

(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
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176845 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/56 (2006.01) *B01J 49/00* (2006.01)
A23F 5/22 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
B01J 39/04 (2006.01) *C07C 69/732* (2006.01)
B01J 41/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065875
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 21 日(21.06.2012)
- (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 2011-136928 2011 年 6 月 21 日(21.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 - 1 O Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山脇 健司(YAMAWAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝 2 O 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP). 杉山 征輝(SUGIYAMA, Yukiteru) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝 2 O 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 仁(SATO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝 2 O 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 1 丁目 3 番 8 号 沢の鶴人形町ビル 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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: METHOD FOR MANUFACTURING REFINED CHLOROGENIC ACIDS COMPOSITION

(54) 発明の名称: 精製クロロゲン酸類組成物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a chlorogenic acids composition having good flavor and reduced caffeine that makes it possible to recover chlorogenic acids from a chlorogenic acids-containing composition at high purity and good yield. A method for manufacturing a refined chlorogenic acids composition having a step A for bringing a chlorogenic acids-containing composition into contact with a cation-exchange resin, a step B for bringing the liquid obtained from step A into contact with an anion-exchange resin, and a step C for bringing the supernatant into contact with an anion-exchange resin after step B.

(57) 要約: クロロゲン酸類含有組成物からクロロゲン酸類を高純度、かつ効率良く回収でき、カフェインが低減された風味の良いクロロゲン酸類組成物の製造方法を提供する。クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させる工程 A、工程 A により得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程 B、及び工程 B 後の陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させる工程 C を有する、精製クロロゲン酸類組成物の製造方法。



WO 2012/176845 A1

明 細 書

発明の名称：精製クロロゲン酸類組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、精製クロロゲン酸類組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] クロロゲン酸類は、優れた血圧降下作用を有するという報告がなされており、サプリメントや飲食物への広い応用が期待されている（特許文献１）。

[0003] クロロゲン酸類を多く含有する素材として生コーヒー豆が挙げられるが、生コーヒー豆中には、過剰摂取による不眠、神経過敏などの有害作用を引き起こすカフェインが含まれている。このため、カフェインを含有するクロロゲン酸類含有組成物から、カフェインを選択的に除去する方法が検討されてきた。

生コーヒー豆からクロロゲン酸類を抽出する方法において、生コーヒー豆の水性溶媒抽出物を強酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することでカフェインを除去する方法が知られている（特許文献２）。

また、クロロゲン酸類を高濃度で含有し、カフェインを低減させたクロロゲン酸類組成物を得る方法として、コーヒー豆抽出物をスチレンージビニルベンゼン系合成吸着剤等の疎水性吸着剤に接触させ、クロロゲン酸類を吸着脱離する方法が知られている（特許文献３、４）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００４－１９４５１５号公報

特許文献２：特開平４－１４５０４８号公報

特許文献３：特開２００８－９４７５８号公報

特許文献４：特開平４－１４５０４９号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させる工

程A、工程Aにより得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程B、及び工程B後の陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させる工程Cを有する、精製クロロゲン酸類組成物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、タンパク質／クロロゲン酸類比率（質量比）が0.1以下、クエン酸／クロロゲン酸類比率（質量比）が0.05以上、かつ固形分中にクロロゲン酸類を60質量%以上含有する精製クロロゲン酸類組成物を提供するものである。

発明の詳細な説明

[0006] 本発明者らは、クロロゲン酸類をより広い用途に応用すべく、精製クロロゲン酸類組成物の製造方法について検討を行った。その結果、強酸性陽イオン交換樹脂を用いた場合（特許文献2）には、クロロゲン酸類の純度とカフェインの除去率を高めるために多量の樹脂が必要であり、かつ、陽イオン交換樹脂の使用量を低減した場合には得られるクロロゲン酸類の純度及びカフェインの除去率が低く、クロロゲン酸類の風味が悪いことがわかった。特許文献3の方法では、カフェインは低減されるものの、クロロゲン酸類組成物の収率が低く、更なる改良が必要であった。特許文献4の方法は、多孔性樹脂にクロロゲン酸とカフェインを吸着させ、脱離工程においてクロロゲン酸のみを回収する方法であり、クロロゲン酸類の吸着量が低いことがわかった。

従って本発明の課題は、クロロゲン酸類含有組成物からクロロゲン酸類を高純度に、かつ効率良く回収でき、カフェインが低減された風味の良い精製クロロゲン酸類組成物の製造方法を提供することにある。

[0007] そこで、本発明者らは、カフェインの除去率、クロロゲン酸類組成物の収率及び純度、得られるクロロゲン酸類組成物の風味を指標に精製クロロゲン酸類組成物の製造方法について検討した結果、クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させ、その処理液を陰イオン交換樹脂に接触させ、次いで陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させることにより、精製クロロゲン酸類組成物を高収率で製造できること、併せて、得られた精製クロロゲン酸

類組成物はカフェインが低減され、高純度かつ風味が良いことを見出し、本発明を完成した。

[0008] 本発明によれば、クロロゲン酸類含有組成物からクロロゲン酸類を高純度に、かつ効率良く回収し、カフェインが低減された風味の良いクロロゲン酸類組成物が得られる。得られた精製クロロゲン酸類組成物はクロロゲン酸類を高濃度で含有し、風味も良いので、飲料を含む飲食品として有用である。

[0009] 本発明の精製クロロゲン酸類含有組成物の製造方法は、前記の工程A、工程B、及び工程Cを有する。以下、各工程について詳細に説明する。

[0010] (工程A)

本発明に係る工程Aは、クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させる工程である。

[0011] ここで、本明細書における「クロロゲン酸類」とは、3-カフェオイルキナ酸、4-カフェオイルキナ酸及び5-カフェオイルキナ酸のモノカフェオイルキナ酸と、3-フェルラキナ酸、4-フェルラキナ酸及び5-フェルラキナ酸のモノフェルラキナ酸と、3,4-ジカフェオイルキナ酸、3,5-ジカフェオイルキナ酸及び4,5-ジカフェオイルキナ酸のジカフェオイルキナ酸を併せての総称であり、クロロゲン酸類の含有量は上記9種の合計量に基づいて定義される。

[0012] 原料として用いるクロロゲン酸類含有組成物としては、クロロゲン酸類が含まれていれば特に限定されないが、クロロゲン酸類を含む植物の抽出物を用いることができる。このような植物抽出物としては、コーヒー豆、ヒマワリ種子、リンゴ未熟果、シモン葉、マツ科植物の球果、マツ科植物の種子殻などが挙げられる。中でも、クロロゲン酸類含有量が高い点から、コーヒー豆抽出物が好ましい。なお、抽出方法及び抽出条件は特に限定されない。

[0013] 原料として用いるコーヒー豆は生豆、焙煎豆のいずれでもよい。コーヒー豆のL値は、クロロゲン酸類含量の観点から20～100、好ましくは25～95、より好ましくは35～90、さらに好ましくは50～80である。

[0014] 原料として用いるクロロゲン酸類含有組成物としてコーヒー豆抽出物を用

いる場合、抽出溶媒として、水、水混和性有機溶媒、及びそれらの混合物を用いることができる。得られた抽出液を希釈又は濃縮して用いても良い。さらに、原料として用いるクロロゲン酸類含有組成物は、得られた抽出液から溶媒を除去した乾燥物を再び溶媒に溶解した液を用いても良い。より具体的には焙煎コーヒー豆又はコーヒー生豆の水又は水と水混和性有機溶媒との混合物による抽出液、これらの抽出液の混合液又はその希釈液、濃縮液等を用いるのが好ましい。

[0015] コーヒー豆からの抽出に用いられる水混和性有機溶媒とは、水と任意の割合で相溶する有機溶媒を指し、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ならびにこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ならびにこれらの2種以上の混合物が抽出率の点から好ましく、特に食品への使用を考慮するとエタノールが好ましい。

