

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/167008 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 9/00 (2006.01) *A61K 8/49* (2006.01)
A23L 2/00 (2006.01) *A61K 8/60* (2006.01)
A23L 27/10 (2016.01) *A61Q 13/00* (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052873
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 1 日(01.02.2016)
- (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 2015-081560 2015 年 4 月 13 日(13.04.2015) JP
特願 2015-174035 2015 年 9 月 3 日(03.09.2015) JP
- (71) 出願人: アサヒビール株式会社(ASAHI BREWERIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1308602 東京都墨田区吾妻橋一丁目 2 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 たまみ(SUZUKI Tamami); 〒3020106 茨城県守谷市緑 1 丁目 1 番 2 1 号 アサヒビール株式会社 酒類開発研究所内 Ibaraki (JP). 田中 善久(TANAKA Yoshihisa); 〒3020106 茨城県守谷市緑 1 丁目 1 番 2 1 号 アサヒビール株式会社 酒類開発研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIMONENE-CONTAINING PRODUCT, SCENTED COMPOSITION, AND METHOD FOR SUPPRESSING GENERATION OF DETERIORATION ODOR

(54) 発明の名称: リモネン含有製品、香料組成物および劣化臭生成抑制方法

(57) Abstract: This limonene-containing product includes limonene and a polyphenol component, wherein the polyphenol component is one or more selected from the group consisting of proanthocyanidins, ellagitannins, and gallotannins.

(57) 要約: 本発明のリモネン含有製品は、リモネンと、ポリフェノール成分とを含む製品であって、前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上のポリフェノール成分である。



WO 2016/167008 A1

明 細 書

発明の名称：

リモネン含有製品、香料組成物および劣化臭生成抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、リモネン含有製品、香料組成物および劣化臭生成抑制方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、シトラスフレーバーを飲料等に添加することにより、飲料等にレモンのような柑橘類特有の風味を加えることが広くなされている。また、このような柑橘類特有の風味を加えることにより、この飲料等を飲用した者にすっきりとした爽快感を与えることができる。

[0003] ここで、このようなシトラスフレーバーに含まれる香気成分は、加熱を行うこと、あるいは長期的に保存することにより他の成分に変換されてしまうことが知られている。また、このような知見に対する対策を行った例として以下のような技術が知られている。

[0004] たとえば、特許文献1にはシトラールを加熱等した際に生じる、p-メチルアセトフェノン等の生成を抑制するために、カリン、マンゴー、マンゴスチン、ミロバラン、ザクロまたはカカオから溶媒抽出された抽出物や、エピカテキン、エピカテキンガレート、エピガロカテキンガレート、酵素処理ルチン、クエルセチン、フェルラ酸、カフェー酸、ローズマリン酸、シリンガ酸または没食子酸を添加する技術が開示されている。

[0005] その他、アシタバ、アボカド、オオバコ等の溶媒抽出物を用いてシトラールやシトラール含有製品の劣化臭の生成を抑制する技術（特許文献2参照）や、バンレイシ属植物の果皮の溶媒抽出物を香料劣化抑制剤として用いる技術が知られている（特許文献3参照）。

[0006] また、特許文献4には、エリオシトリンまたはエリオシトリン含有物をシトラールやリモネンのフレーバー成分の劣化防止剤として用いる技術が開示

されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-180081号公報

特許文献2：特開2004-18613号公報

特許文献3：特開2004-292778号公報

特許文献4：特開2001-61461号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らは、上述のシトラスフレーバーに含まれる香気成分のうち、リモネンを効果的に劣化抑制する技術の開拓を目指し、検討を行った。

ここで、上記の文献のうち、特許文献1～3に開示される技術は、シトラールに対して劣化臭の生成を抑制することができることが示されているものの、リモネンに対して劣化を抑制できるかは不明であった。

また、特許文献4に開示される技術について、エリオシトリンを30%含むエリオシトリン含有物によりリモネンの残存率を高めることができることが示されている。しかしながら、このエリオシトリン含有物の添加量として200ppm（有効成分として60ppm）もの添加量が必要となり、少量でも効果的にリモネンの劣化抑制ができる技術を開拓するだけの余地があった。

