

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年12月27日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/102902 A1

- (51) 国際特許分類: C09B 61/00, 67/54, A23L 1/272 予561-8588 大阪府 豊中市 三和町 1丁目 1番 11号 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社内 Osaka (JP).
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05975
  - (22) 国際出願日: 2002年6月14日 (14.06.2002)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願2001-180367 2001年6月14日 (14.06.2001) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社 (SAN-EI GEN F.F.I., INC.) [JP/JP]; 〒561-0828 大阪府 豊中市 三和町 1丁目 1番 11号 Osaka (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井 和之 (FUJII, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒561-8588 大阪府 豊中市 三和町 1丁目 1番 11号 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社内 Osaka (JP). 稲田 徳彦 (INADA, Norihiko) [JP/JP]; 〒561-8588 大阪府 豊中市 三和町 1丁目 1番 11号 三栄源エフ・エフ・アイ株式会社内 Osaka (JP).
  - (74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N Kビル Osaka (JP).
  - (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CAROTENOID DYE EMULSION PREPARATION

(54) 発明の名称: カロテノイド色素乳化製剤

(57) Abstract: A carotenoid dye preparation which itself has excellent emulsion stability and, even when used in a water-based product, does not arouse troubles during long-term storage, such as precipitation of an insoluble matter and formation of a neck ring. The preparation is obtained by emulsifying a carotenoid dye of natural origin which, when formulated so as to have a color value  $E^{10\%}_{1cm}$  of 2,550, has an acid value of 10 or lower and an acetone insoluble content of 5 wt.% or lower.

(57) 要約:

色素製剤それ自身が乳化安定性に優れ、かつ水系製品に使用しても、長期保存によって不溶物が析出したり、ネックリングが生成する等といった不都合が生じることのないカロテノイド色素製剤を提供する。本発明は、色価が、 $E^{10\%}_{1cm} = 2550$  となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然原料由来のカロテノイド色素を用いて、乳化調製して得られるカロテノイド色素製剤である。



WO 02/102902 A1



---

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ダンスノート」を参照。

## 明細書

## カロテノイド色素乳化製剤

技術分野

5 本発明は、乳化色素製剤に関する。具体的には、本発明は天然原料に由来する油性色素であるカロテノイド色素を食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、日用品及び飼料などの各種製品、特に水性の製品に広く使用できるように乳化調製してなるカロテノイド色素製剤に関する。より詳細には、本発明はそれ自体乳化安定性が高く、また水性製品に適用した場合にもネ

10 ックリングや沈殿等の問題が生じないように調製されてなる乳化安定性に優れたカロテノイド色素の乳化製剤（本明細書において「カロテノイド色素乳化製剤」ともいう。）に関する。

さらに本発明は、上記カロテノイド色素製剤の製造に用いられるカロテノイド色素、カロテノイド色素製剤の製造方法、並びにカロテノイド色素

15 製剤の各種用途に関する。

背景技術

カロテノイド色素は油性色素である。このため、飲料などの水性製品の着色にも広く適用できるように、従来より乳化技術を用いた水分散型製剤

20 （乳化色素製剤）として調製されている。しかし、天然の原料に由来するカロテノイド色素は、一般に当該原料に由来する遊離脂肪酸、リン脂質またはガム質等の不純物を多く含むため乳化が難しく、また乳化しても保存安定性（乳化安定性）が悪いため、カロテノイド色素を多量に、すなわち高濃度で含む色素製剤を得ることは困難であった。また、上記理由から、

25 カロテノイド色素の乳化製剤は、飲料などの水性製品に適用した場合に、粒子の劣化によってネックリングや沈殿を生じやすいという問題があった。

天然原料に由来する不純物をカロテノイド色素から除く方法として、従来より、カロテノイド色素を含有する油脂画分を有機溶媒で抽出して得られるオレオレジンを実アルカリで加水分解し、得られた加水分解物の中から

有機溶媒を用いてカロテノイド色素を抽出取得する方法（特公昭52-3741号公報）、カロテノイド色素を含有するオレオレジンを実アルカリで処理したものに鉍酸を添加し、得られたカロテノイド色素含有物質を分子蒸留してカロテノイド色素を取得する方法（特公昭61-52184号公報）、天然カロテン色素と油脂の混在原料を加水分解処理し、該加水分解物をd-リモネン等を用いて抽出し、抽出液から特定条件下でd-リモネン等を除去してカロテノイド色素を取得する方法（特開平1-290659号公報）などが知られている。

#### 発明の開示

10 本発明の目的は、天然に由来するカロテノイド色素を水分散型製剤（乳化色素製剤）の製造原料として用いることに伴って生じる上記問題を解決することである。

具体的には、第一に、本発明は乳化安定性に優れたカロテノイド色素乳化製剤、並びにその製造に用いられるカロテノイド色素を提供することを目的とする。

第二に、本発明は上記乳化安定性に優れたカロテノイド色素乳化製剤の製造方法を提供することを目的とする。

また第三に、本発明はカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法を提供することを目的とする。

20 さらに第四に、本発明はカロテノイド色素乳化製剤を用いて着色された、ネッキングや不溶物析出（沈殿）などの発生が有意に抑制されてなる製品を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究を重ねていたところ、カロテノイド色素乳化製剤の原料として、特定の構成を有する天然由来のカロテノイド色素を用いることにより、上記課題が解決できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて開発されたものである。

1. すなわち、本発明は下記の項1に掲げるカロテノイド色素である：

## 項1. 色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素。

5 本発明のカロテノイド色素には、下記の態様が含まれる：

(I-1) 酸価が5以下、アセトン不溶部の割合が2重量%以下を示す項1に記載するカロテノイド色素。

(I-2) カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(i)油脂または有機溶媒で抽出する方法、(ii) 10 アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(iii)酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(iv)低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(v)親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾 15 雑物を析出させて除去する方法、(vi)分子蒸留装置を用いて精製する方法、及び(vii)二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも1種の方法で処理して調製されるものである、項1に記載のカロテノイド色素。

20 当該カロテノイド色素は、下記に掲げるカロテノイド色素乳化製剤の原料色素として有用である。

II. カロテノイド色素乳化製剤としては、下記の項2～項7に掲げる乳化色素製剤を挙げることができる：

## 項2. 色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

25 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を、乳化調製して得られるカロテノイド色素乳化製剤。

## 項3. 下記の工程

(i) カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油

- 相成分を調製する工程、
- (ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び
- (iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程
- 5 を経て調製される項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 項4. さらに、
- (iv) 上記(iii)の工程で得られた液状の乳化物を乾燥する工程、または造粒する工程
- を経て調製される項3に記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 10 項5. 液状、粉末状、または顆粒状のいずれかの形態を有する色素製剤である項2乃至4のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 項6. カロテノイド色素乳化製剤100重量%中にカロテノイド色素を0.01～50重量%の割合で含有する項2乃至5のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 15 項7. 原料として用いるカロテノイド色素が、デュナリエラカロチン、ニンジンカロチン、パーム油カロチン、トマト色素、マリーゴールド色素、パブリカ色素、ヘマトコッカス藻色素、オレンジ色素、オキアミ色素及びファフィア色素よりなる群から選択されるいずれか少なくとも1種である項2乃至6のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 20 本発明のカロテノイド色素乳化製剤には、下記の態様が含まれる：
- (II-1) 原料として用いるカロテノイド色素が、
- 色価が、 $E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$
- となるように調整した場合に、酸価が5以下、アセトン不溶部の割合が2重量%以下を示すものである項2乃至7のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 25 (II-2) カロテノイド色素乳化製剤100重量%中にカロテノイド色素を0.05～40重量%、好ましくは0.1～30重量%の割合で含有する項2乃至7のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- (II-3) カロテノイド色素乳化製剤100重量%中にカロテノイド色素

を10～50重量%、または15～50重量%、または20～50重量%の割合で含有する項2乃至7のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。

(II-4) 原料として用いるカロテノイド色素が、カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(1) 油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2) アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(3) 酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(4) 低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(5) 親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾雑物を析出させて除去する方法、(6) 分子蒸留装置を用いて精製する方法、及び(7) 二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも1種の方法で処理して調製されるものである、項2乃至7のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤。