[0016] また、水混和性有機溶媒と水との混合物を用いる場合には、水混和性有機溶媒／水の質量比が70／30未満であることが好ましい。抽出の際、水又は水と水混和性有機溶媒との混合物等にあらかじめアスコルビン酸ナトリウム等の有機酸又は有機酸塩類を添加しても良い。

[0017] 抽出温度は抽出効率の点から50℃以上が好ましく、さらに80℃以上がより好ましく、また、180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましく、100℃以下がさらに好ましい。

[0018] 抽出方法としては、水又は水と水混和性有機溶媒との混合物等にコーヒー豆を入れ、加熱・攪拌し、抽出液を回収する方法や（バッチ法）、コーヒー豆を充填したカラムに常温もしくは高温、常圧もしくは加圧条件下で水又は水と水混和性有機溶媒との混合物等を通液させて抽出する方法（カラム法）等が挙げられる。また、煮沸脱気や窒素ガス等の不活性ガスを通気して溶存酸素を除去しつつ、いわゆる非酸化的雰囲気下で抽出する方法を併用してもよい。

[0019] 原料として用いるクロロゲン酸類含有組成物中のクロロゲン酸類含有量は

特に限定されないが、陽イオン交換樹脂に接触させる際のクロロゲン酸類含有組成物の水溶液中におけるクロロゲン酸類含有量は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、更に1質量%以上が好ましい。また、当該クロロゲン酸類含有量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、更に5質量%以下が好ましい。具体的なクロロゲン酸類含有量としては、0.1～20質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、更に0.5～10質量%がより好ましく、更に1～5質量%が好ましい。

[0020] 工程Aに用いる陽イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂及び弱酸性陽イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。樹脂母体、構造、官能基は特に限定されないが、樹脂母体としては例えば、スチレンージビニルベンゼン等のスチレン系、アクリル系、メタクリル系が挙げられる。樹脂構造としては例えば、ゲル型、ポーラス型が挙げられる。ここでゲル型とは、膨潤によって生じる細孔であるミクロポアのみを有するものをいい、またポーラス型とは、ミクロポアの他に、乾燥状態でも消滅しない物理的細孔であるマクロポアを有するものをいう。強酸性陽イオン交換樹脂の具体例としては、ダイヤイオンSK1B、SK1BH、SK102、SK116、PK208、PK212（三菱化学社製）、アンバーライト200CT、IR118、IR120B、IR124（ダウ・ケミカル社製）などが挙げられる。強酸性陽イオン交換樹脂の官能基としては、スルホン酸基等が挙げられる。弱酸性陽イオン交換樹脂の具体例としては、ダイヤイオンWK10、WK40L（三菱化学社製）、アンバーライトIRC76（ダウ・ケミカル社製）などが挙げられる。弱酸性陽イオン交換樹脂の官能基としては、カルボン酸基等が挙げられる。

本工程で用いる陽イオン交換樹脂としては、不純物の除去性の点から、プロトン形陽イオン交換樹脂を用いるのが好ましい。プロトン形陽イオン交換樹脂としては、Na形の陽イオン交換樹脂をH形に置換した陽イオン交換樹脂が挙げられ、具体的にはSK1BHが挙げられる。

- [0021] また、陽イオン交換樹脂は、予め水による洗浄を行い、陽イオン交換樹脂の原料モノマーや原料モノマー中の不純物を除去しておくのが好ましい。洗浄の条件としては、例えば、空間速度（SV）＝1～20 [h r⁻¹] の条件で、陽イオン交換樹脂1質量部に対して1～100質量部が好ましい。
- [0022] クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させる方式は、バッチ式でもカラム式でもよいが、作業効率の点からカラム式の方が好ましい。カラム式の場合には、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに、クロロゲン酸類含有組成物を通液すればよい。
- [0023] 陽イオン交換樹脂にクロロゲン酸類含有組成物を接触させる条件として、空間速度（SV）は0.1 [h r⁻¹] 以上が好ましく、0.2 [h r⁻¹] 以上がより好ましく、0.5 [h r⁻¹] 以上がさらに好ましい。また、当該空間速度は、50 [h r⁻¹] 以下が好ましく、10 [h r⁻¹] 以下がより好ましく、8 [h r⁻¹] 以下がさらに好ましく、5 [h r⁻¹] 以下がさらに好ましい。当該空間速度の具体例としては、0.1～50 [h r⁻¹] が好ましく、0.1～10 [h r⁻¹] がより好ましく、0.2～8 [h r⁻¹] がさらに好ましく、0.5～5 [h r⁻¹] がさらに好ましい。
- [0024] また、陽イオン交換樹脂1質量部に対してクロロゲン酸類含有組成物を溶解させた水溶液を0.5質量部以上、さらに1質量部以上、さらに5質量部以上、さらに10質量部以上接触させることが好ましい。また、接触させる当該水溶液は、陽イオン交換樹脂1質量部に対して240質量部以下、さらに60質量部以下、さらに45質量部以下、さらに40質量部以下が好ましい。当該水溶液は、具体的には、陽イオン交換樹脂1質量部に対し0.5～240質量部接触させることが好ましく、1～60質量部接触させることがより好ましく、5～45質量部接触させることがさらに好ましく、10～40質量部接触させることがさらに好ましい。
- [0025] また、工程Aと原料として用いるクロロゲン酸類含有組成物の抽出を同時に行ってもよい。すなわち、コーヒー豆と陽イオン交換樹脂を混合した状態で抽出を行ってもよい。

[0026] 工程Aにより得られた液のpHは、カフェインの低減、クロロゲン酸類組成物の収率、純度及び風味の点から4未満が好ましく、3.5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。また当該液のpHは0.5以上が好ましく、1以上がより好ましい。当該液のpHは、0.5～3.5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。ここで、工程Aにより得られた液とは、バッチ式の場合はクロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂と接触させた後の液であり、カラム式の場合は陽イオン交換樹脂を充填したカラムにクロロゲン酸類含有組成物を通液して得られる液である。

[0027] (工程B)

本発明に係る工程Bは、工程Aにより得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程である。

[0028] 工程Bに用いる陰イオン交換樹脂としては、強塩基性イオン交換樹脂及び弱塩基性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。樹脂母体、構造、官能基は特に限定されないが、樹脂母体としては例えば、スチレンージビニルベンゼン等のスチレン系、アクリル系、メタクリル系が挙げられる。樹脂構造としては例えば、ゲル型、ポーラス型が挙げられる。強塩基性陰イオン交換樹脂の具体例としては、ダイヤイオンSA10A、SA20A、PA300、PA400、HPA25（三菱化学社製）、アンバーライトIRA400J、IRA400T、IRA402J、IRA402BL、IRA404J、IRA458RF、IRA410J、IRA411、IRA478RF、IRA900J、IRA904、IRA910CT、IRA958（ダウ・ケミカル社製）などが挙げられる。強塩基性陰イオン交換樹脂の官能基としては、四級アンモニウム基等が挙げられる。弱塩基性陰イオン交換樹脂の具体例としては、ダイヤイオンWA10、WA20、WA21J、WA30（三菱化学社製）、アンバーライトIRA67、IRA743、IRA96SB、XE583、XT605ORF（ダウ・ケミカル社製）などが挙げられる。弱塩基性陰イオン交換樹脂の官能基としては、一級アミノ基、二級アミノ基、三級アミノ基等が挙げられる。

本工程で用いる陰イオン交換樹脂としては、クロロゲン酸類の吸着性、脱離性の点から、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いるのが好ましい。

[0029] また、陰イオン交換樹脂は、予め水による洗浄を行い、吸着剤の原料モノマーや原料モノマー中の不純物を除去しておくのが好ましい。洗浄の条件としては、例えば、空間速度 (SV) = $1 \sim 20$ [$h\ r^{-1}$] の条件で、陰イオン交換樹脂 1 質量部に対して $1 \sim 100$ 質量部が好ましい。