[0009] このような事情を鑑み、本発明はリモネンの香気を効果的に保つための劣化臭生成抑制方法、また、リモネンの劣化臭の生成が十分に抑制された製品を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討したところ、リモネンを含有する製品に、特定のポリフェノールを作用させた際、極めて顕著な劣化臭抑制作用が発揮されることを見出した。

また、このように顕著な劣化臭抑制作用をもたらすことから、限られた添加量であっても十分に劣化臭の生成を抑制することができる。

また、このような知見に基づくことにより、リモネンを含有する製品として、その劣化臭の生成が十分に抑制された製品を実現することができる。

[0011] すなわち、本発明によれば、

リモネンと、ポリフェノール成分とを含むリモネン含有製品であって、
前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる１種又は２種以上のポリフェノール成分である、リモネン含有製品が提供される。

[0012] また、本発明によれば、

リモネンと、ポリフェノール成分とを含有する香料組成物であって、
前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる１種又は２種以上のポリフェノール成分である、香料組成物が提供される。

[0013] また、本発明によれば、

リモネンを含有する製品における劣化臭生成抑制方法であって、
当該方法は、前記製品に対して、ポリフェノール成分を添加するものであり、
前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる１種又は２種以上のポリフェノール成分である、劣化臭生成抑制方法が提供される。

発明の効果

[0014] 本発明の劣化臭生成抑制方法においては、リモネンを含有する製品に対して、特定のポリフェノール成分を添加することで劣化臭の生成を抑制する。

ここで、この特定のポリフェノール成分は、従来存在する添加剤よりも顕著にリモネンの劣化を抑制することができ、少量の添加であっても十分に効果を発揮することができる。

また、このような知見に基づき、リモネンを含有する製品として、その劣

化臭の生成が十分に抑制された製品を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施の形態に基づいて説明する。

[0016] (劣化臭生成抑制方法)

まず、本実施形態に係る劣化臭生成抑制方法について説明する。

本実施形態の劣化臭生成抑制方法は、以下に示されるものである。

リモネンを含有する製品における劣化臭生成抑制方法であって、

当該方法は、前記製品に対して、ポリフェノール成分を添加するものであり、

前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のポリフェノール成分である、劣化臭生成抑制方法。

[0017] すなわち、本実施形態に係る劣化臭生成抑制方法は、リモネンを含有する製品に対して、特定のポリフェノール成分を添加するものであり、これによって、リモネンに対して加熱や長期保存を行った際に生じる劣化臭成分の生成を抑制することができる。

[0018] ここで、本実施形態の劣化臭生成抑制方法に用いられる特定のポリフェノール成分は、極めて高い劣化臭生成抑制作用を示す。

一方、ポリフェノールは一般的に渋みを呈することが知られており、たとえば飲料や食品等のリモネン含有製品に対して、少量のポリフェノールを添加する場合は良好な後味を付与することができる。

すなわち、このポリフェノール成分は限られた添加量であっても十分な劣化臭生成抑制作用を示すことから、たとえば、飲料や食品等のリモネン含有製品に対して、ポリフェノール成分に由来する良好な後味を付与しつつ、リモネンの劣化を抑制することができる。

[0019] (リモネンを含有する製品)

本実施形態に係るリモネンを含有する製品は、リモネンを含ませることのできる製品の中から適宜選択することができる（以下、この「リモネンを含

有する製品」について「リモネン含有製品」または、単に「製品」とも称する。)。

このリモネンを含有する製品として、より具体的には、リモネンを含む飲料や食品、また、香粧品を挙げることができる。

本実施形態においては、後述する特定のポリフェノール成分を含有させることによりリモネンに由来する劣化臭成分の生成が抑制された製品が提供される。

[0020] 飲料としては、清涼飲料、アルコール飲料、乳酸菌飲料、無果汁飲料、果汁入り飲料、紅茶、緑茶、栄養ドリンクなどの飲料が挙げられ、食品としては、アイスクリームや飴、ガム等の菓子類、ドレッシング等の調味料類等が挙げられる。また、香粧品としては、香水や化粧品、入浴剤、芳香剤、洗剤、洗口剤等を例示することができる。

