

(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  
2017年11月16日(16.11.2017)



(10) 国際公開番号

**WO 2017/195835 A1**

(51) 国際特許分類:

*C07C 37/86* (2006.01) *C07C 45/85* (2006.01)  
*A23F 3/16* (2006.01) *C07C 45/86* (2006.01)  
*A61K 31/37* (2006.01) *C07C 49/255* (2006.01)  
*C07C 37/88* (2006.01) *C07D 311/30* (2006.01)  
*C07C 39/19* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017725

(22) 国際出願日: 2017年5月10日(10.05.2017)

(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 2016-094537 2016年5月10日(10.05.2016) JP

(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), ユーロッパ (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))

(71) 出願人: グリコ栄養食品株式会社 (GLICO NUTRITION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5558502 大阪府大阪市西淀川区歌島四丁目6番5号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 片山 直也 (KATAYAMA, Naoya); 〒5558502 大阪府大阪市西淀川区歌島四丁目6番5号 グリコ栄養食品株式会社内 Osaka (JP). 脇坂 聡(WAKISAKA, Satoshi); 〒5558502 大阪府大阪市西淀川区歌島四丁目6番5号 グリコ栄養食品株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 田中 順也, 外(TANAKA, Junya et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島6-2-40 中之島インテス2 1階 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED POLYPHENOLS

(54) 発明の名称: 改質化ポリフェノールの製造方法

(57) Abstract: One purpose of the invention is to provide a technique for modifying polyphenols to suppress the occurrence of precipitation and turbidity in water without separate addition of food additives or conducting enzyme treatment. Modified polyphenols having improved solubility and stability in water are obtained by supplying oxygen gas to a solution including polyphenols.

(57) 要約: 本発明の目的の1つは、食品添加物の別途添加や酵素処理を行うことなく、ポリフェノールを改質して、水中での沈殿や濁りの発生を抑制する技術を提供することである。ポリフェノールを含む溶液に対して酸素ガスを供給することにより、水に対する溶解性及び安定性が向上した改質化ポリフェノールが得られる。



WO 2017/195835 A1

## 明 細 書

発明の名称：改質化ポリフェノールの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、水中での沈殿や濁りの発生を抑制できる改質化ポリフェノールの製造方法に関する。更に、本発明は、当該改質化ポリフェノール、及びこれを含む各種製品に関する。

### 背景技術

[0002] ポリフェノールは、複数のフェノール性水酸基を複数有する化合物であり、果物や野菜等の様々な植物に含まれていることが知られている。従来、ポリフェノールには、抗酸化作用があり、老化、癌、心疾患、炎症等の酸化ストレスによって引き起こされる種々の疾患の予防に有効であることが知られている。また、近年、ポリフェノールの機能性について精力的な研究が行われており、その種類に応じて、血中LDL低下、血圧上昇抑制、血小板凝集阻害、視力回復、整腸作用、殺菌・抗菌、脱臭等の作用があることも報告されている。このような状況の下、食品、医薬品、化粧品等の分野で、機能性の付加や増強のためにポリフェノールが使用されている。

[0003] 一方、ポリフェノールには、水に対して溶解し難く、更に分散性も劣っており、水中で沈殿物や濁りが生じ易いという欠点がある。例えば、茶にはポリフェノールとしてカテキンが含まれているが、茶からポリフェノールを熱水抽出し得られる抽出液は、ティークリームが生成して著しい混濁が生じることはよく知られている。

[0004] そこで、従来、ポリフェノールの水への溶解性や分散性を向上させることにより沈殿や濁り発生を抑制する手法が種々検討されている。例えば、特許文献1には、水難溶性フラボノイドと特定のケルセチン配糖体を共存させた溶液を乾燥させることにより、水難溶性フラボノイドの水溶解度を向上できることが報告されている。特許文献2には、pH9～12の水不溶性生体活性ポリフェノール溶液を、分散安定剤を含むpH3～5の水溶液中に、当該

水溶液のpHを3～5に維持しつつ50℃未満の温度で導入することによって、当該水不溶性生体活性ポリフェノールの水分散性が向上することが開示されている。また、特許文献3には、茶類飲料に硫酸化ムコ多糖類を配合することによって、茶類に含まれるポリフェノールの不溶化による濁りや沈殿の発生を抑制できることが開示されている。更に、特許文献4には、茶類の熱水抽出液にタンナーゼ処理を行った後に、凍結濃縮することにより、冷却時の混濁の発生を抑制できることが開示されている。また、特許文献5には、茶の抽出液をタンニン酸で処理した後に、ケイソウ土濾過処理することによって、経時的な混濁や沈殿の発生を抑制できることが開示されている。

[0005] しかしながら、前述する従来手法は、いずれも、食品添加物の添加、酵素処理、凍結濃縮、濾過等が別途必要になるため、効率的な手法とはいえない。このような従来技術の背景の下、簡便な手法で、水中でポリフェノールの沈殿や濁りの発生を抑制する技術の開発が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7－10898号公報

特許文献2：特開表2015－505672号公報

特許文献3：特開2003－339318号公報

特許文献4：特開平5－328901号公報

特許文献4：特開平6－269246号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、食品添加物の別途添加や酵素処理を行うことなく、ポリフェノールを改質して、水中での沈殿や濁りの発生を抑制させる技術を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、ポリフェノ

ールを含む溶液に対して酸素ガスを供給することにより、水中での沈殿や濁りの発生を抑制できる改質化ポリフェノールが得られることを見出した。更に、前記処理によって得られた改質化ポリフェノールは、未改質のポリフェノールと共存させることにより、当該未改質のポリフェノールの水中での沈殿や濁りの発生を抑制できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0009] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項 1. ポリフェノールを含む溶液に対して酸素ガスを供給する工程を含む、改質化ポリフェノールの製造方法。

項 2. ポリフェノールが、フラボノール類、フラバノール類、スチルベノイド類、フラボン類、イソフラボン類、フラバン類、フラボノン類、フラバノール類、カルコン類、アントシナニジン類、及びこれらを含む植物抽出物よりなる群から選択される少なくとも 1 種である、項 1 に記載の製造方法。

項 3. ポリフェノールが茶抽出物である、項 1 又は 2 に記載の製造方法。

項 4. 前記酸素ガスの供給が 0.05 vvm 以上の供給速度で行われる、項 1～3 のいずれかに記載の製造方法。

項 5. 前記ポリフェノールを含む溶液の pH が 6 以上である、項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

項 6. 前記酸素ガスの供給が 0～130℃の温度条件下で行われる、項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。

項 7. 項 1～6 のいずれかに記載の製造方法によって得られる、改質化ポリフェノール。

項 8. 項 1～6 のいずれかに記載の製造方法によって得られる改質化ポリフェノールを含む飲食品。

項 9. 前記ポリフェノールが茶抽出物であり、前記飲食品が茶飲料である、項 8 に記載の飲食品。

項 10. 項 1～6 のいずれかに記載の製造方法によって得られる改質化ポ

リフェノールを含む、ポリフェノールの安定化剤。

項 1 1. 項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法によって得られる改質化ポリフェノールを、水存在下で、未改質のポリフェノールと共存させる、未改質のポリフェノールの安定化方法。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、食品添加物の別途添加や酵素処理を行うことなく、簡便な手法にて、水中での沈殿や濁りの発生を抑制できる改質化ポリフェノールを製造することができる。それ故、食品、化粧品、医薬品等の各種製品において、本発明により得られる改質化ポリフェノールを使用することにより、保存安定性に優れたポリフェノール含有製品を提供することが可能になる。

[0011] また、本発明により得られる改質化ポリフェノールは、水中での沈殿や濁りの発生を抑制できるだけでなく、未改質のポリフェノールと共存させることによって、当該未改質のポリフェノールの水中での沈殿や濁りの発生を抑制させることもできる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例 1 において、ケルセチンを含むアルカリ性溶液に酸素ガス供給を 0 ～ 1 4 時間行い、p H 7 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図2]実施例 2 において、レスベラトロールを含む溶液（p H 8 及び p H 1 2 . 5）に酸素ガス供給を行い、p H 7 及び p H 5 での沈殿の生成を確認した結果を示す。

[図3]実施例 3 において、クルクミンを含むアルカリ性溶液に酸素ガス供給を行い、p H 7 及び p H 5 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図4]実施例 4 において、紅茶抽出液（p H 1 0 . 3）に対して、窒素ガス 0 . 5 v v m、又は空気（酸素含有量：約 2 0 v / v %）0 . 1 v v m、0 . 2 5 v v m、及び 0 . 5 v v m となるように気体の供給を行い、p H 7、p H 5 及び p H 3 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図5]実施例 5 において、紅茶抽出液（p H 8、p H 1 0 及び p H 1 2 . 5）に酸素ガス供給を行い、p H 7、p H 5 及び p H 3 での沈殿の発生を確認し

た結果を示す。

[図6]実施例6において、紅茶抽出液（pH 6 及び pH 12）に酸素ガス供給を3時間及び6時間行い、pH 7、pH 5 及び pH 3 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図7]実施例6において、紅茶抽出液（pH 6 及び pH 12）に酸素ガス供給を24時間行い、pH 7、pH 5 及び pH 3 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図8]実施例7において、紅茶抽出液（pH 3～7）に酸素ガス供給を72時間行い、pH 7、pH 5 及び pH 3 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図9]実施例7において、紅茶抽出液（pH 3～7）に酸素ガス供給を144時間行い、pH 7、pH 5 及び pH 3 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図10]実施例7において、紅茶抽出液（pH 7）に酸素ガス供給を行うことなく50℃で144時間静置した後に、pH 7、pH 5 及び pH 3 での沈殿の発生を確認した結果、並びに紅茶抽出液（pH 5）のpH 7、pH 5 及び pH 3 での沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図11]実施例8において、紅茶抽出液（pH 12.5）に酸素ガス供給を行うことにより得られた改質紅茶抽出液を、未改質紅茶抽出液に、0容量%、1容量%、5容量%、10容量%、及び20容量%となるように混合し、沈殿の発生を確認した結果を示す。

[図12]実施例9において、緑茶抽出液（pH 12.5）に酸素ガス供給を行うことにより得られた改質緑茶抽出液、及び紅茶抽出液（pH 12.5）に酸素ガス供給を行うことにより得られた改質紅茶抽出液を、未改質紅茶抽出液に、0容量%、1容量%、5容量%、及び10容量%となるように混合し、沈殿の発生を確認した結果を示す。

### 発明を実施するための形態

[0013] 本発明において「改質化ポリフェノール」とは、本発明の製造方法で得られるポリフェノールであって、水に対する溶解性や安定性が向上しているポ

リフェノールを指す。

[0014] 1. 改質化ポリフェノールの製造方法

本発明の製造方法は、改質化されたポリフェノールの製造方法であって、ポリフェノールを含む溶液に対して酸素ガスを供給する工程を含むことを特徴とする。このように、ポリフェノールに対して酸素ガスを供給することによって、ポリフェノールの水への溶解性及び／又は安定性が改質されて向上し、その結果、沈殿や濁りの発生が抑制できるポリフェノールが得られる。それ故、本発明の改質化ポリフェノールの製造方法は、ポリフェノールの改質化方法として実施することができる。以下、本発明の製造方法について詳述する。