[0030] 工程 A により得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させるには、バッチ式でもカラム式でもよいが、作業効率の点からカラム式の方が好ましい。カラム式の場合には、陰イオン交換樹脂を充填したカラムに、工程 A により得られた液を通液すればよい。

[0031] また、工程 A と工程 B を同時に行ってもよい。すなわちクロロゲン酸類含有組成物に陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物を接触させてもよい。

[0032] また、工程 A と工程 B を連続的に行ってもよい。すなわち工程 A のカラム処理により得られた液を集合液として均一組成にすることなく連続的に工程 B のカラム処理を行ってもよい。

[0033] また、原料抽出操作、工程 A 及び工程 B を連続的に行ってもよい。すなわち、コーヒー豆を充填したカラムに溶媒を通液させて抽出して得られた液を集合液として均一組成にすることなくそのまま連続的に陽イオン交換樹脂、及び陰イオン交換樹脂に接触させてもよい。

[0034] 陰イオン交換樹脂に接触させる条件として、空間速度 (SV) は 0.1 [$h\ r^{-1}$] 以上が好ましく、 0.2 [$h\ r^{-1}$] 以上がより好ましく、 0.5 [$h\ r^{-1}$] がさらに好ましい。当該空間速度は、 50 [$h\ r^{-1}$] 以下が好ましく、 10 [$h\ r^{-1}$] 以下がより好ましく、 8 [$h\ r^{-1}$] 以下がさらに好ましく、 5 [$h\ r^{-1}$] 以下がさらに好ましい。当該空間速度の具体例としては、 $0.1 \sim 50$ [$h\ r^{-1}$] が好ましく、 $0.1 \sim 10$ [$h\ r^{-1}$] がより好ましく、 $0.2 \sim 8$ [$h\ r^{-1}$] がさらに好ましく、 $0.5 \sim 5$ [$h\ r^{-1}$] がさらに好ましい。

[0035] また、クロロゲン酸類がすべて吸着できる量であればよいが、陰イオン交

換樹脂に対して前記工程 A により得られた液を通液倍数 1 [mL/mL] 以上、さらに 2 [mL/mL] 以上、さらに 5 [mL/mL] 以上で通液するのが好ましく、当該通液倍数は 240 [mL/mL] 以下、さらに 30 [mL/mL] 以下、さらに 25 [mL/mL] 以下、さらに 20 [mL/mL] 以下が好ましい。具体的な通液倍数としては、1~240 [mL/mL] が好ましく、1~30 [mL/mL] がより好ましく、2~25 [mL/mL] がさらに好ましく、5~20 [mL/mL] がさらに好ましい。

[0036] また、クロロゲン酸類がすべて吸着できる量であればよいが、陰イオン交換樹脂 1 質量部に対して前記工程 A により得られたクロロゲン酸類含有組成物を溶解させた水溶液を 1 質量部以上、さらに 2 質量部以上、さらに 5 質量部以上接触させることが好ましい。また、接触させる当該水溶液は、陰イオン交換樹脂 1 質量部に対して 240 質量部以下、30 質量部以下、さらに 25 質量部以下、さらに 20 質量部以下が好ましい。当該水溶液は、具体的には、陰イオン交換樹脂 1 質量部に対して 1~240 質量部接触させることが好ましく、1~30 質量部接触させることがより好ましく、2~25 質量部接触させることがさらに好ましく、5~20 質量部接触させることがさらに好ましい。

[0037] なお、工程 B 後の陰イオン交換樹脂を、次に述べる工程 C に供する前に水で洗浄することが、クロロゲン酸類の純度向上及びクロロゲン酸類組成物の異味除去の点から好ましい。

[0038] 水による洗浄条件としては、空間速度 (SV) = 0.1 [h r⁻¹] 以上、さらに 0.2 [h r⁻¹] 以上が好ましく、また、10 [h r⁻¹] 以下、さらに 5 [h r⁻¹] 以下の通液条件で通液するのが好ましい。具体的には 0.1~10 [h r⁻¹]、更に 0.2~5 [h r⁻¹] の通液条件で、通液するのが好ましい。また、通液する水の量は、陰イオン交換樹脂 1 質量部に対して 1 質量部以上が好ましく、30 質量部以下、さらに 15 質量部以下が好ましい。具体的な水の量は、陰イオン交換樹脂 1 質量部に対して 1~30 質量部が好ましく、1~15 質量部通液することがより好ましい。

[0039] (工程C)

本発明に係る工程Cは、工程B後の陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させる工程である。

[0040] 工程Cに用いる脱離液としては、水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化カリウム水溶液などの水酸化アルカリ水溶液、並びに炭酸ナトリウム水溶液及び炭酸カリウム水溶液などの炭酸アルカリ水溶液からなる群より選ばれた1種以上を、単独又は混合して用いることができる。

本工程で用いる脱離液としては、クロロゲン酸類の収率の点で、水酸化ナトリウム水溶液を用いるのが好ましい。

アルカリ水溶液の濃度は0.01質量%以上、さらに0.08質量%以上、さらに0.1質量%以上であるのがクロロゲン酸類の収率の点から好ましい。また10質量%以下、さらに1.0質量%以下、さらに0.8質量%以下、さらに0.5質量%以下であることが好ましい。具体的には、0.01～10質量%であることが好ましく、更に0.01～1.0質量%であることが好ましく、更に0.08～0.8質量%、更に0.1～0.5質量%であることが、クロロゲン酸類の収率と純度の点から好ましい。

[0041] 陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させる条件として、空間速度(SV)は1[h r⁻¹]以上が好ましく、2[h r⁻¹]以上がより好ましく、3[h r⁻¹]以上がさらに好ましい。当該空間速度は、50[h r⁻¹]以下が好ましく、20[h r⁻¹]以下がより好ましく、15[h r⁻¹]以下がさらに好ましく、10[h r⁻¹]以下がさらに好ましい。当該空間速度の具体例としては、1～50[h r⁻¹]が好ましく、1～20[h r⁻¹]がより好ましく、さらに2～15[h r⁻¹]、さらに3～10[h r⁻¹]が好ましい。

[0042] また、陰イオン交換樹脂1質量部に対して脱離液を1質量部以上、10質量部以上、さらに15質量部以上、さらに20質量部以上接触させることが好ましい。また、接触させる当該脱離液は、陰イオン交換樹脂1質量部に対して100質量部以下、さらに50質量部以下、さらに45質量部以下、さらに40質量部以下が好ましい。当該脱離液は、具体的には、陰イオン交換

樹脂 1 質量部に対し 1 ～ 100 質量部接触させることが好ましく、10 ～ 50 質量部接触させることがより好ましく、15 ～ 45 質量部接触させることがさらに好ましく、20 ～ 40 質量部接触させることがさらに好ましい。

[0043] 工程 C により、クロロゲン酸類を含む脱離液として、本発明の精製クロロゲン酸類組成物が得られる。

[0044] 工程 C により得られた精製クロロゲン酸類組成物は、クロロゲン酸類組成物の安定性の観点から、pH を調整してもよい。pH 調整方法としては、酸による調整、電気透析によるアルカリ金属イオンの除去、又はイオン交換樹脂によるアルカリ金属イオンの除去が利用でき、プロセスの簡便性から陽イオン交換樹脂により調整することが好ましい。陽イオン交換樹脂としては、工程 A と同じものを用いることができる。なお、pH 調整後の pH は 2 以上が好ましく、また 7 以下、さらに 5 以下、さらに 4 以下が好ましい。具体的な pH は、2 ～ 7 が好ましく、2 ～ 5 がより好ましく、2 ～ 4 がさらに好ましい。