これらのなかでも、本実施形態の劣化臭生成抑制方法は、製品が飲料である場合にとくに好ましく用いられる。

以下、リモネン含有製品が飲料である場合を例示して、説明を続ける。

[0021] 本実施形態に係る飲料としてはアルコール飲料であってもよく、またノンアルコール飲料であってもよい。なお、アルコール飲料としてのアルコール濃度の下限値は、たとえば1%以上であり、好ましくは2%以上であり、より好ましくは3%以上である。

また、アルコール飲料としてのアルコール濃度の上限値は、たとえば25%以下であり、好ましくは20%以下である、より好ましくは18%以下である。ここで、アルコール濃度の単位は容量(v/v)%である。

[0022] 本実施形態に係る飲料のpHに関して、リモネンは、飲料のpHが低くなるほど、変性を起こしやすくなり、結果として、劣化臭を招く化合物を生成しやすくなる傾向がある。

このことから、本実施形態に係る劣化臭生成抑制方法においては、飲料が酸性、すなわち、飲料のpHが7未満である場合に、その効果が顕著なものとなる。同様の観点から、飲料のpHを6未満とすることもできるし、pH

を5未満とすることもできる。

なお、飲料のpHは公知の方法に従って測定することができ、例えば、東亜ディーケーケー社製のpHメーター HM-30R等を用いて測定することができる。

[0023] また、上記のようなpHに調整するために、適宜、飲料に対してpH調整剤を添加することもできる。このpH調整剤としては、設計する製品に合わせて適宜選択すればよいが、例えばクエン酸のようなカルボン酸やクエン酸ナトリウムのようなカルボン酸塩等が挙げられる。

また、このpH調整剤は、製品のpHを逐次観測しながら、添加量を調整すればよい。

[0024] 本実施形態の劣化臭生成抑制方法においては、加熱時や保存時において、劣化成分がリモネンから生成することを抑制する。

たとえば、本実施形態の劣化臭生成抑制方法においては、加熱時や保存時においてリモネンから発生するp-サイメンの生成を抑制する。

本発明者らは、このp-サイメンに由来する灯油のような臭いがリモネンの香気を損なう原因となることを見出した。また、本実施形態の劣化臭生成抑制方法によりこのp-サイメンの生成を効果的に抑制できることから、結果として、効果的にリモネンの香気を保つことができることを見出した。

[0025] 本実施形態において、製品の全体におけるリモネンの含有量は、設計する製品に合わせて適宜設定することができる。

このリモネンの含有量の下限值としては、たとえば製品の全体に対して0.05ppm以上であり、好ましくは0.1ppm以上であり、より好ましくは0.5ppm以上である。

また、リモネンの含有量の上限值は、たとえば製品の全体に対して3,000ppm以下であり、好ましくは2,000ppm以下であり、より好ましくは1,000ppm以下である。ここで、ppmは質量比である。

[0026] なお、本実施形態の劣化臭生成抑制方法は、製品の用途等に応じて、上記のリモネン以外にも各種フレーバーを組み合わせる加えることができる。

[0027] (ポリフェノール成分)

続いて、本実施形態の劣化臭生成抑制方法に用いられるポリフェノール成分について説明する。

[0028] 本実施形態の劣化臭生成抑制方法に用いられるポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のポリフェノール成分である。

[0029] プロアントシアニジンは、エピカテキン、カテキン、エピガロカテキン、ガロカテキンが複数個重合した構造を有するポリフェノールであり、その具体例としては、プロシアニジンA1 (Procyanidin A1)、プロシアニジンA2 (Procyanidin A2)、プロシアニジンB1 (Procyanidin B1)、プロシアニジンB2 (Procyanidin B2)、プロシアニジンB3 (Procyanidin B3)、プロシアニジンC1 (Procyanidin C1)、プロシアニジンC2 (Procyanidin C2)、プロデルフィニジンB1 (Prodelphinidin B1)、プロデルフィニジンB2 (Prodelphinidin B2)、プロデルフィニジンB3 (Prodelphinidin B3) 等が挙げられる。

また、本実施形態のプロアントシアニジンにおけるカテキンの重合態様としては、上で列挙した化合物群の態様に限定されるものでなく、その位置異性体も含まれるものである。また、プロアントシアニジンにはガロイル化されたもの、配糖体化されたものも存在しており、これらも同様の効果を示すと考えられる。

