(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6887998号
(P6887998)

(45)発行日　令和3年6月16日(2021.6.16)　(24)登録日　令和3年5月21日(2021.5.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C09B 61/00	(2006.01)	C09B	61/00	Z
A23K 10/30	(2016.01)	A23K	10/30	
A23K 20/179	(2016.01)	A23K	20/179	
A23L 5/43	(2016.01)	A23L	5/43	
A61K 8/41	(2006.01)	A61K	8/41	

請求項の数 48　(全 24 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-517412(P2018-517412)
(86)(22)出願日　平成28年10月5日(2016.10.5)
(65)公表番号　特表2018-536730(P2018-536730A)
(43)公表日　平成30年12月13日(2018.12.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2016/055547
(87)国際公開番号　WO2017/062489
(87)国際公開日　平成29年4月13日(2017.4.13)
審査請求日　平成30年6月6日(2018.6.6)
審判番号　不服2020-1410(P2020-1410/J1)
審判請求日　令和2年2月3日(2020.2.3)
(31)優先権主張番号　62/237,297
(32)優先日　平成27年10月5日(2015.10.5)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　506200326
ワイルド　フレーバーズ　インク.
アメリカ合衆国,４１０１８　ケンタッキー州,エアランガー,パシフィック　アベニュー　１２６１
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口　昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤　和彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】天然着色料およびその製造プロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

天然着色料であって：

第１級アミン含有化合物と反応させた、ゲニピン、精製ゲニピン、イリドイド化合物、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料を含み、

前記第１級アミン含有化合物が、アミノ酸であり、

前記アミノ酸が、リシンとイソロイシンとの組合せであり、前記リシンの量が２０～４０％であり、前記イソロイシンの量が６０～８０％である、天然着色料。

【請求項２】

前記アミノ酸が単離されている、請求項１に記載の天然着色料。

【請求項３】

前記アミノ酸が精製されている、請求項１に記載の天然着色料。

【請求項４】

前記原料が、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１に記載の天然着色料。

【請求項５】

前記原料が、全果実、果汁、果実ピューレ、果汁濃縮物、果実由来の乾燥粉末、汁液由来の乾燥粉末、果実の水不溶分、これらの任意の誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される形態にある、請求項１または請求項４に記載の天然着色料。

【請求項６】
前記原料が、ゲニピン、精製ゲニピンおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項７】
前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し少なくとも０．２５重量％の量で存在し、前記物質が、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項８】
前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し０．２５～１０重量％の量で存在し、前記原料が、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項７に記載の天然着色料。
【請求項９】
前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し０．５～４．０重量％の量で存在し、前記原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項７に記載の天然着色料。
【請求項１０】
前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し０．７５～１．５０重量％の量で存在し、前記原料が、ウィト（huito）果実である、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項１１】
前記アミノ酸が、前記アミノ酸対前記原料のモル比が０．２５：１．０～４：１となる量で存在し、前記原料が、ゲニピン、精製ゲニピンおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項１２】
前記アミノ酸が、天然由来のアミノ酸、発酵由来のアミノ酸、合成アミノ酸およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項１３】
前記天然着色料のハンター測色計を用いて測定されたＬ値が２０～５５の範囲にあり、ａ値が－２．０～６．５の範囲にあり、ｂ値が－２０～１の範囲にある、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項１４】
前記天然着色料のＣＶが０．０４～５５である、請求項１に記載の天然着色料。
【請求項１５】
請求項１に記載の天然着色料の、食品用途、飲料用途、動物飼料用途、口腔ケア用途（これらに限定されるものではないが、練り歯磨きおよび口内洗浄剤が挙げられる）、パーソナルケア用途（これらに限定されるものではないが、石鹸、シャンプーおよび香料が挙げられる）、清掃用品用途およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される用途における使用。
【請求項１６】
天然着色料の製造プロセスであって：
第１級アミン含有化合物を、ゲニピン、精製ゲニピン、イリドイド化合物、ゲニピン含有化合物およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料と混合し、それによってブレンド物を生成することと、
前記ブレンド物を加熱し、それによって前記天然着色料を生成することと、
を含み、
前記第１級アミン含有化合物が、アミノ酸であり、
前記アミノ酸が、リシンとイソロイシンとの組合せであり、前記リシンの量が２０～４０％であり、前記イソロイシンの量が６０～８０％である、プロセス。
【請求項１７】
前記ゲニピン含有化合物が、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa a

mericana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項１８】

前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し少なくとも０．２５重量％の量で存在し、前記原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項１９】

前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し０．２５～１０重量％の量で存在し、前記原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２０】

前記アミノ酸が、前記原料の重量に対し０．７５～１．５０重量％の量で存在し、前記原料はウィト（huito）果実である、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２１】

前記アミノ酸が、前記アミノ酸対前記原料のモル比が０．２５：１～４：１となる量で存在し、前記原料が、ゲニピン、精製ゲニピンおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２２】

前記ブレンド物の前記加熱が２０℃～６０℃で実施される、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２３】

前記ブレンド物の前記加熱が３５℃～４５℃で実施される、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２４】

前記アミノ酸を添加する前に前記原料を処理することをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２５】

前記原料の前記処理が、細断、ブレンド、水とのブレンド、圧潰、汁液の抽出、粉砕、濾過、加圧、加熱、乾燥およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される操作をさらに含む、請求項２４に記載のプロセス。

【請求項２６】

前記ブレンド物を濾過し、その結果として透過液を得ることをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２７】

前記ブレンド物の前記濾過が、前記ブレンド物を分画分子量が５，０００ダルトン以下の膜を通過させることをさらに含む、請求項２６に記載のプロセス。

【請求項２８】

前記ブレンド物に２回目の加熱を行うことをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項２９】

前記ブレンド物の２回目の前記加熱が、１０℃～１００℃の温度で実施される、請求項２８に記載のプロセス。

【請求項３０】

前記ブレンド物の２回目の前記加熱が、５０～８０℃の温度で実施される、請求項２８に記載のプロセス。

【請求項３１】

前記天然着色料を濃縮することをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。

【請求項３２】

前記アミノ酸、前記原料、前記天然着色料、およびこれらの任意の組合せからなる群に

水を添加することをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。
【請求項３３】
前記ブレンド物に酵素を添加することをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。
【請求項３４】
前記酵素がβ－グルコシダーゼである、請求項３３に記載のプロセス。
【請求項３５】
前記天然着色料のｐＨを調整することをさらに含む、請求項１６に記載のプロセス。
【請求項３６】
前記天然着色料の前記ｐＨ調整が、塩基、酸およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される化合物を前記天然着色料に添加することにより達成される、請求項３５に記載のプロセス。
【請求項３７】
前記天然着色料の前記ｐＨ調整が、前記アミノ酸の添加後、加熱後およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される時点で行われる、請求項３５に記載のプロセス。
【請求項３８】
前記天然着色料の前記ｐＨ調整が、前記プロセス全体を通して連続的に行われる、請求項３５に記載のプロセス。
【請求項３９】
前記透過液が、ゲニピン、精製ゲニピン、イリドイド化合物、前記ゲニピン含有化合物からなる群から選択される前記原料；前記第１級アミン含有化合物；前記ブレンド物；およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される成分と混合される、請求項２６に記載のプロセス。
【請求項４０】
前記プロセスが有酸素状態で行われる、請求項１６に記載のプロセス。
【請求項４１】
所望の色を有する天然着色料を生成するプロセスであって：
第１アミノ酸および第２アミノ酸を、ゲニピン、精製ゲニピン、イリドイド化合物、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料と混合することと、
前記混合物を加熱し、それによって前記天然着色料を生成することと、
を含み、
前記第１アミノ酸がイソロイシンであり、
前記第２アミノ酸がリシンであり、前記リシンの量が２０～４０％であり、前記イソロイシンの量が６０～８０％である、プロセス。
【請求項４２】
前記第１アミノ酸対前記第２アミノ酸の比を調整して、所望の色を達成することをさらに含む、請求項４１に記載のプロセス。
【請求項４３】
イソロイシンの量を増加する、請求項４１に記載のプロセス。
【請求項４４】
リシンの量を増加する、請求項４１に記載のプロセス。
【請求項４５】
イソロイシン対リシンの比が７０：３０（イソロイシン：リシン）である、請求項４１に記載のプロセス。
【請求項４６】
さらなるアミノ酸が前記第１アミノ酸および前記第２アミノ酸と混合される、請求項４１に記載のプロセス。
【請求項４７】
前記さらなるアミノ酸が、アラニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、グルタミン酸、グリシン、アルギニン、グルタミン、バリン、ロイシン、メチオニン、アスパラ

