

(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2016-119898

(P2016-119898A)

(43) 公開日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>A 2 3 L</b> 5/40 (2016.01)	A 2 3 L 1/27	4 B 0 1 8
<b>A 6 1 K</b> 31/01 (2006.01)	A 6 1 K 31/01	4 C 0 8 3
<b>A 6 1 K</b> 36/81 (2006.01)	A 6 1 K 36/81	4 C 0 8 8
<b>A 6 1 K</b> 8/97 (2006.01)	A 6 1 K 8/97	4 C 2 0 6
<b>A 6 1 P</b> 3/00 (2006.01)	A 6 1 P 3/00	

審査請求 有 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-97102 (P2015-97102)	(71) 出願人	507137232
(22) 出願日	平成27年5月12日 (2015.5.12)		ライコード・リミテッド
(31) 優先権主張番号	62/092, 431		イスラエル国、8 4 1 0 2・ピア・シェバ
(32) 優先日	平成26年12月16日 (2014.12.16)		、ピー・オー・ボックス・3 2 0
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001173
			特許業務法人川口国際特許事務所
		(72) 発明者	ターニャ・セドロブ
			イスラエル国、ピア・シェバ
		(72) 発明者	タチャーナ・アトラスマン
			イスラエル国、ピア・シェバ
		(72) 発明者	モリス・ゼルカ
			イスラエル国、ラマト・ガン
		Fターム (参考)	4B018 MA08 MB05 MC04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色剤特性が改善されたリコピン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】より一層良好な長期安定性および着色剤特性を有する結晶性リコピン組成物の提供。

【解決手段】少なくとも70% (w/w) の濃度のリコピン結晶および10% (w/w) 以下の濃度の塩化メチレン不溶性物質を含むトマト由来組成物であって、前記リコピン結晶のサイズが1ミクロン未満である、組成物。破碎トマトからパルプを分離することであり、ここで、前記パルプが少なくとも2000ppmのリコピン濃度を有すること、前記パルプを溶媒で抽出してオレオレジンを得ること、前記オレオレジンからリコピン結晶を分離すること、前記リコピン結晶を、リコピンを溶解しない液体媒体に入れること、および前記結晶を1ミクロン未満の平均粒径に粉碎することを含む、組成物の調製方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 70 % (w/w) の濃度のリコピン結晶および 10 % (w/w) 以下の濃度の塩化メチレン不溶性物質を含むトマト由来組成物であって、前記リコピン結晶のサイズが 1 ミクロン未満である、組成物。

## 【請求項 2】

塩化メチレン不溶性物質の濃度が 9 % 未満 (w/w) である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

塩化メチレン不溶性物質の濃度が 7 % 未満 (w/w) である、請求項 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

塩化メチレン不溶性物質の濃度が約 5 % (w/w) である、請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

リコピン結晶のサイズが 50 nm から 500 nm の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

色パラメーター「a」が 25 を超える、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

色パラメーター「b」が 11.25 から 14.5 の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

色パラメーター「a」に対する色パラメーター「b」の比が 0.45 から 0.55 の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

色パラメーター「C」が 27.5 から 32.5 の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

色パラメーター「h」が 24.2 から 27.0 の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

食品、飲料、栄養補助製品または化粧品用の着色剤としての請求項 1 に記載の組成物の使用。

## 【請求項 12】

請求項 1 に記載の組成物の調製方法であって、破碎トマトからパルプを分離することであり、ここで、前記パルプが少なくとも 2000 ppm のリコピン濃度を有すること、前記パルプを溶媒で抽出してオレオレジンを得ること、前記オレオレジンからリコピン結晶を分離すること、前記リコピン結晶を、リコピンを溶解しない液体媒体に入れること、および前記結晶を 1 ミクロン未満の平均粒径に粉碎することを含む、方法。