本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、製剤自体が乳化安定性に優れているため、カロテノイド色素を、それが多量であっても、安定して含むことができる。すなわち、本発明によれば、カロテノイド色素を高濃度で含む色素製剤を提供することができる。当該高濃度色素製剤によれば、少量で対象物を着色することができるため、色素製剤に由来して生じ得る着臭の問題を有意に解消することができる。

一般に天然由来のカロテノイド色素から調製される乳化色素製剤は、飲料等の水性製品の着色に使用された場合に、乳化粒子の劣化によってネックリングや沈殿を生じるという問題がある。しかしながら、上記本発明のカロテノイド色素乳化製剤によれば、かかる乳化粒子の劣化が有意に抑制されるため、上記ネックリングや沈殿などの現象が生じにくいという利点がある。

Ⅲ. さらに本発明は、上記のカロテノイド色素乳化製剤を用いて調製される、下記項8～項9に掲げる着色製品である

項 8. 項 2 乃至 7 のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤を用いて着色してなる、食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、日用品及び飼料よりなる群から選択される製品。

項 9. 食品である項 8 に記載の製品。

- 5 当該着色製品は、着色料として上記本発明のカロテノイド色素乳化製剤を用いることを特徴とするものである。本発明の着色製品は、上記着色料としてカロテノイド色素を高濃度含有する色素製剤を用いる場合には、少量の配合で足りるため、色素製剤に由来して生じ得る着臭が有意に抑制される。また、本発明の着色製品が冷菓（特に氷菓）、飲料、ローションまたは乳液等のように水性製品の場合、乳化粒子の劣化によるネックリング
- 10 や沈殿（不溶物の析出）といった現象の発生が有意に抑制されるという効果を得ることができる。

IV. さらに本発明は下記項 10～項 13 に掲げるカロテノイド色素乳化製剤の製造方法である：

- 15 項 10. 原料として、色価が

$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が 10 以下、アセトン不溶部の割合が 5 重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を用いて、これを乳化することを含む、カロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

- 20 項 11. カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(1) 油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2) アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(3) 酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(4) 低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸
- 25 低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(5) 親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾雑物を析出させて除去する方法、(6) 分子蒸留装置を用いて精製する方法、及び (7) 二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも 1 種の方法で処理して、

色価が

$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下でアセトン不溶部の割合が5重量%以下を示すカロテノイド色素を取得し、これを乳化することを含む、項10に記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

5

項12. 下記の工程：

(i) 上記カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程、

(ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び

10

(iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程を有する、項10又は11に記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。項13. さらに、

(iv) 上記(iii)の工程で得られた液状乳化物を乾燥する工程、または造粒する工程

15

を有する、項12に記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

本発明のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法には、下記の態様が含まれる：

(IV-1) 原料として用いるカロテノイド色素が、

20

$$\text{色価が、 } E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が5以下、アセトン不溶部の割合が2重量%以下を示すものである項10乃至13のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

V. また本発明は下記項14～項16に掲げるカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法である：

25

項14. 乳化調製する原料のカロテノイド色素として、色価が

$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を用いることを特徴とす

る、液状カロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。

- 項 1 5. カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(1) 油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2) アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(3) 酸または水を  
5 添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(4) 低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(5) 親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾雑物を析出させて除去する方法、(6) 分子蒸留装置を用いて精製する方法、及  
10 び (7) 二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも 1 種の方法で処理して、

酸価が：

$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

- となるように調整した場合に、酸価が 10 以下でアセトン不溶部の割合が  
15 5 重量%以下を示すカロテノイド色素を取得し、これを乳化調製する原料のカロテノイド色素として用いる、項 1 4 に記載のカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。

- 項 1 6. (i) カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程、  
20 (ii) 上記 (i) の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び  
(iii) 上記 (ii) の工程で得られた混合物を乳化する工程  
を経てカロテノイド色素乳化製剤を調製することを特徴とする、項 1 4 または 1 5 に記載の液状カロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。

- 25 本発明のカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法には、下記の態様が含まれる：

(V-1) 原料として用いるカロテノイド色素が、

$$\text{酸価が、} E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が 5 以下、アセトン不溶部の割合が 2

重量%以下を示すものである項14乃至16のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。

VI. さらに本発明は下記項17～項18に掲げる水性製品のネックリングまたは不溶物析出の抑制方法である：

5 項17. 着色料として項2乃至7のいずれかに記載のカロテノイド色素乳化製剤を用いて水性製品を着色することを特徴とする、乳化色素製剤の乳化粒子の劣化によって生じる水性製品のネックリングまたは不溶物析出の抑制方法。

10 項18. 水性製品が飲料である項17に記載するネックリングまたは不溶物析出の抑制方法。

VII. またさらに本発明は下記項19～項20に掲げるカロテノイド色素のカロテノイド色素乳化製剤の製造のための使用である：

項19. 色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

15 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素の、カロテノイド色素乳化製剤の製造のための使用。

20 項20. カロテノイド色素が、カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(1)油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2)アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(3)酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(4)低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(5)親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトン  
25 に溶解し、夾雑物を析出させて除去する方法、(6)分子蒸留装置を用いて精製する方法、及び(7)二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも1種の方法で処理して得られるものである、項19に記載のカロテノイド色素のカロテノイド色素乳化製剤の製造のための使用。

項 21. カロテノイド色素乳化製剤の製造が、下記の工程(i)~(iii)を有するものである項 19 または 20 に記載する、カロテノイド色素のカロテノイド色素乳化製剤の製造のための使用：

5 (i) カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程、

(ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び

(iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程。

10 本発明のカロテノイド色素乳化製剤の製造のためのカロテノイド色素の使用には、下記の態様が含まれる：

(VII-1) カロテノイド色素が、

色価が、 $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$

15 となるように調整した場合に、酸価が5以下、アセトン不溶部の割合が2重量%以下を示すものである、項 19 乃至 21 のいずれかに記載のカロテノイド色素のカロテノイド色素乳化製剤の製造のための使用。

#### 発明を実施するための形態

### **I. カロテノイド色素乳化製剤、及びその製造に用いられるカロテノイド色素**

20 本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、その調製に使用するカロテノイド色素として、天然原料に由来する色素であって、その色価が

$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$

である場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す色素を用いて、乳化調製したものであることを特徴とする。

25 本発明で用いるカロテノイド色素としては、天然に由来するものであれば特に制限されず、例えば、カロテノイドを含有する植物や動物またはカロテノイドを産生する微生物等を原料として取得されるものを挙げることができる。例えばカロテノイドを多量に含む植物またはその部位としては、オレンジ類、温州みかん、いよかん、またはその他の高カロテノイド含有

柑橘類の果実または果皮、ニンジンやサツマイモなどの根菜類の根茎部、  
トマトやパプリカなどの果実部、マリーゴールドなどの花卉、またはパー  
ム椰子の実を；また、カロテノイドを多量に含む動物またはその部位とし  
てはエビ、オキアミまたはカニなどの甲殻類の甲殻部を；さらにカロテノ  
5 イド産生能力を有する微生物としてはデュナリエラやヘマトコッカスなど  
の藻類、またはファフィアやロードトリーラなどの酵母を例示することが  
できる。

これらの天然原料に由来するカロテノイド色素としては、具体的にはオ  
レンジ色素、ニンジンカロチン、トマト色素、パプリカ色素、マリーゴー  
10 ルド色素、パーム油カロチン、オキアミ色素、デュナリエラカロチン、ヘ  
マトコッカス藻色素、及びファフィア色素などを例示することができる。  
中でも好ましくはマリーゴールド色素である。なお、本発明のカロテノイ  
ド色素乳化製剤は、かかるカロテノイド色素を1種単独で含有していても、  
また2種以上を任意に組み合わせて含有するものであってもよい。

15 本発明において色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) とは、10w/v% カロテノイド色素含有  
溶液の吸光度（測定波長：カロテノイド色素の極大吸収波長、測定セルの  
幅：1cm）を意味する。通常、当該色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) は、測定対象とするカ  
ロテノイド色素含有溶液の可視部での極大吸収波長における吸光度を測定  
し（測定セルの幅：1cm）、該吸光度を10w/v% カロテノイド色素含有  
20 溶液の吸光度に換算することによって求めることができる。なお、カロテ  
ノイド色素としてマリーゴールド色素を用いる場合、上記色価の測定は、  
カロテノイド色素含有溶液としてマリーゴールド色素を含有するn-ヘキ  
サン溶液を用い、且つ測定波長として442nm付近を用いて行うことが  
できる。

