

(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
2023年6月29日(29.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/120618 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 47/14 (2017.01) *A61K 31/01* (2006.01)
A23L 33/10 (2016.01) *A61K 31/122* (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01) *A61K 47/26* (2006.01)
A61K 8/31 (2006.01) *A61P 3/04* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *A61P 35/00* (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01) *A61P 39/06* (2006.01)
A61K 8/67 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
A61K 9/107 (2006.01)

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047274

(22) 国際出願日: 2022年12月22日(22.12.2022)

(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 2021-207971 2021年12月22日(22.12.2021) 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, CV, 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, ME, 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).

(71) 出願人: 学 校 法 人 名 城 大 学 (MEIJO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4688502 愛知県名古屋市中天白区塩釜口一丁目5 0 1 番地 Aichi (JP). 富士化学工業株式会社(FUJI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9300355 富山県中新川郡上市町横法音寺5 5 Toyama (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 本田 真己(HONDA Masaki); 〒4688502 愛知県名古屋市中天白区塩釜口一丁目5 0 1 番地 学校法人名城大学内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: CIS-CAROTENOID-CONTAINING EMULSION COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING CIS-CAROTENOID-CONTAINING EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: シス型カロテノイド含有の乳化組成物及びシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法

(57) Abstract: This cis-carotenoid-containing emulsion composition comprises cis-carotenoid and at least one component selected from the group consisting of a polyglycerin fatty acid ester and a sucrose fatty acid ester, in which the ratio of the amount of cis-carotenoid to the whole amount of carotenoid is 40% by mass or more.

(57) 要約: シス型カロテノイド含有の乳化組成物は、シス型カロテノイドと、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種と、を含有する乳化組成物であって、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量%以上である。

WO 2023/120618 A1

明 細 書

発明の名称：

シス型カロテノイド含有の乳化組成物及びシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シス型カロテノイド含有の乳化組成物及びシス型カロテノイド含有の乳化組成物に関するものである。

本願は、2021年12月22日に日本に出願された、特願2021-207971号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 自然界に広く存在するカロテノイド類は強力な抗酸化作用を有し、カラーバリエーションが多様であることから、健康食品や化粧品、食用色素など幅広い用途で利用されている。

カロテノイド類は、複数の炭素が連続する共役二重結合からなるポリエン部分とその両端が修飾されたエンドグループから成る構造を有し、構成原子から炭素と水素原子のみで構成されるカロテン類と分子内にアルコール、ケトン、エポキシなどの酸素原子を含むキサントフィル類に分類される。

[0003] 特許文献1には、ルテイン含有組成物が開示されている。ルテインと、特定のショ糖ステアリン酸モノエステルと、デカグリセリンステアリン酸モノエステル等を所定の条件下で処理することによって、ルテインの水系溶媒への分散安定性とルテインの長期間の化学構造の安定性が向上することが記載されている。

[0004] 特許文献2には、アスタキサンチン含有のクレンジング化粧料が開示されている。パルミチン酸エチルヘキシル又はパルミチン酸イソプロピルを含有すると共にトリラウリン酸ポリグリセリル-10を含有するオイル試料（クレンジング化粧料）において、カロテノイドの溶解性及び安定性が良好であり、洗浄性にも優れることが記載されている。

[0005] 特許文献3には、アスタキサンチンの乳化組成物を有効成分とする、対酸化ストレス保護組成物が開示されている。ヘマトコッカス藻色素20%オイル、デカグリセリンモノラウリン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル等を含む乳化組成物によれば、優れた対酸化ストレス保護効果を奏することが記載されている。

[0006] 特許文献4には、アスタキサンチン、ルテイン、又は β -カロテンを含有する油性組成物が開示されている。(A)グリセリン単位の数が1~2である特定のグリセリン脂肪酸エステルまたはポリグリセリン脂肪酸エステル、(B)ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、(C)グリセリン単位の数5~10である特定のポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する油性組成物において、分散性に優れ且つカロテノイド類の体内吸収性に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2020-048480号公報
特許文献2：特開2011-241156号公報
特許文献3：特開2020-138943号公報
特許文献4：特開2020-015669号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] カロテノイドは分子内に多くの共役二重結合を有し、一般に、天然では二重結合が全てトランス体のトランス型として存在する。近年、トランス型カロテノイドよりもシス型カロテノイドの方が体内吸収性や蓄積性に加え、生理活性（抗酸化作用、抗がん作用、抗肥満作用、肌質改善作用など）が高いことが明らかとなり、その摂取が注目されている。一般に、シス型カロテノイドはトランス型カロテノイドを加熱、光照射、触媒添加等することにより得られる。しかし、シス型カロテノイドは不安定であるため、その実装が難

しい状況である。

[0009] 特許文献1〜4はカロテノイドとして、主にトランス型カロテノイドを含むと考えられる。また、特許文献1及び特許文献2では、カロテノイド全体の安定性について検討されているものの、全カロテノイド中のシス型カロテノイド比率の変化についてはなんら検討されていない。

[0010] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであって、シス型カロテノイドが安定化されたシス型カロテノイド含有の乳化組成物及びシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本願発明者は、特定の油脂や有機溶媒中でシス型カロテノイドを保管した場合に、全カロテノイド中のシス型カロテノイド比率が低減するという新たな知見を得た。油脂や有機溶媒などの媒体に溶解／懸濁した状態では、シス型カロテノイドは容易にトランス型に戻る（異性化）する可能性が高いと考えられる。そのため、シス型アスタキサンチンの製品開発は困難であった。本願発明者は、乳化剤に包接した状態ではシス型構造が固定され、トランス型に戻りにくくなると作業仮説を立て、シス型カロテノイドと乳化剤との関係を鋭意検討し、本開示の技術を開発するに至った。

[0012] 本発明の一態様であるシス型カロテノイド含有の乳化組成物は、シス型カロテノイドと、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種と、を含有する乳化組成物であって、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量%以上である。

[0013] 本発明の別の態様であるシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法は、有機溶媒及び油脂から選ばれる媒体に溶解又は懸濁したトランス型カロテノイドを加熱によってシス異性化して、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量%以上であるシス型カロテノイド含有溶液を得て、前記シス型カロテノイド含有溶液と、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種を含

む溶液とを混合し、乳化させる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、シス型カロテノイドが安定化されたシス型カロテノイド含有の乳化組成物及びシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]異性化工程及び乳化工程を説明するための図である。

[図2A]原料に含まれるリコピンのHPLCクロマトグラムである。

[図2B]異性化工程後のリコピンのHPLCクロマトグラムである。

[図3A]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の内包効率に関するグラフである。

[図3B]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）のシス型カロテノイド比率に関するグラフである。

[図3C]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の平均粒径に関するグラフである。

[図3D]モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタンの粒度分布に関するグラフである。

[図3E]シヨ糖ミリスチン酸エステルとの粒度分布に関するグラフである。

[図3F]ポリグリセリン脂肪酸エステルとの粒度分布に関するグラフである。

[図4A]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の保管安定性に関するグラフである。

[図4B]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の保管安定性に関するグラフである。

[図4C]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の保管安定性に関するグラフである。

[図4D]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の保管安定性に関するグラフである。

[図4E]シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の保管安定性に関するグ

ラフである。

[図4F]シス型リコピン含有の乳化組成物（その１）の保管安定性に関するグラフである。

[図4G]シス型リコピン含有の乳化組成物（その１）の保管安定性に関するグラフである。

[図4H]シス型リコピン含有の乳化組成物（その１）の保管安定性に関するグラフである。

[図4I]シス型リコピン含有の乳化組成物（その１）の保管安定性に関するグラフである。

[図5A]トランス型アスタキサンチンの化学構造である。

[図5B] 9 シス型アスタキサンチンの化学構造である。

[図5C] 1 3 シス型アスタキサンチンの化学構造である。

[図6A]原料に含まれるアスタキサンチンのHPLCクロマトグラムである。

[図6B]異性化工程後のアスタキサンチンのHPLCクロマトグラムである。

[図7A]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の内包効率に関するグラフである。

[図7B]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物のシス型カロテノイド比率に関するグラフである。

[図7C]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の平均粒径に関するグラフである。

[図7D]モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタンの粒度分布に関するグラフである。

[図7E]ショ糖ミリスチン酸エステル の粒度分布に関するグラフである。

[図7F]ポリグリセリン脂肪酸エステル の粒度分布に関するグラフである。

[図8A]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8B]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8C]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8D]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8E]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8F]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8G]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8H]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図8I]シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の保管安定性に関するグラフである。