[0045] 工程 C により得られた精製クロロゲン酸類組成物は、さらに活性炭処理によりコーヒー豆由来の異味、異臭、不純物の低減を行うことができる。用いる活性炭としては、工業レベルで使用可能であれば特に制限されず、例えば、ZN-50、Y-10S、GS-1、GS-B（味の素ファインテクノ製）、クラレコールGLC、クラレコールPK-D、クラレコールPW-D、クラレコールGW、クラレコールGA、クラレコールGA-D、クラレコールRP-15（クラレケミカル社製）、白鷺AW50、白鷺A、白鷺P、白鷺KL、白鷺M、白鷺C、カルボラフィン、WH2C（日本エンバイロケミカルズ製）、GM130A、CW130A、CW130AR、CW350AR、GL130A、SG、SGA、SGP（フタムラ化学製）、ヤシコール、MAS印、梅蜂印、梅蜂F印（太平化学産業製）、CPG、CAL、S80A（三菱化学カルゴン製）等の市販品を用いることができる。

製品の色調を改善する点、活性炭の使用量を低減する点、回収率を向上する点から、活性炭としては以下のものが好ましい。細孔径は50 ～ 1000

nm (ナノメートル)、さらに、100~900 nm (ナノメートル)、さらに200~800 nm (ナノメートル) のものが好ましい。細孔容積は0.01~2 mL/g、さらに0.1~1.5 mL/g、さらに0.5~1.2 mL/g のものが好ましい。また、比表面積は800~2000 m²/g、さらに900~1600 m²/g、さらに1000~1500 m²/g の範囲のものが好ましい。なお、これらの物性値は窒素吸着法に基づく値である。

[0046] 本発明により得られる精製クロロゲン酸類組成物は、クロロゲン酸類に対するタンパク質及びクエン酸含有量が特定の範囲にあるという特性を有する。かかる特性によって本発明の精製クロロゲン酸類組成物は、風味が良好であり、飲料等の飲食品に有用である。

すなわち、本発明により得られる精製クロロゲン酸類組成物は、タンパク質/クロロゲン酸類比率(質量比)が0.1以下、かつクエン酸/クロロゲン酸類比率(質量比)が0.05以上、かつ固形分中にクロロゲン酸類を60質量%以上含有する精製クロロゲン酸類組成物である。

タンパク質/クロロゲン酸類比率の好ましい範囲は0.1以下であり、より好ましい範囲は0.05以下である。タンパク質/クロロゲン酸類比率は、0以上、さらに0.01以上が好ましい。またクエン酸/クロロゲン酸類比率の好ましい範囲は0.05以上であり、より好ましい範囲は0.1以上である。タンパク質/クロロゲン酸類比率及びクエン酸/クロロゲン酸類比率が上記範囲にあることにより、特に風味が良好になっている。クエン酸/クロロゲン酸類比率は、0.5以下、さらに0.3以下、さらに0.2以下が好ましい。

[0047] また、本発明により得られる精製クロロゲン酸類含有組成物のショ糖/クロロゲン酸類比率は0.4以下であるのが好ましく、さらに0.1以下が好ましく、さらに0.01以下が好ましい。ショ糖/クロロゲン酸類比率の下限値は0が好ましい。

さらに、本発明により得られる精製クロロゲン酸類含有組成物のリンゴ酸/クロロゲン酸類比率(質量比)は0.02以上であるのが好ましく、さら

に0.025以上が好ましく、さらに0.03以上が好ましい。リンゴ酸／クロロゲン酸類比率は、0.3以下、さらに0.2以下、さらに0.1以下が好ましい。

[0048] また、本発明により得られる精製クロロゲン酸類含有組成物の固形分中のクロロゲン酸類含有量は、60質量%以上が好ましく、60～90質量%がより好ましく、さらに60～85質量%が好ましく、さらに60～80質量%が好ましい。

[0049] また、本発明により得られる精製クロロゲン酸類組成物のカフェイン／クロロゲン酸類比率（質量比）は、0.04以下であり、好ましくは0.035以下である。カフェイン／クロロゲン酸類比率の下限值は、0が好ましい。

[0050] 次に本発明の態様及び好ましい実施態様を示す。

[0051] <1>クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させる工程A、工程Aにより得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程B、及び工程B後の陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させる工程Cを有する、精製クロロゲン酸類組成物の製造法。

[0052] <2>原料クロロゲン酸類含有組成物中のクロロゲン酸類含有量が、0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、20質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である<1>の製造法。

<3>原料クロロゲン酸類含有組成物が、コーヒー豆抽出物である<1>又は<2>の製造法。

<4>工程Aの陽イオン交換樹脂が、プロトン形陽イオン交換樹脂である<1>～<3>の製造法。

<5>工程Aで、陽イオン交換樹脂にクロロゲン酸類含有組成物を接触させる条件が、空間速度（SV）は0.1 [h r⁻¹] 以上、好ましくは0.2 [h r⁻¹] 以上、より好ましくは0.5 [h r⁻¹] 以上であり、50 [h r⁻¹] 以下、好ましくは10 [h r⁻¹] 以下、好ましくは8 [h r⁻¹] 以下、さらに好ま

しくは5 [h r⁻¹] 以下であり、さらに好ましくは、0.1~50 [h r⁻¹]、さらに好ましくは、0.1~10 [h r⁻¹]、さらに好ましくは0.2~8 [h r⁻¹]、さらに好ましくは0.5~5 [h r⁻¹]である<1>~<4>の製造法。

<6>工程Aにおいて陽イオン交換樹脂1質量部に対してクロロゲン酸類含有組成物を溶解させた水溶液を0.5質量部以上、好ましくは1質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは10質量部以上であり、240質量部以下、好ましくは60質量部以下、より好ましくは45質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは0.5~240質量部、さらに好ましくは1~60質量部、さらに好ましくは5~45質量部、さらに好ましくは10~40質量部接触させる<1>~<5>の製造法。

<7>工程Aにより得られた液のpHが、4未満、好ましくは3.5以下、より好ましくは3以下であり、0.5以上、好ましくは1以上であり、さらに好ましくは0.5~3.5、さらに好ましくは1~3である<1>~<6>の製造法。

<8>工程Bで用いる陰イオン交換樹脂が、弱塩基性陰イオン交換樹脂である<1>~<7>の製造法。

<9>工程Bにおいて陰イオン交換樹脂に接触させる条件が、空間速度(SV)は0.1 [h r⁻¹] 以上、好ましくは0.2 [h r⁻¹] 以上、より好ましくは0.5 [h r⁻¹] 以上であり、50 [h r⁻¹] 以下、好ましくは10 [h r⁻¹] 以下、より好ましくは8 [h r⁻¹] 以下、さらに好ましくは5 [h r⁻¹] 以下であり、さらに好ましくは0.1~50 [h r⁻¹]、さらに好ましくは0.1~10 [h r⁻¹]、さらに好ましくは0.2~8 [h r⁻¹]、さらに好ましくは0.5~5 [h r⁻¹]である<1>~<8>の製造法。

<10>陰イオン交換樹脂に対して工程Aにより得られた液を通液倍数1 [mL/mL] 以上、好ましくは2 [mL/mL] 以上、より好ましくは5 [mL/mL] 以上であり、240 [mL/mL] 以下、好ましくは30 [mL/mL]

／mL〕以下、より好ましくは25〔mL／mL〕以下、さらに好ましくは20〔mL／mL〕以下、さらに好ましくは1～240〔mL／mL〕、さらに好ましくは1～30〔mL／mL〕、さらに好ましくは2～25〔mL／mL〕、さらに好ましくは5～20〔mL／mL〕で通液する＜1＞～＜9＞の製造法。