また、劣化臭生成抑制作用の向上等を目的として、プロアントシアニジンに対して特定の化学変換を行った誘導体も本実施形態の劣化臭生成抑制方法に適用することができる。

本実施形態の劣化臭生成抑制方法においては、上記のプロアントシアニジンのうち、プロシアニジンB2、プロシアニジンB1、プロシアニジンC1がとくに好ましく用いられる。

[0030] エラジタンニンとしては加水分解によりエラグ酸を与える、ヘキサヒドロキシジフェニル基、サングイソルボイル基、ガロイル基を有する化合物が挙げられる。

具体的には、プニカラジン (Punicalagin)、プニカリン (Punicalin)、カスタラジン (Castalagin)、ベスカラジン (Vescalagin)、オイゲニン (Eugenin)、サングイインH-1 (Sanguin H-1)、サングイインH-4 (Sanguin H-4)、2, 3-ヘキサヒドロキシジフェノイルグルコース (2, 3-hexahydroxydiphenoyl glucose)、4, 6-ヘキサヒドロキシジフェノイルグルコース (4, 6-hexahydroxydiphenoyl glucose)、ケブラグ酸 (Chebulagic acid)、ゲラニン (Geranin)、グラナチンA (Granatin A)、グラナチンB (Granatin B)、エラエオカルプシン (Elaeocarpusin)、コリラギン (Corilagin)、コルヌシインA (Cornusinin A)、コルヌシインB (Cornusinin B)、アグリモニン (Agrimonin)、エンブリカニン (Emblicanin)、プニグルコニン (Punigluconin)、テリマグランジンI (Tellimagrandin I)、テリマグランジンII (Tellimagrandin II)、カスアリクチン (Casuarictin)、ペデュンクラギン (Pedunculagin)、ケブリン酸 (Chebulic acid) 等が挙げられる。

本実施形態の劣化臭生成抑制方法においては、上記のエラジタンニンのうち、プニカラジン、プニカリン、カスタラジン、ベスカラジン、オイゲニン、テリマグランジンI、テリマグランジンIIが好ましく用いられる。また、これらの中でもプニカラジン、オイゲニン、テリマグランジンIがとくに好ましく用いられる。

[0031] ガロタンニンとしては、タンニン酸 (tannic acid)、ハマメ

リタンニン (Hamamelitannin)、モノガロイルグルコース (monogalloylglucose)、ジガロイルグルコース (digalloylglucose)、トリガロイルグルコース (trigalloylglucose)、テトラガロイルグルコース (tetragalloylglucose)、ペンタガロイルグルコース (pentagalloylglucose)、ヘキサガロイルグルコース (hexagalloylglucose)、ヘプタガロイルグルコース (heptagalloylglucose)、オクタガロイルグルコース (octagalloylglucose)、ノナガロイルグルコース (nongagalloylglucose)、デカガロイルグルコース (decagalloylglucose)、ウンデカガロイルグルコース (undecagalloylglucose)、ドデカガロイルグルコース (dodecagalloylglucose) 等が挙げられる。

本実施形態の劣化臭生成抑制方法においては、上記のガロタンニンのうち、タンニン酸、ハマメリタンニンがとくに好ましく用いられる。

[0032] 本実施形態の劣化臭生成抑制方法においては、上記のポリフェノール成分をリモネン含有製品に対して添加することで達成される。

その添加量は、適用させる製品の種類等に応じ適宜設定することができるが、リモネン含有製品全体に対して、たとえば0.01ppm以上であり、好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは0.5ppm以上、さらに好ましくは1ppm以上である。ポリフェノール成分の添加量をこのように設定することでリモネンの劣化を十分に抑制することができる。

また、ポリフェノール成分の添加量の上限値はとくに限定されないが、たとえばリモネン含有製品全体に対して30,000ppm以下である。

また、リモネン含有製品が飲料や食料品である場合、良好な後味を付与する観点から、このポリフェノール成分の添加量の上限値を3,000ppm以下とすることができ、より好ましくは1,000ppm以下とすることができ、さらに好ましくは500ppm以下とすることができる。

また、上記のポリフェノール成分は従来存在する添加剤よりも顕著にリモネンの劣化を抑制することができるため、ポリフェノール成分の添加量の上限値は100ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下とすることができる。これにより、リモネン含有製品の香気を効果的に保ちつつ、リモネン含有製品の本来の風味をより効果的に保つことができる。