[図9A]シス型リコピン含有の乳化組成物（その2）の保管安定性に関するグラフである。

[図9B]シス型リコピン含有の乳化組成物（その2）の保管安定性に関するグラフである。

[図10]シス型 α -カロテンの化学構造の例である。

[図11]シス型 β -カロテンの化学構造の例である。

[図12A]9シス型ルテインの化学構造である。

[図12B]13シス型ルテインの化学構造である。

[図12C]15シス型ルテインの化学構造である。

[図13A]9'-シス型フコキサンチンの化学構造である。

[図13B]13'-シス型フコキサンチンの化学構造である。

[図13C]13シス型フコキサンチンの化学構造である。

[図14]シス型ゼアキサンチンの化学構造の例である。

[図15]シス型カンタキサンチンの化学構造の例である。

[図16]シス型カプサンチンの化学構造の例である。

[図17]シス型カプソルビンの化学構造の例である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明における好ましい実施の形態を説明する。

前記乳化組成物における、動的光散乱法を用いて測定された体積基準の平均粒径が、120nm以下であることが好ましい。

前記乳化組成物における、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率をA（質量％）とし、前記乳化組成物を、30℃の暗所にて、14日間保管した後に測定した、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率をB（質量％）とした場合に、 $B/A \geq 0.4$ を満たすことが好ましい。このような構成によれば、シス型カロテノイド含有の乳化組成物を好適に常温保存することができる。

上記のシス型カロテノイド含有の乳化組成物は、常温保管用として好適である。

[0017] 以下、本発明を具体化した実施形態について説明する。なお、本明細書において、数値範囲について「－」を用いた記載では、特に断りがない限り、下限値及び上限値を含むものとする。例えば、「10－20」という記載では、下限値である「10」、上限値である「20」のいずれも含むものとする。すなわち、「10－20」は、「10以上20以下」と同じ意味である。

[0018] 1. シス型カロテノイド含有の乳化組成物

シス型カロテノイド含有の乳化組成物は、シス型カロテノイドと、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種と、を含有する乳化組成物であって、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量％以上である。以下、シス型カロテノイド含有の乳化組成物を、単に乳化組成物とも称する。

[0019] (1) シス型カロテノイド

シス型カロテノイドは、カロテン類のシス型異性体であってもよく、キサ

ントフィル類のシス型異性体であってもよい。本発明に用いられるカロテン類としては、 α -カロテン、 β -カロテン、 γ -カロテン、トルレン、リコピン等が挙げられる。また、本発明に用いられるキサントフィル類としては、アスタキサンチン、ルテイン、フコキサンチン、カンタキサンチン、及びゼアキサンチン、カプサンチン、カプソルビン、ネオキサンチン、ビオラキサンチン、アドニキサンチン、アドニルビン、3-ヒドロキシエキネノン、3'-ヒドロキシエキネノン、エキネノン、 α -および β -クリプトキサンチン等が挙げられる。シス型カロテノイドは、リコピン、 α -カロテン、 β -カロテン、アスタキサンチン、ルテイン、フコキサンチン、カンタキサンチン、ゼアキサンチン、カプサンチン及びカプソルビンからなる群より選ばれる1種以上のシス型異性体であることが好ましく、特にリコピン及びアスタキサンチンが好ましい。なお、本明細書及び請求の範囲において、シス型カロテノイドはフリー体であり、エステル体は包含しない。

図10は、シス型 α -カロテンの化学構造の例である。図11は、シス型 β -カロテンの化学構造の例である。図12Aは、9シス型ルテインの化学構造である。図12Bは、13シス型ルテインの化学構造である。図12Cは、15シス型ルテインの化学構造である。図13Aは、9'シス型フコキサンチンの化学構造である。図13Bは、13'シス型フコキサンチンの化学構造である。図13Cは、13シス型フコキサンチンの化学構造である。図14は、シス型ゼアキサンチンの化学構造の例である。図15は、シス型カンタキサンチンの化学構造の例である。図16は、シス型カプサンチンの化学構造の例である。図17は、シス型カプソルビンの化学構造の例である。

シス型カロテノイドの製造について用いられる原料としては、例えばリコピン（化学式 $C_{40}H_{56}$ 、分子量536.87 製造元：ライコレッド(株)）、アスタキサンチン（化学式 $C_{40}H_{52}O_4$ 、分子量596.841 製造元：富士フィルム和光純薬(株)）、 α -カロテン（化学式 $C_{40}H_{56}$ 、分子量536.87 製造元：富士フィルム和光純薬(株)）、 β -カロテン（化学式 C_{40}

H₅₆、分子量 536.87 製造元：富士フイルム和光純薬(株))、ルテイン (化学式 C₄₀H₅₆O₂、分子量 568.87 製造元：DHI Institute of Water and Environment (VKI))、フコキサンチン (化学式 C₄₂H₅₈O₆、分子量 658.91 製造元：富士フイルム和光純薬(株))、カンタキサンチン (化学式 C₄₀H₅₂O₂、分子量 564.82 製造元：DHI Institute of Water and Environment (VKI))、ゼアキサンチン (化学式 C₄₀H₅₆O₂、分子量 568.88 製造元：DHI Institute of Water and Environment (VKI))、カプサンチン (化学式 C₄₀H₅₆O₃、分子量 584.87 製造元：LKT Labs, Inc) 及びカプソルビン (化学式 C₄₀H₅₆O₄、分子量：600.88 製造元：CaroteNature) 等のトランス型カロテノイドを用いることができる。

[0020] シス型カロテノイドは、健康食品や食品色素、化粧品への利用の観点から、シス型リコピンであることがより好ましい。シス型リコピンは、カロテン類のシス型異性体の一例である。リコピンは、化学式 C₄₀H₅₆ (分子量 536.87) で表されるカロテノイドの 1 種である。リコピンは 11 個の共役二重結合を有するため、様々なシス異性体が存在する。本願においては、リコピンの 11 個の共役二重結合のうち 1 個でもシス型を含む異性体をシス型リコピンと称し、すべてがトランス型である異性体をトランス型リコピンと称する。単に「リコピン」という場合には、シス型リコピンとトランス型リコピンの双方を含むものとする。本願においては、炭素骨格がシス型のとき、その位置を番号で表す。例えば、図 2 A に示す HPLC クロマトグラムにおいて、「a11-E」はトランス型リコピンを表す。図 2 B に示す HPLC クロマトグラムにおいて、「13Z」は、13 位の炭素がシス型である 13 シス型リコピンを表す。「9Z」は、9 位の炭素がシス型である 9 シス型リコピンを表す。1～10 の番号は、未同定のシス型リコピンを表す。

[0021] また、シス型カロテノイドは、健康食品や食品色素、化粧品、動物飼料の色揚げ剤への利用の観点から、シス型アスタキサンチンであることもより好ましい。シス型アスタキサンチンは、キサントフィル類のシス型異性体の一

例である。アスタキサンチンは、化学式 $C_{40}H_{52}O_4$ （分子量596.841）で表されるカロテノイドの1種である。アスタキサンチンは、図5A～図5Cに示すように、9個の共役二重結合からなるポリエン鎖とその両端に付くエンドグループ（末端基）から構成されている。本願においては、ポリエン鎖の9個の共役二重結合のうち1個でもシス型を含む異性体をシス型アスタキサンチンと称し、すべてがトランス型である異性体をトランス型アスタキサンチンと称する。本願においては、炭素骨格がシス型るとき、その位置を番号で表す。例えば、図6Aに示すHPLCクロマトグラムにおいて、「a11-E」は、トランス型アスタキサンチンを表す。図6Bに示すHPLCクロマトグラムにおいて、「9Z」は、9位の炭素がシス型である13シス型アスタキサンチンを表す。「13Z」は、13位の炭素がシス型である13シス型アスタキサンチンを表す。「xZ」は、未同定のシス型アスタキサンチンを表す。