＜11＞工程Bにおいて、陰イオン交換樹脂1質量部に対してクロロゲン酸類含有組成物を溶解させた水溶液を1質量部以上、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上であり、240質量部以下、好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは1～240質量部、さらに好ましくは1～30質量部、さらに好ましくは2～25質量部、さらに好ましくは5～20質量部接触させる＜1＞～＜10＞の製造法。

＜12＞工程Aにより得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させた後（工程Bと工程Cの間）に、陰イオン交換樹脂を水で洗浄する＜1＞～＜11＞の製造法。

＜13＞水による洗浄条件が、空間速度（SV）＝0.1〔h⁻¹〕以上、好ましくは0.2〔h⁻¹〕以上であり、10〔h⁻¹〕以下、好ましくは5〔h⁻¹〕、さらに好ましくは0.1～10〔h⁻¹〕、さらに好ましくは0.2～5〔h⁻¹〕の通液条件で、陰イオン交換樹脂量1質量部に対して1質量部以上で、30質量部以下、好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは1～30質量部、さらに好ましくは1～15質量部の水を通液する＜12＞の製造法。

＜14＞工程Cに用いる脱離液が、水酸化アルカリ水溶液及び炭酸アルカリ水溶液から選ばれるアルカリ水溶液、好ましくは水酸化ナトリウム水溶液である＜1＞～＜13＞の製造法。

＜15＞工程Cに用いるアルカリ水溶液の濃度が、0.01質量％以上、好ましくは0.08質量％以上、より好ましくは0.1質量％以上であり、10質量％以下、好ましくは1.0質量％以下、より好ましくは0.8質量％以

下、さらに好ましくは0.5質量%以下であり、さらに好ましくは0.01～10質量%、さらに好ましくは0.01～1.0質量%、さらに好ましくは0.08～0.8質量%、さらに好ましくは0.1～0.5質量%である<14>の製造法。

<16>工程Cにおいて、陰イオン交換樹脂に離脱液を接触させる条件が、空間速度(SV)は1[h r⁻¹]以上、好ましくは2[h r⁻¹]以上、より好ましくは3[h r⁻¹]以上であり、50[h r⁻¹]以下、好ましくは20[h r⁻¹]以下、より好ましくは15[h r⁻¹]以下、さらに好ましくは10[h r⁻¹]以下であり、さらに好ましくは、1～50[h r⁻¹]、さらに好ましくは、1～20[h r⁻¹]、さらに好ましくは2～15[h r⁻¹]、さらに好ましくは3～10[h r⁻¹]である<1>～<15>の製造法。

<17>工程Cにおいて陰イオン交換樹脂1質量部に対して脱離液を1質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上であり、100質量部以下、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下であり、さらに好ましくは1～100質量部、さらに好ましくは10～50質量部、さらに好ましくは15～45質量部、さらに好ましくは20～40質量部接触させる<1>～<16>の製造法。

<18>工程Cの後に精製クロロゲン酸類組成物のpHを、2以上、7以下、好ましくは5以下、より好ましくは4以下であり、さらに好ましくは2～7、さらに好ましくは2～5、さらに好ましくは2～4に調整する<1>～<17>の製造法。

<19>工程Cの後記精製クロロゲン酸類組成物を、さらに活性炭処理する<1>～<18>の製造法。

<20>タンパク質／クロロゲン酸類比率が0.1以下、クエン酸／クロロゲン酸類比率が0.05以上、かつ固形分中にクロロゲン酸類を60質量%以上含有する精製クロロゲン酸類組成物。

<21>タンパク質／クロロゲン酸類比率が、0.1以下であり、好ましくは

0.05以下であり、0以上、好ましくは0.01以上である<20>の組成物。

<22>クエン酸／クロロゲン酸類比率が、0.05以上であり、好ましくは0.1以上であり、0.5以下、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である<20>又は<21>の組成物。

<23>ショ糖／クロロゲン酸類比率が、0.4以下、好ましくは0.1以下、より好ましくは0.01以下である<21>～<22>の組成物。

<24>リンゴ酸／クロロゲン酸類比率が0.02以上、好ましくは0.025以上、より好ましくは0.03以上であり、0.3以下、好ましくは0.2以下、より好ましくは0.1以下である<20>～<23>の組成物。

<25>精製クロロゲン酸類含有組成物の固形分中のクロロゲン酸類含有が、60質量%以上、好ましくは60～90質量%、より好ましくは60～85質量%、さらに好ましくは60～80質量%である<21>～<24>の組成物。

<26>カフェイン／クロロゲン酸類比率が0.04以下、好ましくは0.03以下である<21>～<25>の組成物。

実施例

[0053] [評価方法1]

(1) 風味（雑味）の評価

各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物を、蒸留水でクロロゲン酸濃度が0.6質量%となるように希釈し、5名の専門パネラーが試飲して下記の基準にて官能評価を行った。なお、表1にはその平均評価結果を示す。ここで、「雑味」とは、苦味、渋味等の雑味をいう。

[0054] (評価基準)

- 4 : 雑味がかなり少ない
- 3 : 雑味が少ない
- 2 : 雑味がある
- 1 : 雑味が多い

[0055] (2) 風味（さわやかな酸味）の評価

各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物を、蒸留水でクロロゲン酸濃度が0.6質量%となるように希釈し、5名の専門パネラーが試飲して下記の基準にて官能評価を行った。なお、表1にはその平均評価結果を示す。ここで、「さわやかな酸味」とは、収斂味や舌のしびれる刺激のない、すっきりとした酸味をいう。

[0056] (評価基準)

- 4 : さわやかな酸味が多い
- 3 : さわやかな酸味がある
- 2 : さわやかな酸味が少ない
- 1 : さわやかな酸味がかなり少ない

[0057] (3) クロロゲン酸類、カフェインの測定法

(分析機器)

HPLC（日立製作所（株）製）を使用した。装置の構成ユニットの型番は次の通り。

送液ユニット（デガッサ内蔵）：L-2130、

オートサンプラ（クーラー付）：L-2200、

カラムオーブン：L-2300、

分離カラム：Cadenza CD-C18、Size：4.6mm i.d. × 150mm、3μm（インタクト株式会社）

検出器（紫外可視吸光光度計）：L-2420

[0058] (分析条件)

サンプル注入量：10μL、

流量：1.0mL/min、

紫外線吸光光度計検出波長：325nm（クロロゲン酸類）、270nm（カフェイン）、

溶離液A：0.05mol/L酢酸、0.01mol/L酢酸ナトリウム、及び0.1mol/L HEDPO（1-ヒドロキシエタン-1, 1-

ジホスホン酸)を含有する5%アセトニトリル、

溶離液B：アセトニトリル

[0059] [表1]

(濃度勾配条件)		
時間	A液	B液
(分)	(% (v/v))	(% (v/v))
0	100	0
10	100	0
15	95	5
20	95	5
22	92	8
50	92	8
52	10	90
60	10	90
60.1	100	0
70	100	0

[0060] (クロロゲン酸類のリテンションタイム)

3-カフェオイルキナ酸 (3-CQA) : 5.2 min、

5-カフェオイルキナ酸 (5-CQA) : 8.7 min、

4-カフェオイルキナ酸 (4-CQA) : 11.2 min、

3-フェルラキナ酸 (3-FQA) : 12.6 min、

5-フェルラキナ酸 (5-FQA) : 19.1 min、

4-フェルラキナ酸 (4-FQA) : 20.9 min、

3, 5-ジカフェオイルキナ酸 (3, 5-diCQA) : 37.0 min、

3, 4-ジカフェオイルキナ酸 (3, 4-diCQA) : 37.5 min、

4, 5-ジカフェオイルキナ酸 (4, 5-diCQA) : 44.8 min

ここで求めた面積百分率から5-CQAを標準物質とし、クロロゲン酸類

を定量した。

[0061] (カフェインのリテンションタイム)

18.8 min

ここで求めた面積百分率から試薬カフェインを標準物質とし、カフェインを定量した。

[0062] (クロロゲン酸類組成物の収率)