## 【請求項 13】

方法により得られる組成物が、

25 を超える a 値、

b 値：11.25 から 14.5；

b/a = 0.45 から 0.55；

C 値：27.5 から 32.5；

h 値：24.2 から 27.0

からなる群から選択される 1 つ以上の色パラメーターを有する、請求項 12 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、高濃度のリコピン結晶および低濃度の不溶性物質を含む組成物であって、前記結晶が、従来技術の調製物と比較した場合に、着色剤として使用するための特性が改善された、組成物に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来技術の刊行物US5,965,183には、安定したリコピン濃縮物の調製方法が開示および教示されている。この方法は、数年前から約70（重量）%の結晶性リコピンを含有する組成物の生産に良好に使用されてきており、前記組成物には、食品および飲料業界において、特に、天然系の健康促進食品着色剤としての商業用途が見出されている。

10

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 米国特許第5,965,183号明細書

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

しかしながら、より一層良好な長期安定性および着色剤特性を有する結晶性リコピン組成物が長年にわたり必要とされている。

## 【 0 0 0 5 】

20

本発明はこの要求を満たすものである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、主として、70%（w/w）を超える濃度のリコピン結晶および10%未満の濃度の塩化メチレン不溶性物質を含む組成物を対象とする。前記組成物には、従来技術の組成物と比較した場合、着色剤物質として極めて優れた特性があることが思いがけず判明した。特に、本開示の組成物の結晶は1ミクロン未満のサイズまで、好ましくは50 - 500 nmの範囲まで容易に粉碎される。さらに、これらは、色パラメーターが改善されたことを特徴とする（例えば、Hunter, R.S., December 1948, 「Accuracy, Precision, and Stability of New Photo-electric Color-Difference Meter」、JOSA 38(12):1094に

30

記載されている、以下のとおりである：

a 値： 25；

b 値： 11.25 ~ 14.5；

b / a = 0.45 ~ 0.55；

C 値： 27.5 ~ 32.5；

h 値： 24.2 ~ 27.0。

## 【 0 0 0 7 】

本組成物の好ましい一実施形態において、色パラメーターの少なくとも1つは、上記で定義した値を有する。別の好ましい実施形態において、前記パラメーターの全部は、上記で定義した値を有する。

40

## 【 0 0 0 8 】

理論に束縛されるものではないが、粉碎能力の向上および着色剤特性の改善はともに、高リコピン濃度と共に不溶性物質濃度の低減と少なくとも部分的に関係していると考えられている。

## 【 0 0 0 9 】

本発明者らは、今回、（従来技術の組成物と比較した場合）塩化メチレン不溶性物質のレベルを有意に低減した、上記で定義したリコピン組成物を調製できることを見出した。これは、この種類のトマト材料で通常確認される濃度よりもはるかに高いリコピン濃度を

50

有するトマトパルプを使用することによって達成された。例として、こうしたリコピンの豊富なトマトパルプは、共同所有の国際特許出願公報WO2004/016104で開示および教示されている方法によって生産することができる。なお、この内容は全体を本明細書に組み込むものとする。この文献で教示されている方法は、こうして得られるパルプ中のリコピン濃度を、前記パルプが調製されたトマトのリコピン濃度よりも5倍から15倍のオーダーであるように上昇させることができる。しかし、他の方法によっても、リコピンの豊富なトマトパルプ調製物を得、前記パルプ調製物を使用して本発明のリコピン結晶組成物を生産することができることに注意されたい。

【0010】

したがって、本発明はまた、上記で定義したリコピン組成物の調製方法であって、破碎トマトからパルプを分離するステップであり、ここで、前記パルプが少なくとも2000ppmのリコピン濃度を有するステップ、前記パルプを溶媒で抽出しオレオレジンを得るステップ、前記オレオレジンからリコピン結晶を分離するステップ、前記リコピン結晶を、リコピンを溶解しない液体媒体に入れるステップおよび前記結晶を1ミクロン未満の平均粒径に粉砕するステップを含む調製方法を対象とする。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本組成物を調製する具体的な方法は、以下の実施例2で詳細に述べる。