[0033] (香料組成物)

上述の劣化臭生成抑制方法においては、リモネンを含有する製品に対して、特定のポリフェノールを添加する態様を示したが、他の実施形態として、事前にリモネンと、ポリフェノール成分とを含有する香料組成物を調製しておき、この香料組成物を各種製品に添加することで所望の効果を発現することもできる。

[0034] このような香料組成物は、たとえばリモネン100質量部に対して、上記のポリフェノール成分を0.001質量部以上含むものであり、より好ましくは0.01質量部以上含むものであり、さらに好ましくは0.1質量部以上、殊更好ましくは1質量部以上、特に好ましくは10質量部以上含むものである。

なお、本実施形態に係る香料組成物は、必ずしも全体として均一である必要はなく、ポリフェノール成分が固体状で混合されていてもよい。

また、本実施形態に係る香料組成物に含まれるポリフェノール成分の上限値は、たとえば、リモネン100質量部に対して、60,000,000質量部以下であり、好ましくは6,000,000質量部以下である。

[0035] ここで、先述の通り、リモネンは加熱時や長期保存時、また、pHの低い環境におかれることにより、変性を招きやすくなる。これに対し、本実施形態の香料組成物においては、ポリフェノール成分を添加することで十分にリモネンの劣化を抑制することができる。

この香料組成物に関する具体的な態様として、香料組成物を不活性ガスとともに容器に収容した上で密閉し、冷暗所に保管することが、シトラスフレ

ーバー固有の香気を保つ観点から好ましい態様である。

[0036] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0037] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0038] まず、本実施例項において、飲料中に含まれる成分の量はガスクロマトグラフィ（GC）分析を用いて定量を行っている。この分析の手順は以下に示す通りである。

（サンプル作製方法）

試料を50.0g秤量し、内部標準として2-オクタノールを100 μ L添加した上で、50mLの水で希釈を行う。これとは別にジクロロメタン（5mL）、エタノール（5mL）、水（20mL）にて順次コンディショニングを行った固相（Waters社製Oasis HLB 200mg/6cc）を準備し、上で得られた希釈試料に含まれる有機成分を全量吸着させる。その後、ジクロロメタン5mLにて溶出を行い、この溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、その上清をスピッツ管に移注して窒素パージにて200 μ Lまで濃縮し、分析用のサンプルを作製する。なお、試料調製は2点並行して行う。

（定量方法）

この分析用のサンプルは以下に示す条件にて、GC分析を行う。試料中の成分量は内部標準として用いた2-オクタノールのピークとの面積比から計算する。また、同一試料について2点並行で行った分析値の平均値を試料中の成分量であるものとして定量を行う。

（GC条件）

機器名：Agilent Technologies社製 5973 inert Mass Selective Detector

カラム：DB-WAX（60m $\times$ 0.25mm, 0.25 μ m）

オープン温度：40℃（1min）－（3℃/min）－210℃（3min）

流量：1mL/min

インジェクション温度：250℃

インジェクション量：1μL

スプリット比：10：1

[0039]（実施例1）

モデル液として、アルコール濃度5.0%、リモネン10ppmを含む飲料を用意し、この飲料のpHを、クエン酸およびクエン酸三ナトリウムを用いてpHが3.0となるように調整した。なお、ここでpHは東亜ディーケーケー社製のpHメーター HM-30Rを用いて測定した。

この飲料に対し、プロアントシアニジンに属するポリフェノールであるプロシアニジンB2を飲料全体の0.1ppmとなるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて7日間静置した。静置後、飲料に含まれるp-サイメンの量を定量した。

このp-サイメンの含有量について、後述する比較例1における含有量の比として表1に示した。

[0040]（実施例2）

実施例1の方法において、プロシアニジンB2の添加量を1.0ppmに調整する以外は、実施例1と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれるp-サイメンの量を定量した。結果は表1に示した。

[0041]（実施例3）

実施例1と同様の方法で調製した飲料に対して、エラジタンニンに属するポリフェノールであるプニカラジンを、飲料全体の0.1ppmとなるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて7日間静置した。静置後、飲料に含まれるp-サイメンの量を定量した。