[0015] 原料ポリフェノール

ポリフェノールは、植物中に存在しており、分子内に複数のフェノール性水酸基を有する化合物である。本発明の製造方法において、原料として使用されるポリフェノールの由来については、特に制限されず、植物由来のもの、微生物によって産生されたもの、化学合成されたもの等のいずれであってもよい。

[0016] 本発明で製造対象（即ち、改質対象）となるポリフェノールの種類については、特に制限されず、フラボノイド系ポリフェノール又は非フラボノイド系（フェノール酸系）ポリフェノールのいずれであってもよい。

[0017] フラボノイド系ポリフェノールとしては、例えば、フラボン類、フラボノール類、フラバノン類、フラバノール類、フラバノール類、イソフラボン類、アントシアニン類、カルコン類、スチルベノイド類等が挙げられる。

[0018] フラボン類としては、具体的には、フラボン、アピゲニン、ルテオニン、アピゲニニジン、ルテリオニジン、バイカレイン等が挙げられる。

[0019] フラボノール類としては、具体的には、ケルセチン、ケンフェロール、ミリセチン等が挙げられる。

[0020] フラバノン類としては、具体的には、ナリジン、ヘスペリジン、リキリチゲン等が挙げられる。

- [0021] フラバノール類としては、具体的には、カテキン（エピカテキン、エピカテキンガラート、エピガロカテキン、エピガロカテキンガラート、テアフラビン等）、テアフラビン、ロイコアントシアニン等が挙げられる。
- [0022] フラバノール類としては、具体的には、アルピノン、タキシフォリン等が挙げられる。
- [0023] イソフラボン類としては、具体的には、ゲニステイン、ダイゼイン、ダイジン、グリシテイン、エクオール、ビオカニンA、クメストロール、プエラリン、ホルモノネチン、等が挙げられる。
- [0024] アントシアニン類としては、具体的には、ペラルゴニン、シアニン、ペツニン、ペオニン、ペチュニン、デルフィニン、マルビジン等が挙げられる。
- [0025] カルコン類としては、具体的には、カルタミン、プロレチン等が挙げられる。
- [0026] スチルベノイド類としては、具体的には、レスベラトロール等が挙げられる。
- [0027] 非フラボノイド系ポリフェノールとしては、例えば、エラグ酸、クマリン、クルクミン、クロロゲン酸、リグナン、セサミン等が挙げられる。
- [0028] 本発明の製造方法に原料として供されるポリフェノールについては、1種のポリフェノールが精製されて単独で存在するものであってもよく、また2種以上のポリフェノールが混在するものであってもよい。2種以上のポリフェノールが混在しているポリフェノールとしては、植物色素、植物抽出物等が挙げられる。
- [0029] 植物色素としては、具体的には、コウリャン色素等のフラボン類を含む色素；タマリンド色素等の、各種フラボノイドを含む色素；タマネギ色素等の、フラボノール類を主に含む色素；カカオ色素等のアントシアニン類を主に含む色素等が挙げられる。
- [0030] また、植物抽出物としては、具体的には、緑茶、紅茶、ウーロン茶等の茶、リンゴ、ブルーベリー、ブドウ、柿、イチゴ、タマネギ、ムラサキイモ、

ウコン、モモ、柑橘類等の果物や野菜等の抽出物等が挙げられる。

[0031] これらのポリフェノールの中でも、水への溶解性及び安定性がより一層向上した改質化ポリフェノールを得るという観点から、好ましくはフラボノール類、フラバノール類、スチルベノイド類、フラボン類、イソフラボン類、フラバン類、フラボノン類、フラバノノール類、カルコン類、アントシナニン類、これらを含む植物抽出物；より好ましくはフラボノール類、フラバノール類、スチルベノイド類、これらを含む植物抽出物；更に好ましくはケルセチン、カテキン、テアフラビン、レスベラトロール、これらを含む植物抽出物（例えば、紅茶抽出物、緑茶抽出物、ウーロン茶抽出物等の茶抽出物、果物、野菜等の植物抽出物）が挙げられる。

[0032] また、本発明の製造方法において、後述する酸素ガス供給工程には、植物原料から精製又は抽出された状態のポリフェノールを原料として供してもよく、またポリフェノールを含む植物原料自体を供してもよい。ポリフェノールを含む植物原料自体を、後述する酸素ガス供給工程に供する場合には、当該酸素ガス供給工程において、ポリフェノールの改質と共に、ポリフェノールの抽出も同時に行うことが可能になり、製造工程の簡略化を図ることができる。なお、ポリフェノールを含む植物原料自体を、後述する酸素ガス供給工程に供する場合には、当該植物原料は、必要に応じて、乾燥処理、脱脂処理、発酵処理、焙煎処理等に供されたものであってもよく、また、抽出効率を向上させるために、細切、粉碎等の破碎処理を行っていてもよい。

[0033] 酸素ガス供給工程

本発明の製造方法において、酸素ガス供給工程は、ポリフェノールを含む溶液に酸素ガスを供給することによって行われる。

[0034] ポリフェノールを含む溶液の液性については、特に制限されず、酸性、中性、又はアルカリ性のいずれであってもよく、例えば、ポリフェノールを含む溶液のpHとして2～14が挙げられる。水への溶解性及び安定性が向上した改質化ポリフェノールをより効率的に製造するという観点から、ポリフェノールを含む溶液のpHとして、好ましくは中性又はアルカリ性、更に好

ましくはアルカリ性が挙げられる。ポリフェノールを含む溶液のpHとして、より具体的には、通常3以上又は4以上、好ましくは5以上、より好ましくは6以上、更に好ましくは7以上、特に好ましくはpH8以上、より一層好ましくはpH9～13、最も好ましくはpH11～13が挙げられる。なお、ポリフェノールを含む溶液がアルカリ性であれば、効率的に目的の改質化ポリフェノールの製造が可能になるが、当該溶液が酸性又は中性であっても、酸素ガスの供給速度を高めたり、酸素ガスの供給時間を長くしたりすることによって目的の改質化ポリフェノールを製造することが可能である。ポリフェノールとして植物色素（特に、茶色～褐色系の植物色素）を使用する場合には、前記溶液のpHを8未満、具体的にはpH3以上8未満、又はpH3～7.5に設定してもよい。

[0035] 酸素ガス供給に供する溶液のポリフェノールの濃度については、使用するポリフェノールの種類、ポリフェノールの状態（精製品、抽出物の状態、植物原料の状態等）等に応じて適宜設定すればよい。例えば、精製品又は抽出物の状態のポリフェノールを使用する場合であれば、当該溶液におけるポリフェノール濃度として、例えば、0.1～2質量%、好ましくは0.1～5質量%、更に好ましくは0.1～3質量%が挙げられる。また、ポリフェノールを含む植物原料自体を酸素ガスの供給に供する場合であれば、ポリフェノールを含む植物原料に対して溶液が重量比で5～50倍量、好ましくは5～40倍量、更に好ましくは5～30倍量が挙げられる。

[0036] 酸素ガス供給に供する溶液のpHは、必要に応じて、飲食品分野で使用可能なpH調整剤を使用して適宜設定すればよい。例えば、酸素ガス供給に供する溶液をアルカリ性にする場合であれば、当該溶液のpH調整に使用されるアルカリの種類については、飲食品分野で使用可能なアルカリであればよく、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アンモニウム、アンモニア水、水酸化アルミニウム、水酸化鉄等が挙げられる。これらのアル

カリは、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0037] また、酸素ガス供給に供する溶液は、溶媒として水以外に、必要に応じて、エタノール、プロパノール等の1価低級アルコール；プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン等の多価低級アルコール；防腐剤、可溶化剤、消泡剤等の添加剤が含まれていてもよい。また、ポリフェノールを含む植物原料自体を酸素ガスの供給に供する場合であれば、アルカリ水溶液には、植物原料からポリフェノールを効率的に抽出するために、エタノール、プロピレングリコール等の溶媒が含まれていてもよい。

[0038] 酸素ガス供給工程における温度条件については、特に制限されず、例えば、0～130℃、好ましくは30～100℃、更に好ましくは50～100℃、より好ましくは70～100℃が挙げられる。

[0039] 酸素ガス供給工程において供給される酸素ガスについては、酸素ガス自体であってもよいが、酸素ガスが含まれていることを限度として、例えば、空気のように酸素以外の気体成分が含まれている気体を使用してもよい。製造コストの低減等の観点から、抽出処理中に供給される酸素として、好ましくは空気が挙げられる。

[0040] また、ポリフェノールを含む溶液に対する酸素ガスの供給は、当該溶液に対して、エアポンプ、マイクロバブル発生装置等を使用して行ってもよく、また液面上にある空気が当該溶液中に取り込まれるように当該溶液を激しく攪拌することにより行ってもよい。

[0041] 酸素ガスの供給速度については、酸素ガス供給時のpH、酸素ガスが供給される液の量、酸素ガス供給中の攪拌の有無や攪拌速度等に応じて適宜設定されるが、例えば0.05vvm以上、好ましくは0.05～1vvm、更に好ましくは0.1～0.5vvmが挙げられる。酸素ガス供給速度を0.05vvm以上に設定することによって改質化されたポリフェノールを効率的に得ることが可能になり、また、酸素ガス供給速度が0.05vvmを下回ると、ポリフェノールを改質化することが困難になる。なお、ここで示す

酸素ガスの供給速度は、酸素ガス自体の供給速度を指している。即ち、例えば酸素ガスとして空気を使用する場合であれば、空気中には酸素が約20容量%含まれているので、前記供給速度の5倍の速度で空気を供給すればよい。

[0042] 酸素ガス供給工程における酸素ガスの供給時間については、酸素ガス供給時のpH、酸素ガスが供給される液の量、酸素ガス供給中の攪拌の有無や攪拌速度等に応じて適宜設定すればよく、例えば1時間以上が挙げられる。より具体的には、ポリフェノールを含む溶液のpHが8以上の場合であれば、酸素ガスの供給時間として、例えば、1～10時間、好ましくは1～5時間が挙げられる。例えば、ポリフェノールを含む溶液のpHが6以上8未満の場合であれば、酸素ガスの供給時間として、例えば、1～144時間、好ましくは1～72時間が挙げられる。また、ポリフェノールを含む溶液のpHが6未満の場合であれば、酸素ガスの供給時間として、例えば、2～192時間、好ましくは3～144時間が挙げられる。

[0043] 斯して酸素ガスの供給がなされた後に得られる液は、改質化され、水中での沈殿や濁りの発生が抑制された改質化ポリフェノールが溶解しているので、固液分離処理に供して液体画分を改質化ポリフェノール溶液として回収する。当該改質化ポリフェノール溶液は、そのまま後述する各種用途に使用してもよく、また必要に応じて、中和処理、濃縮処理、乾燥処理等を行った後に、各種用途に使用してもよい。

