってもよい。

【0033】

上述した実施の形態では、トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化することができる金属イオンを含む水溶液とヒバ精油とを接触させるとしたが、以下のような方法でもヒバ精油に含まれるトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化することができる。

例えば、トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する金属とヒバ精油とを接触させた後、前記金属を除去しヒバ精油のみを採取する。

この接触も攪拌することで速く均一なものとなる。なお、攪拌の後、静置させて金属を沈下させてフィルター等の適宜な手段で金属を除去することでヒバ精油のみを採取する。

【0034】

この場合の金属は粉末状であればヒバ精油との接触面積が広いので、トロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する効率が高いと考えられる。しかし、線状の金属、金属塊であっても効率は若干低下するもののトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化することは可能である。

従って、例えば、ヒバ精油を保管する容器自体をトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する素材とすることも考えられる。

【0035】

上述した2つの方法では、ヒバ精油を使用したか、ヒバ精油を製造する際にヒバ精油中のトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化する方法もある。

すなわち、ヒバ精油を含んだ植物体(ヒノキアスナロを粉砕したもの)から水蒸気蒸留法でヒバ精油を精製する際に、ヒバ精油を含んだ水蒸気が直接接触する経路の少なくとも一部をトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化させる金属で構成するのである。

【0036】

前記水蒸気蒸留法で使用される蒸留装置は、蒸気を発生させるための蒸留釜と、この蒸

10

20

30

40

50

留釜からの蒸気を受ける植物体を格納する材料釜と、この材料釜を通過して精油を含む水蒸気を冷却する冷却コイルと、この冷却コイルからの精油と水とを受け、精油と水とに分離させる分離槽とを有している。

【0037】

この蒸留装置を構成するもののうち、ヒバ精油を含んだ水蒸気が直接接触するものは、材料釜、冷却コイル、分離槽であるから、これらのいずれかがトロポロン類及び／又はフェノール類を金属錯体化させる金属で構成されればよいことになる。

【0038】

なお、上述した実施の形態では、すぎ刃材等の木材に対する防腐効果について説明したが、ヒバ精油が本来的に有している防虫効果も期待することができる。

ヒバ精油の防虫効果も、ヒバ精油中に含まれるトロポロン類及び／又はフェノール類の作用に起因するものだからである。

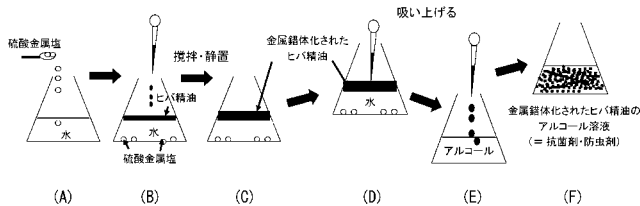
【0039】

また、上述した実施の形態では、植物精油の代表格であるヒバ精油を例として挙げたが、トロポロン類及び／又はフェノール類を含むものであればヒバ精油に限定されることがないのはいうまでもない。

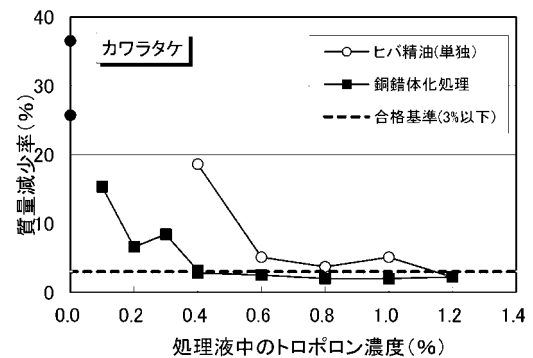
例えば、タイワンヒノキ、ネズコ、アスナロ、ウエスタンレッドシダー等の精油であってもよい。

10

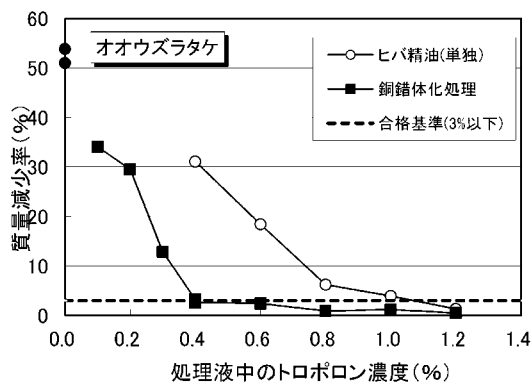
【図1】



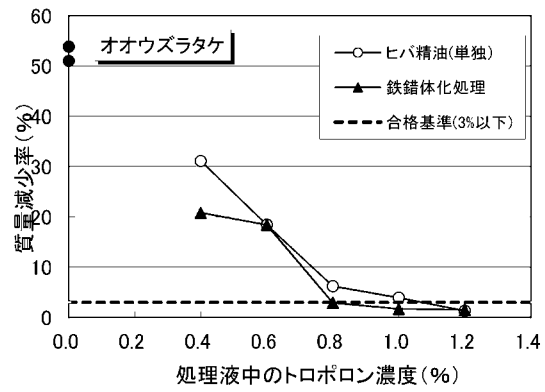
【図3】



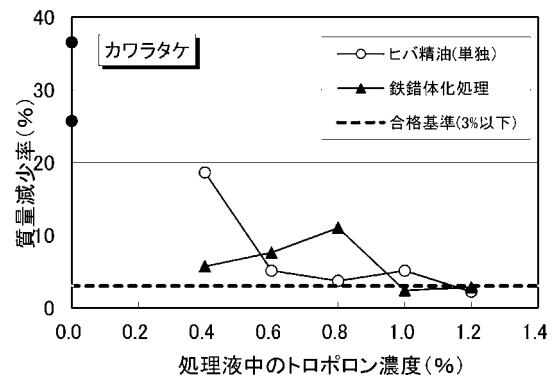
【図2】



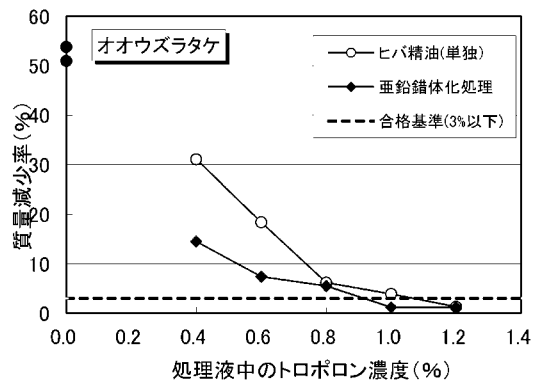
【図 4】



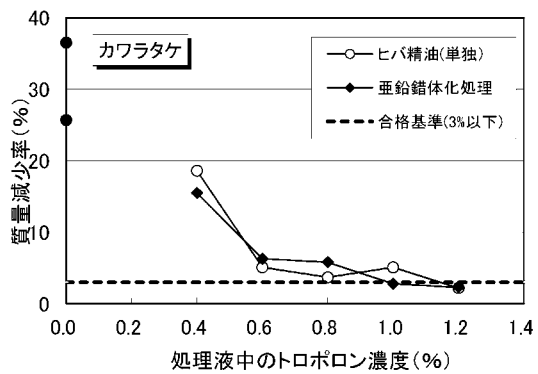
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C	45/80	(2006.01)	A 0 1 P 7/04	
A 0 1 N	35/06	(2006.01)	C 0 7 C 49/92	
			C 0 7 C 45/80	
			A 0 1 N 35/06	