クロロゲン酸類組成物の収率は、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物に含まれるクロロゲン酸類量を、原料のクロロゲン酸類含有組成物に含まれるクロロゲン酸類量で除することにより求めた。

[0063] (カフェイン含有率)

カフェイン含有率は、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物に含まれるカフェイン量を、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物の全質量で除することにより求めた。

[0064] (クロロゲン酸類含有率)

クロロゲン酸類含有率は、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物に含まれるクロロゲン酸類量を、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物の全質量で除することにより求めた。

[0065] (カフェイン／クロロゲン酸類比)

カフェイン／クロロゲン酸類比は、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物に含まれるカフェイン量を、各実施例、比較例で得られたクロロゲン酸類組成物に含まれるクロロゲン酸類量で除することにより求めた。

[0066] (クロロゲン酸類の純度)

クロロゲン酸類の純度は、クロロゲン酸類組成物の固形分中に含まれるクロロゲン酸類質量を、クロロゲン酸類組成物の固形分質量で除することにより求めた。

ここで、本明細書において「固形分」とは、試料を105℃の電気恒温乾燥機で3時間乾燥して揮発物質を除いた残分をいう。

[0067] (タンパク質の測定)

タンパク質量は、全窒素量からカフェイン由来の窒素量を差し引いた値に 6.25 を乗じて算出した。全窒素量分析は、日本食品分析センターに依頼した。

[0068] (全窒素量分析)

試料を採取し、分解促進剤（硫酸銅：硫酸カリウム＝1：9）10 g、濃硫酸 15 mL を添加後、1 時間加熱分解した後放冷した。次に、イオン交換水を添加し、水酸化ナトリウム溶液を加え過剰アルカリ下で過熱気蒸留した。その後、ブロムクレゾールグリーン・メチルレッド溶液を指示薬として留液を 0.05 mol/L 硫酸標準溶液 V mL で滴定した。

次式により全窒素量を算出した。

$$\text{全窒素 (g/100 g)} = \{ [(V - B) \times F \times 0.0014] / S \} \times 100$$

V：本試験滴定量 (mL)

B：空試験滴定量 (mL)

F：0.05 mol/L 硫酸標準溶液の力価

0.0014：0.05 mol/L 硫酸標準溶液 1 mL に対する窒素量 (g)

S：試料採取量 (g)

[0069] (有機酸（クエン酸、リンゴ酸、キナ酸）)

試料と 5% 過塩素酸を混合後、イオン交換水にてメスアップした後、希釈、濾過後、高速液体クロマトグラフにて分析した。

(分析機器)

機種：LC-20AD (株式会社島津製作所製)

検出器：紫外可視吸光光度計 SPD-20AV (株式会社島津製作所製)

カラム：Gel pack GL-C610H-S×2 φ7.8 mm×300 mm (日立化成工業株式会社製)

カラム温度：40℃

移動相：3 mol/L 過塩素酸

反応液：0.2 mmol/L ブロムチモールブルー含有 15 mmol/L リン酸水素二ナトリウム溶液

流量：移動相 0.5 mL/min、反応液 0.6 mL/min

測定波長：445 nm

[0070] (ショ糖)

試料を中和した後、30分超音波抽出した。次に、イオン交換水にてメスアップした後、精製処理、濾過後、高速液体クロマトグラフにて分析した。

(分析機器)

機種：LC-10ADvp (株式会社島津製作所製)

検出器：示差屈折計 RID-10A (株式会社島津製作所製)

カラム：Shodex Asahipak NH2P-50 4E ϕ 4.6 mm $\times$ 250 mm (昭和電工株式会社製)

カラム温度：室温

移動相：アセトニトリル：水 = 81 : 19

流量：1 mL/min

注入量：20 μ L

[0071] 調製例 1

ロブスタ種のコーヒー生豆 (L 値 65) を熱水にて抽出し、乾燥して得られた、クロロゲン酸類含量 40.8 質量%、カフェイン含量 9.8 質量%、ショ糖含量 19.7 質量%、タンパク質含量 8.7 質量%、クエン酸含量 3.9 質量%、リンゴ酸含量 1.1 質量%、キナ酸含量 1.2 質量%、カフェイン含量/クロロゲン酸類含量の比が 0.24 である、粉末状のクロロゲン酸類含有組成物を原料として用いた。

原料クロロゲン酸類含有組成物をクロロゲン酸類含有量が 1.2 質量%となるようにイオン交換水に溶解させ、「クロロゲン酸類含有組成物の溶液 A」を調製した。この溶液の pH は 5.7 であった。

[0072] 調製例 2

ロブスタ種のコーヒー生豆 (L 値 65) を熱水にて抽出し、乾燥して得ら

れた、クロロゲン酸類含量 40.8 質量%、カフェイン含量 9.8 質量%、ショ糖含量 19.7 質量%、タンパク質含量 8.7 質量%、クエン酸含量 3.9 質量%、リンゴ酸含量 1.1 質量%、キナ酸含量 1.2 質量%、カフェイン含量／クロロゲン酸類含量の比が 0.24 である、粉末状のクロロゲン酸類含有組成物を原料として用いた。

原料クロロゲン酸類含有組成物をクロロゲン酸類含有量が 3.6 質量%となるようにイオン交換水に溶解させ、「クロロゲン酸類含有組成物の溶液 B」を調製した。この溶液の pH は 5.6 であった。

[0073] 調製例 3

ロブスタ種の焙煎コーヒー豆（L 値 50）を熱水にて抽出し、乾燥して得られた、クロロゲン含量 34.4 質量%、カフェイン含量 9.8 質量%、カフェイン含量／クロロゲン酸類含量の比が 0.28 である、粉末状のクロロゲン酸類含有組成物を原料として用いた。

原料クロロゲン酸類含有組成物をクロロゲン酸類含有量が 1.2 質量%となるようにイオン交換水に溶解させ、「クロロゲン酸類含有組成物の溶液 C」を調製した。この溶液の pH は 5.5 であった。

[0074] 調整例 4

ロブスタ種のコーヒー生豆（L 値 65）を熱水にて抽出して得られた、クロロゲン酸類含量 0.75 質量%、カフェイン含量 0.18 質量%、カフェイン含量／クロロゲン酸類含量の比が 0.24 である、溶液状のクロロゲン酸類含有組成物を原料として用いた。本溶液を「クロロゲン酸類含有組成物の溶液 D」とした。この溶液の pH は 5.6 であった。

[0075] 実施例 1

調製例 1 によって得られた溶液 A を、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK1BH）の充填されたカラムに $SV1 [h \cdot r^{-1}]$ の流量にて樹脂 1 質量部に対して 20 質量部通液させた。通液後の溶液の pH は 2.3 であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名 IRA

67) の充填されたカラムに、 $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂1質量部に対して15質量部通液させた。次いで、水を $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂1質量部に対して2質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液 ($NaOH : 0.5$ 質量%溶液) をカラムに $SV5 [h r^{-1}]$ にて、樹脂1質量部に対して25質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムに通液させてpHを3.1に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して1.2質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法1] の条件にて評価を行った。

[0076] 実施例2

調製例1によって得られた溶液Aを、強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムに $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて樹脂1質量部に対して27質量部通液させた。通液後の溶液のpHは3.0であった。その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、商品名IRA67) の充填されたカラムに、 $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂1質量部に対して15質量部通液させた。次いで、水を $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂1質量部に対して2質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液 ($NaOH : 0.5$ 質量%溶液) をカラムに $SV5 [h r^{-1}]$ にて、樹脂1質量部に対して25質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムに通液させてpHを3.2に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して1.2質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法1] の条件にて評価を行った。

[0077] 実施例3

調製例1によって得られた溶液Aを、強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムに $SV1 [h r^{-1}]$ の流量に