【0012】

本発明者らは、今回、驚くべきことに、リコピン結晶をWO2004/016104の教示に従って調製したパルプから単離した場合、リコピン組成物中に存在する不溶性物質のレベルが、他の方法（例えば、US5,837,311に記載されているもの）によって調製したトマトパルプ材料を使用して調製した組成物と比較した時よりも有意に低減することがわかった。WO2004/016104の方法によって生産されたトマトパルプは、これまで結晶性リコピン結晶を調製する原材料として使用されていなかったもので、本発明の組成物中の低濃度の不溶性物質に関する本発明者らによって得られた結果（以下の実施例5を参照）は、全く予想されなかった。

20

【0013】

本発明の70%（またはそれを超える）リコピン組成物は、任意の適切な方法によって、前述の高リコピン濃度パルプから調製することができる。しかし、好ましい一実施形態において、共同所有のUS5,965,183に記載されている方法を使用することができる。この刊行物の内容は、これら全体が本開示へ組み込まれる。

30

【0014】

本発明は、少なくとも70%のリコピンおよび10%未満の塩化メチレン不溶性物質を含む前述の組成物を包含する。好ましい一実施形態において、前記組成物は9%未満のこうした不溶性物質を含む。別の好ましい実施形態において、本組成物は7%以下の不溶性物質を含む。またさらなる好ましい実施形態において、本組成物は約5%の塩化メチレン不溶性物質を含む。

【0015】

一般に、本特許請求の範囲に記載の組成物のリコピン結晶は、実質的にリコピンを溶解しない媒体中に含有される。好ましい一実施形態において、前記媒体はグリセロールである。別の好ましい実施形態において、前記媒体はプロピレングリコール、水、エタノールなどの低級アルコール、水混和性液体および水溶性液体からなる群から選択することができる。

40

【0016】

本発明の組成物の最も好ましい実施形態において、リコピン結晶のサイズは50～500nmの範囲である。

【0017】

また本発明は、食品、飲料、栄養補助製品または化粧品を着色するための前記組成物の使用も包含する。本発明は、この範囲内にそのような着色食品および飲料および栄養補助

50

製品または化粧品をさらに包含する。食品または飲料製品の着色または染色に本発明の組成物を使用する場合に達成される実際の色または色相は、異なる様々な要因によって変わる。しかし、一般に、達成される色は、スペクトルの赤色範囲内である。

【実施例】

【0018】

実施例 1

従来技術の方法を使用するリコピン結晶の生産（比較例）

165 ppm のリコピン（165 mg / kg）を含有する完熟トマト 1 トンを洗浄し刻んだ。

【0019】

トマトの皮および種子は、2 つの別々のステップにおいて篩によって破碎トマトから分離した：第 1 のステップにおいて、8 mm の篩を使用し、第 2 のステップでは 2 mm の篩を使用した。

【0020】

皮および種子を除去した後、得られたトマトジュースを容器に移し、これに 30 分間陰圧を使用して減圧排気を行った。次いで、トマトジュースを熱交換器により 82 ~ 86 に加熱し、デカンターにこれを通すことによって、パルプ（トマト繊維およびリコピンを含有する）およびシーラム（可溶性トマト固形物を含有する）に分けた。1 トンのトマトからは 70 kg の湿潤パルプが得られ、水分含量は 80 %、リコピン濃度は 2000 ppm であった。この方法のリコピン収率は 95 % であった。

【0021】

この湿潤パルプをリコピン抽出用の原材料として使用した。酢酸エチルを抽出用溶媒として使用し、この場合、酢酸エチルとトマトパルプの比は 2 : 9 : 1（w / w）であった。抽出は、60 の温度で 4 時間実施した。

【0022】

この抽出方法によって約 1.25 kg のトマトオレオレジンが得られた。オレオレジン含量は、HPLC 法によって測定した場合、10 % のリコピンであった。この方法の収率（リコピンによる）は 92 % であった。