[0022] カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率は、体内吸収性及び蓄積性、生理活性（抗酸化作用、抗がん作用、抗肥満作用など）の観点から、40質量%以上であり、好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは55質量%以上、更に好ましくは60質量%以上である。また、上記のシス型カロテノイドの含有率は、製造性の観点から、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下である。上記のシス型カロテノイドの含有率の下限値及び上限値は任意に組み合わせることができる。例えば、上記のシス型カロテノイドの含有率は、40質量%以上98質量%以下であることが好ましい。なお、乳化組成物の総カロテノイド中、シス型カロテノイドの含有率の残部がトランス型カロテノイドの含有率である。

以下、カロテノイドの質量（100%）を基準としたシス型カロテノイドの含有率（質量%）を単に「シス型カロテノイド比率（%）」ともいう。本開示において、カロテノイドの量及びシス型カロテノイド比率（%）は、逆相カラムや順相カラムを用いたHPLC（高速液体クロマトグラフィー）法

により測定できる。定量は、クロマトグラム中における各カロテノイド異性体ピークのピーク面積に基づいてなされる。シス型カロテノイド比率 (%) は、次の式により求めることができる。

[数1]

$$\text{シス型カロテノイド比率 (\%)} = \frac{\text{全シス型カロテノイドのピーク面積の合計値}}{\text{全カロテノイドのピーク面積の合計値}} \times 100$$

[0023] 乳化組成物における総カロテノイド濃度は、特に限定されない。総カロテノイド濃度とは、乳化組成物全体に対するシス型カロテノイドとトランス型カロテノイドの合計の量である。総カロテノイド濃度は、 $0.001 \text{ mg/mL} - 100 \text{ mg/mL}$ であることが好ましく、 $0.01 \text{ mg/mL} - 50 \text{ mg/mL}$ であることがより好ましく、 $0.1 \text{ mg/mL} - 20 \text{ mg/mL}$ であることが更に好ましい。

[0024] (2) 乳化剤 (界面活性剤)

シス型カロテノイド含有の乳化組成物は、乳化剤 (界面活性剤) として、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びシヨ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種 (以下、特定の乳化剤とも称する) を含んでいる。ポリグリセリン脂肪酸エステル及びシヨ糖脂肪酸エステルは、食品用乳化剤としての使用実績が豊富であり安全性の観点で好ましい。また、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びシヨ糖脂肪酸エステルは、他の乳化剤よりもHLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) の幅が広く、カロテノイドの種類や、乳化組成物の用途等に応じて適宜選択できる。ポリグリセリン脂肪酸エステル及びシヨ糖脂肪酸エステルは、例えばHLB 11-19のものが好ましく、11-17のものがより好ましい。なお、HLBは、乳化剤の疎水性と親水性のバランスを表す数値であり、乳化実験により求めることができる。乳化剤として市販品を使用する場合には、カタログ値を参照してもよい。

[0025] (2-1) ポリグリセリン脂肪酸エステル

ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリグリセリンと脂肪酸を構成成分とする非イオン界面活性剤である。ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリグ

リセリンの重合度、脂肪酸の種類、ポリグリセリンと脂肪酸の組み合わせ等を適宜変更して所望の性状とすることができる。

[0026] ポリグリセリン脂肪酸エステル構成成分であるポリグリセリンは、特に限定されない。構成成分であるポリグリセリンの平均重合度は、好ましくは5以上であり、より好ましくは6－14であり、更に好ましくは8－12である。

なお、ポリグリセリンの平均重合度の測定方法として、一般に水酸基の末端分析法が使用されている。市販されているポリグリセリン脂肪酸エステルを用いる場合には、カタログ値をポリグリセリンの平均重合度として採用してもよい。

[0027] ポリグリセリン脂肪酸エステル構成成分である脂肪酸は、特に限定されない。構成成分である脂肪酸は、好ましくは炭素数8以上の脂肪酸であり、より好ましくは炭素数12－18の脂肪酸である。炭素数12－18の脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。これらの中でも、ミリスチン酸が好ましい。

[0028] ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、デカグリセリンミリスチン酸エステル、デカグリセリンラウリン酸エステル、デカグリセリンパルミチン酸エステル、デカグリセリンステアリン酸エステル、デカグリセリンオレイン酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、デカグリセリンミリスチン酸エステルがより好ましい。ポリグリセリン脂肪酸エステルは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] ポリグリセリン脂肪酸エステルは、シス型カロテノイドがカロテン類のシス型異性体である場合に用いられることが好ましく、シス型カロテノイドがシス型リコピンである場合に用いられることがより好ましい。ポリグリセリン脂肪酸エステルとシス型リコピンを組み合わせた場合には、後述するB/Aを0.7以上とすることができる。

[0030] また、ポリグリセリン脂肪酸エステルは、シス型カロテノイドがキサント

フィル類のシス型異性体である場合に用いられることも好ましく、シス型カロテノイドがシス型アスタキサンチンである場合に用いられることがより好ましい。ポリグリセリン脂肪酸エステルとシス型アスタキサンチンを組み合わせた場合には、後述する B/A を 0.8 以上とすることができる。

[0031] (2-2) ショ糖脂肪酸エステル

ショ糖脂肪酸エステルは、ショ糖と脂肪酸を構成成分とする非イオン界面活性剤である。ショ糖脂肪酸エステルは、脂肪酸の種類、モノエステル含有量を適宜変更して所望の性状とすることができる。また、ショ糖脂肪酸エステルは、食品用乳化剤としての使用実績が特に豊富である。

[0032] ショ糖脂肪酸エステルの構成成分である脂肪酸は、特に限定されない。構成成分である脂肪酸は、好ましくは炭素数 8 以上の脂肪酸であり、より好ましくは炭素数 12-18 の脂肪酸である。炭素数 12-18 の脂肪酸としては、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。これらの中でも、ミリスチン酸が好ましい。

[0033] ショ糖脂肪酸エステルのモノエステル含有量は、特に限定されない。モノエステル含有量は、好ましくは 50 質量%以上であり、より好ましくは 60 質量%以上であり、更に好ましくは 70 質量%以上である。モノエステル含有量は、好ましくは 95 質量%以下であり、より好ましくは 90 質量%以下である。

[0034] ショ糖脂肪酸エステルとしては、ショ糖ミリスチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、ショ糖ミリスチン酸エステルがより好ましい。ショ糖脂肪酸エステルは、1 種のみを単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0035] ショ糖脂肪酸エステルは、シス型カロテノイドがキサントフィル類のシス型異性体である場合に用いられることが好ましく、シス型カロテノイドがシス型アスタキサンチンである場合に用いられることがより好ましい。ショ糖脂肪酸エステルとシス型アスタキサンチンを組み合わせた場合には、後述す

る B/A を 0.9 以上とすることができる。

[0036] (2-3) 特定の乳化剤の含有量

乳化組成物における特定の乳化剤の含有量は特に限定されない。特定の乳化剤の含有量は、乳化組成物全体の 0.05 質量% - 10 質量% が好ましく、0.1 質量% - 5 質量% がより好ましく、0.2 質量% - 1 質量% が更に好ましい。

[0037] (3) 分散溶媒及びその他の成分

乳化組成物の分散溶媒は、特に限定されない。分散溶媒は、例えば、水、グリセリン、プロピレングリコール、液糖、還元水あめ、糖アルコール等からなる群より選択される少なくとも 1 種以上であり、好ましくは水である。これらの分散溶媒は単体で用いても良いし、混合して用いても良い。

[0038] 乳化組成物は、カロテノイドの分解、特にシス異性化工程におけるカロテノイドの分解を抑制する観点から、任意成分として抗酸化剤を含んでいることが好ましい。抗酸化剤としては、トコフェノール類、トコトリエノール類、ポリフェノール類、グルタチオン、ブチルヒドロキシアニソール (BHA)、ジブチルヒドロキシトルエン (BHT)、パルミチン酸アスコルビル (PVC)、及びアスコルビン酸 (VC) からなる群より選ばれる 1 種以上であることが好ましい。これらの中でも、 α -トコフェノール等のトコフェノール類がより好ましい。また、安全性の観点から、抗酸化剤は食品添加物として用いられるものが好ましい。

乳化組成物における抗酸化剤の濃度は、好ましくは 0.01 mg/mL - 10 mg/mL であり、より好ましくは 0.02 mg/mL - 5 mg/mL であり、さらに好ましくは 0.05 mg/mL - 1 mg/mL である。