このp-サイメンの含有量について、後述する比較例1における含有量の比として表1に示した。

[0042] (実施例 4)

実施例 3 の方法において、プニカラジンの添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 3 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-サイメンの量を定量した。結果は表 1 に示した。

[0043] (実施例 5)

実施例 1 と同様の方法で調製した飲料に対して、ガロタンニンに属するポリフェノールであるタンニン酸を、飲料全体の 0.1 ppm となるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて 7 日間静置した。静置後、飲料に含まれる p-サイメンの量を定量した。

この p-サイメンの含有量について、後述する比較例 1 における含有量との比として表 1 に示した。

[0044] (実施例 6)

実施例 5 の方法において、タンニン酸の添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 5 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-サイメンの量を定量した。結果は表 1 に示した。

[0045]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
処方							
アルコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
リモネン	10	10	10	10	10	10	10
プロシアニジンB2	0.1	1.0					
ブニカデジン			0.1	1.0			
タンニン酸					0.1	1.0	
pH	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
p-サイメン分析値	93.8	70.2	67.8	55.0	68.3	56.2	100
分析値							

[0046] (実施例7)

実施例1と同様の方法で調製した飲料に対し、プロアントシアニジンに属するポリフェノールであるプロシアニジンB1を飲料全体の0.1ppmとなるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて7日間静置した。静置

後、飲料に含まれる p-サイメンの量を定量した。

この p-サイメンの含有量について、後述する比較例 1 における含有量との比として表 2 に示した。

[0047] (実施例 8)

実施例 7 の方法において、プロシアニジン B 1 の添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 7 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-サイメンの量を定量した。結果は表 2 に示した。

[0048] (実施例 9)

実施例 1 と同様の方法で調製した飲料に対して、プロアントシアニジンに属するポリフェノールであるプロシアニジン C 1 を、飲料全体の 0.1 ppm となるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて 7 日間静置した。静置後、飲料に含まれる p-サイメンの量を定量した。

この p-サイメンの含有量について、後述する比較例 1 における含有量との比として表 2 に示した。

[0049] (実施例 10)

実施例 9 の方法において、プロシアニジン C 1 の添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 9 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-サイメンの量を定量した。結果は表 2 に示した。

[0050] (実施例 11)

実施例 1 と同様の方法で調製した飲料に対して、エラジタンニンに属するポリフェノールであるオイゲニンを、飲料全体の 0.1 ppm となるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて 7 日間静置した。静置後、飲料に含まれる p-サイメンの量を定量した。

この p-サイメンの含有量について、後述する比較例 1 における含有量との比として表 2 に示した。

[0051] (実施例 12)

実施例 11 の方法において、オイゲニンの添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 11 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-

サイメンの量を定量した。結果は表 2 に示した。

[0052] (実施例 1 3)

実施例 1 と同様の方法で調製した飲料に対して、エラジタンニンに属するポリフェノールであるテリマグランジン I を、飲料全体の 0.1 ppm となるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて 7 日間静置した。静置後、飲料に含まれる p-サイメンの量を定量した。

この p-サイメンの含有量について、後述する比較例 1 における含有量との比として表 2 に示した。

[0053] (実施例 1 4)

実施例 1 3 の方法において、テリマグランジン I の添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 1 3 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-サイメンの量を定量した。結果は表 2 に示した。

[0054] (実施例 1 5)

実施例 1 と同様の方法で調製した飲料に対して、ガロタンニンに属するポリフェノールであるハマメリタンニンを、飲料全体の 0.1 ppm となるように添加し、密栓した上で、37℃の温度にて 7 日間静置した。静置後、飲料に含まれる p-サイメンの量を定量した。

この p-サイメンの含有量について、後述する比較例 1 における含有量との比として表 2 に示した。

[0055] (実施例 1 6)

実施例 1 5 の方法において、ハマメリタンニンの添加量を 1.0 ppm に調整する以外は、実施例 1 5 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる p-サイメンの量を定量した。結果は表 2 に示した。

[0056] (比較例 1)

実施例 1 と同様の方法で調製した飲料に対して、何も添加することなく、実施例 1 と同様の方法で静置を行い、飲料中に含まれる各成分の量を定量した。この比較例 1 の結果を対照 (100%) として表 1 および表 2 に示した。