[0044] 改質化ポリフェノールの用途

斯くして得られた改質化ポリフェノールは、飲食品、医薬品、化粧品等の各種製品において、従来使用されているポリフェノールの代替品として、その全部または一部を置き換えて使用することができる。

[0045] 本発明の製造方法で得られた改質化ポリフェノールが添加される製品のpHについては、特に制限されないが、例えば、3～10、好ましくは3～9、更に好ましくは3～8が挙げられる。

[0046] また、従来のポリフェノールは、酸性領域において溶解性が低下し、不安

定化して沈殿を生じ易くなる欠点があるが、当該改質化ポリフェノールは、このような欠点が解消されており、酸性領域でも、優れた溶解性を備え、沈殿の発生を抑制して溶解状態を安定に維持することができる。当該改質化ポリフェノールが有するかかる特質を鑑みれば、当該改質化ポリフェノールが添加される製品のpHの好適な例として、酸性、好ましくは3以上7未満、より好ましくは5以上7未満が挙げられる。

[0047] 例えば、原料ポリフェノールとして、緑茶、紅茶、ウーロン茶等の茶葉、又はその抽出液を使用した場合であれば、得られた改質化ポリフェノールを、各種茶飲料の原料（濃縮液）として使用することができる。このように本発明の製造方法で得られた改質化ポリフェノールを使用して製造した茶飲料（緑茶、紅茶、ウーロン茶等）は、ポリフェノールの不溶化による濁りや沈殿の発生を抑制でき、優れた保存安定性を備えることができる。

[0048] また、例えば、原料ポリフェノールが色素の場合であれば、得られた改質化ポリフェノールは、各種製品を所望の色に着色するための着色料として使用することができる。例えば、当該改質化ポリフェノールを飲食品用の着色料として使用する場合であれば、添加対象となる飲食品の種類については、当該改質化ポリフェノールによる着色が求められることを限度として特に制限されないが、例えば、前述するpH範囲を満たす飲食品としては、タレ類、ソース類、つゆ類、カレールウ、漬物、つくだ煮、ゼリー、ヨーグルト、漬物、等の食品；ビール、発泡酒、その他の発泡性醸造酒、リキュール、発泡性ワイン等の炭酸アルコール飲料；ビール風味ノンアルコール飲料；コーラ、ジンジャーエール等の炭酸清涼飲料；発泡性オレンジ果汁飲料、発泡性グレープ果汁飲料、発泡性リンゴ果汁飲料、発泡性レモン果汁飲料等が挙げられる。

[0049] 改質化ポリフェノールの各製品における添加量については、添加対象となる製品の種類、ポリフェノールの種類や添加目的等に応じて適宜設定すればよいが、例えば0.01～30質量%が挙げられる。

[0050] 2. ポリフェノールの安定化剤

前記製造方法で得られる改質化ポリフェノールは、改質化が行われていないポリフェノール（以下、未改質化ポリフェノール）と共存させると、水存在下で未処理ポリフェノールによって生じる濁りや沈殿物を抑制できるので、ポリフェノールの安定化剤として使用することができる。即ち、本発明は、更に、前記製造方法で得られる改質化ポリフェノールを含む、ポリフェノールの安定化剤を提供する。

[0051] また、本発明の安定化剤は、未改質のポリフェノール（本発明の製造方法を適用していないポリフェノール）を含む製品に添加して、未改質のポリフェノールを安定化させ、水存在下で未改質のポリフェノールによって生じる濁りや沈殿物を抑制するために使用される。

[0052] 本発明の安定化剤において、安定化の対象となるポリフェノールについては、特に制限されないが、具体的には、前記「1. 改質化ポリフェノールの製造方法」の欄に記載したポリフェノールが挙げられる。

[0053] 本発明の安定化剤における適用対象、即ち未改質化ポリフェノールを含む製品については、未改質化ポリフェノールを含み、且つ水存在下での未改質化ポリフェノールの安定性が求められることを限度として特に制限されず、未改質のポリフェノールの濃縮物（添加剤）であってもよく、また未改質のポリフェノールが含まれる飲食品、化粧品、医薬品等であってもよい。

[0054] 本発明の安定化剤における適用対象となる、未改質のポリフェノールの濃縮物」としては、飲食品、化粧品、医薬品等において添加剤として使用されるものであればよく、具体的には、色素製剤；茶抽出液等のポリフェノール抽出物等が挙げられる。これらの中でも飲食品用の添加剤として使用されるものが好適である。

[0055] また、本発明の安定化剤における適用対象となる、飲食品、化粧品、医薬品等の中でも、飲食品が好適である。飲食品の好適な例としては、緑茶、紅茶、ウーロン茶等の茶飲料；ビール、発泡酒、その他の発泡性醸造酒、リキュール、発泡性ワイン等の炭酸アルコール飲料；ビール風味ノンアルコール飲料；コーラ、ジンジャーエール等の炭酸清涼飲料；発泡性オレンジ果汁飲

料、発泡性グレープ果汁飲料、発泡性リンゴ果汁飲料、発泡性レモン果汁飲料；タレ類、ソース類、つゆ類、カレールウ、漬物、つくだ煮、ゼリー、ヨーグルト、漬物等の食品等が挙げられる。特に、茶飲料は、ポリフェノールの不安定化によって保存中に沈殿物が発生し易いという欠点があるが、本発明の安定化剤によれば、このような茶飲料の欠点を克服することができ、茶飲料に優れた保存安定性を付与できるので、本発明の安定化剤の適用対象として特に好適である。

[0056] 本発明の安定化剤の使用量については、安定化対象となる未改質のポリフェノールの種類等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、安定化の対象となる未改質のポリフェノール100質量部当たり、改質化ポリフェノールが1～50質量部、好ましくは1～40質量部、更に好ましくは1～30質量部が挙げられる。

### 実施例

[0057] 以下、実施例等を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定して解釈されるものではない。

#### [0058] 実施例 1

ケルセチン粉末100gを水酸化ナトリウム水溶液2000mlに溶解した。この時のpHは12.5であった。得られた溶液に対して200rpmで攪拌しながら0.5vvmの空気（酸素含有量：約20v/v%）を送り込むことにより、空気の供給を3～24時間を行った。空気の供給開始から3時間後、8時間後、及び24時間後に、10質量%塩酸水にてpH7.0に調整した。次いで、マイクロチューブに移し、遠心分離処理した後に、沈殿物量を観察することにより、溶解性を確認した。

[0059] 得られた結果を図1に示す。この結果から、ケルセチンは、空気の供給前では、pH7.0では溶解性が低く多量の沈殿物が認められたのに対して、空気を供給して処理した場合には、溶解性が格段に向上しており、pH7.0の条件下で沈殿の生成を効果的に抑制できていた。

#### [0060] 実施例 2

レスベラトロール抽出物（粉末状、レスベラトロール 96.0 質量%含有）2.5 g を 100 ml のイオン交換水に添加し、攪拌分散させた。分散させた液を 20 質量%水酸化

ナトリウム水溶液で pH 7.0 及び pH 12.5 に調整した。調整した各溶液を 500 ml 容三角フラスコに 20 ml 入れて、振とう培養機にて、120 rpm、50℃で 24 時間空気との接触反応を行った。

[0061] 次いで、24 時間空気との接触反応後の液を 10 質量%塩酸水溶液にて pH 7.0 及び pH 5.0 に調整した。また、空気（酸素ガス）との接触反応を行っていないレスベラトロール抽出物についても、前記と同濃度となるように水に分散させて、同様に pH 7.0 及び pH 5.0 に調整した。これらの溶液を 5℃にて 24 時間静置させた後、660 nm の吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。また、5℃にて 24 時間静置後の各液を、3000 rpm で 10 分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。

[0062] 得られた結果を表 1 に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図 2 に示す。空気（酸素ガス）を供給していないレスベラトロール抽出物では、pH 7.0 及び 5.0 の液中で著しい沈殿及び濁りの発生が認められたが、レスベラトロールに空気（酸素ガス）を供給して処理することにより、pH 7.0 及び 5.0 の液中で沈殿及び濁りの生成を抑制できていた。特に、アルカリ性（pH 12.5）の条件下でレスベラトロールに空気（酸素ガス）を供給した場合には、pH 7.0 及び 5.0 の液中で沈殿及び濁りの生成を顕著に抑制できていた。なお、ポリフェノールに空気（酸素ガス）を供給すると、褐変が生じることがある。濁度の値は、ポリフェノールによる濁りを主に反映しているが、空気（酸素ガス）によって生じた褐変によっても影響を受けている。なお、以下に示す他の実施例で測定されている濁度についても同様である。

[0063]

[表1]

|                                      |        | 目視確認              |                   | 濁度             |                |
|--------------------------------------|--------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|
|                                      |        | pH7.0 での<br>沈殿の有無 | pH5.0 での<br>沈殿の有無 | pH7.0 で<br>の濁度 | pH5.0 で<br>の濁度 |
| 空気（酸素ガス）との<br>接触反応時の pH              | pH7.0  | ++                | ++                | 14.06          | 15.78          |
|                                      | pH12.5 | —                 | —                 | 4.94           | 5.15           |
| 空気（酸素ガス）との接触反応を行<br>っていないレスベラトロール抽出物 |        | +++               | 未実施*              | 21.62          | 未実施*           |

表中、目視確認における沈殿の有無については、以下の判定基準にて評価した。

+++：著しい沈殿が認められる

++：沈殿が認められる。

＋：やや沈殿が認められる。

±：僅かに沈殿が認められる。

—：沈殿が認められない

※pH7.0 で沈殿が認められており、pH5.0 ではそれ以上の沈殿が予想されるために実施しなかった。

#### [0064] 実施例3

クルクミン2.5gを100mlのイオン交換水に添加し、攪拌分散させた。分散させた液を20質量%水酸化ナトリウム水溶液でpH12.5に調整した。調整した溶液を500ml容三角フラスコに20ml入れて、振とう培養機にて、120rpm、50℃で24時間、空気（酸素含有量：約20v/v%）との接触反応を行った。

[0065] 次いで、24時間空気との接触反応後の液を10質量%塩酸水溶液にてpH7.0及びpH5.0に調整した。また、空気（酸素ガス）との接触反応を行っていないクルクミンについても、前記と同濃度となるように水に分散させて、同様にpH7.0及びpH5.0に調整した。これらの溶液を5℃にて24時間静置させた後、660nmの吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。また、5℃にて24時間静置後の各液を、3000rpmで10分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。

[0066] 得られた結果を表2に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図3に示す。空気（酸素ガス）の供給による処理を行っていないクルクミンでは、pH7.0の液中で沈殿及び濁りの著しい発生が認められたが、クルク