[0039] 乳化組成物は、それ以外にも、カロテノイドのシス異性化を促進する異性化促進触媒、食品に添加可能なゲル化剤、増粘剤、賦形剤、糖類、タンパク質、塩、酸、香料、色素等の添加剤を含んでも良い。また、乳化組成物は、モノグリセリン脂肪酸エステル、レシチン等の他の乳化剤を含んでもよい。このような任意の成分としては、飲食品、化粧品、医薬品に使用可能な

ものが好適である。

[0040] (4) 乳化組成物中の乳化粒子

乳化組成物は、カロテノイドを包接するという観点から、水中油（ o/w 、 $w/o/w$ ）型の乳化物組成物であることが好ましい。水中油型の乳化物組成物において、乳化組成物中の乳化粒子の径は特に限定されない。乳化組成物における、動的光散乱法を用いて測定された体積基準の平均粒径は、シス型カロテノイドの安定性の観点から、好ましくは120nm以下であり、より好ましくは100nm以下、80nm以下、60nm以下、45nm以下、35nm以下である。乳化組成物中の乳化粒子の平均粒径は、0nmより大きく、例えば3nm以上である。

本開示において、乳化組成物中の乳化粒子の平均粒径は、動的光散乱光の体積基準で測定する。より具体的には、例えば、Ono, M., Honda, M., Wahyudiono, Yasuda, K., Kanda, H., & Goto, M. (2018). The Journal of Supercritical Fluids, 138, 124-131、Zhang, Y., Murakami, K., Goto, M., & Honda, M. (2021). ACS Food Science & Technology. 1(9), 1652-1660.に記載の方法を参考にして測定できる。

なお、乳化組成物中の乳化粒子の平均粒径は、例えば、ゲル化剤と増粘剤の使用、分散装置の選定（例えば、スワールミキサーの使用）等によってコントロールできる。

[0041] 乳化物組成物において、カロテノイドの内包効率は特に限定されない。カロテノイドの内包効率は、好ましくは35%以上であり、より好ましくは40%以上、50%以上、60%以上である。本発明者は、カロテノイドがカロテン類（例えばリコピン）である場合には、トランス型カロテノイドの内包効率が例えば30%以下となるという知見を別に得ている。本実施形態によれば、カロテノイドがカロテン類（例えばリコピン）であっても、高い内包効率（例えば35%以上）を実現できる。また、カロテノイドがキサントフィル類（例えばアスタキサンチン）である場合において、カロテノイドの内包効率は、好ましくは80%以上であり、85%以上、90%以上、93

%以上であってもよい。

シス型リコピン含有の乳化組成物における内包されたりコピンの量は、例えば、De Pazet al. (2012). Food Hydrocolloids, 26, 17-27、上記のOno et al. (2018)、Tan, C. P., & Nakajima, M. (2005). Food Chemistry, 92, 661-671. に記載の分光光度計を用いた方法によって測定できる。また、シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物における内包されたアスタキサンチンの量は、例えば、上記のOno et al. (2018)、上記のZhang et al. (2021) に記載の方法によって測定できる。その他の種類のカロテノイドについても、上記の方法に類する方法によって測定できる。内包効率 (%) は、添加された全カロテノイドの量に対する内包された全カロテノイドの量として、次の式により求めることができる。

[数2]

$$\text{内包効率 (\%)} = \frac{\text{内包された全カロテノイドの量}}{\text{添加された全カロテノイドの量}} \times 100$$

[0042] (6) 乳化組成物の保管に関する要件

乳化組成物は、乳化組成物における、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率を A (質量%) とし、乳化組成物を、30℃の暗所にて、14日間保管した後に測定した、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率を B (質量%) とした場合に、

$$B/A \geq 0.4$$

を満たすことが好ましい。

乳化組成物は、 $B/A \geq 0.5$ を満たすことがより好ましく、 $B/A \geq 0.6$ 、 $B/A \geq 0.7$ 、 $B/A \geq 0.8$ 、 $B/A \geq 0.9$ を満たすことが更に好ましい。

なお、 B/A の上限は特に限定されないが、通常 $B/A \leq 1.2$ であり、 $B/A \leq 1.1$ であってもよい。

[0043] B/A は、30℃の暗所にて、14日間保管した場合の保管前のシス型カロテノイド比率に対する保管後のシス型カロテノイド比率の割合である。3

0℃で保管した場合にシス型カロテノイドの量が減少する要因としては、シス型カロテノイドがトランス型カロテノイドへ変化すること、シス型カロテノイド及びトランス型カロテノイドの分解等が考えられる。B/Aが1.0に近い値であるということは、30℃の暗所にて、シス型カロテノイドが安定的に保管されていることの一つの指標となる。

[0044] 本実施形態の乳化物は、常温保管用として好適である。「常温」としては、例えば5℃以上35℃以下である。常温保管用の乳化組成物は、30℃の暗所にて、14日間保管した後のカロテノイド残存率(%)が35%以上であることが好ましく、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上であることがより好ましい。カロテノイド残存率(%)は通常100%以下である。カロテノイド残存率(%)は、保管前の乳化組成物の吸光度に対する保管後の乳化組成物の吸光度として、次の式により求めることができる。

[数3]

$$\text{カロテノイド残存率 (\%)} = \frac{\text{保管後の乳化組成物の吸光度}}{\text{保管前の乳化組成物の吸光度}} \times 100$$

なお、吸光度は、例えば、紫外可視近赤外分光光度計(UV-1280、島津製作所製)を用いて以下の測定波長にて測定できる。

<測定波長>

シス型リコピン含有の乳化組成物：472nm

シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物：474nm

なお、後述する比較例であるトランス型リコピン含有の乳化組成物については測定波長472nm、トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物については測定波長482nmとするとよい。その他の種類のカロテノイド含有の乳化組成物についても、例えば400nm-500nmの特定の波長にて吸光度を適宜測定できる。

[0045] 2. 乳化組成物の製造方法

乳化組成物の製造方法の一例を説明する。乳化組成物の製造方法は、有機

溶媒及び油脂から選ばれる媒体に溶解又は懸濁したトランス型カロテノイドを加熱によってシス異性化して、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量%以上であるシス型カロテノイド含有溶液（以下、溶液S1とも称する）を得て、シス型カロテノイド含有溶液と、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種を含む溶液（以下、溶液S2とも称する）とを混合し、乳化させる。以下、溶液S1を得る工程を異性化工程と称し、溶液S1と溶液S2とを混合し、乳化させる工程を乳化工程と称する。このような乳化組成物の製造方法は、連続式（フロー式）で行うことができる。

[0046] （1）異性化工程

異性化工程は、図1に示される高温高压装置10を用いて行うことができる。高温高压装置10は、原料供給部11、高压ポンプ12、加熱部13、冷却部14、背圧弁15、回収部16を備えている。異性化工程では、流路を流れるトランス型カロテノイドと媒体（有機溶媒又は油脂）との混合物を加熱し、加熱後に、流路を流れる加熱された混合物を冷却する。有機溶媒を使用した場合には、混合物の加熱時において、有機溶媒が亜臨界流体として存在することが好ましい。なお、異性化工程において、混合液は抗酸化剤を含んでいることが好ましい。すなわち、得られた溶液S1は、シス型カロテノイドと有機溶媒又は油脂を含み、任意の成分として抗酸化剤を含んでいる。

[0047] トランス型カロテノイドには、市販品を用いることができる。トランス型カロテノイドは、化学合成品であってもよく、天然物由来のカロテノイドであってもよく、これらを混合したものであってもよい。飲食品用としては、安全性の観点から、天然物由来のトランス型カロテノイドであることがより好ましい。天然物由来のトランス型カロテノイドは、トマト等の天然物を乾燥し、粉末状にしたドライパウダーに含まれる形態であってもよい。トランス型カロテノイドを含む原料には、シス型カロテノイドが所定の割合（例えば10質量%以下）含まれていてもよい。

[0048] なお、乳化組成物において、シス型カロテノイドを得る方法は特に限定されず、上記以外のシス異性化方法（加熱、光照射、触媒の添加等）であってもよく、カロテノイドからシス型カロテノイドを分離、抽出する方法等であってもよい。