ギン、チロシン、アスパラギン酸、システイン、ヒスチジン、プロリン、トリプトファン、これらの任意の誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、請求項４６に記載のプロセス。

【請求項４８】

天然着色料中の、第１級アミン含有化合物、アミノ酸、ゲニピンおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択される化合物を低減するプロセスであって：

請求項２６に記載のプロセスと；前記透過液を濃縮することと；前記透過液を透析濾過し、それによって未反応の第１級アミノ含有化合物およびゲニピンを実質的に含まない着色料を得ることと、を含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の相互参照

本出願は、２０１５年１０月５日に出願された米国仮特許出願第６２／２３７，２９７号の優先権を主張するものであり、その全内容を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。

【０００２】

技術分野

本発明は、全体として天然着色料に関する。さらに本開示は、天然着色料の製造プロセスに関する。さらに本開示は、天然着色料を最適化するプロセスに関する。

【背景技術】

【０００３】

発明の背景

現在、人工的に着色された食品の摂取や人工的に着色された化粧品の使用を厭わないという人は減りつつあり、その結果として天然着色料市場が着実に成長している。Ｗｕらに付与された米国特許第８，５５７，３１９号（その全内容を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する）に述べられているように、最初に商業的に実現した天然の青色のうちの幾つかはクチナシ果実（ガーデニア・ジャスミノイデス（Gardenia jasminoides））に由来するものである。しかし、クチナシ青は現在、米国および欧州市場では入手することができず、食品および薬物用途に安全な着色料として入手できるのはアジアの一部の市場に限られている。

【０００４】

クチナシ果実は、ゲニポシド、ガルデノシド、ゲニピン－１－ｂ－ゲンチオビオシド、ゲニポシド酸、ゲニピン等のイリドイドを多量に含んでいる（Endo, T. and Taguchi, H. Chem. Pharm. Bull. 1973）。ゲニピンは特定の化学物質と反応することによりクチナシ青の生成に寄与する重要な化合物である（米国特許第４，８７８，９２１号）。クチナシ青は、クチナシの汁液から抽出したゲニポシド、精製ゲニピンまたはゲニピン誘導体を特定の単離された化学物質と反応させることにより生成することができる。

【０００５】

ゲニピンおよび他のイリドイド化合物（ゲニピン酸、ゲニピンゲンチオビオシド、ゲニポシド、およびゲニポシド酸等）は、ラテンアメリカに生息する野生植物であるゲニパップ（ｇｅｎｉｐａｐ）またはウィト（ｈｕｉｔｏ）としても知られるチブサノキ（ゲニパ・アメリカナ（Genipa americana））の果実に含まれている。チブサノキ（Genipa americana）の熟果は、清涼飲料、ゼリー、シャーベット、アイスクリーム、砂糖煮（ｓｗｅｅｔ　ｐｒｅｓｅｒｖｅ）、シロップ、ソフトドリンクであるゲニパッパダ（ｇｅｎｉｐａｐａｄａ）、ワイン、強い酒およびなめしエキスに利用されている。青い果実または未成熟果実は、装飾目的で顔や体にペイントする絵の具の原料として；昆虫忌避のため；ならびに衣類、陶器、ハンモック、家庭用品および籠材料を青味を帯びた紫色に染色するために利用されている。果実および汁液には薬効もあり、例えば、シロップは風邪薬および咳止め薬として使用されている。チブサノキ（Genipa americana）は花および樹皮にも薬効

がある。
【０００６】
チブサノキ（Genipa americana）はまた、果実に含まれる炭水化物、糖、タンパク質、灰分およびリンゴ酸に加えて、鉄、リボフラビンおよび抗菌物質の天然の供給源でもある。チブサノキ（Genipa americana）の主要な生化学的化合物としては、カルシウム、リン、ビタミンＣ、カフェイン、カテリン（ｃａｔｅｒｉｎｅ）、ゲニピン酸、ゲニピン、ゲンチオビオシド、ゲニピニン酸（ｇｅｎｉｐｉｎｉｃ　ａｃｉｄ）、ゲニポシド、ゲニポシド酸、ガルデノシド、ゲナメシドＡ～Ｄ、ガルデンジオール（ｇａｒｄｅｎｄｉｏｌ）、デアセチルアスペルロシド酸メチルエステル、シャンジシド、グリセリド、ヒダントイン、マンニトール、メチルエステル、タンニン酸および酒石酸ならびにタンニンが挙げられる。
【０００７】
ゲニピンに富む赤色着色料をチブサノキ（Genipa americana）から調製する方法は当該技術分野において知られている（米国特許第８，９４５，６４０号）。ゲニピンまたはゲニピンの誘導体を含むアカネ科（Rubiaceae）植物の果実もしくは草木の汁液と、他の好適な食用供給源の汁液とから安定した天然着色料を調製する方法も当該技術分野において知られている（米国特許第８，５５７，３１９号）。米国特許出願公開第２０１４／０３５０１２７号には、チブサノキ（Genipa americana）の汁液および特定の化学物質を混合することと、混合物から糖を除去することと、着色料組成物を単離することと、を含む、着色料組成物の調製方法が開示されている。米国特許第７，９２７，６３７号明細書には、チブサノキ（Genipa americana）の果実の皮を剥くことと、チブサノキ（Genipa americana）の果肉から未精製の液体果汁を得ることと、未精製の液体果汁をグリシンと混合することと、グリシンと混合した未精製の液体果汁を加温することと、を含む、ｐＨ安定性を有する青色着色料の製造方法が開示されている。
【０００８】
さらに、キャンディおよびガムの青色の供給源としてラセンモの抽出物がＦＤＡに承認されているが、天然の青色および緑色の用途が幅広いことを考えると、米国の製造業者に与えられた選択肢は限られている（Watson, E., FoodNavigator-USA, August 14, 2013, http://www.foodnavigator-usa.com/Regulation/The-wait-is-over-for-a-natural-blue!-FDA-approves-spirulina-as-food-color-in-US-as-Mars-petition-gets-green-light）。ラセンモは酸性飲料中で沈降する傾向にあり、熱安定性が非常に高いわけではないため、食品における利用は限られている（Watson, E., FoodNavigator-USA, August 26, 2013, http://www.foodnavigator-usa.com/Suppliers2/WILD-Flavors-Our-fruit-juice-based-natural-blue-color-was-around-in-the-US-long-before-spirulina-got-the-green-light）。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
様々な食品および飲料に使用できるようにするために、幅広いｐＨ範囲に亘ってｐＨ安定性を有することに加えて熱および光安定性を有する天然着色料が依然として求められている。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
発明の概要
一実施形態においては、第１級アミン含有化合物と反応させた、ゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピン前駆体（ｐｒｅ－ｇｅｎｉｐｉｎ）化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料を含む天然着色料を開示する。
【００１１】
他の実施形態においては、第１級アミン含有化合物をゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピ

ン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料と反応させ、それによってブレンド物を生成することと、このブレンド物を加熱し、それによって天然着色料を生成することと、を含む、天然着色料の製造プロセスを開示する。さらなる実施形態において、本発明のプロセスは、このブレンド物を濾過し、その結果として透過液を得ることをさらに含む。さらなる他の実施形態においては、第１級アミン含有化合物を、ゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料と混合し、それによってブレンド物を生成することと、このブレンド物を加熱し、それによって天然着色料を生成することと、を含む本発明のプロセスは、透過液を、第１級アミン含有化合物；ゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料；ブレンド物；またはこれらの任意の組合せ、と混合することをさらに含む。

【００１２】

さらなる実施形態においては、第１アミノ酸および第２アミノ酸を、ゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料と混合することを含む、所望の色を有する天然着色料を生成するプロセスを開示する。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

図面の簡単な説明

【図１】本発明の一プロセスに従い生成した溶液中の青色着色料の一実施形態の試料を示すものである。

【図２】本発明のプロセスに従い生成した天然着色料の実施形態の試料を希釈前後で比較したものである。

【図３】本発明のプロセスに従い生成した天然着色料の実施形態の試料を最も濃い青色から最も薄い青色まで順位を付けたものである。これらの試料は未希釈である。

【図４】本発明の方法に従い天然着色料の実施形態を生成するためのプロセスのフローチャートを示すものである。

【図５】本発明のプロセスに従い再利用した透過液を、使用せず（写真左側）または使用して（写真右側）生成した天然着色料の試料を比較したものである。

【図６】本発明のプロセスにより得られた青色着色料を、最も鮮やかな青色（左側）から微かな青色（右側）まで左から右へと順に並べたものであり：これらの着色料は、イソロイシン、メチオニン、アラニン、グルタミン、フェニルアラニン、アスパラギン、アルギニン、セリンおよびプロリンを含む。