ミンに空気（酸素ガス）を供給した場合には、pH 7.0 及び 5.0 の液中で沈殿及び濁りの発生を顕著に抑制できていた。

[0067] [表2]

|                                  | 目視確認              |                   | 濁度             |                |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|
|                                  | pH7.0 での<br>沈殿の有無 | pH5.0 での<br>沈殿の有無 | pH7.0 での<br>濁度 | pH5.0 での<br>濁度 |
| pH12.5 にて空気（酸素ガス）との接触反応を行ったクルクミン | ±                 | +                 | 2.88           | 2.84           |
| 空気（酸素ガス）との接触反応を行っていないクルクミン       | +++               | 未実施*              | 32.56          | 未実施*           |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表 1 に記載の判定基準にて評価した。

※pH7.0 で著しい沈殿が認められており、pH5.0 ではそれ以上の沈殿が予想されるために実施しなかった。

#### [0068] 実施例 4

紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）50g に 80℃ に加熱したイオン交換水 500ml を加えて 5 分間浸漬し、抽出処理を行った。得られた液をろ紙にて濾過し濾液を回収した。回収した濾液を炭酸水素ナトリウムで pH 6.5 に調整し、紅茶抽出液を得た。

[0069] 得られた紅茶抽出液を、20 質量%水酸化ナトリウム水溶液にて pH 8.0、pH 10.0、及び pH 12.5 に調整した。調整した各溶液を 500ml 容三角フラスコに 20ml 入れて、振とう培養機にて、120rpm、50℃ で 24 時間、空気（酸素含有量：約 20v/v%）との接触反応を行った。

[0070] 次いで、24 時間空気との接触反応後の液を 10 質量%塩酸水溶液にて pH 7.0、pH 5.0、及び pH 3.0 に調整した。また、空気（酸素ガス）との接触反応を行っていない紅茶抽出液についても、同様に pH 7.0、pH 5.0、及び pH 3.0 に調整した。これらの溶液を 5℃ にて 24 時間静置させた後、660nm の吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。また、5℃ にて 24 時間静置後の各液を、3000rpm で 10 分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。

[0071] 得られた結果を表3に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図4に示す。空気（酸素ガス）の供給による処理を行っていない紅茶抽出液では、pH3.0～7.0の範囲で著しい沈殿及び濁りの発生が認められたが、紅茶抽出液に空気（酸素ガス）を供給した場合には、沈殿及び濁りの発生を顕著に抑制できていた。特に、12.5の条件下で空気（酸素ガス）を供給した紅茶抽出液では、pH3.0の水中でも沈殿の発生を効果的に抑制できていた。

[0072] [表3]

|                                |        | 目視確認             |                  |                  | 濁度            |               |               |
|--------------------------------|--------|------------------|------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
|                                |        | pH7.0での<br>沈殿の有無 | pH5.0での<br>沈殿の有無 | pH3.0での<br>沈殿の有無 | pH7.0で<br>の濁度 | pH5.0で<br>の濁度 | pH3.0で<br>の濁度 |
| 空気（酸素ガス）との接触<br>反応時の pH        | pH8.0  | ±                | ±                | ++               | 0.88          | 0.68          | 3.16          |
|                                | pH10.0 | —                | ±                | ++               | 1.46          | 0.90          | 0.63          |
|                                | pH12.5 | —                | —                | —                | 1.18          | 0.75          | 0.60          |
| 空気（酸素ガス）との接触反<br>応を行っていない紅茶抽出液 |        | ++               | ++               | +++              | 3.29          | 3.31          | 5.32          |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表1に記載の判定基準にて評価した。

#### [0073] 実施例5

紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）700gに80℃に加熱したイオン交換水8000mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理を行った。得られた液をろ紙にて濾過し濾液を回収し、紅茶抽出液を得た。

[0074] 得られた紅茶抽出液を、20質量%水酸化ナトリウム水溶液にてpH10.3に調整し、1600mlずつ4つに分けた。次いで、各溶液に、窒素ガス0.5vvm、又は空気（酸素含有量：約20v/v%）0.1vvm、0.25vvm、及び0.5vvmとなるように、気体を送り込みながら、150rpm、50℃で17時間、窒素ガス又は空気（酸素ガス）との接触反応を行った。

[0075] 次いで、気体との接触反応後の液を10質量%塩酸水溶液にてpH7.0、pH5.0、及びpH3.0に調整した。また、気体との接触反応を行っていない紅茶抽出液についても、同様にpH7.0、pH5.0、及びpH

3. 0に調整した。これらの溶液を5℃にて24時間静置させた後、660nmの吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。また、5℃にて24時間静置後の各液を、3000rpmで10分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。

[0076] 得られた結果を表4に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図5に示す。気体の供給による処理を行っていない紅茶抽出液、及び窒素ガスの供給による処理を行った紅茶抽出液では、pH3.0～7.0の範囲で著しい沈殿及び濁りの発生が認められたが、紅茶抽出液に空気（酸素ガス）を供給した場合には、沈殿及び濁りの発生を顕著に抑制できていた。とりわけ、0.25vvm以上（特に0.5vvm）の通気量で空気を供給した紅茶抽出液では、pH3.0の水中でも沈殿の発生を格段顕著に抑制できていた。

[0077] [表4]

|                        |            | 目視確認         |              |              | 濁度        |           |           |
|------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
|                        |            | pH7.0での沈殿の有無 | pH5.0での沈殿の有無 | pH3.0での沈殿の有無 | pH7.0での濁度 | pH5.0での濁度 | pH3.0での濁度 |
| 気体との接触<br>反応時の通気<br>条件 | 窒素 0.5vvm  | ++           | +++          | +++          | 3.06      | 1.99      | 3.18      |
|                        | 空気 0.1vvm  | 二            | +            | +++          | 2.55      | 1.55      | 3.30      |
|                        | 空気 0.25vvm | —            | —            | +            | 2.20      | 1.35      | 1.05      |
|                        | 空気 0.5vvm  | —            | —            | —            | 1.63      | 0.99      | 0.78      |
| 気体との接触反応を行っていない紅茶抽出液   |            | ++           | +++          | +++          | 3.02      | 2.86      | 3.15      |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表1に記載の判定基準にて評価した。

#### [0078] 実施例6

紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）25gに80℃に加熱したイオン交換水250mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理を行った。得られた液をろ紙にて濾過し濾液を回収し、紅茶抽出液を得た。

[0079] 得られた紅茶抽出液のpHは4.90であった。得られた紅茶抽出液を、20質量%水酸化ナトリウム水溶液にてpH12.0及び6.0に調整した。pHを調整した各紅茶抽出液を500ml容三角フラスコに50ml入れ、更にイオン交換水を50ml加えた後、これを振とう培養機にて、120

r p m、5 0℃で2 4 時間、空気（酸素含有量：約2 0 v／v %）との接触反応を行った。

[0080] 空気との接触反応を3 時間、6 時間、及び2 4 時間行った後に液を回収し、2 0 質量%水酸化ナトリウム水溶液又は1 0 質量%塩酸水溶液にてp H 7 . 0、p H 5 . 0、及びp H 3 . 0 に調整した。また、気体との接触反応を行っていない紅茶抽出液についても、同様にp H 7 . 0、p H 5 . 0、及びp H 3 . 0 に調整した。これらの溶液を5℃にて2 4 時間静置させた後、6 6 0 n m の吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。また、5℃にて2 4 時間静置後の各液を、3 0 0 0 r p m で1 0 分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。

[0081] 得られた結果を表5 に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図6 及び7 に示す。空気（酸素ガス）の供給による処理を行っていない紅茶抽出液では、p H 3 . 0 ～5 . 0 の範囲で著しい沈殿及び濁りの発生が認められた。これに対して、紅茶抽出液に空気を供給した場合には、沈殿及び濁りの発生を抑制できていた。特に、空気を供給する際のp H が1 2 . 0 の場合には、短時間の空気の供給で沈殿及び濁りの発生を効果的に抑制できていた。また、空気を供給する際のp H が6 . 0 であっても、空気の供給時間を増やすことによって、沈殿及び濁りの発生の抑制が可能であった。

[0082] [表5]

| 空気との接触反応の条件                |                     | 目視確認          |               |               | 濁度         |            |            |
|----------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|------------|------------|------------|
| 反応時間                       | 空気（酸素ガス）との接触反応時の pH | pH7.0 での沈殿の有無 | pH5.0 での沈殿の有無 | pH3.0 での沈殿の有無 | pH7.0 での濁度 | pH5.0 での濁度 | pH3.0 での濁度 |
| 3 時間                       | pH6.0               | —             | ±             | +++           | 0.771      | 1.010      | 3.120      |
|                            | pH12.0              | —             | —             | ±             | 1.657      | 0.841      | 0.918      |
| 6 時間                       | pH6.0               | —             | —             | +++           | 0.811      | 0.759      | 2.956      |
|                            | pH12.0              | —             | —             | —             | 1.686      | 0.909      | 0.581      |
| 24 時間                      | pH6.0               | —             | —             | ++            | 0.859      | 0.659      | 2.086      |
|                            | pH12.0              | —             | —             | —             | 1.051      | 0.697      | 0.442      |
| 空気（酸素ガス）との接触反応を行っていない紅茶抽出液 |                     | ++            | ++            | +++           | 2.501      | 3.064      | 3.176      |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表1 に記載の判定基準にて評価した。

[0083] 実施例 7

紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）50gに80℃に加熱したイオン交換水500mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理を行った。得られた液をろ紙にて濾過し濾液を回収し、紅茶抽出液を得た。

[0084] 得られた紅茶抽出液のpHは5.04であった。得られた紅茶抽出液を、20質量%水酸化ナトリウム水溶液又は10質量%塩酸水溶液にて、pHを3.0、4.0、6.0、及び7.0に調整した。また、pH未調整の紅茶抽出液については、pH5.0のサンプルとして使用した。各pHの紅茶抽出液を500ml容三角フラスコに50ml入れ、更にイオン交換水を50ml加えた後、これを振とう培養機にて、120rpm、50℃で、空気（酸素含有量：約20v/v%）との接触反応を行った。また、pHを7.0に調整した紅茶抽出液については、500ml容三角フラスコに50ml入れ、更にイオン交換水を50ml加えた後、振とうせずに50℃で144時間の条件で静置も行った。

[0085] 空気との接触反応を72時間、及び144時間行った後に液を回収し、20質量%水酸化ナトリウム水溶液又は10質量%塩酸水溶液にてpH7.0、pH5.0、及びpH3.0に調整した。また、気体との接触反応を行っていない紅茶抽出液についても、同様にpH7.0、pH5.0、及びpH3.0に調整した。これらの溶液を5℃にて24時間静置させた後、660nmの吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。また、5℃にて24時間静置後の各液を、3000rpmで10分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。