【0023】

次いで、このトマトオレオレジンと、結晶性リコピンを生産する原材料として使用した。1.25 kg のトマトオレオレジンと 5 kg のエタノールに懸濁し、60 に加熱し、10 μm のフィルターに通して濾過した。溶媒を除去した後、188 g のリコピン結晶をフィルター上で収集した。そうして得られた結晶は、70 % のリコピンおよび 30 % のトマトオイルを含有していた。この方法の収率（リコピンによる）は約 85 % であった。

【0024】

実施例 2

本発明によるリコピン結晶の生産

165 ppm のリコピン（165 mg / kg）を含有する完熟トマト 1 トンを洗浄し刻んだ。

【0025】

トマト皮および種子は、破碎トマトから 2 種類の篩を通して分離した。第 1 のステップについては 4 mm の篩を使用し、その後、0.8 mm の篩を使用した。

【0026】

皮および種子を除去した後、トマトジュースを容器に入れ、これに 30 分間陰圧を使用して減圧排気を行った。その後、トマトジュースを熱交換器により 82 ~ 86 に加熱し、デカンターにこれを通すことによって、パルプ（トマト繊維およびリコピンを含有する）およびシーラム（可溶性トマト固形物を含有する）に分けた。1 トンのトマトからは 41 kg の湿潤パルプが得られ、水分含量は 80 %、リコピン濃度は 3800 ppm であった。この方法のリコピンによる収率は 94 % であった。

【0027】

この湿潤パルプをリコピン抽出用の原材料として使用した。酢酸エチルを抽出用溶媒として使用し、酢酸エチルとトマトパルプの比は2.0 : 1 (w/w)であった。抽出は、60℃で4時間実施した。この抽出方法によって約0.80 kgのトマトオレオレジンが得られた。オレオレジン含量は、HPLC法によって測定した場合、15%のリコピンであった。この方法の収率(リコピンによる)は94%であった。

#### 【0028】

次いで、トマトオレオレジン、結晶性リコピンを生産する原材料として使用した。0.90 kgのトマトオレオレジン、4 kgのエタノールに懸濁し、60℃に加熱し、10 μmのフィルターに通して濾過した。溶媒を除去した後、155 gのリコピン結晶をフィルター上で収集した。そうして得られた結晶は、85%のリコピンおよび15%のトマトオイルを含有していた。この方法の収率(リコピンによる)は、約85~87%であった。

10

#### 【0029】

##### 実施例3

本発明の組成物中の不溶性物質濃度の決定

本発明の組成物(実施例2に従って調製したもの)の異なるバッチ、ならびに従来技術の方法によって調製した組成物(実施例1に記載したもの)のバッチにおける塩化メチレン不溶性物質の濃度は、試料溶液の濾過およびフィルター上に残っている不溶分の秤量に基づく下記の方法によって決定した。

20

#### 【0030】

方法:

- ・約2.5 gの試料をフラスコへ正確に秤量し、塩化メチレン(100 ml)を加える。
- ・10分間、溶液を超音波処理する。
- ・30分間、5℃で溶液を冷却する。
- ・前もって乾燥させ秤量した0.8 μmのPTFEメンブランフィルターによって試料溶液を濾過する。
- ・5 mlの塩化メチレン50 mlで洗浄する。
- ・洗浄したメンブランフィルターを85℃で乾燥させ、乾燥シリカゲルを入れたデシケーター内で冷却し、乾燥したフィルターの重量を記録する。
- ・不溶分(%) = ( (使用後のフィルターの重量 - 使用前のフィルターの重量) / (試料の重量) ) × 100。

30

#### 【0031】

##### 実施例4

トマト抽出物中のリコピン濃度の決定

上述した塩化メチレン不溶性物質のアッセイに加えて、トマト抽出物中のリコピン濃度を分光測光法で測定した。簡潔に説明すると、0.02~0.03 gのトマト抽出物をフラスコへ正確に秤量し、続いて10 mlのBHT溶液(BHT 2.5 gのジクロロメタン0.5 l中溶液)および50 mlのジクロロメタンを秤量した。試料は、超音波浴中で超音波処理により溶解させた。この溶液の5 mlを100 mlのメスフラスコに取り、石油エーテルでメスアップし、次いでよく混合した。この溶液の550 nmから350 nmの吸収度を、光路が1 cmのカバー付ガラスキュベット中で、基準として石油エーテルを使用して走査する。3つの特定の吸光ピークが見られ、約472 nmの吸収度(中央のピーク)を記録する( $A_{472}$ )。