[0049] （２）乳化工程

乳化工程は、例えば、図１に示される乳化装置２０を用いて行うことができる。乳化装置２０は、原料供給部（高温高压装置１０の回収部と共通）１６、第１ポンプ２２、第２ポンプ２３、加熱室２４、分散装置２５、背圧弁２６を備えている。第１ポンプ２２は、溶液Ｓ１が流通する流路に設けられている。第２ポンプ２３は、溶液Ｓ２が流通する流路に設けられている。図１の分散装置２５は、溶液Ｓ１と溶液Ｓ２の混合部に旋回流を発生させるスワールミキサーである。分散装置２５における、乳化処理の条件は、例えば、２０℃－６０℃、０．１ＭＰａ－１０ＭＰａである。溶液Ｓ２としては、濃度０．１質量％－１質量％の乳化剤溶液を用いることができる。溶液Ｓ１と溶液Ｓ２の混合比（溶液Ｓ１：溶液Ｓ２、体積比）は、例えば、１：５－１：２０である。分散装置は、特に限定されず、それ以外にも、高速せん断乳化機、超音波乳化機、高压型乳化機等であってもよい。

[0050] なお、乳化工程の後に、乳化工程で得られた溶液から有機溶媒を除去する工程を更に備えていてもよい。有機溶媒を除去する方法は特に限定されない。例えば、減圧下、所定の温度域（例えば４℃－５０℃）にて、有機溶媒を蒸発させてもよい。

[0051] ３．乳化組成物の保管方法

乳化組成物の保管方法は特に限定されない。乳化組成物の保管温度は、５℃以上５０℃以下、１０℃以上４０℃以下、２０℃以上３５℃以下とすることができる。なお、乳化組成物の保管温度は、上記の範囲に限られず、長期には４℃以下で保管して、需要者の手元等において上記の温度範囲で保管してもよい。乳化組成物の保管場所は、暗所であることが好ましい。乳化組成物を、窒素が充填された密閉容器に封入した状態で保管してもよい。乳化組

成物の保管期間は、5日以上、7日以上、14日以上であってもよい。乳化組成物の保管期間の上限は特に限定されず、例えば、カロテノイド残存率が10%となるまでの期間を試験的に算出して、保管期間の上限としてもよい。

[0052] 4. 本実施形態の効果

以上説明したように、本実施形態の乳化組成物は、常温で保管した場合であってもシス型カロテノイド比率の低減を抑制でき、シス型カロテノイドを安定して保管できる。より具体的には、本実施形態の乳化組成物によれば、30℃の暗所にて、14日間保管した場合の保管前のシス型カロテノイド比率に対する保管後のシス型カロテノイド比率の割合 B/A を、0.4以上とすることができる。

[0053] 本実施形態の乳化組成物は、トランス型カロテノイドよりも体内吸収性や蓄積性に加え、生理活性（抗酸化作用、抗がん作用、抗肥満作用など）が高いシス型カロテノイドを効果的に残存させることができる。このため、化粧品や機能性食品等の様々な用途に活用可能である。すなわち、本実施形態の乳化組成物は、機能性食品用乳化組成物としても有用である。

実施例

[0054] 以下、実施例により更に具体的に説明する。

なお、カロテノイド類のうち、カロテン類の典型例としてリコペを、キサントフィル類の典型例としてアスタキサンチンを用いて実施した。

[0055] 1. シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の調整

異性化工程は以下の手順で行った。トランス型リコピンとして、トマトオレレジン（ライコレッド株式会社製、L y c - O - M a t o（登録商標）

15%）から精製したリコピンを用いた。このリコピンのトランス型リコピン比率は、97.0%以上であった。図2Aに、このリコピン（原料）のクロマトグラムを示す。リコピンを、総リコピンの濃度が0.1mg/mlとなるように酢酸エチルに溶解した。さらに、抗酸化剤として α -トコフェノール（東京化学工業社製）を、酢酸エチルに1mg/ml添加した。得ら

れた酢酸エチル溶液を、加熱温度 160℃、圧力 10 MPa、30 秒の条件でシス異性化処理して、シス型リコピン含有溶液（溶液 S 1）を得た。得られたシス型リコピン含有溶液（溶液 S 1）におけるシス型リコピン比率は 62.5%であった。図 2 B に、シス異性化後のリコピンのクロマトグラムを示す。

[0056] 乳化工程には以下の乳化剤を用いた。各乳化剤を、0.5%になるように蒸留水に溶解し溶液 S 2 を得た。

・シヨ糖脂肪酸エステル（S F A E）：シヨ糖ミリスチン酸エステル、HL B 16、三菱ケミカル株式会社製、リョートー（登録商標）シュガーエステル M-1695・ポリグリセリン脂肪酸エステル（P F A E）：デカグリセリンミリスチン酸エステル、HL B 16、三菱ケミカル株式会社製、リョートー（登録商標）ポリグリエステル M-7D

なお、参考例として、以下の乳化剤を用いた。

・T w e e n 20：モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、HL B 16.7、関東化学社製

[0057] 乳化工程は以下の手順で行った。溶液 S 1 と溶液 S 2 を、スワールミキサー（杉山商事社製、4-1/16 Y S M-0.8-0.5-S）を用いて、溶液 S 1：溶液 S 2（体積比）1：10、温度 50℃、圧力 5 MPa の条件にて混合し、乳化させた。酢酸エチルを蒸発させ、シス型リコピン含有の乳化組成物（その 1）を得た。

[0058] 比較例として、溶液 S 1 としてシス異性化処理を行わないリコピン（シス型リコピン比率 3.0%以下）を用いた他は、シス型リコピン含有の乳化組成物（その 1）と同様にして、トランス型リコピン含有の乳化組成物を得た。

[0059] 2. シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物の調整

シス型リコピン含有の乳化組成物（その 1）の調整と以下の点を変更した他は、同様にしてシス型アスタキサンチン含有の乳化組成物を得た。

トランス型アスタキサンチンとして、富士フィルム和光純薬株式会社製の

アスタキサンチンを用いた。このアスタキサンチンのトランス型アスタキサンチン比率は、98.8%であった。図6Aに、このアスタキサンチン（原料）のクロマトグラムを示す。異性化工程において、酢酸エチル中の総アスタキサンチンの濃度を0.05mg/mlとし、シス異性化処理の条件を加熱温度200℃、圧力10MPa、15秒とし、抗酸化剤の濃度を2.0mg/mlをとした。得られたシス型アスタキサンチン含有溶液（溶液S1）におけるシス型アスタキサンチン比率は61.0%であった。図6Bに、シス異性化後のアスタキサンチンのクロマトグラムを示す。乳化工程において、溶液S1：溶液S2（体積比）を1：5とした。

[0060] 比較例として、溶液S1としてシス異性化処理を行わないアスタキサンチン（シス型アスタキサンチン比率1.2%）を用いた他は、シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物と同様にして、トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物を得た。

[0061] 3. シス型リコピン含有の乳化組成物（その2）の調整

シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）の調整と以下の点を変更した他は、同様にしてシス型リコピン含有の乳化組成物（その2）を得た。

トランス型リコピン含有の原料として、リコピン含有量110mg/100g、シス型リコピン比率8.2%、含水率6.5%のトマトパウダー（販売元：シーアンドエー株式会社）を用いた。トマトパウダーをエタノールに加え、リコピンを抽出した。なお、エタノールには抗酸化剤は加えなかった。抽出液を、加熱温度160℃、圧力20MPaの条件でシス異性化処理して、シス型リコピン含有溶液（溶液S1）を得た。得られたシス型リコピン含有溶液（溶液S1）におけるシス型リコピン比率は70.8%であった。溶液S2として、ポリグリセリン脂肪酸エステル（PFAE）を、0.5%になるように蒸留水に溶解したものをを用いた。

[0062] 比較例として、溶液S1を乾燥して得られたオレオレジン（シス型リコピン含有の抽出物）をそのまま用いた。すなわち、比較例は、シス型リコピン比率が70.8%の乾燥トマト抽出物である。

[0063] 3. HPLC分析の条件

(1) リコピンの順相HPLC分析の条件

装置：高速液体クロマトグラフProminence システム (SPD-M20A、株式会社島津製作所社製)

カラム：Nucleosil 300-5 (長さ：250mm×3本、内径：4.6mm、粒子径：5 μ m、ジーエルサイエンス株式会社製)

移動相：ヘキサン (0.075% DIPEA (ジイソプロピルエチルアミン) 含有)

流速：1.0mL/min

検出波長：460nm

カラム温度：40℃

[0064] (2) アスタキサンチンの順相HPLC分析の条件

装置：高速液体クロマトグラフProminence システム (SPD-M20A、株式会社島津製作所社製)