25 また、本発明で酸価とは、カロテノイド色素1g中に含まれる遊離脂肪  
酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数を意味する。具体的には  
カロテノイド色素の酸価は下記の方法によって算出することができる。

<酸価の算出方法>

① 色素試料に同量の熱水を加えて70℃でよく混合する。

- ② これを1000 x gで10分間遠心分離し、上澄みより約5 gを精秤する（試料精秤量）。
- ③ これに95容量%のエタノール100 gを加えて、50～60℃で15分間攪拌する。
- 5 ④ 室温まで冷却し、これを0.1 N KOH含有エタノール溶液で滴定する。
- ⑤ 滴定時のpHを測定し、変曲点を求めて、その時の滴定量から下式によって酸価を算出する。

<式1>

$$10 \quad \text{酸価} = \frac{\text{滴定量(ml)} \times 56.11 \times 0.1 \times 0.96}{\text{試料精秤量 (g)}}$$

本発明では、カロテノイド色素として、その色価 ( $E^{1\%}_{1\text{cm}}$ ) が2550となるように調整した場合に、その酸価が10以下となるような色素を、

15 カロテノイド色素乳化製剤の色素原料として用いる。なお、酸価は低いほど好ましく、例えば好ましくは酸価5以下、より好ましくは酸価1以下、さらに好ましくは0.5以下である。前述するように酸価は低いほど好ましいため、その下限は特に制限されないが、敢えて挙げるとすれば、0.1程度を例示することができる。

20 また、本発明においてアセトン不溶部とは、天然原料に由来してカロテノイド色素に含まれるリン脂質、ガム質、蛋白質、及びワックスやステロールなどの不ケン化物の量を反映するものである。カロテノイド色素中に含まれるアセトン不溶部の割合は、下記の方法によって算出することができる。

25 <アセトン不溶部の測定方法>

- ① 色素試料3 gを精秤し（試料精秤量）、これにアセトン50mlを加えて溶解し、5℃に冷却する。
- ② これを1000 x gで10分間遠心分離して上澄みを除去し、沈殿に再度アセトン50mlを加えて遠心分離し、上澄みを除去して沈殿を回収する（アセトン処理、5℃）。
- 30 ③ 上記アセトン処理（5℃）を沈殿に色が殆どなくなるまで繰り返す。

④ アセトン処理によって回収された沈殿から、エバポレーターでアセトンを除去して、重量を測定する（アセトン処理沈殿物の重量）。

⑤ 次式より、色素試料100重量%中に含まれるアセトン不溶部の割合（重量%）を求める。

5 <式2>

アセトン不溶部の割合(重量%)

$$10 = \frac{\text{アセトン処理沈殿物の重量}}{\text{試料精秤量 (g)}} \times 100$$

本発明では、カロテノイド色素として、その色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) が 2 5 5 0 となるように調整した場合に、その色素のアセトン不溶部の割合が 5 重量 %以下となるような色素を、カロテノイド色素乳化製剤の色素原料として  
15 用いる。なお、アセトン不溶部の割合は低いほど好ましく、例えば好ましくは 2.5 重量%以下、より好ましくは 2 重量%以下、特に好ましくは 1 重量%以下である。前述するようにアセトン不溶部の割合は低いほど好ましいため、その下限は特に制限されないが、敢えて挙げるとすれば、0.1  
20 重量%程度を例示することができる。

なお、上記に示す色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2 5 5 0$ ) は、製造原料として用いるカロテノイド色素の酸価及びアセトン不溶部を示すための基準として用いられるものである。すなわち、本発明の乳化色素製剤の製造原料として用いるカロテノイド色素は、当該色素を上記色価になるように調整した場合  
25 に酸価及びアセトン不溶部の割合が上記範囲にあるものであればよく、製造原料に使用するカロテノイド色素それ自体が上記色価を有する必要はない。通常、カロテノイド色素乳化製剤の製造には、色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) が 1 0 0 0 ~ 7 5 0 0 の範囲になるように調整されたカロテノイド色素を用いることが好ましい。特に、マリーゴールド色素乳化製剤の製造には、色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) が 2 5 5 0 ~ 5 0 0 0 の範囲になるように調整されたマリーゴールド色素を用いることが好ましい。  
30

本発明で用いられるカロテノイド色素は、天然原料に由来するものであ

って、色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) を 2550 に調整した時に、酸価が 10 以下及びアセトン不溶部の割合が 5 重量%以下、好ましくは酸価が 5 以下及びアセトン不溶部の割合が 2 重量%以下、より好ましくは酸価が 2 以下及びアセトン不溶部の割合が 1 重量%以下となるような特定の酸価及びアセトン不溶部を有するものであればよく、その限りにおいて調製方法を特に制限するものではない。

従来用いられているカロテノイド色素の調製方法としては、例えば、前述するようなカロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物をそのまま (生) 若しくは乾燥し、さらに必要に応じて破碎して、これを原料として、(i)大豆油、菜種油、またはコーン油などの食用油脂を抽出溶媒として用いてカロテノイド色素を抽出する方法、または(ii)アセトン、酢酸エチル、*n*-ヘキサン、または炭素数 1~6 の低級脂肪族アルコール (例えばエタノール等) などの有機溶媒を抽出溶媒として用いてカロテノイド色素を抽出し、次いで上記有機溶媒を留去する方法など、カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物を抽出処理する方法を挙げることができる。

こうした従来法によって調製されるカロテノイド色素は、色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) を 2550 に調整した時に、酸価が 10 より大きい値を示すか、またはアセトン不溶部の割合が 5 重量%より大きい値を示すか、いずれか一方の性質を有するものが大半である。

本発明で用いるカロテノイド色素は、色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) が 2550 である場合に酸価が 10 以下で、且つアセトン不溶部の割合が 5 重量%以下となることを指標として、従来公知のカロテノイド色素の製造に使用されている処理工程を適宜組み合わせたり、また当該処理条件を上記指標に合わせて最適化すること (例えば抽出溶媒や抽出条件の選択等) によっても調製することができる。好適な調製方法としては、上記公知の方法でカロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から調製されるカロテノイド抽出物に、さらに下記のような処理を施す方法を例示することができる。

かかる処理としては、カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生

微生物から調製されるカロテノイド抽出物を、(1) 油脂または有機溶媒等の任意の抽出溶媒で抽出する方法（抽出法）、(2) アルカリで加水分解し、次いで水洗して夾雑物を洗い流す方法（アルカリ加水分解法）、(3) リン酸や水などを添加して加熱混合し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する  
5 方法（脱ガム処理、脱タンパク処理）、(4) 低級モノアルコールを加えてアルコールリシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を洗い流す方法（アルコールリシス法）、(5) エタノールなどの親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾雑物を析出させてろ過または沈降、遠心分離などの分離方法を用い  
10 て除去する方法（析出法）、(6) 分子蒸留装置を用いて精製する方法（分子蒸留法）、並びに(7) 二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法（超臨界抽出法）などを例示することができる。なお、これらの処理は1種単独で行ってもよいし、2種以上を任意に組み合わせて使用することもできる。

15 ここで、(1) 抽出法で用いられる油脂としては、大豆油、菜種油、またはコーン油などの食用油脂が、また有機溶媒としてはアセトン、酢酸エチル、*n*-ヘキサン、または炭素数1~6の低級脂肪族アルコール（例えばエタノール等）を挙げることができる。抽出溶媒として有機溶媒を用いる場合は、抽出処理後、抽出溶媒を留去する処理を行うことが好ましい。(2)  
20 アルカリ加水分解法で用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、ソディウムメチラートなどを例示することができる。カロテノイド抽出物に該アルカリの水溶液を配合し、加熱攪拌混合することによって加水分解することができる。(3) 脱ガム処理／脱タンパク処理は、より詳細には、リン酸やクエン酸等の酸または水の少なくとも一種またはこれらを複数組み合わせることで添加し、加熱攪拌すること  
25 によって実施できる。(4) アルコールリシス法において用いられる低級モノアルコールとしては、具体的にはエタノールやメタノールなどを例示することができる。アルコールリシスは当該アルコールを添加し、加熱攪拌した後、静置分層し、アルコール層を取り除くことによって実施することがで