40

#### 【0032】

組成物中のリコピン濃度(パーセンテージによる)は、次式を使用して決定する:

リコピン% = ( $A_{472} \times Dil \times 100$ ) / (試料のグラム重量 × 3,450)。

式中、 $A_{472}$ は472 nmでの吸収度であり; Dilは希釈係数である。

#### 【0033】

##### 実施例5

本発明の組成物および従来技術の組成物におけるリコピン濃度および不溶性物質濃度

50

不溶性物質のパーセンテージおよびリコピンのパーセンテージは、４２バッチの本発明の組成物（実施例２に従って調製したもの）および約７０％の公称リコピン濃度を有する２５バッチの従来技術の組成物（実施例１に従って調製したもの）において、それぞれ（上述のようにして）測定した。得られた結果を次の表にまとめる：

【 ０ ０ ３ ４ 】

【表 1】

表1:48バッチそれぞれの本発明の組成物におけるリコピン濃度および不溶性物質濃度

バッチ番号	リコピン濃度 (%)	不溶性物質 (%)
1	78.5	7.14
2	78.3	4.77
3	78.7	4.92
4	76.6	6.07
5	79.9	4.22
6	79.1	7.62
7	74.0	4.63
8	79.4	4.18
9	76.1	5.83
10	77.0	4.61
11	76.2	4.74
12	79.4	5.94
13	80.8	7.93
14	78.3	7.80
15	84.9	5.06
16	76.1	1.34
17	76.8	2.15
18	75.8	3.35
19	80.4	1.40
20	80.1	2.35
21	77.0	2.48
22	78.3	5.42
23	77.3	5.82
24	80.1	5.61
25	82.5	3.50
26	86.7	4.25
27	81.9	6.55
28	74.0	9.70
29	75.3	5.27
30	76.6	5.48
31	78.3	8.10
32	76.5	5.25
33	76.8	3.82
34	77.0	3.65
35	79.8	5.01
36	76.4	5.25
37	78.3	9.29

10

20

30

40



38	78.0	6.12
39	75.5	5.97
40	76.8	3.42
41	78.4	5.04
42	75.4	4.37
平均	78.2	5.13
SD	2.591	1.896

【 0 0 3 5 】

10

【 表 2 】

表2:約70%の公称リコピン濃度を有する25バッチそれぞれの従来技術の組成物におけるリコピン濃度および不溶性物質濃度

バッチ番号	リコピン濃度(%)	不溶性物質(%)
1	63.3	18.48
2	54.1	14.49
3	71.7	15.69
4	75.6	16.21
5	73.2	14.79
6	71.4	14.21
7	72.3	14.37
8	72.0	15.5
9	74.2	16.84
10	75.2	10.46
11	71.1	12.83
12	78.3	11.36
13	74.9	13.18
14	78.8	11.70
15	71.9	15.04
16	71.8	17.13
17	69.6	19.88
18	75.0	13.75
19	75.8	12.89
20	77.7	12.07
21	76.5	12.13
22	76.2	12.10
23	74.8	11.39
24	70.5	10.17
25	75.9	11.56
平均	72.9	13.93
SD	5.119	2.507

20

30

40

【 0 0 3 6 】

これらの表に示した結果から明らかなように、本特許請求の範囲に記載の組成物は、78.2% (w/w)  $\pm$  2.59の平均リコピン濃度および5.13% (w/w)  $\pm$  1.89

50

96の平均不溶性物質濃度を有している。これに対し、従来技術の組成物は平均リコピン濃度が低く、 $72.9\% (w/w) \pm 5.12$ であり、平均不溶性物質濃度は非常に高く、 $13.93\% (w/w) \pm 2.507$ である。