て樹脂 1 質量部に対して 2.5 質量部通液させた。通液後の溶液の pH は 2.7 であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名 IRA 67）の充填されたカラムに、SV 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 1.5 質量部通液させた。次いで、水を SV 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（NaOH：0.5 質量%溶液）をカラムに SV 5 [h r⁻¹] にて、樹脂 1 質量部に対して 2.5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK 1 BH）の充填されたカラムに通液させて pH を 3.1 に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して 1.2 質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法 1] の条件にて評価を行った。

[0078] 実施例 4

調製例 1 によって得られた溶液 A を、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK 1 BH）の充填されたカラムに SV 1 [h r⁻¹] の流量にて樹脂 1 質量部に対して 3.0 質量部通液させた。通液後の溶液の pH は 3.3 であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名 IRA 67）の充填されたカラムに、SV 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 1.5 質量部通液させた。次いで、水を SV 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（NaOH：0.5 質量%溶液）をカラムに SV 5 [h r⁻¹] にて、樹脂 1 質量部に対して 2.5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK 1 BH）の充填されたカラムに通液させて pH を 3.2 に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して 1.2 質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組

成物」を用いて、〔評価方法１〕の条件にて評価を行った。

[0079] 実施例 5

調製例 1 によって得られた溶液 A を、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 S K 1 B H）の充填されたカラムに S V 1 [h r⁻¹] の流量にて樹脂 1 質量部に対して 2 0 質量部通液させた。通液後の溶液の p H は 2. 3 であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名 I R A 6 7）の充填されたカラムに、S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 1 0 質量部通液させた。次いで、水を S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（N a O H : 0. 5 質量%溶液）をカラムに S V 5 [h r⁻¹] にて、樹脂 1 質量部に対して 2 5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 S K 1 B H）の充填されたカラムに通液させて p H を 3. 1 に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して 1. 2 質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、〔評価方法１〕の条件にて評価を行った。

[0080] 実施例 6

調製例 1 によって得られた溶液 A を、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 S K 1 B H）の充填されたカラムに S V 1 [h r⁻¹] の流量にて樹脂 1 質量部に対して 2 0 質量部通液させた。通液後の溶液の p H は 2. 3 であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名 I R A 6 7）の充填されたカラムに、S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 0 質量部通液させた。次いで、水を S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（N a O H : 0. 5 質量%溶液）をカラムに S V 5 [h r⁻¹] にて、樹脂 1 質量部に対して 2 5 質量部通液させた。その液を強

酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名SK1BH）の充填されたカラムに通液させてpHを3.1に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して1.2質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、〔評価方法1〕の条件にて評価を行った。

[0081] 実施例7

調製例1によって得られた溶液Aを、弱酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名WK4OL）の充填されたカラムにSV1 [h r⁻¹] の流量にて樹脂1質量部に対して20質量部通液させた。通液後の溶液のpHは3.3であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名IRA67）の充填されたカラムに、SV1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂1質量部に対して15質量部通液させた。次いで、水をSV1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂1質量部に対して2質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（NaOH：0.5質量%溶液）をカラムにSV5 [h r⁻¹] にて、樹脂1質量部に対して25質量部通液させた。

その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名SK1BH）の充填されたカラムに通液させてpHを3.1に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して1.2質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、〔評価方法1〕の条件にて評価を行った。

[0082] 実施例8

調製例2によって得られた溶液Bを、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名SK1BH）の充填されたカラムにSV1 [h r⁻¹] の流量にて樹脂1質量部に対して6.8質量部通液させた。通液後の溶液のpHは2.0であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名IRA67）の充填されたカラムに、SV1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂1質量部

に対して5質量部通液させた。次いで、水をSV1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂1質量部に対して2質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液 (NaOH : 0.5質量%溶液) をカラムにSV5 [h r⁻¹] にて、樹脂1質量部に対して2.5質量部通液させた。

その液を強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムに通液させてpHを3.1に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して1.2質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法1] の条件にて評価を行った。

[0083] 実施例9

調製例3によって得られた溶液Cを、強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムにSV1 [h r⁻¹] の流量にて樹脂1質量部に対して20質量部通液させた。通液後の溶液のpHは2.0であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂 (ダウ・ケミカル社製、商品名IRA67) の充填されたカラムに、SV1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂1質量部に対して1.5質量部通液させた。次いで、水をSV1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂1質量部に対して2質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液 (NaOH : 0.5質量%溶液) をカラムにSV5 [h r⁻¹] にて、樹脂1質量部に対して2.5質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムに通液させてpHを3.0に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して1.2質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法1] の条件にて評価を行った。

[0084] 実施例10

調製例4によって得られた溶液Dを、強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学社製、商品名SK1BH) の充填されたカラムにSV1.6 [h r⁻¹] の流

量にて樹脂 1 質量部に対して 3 2 質量部通液させた。通液後の溶液の pH は 2. 4 であった。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダウ・ケミカル社製、商品名 I R A 6 7）の充填されたカラムに、S V 1. 6 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 4 質量部通液させた。次いで、水を S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（N a O H : 0. 5 質量%溶液）をカラムに S V 5 [h r⁻¹] にて、樹脂 1 質量部に対して 2 5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 S K 1 B H）の充填されたカラムに通液させて pH を 3. 0 に調整し、「精製クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して 1. 2 質量部であった。得られた「精製クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法 1] の条件にて評価を行った。

[0085] 比較例 1

調製例 1 によって得られた溶液を、弱塩基性陰イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、商品名 I R A 6 7）の充填されたカラムに、S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 1 5 質量部通液させた。次いで、水を S V 1 [h r⁻¹] の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（N a O H : 0. 5 質量%溶液）をカラムに S V 5 [h r⁻¹] にて、樹脂 1 質量部に対して 2 5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 S K 1 B H）の充填されたカラムに通液させて pH を 3. 1 に調整し、「クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して 1. 2 質量部であった。得られた「クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法 1] の条件にて評価を行った。

[0086] 比較例 2

調製例 1 によって得られた溶液に、p H が 2. 3 になるまで塩酸を添加した。

その液を弱塩基性陰イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、商品名 I R A 6 7）の充填されたカラムに、 $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 1 5 質量部通液させた。次いで、水を $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

その後、アルカリ溶液（ $NaOH : 0.5$ 質量%溶液）をカラムに $SV5 [h r^{-1}]$ にて、樹脂 1 質量部に対して 2 5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK 1 B H）の充填されたカラムに通液させて pH を 3. 2 に調整し、「クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂に対して 1. 2 質量部であった。得られた「クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法 1] の条件にて評価を行った。

[0087] 比較例 3

調製例 1 によって得られた溶液を、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK 1 B H）の充填されたカラムに $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて樹脂 1 質量部に対して 2 0 質量部通液させて、「クロロゲン酸類組成物」を得た（ $pH = 2.3$ ）。得られた「クロロゲン酸類組成物」を用いて、[評価方法 1] の条件にて評価を行った。

[0088] 比較例 4

調製例 1 によって得られた溶液を、強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 SK 1 B H）の充填されたカラムに $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて樹脂 1 質量部に対して 2 0 質量部通液させた。通液後の溶液の pH は 2. 3 であった。

その溶液を、多孔性樹脂（三菱化学社製、商品名セパビーズ SP 2 0 7）の充填されたカラムに $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 1 5 質量部通液させた。次いで、水を $SV1 [h r^{-1}]$ の流量にて、樹脂 1 質量部に対して 2 質量部通液させた。