きる。(5)析出法で用いられる親水性溶媒としてはカロテノイド色素が溶解しない溶媒であればよく、具体的にはエタノール、メタノール、及びこれらの水溶液を例示することができる。(6)分子蒸留法、及び(7)超臨界抽出法は、それぞれ一般的に知られている方法に準じて行うことができる。

- 5       なお、上記(1)～(7)の処理方法は、その処理条件を特に制限するものではなく、調製されたカロテノイド色素を色価 ( $E^{10\%}_{1\text{cm}}$ ) を 2550 に調整した時に、酸価が 10 以下でかつアセトン不溶部の割合が 5 重量%以下を示すカロテノイド色素が取得できるように、好ましくは酸価が 5 以下でアセ
- 10       トン不溶部の割合が 2 重量%以下、より好ましくは酸価が 2 以下でアセトン不溶部の割合が 1 重量%以下を示すカロテノイド色素が取得できるように、適宜処理条件を調整することによって実施することができる。

- 本発明で用いるカロテノイド色素の好適な具体的な調製方法は、カロテノイド色素の種類や使用する天然原料の種類によって異なり、特に制限されないが、例えばマリーゴールド色素を例にすれば、下記の方法を例示
- 15       ることができる。

- 乾燥したマリーゴールドの花弁を、必要に応じて粉碎して、これをアセトン、酢酸エチル、n-ヘキサンまたは炭素数 1～6 の低級アルコール (例えばエタノール) 等の有機溶媒、好ましくは n-ヘキサンに浸漬 (温浸、冷浸) してカロテノイド色素含有画分を抽出する。得られた抽出液から有機溶媒を留去し、残渣を炭素数 1～6 の低級アルコール、好ましくはエタ
- 20       ノールなどの親水性有機溶媒を用いて洗浄する。なお、洗浄は 20～75℃で行うことが好ましい。洗浄後、遠心分離法、沈降法、または濾過法などの任意の分離方法を用いて、可溶成分と不溶成分とを分離する。得られた不溶成分をアセトンに溶解し、次いで冷却して (5℃程度)、析出した
- 25       夾雑物を任意の分離方法で除去してアセトン可溶画分を回収する。該アセトン可溶画分からアセトンを留去して、残渣をマリーゴールド色素として回収する。

      なお、得られたカロテノイド色素の色価、酸化並びにアセトン不溶部の割合は、それぞれ上記の方法に従って評価することができる。

本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、上記如く天然原料から調製されるカロテノイド色素を原料として、それを乳化することによって調製できる。乳化方法は特に制限されず、常法に従って行うことができる。

5 具体的には、本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、上記のカロテノイド色素を原料として用いて、(i)これに、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程（油相成分調製工程）、(ii)該油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程（混合工程）、及び(iii)得られた混合物を乳化する工程（乳化工程）を用いて調製することができる。

(i) 油相成分調製工程

10 油相成分の調製は、カロテノイド色素を加熱溶解することによって調製することができる。ここで加熱温度は、カロテノイド色素が溶解するかまたは固体から液体に転ずる温度であれば特に制限されず、用いるカロテノイド色素に応じて適宜設定調整することができる。例えば、カロテノイド色素としてマリーゴールド色素を用いる場合は加熱温度として60～120℃、好ましくは80～110℃、より好ましくは90～100℃を挙げることができる。

ここで油相成分には、必要に応じて油脂を配合することができる。この場合、油相成分は、上記カロテノイド色素に油脂を混合して、これを加熱溶解することによって調製することができる。

20 本発明で用いられる油脂としては、好適には食品分野で使用できる油脂が例示できる。例えば大豆油、ナタネ油、コーン油、またはやし油等の植物性油脂；牛脂、豚脂、鯨脂または魚油等の動物性油脂（海産物に由来する油脂を含む）を挙げることができる。なお、油脂を使用する場合は、酸化を防止する目的で、抽出トコフェロール、合成d1- $\alpha$ -トコフェロール、香辛料抽出物等の油溶性の酸化防止剤を配合することもできる。

25 油脂を用いる場合、その配合割合は特に制限されないが、配合する対象のカロテノイド色素100重量部に対して、通常0.1～1000重量部、好ましくは1～500重量部、より好ましくは5～200重量部の割合を例示することができる。

さらに、油相成分には、上記油脂の他に、任意成分として比重調整剤を配合することもできる。かかる比重調整剤としては、制限されないが、脂肪酸部分としては炭素数8～22の有機脂肪酸（例えば、ステアリン酸、

5 パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、オレイン酸またはリノール酸等）を有するショ糖脂肪酸エステル、またはこれらのショ糖脂肪酸エステルのアセチル化体（アセチル化ショ糖脂肪酸エステル）、並びにS A I B（Sucrose acetate isobutylate）などを例示することができる。

かくして調製される油相成分は、次いで、(ii)乳化剤と水相成分とともに

10 に混合して（混合工程）、さらに(iii)乳化処理に供される（乳化工程）。

#### (ii)混合工程

混合工程で用いられる乳化剤としては、特に制限されず、従来公知の単分子乳化剤及び高分子乳化剤を広く使用することができる。単分子乳化剤としては、例えば各種アニオン系およびカチオン系界面活性剤、グリセリン

15 脂肪酸エステル、ジグリセリン脂肪酸エステルやショ糖脂肪酸エステルなど非イオン系界面活性剤、レシチンなどのような両性界面活性剤などを挙げるることができる。高分子乳化剤としては、例えばアラビアガム、ガッティーガム又はアラビノガラクトン等の植物性天然ガム質、大豆ファイバーやコーンファイバーなどの水溶性ヘミセルロース、化工澱粉、デキストリン、

20 ペクチン、サポニン、レシチン、酵素処理レシチン、酵素分解レシチンなどを挙げるることができる。これらの乳化剤は1種若しくは2種以上を任意に組み合わせて使用することができる。

かかる乳化剤の配合割合は、特に制限されないが、通常最終乳化色素製

25 剤100重量%（液状乳化物換算）中に乳化剤が0.1～80重量%、好ましくは1～50重量%、より好ましくは2～40重量%の割合で含まれるような範囲を例示することができる。

水相成分としては、水を挙げるができるが、水以外に多価アルコールを含有していてもよい。かかる多価アルコールは水と混合して含水多価アルコール溶液として使用されるため、水と相溶性があるように水溶性で

あることが好ましい。多価アルコールとして、具体的には、プロピレングリコール等の二価アルコール類；グリセリン等の三価アルコール類；マルチトール、ラクチトール、パラチニット、エリスリトール、ソルビトール及びマンニトールなどの糖類を挙げることができる。これらは任意の割合

5       で水を混合して使用される。例えば、多価アルコールを配合する場合、その割合は、水100重量部に対して50～300重量部、好ましくは100～300重量部の範囲から適宜選択調整することができる。なお、必要に応じて、水相成分には、酸化防止剤を配合することもできる。ここで、酸化防止剤としては、食品添加物として用いられるものを広く用いること

10       ができる。例えば、制限はされないが、L-アスコルビン酸及びその塩等のアスコルビン酸類；エリソルビン酸及びその塩等のエリソルビン酸類；亜硫酸ナトリウムやピロ亜硫酸カリウムなどの亜硫酸塩類等；アスコルビン酸パルミチン酸エステルなどのアスコルビン酸エステル類；アオイ花抽出物、カンゾウ油性抽出物、食用カンナ抽出物、チョウジ抽出物、酵素分解リンゴ抽出物、精油除去ウイキョウ抽出物、セイヨウワサビ抽出物、セージ抽出物、セリ抽出物、チャ抽出物、ドクダミ抽出物、生コーヒー豆抽出物、ヒマワリ種子抽出物、ピメンタ抽出物、ブドウ種子抽出物、ブルーベリー葉抽出物、ヘゴ・イチョウ抽出物、ペパー抽出物、ホウセンカ抽出物、ヤマモモ抽出物、ユーカリ葉抽出物、リンドウ根抽出物、ルチン抽出物