【図７】対照着色料および本発明のプロセスに従い製造された精製着色料を比較したものである。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

発明の詳細な説明

一実施形態において、本発明は、第１級アミン含有化合物と反応させた、ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料を含む天然着色料に関する。さらなる実施形態において、第１級アミン含有化合物はアミノ酸である。

【００１５】

他の実施形態において、本発明は、天然着色料の製造プロセスであって、第１級アミン含有化合物を、ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料に添加し、それによってブレンド物を生成することと、このブレンド物を加熱し、それによって天然着色料を生成することと、を含むプロセスに関する。さらなる実施形態において、第１級

アミン含有化合物はアミノ酸である。

【００１６】

さらなる他の実施形態において、本発明は、第１級アミン含有化合物を、ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料と混合することを含む、所望の色を有する天然着色料を生成するプロセスに関する。さらなる実施形態において、第１級アミン含有化合物はアミノ酸である。さらなる他の実施形態において、アミノ酸は２種以上のアミノ酸の組合せとすることができる。

【００１７】

本発明は多くの第１級アミン含有化合物を想定しており、これらに限定されるものではないが、アミノ酸、アミノ酸の誘導体、メチルアミン、ガンマ－アミノ酪酸、ポリペプチド、タンパク質およびこれらの任意の組合せが挙げられる。本発明により想定されているアミノ酸としては、これらに限定されるものではないが、リシン、イソロイシン、アラニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、グルタミン酸、グリシン、アルギニン、グルタミン、バリン、ロイシン、メチオニン、アスパラギン、チロシン、アスパラギン酸、システイン、ヒスチジン、プロリン、トリプトファンおよびこれらの任意の組合せが挙げられる。さらにアミノ酸は、単離アミノ酸または精製アミノ酸とすることもできる。本発明に想定されているアミノ酸誘導体としては、これらに限定されるものではないが、カルニチン、タウリンおよびこれらの任意の組合せである。

【００１８】

本発明は、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸の多くの供給源を想定しており、これらに限定されるものではないが、果実、野菜、穀物、豆果、堅果、種子、植物性物質、動物性物質（これらに限定されるものではないが、乳および卵が挙げられる）、微生物由来および藻類由来物質、これらの任意の副産物およびこれらの任意の組合せが挙げられる。

【００１９】

さらなる実施形態において、アミノ酸は、リシン、イソロイシン、アラニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、グルタミン酸、グリシン、グルタミン、ロイシン、メチオニン、アスパラギン、チロシン、これらの任意の誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択され、それによって青色着色料を生成する。さらなる他の実施形態において、第１アミノ酸および第２アミノ酸は、それぞれ独立に、リシン、イソロイシン、アラニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニンおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択され、それによって青色が生成する。さらなる実施形態において、リシン、イソロイシン、アラニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、グルタミン酸、グリシン、アルギニン、グルタミン、バリン、ロイシン、メチオニン、アスパラギン、チロシン、アスパラギン酸、システイン、ヒスチジン、プロリン、トリプトファン、これらの任意の誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択されるさらなるアミノ酸が、第１アミノ酸および第２アミノ酸と混合される。

【００２０】

さらなる実施形態において、アミノ酸は、アスパラギン酸、グルタミン酸、システインおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択され、それによって黄／緑色着色料が生成する。

【００２１】

さらなる実施形態において、アミノ酸は、プロリン、アラニン、アルギニン、バリン、これらの任意の誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択され、それによって、青～赤（ｂｌｕｅ－ｒｅｄ）／紫色の着色料が生成する。さらなる実施形態において、着色料は青みがかった赤色である。

【００２２】

さらなる実施形態において、原料またはゲニピン含有物質は、チブサノキ（Genipa americana）の果実、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の

組合せからなる群から選択される。ウィトまたはウィト果実とも称されるチブサノキ（Genipa americana）は、アカネ科（Rubiaceae）のゲニパ（Genipa）属に属する植物の１種である。使用可能な果実の範囲を限定するものではないが、チブサノキ（Genipa americana）とは、クチナシ（Gardenia）属植物およびカイラルセニア（Kailarsenia）属植物ならびに他のゲニピン含有植物に加えて、さらにクチナシ（ガーデニア・ジャスミノイデス・エリス（Gardenia jasminoides Ellis））およびその変種を含む、近縁植物の可食果実または汁液もしくは抽出物または可食部分を含むものと解釈すべきである。好ましい実施形態において、原料はウィト果実である。

【００２３】

さらなる実施形態において、原料は、全果実、果汁、果実ピューレ、濃縮果汁、果実由来の乾燥粉末、汁液由来の乾燥粉末、果実の水不溶部分（これらに限定されるものではないが、種子およびじょうのう膜（ｓａｃ）が挙げられる）、これらの任意の誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される形態にある。

【００２４】

さらなる実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、原料の重量に対し少なくとも０．２５重量％の量で存在し、ここで原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。さらなる他の実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、原料の重量に対し約０．２５～１０重量％の量で存在し、ここで原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。他の実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、原料の重量に対し約０．５～４．０重量％の量で存在し、ここで原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。好ましい実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、原料の重量に対し約０．７５～１．５０重量％の量で存在し、ここで原料は、チブサノキ（Genipa americana）、チブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。さらなる他の実施形態において、チブサノキ（Genipa americana）またはチブサノキ（Genipa americana）の近縁種の果実は果実の任意の部分を含むことができ、これらに限定されるものではないが、果汁、抽出物、可食部分およびこれらの任意の組合せが挙げられる。

【００２５】

さらなる実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸：原料のモル比（ここで原料はゲニピンまたは精製ゲニピンである）が０．１：１～１０：１となる量で存在する。さらなる実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸：原料のモル比（ここで原料はゲニピンまたは精製ゲニピンである）が０．２５：１～４：１となる量で存在する。好ましい実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸：原料のモル比（ここで原料はゲニピンまたは精製ゲニピンである）が０．５：１～１：１となる量で存在する。より好ましい実施形態において、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸は、第１級アミン含有化合物またはアミノ酸：原料のモル比（ここで原料はゲニピンまたは精製ゲニピンである）が約１：１となる量で存在する。

【００２６】

さらなる実施形態において、アミノ酸は、天然由来のアミノ酸、発酵由来のアミノ酸、合成アミノ酸およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。さらなる他の実施形態において、アミノ酸は、Ｌ体の鏡像異性体とすることができる。さらなる他の実施形態において、アミノ酸は、粉末形態または液体形態とすることができる。さらなる他の実施形態において、アミノ酸は、塩酸塩形態または一塩酸塩形態を含む塩形態とすることができる。さらなる他の実施形態において、アミノ酸は塩基形態とすることができる。