カラム：Penomenex sirica gel luna (2) (長さ：150mm×2本、内径：4.6mm、粒子径：5 μ m、Penomenex社製)

移動相：ヘキサン/酢酸エチル/アセトン (体積比 70:20:10)

流速：1.2mL/min

検出波長：470nm

カラム温度：40℃

[0065] 4. 評価方法

(1) 乳化組成物の内包効率、シス型カロテノイド比率、及び平均粒径

乳化組成物の内包効率及びシス型カロテノイド比率は、実施形態に記載の方法によって測定した。

シス型リコピン含有の乳化組成物中の乳化粒子の平均粒径は、動的光散乱式粒子径測定装置 (NanoSALA、大塚電子社製) を用いて体積基準モードにより測定した。シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物中の乳化粒子の平均

粒径は、実施形態に記載のZhang et al., (2021)の方法によって測定した。

[0066] (2) 乳化組成物の保管安定性

乳化組成物を、4℃又は30℃の暗所にて保管し、3日後、7日後、14日後（場合によって21日後）のシス型カロテノイド比率、カロテノイド残存率、平均粒径を算出した。

[0067] 5. 結果及び考察

(1) シス型リコピン含有の乳化組成物（その1）及びトランス型リコピン含有の乳化組成物

(1-1) 内包効率、シス型カロテノイド比率、及び平均粒径

内包効率を図3Aに示す。シス型リコピン含有の乳化組成物（Z-isomer-rich; Z）の内包効率は、Tween 20で67.9%、SFAEで62.3%、PFAEで62.3%であった。トランス型リコピン含有の乳化組成物（all-E-isomer-rich; all-E）の内包効率は、Tween 20で23.3%、SFAEで27.7%、PFAEで28.4%であった。

[0068] シス型カロテノイド比率を図3Bに示す。シス型リコピン含有の乳化組成物（Z-isomer-rich; Z）のシス型カロテノイド比率は、Tween 20で61.6%、SFAEで64.1%、PFAEで61.9%であった。トランス型リコピン含有の乳化組成物（all-E-isomer-rich; all-E）のシス型カロテノイド比率は、Tween 20で8.8%、SFAEで5.7%、PFAEで9.0%であった。

[0069] 平均粒径を図3Cに示す。シス型リコピン含有の乳化組成物（Z-isomer-rich; Z）中の乳化粒子の平均粒径は、Tween 20で7.8nm、SFAEで6.5nm、PFAEで103.7nmであった。トランス型リコピン含有の乳化組成物（all-E-isomer-rich; all-E）中の乳化粒子の平均粒径は、Tween 20で6.4nm、SFAEで10.8nm、PFAEで29.4nmであった。なお、図3DはTween 20、図3EはSFAE、図3FはPFAEの粒度分布である。

[0070] (1-2) 安定保管性

3日後、7日後、14日後のリコピン残存率を、表1及び図4A－図4Cに示す。図4AはTween20の結果であり、図4BはSFAEの結果であり、図4CはPFAEの結果である。

[表1]

表1 リコピン残存率

	シス型リコピン含有の乳化組成物(Z)						トランス型リコピン含有の乳化組成物(E)					
	4℃			30℃			4℃			30℃		
保管 (日)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	94.1	92.2	81.0	68.1	59.8	83.6	92.8	93.3	73.8	58.2	76.1	82.2
7	90.2	89.2	78.4	50.1	45.4	82.4	85.1	90.6	72.3	53.8	58.8	88.9
14	86.4	83.4	73.7	33.6	36.1	77.1	80.1	85.7	69.3	52.2	49.2	92.6

[0071] 3日後、7日後、14日後のシス型リコピン比率を、表2及び図4D－図4Fに示す。図4DはTween20の結果であり、図4EはSFAEの結果であり、図4FはPFAEの結果である。30℃の暗所にて、14日間保管した場合の保管前のシス型リコピン比率に対する保管後のシス型リコピン比率の割合B/Aを算出して、表2に併記する。

[表2]

表2 シス型リコピン比率

	シス型リコピン含有の乳化組成物(Z)						トランス型リコピン含有の乳化組成物(E)					
	4℃			30℃			4℃			30℃		
保管 (日)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)
0:A	61.6	64.1	61.8	61.6	64.1	61.9	8.8	5.7	8.1	8.8	5.7	8.1
3	63.6	62.7	59.7	50.7	45.9	53.1	8.0	5.8	10.5	7.2	8.2	12.3
7	61.2	62.0	59.3	31.6	33.6	49.1	8.8	7.4	10.0	4.6	6.1	12.3
14:B	60.1	61.0	57.8	10.3	27.0	45.3	7.8	7.9	10.3	4.3	6.1	10.8
B/A	—	—	—	0.17	0.42	0.73	—	—	—	0.49	1.07	1.33

[0072] 3日後、7日後、14日後の平均粒径を、図4G－図4Iに示す。図4GはTween20の結果であり、図4HはSFAEの結果であり、図4IはPFAEの結果である。

[0073] (2) シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物及びトランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物

(2-1) 内包効率、シス型アスタキサンチン比率、及び平均粒径

内包効率を図7Aに示す。シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (Z-isomer) の内包効率は、Tween 20で99.3%、PFAEで93.3%、SFAEで97.2%であった。トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (all-E-isomer) の内包効率は、Tween 20で94.6%、PFAEで90.9%、SFAEで82.5%であった。

[0074] シス型アスタキサンチン比率を図7Bに示す。シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (Z-isomer) のシス型アスタキサンチン比率は、Tween 20で60.1%、PFAEで61.8%、SFAEで60.7%であった。トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (all-E-isomer) のシス型アスタキサンチン比率は、Tween 20で5.2%、PFAEで5.2%、SFAEで3.7%であった。

[0075] 平均粒径を図7Cに示す。シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (Z-isomer) の平均粒径は、Tween 20で14.3 nm、PFAEで27.9 nm、SFAEで8.2 nmであった。トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (all-E-isomer) の平均粒径は、Tween 20で12.3 nm、PFAEで33.5 nm、SFAEで7.2 nmであった。なお、図7DはTween 20、図7EはPFAE、図7FはSFAEの粒度分布である。

[0076] (2-2) 安定保管性

3日後、7日後、14日後、21日後のシス型アスタキサンチン比率を、表3及び図8A-図8Cに示す。図8AはTween 20の結果であり、図8BはPFAEの結果であり、図8CはSFAEの結果である。30℃の暗所にて、14日間保管した場合の保管前のシス型アスタキサンチン比率に対する保管後のシス型アスタキサンチン比率の割合B/Aを算出して、表3に併記する。

[表3]

表3 シス型アスタキサンチン比率

	シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (<i>Z</i> -isomer)						トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (all- <i>E</i> -isomer)					
	4℃			30℃			4℃			30℃		
保管 (日)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)
0:A	60.1	60.7	61.8	60.1	60.7	61.8	5.2	3.7	5.2	5.2	3.7	5.2
3	60.3	60.0	61.2	59.5	59.9	59.0	4.4	4.4	5.7	12.1	9.1	9.1
7	60.0	60.7	61.1	58.7	61.0	57.0	5.1	4.9	7.0	20.5	16.4	13.1
14:B	60.3	58.4	60.5	54.5	63.0	54.7	6.0	6.3	6.6	24.6	25.1	15.8
21	60.5	61.1	61.1	52.7	62.9	53.6	6.1	4.7	5.9	24.0	27.4	17.8
B/A	—	—	—	0.91	1.04	0.88	—	—	—	4.72	6.79	3.04

[0077] 3日後、7日後、14日後、21日後のアスタキサンチン残存率を、表4及び図8D－図8Fに示す。図8DはTween20の結果であり、図8EはPFAEの結果であり、図8FはSFAEの結果である。

[表4]

表4 アスタキサンチン残存率

	シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (<i>Z</i> -isomer)						トランス型アスタキサンチン含有の乳化組成物 (all- <i>E</i> -isomer)					
	4℃			30℃			4℃			30℃		
保管 (日)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)	Tween20 (%)	SFAE (%)	PFAE (%)
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	92.7	100.8	98.9	89.5	101.2	96.6	93.7	100.2	99.8	85.2	93.9	93.1
7	91.7	99.2	98.5	85.7	84.3	92.4	92.8	98.3	98.0	75.9	69.2	86.9
14	90.2	97.9	97.3	84.8	58.0	87.6	90.3	97.0	96.6	69.7	51.1	82.0
21	88.1	97.3	97.8	94.2	40.3	83.8	88.6	95.9	95.3	70.9	41.2	89.0