15       (小豆全草、エンジュ、ソバ全草抽出物)等の各種植物の抽出物；その他、エラグ酸、クロロゲン酸、酵素処理ルチン、ルチン分解物(ケルセチン)、ルチン酵素分解物(イソクエルシトリン)、酵素処理イソクエルシトリン、菜種油抽出物、コメヌカ油抽出物、コメヌカ酵素分解物等を挙げることができる。

25       水相成分の配合割合は、特に制限されないが、通常、最終乳化色素製剤100重量% (液状乳化物換算) を占める水相成分の割合が、50～99重量%、好ましくは60～95重量%、より好ましくは70～90重量%の範囲となるような割合を例示することができる。

混合工程は、前述する(i)の工程で調製される油相成分と、上記乳化剤及

び水相成分とを混合することによって行うことができる。混合方法は特に制限されず、慣用の攪拌機を用いて攪拌することによって行うことができる。また混合する際の温度条件も特に制限されない。通常、室温から60℃、好ましくは20～60℃の範囲で適宜選択することができる。

- 5       なお、混合する油相成分の配合割合は、特に制限されないが、通常、最終乳化色素製剤100重量%（液状乳化物換算）を占める油相成分の割合が、0.5～50重量%、好ましくは1～40重量%、より好ましくは2～35重量%の範囲となるような割合を例示することができる。

(iii) 乳化工程

- 10       上記の(i)混合工程で得られる、少なくとも油相成分、乳化剤及び水相成分を含有する混合物は、次いで乳化工程に供される。ここで乳化処理は、特に制限されず慣用の方法で行うことができる。例えば油相成分、乳化剤及び水相成分とを攪拌混合した後、コロイドミル、高圧ホモジナイザー、  
15       マイクロフルイダーザー、ナノマイザー、ホモミキサー、ディスパーミル、超音波乳化機、または膜乳化機などの公知の乳化装置を用いて乳化することができる。

- かかる乳化処理によって得られる乳化色素製剤は、液状形態を有しているが、さらに乾燥工程または乾燥及び造粒工程に供することによって固体形態（例えば、粉末状または顆粒状等）に調製することができる。乾燥方法  
20       法としては、特に制限されず、スプレードライヤーなどの噴霧乾燥法、真空乾燥法、または凍結乾燥法等の方法を任意に用いることができる。造粒方法としても特に制限されず、流動、転動、解砕、噴霧若しくは攪拌等の湿式造粒法、または乾式造粒法を任意に用いることができる。

- 従って、本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、液状物であっても、さら  
25       にこれを乾燥処理することによって粉末状に調製されたものであっても、また乾燥・造粒処理によって顆粒状に調製されたものであってもよい。すなわち、本発明においてカロテノイド色素乳化製剤とは、乳化処理を経て調製される色素製剤を包括的に意味するものであり、最終形態を特に制限するものではない。

なお、本発明の乳化色素製剤、特に顆粒状の乳化色素製剤は、上記の造粒処理において他成分として希釈剤、担体またはその他の添加剤を配合して調製されてもよい。かかる希釈剤、担体及び添加剤としては、本発明の効果を妨げないことを限度として一般に色素製剤、特に乳化色素製剤に用いられるものを広く挙げることができ、例えばシュクロース、グルコース、デキストリン、アラビアゴム、水、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、水飴等を挙げることができる。

斯くして調製される本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、液状の形態を有する場合でも、後述の実験例 1 に示すようにそれ自体極めて乳化安定性に優れており、長期保存によって生じる乳化粒子のバラツキや乳化粒子の劣化による分離などといった不都合な現象が生じ難い。またこれゆえに多量のカロテノイド色素を高濃度に安定して含有することが可能である。本発明の乳化色素製剤（液状乳化物）中に配合することのできるカロテノイド色素の割合としては、0.01～50重量%、好ましくは0.05～40重量%、より好ましくは0.1～30重量%である。

通常の油性色素の乳化製剤の場合、配合する油性色素の量が5重量%以上、特に10重量%以上になると、長期保存によって生じる乳化粒子のバラツキや乳化粒子の劣化による分離という不都合な現象が生じる傾向がある。本発明によれば50重量%を好適な上限として20重量%以上、好ましくは15重量%以上、より好ましくは10重量%以上の割合でカロテノイド色素を配合しても上記のような不都合な現象が生じ難い点で極めて有用な色素乳化製剤である。

## II. 着色製品

本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、水性及び油性を問わず、食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、日用品または飼料等の各種製品の着色に広く使用することができる。

すなわち本発明は、着色料として上記本発明のカロテノイド色素乳化製剤を用いて着色されてなる食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、日用品及

び飼料等の各種製品を提供するものである。

- 5       なお、ここで化粧品としてはスキン化粧品（ローション、乳液、クリームなど）、口紅、日焼け止め化粧品、メイクアップ化粧品等を；医薬品としては各種錠剤、カプセル剤、ドリンク剤、トローチ剤、うがい薬等を；
- 10       医薬部外品としては歯磨き剤、口中清涼剤、口臭予防剤等を；日用品としては固形石けん、液体石けん、シャンプーまたはコンディショナー等を；また飼料としてはキャットフードやドッグフード等の各種ペットフード、観賞魚若しくは養殖魚の餌等を一例として挙げるができるが、これらに制限されるものではない。
- 15       好ましくは食品である。食品としてはカロテノイド色素で着色され得るものであれば特に制限されず、例えばアイスクリーム、アイスマルク、ラクトアイス、シャーベット、アイスキャンディー、氷菓等の冷菓類；乳飲料、乳酸菌飲料、清涼飲料、炭酸飲料、果汁飲料、野菜飲料、野菜・果実飲料、粉末飲料、ゼリー飲料、アルコール飲料、コーヒー飲料、紅茶飲料、
- 20       緑茶飲料、ブレンド飲料、スポーツ飲料、サプリメント飲料等の飲料類；カスタードプリン、スフレプリン、ミルクプリン及び果汁入りプリン等のプリン類、ゼリー、ババロア及びヨーグルト等のデザート類；チューインガムや風船ガム等のガム類（板ガム、糖衣状粒ガム）；マーブルチョコレート等のコーティングチョコレートの他、イチゴチョコレート、ブルーベリーチョコレート及びメロンチョコレート等の風味を付加したチョコレート等のチョコレート類；ハードキャンディー（ボンボン、バターボール、マーブル、タフィー、ドロップ等を含む）、ソフトキャンディー（キャラメル、ヌガー、グミキャンディー、マシュマロ等を含む）等のキャンディー類；ハードビスケット、クッキー、クラッカー、おかき、煎餅、シリアル
- 25       バーやヌガーバー等のバー状菓子、膨化スナックなどの焼き菓子類；コンソメスープ、ポタージュスープ等のスープ類；浅漬け、醤油漬け、塩漬け、味噌漬け、粕漬け、麴漬け、糠漬け、酢漬け、芥子漬、もろみ漬、梅漬け、福神漬、しば漬、生姜漬、梅酢漬け等の漬物類；セパレートドレッシング、ノンオイルドレッシング、ケチャップ、たれ、ソースなどのソ

ース類；ストロベリージャム、ブルーベリージャム、マーマレード、リンゴジャム、杏ジャム、プレザーブ等のジャム類；赤ワイン等の果実酒；シロップ漬のチェリー、アンズ、リンゴ、イチゴ、桃等の加工用果実；ハム、ソーセージ、焼き豚等の畜肉加工品；魚肉ハム、魚肉ソーセージ、魚肉すり身、蒲鉾、竹輪、はんぺん、薩摩揚げ、伊達巻き、鯨ベーコン等の水産練り製品；バター、マーガリン、チーズ、ホイップクリーム等の酪農・油脂製品類；うどん、冷麦、そうめん、ソバ、中華そば、スパゲッティ、マカロニ、ビーフン、はるさめ及びワンタン等の麺類；その他、各種総菜及び麩、田麩等の種々の加工食品を挙げることができる。好ましくは飲料や冷菓等の水性食品である。特に好ましくは飲料である。