【００２７】
さらなる実施形態において、アミノ酸は、イソロイシン、Ｌ－イソロイシン、Ｌ－リシン一塩酸塩、Ｌ－アルギニン塩基、Ｌ－グルタミン酸塩酸塩（ＨＣｌ）、Ｌ－フェニルアラニン、リシン、イソロイシン、アラニン、フェニルアラニン、セリン、トレオニン、グルタミン酸、グリシン、アルギニン、グルタミン、バリン、ロイシン、メチオニン、アスパラギン、チロシン、アスパラギン酸、システイン、ヒスチジン、プロリン、トリプトファンおよびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。
【００２８】
さらなる実施形態において、アミノ酸は、または第１アミノ酸および第２アミノ酸はそれぞれ独立に、Ｌ－イソロイシンおよびＬ－リシン一塩酸塩の組合せならびにイソロイシンおよびリシンの組合せからなる群から選択される。さらなる他の実施形態において、第１アミノ酸はイソロイシンであり、かつ第２アミノ酸はリシンである。さらなる他の実施形態において、イソロイシンの量を増加すると、緑味を帯びた青色が生成する。さらなる他の実施形態において、リシンの量を増加すると、紫味を帯びた青色が生成する。さらなる他の実施形態において、アミノ酸はイソロイシンおよびリシンのブレンド物であり、イソロイシンは６０～８０％の範囲にあり、リシンは２０～４０％の範囲にある。さらなる他の実施形態において、第１アミノ酸対第２アミノ酸の比は、約６０：４０～約８０：２０である。さらなる他の実施形態において、アミノ酸はイソロイシンおよびリシンの約７０：３０（イソロイシン：リシン）のブレンド物である。
【００２９】
さらなる他の実施形態において、アミノ酸は、イソロイシン、アラニンおよびこれらの任意の組合せから選択される。さらなる実施形態において、アミノ酸の組合せはイソロイシンを７０～９０％含む。さらなる他の実施形態において、アミノ酸は、イソロイシンおよびアラニンのブレンド物であり、イソロイシンは７０～９０％の範囲にあり、アラニンは１０～３０％の範囲にある。さらなる実施形態において、イソロイシン対アラニンの比は約７０：３０～約９０：２０である。好ましい実施形態において、アミノ酸はイソロイシンおよびアラニンの約８０：２０（イソロイシン：アラニン）のブレンド物である。
【００３０】
さらなる実施形態において、天然着色料のＬ値は約２０～約５５の範囲にあり、ａ値は約－２．０～約６．５の範囲にあり、ｂ値は約１～約－２０の範囲にある。さらなる実施形態において、天然着色料のＣＶは約０．０４～約５５である。さらなる他の実施形態において、天然着色料を濃縮することによりＣＶが５５を超える天然着色料が生成する。
【００３１】
本発明は、天然着色料の測定値をＣＶ、ＢｒｉｘならびにＬ値、ａ値およびｂ値の単位で表して列挙する。ＣＶすなわち色価の単位は、商業上指定されている濃度の測定値である。ＢｒｉｘまたはＢｒｉｘ値（ｄｅｇｒｅｅｓ　Ｂｒｉｘ）は、液体の糖（および他の固形物）濃度の測定値の単位であり、これは密度によっても屈折率によっても測定することができる。Ｌ値、ａ値およびｂ値は、ハンター測色計を用いた測定に関し報告される値である。
【００３２】
他の実施形態において、天然着色料は、食品用途、飲料用途、動物飼料用途、口腔ケア用途（これらに限定されるものではないが、練り歯磨きおよび口内洗浄剤が挙げられる）、パーソナルケア用途（これらに限定されるものではないが、石鹸、シャンプーおよび香料が挙げられる）、清掃用品およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される用途に使用することができる。さらなる実施形態において、天然着色料は食品用途に使用することができる。さらなる他の実施形態において、天然着色料は飲料用途に使用することができる。
【００３３】
さらなる実施形態において、ブレンド物の加熱は約５℃～約６５℃で実施される。さらなる実施形態において、ブレンド物の加熱は約２０℃～約６０℃で実施される。さらなる

他の実施形態において、ブレンド物の加熱は約３５℃～約４５℃で実施される。

【００３４】

さらなる実施形態において、原料は、アミノ酸を添加する前に処理される。さらなる他の実施形態において、この処理は、細断（ｃｈｏｐｐｉｎｇ）、ブレンド、水とのブレンド、溶媒とのブレンド、透過液とのブレンド、圧潰（ｍａｓｈｉｎｇ）、汁液の抽出、粉砕（ｍｉｌｌｉｎｇ）、濾過、加圧（ｐｒｅｓｓｉｎｇ）、加熱、乾燥およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される操作を含む。

【００３５】

さらなる実施形態においては、酵素がブレンド物に添加される。さらなる他の実施形態においては、酵素はβ－グルコシダーゼである。

【００３６】

さらなる実施形態において、ブレンド物または天然着色料は濾過される。本発明により様々な種類の濾過が想定されており、これらに限定されるものではないが、ナノ濾過および限外濾過が挙げられる。ナノ濾過は、通常、分画分子量が５，０００ダルトン未満の膜を用いる濾過を指す。ナノ濾過はまた、分画分子量が２００～２，０００ダルトンの膜を用いる濾過を指す場合もある。本発明の幾つかの実施形態において、膜の分画分子量は約５，０００ダルトン以下である。本発明のさらなる実施形態において、膜の分画分子量は約３，０００ダルトン以下である。本発明の他の実施形態において、膜の分画分子量は約１，０００ダルトン以下である。分画分子量が約１，０００ダルトン以下の膜を使用すると発色体（ｃｏｌｏｒ　ｂｏｄｙ）がより良好に保持されることが見出された。

【００３７】

さらなる実施形態においては、ブレンド物が濾過され、その結果として透過液が得られる。さらなる他の実施形態において、透過液は、本発明によるプロセスに再使用される。さらなる他の実施形態において、第１級アミン含有化合物を、ゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料に混合し、それによってブレンド物を生成することと、ブレンド物を加熱し、それによって天然着色料を生成することと、を含む天然着色料を製造するプロセスは、透過液を、第１級アミン含有化合物；ゲニピン、精製ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体、ゲニピン含有物質およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料；ブレンド物；またはこれらの任意の組合せと混合することをさらに含む。さらなる実施形態において、この透過液は、本発明のプロセスに用いられる第１級アミン含有化合物またはアミノ酸の全部または一部の供給源となる。

【００３８】

さらなる他の実施形態において、天然着色料は加熱される。さらなる他の実施形態において、天然着色料の加熱は約１０℃～約１００℃の温度で実施される。好ましい実施形態において、天然着色料の加熱は約８０℃の温度で実施される。

【００３９】

さらなる実施形態において、天然着色料は濃縮される。さらなる他の実施形態において、水が、アミノ酸、原料、天然着色料およびこれらの任意の組合せからなる群に添加される。

【００４０】

さらなる他の実施形態において、天然着色料のｐＨは調整される。さらなる他の実施形態において、天然着色料のｐＨは天然着色料に塩基を添加することにより調整される。好ましい実施形態において、塩基は水酸化ナトリウムである。さらなる他の実施形態において、天然着色料のｐＨは天然着色料に酸を添加することにより調整される。さらなる実施形態において、酸は、塩化水素、クエン酸およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される。好ましい実施形態において、酸はクエン酸である。さらなる他の実施形態において、天然着色料のｐＨ調整は、アミノ酸を、ゲニピン、ゲニピン前駆体化合物、イリドイド化合物、ゲニピン誘導体およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される原料

（これらに限定されるものではないが、ウィト果実が挙げられる）に添加した後の、最初の加熱よりも前に行うことができる。さらなる実施形態において、天然着色料のｐＨ調整は、最初の加熱の後の、２回目の加熱の前に行うことができる。さらなる他の実施形態において、天然着色料のｐＨは約４～９に調整される。好ましい実施形態において、天然着色料のｐＨは７．０付近に調整される。さらなる他の実施形態において、天然着色料またはブレンド物のｐＨは、本発明のプロセス全体を通して連続的に調整することができる。さらなる他の実施形態において、天然着色料またはブレンド物のｐＨは、天然着色料の色価を最適化するように調整することができる。

【００４１】

さらなる実施形態において、第１アミノ酸対第２アミノ酸の比は所望の色を達成するために調整される。さらなる他の実施形態において、２種を超えるアミノ酸が組み合わされる。

【００４２】

さらなる他の実施形態において、本発明のプロセスは、有酸素下に（ａｅｒｏｂｉｃａｌｌｙ）実施することができる。好ましい実施形態において、青色天然着色料を生成するための本発明のプロセスは有酸素下に実施される。

【００４３】

以下の実施例により本発明をさらに説明する。

【実施例】

【００４４】

実施例１：天然青色着色料の調製。ウィト果実の皮を剥き、細断し、水とブレンドした（ウィト：水の比　１：２．５）。得られた混合物を４０℃で１０分間加熱しながら、アミノ酸溶液（イソロイシン：リシン　７０：３０）を４重量％（ウィト果実の重量に対する）を加えた。得られたブレンド物を減圧濾過によって濾過し、濾液を８０℃で３時間加熱して濃縮した。

【００４５】

イソロイシン：リシンの比を調節することにより生成する色が変化することが判明した。イソロイシンの量が増加すると、より緑味を帯びた色が生成し、一方、リシンの量を増加すると、より紫味を帯びた色が生成した。イソロイシン：リシン比を７０：３０とすると鮮やかな青色が生成した。但し、果実本来の自然の差違を考えると、所望の色調を有する天然着色料を得るために、特定の比率に調整することが必要な場合もある。

【００４６】

濃縮を行う前に、色価（ＣＶ）に加えてＬ値、ａ値およびｂ値を測定した。これらの値は２カ所の別々の施設で測定し、次に示す結果を得た。これらを次の表１および表２にまとめた。

【００４７】

図１に、本発明のプロセスに従い調製された４種の天然着色料を示す。左端の着色料は緑味も紫味もほとんど帯びていない青色の色調を呈する。左から２番目の着色料は、左端の着色料よりもわずかに紫味を帯びている。左から３番目の着色料は左から２番目の着色料よりも紫味が強い。右端の着色料は左端の着色料よりも深味のある（ｄｅｅｐ）／暗い（ｄａｒｋ）青色の色調を呈する。