[0078] 3日後、7日後、14日後、21日後の平均粒径を、図8G－図8Iに示す。図8GはTween20の結果であり、図8HはPFAEの結果であり、図8IはSFAEの結果である。

[0079] (3) シス型リコピン含有の乳化組成物(その2)及びシス型リコピン含有の抽出物

(3-1) 安定保管性

3日後、7日後、14日後、21日後のシス型リコピン比率を、表5及び図9Aに示す。30℃の暗所にて、14日間保管した場合の保管前のシス型

リコピン比率に対する保管後のシス型リコピン比率の割合 B/A を算出して、表 5 に併記する。3 日後、7 日後、14 日後、21 日後のリコピン残存率を、表 6 及び図 9 B に示す。なお、シス型リコピン含有の乳化組成物（その 2）の乳化剤は、PFAE である。

[表5]

表5 シス型リコピン比率

	シス型リコピン含有の 乳化組成物		シス型リコピン含有の 抽出物	
	4℃	30℃	4℃	30℃
0:A	70.8	70.8	70.1	70.1
3	68.9	68.5	68.8	59.8
7	70.1	65.7	67.5	53.3
14:B	69.0	61.6	66.1	48.6
21	70.3	60.4	64.3	47.1
B/A	—	0.87	—	0.69

[表6]

表6 リコピン残存率

	シス型リコピン含有の 乳化組成物		シス型リコピン含有の 抽出物	
	4℃	30℃	4℃	30℃
保管 (日)				
0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	92.6	92.2	96.6	96.7
7	94.2	92.9	97.6	93.4
14	92.7	76.2	95.6	89.8
21	93.0	40.9	97.6	81.9

[0080] (4) 考察

ポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化剤として用いた場合には、シス型リコピン比率の低減を好適に抑制できることがわかった。例えば、シス型リコ

ピン含有の乳化組成物（その１）において、３０℃の暗所にて、１４日間保管した場合の B/A を０．７３とすることができた。また、シス型リコピン含有の乳化組成物（その２）において、３０℃の暗所にて、１４日間保管した場合の B/A を０．８７とすることができた。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステルを乳化剤として用いた場合には、リコピン残存率の低減を好適に抑制できることがわかった。例えば、シス型リコピン含有の乳化組成物（その１）において、３０℃の暗所にて、１４日間保管した場合の、リコピン残存率を７７．１％とすることができた。また、シス型リコピン含有の乳化組成物（その２）において、３０℃の暗所にて、１４日間保管した場合の、リコピン残存率を７６．２％とすることができた。

[0081] ショ糖脂肪酸エステルを乳化剤として用いた場合には、シス型アスタキサンチン比率の低減を好適に抑制できることがわかった。例えば、シス型アスタキサンチン含有の乳化組成物において、３０℃の暗所にて、１４日間保管した場合の B/A を１．０４とすることができた。

[0082] なお、３０℃で保管した場合のカロテノイド残存率の低下は、カロテノイドの分解や乳化構造の崩壊が原因と考えられる。このようなカロテノイド残存率の低下は、抗酸化剤や増粘安定剤を添加する等して抑制し得る。すなわち、ポリグリセリン脂肪酸エステル又はショ糖脂肪酸エステルを乳化剤として用いてシス型カロテノイド比率の低減を抑制する本開示の技術によれば、乳化組成物中のシス型カロテノイドの量を確保できることが示唆された。

[0083] ６．実施例の効果

本実施例によれば、シス型カロテノイドが安定化されたシス型カロテノイド含有の乳化組成物及びシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法を提供できた。

[0084] 前述の例は単に説明を目的とするものでしかなく、本発明を限定するものと解釈されるものではない。本発明を典型的な実施形態の例を挙げて説明したが、本発明の記述および図示において使用された文言は、限定的な文言で

はなく説明的小よび例示的なものであると理解される。ここで詳述したように、その形態において本発明の範囲または本質から逸脱することなく、添付の特許請求の範囲内で変更が可能である。ここでは、本発明の詳述に特定の構造、材料および実施例を参照したが、本発明をここにおける開示事項に限定することを意図するものではなく、むしろ、本発明は添付の特許請求の範囲内における、機能的に同等の構造、方法、使用の全てに及ぶものとする。

本発明は上記で詳述した実施形態に限定されず、本発明の請求項に示した範囲で様々な変形または変更が可能である。

符号の説明

- [0085] 1 0 高温高压装置
- 1 1 原料供給部
- 1 2 高压ポンプ
- 1 3 加熱部
- 1 4 冷却部
- 1 5 背圧弁
- 1 6 回収部、原料供給部
- 2 0 乳化装置
- 2 2 第1 ポンプ
- 2 3 第2 ポンプ
- 2 4 加熱室
- 2 5 分散装置
- 2 6 背圧弁

請求の範囲

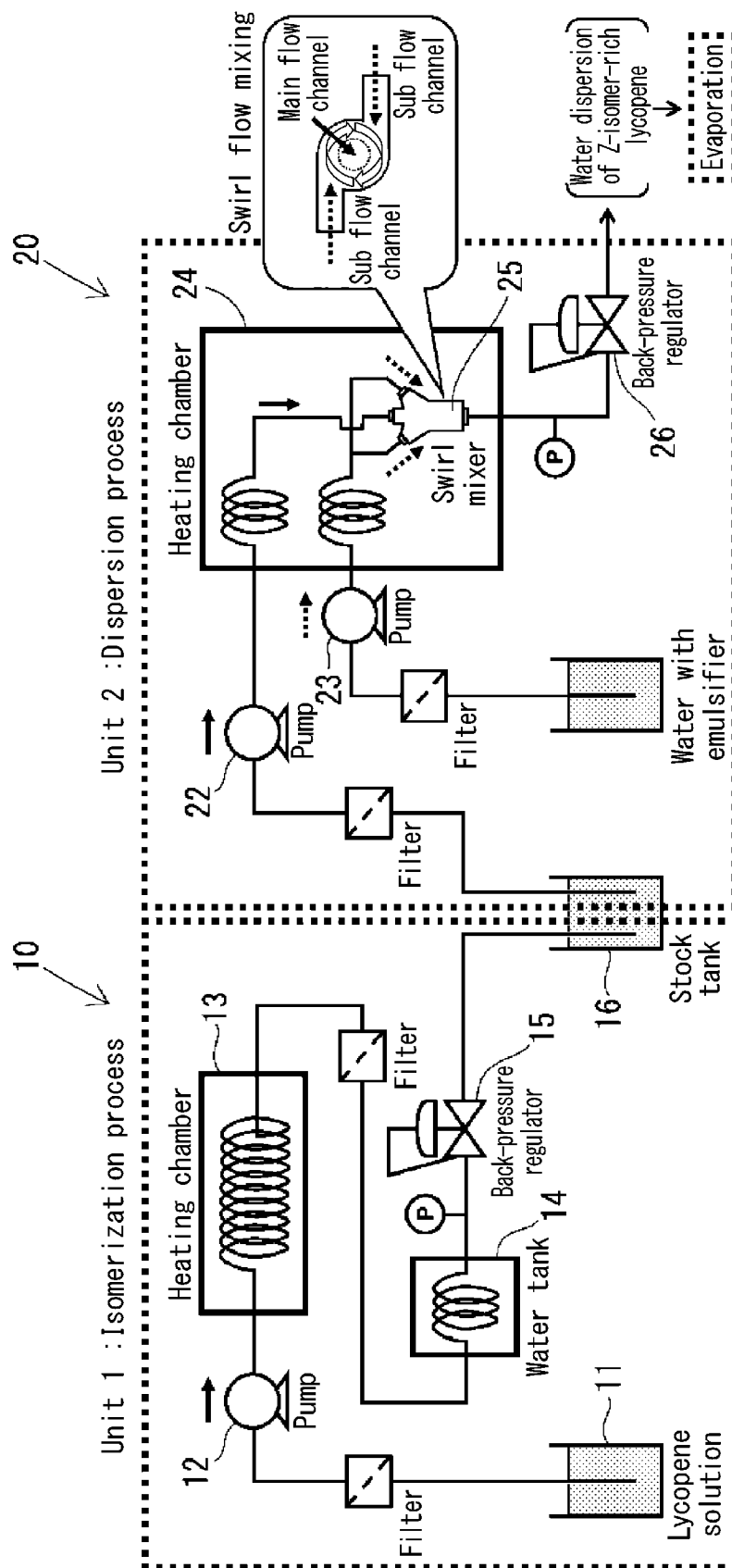
- [請求項1] シス型カロテノイドと、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種と、を含有する乳化組成物であって、
- カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量%以上であるシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項2] 前記乳化組成物における、動的光散乱法を用いて測定された体積基準の平均粒径が、120nm以下である請求項1に記載のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項3] 前記乳化組成物における、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率をA（質量%）とし、
- 前記乳化組成物を、30℃の暗所にて、14日間保管した後に測定した、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率をB（質量%）とした場合に、
- $$B/A \geq 0.4$$
- を満たす請求項1に記載のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項4] 常温保管用である請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項5] さらに抗酸化剤を含む請求項1に記載のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項6] リコピン、 α -カロテン、 β -カロテン、アスタキサンチン、ルテイン、フコキサンチン、カンタキサンチン、ゼアキサンチン、カプサンチン及びカプソルピンからなる群より選ばれる1種以上である請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項7] シス型カロテノイドがシス型リコピンである請求項6記載のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。
- [請求項8] シス型カロテノイドがシス型アスタキサンチンである請求項6記載