食品、化粧品、医薬品、医薬部外品、日用品または飼料等の各種対象物に対して用いられる本発明のカロテノイド色素乳化製剤の割合は、製品の種類や目的、並びに希望する色調によって異なり、一概に規定できないが、製品100重量%中に通常0.01～10重量%の範囲から適宜選択して用いることができる。

本発明によれば、特に着色に高濃度のカロテノイド色素を含有する色素製剤を用いる場合、少量の色素製剤で足りるため、調製された着色製品は色素製剤に起因した着臭がないという有利な効果を得ることができる。また、本発明の着色料としてカロテノイド色素乳化製剤を用いることにより、特に飲料や冷菓等の食品；ローションや乳液等の化粧品；ドリンク、液体洗口液及び液体歯磨き等の医薬品または医薬部外品等の水性製品に使用した場合には、長期保存または滅菌処理などの苛酷条件下での不溶物の析出、沈殿またはネックリングなどの不都合な現象の発生を有意に抑制することができる。

25

### III. カロテノイド色素乳化製剤の製造方法

本発明は前述するカロテノイド色素乳化製剤の製造方法を提供する。具体的には、カロテノイド色素乳化製剤の製造は、色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を原料として用いて、(i)これに、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程（油相成分調製工程）、(ii)該油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程（混合工程）、及び(iii)得られた混合物を乳化する工程（乳化工程）を用いて実施することができる。

原料として使用するカロテノイド色素、及びその調整方法、上記の各工程、(i)油相成分調製工程、(ii)混合工程、及び(iii)乳化工程については、Iの章（カロテノイド色素乳化製剤、及びその製造に用いられるカロテノイド色素）で詳述した記載をここにも援用することができる。

#### IV. カロテノイド色素乳化製剤の乳化安定化方法

本発明はカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定化方法を提供する。

当該カロテノイド色素乳化製剤の乳化安定化は、原料色素として、色価が

$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を用いて、乳化色素製剤を調製することによって実施することができる。具体的には、上記カロテノイド色素を色素原料として用いて、(i)これに、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程（油相成分調製工程）、(ii)該油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程（混合工程）、及び(iii)得られた混合物を乳化する工程（乳化工程）を用いて乳化調製することによって実施することができる。

なお、ここでも原料として使用するカロテノイド色素、及びその調製方法、上記の各工程（(i)油相成分調製工程、(ii)混合工程、及び(iii)乳化工程）については、Iの章（カロテノイド色素乳化製剤、及びその製造に用いられるカロテノイド色素）で詳述した記載をそのまま援用することができる。

## V. 着色水性製品のネックリングまたは不溶物析出の発生抑制方法

本発明は水性製品をカロテノイド色素の乳化製剤を用いて着色する場合に生じ得る、乳化製剤の乳化粒子の劣化に起因したネックリングまたは不溶物析出の抑制方法を提供する。

- 5 当該方法は、カロテノイド色素の乳化製剤として前述する本発明のカロテノイド色素乳化製剤を用いることによって実施することができる。具体的には、色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

- 10 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を用いて、乳化調製して調製されたカロテノイド色素乳化製剤を用いて水性製品を着色することによって実施することができる。なお、着色は、水性製品の原料の一つとして、上記本発明のカロテノイド色素乳化製剤を用いて添加配合することによって行うことができ、具体的な操作については着色する製品の種類に応じて慣用方法に従って実施することができる。

- 15 ここで対象とする着色水性製品としては、特に制限されることなく、食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、日用品または飼料などに属する水性の製品を任意に挙げることができ、具体的には飲料や冷菓等の食品；ローションや乳液等の化粧品；ドリンク、液体洗口液及び液体歯磨き等の医薬品  
20 または医薬部外品等の水性製品を例示することができる。また、ここでも着色料として用いられるカロテノイド色素乳化製剤及びその配合割合については、Iの章（カロテノイド色素乳化製剤、及びその製造方法に用いられるカロテノイド色素）で詳述した記載をそのまま援用することができる。

25

### 実施例

以下に、本発明の構成ならびに効果をより明確にするために、実施例および比較例を記載する。但し本発明は、これらの実施例等に何ら影響されるものではない。なお、下記に記載する処方単位は特に言及しない限り、部は重量部を意味するものとする。

### 実施例 1 マリーゴールド色素の調製

マリーゴールドの花弁を乾燥し、*n*-ヘキサンにて抽出し、*n*-ヘキサンを留去してマリーゴールドの抽出物を取得した。この抽出物（色価＝2,500）100部に、95容量%のエタノール100部を加え、60℃で30分間混合した。これを1時間同温度で静置し、その後上澄みを除去し、沈降物を回収した。これにアセトン200部を添加し混合して沈殿物を溶解した後、5℃まで冷却し、次いでろ材を加えて不溶物をろ紙（ろ布）にてろ過した。

次いで得られた濾液よりアセトンを留去し、マリーゴールド色素30部を得た。このものの色価は6,500であり、色価を2,550とした場合の酸価は0.5、アセトン不溶部は0.4であった。

### 実施例 2 マリーゴールド色素乳化製剤（No.1）

実施例1記載の方法で調製した天然原料由来のマリーゴールド色素5部、抽出トコフェロール0.2部、ヤシ油5部及びSAIB（Sucrose acetate isobutylate）9.7部を混合して100℃に加熱溶解し、油相成分を調製した。一方、水50部にアラビアガム20部、L-アスコルビン酸0.1部、プロピレングリコール10部を配合して溶解し、水相成分を調製した。この水性成分に上記の油相成分を配合して混合し、高圧ホモジナイザーにて圧力450 kg/cm<sup>2</sup>で乳化し、液状のマリーゴールド色素乳化製剤（液状乳化物）を調製した。

### 実施例 3 マリーゴールド色素乳化製剤（No.2）

実施例1記載の方法で調製したマリーゴールド色素15部、抽出トコフェロール0.5部及びサラダ油14.5部を混合して100℃に加熱溶解して油相成分を調製した。一方、水150部にアラビアガム20部、デキストリン45部及びL-アスコルビン酸5部を配合して溶解し水相成分を調製した。この水性成分に上記の油相成分を配合して混合し、ディスパーミル（流量200 kg/h r）にて乳化した後、スプレードライヤーにて噴霧乾燥し、粉末状のマリーゴールド色素乳化製剤（粉末）を調製した。

比較例 1

色価が、 $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$  となるように調製したときの酸価が20、アセトン不溶部の割合が9.8重量%を示すマリーゴールド色素を用いる以外は、  
5 実施例 1 と同様にして、液状のマリーゴールド色素乳化製剤（液状乳化物）を調製した（比較品 1）。

比較例 2

色価が、 $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$  となるように調製したときの酸価が16.5、アセトン不溶部の割合が3.5重量%を示すマリーゴールド色素を用いる以外  
10 は、実施例 1 と同様にして、液状のマリーゴールド色素乳化製剤（液状乳化物）を調製した（比較品 2）。

比較例 3

色価が、 $E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$  となるように調製したときの酸価が3.7、アセトン不溶部の割合が14.5重量%を示すマリーゴールド色素を用いる以外  
15 は、実施例 1 と同様にして、液状のマリーゴールド色素乳化製剤（液状乳化物）を調製した（比較品 3）。

実験例 1 色素乳化製剤の保存安定性（乳化安定性）

上記実施例 2 で調製した本発明の色素製剤（発明品 1）と比較例 1、2、3 で調製した比較品 1、2、3 を乳化直後に 60℃ で 2 時間保存し、保存前後の乳化粒子の状態を粒度分布と顕微鏡観察によって評価した。結果を表 1 に示す。なお、粒度分布の測定は、（株）島津製作所製 レーザー回  
25 折式粒度分布測定装置 SALD-1100 を用いて行った。