[0086] 得られた結果を表6に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図8～10に示す。気体の供給による処理を行っていない紅茶抽出液、及びpH7.0に調整後50℃で144時間静置した紅茶抽出液は、pH3.0～7.0の範囲で著しい沈殿及び濁りの発生が認められた。これに対して、紅茶抽出液に空気（酸素ガス）を供給した場合には、沈殿の発生を抑制できていた。特に、空気を供給する際のpHが6.0以上の場合には、72時間の

空気の供給で沈殿及び濁りの発生を効果的に抑制できていた。また、空気を供給する際のpHが6.0以下であっても、空気の供給時間を増やすことによって、沈殿の発生量及び濁りの程度を低減できていた。

[0087] [表6]

| 空気との接触反応の条件                      |                    | 目視確認         |              |              | 濁度        |           |           |
|----------------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| 反応時間                             | 空気（酸素ガス）との接触反応時のpH | pH7.0での沈殿の有無 | pH5.0での沈殿の有無 | pH3.0での沈殿の有無 | pH7.0での濁度 | pH5.0での濁度 | pH3.0での濁度 |
| 72 時間                            | pH7.0 反応           | —            | —            | ±            | 0.605     | 0.468     | 0.728     |
|                                  | pH6.0 反応           | —            | —            | +            | 0.655     | 0.530     | 1.378     |
|                                  | pH5.0 反応           | ±            | +            | ++           | 1.543     | 1.564     | 2.772     |
|                                  | pH4.0 反応           | +            | +            | +++          | 3.025     | 3.297     | 3.584     |
|                                  | pH3.0 反応           | +            | ++           | +++          | 3.096     | 2.713     | 3.526     |
| 144 時間                           | pH7.0 反応           | —            | —            | —            | 0.565     | 0.428     | 0.544     |
|                                  | pH6.0 反応           | —            | —            | —            | 0.612     | 0.496     | 0.565     |
|                                  | pH5.0 反応           | ±            | ±            | +            | 1.483     | 1.480     | 2.727     |
|                                  | pH4.0 反応           | +            | +            | +++          | 3.021     | 3.300     | 3.579     |
|                                  | pH3.0 反応           | +            | +            | +++          | 3.091     | 3.003     | 3.021     |
| pH7.0 に調整後 50℃ で 144 時間静置した紅茶抽出液 |                    | +            | +            | ++           | 0.904     | 1.688     | 3.136     |
| 空気（酸素ガス）との接触反応を行っていない紅茶抽出液       |                    | ++           | ++           | +++          | 2.198     | 2.578     | 3.048     |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表1に記載の判定基準にて評価した。

#### [0088] 実施例 8

紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）10gに80℃に加熱したイオン交換水100mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理を行った。得られた液をろ紙にて濾過し濾液を回収し、紅茶抽出液を得た。

[0089] 得られた紅茶抽出液を、20質量%水酸化ナトリウム水溶液にてpH12.5に調整した。調整した溶液を500ml容三角フラスコに20ml入れて、振とう培養機にて、120rpm、50℃で24時間、空気（酸素含有量：約20v/v%）との接触反応を行った。次いで、気体との接触反応後の液を10質量%塩酸水溶液にてpH7.0に調整し、改質紅茶抽出液を得た。

[0090] 別途、紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）7.5gに80℃に加熱したイオン交換水300mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理することにより、未改質紅茶抽出液を得た。

[0091] 改質紅茶抽出液を、未改質紅茶抽出液に、0容量%、1容量%、5容量%、10容量%、及び20容量%となるように混合し、5℃にて24時間静置した。5℃にて24時間静置後の各混合液について、660nmの吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。更に、5℃にて24時間静置後の各混合液を、3000rpmで10分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。また、比較のために、改質紅茶抽出液自体についても、前記と同条件で静置し、濁度及び沈殿の有無の評価を行った。

[0092] 得られた結果を表7に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図11に示す。この結果から、空気（酸素ガス）の供給による処理を行った改質紅茶抽出液は、未改質紅茶抽出物に添加することによって、未改質紅茶抽出物の沈殿及び濁りの発生を抑制する作用があることが明らかとなった。

[0093] [表7]

|                      |                      | 目視確認<br>(沈殿の有無) | 濁度    |       | 沈澱抑制効果 |
|----------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|--------|
|                      |                      |                 | 実測値   | 理論値   |        |
| 改質紅茶抽出液              |                      | —               | 1.953 | —     | —      |
| 未改質紅茶抽出液             | 改質紅茶抽出液の<br>添加量0容量%  | +               | 1.239 | —     | —      |
| 改質紅茶抽出液と未改質紅茶抽出液の混合液 | 改質紅茶抽出液の<br>添加量1容量%  | +               | 0.647 | 1.246 | 有り     |
|                      | 改質紅茶抽出液の<br>添加量5容量%  | —               | 0.233 | 1.275 | 有り     |
|                      | 改質紅茶抽出液の<br>添加量10容量% | —               | 0.307 | 1.310 | 有り     |
|                      | 改質紅茶抽出液の<br>添加量20容量% | —               | 0.495 | 1.382 | 有り     |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表1に記載の判定基準にて評価した。

表中、濁度の理論値については、下記式に従って算出した。

濁度の理論値 =  $\{(\text{改質紅茶抽出液の濁度の実測値}) \times (\text{混合液中の改質紅茶抽出液の割合 (容量\%)}) + (\text{未改質紅茶抽出液の濁度の実測値}) \times (\text{混合液中の未改質紅茶抽出液の割合 (容量\%)})\} / 100$

表中、沈澱抑制効果は、濁度について、理論値よりも実測値の方が小さい場合を沈澱抑制効果有りと判定し、理論値よりも実測値の方が同等以上の場合を沈澱抑制効果無しと判定した。

[0094] 実施例 9

緑茶（山城物産製）10gに80℃に加熱したイオン交換水100mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理を行った。得られた液をろ紙にて濾過し濾液を回収し、緑茶抽出液を得た。

[0095] 得られた緑茶抽出液を、20質量%水酸化ナトリウム水溶液にてpH12.5に調整した。調整した溶液を500ml容三角フラスコに50ml入れて、振とう培養機にて、120rpm、50℃で24時間、空気（酸素含有量：約20v/v%）との接触反応を行った。次いで、気体との接触反応後の液を10質量%塩酸水溶液にてpH7.0に調整し、改質緑茶抽出液を得た。

[0096] 別途、紅茶の茶葉（ユニリーバ・ジャパン販売）19gに80℃に加熱したイオン交換水300mlを加えて5分間浸漬し、抽出処理することにより、未改質紅茶抽出液を得た。

[0097] 改質緑茶抽出液と前記実施例8で製造した改質紅茶抽出液を、未改質紅茶抽出液に、0容量%、1容量%、5容量%、及び10容量%となるように混合し、5℃にて24時間静置した。5℃にて24時間静置後の各混合液について、660nmの吸光度を濁度として分光光度計にて測定した。更に、5℃にて24時間静置後の各混合液を、3000rpmで10分間遠心分離し、沈殿の有無を目視にて確認した。また、比較のために、改質緑茶抽出液及び改質紅茶抽出液自体についても、前記と同条件で静置し、濁度及び沈殿の有無の評価を行った。

[0098] 得られた結果を表8に示す。また、遠心分離後の外観を観察した結果を図12に示す。この結果から、空気（酸素ガス）の供給による処理を行った改質緑茶抽出液及び改質紅茶抽出液は、未改質紅茶抽出物に添加することによって、未改質紅茶抽出物の沈殿及び濁りの発生を抑制する作用があることが確認された。

[0099]

[表8]

|                      |                        | 目視確認<br>(沈殿の有無) | 濁度    |       | 沈澱抑制効果 |
|----------------------|------------------------|-----------------|-------|-------|--------|
|                      |                        |                 | 実測値   | 理論値   |        |
| 改質緑茶抽出液              |                        | —               | 1.656 | —     | —      |
| 未改質紅茶抽出液             | 改質緑茶抽出液の<br>添加量 0 容量%  | +               | 0.306 | —     | —      |
| 改質緑茶抽出液と未改質紅茶抽出液の混合液 | 改質緑茶抽出液の<br>添加量 1 容量%  | +               | 0.262 | 0.320 | 有り     |
|                      | 改質緑茶抽出液の<br>添加量 5 容量%  | +               | 0.276 | 0.374 | 有り     |
|                      | 改質緑茶抽出液の<br>添加量 10 容量% | +               | 0.329 | 0.441 | 有り     |
| 改質紅茶抽出液              |                        | +               | 1.953 | —     | —      |
| 未改質紅茶抽出液             | 改質紅茶抽出液の<br>添加量 0 容量%  | —               | 0.306 | —     | —      |
| 改質紅茶抽出液と未改質紅茶抽出液の混合液 | 改質紅茶抽出液の<br>添加量 1 容量%  | +               | 0.261 | 0.322 | 有り     |
|                      | 改質紅茶抽出液の<br>添加量 5 容量%  | ±               | 0.294 | 0.388 | 有り     |
|                      | 改質紅茶抽出液の<br>添加量 10 容量% | —               | 0.367 | 0.471 | 有り     |

表中、目視確認における沈殿の有無については、表 1 に記載の判定基準にて評価した。

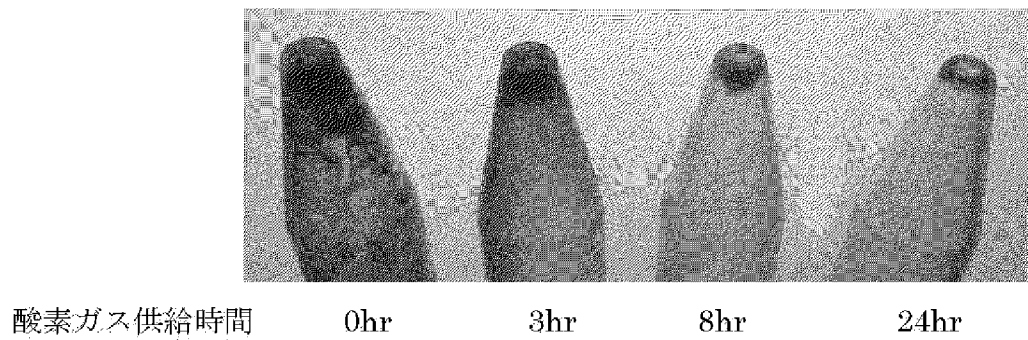
表中、濁度の理論値については、表 7 に記載の算出式に準じて算出した。

表中、沈澱抑制効果は、濁度について、理論値よりも実測値の方が小さい場合を沈澱抑制効果有りと判定し、理論値よりも実測値の方が同等以上の場合を沈澱抑制効果無しと判定した。