[0058] 以上の表 1、2 の結果から、リモネンを有する飲料に対して、プロアントシアニジン、エラジタンニン、ガロタンニンのいずれかのポリフェノール成分を加えることで、リモネンの劣化を顕著に抑制することができることが認められる。このポリフェノール成分の添加量は従来提案されていたものよりも少ないものであり、本願で用いられるポリフェノール成分の効果の顕著性が認められる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の劣化臭生成抑制方法は、リモネンの香気を効果的に保つことができる。この方法は、リモネンを含む飲食品や香粧品など、種々の製品の開発に有用である。

また、本発明のリモネン製品は、十分に劣化臭の生成が抑制されたものであり、これを使用する者に、心地よい香気を効果的にもたらすことができる。

[0060] この出願は、2015年4月13日に出願された日本出願特願2015-081560号および2015年9月3日に出願された日本出願特願2015-174035号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] リモネンと、ポリフェノール成分とを含むリモネン含有製品であって、
- 前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のポリフェノール成分である、リモネン含有製品。
- [請求項2] 請求項1に記載のリモネン含有製品であって、
- 前記製品の全体に対して、前記リモネンを0.05ppm以上3,000ppm以下含む、リモネン含有製品。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のリモネン含有製品であって、
- 前記製品全体に対して、前記ポリフェノール成分を0.01ppm以上30,000ppm以下含むことを特徴とする、リモネン含有製品。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか一項に記載のリモネン含有製品であって、
- 飲料又は食品である、リモネン含有製品。
- [請求項5] リモネンと、ポリフェノール成分とを含有する香料組成物であって、
- 前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のポリフェノール成分である、香料組成物。
- [請求項6] リモネンを含有する製品における劣化臭生成抑制方法であって、
- 当該方法は、前記製品に対して、ポリフェノール成分を添加するものであり、
- 前記ポリフェノール成分は、プロアントシアニジン、エラジタンニンおよびガロタンニンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のポリフェノール成分である、劣化臭生成抑制方法。
- [請求項7] 請求項6に記載の劣化臭生成抑制方法であって、

前記製品は、前記リモネンを前記製品の全体に対して0.05 ppm以上3,000 ppm以下含む、劣化臭生成抑制方法。

[請求項8] 請求項6または7に記載の劣化臭生成抑制方法であって、
前記製品全体に対して、前記ポリフェノール成分を0.01 ppm以上30,000 ppm以下添加することを特徴とする、劣化臭生成抑制方法。

[請求項9] 請求項6ないし8のいずれか一項に記載の劣化臭生成抑制方法であって、
前記製品は飲料又は食品である、劣化臭生成抑制方法。

[請求項10] 請求項6ないし9のいずれか一項に記載の劣化臭生成抑制方法であって、
当該方法は、p-サイメンの生成を抑制するものである、劣化臭生成抑制方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B9/00(2006.01)i, A23L2/00(2006.01)i, A23L27/10(2016.01)i, A61K8/31
(2006.01)i, A61K8/49(2006.01)i, A61K8/60(2006.01)i, A61Q13/00(2006.01)i

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)