#### 【0037】

##### 実施例6

##### 配合物分析

以下の3種類の配合物例は、トマト由来リコピン組成物中の不溶性物質濃度とこの組成物の色特性との予期せぬ関係を明瞭に示している。これらの例において、各配合物の10ppm水溶液の $L^*a^*b^*$ 色特性は、Hunter Lab ColorQuest XE比色計を使用し、透過モードで操作して決定した。各配合物の4つのそれぞれのバッチをこの分析に供した。重要な $L^*a^*b^*$ 色パラメーターは、以下のように簡単にまとめることができる：

i) パラメーターLは試料の明度の測定値である；

ii) パラメーターaは、赤彩度（前記パラメーターが正の値を有している場合）および緑彩度（前記パラメーターが負の値を有している場合）の測定値を提供する；

iii) パラメーターbは、黄彩度（正の値）および青彩度（負の値）の測定値を提供する。

#### 【0038】

パラメーターC（彩度または色強度）およびパラメーターh（色相角）は、a値およびb値から計算する。

#### 【0039】

望ましい色特性を有するものと考えられる配合物は、以下の $L^*a^*b^*$ 目標値を達成するものであった：

a値：25；

b値：11.25～14.5；

b/a = 0.45～0.55；

C値：27.5～32.5；

h値：24.2～27.0。

#### 【0040】

##### 実施例7

5%の不溶性物質を含有するリコピン結晶を含む着色剤配合物

材料：

10kgの結晶性リコピン（実施例3において上述した方法によって測定した場合、5.1%の不溶性物質を含むもの）

20kgのスクロースエステル

15kgのヒマワリ脱油レシチン

300gのアスコルビン酸

150kgのグリセロールおよび水混合物

方法：

すべての成分は高剪断ミキサーを使用し、均質の懸濁液になるまで混合した。ボールミル（粉碎チャンバーは5Lであった。）の使用により、リコピン結晶のサイズを50～100μmから50～400nmまで小さくした。粉碎時間は12～15時間の間であった。上記で説明したように、配合物の10ppm水溶液の $L^*a^*b^*$ 色特性を分析し、L値 = 42～47；a値 = 25～28；b値 = 11.5～14であることがわかった。

#### 【0041】

安定性：

配合物の安定性は、飲料において評価した。2種類の飲料系を使用した：

第1の飲料系：糖シロップ11°Bx、pH = 3.0、アスコルビン酸200ppm、リコピン10ppm；

第2の飲料系：5%果実、10°BxおよびpH = 3.0～3.2、水溶性フレーバー、アスコルビン酸200ppm、リコピン含量5ppm。

## 【0042】

着色した果実化合物を150 Barの圧力下でホモジナイズした。両飲料を30秒間、90～94℃で低温殺菌した。安定性試験の目的において、飲料を6か月間、室温にて蛍光灯下で維持した。対照飲料は、冷蔵庫内で4℃にて維持した。毎月、着色飲料を以下のパラメーターに関して分析した：(1) L、aおよびbの比色定量値、(2) リングの出現および(3) 沈殿物の存在。

## 【0043】

得られた結果(L \* a \* b \* パラメーターに有意な変化はなく、リング形成または沈殿物はなし。)は、両飲料(本発明のリコピン組成物で着色したもの)が6か月の試験期間の間、完全に安定していたことを示している。

10

## 【0044】

## 実施例 8

7～9%の不溶性物質を含有するリコピン結晶を含む着色剤配合物

## 材料：

10 kgの結晶性リコピン(上述の実施例3において記載した方法によって測定した場合、7.5%の不溶性物質)。

20 kgのスクロースエステル

15 kgのヒマワリ脱油レシチン

300 gのアスコルビン酸

150 kgのグリセロールおよび水混合物

20

## 方法：

すべての成分は高剪断ミキサーを使用し、均質の懸濁液になるまで混合した。ボールミル(5 Lの粉碎チャンパーを有するもの)の使用により、リコピン結晶のサイズを50～100 μmから50～400 nmまで小さくした。粉碎時間は約20～22時間であった。上記で説明したように色特性を分析し、以下であることがわかった：L値=42～47；a値=25～28；b値11.5～14。実施例7(低い不溶性物質濃度を有する)において達成した微細化と同じ微細化を達成するために粉碎時間をより長くする必要があったが、本発明のこれらの2種類の配合物の色パラメーターは同じであったことに注目されたい。