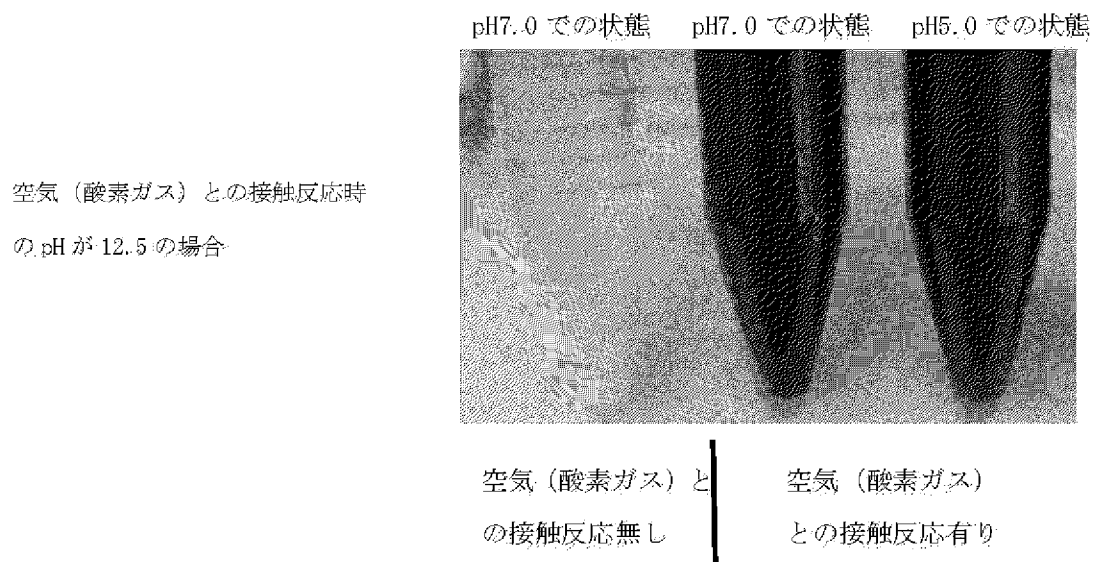
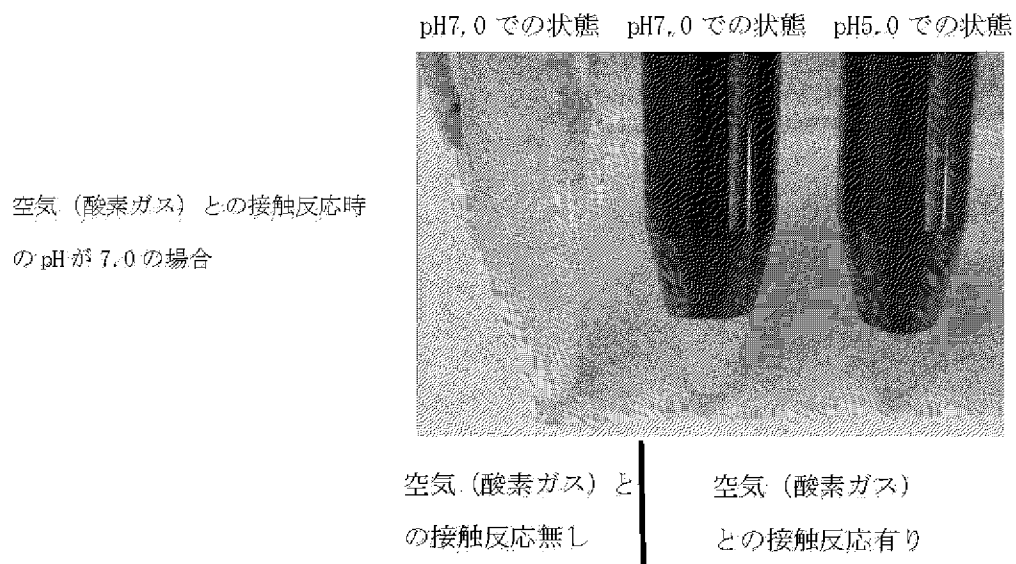
### 請求の範囲

- [請求項1]           ポリフェノールを含む溶液に対して酸素ガスを供給する工程を含む、改質化ポリフェノールの製造方法。
- [請求項2]           ポリフェノールが、フラボノール類、フラバノール類、スチルベノイド類、フラボン類、イソフラボン類、フラバン類、フラボノン類、フラバノール類、カルコン類、アントシナニジン類、及びこれらを含む植物抽出物よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3]           ポリフェノールが茶抽出物である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4]           前記酸素ガスの供給が0.05 v v m以上の供給速度で行われる、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5]           前記ポリフェノールを含む溶液のpHが6以上である、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6]           前記酸素ガスの供給が0～130℃の温度条件下で行われる、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7]           請求項1～6のいずれかに記載の製造方法によって得られる、改質化ポリフェノール。
- [請求項8]           請求項1～6のいずれかに記載の製造方法によって得られる改質化ポリフェノールを含む飲食品。
- [請求項9]           前記ポリフェノールが茶抽出物であり、前記飲食品が茶飲料である、請求項8に記載の飲食品。
- [請求項10]           請求項1～6のいずれかに記載の製造方法によって得られる改質化ポリフェノールを含む、ポリフェノールの安定化剤。
- [請求項11]           請求項1～6のいずれかに記載の製造方法によって得られる改質化ポリフェノールを、水存在下で、未改質のポリフェノールと共存させる、未改質のポリフェノールの安定化方法。

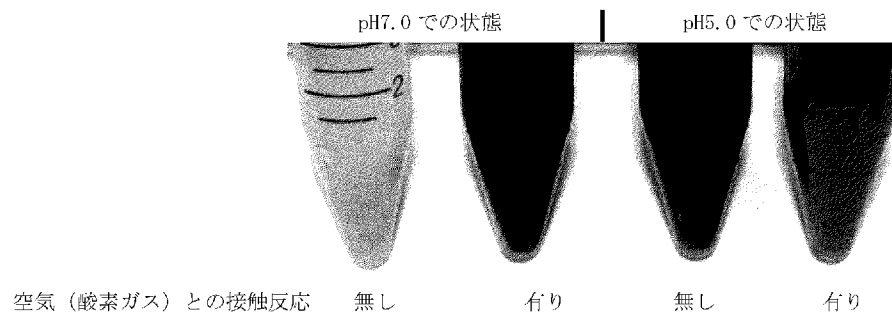
[図1]



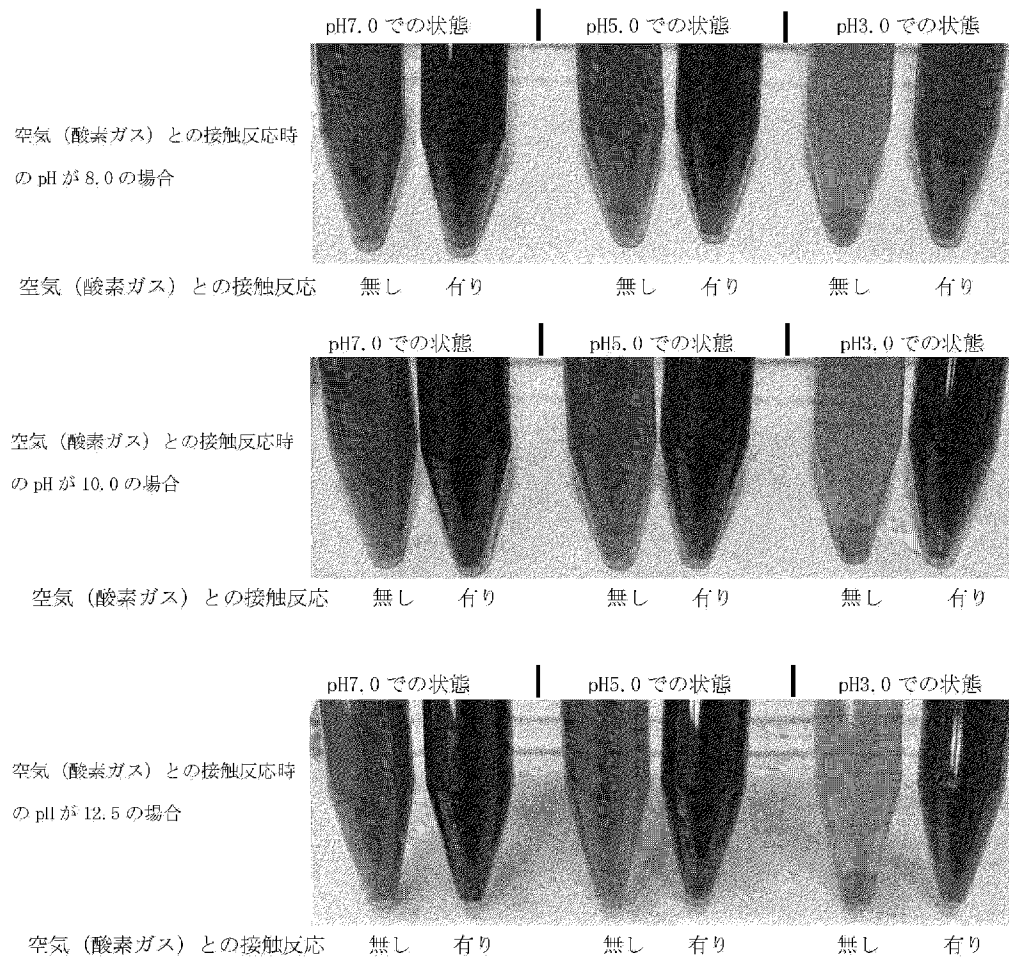
[図2]