【００４８】

【表１】

表1:場所1で測定した天然の青色着色料の色価

試験	CV	Brix	L	a	b
1	3.51	8.1	35.75	1.96	-7.21
2	5.58	12.9	36.11	1.51	-7.12
3	3.09	7.8	41.55	2.51	-8.99
4	3.35	7.6	41.11	1.69	-7.55
5	4.87	11.2	41.18	0.73	-7.80
6	4.46	12.1	40.96	1.79	-9.02
7	4.35	11.9	39.87	2.18	-8.22

【００４９】

【表２】

表2:場所2で測定した天然の青色着色料の色価

試験	CV	Brix	L	a	b
4	3.33	---	42.12	1.42	-8.48
6	4.46	---	43.24	1.36	-9.71
7	4.30	---	41.84	1.86	-9.27

【００５０】

表１および表２の値の僅かな差は、試験に使用した設備の差によるものと説明することができる。

【００５１】

濃縮を行うことにより、ＣＶ値を３から５５またはそれを超える値まで増大させることができる。ＣＶがより高い、例えば、ＣＶが５５である天然の青色着色料は、ＣＶ値がそれよりもはるかに低く、使用量の比率をより高くすることが必要な天然の青色着色料と比較して、含有率をより低くすることが可能になり、使用コスト（ｃｏｓｔ　ｉｎ　ｕｓｅ）（ＣＩＵ）が改善されるので有利であろう。

【００５２】

天然の青色着色料は、正の小さいａ値および負の大きいｂ値を示す。

【００５３】

生成した天然の青色着色料は、光安定性、高温安定性および酸安定性を有することが判明した。

【００５４】

実施例２：天然着色料の調製。ウィト果実（チブサノキ（Genipa americana））の未成熟の果実（熟していない）から果肉／種子／じょうのう膜を取り除き、乾燥させ、粉砕して粉末とした。このウィト粉末（１０．０ｇ）に脱イオン水（９０．０ｇ）を加えた。ウィト粉末を水と混合して３０分間浸した。このウィト粉末および水にβ－グルコシダーゼ（０．１５ｇ）を加えた。３０分後、混合物を濾過して不溶物を除去した。濾液のｐＨを１０％水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）溶液を加えることにより６．８０に調整した。得られた溶液を５．００ｇずつの試料に分割した。

【００５５】

各試料に異なるアミノ酸を加えた。各試料に加えるアミノ酸は合計０．０５ｇとなるようにした。試料を１５時間放置した。１５時間後、色の変化が認められた（図２）。図２に示す左側の試験管は希釈前の試料を含み、右側の試験管は希釈後の試料を含む。次の段落に色の違いおよび濃さに関する説明を記載し、これらを下の表３にまとめる。

【００５６】

リシンを含む試料が最も暗い青色を生成した。試料の青色の濃さを最も強いものから最

も弱いものの順に順位を付けた（添加したアミノ酸により識別）ところ：リシン＞アラニン＞フェニルアラニン＞セリン＞トレオニンの順になった。トレオニンを含む試料は対照試料の青色とほぼ同じ濃さとなった。システインおよびグルタミン酸を含む試料は黄／緑色となった。アスパラギン酸を含む試料は、システインおよびグルタミン酸を含む試料よりも緑味が強かった。プロリンを含む試料は青／赤色となった。全ての試料を脱イオン水で希釈（１０倍）した（図２）。無希釈の試料は翌日沈降した。試料の色を濃さ／色のスペクトルに応じて序列を付け、添加したアミノ酸により識別した：リシン（濃紺色（ｎａｖｙ　ｂｌｕｅ））＞アラニン（濃紺色）＞フェニルアラニン（淡青色（ｌｉｇｈｔ　ｂｌｕｅ））＞セリン（灰味を帯びている（ｇｒｅｙｉｓｈ））＞対照（赤紫色（ｒｅｄ　ｐｕｒｐｌｅ）、より青味が強い）＞トレオニン（緑味を帯びている（ｇｒｅｅｎｉｓｈ））＞プロリン（赤紫色）＞アスパラギン酸（やや緑味を帯びた灰色）＞グルタミン酸　システイン（黄／緑色）。結果を下の表３にまとめ、図３に示す。図３は、天然着色料の試料を最も青色が濃いもの（１）から最も青色が薄いもの（１０）の順に順位を付けたものである。

【００５７】

【表３】

表3:天然着色料の調製

試料	アミノ酸 (0.05 g)	色; 青色の濃さ (1 = 最も濃い)	色; 青色の濃さ (1= 最も濃い) – 脱イオン水で 10 倍希釈し、1 日間静置した後
1	L-リシン HCl(天然)	青色; 1	濃紺色; 1
2	L-フェニルアラニン (天然)	青色; 3	淡青色; 3
3	L-アラニン(天然)	青色; 2	濃紺色; 2
4	L-プロリン(天然)	青/赤色	赤紫色; 7
5	L-アスパラギン酸 (天然)	緑色	やや緑味を帯びた灰色; 8
6	L-グルタミン酸 HCl(天然)	黄/緑色	黄/緑色; 9
7	L-セリン	青色; 4	灰味を帯びている; 4
8	L-トレオニン(天然)	青色; 5	緑味を帯びている ; 6
9	L-システイン HCl(天然)	黄/緑色	黄/緑色; 10
10	なし(対照)	青色; 5	より青味が強い赤紫色; 5

【００５８】

実施例３：天然着色料の調製方法。図４に天然着色料を製造するためのプロセスフローチャートを示す。ウィト果実を選び、洗浄および消毒し、皮を剥き、細断し、処理水および少なくとも１種のアミノ酸とブレンドする。例えば、イソロイシンを１．０％（ウィト果実の重量に対する）またはアラニンを０．７５％（ウィト果実の重量による）を使用することができる。ｐＨを水酸化ナトリウム溶液で７．０に調整し、ｐＨ調整された混合物を得る。ｐＨ調整された混合物を４０℃で１０～２０分間加熱し、粗濾過し、８０℃で２～４時間加熱し、分画分子量が３，０００ダルトン以下の膜を用いて濾過し、透過液および着色料を得る。透過液は廃棄してもよいし、再利用して処理水および／または少なくとも１種のアミノ酸の替わりに用いてもよい。着色料は減圧濃縮し、ｐＨを４．２に調整する。着色料を品質管理してもよい。着色料を包装してもよい。

【００５９】

実施例４：透過液の再利用が天然着色料の調製方法に及ぼす影響。天然着色料を製造（対照品）し、対照品の製造により得られた透過液を使用して他の天然着色料（試験品）を製造した。天然着色料の製造に再利用透過液を使用することによる影響を求めるために対照品および試験品の両方の色価を測定した。

【００６０】

対照品の調製は、ウィト果実の皮を剥き、小片に細断することにより行った。ウィト果実１部につき脱イオン水２部を高せん断でブレンドした。イソロイシンを添加（ウィト果実重量の０．７５％）した。ｐＨを水酸化ナトリウム溶液で８．０に調整し、ｐＨ調整混合物を得た。このｐＨ調整された混合物を４０℃で２０分間加熱し、粗濾過し、８０℃で４時間加熱し、膜濾過し（透過液が生成）、場合により濃縮し、それによって対照品を得た。微生物学的安定性を得るためにクエン酸溶液でｐＨを４．２に調整した。対照品の色を測定した。

【００６１】

試験品の調製は、ウィト果実の皮を剥き、小片に細断することにより行った。ウィト果実１部につき透過液（この透過液は対照品製造に由来する）２部の割合で高せん断でブレンドし、混合物を生成した。分画分子量が３，０００ダルトン以下の膜（Hydracore 7410）を用いて膜濾過することにより透過液を得た。螺旋状に巻回された膜モジュール（スペーサで分離された膜の層を含む）を使用した。濾過は、螺旋状に巻回された膜モジュールのスペーサの厚みを適切に選択することにより最も有効なものとなる。スペーサの厚みは約３５ｍｉｌ（１ｍｉｌ＝１インチの１／１０００）～約１２０ｍｉｌの範囲とすることができる。４５ｍｉｌのスペーサを使用した場合の透過を、６５ｍｉｌのスペーサを使用した場合の透過と比較したところ、４５ｍｉｌのスペーサの方が６５ｍｉｌのスペーサよりも透過量に優れていた。イソロイシンを加えた（全体でウィト果実重量の０．７５％；イソロイシン粉末由来０．５７６％および透過液由来０．１７４％）。透過液はイソロイシンを０．０８７％含んでいた。混合物のｐＨを水酸化ナトリウム溶液で８．０に調整し、ｐＨ調整された混合物を得た。このｐＨ調整された混合物を４０℃で２０分間加熱し、粗濾過し、８０℃で４時間加熱することにより試験品を得た。微生物学的安定性を得るためにクエン酸溶液でｐＨを４．２に調整した。試験品の色を測定した。