30

## 【0045】

調製した配合物の安定性は以下の2種類の飲料系において評価した：

第1の飲料系 - 糖シロップ11°Bx、pH=3.0、アスコルビン酸200 ppm、リコピン10 ppm；

第2の飲料系：5%果実、10°BxおよびpH=3.0～3.2、水溶性フレーバー、アスコルビン酸200 ppm、リコピン含量5 ppm。着色した果実化合物を150 Barの圧力下でホモジナイズした。両飲料を30秒間、90～94℃で低温殺菌した。安定性試験の期間の間、飲料を6か月間、室温にて蛍光灯下で維持した。対照飲料は、冷蔵庫内で4℃にて維持した。毎月、着色飲料を以下のパラメーターに関して分析した：

(1) L、aおよびbの比色定量値、(2) リングの出現および(3) 沈殿物の存在。

40

## 【0046】

得られた結果(L \* a \* b \* パラメーターに有意な変化はなく、リング形成または沈殿物はなし。)は、両飲料(本発明のリコピン組成物で着色したもの)が6か月の試験期間の間、完全に安定していたことを示している。

## 【0047】

## 実施例 9

15%の不溶性物質を含有するリコピン結晶を含む着色剤配合物(比較例)

## 材料：

10 kgの結晶性リコピン(上述の実施例3において記載した方法によって測定した場合、15.2%の不溶性物質)

20 kgのスクロースエステル

50

15 kg のヒマワリ脱油レシチン

300 g のアスコルビン酸

150 kg のグリセロールおよび水混合物

すべての成分は高剪断ミキサーを使用し、均質の懸濁液まで混合した。ボールミル（5 L の粉碎チャンバーを有するもの）の使用により、リコピン結晶のサイズを50～100 μm から50～400 nm まで小さくした。粉碎時間は約27～48時間であった。

【0048】

上記で説明したようにリコピン組成物の色特性を分析し、以下であることがわかった：L 値 = 40～47；a 値 = 20～23；b 値 14～19。より長い粉碎時間を使用したが高濃度の不溶性物質を有するこの組成物で所望の色強度および色相を得ることが不可能であることがわかったことに注目されたい。

【0049】

調製した配合物の安定性は以下の2種類の飲料系において評価した：

第1の飲料系 - 糖シロップ 11 °Bx、pH = 3.0、アスコルビン酸 200 ppm、リコピン 10 ppm；

第2の飲料系：5%果実、10 °Bx および pH = 3.0～3.2、水溶性フレーバー、アスコルビン酸 200 ppm、リコピン含量 5 ppm。着色した果実化合物を 150 Bar の圧力下でホモジナイズした。両飲料を30秒間、90～94 °C で低温殺菌した。安定性試験の目的において、飲料を6か月間、室温にて蛍光灯下で維持した。対照飲料は、冷蔵庫内で4 °C にて維持した。毎月、着色飲料を以下のパラメーターに関して分析した：（1）L、a および b の比色定量値、（2）リングの出現および（3）沈殿物の存在。

【0050】

得られた結果（リング形成）は、わずか1～2か月後に、第1の飲料系において安定性が失われたことを示している。さらに、色強度は、10%未満の不溶性物質を含有する配合物（上記の配合物例7および配合物例8）を使用するのに比べて、この配合物を使用した場合（両飲料系において）かなり低かった。

【0051】

本発明の2種類の異なる配合物で得られた色値の結果（5%および7～9%の不溶性物質；配合物例7および配合物例8）ならびに従来技術の配合物（15%の不溶性物質）を以下の表にまとめる：