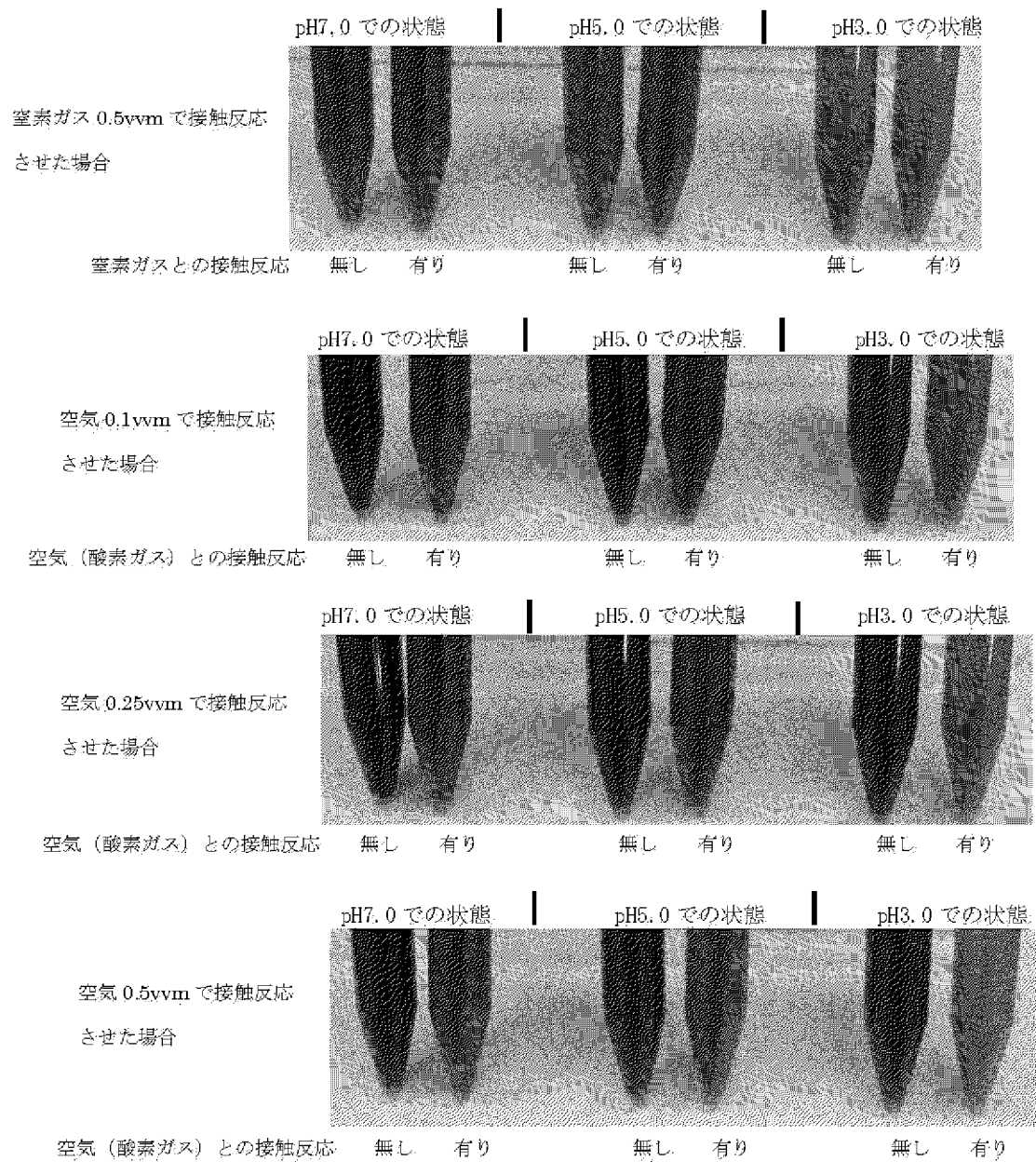
[図3]



[図4]



[図5]



## [図6]

pH7.0での状態 | pH5.0での状態 | pH3.0での状態

空気（酸素ガス）との接触反応を  
行っていない場合



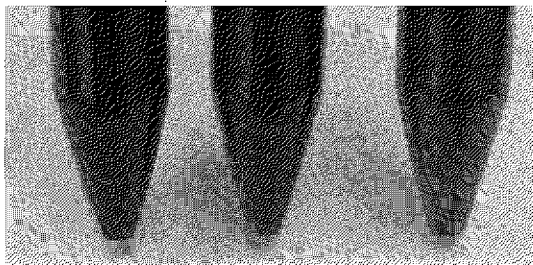
pH7.0での状態 | pH5.0での状態 | pH3.0での状態

空気（酸素ガス）との接触反応の  
3時間後、反応時の pH が 6.0 の場合



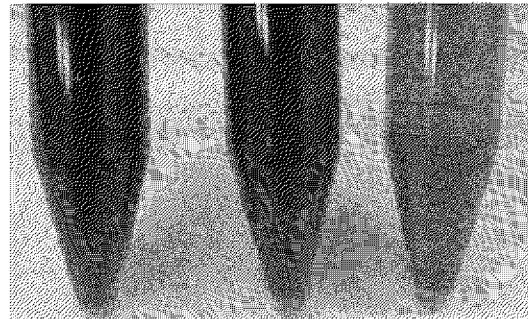
pH7.0での状態 | pH5.0での状態 | pH3.0での状態

空気（酸素ガス）との接触反応の  
3時間後、反応時の pH が 12.0 の場合



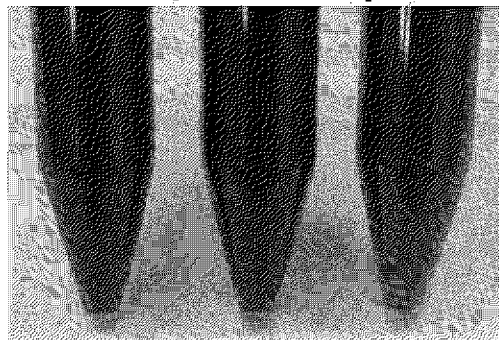
pH7.0での状態 | pH5.0での状態 | pH3.0での状態

空気（酸素ガス）との接触反応の  
6時間後、反応時の pH が 6.0 の場合



pH7.0での状態 | pH5.0での状態 | pH3.0での状態

空気（酸素ガス）との接触反応の  
6時間後、反応時の pH が 12.0 の場合

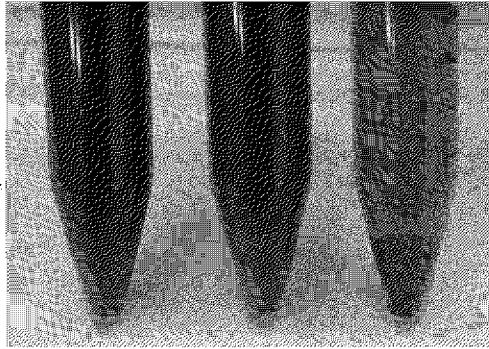


## [図7]

pH7.0 での状態 | pH5.0 での状態 | pH3.0 での状態

空気（酸素ガス）との接触反応の

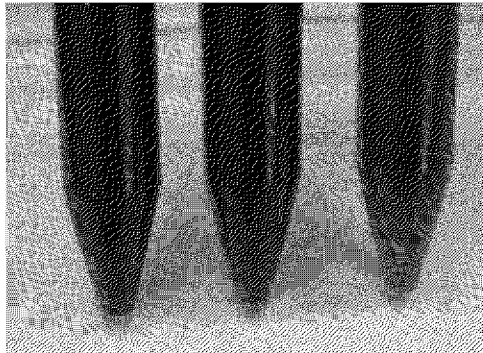
2-4 時間後、反応時の pH が 6.0 の場合



pH7.0 での状態 | pH5.0 での状態 | pH3.0 での状態

空気（酸素ガス）との接触反応の

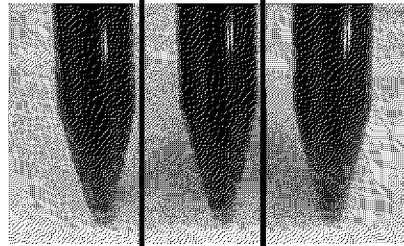
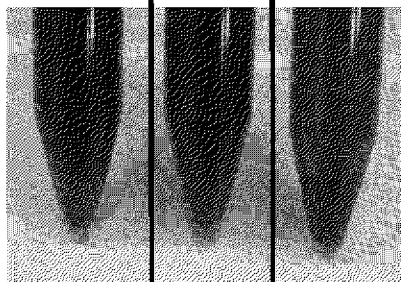
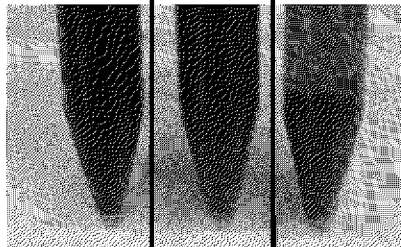
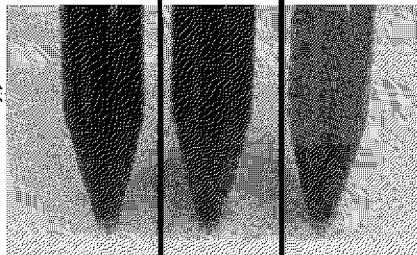
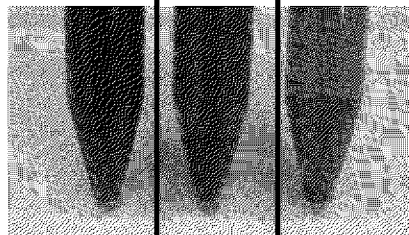
2-4 時間後、反応時の pH が 12.0 の場合



[図8]

## 空気（酸素ガス）との接触反応 72 時間後

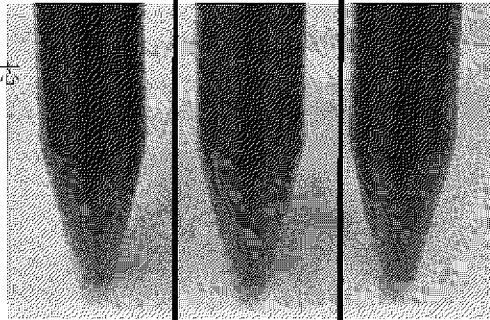
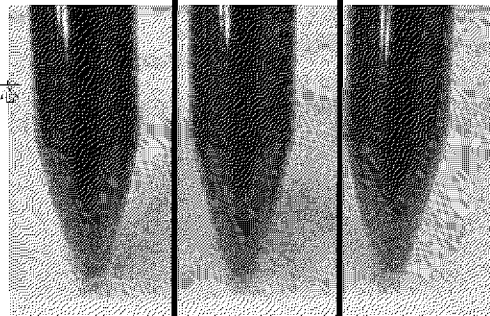
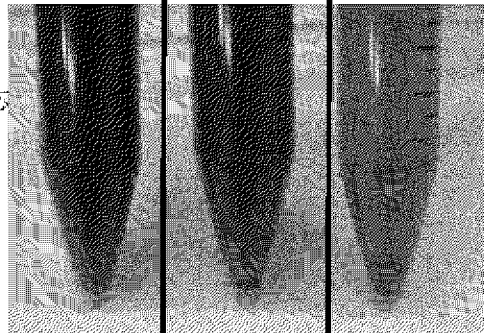
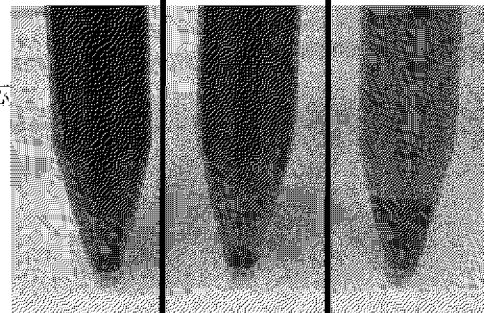
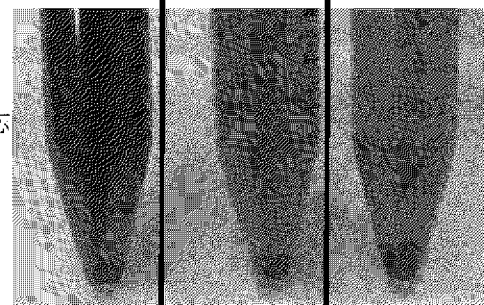
pH7.0 での状態   pH5.0 での状態   pH3.0 での状態

空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 7.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 6.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 5.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 4.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 3.0 の場合