【００６２】

下の表４に試験品および対照品の製造に用いた条件を示す。

【００６３】

【表４】

表4:対照品および試験品に用いた条件

	対照品	試験品
ウィト果実重量 (g)	85.83	100
Hydracore 7410 膜(螺旋状に巻回)を用いた濾過により得られた透過液; 2 倍濃縮(体積濃縮率); (g)	0	200 (イソロイシン 0.174 g 含有)
脱イオン水 (g)	171.66	0
イソロイシン (g) (ウィト果実重量の 0.75%)	0.64	0.576
濾過後の重量 (g)	165.49	191.17
最初に採取した試料 (g)	15.8	15.09
2 時間後に採取した試料 (g)	15.85	15.56
最終重量 (4 時間後) (g)	133.84	160.52

【００６４】

対照品および試験品の色価（ＣＶ）、すなわち色の強さの測定値は同等であった。ハンターのＬ値、ａ値およびｂ値で測定した色相は非常に類似しており、対照品および試験品は実質的に差がなかった。ΔＥは５未満であり、これは消費者が色の違いを認識できないであろうことを示唆している。ΔＥは色の変化を定量化したものであり、５を超えるΔＥ値は色の変化が消費者に容易に認識されるであろうことを表す。ΔＥは次式により求められる：$\Delta E = \{(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2\}$ の平方根。図５の左側に対照品、右側に試験品を示すが、両着色料の見た目が同じであることが確認できる。下の表５に対照品および試験品のｐＨおよび色試験結果の詳細を示す。

【００６５】

【表５】

表5:対照品および試験品のpHおよび色試験結果

	λmax (nm)	abs (λmax における吸光度)	色価 (CV)	L (0.5 CV)	a (0.5 CV)	b (0.5 CV)
対象品 (4 時間後)	595.07	0.36	1.86	41.25	-1.08	-8.01
試験品 (4 時間後)	595.09	0.36	1.89	41.57	-1	-7.91

【００６６】

表５から分かるように、対照品および試験品のＣＶならびにハンターのＬ値、ａ値およびｂ値は非常に近い。透過液を再利用しても実質的に同じ色が得られる一方で、天然着色料の調製方法に必要な淡水の量が低減されると共に、天然着色料の調製方法に必要な精製アミノ酸の量が低減される。

【００６７】

実施例５：天然着色料のｐＨ調整の影響。天然着色料（着色料Ａおよび着色料Ｂ）を調製した。着色料Ａおよび着色料Ｂは両方共、ウィト果実対水の比を１：３．６で使用した。両着色料にイソロイシンをウィト果実の１．５重量％の比率で加えた。両着色料のｐＨを水酸化ナトリウム溶液でｐＨ８に調整した。両着色料を高温の４０℃の湯浴で１０分間加熱し、両着色料を濾過した。着色料Ｂのｐ Ｈを再び８に調整し、一方着色料ＡはさらなるｐＨ調整を行わなかった。両着色料を高温の８０℃の湯浴で３時間加熱した。両着色料のｐＨをクエン酸で４．２に調整した。着色料Ａおよび着色料Ｂのｐ Ｈおよび色試験の結果を下の表６および７にまとめる。

【００６８】

【表６】

表6:着色料AのpHおよび色試験結果

プロセスステップ	時間(時間:分)	CV	L	a	b	ゲニピン(ppm)	pH
アミノ酸添加前	該当なし	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	4.26
アミノ酸添加およびNaOH添加後	該当なし	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	8.00
40℃で加熱後	0:10	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	6.3
80℃で加熱後	3:00	0.63	22.41	-0.52	-1.17	428	5.61

【００６９】

【表７】

表7:着色料BのpHおよび色試験結果

プロセスステップ	時間(時間:分)	CV	L	a	b	ゲニピン(ppm)	pH
アミノ酸添加前	該当なし	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	4.26
アミノ酸添加およびNaOH添加後	該当なし	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	8.00
40℃で加熱後	0:10	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	6.28
NaOHによるpH再調整後	該当なし	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	8.00
80℃で加熱後	3:00	0.91	22.92	-0.85	-1.97	84	6.3

【００７０】

表６および表７のデータの比較から分かるように、ｐＨを８．０にする調整を１回のみ行った着色料Ａ（アミノ酸添加後）を８０℃で３時間加熱した後の色価（ＣＶ）は０．６３であった。一方、ｐＨを８．０にする調整を２回行った着色料Ｂ（アミノ酸の添加後および最初に４０℃で加熱して濾過した後）のＣＶは０．９１であり、着色料Ａよりも約４５％高く、着色料Ｂの方が色が強かった。このＣＶの改善は大幅なコスト削減に繋がる。このようなコスト削減を達成することが可能である理由は、色価が高いということは、所定の用途（例えば、食品または飲料用途）に所望の色を達成するために必要な着色料の量は色価が高い方がより少なくなるであろうことを意味しているためである。色価がより高いことは、実質的に着色料の収率が向上したことに匹敵する。さらなるコスト削減は、天然着色料を調製する間ずっとｐＨを連続的に調整することにより達成することができるで

あろう。

【００７１】

実施例６：改良された天然青色着色料の調製。ウィト果実を様々なアミノ酸と反応させることにより調製した天然着色料を比較した。一般手順に従った。一般手順には、ウィト果実を水と１：３．６（ウィト果実：水）の比で混合することと、様々なアミノ酸を様々な比率で添加することと、ｐＨを水酸化ナトリウム溶液で７に調整することと、４０℃で２０分間常に撹拌を行いながら加熱することと、濾過することと、８０℃で４時間常に撹拌を行いながら加熱すると同時に蒸発を補うために水を約３０分間置きに添加することと、ｐＨを４．２に調整することと、を含むものとした。

【００７２】

試験品Ａに関しては、アミノ酸としてイソロイシンをウィト果実重量の０．７５重量％の比率で使用した。試験品Ｂに関しては、アミノ酸としてアラニンをウィト果実重量の０．７５重量％の比率で使用した。試験品Ｃに関しては、アミノ酸としてイソロイシンおよびアラニンの組合せを使用し、イソロイシンをウィト果実重量の０．６重量％の比率とし、アラニンをウィト果実重量の０．１５重量％の比率とした。試験品Ａ、試験品Ｂおよび試験品Ｃの結果ならびに試験品Ａの着色料および試験品Ｂの着色料の組合せ（試験品Ａを８０％、試験品Ｂを２０％）の分析を次にまとめる。

【００７３】

【表８】

表8:試験品Aの分析

プロセス	時間 (時間:分)	CV	L	a	b
80℃で反応	4:00	0.517	42.93	-1.07	-7.18

【００７４】

【表９】

表9:試験品Bの分析

プロセス	時間 (時間:分)	CV	L	a	b
80℃で反応	4:00	0.795	42.56	0.18	-8.97

【００７５】

【表１０】

表10:試験品Cの分析

プロセス	時間 (時間:分)	CV	L	a	b
80℃で反応	4:00	0.595	42.45	-0.71	-7.9

【００７６】

【表１１】

表11:試験品Aおよび試験品Bの組合せの分析

	CV	L	a	b
80:20 ブレンド物 (試験品 A: 試験品 B)	0.576	42.8	-0.83	-7.52

【００７７】

総じて、イソロイシンおよびアラニンの組合せをウィト果実と反応させることにより、ウィト果実およびイソロイシン単独の混合物から得られた着色料と比較して、緑味がより少なく、赤味がより強い（ａ値がより高い）、より好ましい（ｂｅｔｔｅｒ）色を有する改良された天然着色料が生成し、沈殿は認められなかった。アミノ酸を別々にウィト果実と反応させた後、得られた着色料をブレンドしても（２種以上のアミノ酸をウィト果実と混合した場合と比較して）同様の結果が認められた。アラニンを使用して生成した天然着色料は青～赤／紫色であった。