C11B9/00, A23L2/00, A23L27/10, A61K8/31, A61K8/49, A61K8/60, A61Q13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII), Mintel GNPD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 06-038723 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 15 February 1994 (15.02.1994), claims; examples (particularly, examples 1 to 2) (Family: none)	1-10 10
X	JP 2012-500628 A (The Coca-Cola Co.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; paragraphs [0032] to [0033], [0059] to [0061]; examples & US 2009/0018186 A1 claims; paragraphs [0031], [0057] to [0059]; examples & JP 2010-502733 A & US 2008/0058418 A1 & WO 2010/021820 A1 & WO 2008/030949 A2 & CN 102131406 A & CN 101553136 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2016 (18.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-023939 A (San-Ei Gen F.F.I., Inc.), 30 January 1996 (30.01.1996), claims; paragraph [0009]; examples (particularly, example 8) (Family: none)	1-10 10
X Y	JP 2002-095450 A (Asahi Soft Drinks Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims; examples (Family: none)	1-10 10
A	JP 2014-060956 A (Ito En, Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), claims; paragraph [0007] & JP 5249455 B	1-10
X	WO 2013/118391 A1 (Kirin Kyowa Foods Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims; paragraphs [0023], [0025] to [0032]; examples & US 2015/0353876 A1 claims; paragraphs [0038] to [0046]; examples	1-5
X	JP 2006-335721 A (Taiyo Kagaku Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), claims; examples (particularly, examples 1, 5) (Family: none)	1-5
A	Yukiko NAGATO, "Kinosei Shokuhin Sozai no Shin Doko Kinosei Kajitsu Funmatsu 'SunAmla' no Kaihatsu", Japan Food Science, (2012), vol.51, no.1, pages 23 to 26, ISSN 0368-1122, all references	1-10
Y	WILEY R C, Studies on turpentine-like off-odor in cola., JOURNAL OF FOOD SCIENCE, (1984), Vol.49, No.2, Page.485-488, 497, ISSN 0022-1147, all references	10
Y	JP 2001-136931 A (Takasago International Corp.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims; paragraphs [0014] to [0018] & US 6475544 B1 claims; column 5, line 50 to column 6, line 8	10
E,X	WO 2016/043276 A1 (Takasago International Corp.), 24 March 2016 (24.03.2016), claims; paragraphs [0047] to [0049]; examples (particularly, evaluation example 6) (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11B9/00(2006.01)i, A23L2/00(2006.01)i, A23L27/10(2016.01)i, A61K8/31(2006.01)i, A61K8/49(2006.01)i, A61K8/60(2006.01)i, A61Q13/00(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C11B9/00, A23L2/00, A23L27/10, A61K8/31, A61K8/49, A61K8/60, A61Q13/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

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)

CAplus/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) MIntel GNPD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X	JP 06-038723 A (長谷川香料株式会社)	1-10
Y	1994.02.15, 特許請求の範囲、実施例 (特に、実施例 1 - 2) 等 (ファミリーなし)	10

☒ 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

1 8 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

井上 恵理

4 V

4 7 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X	JP 2012-500628 A (ザ コカ・コーラ カンパニー) 2012.01.12, 特許請求の範囲、段落 [0032] - [0033], [0059] - [0061], 実施例等 & US 2009/0018186 A1, Claims, 段落 [0031], [0057] - [0059], Examples 等 & JP 2010-502733 A & US 2008/0058418 A1 & WO 2010/021820 A1 & WO 2008/030949 A2 & CN 102131406 A & CN 101553136 A	1-5
X	JP 08-023939 A (三栄源エフ・エフ・アイ株式会社)	1-10
Y	1996.01.30, 特許請求の範囲、段落 [0009]、実施例 (特に、実施例8) 等 (ファミリーなし)	10
X	JP 2002-095450 A (アサヒ飲料株式会社)	1-10
Y	2002.04.02, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	10
A	JP 2014-060956 A (株式会社 伊藤園) 2014.04.10, 特許請求の範囲、段落 [0007] 等 & JP 5249455 B	1-10
X	WO 2013/118391 A1 (キリン協和フーズ株式会社) 2013.08.15, 請求の範囲、段落 [0023], [0025] - [0032]、実施例等 & US 2015/0353876 A1, Claims, 段落 [0038] - [0046], Examples	1-5
X	JP 2006-335721 A (太陽化学株式会社) 2006.12.14, 特許請求の範囲、実施例 (特に、実施例1, 5) 等 (ファミリーなし)	1-5
A	長戸有希子, 機能性食品素材の新動向 機能性果実粉末「サンアムラ」の開発, ジャパンフードサイエンス, (2012), Vol.51, No.1, Page.23-26, ISSN 0368-1122, 全文献	1-10
Y	WILEY R C., Studies on turpentine-like off-odor in cola., JOURNAL OF FOOD SCIENCE, (1984), Vol.49, No.2, Page.485-488, 497, ISSN 0022-1147, 全文献	10
Y	JP 2001-136931 A (高砂香料工業株式会社) 2001.05.22, 特許請求の範囲、段落 [0014] - [0018] 等 & US 6475544 B1, Claims, 第5欄50行-第6欄8行等	10

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
E, X	WO 2016/043276 A1 (高砂香料工業株式会社) 2016.03.24, 請求の範囲、段落 [0 0 4 7] - [0 0 4 9]、実施例 (特に、評価例 6) 等 (ファミリーなし)	1-10