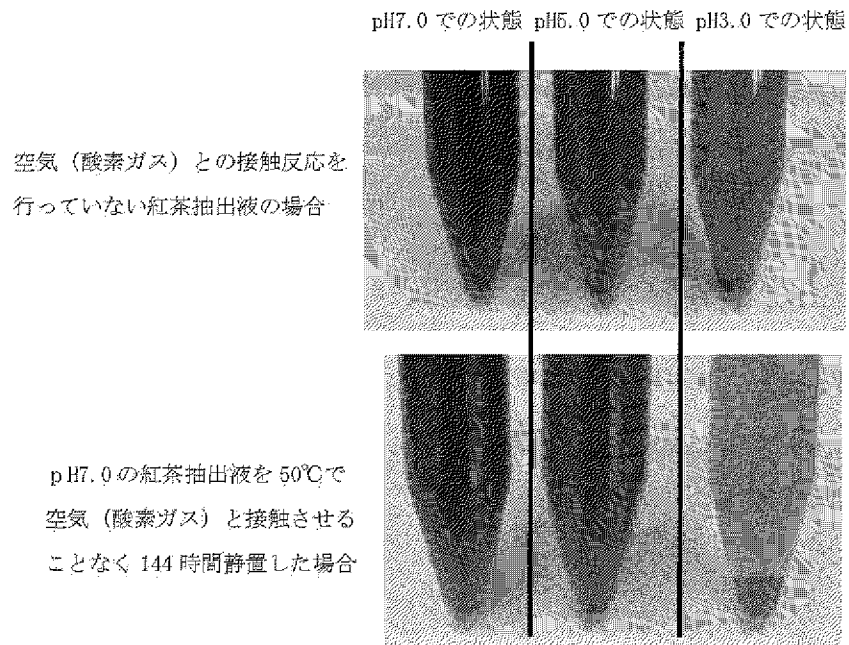
[図9]

## 空気（酸素ガス）との接触反応 1 4 4 時間後

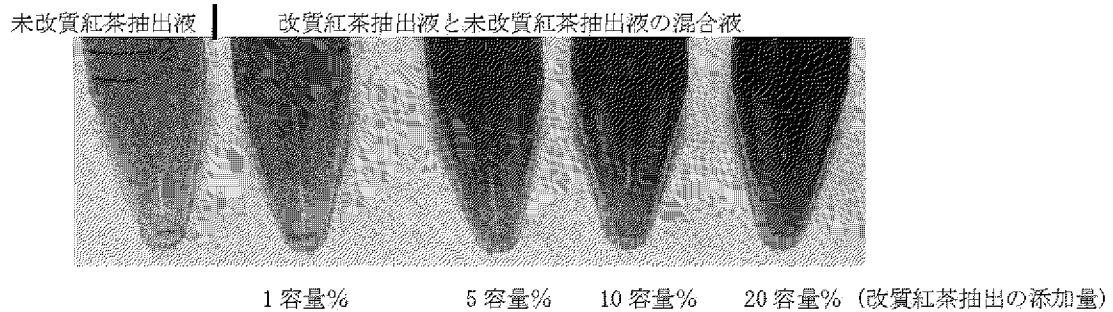
pH7.0での状態 pH5.0での状態 pH3.0での状態

空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 7.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 6.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 5.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 4.0 の場合空気（酸素ガス）との接触反応  
時の pH が 3.0 の場合

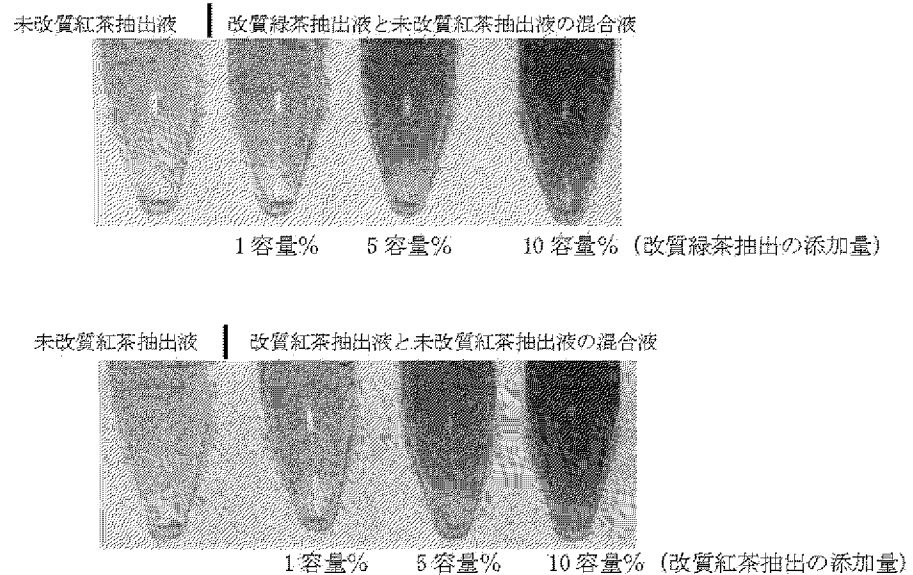
[図10]



[図11]



[図12]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017725

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C37/86(2006.01)i, A23F3/16(2006.01)i, A61K31/37(2006.01)i, C07C37/88(2006.01)i, C07C39/19(2006.01)i, C07C45/85(2006.01)i, C07C45/86(2006.01)i, C07C49/255(2006.01)i, C07D311/30(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)

C07C37/86, A23F, A61K31/37, C07C37/88, C07C39/19, C07C45/85, C07C45/86, C07C49/255, C07D311/30, C07C37/58, C07C37/60

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 1996-2017  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/FSTA(STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2004-167218 A (Takasago International Corp.),<br>17 June 2004 (17.06.2004),<br>claims; examples<br>& US 2006/0165622 A1<br>claims; examples<br>& WO 2004/037303 A1 & EP 1561476 A1<br>& AU 2003275719 A & CN 1732019 A       | 1-7, 11               |
| X         | WO 2005/105297 A1 (Takasago International Corp.),<br>10 November 2005 (10.11.2005),<br>claims; page 21, lines 3 to 13; examples<br>& US 2008/0230744 A1<br>claims; paragraph [0084]; examples<br>& EP 1743695 A1 & CN 1942240 A | 1-9, 11               |

☒ 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  
24 July 2017 (24.07.17)

Date of mailing of the international search report  
01 August 2017 (01.08.17)

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/JP2017/017725

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2005/105021 A1 (Takasago International Corp.),<br>10 November 2005 (10.11.2005),<br>claims; examples<br>& US 2007/0166256 A1<br>claims; examples<br>& EP 1743620 A1                                                                                | 1-7, 11               |
| X         | JP 2015-122992 A (Otsuka Foods Co., Ltd.,<br>Shizuoka Industrial Foundation),<br>06 July 2015 (06.07.2015),<br>claims; examples<br>& CN 104745653 A                                                                                                   | 1-9, 11               |
| X         | JP 2000-287623 A (Unilever N.V.),<br>17 October 2000 (17.10.2000),<br>claims; examples<br>& US 6296887 B1<br>claims; examples<br>& EP 1040762 A2 & IN 186577 B                                                                                        | 1-9, 11               |
| X         | US 3163539 A (STANDARD BRANDS INC.),<br>29 December 1964 (29.12.1964),<br>claim 11; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                        | 1-9, 11               |
| X         | US 3484246 A (THOMAS J. LIPTON, INC.),<br>16 December 1969 (16.12.1969),<br>claims; examples<br>& GB 1106640 A & FR 1529088 A<br>& NL 6708671 A                                                                                                       | 1-9, 11               |
| X         | JP 2013-111051 A (UHA Mikakuto Co., Ltd.),<br>10 June 2013 (10.06.2013),<br>claims; paragraph [0027]; examples<br>(Family: none)                                                                                                                      | 1-9, 11               |
| X         | JP 61-260835 A (Societe des Produits Nestle S.A.),<br>19 November 1986 (19.11.1986),<br>claims; page 2, upper right column, lines 13 to 20; examples<br>& US 4680193 A<br>claims; colmun 1, lines 45 to 52; examples<br>& DE 3679714 D & CA 1285813 A | 1-3, 5-11             |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C37/86(2006.01)i, A23F3/16(2006.01)i, A61K31/37(2006.01)i, C07C37/88(2006.01)i, C07C39/19(2006.01)i, C07C45/85(2006.01)i, C07C45/86(2006.01)i, C07C49/255(2006.01)i, C07D311/30(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 (IPC))

Int.Cl. C07C37/86, A23F, A61K31/37, C07C37/88, C07C39/19, C07C45/85, C07C45/86, C07C49/255, C07D311/30, C07C37/58, C07C37/60

## 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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/FSTA (STN)

## 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>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2004-167218 A (高砂香料工業株式会社) 2004.06.17, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0165622 A1 claims, EXAMPLES & WO 2004/037303 A1 & EP 1561476 A1 & AU 2003275719 A & CN 1732019 A | 1-7, 11        |
| X               | WO 2005/105297 A1 (高砂香料工業株式会社) 2005.11.10, 請求の範囲、第21頁第3行目-第13行目、実施例 & US 2008/0230744 A1 claims, [0084], EXAMPLES & EP 1743695 A1 & CN 1942240 A                 | 1-9, 11        |

☑ 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

「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

「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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

三上 晶子

4 H

7882

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) . 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>請求項の番号 |
| X                     | WO 2005/105021 A1 (高砂香料工業株式会社) 2005. 11. 10, 請求の範囲、実施例 & US 2007/0166256 A1 claims, EXAMPLES & EP 1743620 A1                                                              | 1-7, 11        |
| X                     | JP 2015-122992 A (大塚食品株式会社、公益財団法人静岡県産業振財団) 2015. 07. 06, 特許請求の範囲、実施例 & CN 104745653 A                                                                                     | 1-9, 11        |
| X                     | JP 2000-287623 A (ユニリーバー・ナームローゼ・ベンノートシヤーブ) 2000. 10. 17, 特許請求の範囲、実施例 & US 6296887 B1 claims, EXAMPLES & EP 1040762 A2 & IN 186577 B                                       | 1-9, 11        |
| X                     | US 3163539 A (STANDARD BRANDS INCORPORATED) 1964. 12. 29, claim11, EXAMPLES (ファミリーなし)                                                                                     | 1-9, 11        |
| X                     | US 3484246 A (THOMAS J. LIPTON, INC.) 1969. 12. 16, claims, EXAMPLES & GB 1106640 A & FR 1529088 A & NL 6708671 A                                                         | 1-9, 11        |
| X                     | JP 2013-111051 A (ユーハ味覚糖株式会社) 2013. 06. 10, 特許請求の範囲、[0027]、実施例 (ファミリーなし)                                                                                                  | 1-9, 11        |
| X                     | JP 61-260835 A (ソシエテ デ プロデュイ ネットスル ソシエテ アノニム) 1986. 11. 19, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第13行目ー第20行目、例 & US 4680193 A claims, colmun 1 line45-52, EXAMPLES & DE 3679714 D & CA 1285813 A | 1-3, 5-11      |