【００７８】

実施例７：様々なアミノ酸から得られる天然着色料。様々なアミノ酸を使用し、先のプロセス実施例に実質的に準ずるプロセスを用いて天然着色料を生成した（ウィト果実を水と約１：３．６（ウィト果実：水、重量：重量）の比率で混合し；様々なアミノ酸をウィト果実重量の約１．５重量％の比率で混合し、ｐＨを水酸化ナトリウムで調整し、４０℃で２０分間加熱し、粗濾過し、８０℃で２時間加熱し、ｐＨをクエン酸で調整する）。ウィト果実を用いて有酸素下でプロセスを行うことにより得られた着色料（未濃縮）に関する結果を下の表１２にまとめる。図６は、下の表１２にまとめた青色着色料の色の違いを示すものである。図６は、本発明の方法により得られた着色料を、左側の最も鮮やかな青色から右側の微かな青色へと順番に並べたものであり、左から右へ順に：イソロイシン、メチオニン、アラニン、グルタミン、フェニルアラニン、アスパラギン、アルギニン、セリンおよびプロリンを含む着色料である。ゲニピン抽出物を使用して有酸素下のプロセスにより得られた着色料に関しては、結果を下の表１７にまとめる。ゲニピン抽出物を使用して有酸素下のプロセスにより得られたさらなる着色料に関しては、結果を下の表１８にまとめる。

【００７９】

ゲニピン抽出物の取得には、ウィト果実を洗浄し、皮を剥き、切断することと、水およびウィト果実を１．５：１の比（水：ウィト果実、重量：重量）でブレンドすることと、濾過してウィト果汁を生成することと、を含むプロセスを用いる。ゲニピンはウィト果汁から酢酸ブチル（１：２　酢酸ブチル：ウィト果汁、重量：重量）を用いて抽出する。酢酸ブチルを用いた抽出を繰り返す。酢酸ブチルを蒸発させることによりゲニピン抽出物が得られ、これを乾燥させて粉末にすることができる。表１３および表１４にまとめた着色料を得るために、乾燥させたゲニピン抽出物粉末を水およびエタノールの混合物に溶解し、アミノ酸と混合し、２時間加熱する。

【００８０】

【表１２】

表12:ウィト果実を様々なアミノ酸と有酸素下に反応させることにより得られた天然着色料

アミノ酸	色 (ベース色 (primary color)/ブレンド色 (undertone))	L	a	b	CV
アラニン	青色/赤色	22.9	-0.58	-2.39	0.51
アルギニン	青色/赤色	22.82	-0.81	-2.15	0.54
アスパラギン	青色/緑色	22.73	-0.69	-1.91	0.56
グルタミン	青色/緑色	22.87	-0.7	-2.05	0.51
イソロイシン	青色/緑色	23.25	-1.01	-2.32	0.44
メチオニン	青色/緑色	23.05	-0.99	-2.14	0.49
フェニルアラニン	青色/緑色	22.97	-1.08	-1.91	0.51
プロリン	淡青色/灰色	23.63	-0.65	-1	0.11
セリン	淡青色/紫色	23.32	-0.76	-2.5	0.37

【００８１】

【表１３】

表13:ウィト果実を様々なアミノ酸と酸素の存在下に反応させることにより得られた天然着色料の濃縮物

アミノ酸	L	a	b
タウリン	43.17	1.06	-11.19
リシン	43.65	1.35	-10.91
アラニン	43.85	0.29	-10.77
アルギニン	44.61	-1.06	-10.19

【００８２】

【表１４】

表14:ゲニピン抽出物を様々なアミノ酸と有酸素下に反応させることにより得られた天然着色料

アミノ酸	色	L	a	b
イソロイシン	緑色	87.47	-3.42	-0.77
トレオニン	緑色	79.12	-5.91	-2.42
ヒスチジン	青色	71.13	-7.82	-17.46
トリプトファン	黄/緑色	未測定	未測定	未測定
フェニルアラニン	濃緑色	未測定	未測定	未測定

【００８３】

実施例８：イソロイシンまたはアラニンを使用した天然着色料。イソロイシンまたはアラニンを使用し、先のプロセス実施例に実質的に準ずるプロセスを用いて天然着色料を生成した。これらの天然着色料の分析結果を次にまとめる。

【００８４】

【表１５】

表15:イソロイシンを使用した天然着色料

% アミノ酸 (ウィト果実重量に対する)	ウィト果実対水の比 (重量/重量)	CV	Brix	L	a	b
1.00	1:3.0	23.61	55.3	38.57	1.55	-8.38
1.00	1:2.8	23.33	57.6	38.23	1.46	-9.66

【００８５】

【表１６】

表16:アラニンを使用した天然着色料

% アミノ酸(ウィト果実重量に対する)	ウィト果実対水の比(重量/重量)	CV	Brix	L	a	b
0.75	1:2.48	19.46	49.1	38.51	4.03	-8.55
0.75	1:2.8	18.61	57.9	38.88	5	-9.75

【００８６】

実施例９：精製着色料の試験。ウィト果実および水を１：３．６（ウィト果実：水の比、重量：重量）で混合し、４０℃で加熱し、粗濾過し、果実抽出物を得る一般手順を用いてこの実施例の着色料を調製した。対照着色料を得るために、イソロイシンを果実抽出物にウィト果実重量の１重量％で加え、４時間加熱した。精製着色料を得るために、果実抽出物を９５％エタノールで１：２の比（果実抽出物：エタノール、重量：重量）で処理し、濾過してエタノールを蒸発させ、イソロイシンをウィト果実重量の１重量％の比率で混合し、４時間加熱した。図７に対照着色料および精製着色料の比較を示す。結果を次にまとめる。

【００８７】

【表１７】

表17:対照着色料および精製着色料の比較

試料	反応時間(時間)	pH	Brix	100 mL中の重量(g)	λ max (nm)	abs (吸光度)	CV	L	a	b
対照品	4	5.59	3.34	0.1883	590.99	0.27	1.44	42.78	0.71	-10.78
精製品	4	5.42	3.05	0.2068	591.86	0.23	1.10	42.87	0.49	-10.2

【００８８】

実施例１０：残留未反応アミノ酸およびゲニピンの低減。先の膜濾過を含む実施例に実質的に準ずるプロセスに従った。試料を２倍に濃縮し、透析濾過を行った。下にまとめた結果は、アミノ酸（イソロイシン）が２倍濃縮後に４９％低減され、透析濾過後に９２％低減されたことを示すものである。残留未反応アミノ酸を低減することにより、最終着色料製品をより純度の高いものとして表示（ｃｌｅａｎｅｒ　ｌａｂｅｌ）することができるので有利である。２倍濃縮および透析濾過を行うと、着色料に残留している未反応のゲニピンも全て除去される。

【００８９】

【表１８】

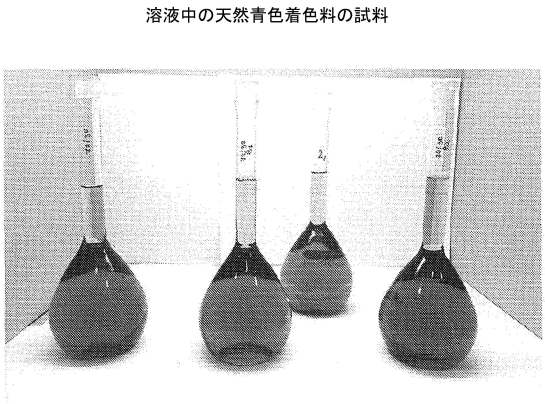
表18:残留未反応アミノ酸およびゲニピンの低減に関する分析

膜	分画分子量	試料	ゲニピン	イソロイシン	CV	L	a	b
Hydracore 7410	3000	初期	65.11	0.0644%	0.50	42.09	0.70	-8.91
		濾液の 2 倍濃縮物	83.09	0.1060%	1.61	42.12	0.61	-8.76
		同じ CV に調整		0.0329%				
		低下率(%)		48.8831%				
		透析濾過された濃縮物	不検出	0.0142%	1.43	41.28	0.95	-8.71
		同じ CV に調整		0.0050%				
		低下率(%)		92.2903%				

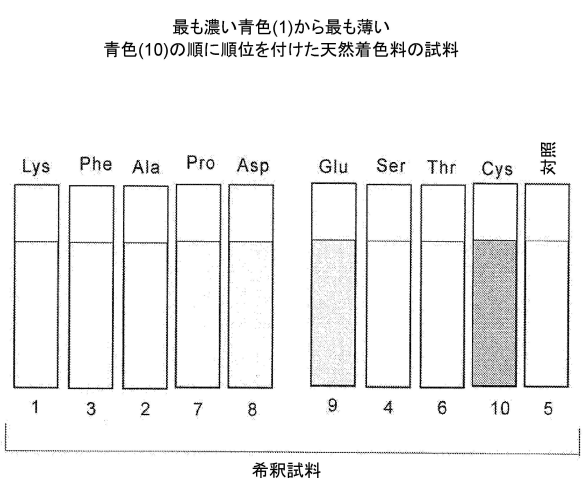
【００９０】

特定の実施例を参照しながら本発明を説明してきた。しかしながら、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく任意の実施例の様々な置換、修正および組合せが可能であることを当業者は認識するであろう。したがって本発明は、実施例の記載に制限されるのではなく、出願当初の添付の特許請求の範囲にむしろ制限される。