〈表 1〉

|      | 60℃保存 | 粒度分布 |         |                        | 顕微鏡観察<br>乳化粒子の状態 |
|------|-------|------|---------|------------------------|------------------|
|      |       | Zn分布 | 粒径範囲    | 1.3 $\mu$ 以上の<br>粒子の割合 |                  |
| 発明品1 | 保存前   | 0.52 | 0.3-1.3 | 0%                     | 均一               |
|      | 保存後   | 0.52 | 0.3-1.3 | 0%                     | 均一               |
| 比較品1 | 保存前   | 0.70 | 0.3-3.7 | 20.8%                  | バラツキあり           |
|      | 保存後   | 1.07 | 0.3-3.7 | 39.6%                  | 粒子劣化、バラツキ多い      |
| 比較品2 | 保存前   | 0.60 | 0.3-2.6 | 12.9%                  | バラツキあり           |
|      | 保存後   | 0.80 | 0.3-3.7 | 25.4%                  | バラツキ多い           |
| 比較品3 | 保存前   | 0.77 | 0.3-3.7 | 25.6%                  | バラツキあり           |
|      | 保存後   | 0.92 | 0.3-3.7 | 33.7%                  | バラツキ多い           |

この結果から、本発明のカロテノイド色素乳化製剤（本発明品 1）は乳  
 化直後の乳化粒子が均一であり、また60℃で2時間保存した後も粒子の変  
 化が認められなかった。それに対して、比較品はいずれも乳化直後から乳  
 5 化粒子にバラツキがあった。特に酸価が10より大きく、しかもアセトン  
 不溶部の割合が5重量%より大きいものが最も状態が悪かった。また、酸  
 化が10より大きいか、またはアセトン不溶部の割合の5重量%より大き  
 いかの、いずれか一方であるものも安定性が低かった。60℃で2時間保存  
 した後は、乳化粒子の劣化によってもバラツキが増加していた。この結果  
 10 から、本発明のカロテノイド色素乳化製剤は乳化安定性に優れており、長  
 期間の保存においても乳化状態が変化しないものであることが確認された。

### 実験例 2

水120部に果糖ブドウ糖液糖130部とクエン酸2部を溶解し、これにカロ  
 テノイド色素乳化製剤として発明品 1 または比較品 1 をそれぞれ1部添加  
 15 して、清水にて全量1000部とした。これに炭酸ガスを吹き込んで混合し、  
 瓶に充填してこれを85℃にて20分間殺菌して炭酸飲料を調製した。これを  
 25℃にて1ヶ月間静置保存し、飲料の状態を観察した。その結果、カロテ  
 ノイド色素乳化製剤として比較品 1 を用いて調製した比較の飲料（比較飲  
 20 料）は、1ヶ月間放置するとネックリングや不溶物の析出（沈殿）を生じ、  
 商品価値がなくなった。一方、発明品 1 を用いて調製した本発明の飲料（発  
 明飲料）は、1ヶ月間放置後もネックリングや不溶物の析出（沈殿）を生

じず、保存安定性に優れていた。

試作例1 パイナップルゼリー

|    |                      |            |
|----|----------------------|------------|
|    | 1. 砂糖                | 8 (Kg)     |
| 5  | 2. 粉末水飴              | 10         |
|    | 3. 増粘多糖類             | 1          |
|    | 4. パイナップル果汁          | 2          |
|    | 5. クエン酸              | 0.2        |
|    | 6. L-アスコルビン酸         | 0.02       |
| 10 | 7. パイナップルフレーバー       | 0.15       |
|    | 8. マリーゴールド色素製剤（実施例1） | 0.04       |
|    | 9. 水                 | 残部         |
|    | 合 計                  | 100.0 (kg) |

15 水を攪拌しながら、1、2、及び3の成分からなる粉末混合物を加え、80℃で10分間加熱溶解した。これに4～8の成分を加えて攪拌し、容器に充填して85℃で30分間殺菌した。これを冷却してパイナップルゼリーを調製した。得られたパイナップルゼリーは、乳化色素製剤由来の異臭等も認められず、長期間安定な色調を示し、褪色等も認められなかった。

20 試作例2 パウンドケーキ

|    |                      |            |
|----|----------------------|------------|
|    | 1. 薄力粉               | 120 (Kg)   |
|    | 2. 砂糖                | 100        |
|    | 3. 無塩バター             | 100        |
|    | 4. 全卵                | 100        |
| 25 | 5. ホワイトラム（ラム酒）       | 10         |
|    | 6. レモン果汁             | 2          |
|    | 7. マリーゴールド色素製剤（実施例2） | 0.4        |
|    | 8. レモン香料             | 0.4        |
|    | 合 計                  | 432.8 (kg) |

3の成分をホイッパーでクリーム状にした。これに2及び4の成分を加えて混合し、さらにこの中に1の成分を加えて混合し、次いで5～8の成分を加えて均一にした。これをケーキ型に流し込み、オーブンで160℃で50分間焼成した。得られたパウンドケーキは、加熱による色素の変性等も特に認められず安定な色調を示していた。

5

### 試作例3 ハードキャンディー

|    |                       |             |
|----|-----------------------|-------------|
|    | 1. 砂糖                 | 60 (Kg)     |
|    | 2. 水飴                 | 40          |
| 10 | 3. 水                  | 20          |
|    | 4. クエン酸               | 0.4         |
|    | 5. L-アスコルビン酸          | 0.01        |
|    | 6. マリーゴールド色素製剤 (実施例1) | 0.02        |
|    | 7. パイナップル香料           | 0.15        |
| 15 | 調製後の重量                | 100.00 (kg) |

1～3の成分を混合して155℃まで加熱し、溶解した。これを125℃まで冷却し、4～7の成分を添加混合して、成型し、ハードキャンディーを調製した。得られたキャンディーは、異臭も認められず、色調も長期間安定であった。

### 20 試作例4 レモンシャーベット

|    |                       |             |
|----|-----------------------|-------------|
|    | 1. 砂糖                 | 19 (Kg)     |
|    | 2. 粉末水飴               | 3.5         |
|    | 3. クエン酸               | 0.25        |
|    | 4. レモン果汁              | 5           |
| 25 | 5. マリーゴールド色素製剤 (実施例1) | 0.08        |
|    | 6. レモン香料              | 0.15        |
|    | 7. 水                  | 残量          |
|    | 合計                    | 100.00 (kg) |

1及び2の成分を粉末混合して、水を添加して85℃、10分間加熱殺菌した。

これを5℃まで冷却し、エージングした。3～6の成分を添加混合して、オーパーラン40%でフリージングし、レモンシャーベットを調製した。得られたシャーベットは、長期間安定な色調を維持していた。

5 試作例 5 バナナグミキャンディー

|    |     |                     |          |
|----|-----|---------------------|----------|
|    | 1.  | ゼラチン                | 8 (kg)   |
|    | 2.  | 水                   | 16       |
|    | 3.  | 砂糖                  | 25       |
|    | 4.  | 水飴                  | 40       |
| 10 | 5.  | ソルビトール              | 20       |
|    | 6.  | 水                   | 9        |
|    | 7.  | クエン酸                | 0.7      |
|    | 8.  | L-アスコルビン酸           | 0.05     |
|    | 9.  | マリーゴールド色素製剤 (実施例 1) | 0.12     |
| 15 | 10. | バナナ果汁               | 1        |
|    | 11. | バナナ香料               | 0.1      |
|    | 合 計 |                     | 100 (kg) |

1の成分を水(2)で十分に膨潤させた後、加熱溶解した。3～6の成分をBrix85°になるまで煮詰め、これにゼラチンを添加し、7～11の成分を順次添加した。約80℃まで冷却し、泡を浮き上がらせて除去した。これをスターチモルドに充填して、乾燥してグミキャンディーを調製した。得られたグミキャンディーは長期間安定な色調を維持することができ、また、色素由来の異臭も認められなかった。

25 試作例 6 レモン飲料

|  |    |                     |           |
|--|----|---------------------|-----------|
|  | 1. | 果糖部ブドウ糖液糖           | 13.3 (Kg) |
|  | 2. | ビタミンC               | 0.1       |
|  | 3. | クエン酸                | 0.2       |
|  | 4. | マリーゴールド色素製剤 (実施例 1) | 0.1       |

|          |             |
|----------|-------------|
| 6. レモン香料 | 0.1         |
| 7. 水     | 残量          |
| 合計       | 100.00 (kg) |