多孔性樹脂はエタノールで洗浄した後に水系に置換したものを用いた。

その後、アルカリ溶液（ $NaOH : 0.5$ 質量%溶液）をカラムに $SV5$

[h r⁻¹]にて、樹脂 1 質量部に対して 2.5 質量部通液させた。その液を強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名 S K 1 B H）の充填されたカラムに通液させて pH を 3.1 に調整し、「クロロゲン酸類組成物」を得た。なお、ここで使用した強酸性陽イオン交換樹脂は、多孔性樹脂に対して 1.2 質量部であった。得られた「クロロゲン酸類組成物」を用いて、〔評価方法 1〕の条件にて評価を行った。

これらの結果を表 2 に示す。

[0089]

[表2]

工程	項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
工程A	生豆/焙煎豆抽出物	[-]	生豆	生豆	生豆	生豆	生豆	生豆	生豆	生豆	焙煎豆	生豆	生豆	生豆	生豆	生豆
	原料CGA濃度	[%]	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%	3.6%	1.2%	0.75%	1.2%	1.2%	1.2%	1.2%
	陽イオン交換樹脂	[-]	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	弱酸性	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂	無	無 (酸添加)	陽イオン 交換樹脂	陽イオン 交換樹脂
	処理後pH	[-]	2.3	3.0	2.7	3.3	2.3	2.3	3.3	2.0	2.0	2.4	5.7	2.3	2.3	2.3
工程B、C	陰イオン交換樹脂処理	有/無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無 (多孔性 樹脂)
	通液倍率	[BV]	15	15	15	15	10	20	15	5	15	24	15	15	15	15
	クロロゲン酸類組成物の収率	[%]	90%	76%	78%	58%	92%	91%	70%	90%	91%	88%	41%	50%	99%	56%
	クロロゲン酸類の純度	[%]	72%	70%	71%	62%	73%	72%	78%	72%	66%	70%	49%	54%	50%	72%
	風味(雑味)	[-]	3.8	3.2	3.6	3.2	3.8	3.8	3.6	3.8	3.4	3.4	1.8	2.2	1.2	3.0
	風味(さわやかな酸味)	[-]	3.8	3.8	3.8	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	2.6	2.6	2.8	2.8
	カフェイン含有率	[%]	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.02%	0.01%	0.02%	0.02%	0.02%	0.01%	0.02%	0.28%	0.01%
	クロロゲン酸類含有率	[%]	0.78%	0.53%	0.67%	0.50%	0.79%	0.78%	0.60%	0.77%	0.76%	0.77%	0.27%	0.34%	1.25%	0.43%
	カフェイン/クロロゲン酸類比	[-]	0.024	0.032	0.031	0.035	0.021	0.024	0.021	0.025	0.022	0.026	0.047	0.048	0.220	0.024
	シロップ/クロロゲン酸	[-]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00
	タバコ質/クロロゲン酸	[-]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09	0.05	0.05	0.03	0.12	0.01
	クエン酸/クロロゲン酸	[-]	0.11	0.13	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.08	0.14	0.10	0.00
	リンゴ酸/クロロゲン酸	[-]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.00
	ギ酸/クロロゲン酸	[-]	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.04	0.02	0.03	0.03	0.00
	pH	[-]	3.1	3.2	3.1	3.2	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.0	3.1	3.2	2.3	3.1

クロロゲン酸
類組成物

[0090] 本発明の精製クロロゲン酸類組成物は、いずれもタンパク質が低減され、クエン酸を一定量有し、クロロゲン酸類組成物の純度が高く、風味が良好であった。一方、陰イオン交換樹脂と接触させる前にpH調整を行わない場合は、クロロゲン酸類組成物の収率、含有率及び純度が低く、風味が悪かった（比較例1）。陰イオン交換樹脂と接触させる前に酸を添加することでpHを調整した場合は、クロロゲン酸類の純度が低く、風味が悪かった（比較例2）。陽イオン交換樹脂処理のみの場合、カフェインの低減ができず、クロロゲン酸類の純度が低く、風味が悪かった（比較例3）。陽イオン交換樹脂処理後に多孔性樹脂処理を行った場合、クロロゲン酸類の収率が低かった（比較例4）。

請求の範囲

- [請求項1] クロロゲン酸類含有組成物を陽イオン交換樹脂に接触させる工程 A、
、
工程 A により得られた液を陰イオン交換樹脂に接触させる工程 B、
及び
工程 B 後の陰イオン交換樹脂に脱離液を接触させる工程 C
を有する、精製クロロゲン酸類組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 A により得られた液の pH が 4 未満である請求項 1 記載の製造方法。
- [請求項3] 前記工程 C により得られた液の pH を 2 ～ 7 に調整する工程 D を有する、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。
- [請求項4] 前記工程 B と C の間に陰イオン交換樹脂に水を接触させる工程 E を有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の製造方法。
- [請求項5] 前記工程 C で用いる脱離液が水酸化ナトリウム水溶液である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の製造方法。
- [請求項6] クロロゲン酸類含有組成物が、コーヒー豆抽出物である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の製造方法。
- [請求項7] 前記工程 B において、陰イオン交換樹脂に対して前記工程 A により得られた液を通液倍数 = $1 \sim 240 [\text{mL} / \text{mL}]$ で通液する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の製造方法。
- [請求項8] 前記工程 B において、陰イオン交換樹脂に対して前記工程 A により得られた液を空間速度 = $0.1 \sim 50 [\text{hr}^{-1}]$ で通液する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の製造方法。
- [請求項9] クロロゲン酸類含有組成物中のクロロゲン酸類濃度が $0.1 \sim 20$ 質量%である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の製造方法。
- [請求項10] タンパク質／クロロゲン酸類比率（質量比）が 0.1 以下、クエン酸／クロロゲン酸類比率（質量比）が 0.05 以上、かつ固形分中にクロロゲン酸類を 60 質量%以上含有する精製クロロゲン酸類組成物

。

[請求項11] ショ糖／クロロゲン酸類比率（質量比）が0.4以下である請求項10記載の精製クロロゲン酸類組成物。

[請求項12] リンゴ酸／クロロゲン酸類比率（質量比）が0.02以上である請求項10又は11記載の精製クロロゲン酸類組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/56(2006.01)i, A23F5/22(2006.01)i, B01J39/04(2006.01)i, B01J41/04(2006.01)i, B01J49/00(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C07C69/732(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)

C07C67/56, A23F5/22, B01J39/04, B01J41/04, B01J49/00, C02F1/42, C07C69/732

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-266144 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraphs [0002], [0025]; examples; tables 2, 5 (Family: none)	1-12
A	JP 4-145049 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 19 May 1992 (19.05.1992), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 4-145048 A (T. Hasegawa Co., Ltd.), 19 May 1992 (19.05.1992), claims; examples (Family: none)	1-12



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
23 August, 2012 (23.08.12)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065875

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-36148 A (Morinaga Milk Industry Co., Ltd.), 06 February 1992 (06.02.1992), claims; page 2, upper left column, lines 9 to 17; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 6; page 4, lower left column, line 11 to page 7, lower left column, line 15 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/56(2006.01)i, A23F5/22(2006.01)i, B01J39/04(2006.01)i, B01J41/04(2006.01)i,
B01J49/00(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C07C69/732(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. C07C67/56, A23F5/22, B01J39/04, B01J41/04, B01J49/00, C02F1/42, C07C69/732

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 (STN)

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
A	JP 2008-266144 A (長谷川香料株式会社) 2008. 11. 06, 特許請求の 範囲、段落【0002】、【0025】、実施例、表2、表5 (ファミ リーなし)	1-12
A	JP 4-145049 A (長谷川香料株式会社) 1992. 05. 19, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 4-145048 A (長谷川香料株式会社) 1992. 05. 19, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

2 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

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)

品川 陽子

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

4 H

3 5 5 4

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
A	JP 4-36148 A (森永乳業株式会社) 1992.02.06, 特許請求の範囲、 第2頁左上欄第9行～第17行、第3頁左下欄第15行～同頁右下 欄第6行、第4頁左下欄第11行～第7頁左下欄第15行 (ファミ リーなし)	1-12