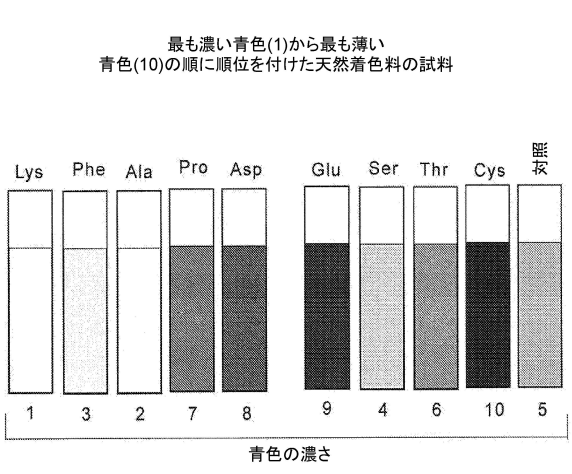
【図１】


溶液中の天然青色着色料の試料

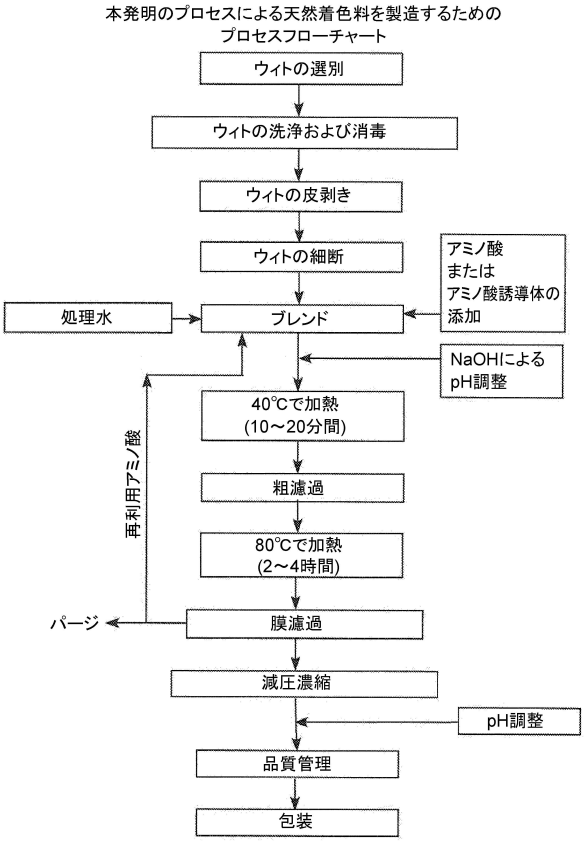
【図２】


最も濃い青色(1)から最も薄い
青色(10)の順に順位を付けた天然着色料の試料
Lys
Phe
Ala
Pro
Asp
Glu
Ser
Thr
Cys
照衣
1
3
2
7
8
9
4
6
10
5
希釈試料

【図３】

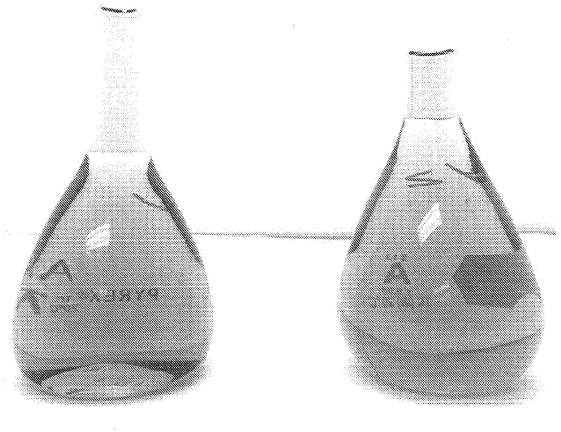

最も濃い青色(1)から最も薄い
青色(10)の順に順位を付けた天然着色料の試料
Lys
Phe
Ala
Pro
Asp
Glu
Ser
Thr
Cys
照衣
1
3
2
7
8
9
4
6
10
5
青色の濃さ

【図４】


本発明のプロセスによる天然着色料を製造するための
プロセスフローチャート
ウィトの選別
ウィトの洗浄および消毒
ウィトの皮剥き
ウィトの細断
アミノ酸
または
アミノ酸誘導体の
添加
処理水
ブレンド
NaOHによる
pH調整
40℃で加熱
(10～20分間)
再利用アミノ酸
粗濾過
80℃で加熱
(2～4時間)
パージ
膜濾過
減圧濃縮
pH調整
品質管理
包装

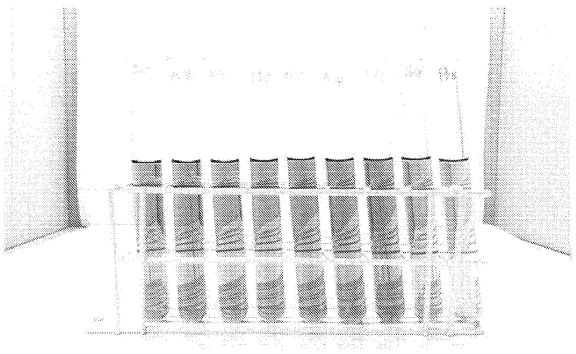
【図５】

再利用透過液を使用せず、および使用して製造された
天然着色料の試料の比較



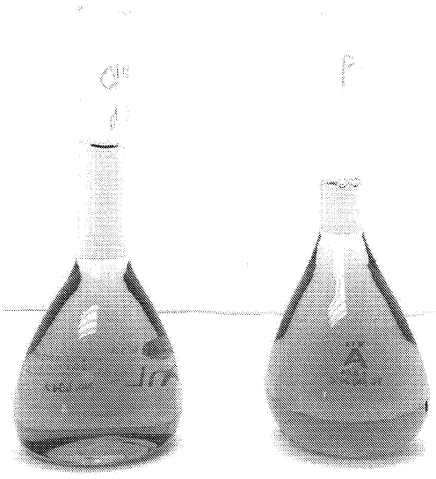
【図６】

本発明の方法により得られた青色着色料を、
最も鮮やかな青色(右)から順に順位付けしたもの、左から右へ順に:
イソロイシン、メチオニン、アラニン、グルタミン、
フェニルアラニン、アスパラギン、セリンおよび
プロリンを含有する着色料



【図７】

対照着色料および精製着色料の比較



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
A61K	*8/44*	*(2006.01)*	A61K	8/44
A61K	*8/46*	*(2006.01)*	A61K	8/46
A61K	*8/49*	*(2006.01)*	A61K	8/49
A61K	*8/64*	*(2006.01)*	A61K	8/64
A61K	*8/67*	*(2006.01)*	A61K	8/67
A61K	*8/9789*	*(2017.01)*	A61K	8/9789
A61Q	*5/02*	*(2006.01)*	A61Q	5/02
A61Q	*11/00*	*(2006.01)*	A61Q	11/00
A61Q	*13/00*	*(2006.01)*	A61Q	13/00
A61Q	*19/10*	*(2006.01)*	A61Q	19/10

(72)発明者　ホーン，グレゴリー
アメリカ合衆国，ケンタッキー州　４１０１８，エアランガー，パシフィック　アベニュー　１２６１
(72)発明者　マーフィー，ローリー
アメリカ合衆国，ケンタッキー州　４１０１８，エアランガー，パシフィック　アベニュー　１２６１
(72)発明者　ウー，ショーエン
アメリカ合衆国，ケンタッキー州　４１０１８，エアランガー，パシフィック　アベニュー　１２６１
(72)発明者　ヒラリー，アーマッド
アメリカ合衆国，イリノイ州　６２５２６，ディケーター，フェアリーズ　パークウェイ　４６６６
(72)発明者　スティダム，ローラ
アメリカ合衆国，ケンタッキー州　４１０１８，エアランガー，パシフィック　アベニュー　１２６１

合議体
審判長　大熊　幸治
審判官　齊藤　真由美
審判官　冨永　保

(56)参考文献　特表２０１４－５３２４４１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１４／１８８２７５（WO，Ａ２）
特表２０１２－５２０８２８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－６７２４１（ＪＰ，Ａ）
特公昭５４－１３４５１（ＪＰ，Ｂ２）
特開２０２０－７３６９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09B