【0052】

【表3】

不溶性物質	L	a	b	b/a	C	色相	粉碎時間
5%(本発明)	42～47	25～28	11.5～14	0.45～0.55	27.5～32.5	24.2～27.0	12～15時間
7～9%(本発明)	42～47	25～28	11.5～14	0.45～0.55	27.5～32.5	24.2～27.0	20～22時間
15%(比較例)	40～47	20～23	14～19	0.7～0.82	24.4～29	35～40	27～48時間

【0053】

所望の a 値（25；上記で説明したとおりである）は10%未満の不溶性物質を含む2種類の配合物でのみ得られたことがこれらの結果から明らかである。15%の不溶性物質を含有する従来技術の配合物を試験した場合、a 値は目標値未満であった。同様に、10%未満の不溶性物質を有する2種類の試験配合物のみが目標範囲（0.45～0.55）内の a / b 値を有することがわかった。最後に、本発明の2種類の配合物に関する色強度値（C）および色相値（h）は両方とも同様に所望の範囲内であったが、従来技術の組成物は目標値から大きく外れた値を有していた。

【0054】

本発明者らは、10%を超える不溶性成分を有する組成物と比較した場合、10%未満の不溶性物質を有するリコピン組成物は予期せぬ優れた色特性を有するとの結論を出している。さらに、10%未満の不溶性物質を有する組成物の場合、所望のリコピン結晶のサ

イズおよび色特性を達成するために必要とされる粉碎時間は、前記不溶性物質の濃度が低下するにつれて短縮されることもわかった。

【手続補正書】

【提出日】平成27年11月17日(2015.11.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リコピンを溶解しない媒体中に含有されるリコピン結晶を含むトマト由来組成物であって、前記組成物中のリコピン濃度が少なくとも70% (w/w) であり、前記組成物中の塩化メチレン不溶性物質濃度が10% (w/w) 以下であり、且つ前記リコピン結晶のサイズが50 nmから500 nmの範囲である、組成物。

【請求項 2】

塩化メチレン不溶性物質の濃度が9%未満 (w/w) である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

塩化メチレン不溶性物質の濃度が7%未満 (w/w) である、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

塩化メチレン不溶性物質の濃度が約5% (w/w) である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記媒体が、グリセロール、プロピレングリコール、水および低級アルコールならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

色パラメーター「a」が25を超える、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

色パラメーター「b」が11.25から14.5の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

色パラメーター「a」に対する色パラメーター「b」の比が0.45から0.55の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

色パラメーター「c」が27.5から32.5の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

色パラメーター「h」が24.2から27.0の範囲である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

食品、飲料、栄養補助製品または化粧品用の着色剤としての請求項 1 に記載の組成物の使用。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の組成物の調製方法であって、破碎トマトからパルプを分離することであり、ここで、前記パルプが少なくとも2000 ppmのリコピン濃度を有すること、前記パルプを溶媒で抽出してオレオレジンを得ること、前記オレオレジンからリコピン結晶を分離すること、前記リコピン結晶を、リコピンを溶解しない液体媒体に入れること、および前記結晶を50 nmから500 nmの平均粒径に粉碎することを含む、方法。

【請求項 13】

方法により得られる組成物が、  
2.5 を超える a 値、  
b 値：1.1 から 1.45 ；  
 $b/a = 0.45$  から 0.55 ；  
C 値：2.75 から 3.25 ；  
h 値：2.42 から 2.70

からなる群から選択される 1 つ以上の色パラメーターを有する、請求項 1.2 に記載の方法  
。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
<b>A 6 1 K</b>	<b>8/31</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>A 6 1 K</b>	<b>8/31</b>	

F ターム(参考) 4C083 AA111 AA112 AC011 AC012 AC122 AD212 AD572 AD642 BB60 CC01  
EE01 EE07  
4C088 AB48 AC04 BA23 NA20 ZC21  
4C206 AA01 AA02 BA02 NA20 ZC21

【外国語明細書】  
2016119898000001.pdf