- 1~5の成分を混合して水を添加して飲料調製液を調製し、これを瓶に充填して85℃で10分間加熱殺菌した。これを5℃まで冷却静置した。冷却静置しても不溶物の析出やネックリング等の発生は認められなかった。また、室温で保存した場合も異臭の発生がなく、長期間安定な色調を維持していた。

#### 産業上の利用可能性

- 10 本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、それ自体乳化安定性に優れているため、より多くのカロテノイド色素を安定して含有する製剤として提供することができる。すなわち、本発明によれば、天然原料から調製されるカロテノイド色素を高濃度に含有する色素製剤を提供することができる。これによって、着色使用量が低減できるため、色素製剤の基剤等に由来して
- 15 生じる臭いや味の問題を解消することができる。

- また、本発明のカロテノイド色素乳化製剤は、飲料などの水性製品に適用した場合にも、不溶物の析出やネックリングなどの不都合な現象を生じることのない安定性に優れた製剤である。よって、当該色素製剤を配合して調製された製品は、長期保存や滅菌処理によっても不溶物の析出や
- 20 ネックリング等の不都合を生じない、安定性の優れたものとして提供できる。

請求の範囲

## 1. 色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

- 5 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素。

## 2. 色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

- 10 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を、乳化調製して得られるカロテノイド色素乳化製剤。

## 3. 下記の工程：

- 15 (i) 上記カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程、  
(ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び  
(iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程  
20 を経て調製される請求項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤。

## 4. さらに、

- (iv) 上記(iii)の工程で得られた液状の乳化物を乾燥する工程、または乾燥して造粒する工程  
25 を経て調製される請求項3に記載のカロテノイド色素乳化製剤。

5. 液状、粉末状、または顆粒状のいずれかの形態を有する製剤である請求項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤。

6. カロテノイド色素乳化製剤100重量%中にカロテノイド色素を0.01~50重量%の割合で含有する請求項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 5 7. 原料として用いるカロテノイド色素が、デュナリエラカロチン、ニンジンカロチン、パーム油カロチン、トマト色素、マリーゴールド色素、パプリカ色素、ヘマトコッカス藻色素、オレンジ色素、オキアミ色素及びファフィア色素よりなる群から選択されるいずれか少なくとも1種である請求項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤。
- 10 8. 請求項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤を用いて着色してなる、食品、医薬品、医薬部外品、化粧品、日用品及び飼料よりなる群から選択される製品。
- 15 9. 食品である請求項8に記載の製品。
10. 原料として、色価が
- $$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$
- 20 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を用いて、これを乳化することを含む、カロテノイド色素乳化製剤の製造方法。
- 25 11. カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(1)油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2)アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(3)酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(4)低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(5)親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾雑物を析

出させて除去する方法、(6)分子蒸留装置を用いて精製する方法、及び(7)二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも1種の方法で処理して、色価が

5 
$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下でアセトン不溶部の割合が5重量%以下を示すカロテノイド色素を取得し、これを乳化することを含む、請求項10に記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

10 12. 下記の工程：

(i) 上記カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程、

(ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び

15 (iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程を有する、請求項10に記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

13. さらに、

20 (iv) 上記(iii)の工程で得られた液状乳化物を乾燥する工程、または乾燥して造粒する工程

を有する、請求項10に記載のカロテノイド色素乳化製剤の製造方法。

14. 乳化調製する原料のカロテノイド色素として、色価が

25 
$$E^{10\%}_{1\text{cm}} = 2550$$

となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素を用いることを特徴とする、液状カロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。

15. カロテノイド含有動植物またはカロテノイド産生微生物から得られ

- るカロテノイド抽出物を、(1)油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2)アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、(3)酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去する方法、(4)低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノイド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去する方法、(5)親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶解し、夾雑物を析出させて除去する方法、(6)分子蒸留装置を用いて精製する方法、及び(7)二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、よりなる群から選択される少なくとも1種の方法で処理して、
- 5
- 10 色価が、 $E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$   
となるように調整した場合に、酸価が10以下でアセトン不溶部の割合が5重量%以下を示すカロテノイド色素を取得し、これを乳化調製する原料のカロテノイド色素として用いる、請求項14に記載のカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。
- 15
16. (i) カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油相成分を調製する工程、  
(ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する工程、及び
- 20 (iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程  
を経てカロテノイド色素乳化製剤を調製することを特徴とする、請求項14に記載のカロテノイド色素乳化製剤の乳化安定方法。
- 25 17. 着色料として請求項2に記載のカロテノイド色素乳化製剤を用いて水性製品を着色することを特徴とする、乳化色素製剤の乳化粒子の劣化によって生じる水性製品のネックリングまたは不溶物析出の抑制方法。
18. 水性製品が飲料である請求項17に記載するネックリングまたは不溶物析出の抑制方法。

## 19. 色価が

$$E_{1\text{cm}}^{10\%} = 2550$$

5 となるように調整した場合に、酸価が10以下、アセトン不溶部の割合が5重量%以下を示す天然由来のカロテノイド色素の、カロテノイド色素乳化剤の製造のための使用。

20. カロテノイド色素が、カロテノイド含有動植物またはカロテノイド  
10 産生微生物から得られるカロテノイド抽出物を、(1)油脂または有機溶媒で抽出する方法、(2)アルカリで加水分解し、水洗して夾雑物を除去する方法、  
(3)酸または水を添加して加熱し、遠心分離してガム質やタンパク質を除去  
する方法、(4)低級モノアルコールを加えてアルコールシスしてカロテノ  
15 ド含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで水洗して夾雑物を除去す  
る方法、(5)親水性溶媒で洗浄し、得られたカロテノイドを冷アセトンに溶  
解し、夾雑物を析出させて除去する方法、(6)分子蒸留装置を用いて精製す  
る方法、及び(7)二酸化炭素を使用した超臨界流体で抽出する方法、より  
20 なる群から選択される少なくとも1種の方法で処理して得られるものであ  
る、請求項19に記載するカロテノイド色素のカロテノイド色素乳化剤  
の製造のための使用。

20

21. カロテノイド色素乳化剤の製造が、下記の工程(i)~(iii)を有するものである請求項20に記載する、カロテノイド色素のカロテノイド色素  
25 乳化剤の製造のための使用：

(i) カロテノイド色素に、必要に応じて油脂を混合して、加熱溶解して油  
相成分を調製する工程、

(ii) 上記(i)の工程で得られた油相成分に乳化剤及び水相成分を混合する  
工程、及び

(iii) 上記(ii)の工程で得られた混合物を乳化する工程。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP02/05975

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09B61/00, 67/54, A23L1/272

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09B61/00, 67/54, A23L1/272

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 8-168356 A (Lion Corp.),<br>02 July, 1996 (02.07.96),<br>Claims; Par. Nos. [0007], [0010]<br>(Family: none)           | 1-21                  |
| X<br>Y    | JP 61-264061 A (Nisshin Flour Milling Co., Ltd.),<br>21 November, 1986 (21.11.86),<br>Claims; examples<br>(Family: none) | 1<br>2-21             |
| Y         | JP 56-11961 A (T. Hasegawa Co., Ltd.),<br>05 February, 1981 (05.02.81),<br>Claims<br>(Family: none)                      | 2-21                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "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  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "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<br>07 August, 2002 (07.08.02) | Date of mailing of the international search report<br>27 August, 2002 (27.08.02) |
|---|--|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No.  | Telephone No.      |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl.<sup>7</sup> C09B61/00, 67/54, A23L1/272

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.<sup>7</sup> C09B61/00, 67/54, A23L1/272

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)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | JP 8-168356 A(ライオン株式会社) 1996.07.02<br>特許請求の範囲, [0007], [0010] (ファミリーなし) | 1-21             |
| X<br>Y          | JP 61-264061 A(日清製粉株式会社) 1986.11.21<br>特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)           | 1<br>2-21        |
| Y               | JP 56-11961 A(長谷川香料株式会社) 1981.02.05<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                | 2-21             |

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                                 | 「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     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」 同一パテントファミリー文献   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |   |

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 国際調査を完了した日<br>07.08.02 | 国際調査報告の発送日<br>27.08.02 |
|------------------------|------------------------|

|  |  |         |
|--|--|---------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>爾見 武志 印<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3443 | 4H 9547 |
|--|--|---------|