のシス型カロテノイド含有の乳化組成物。

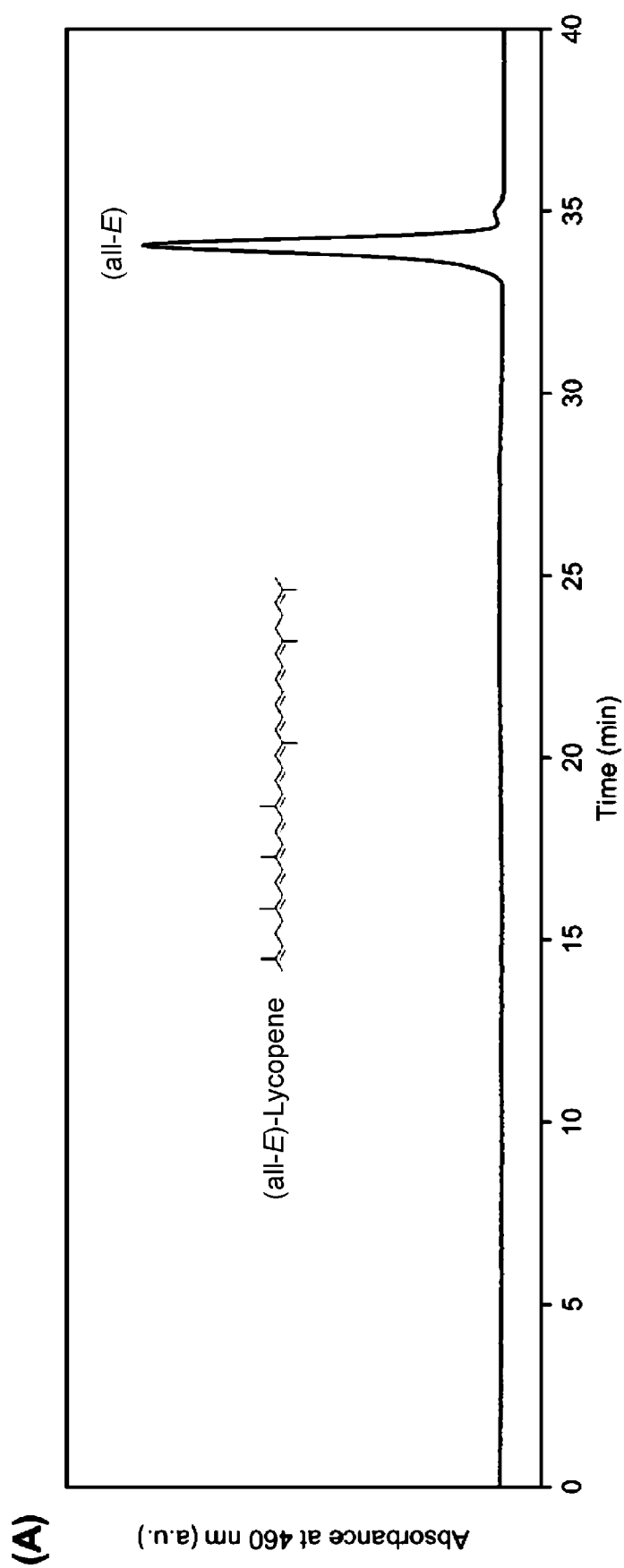
[請求項9] 有機溶媒及び油脂から選ばれる媒体に溶解又は懸濁したトランス型カロテノイドを加熱によってシス異性化して、カロテノイド全体に対するシス型カロテノイドの含有率が40質量%以上であるシス型カロテノイド含有溶液を得て、

前記シス型カロテノイド含有溶液と、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選択された少なくとも1種を含む溶液とを混合し、乳化させるシス型カロテノイド含有の乳化組成物の製造方法。

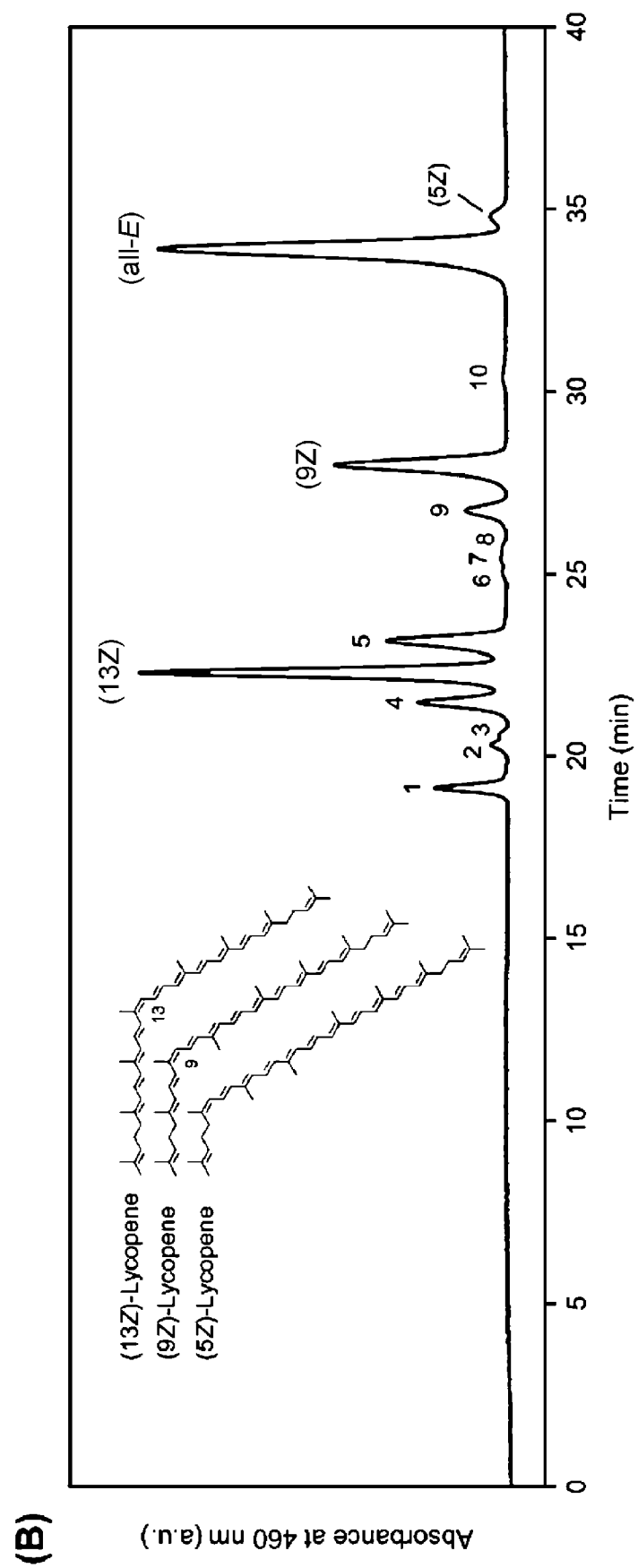
[図1]



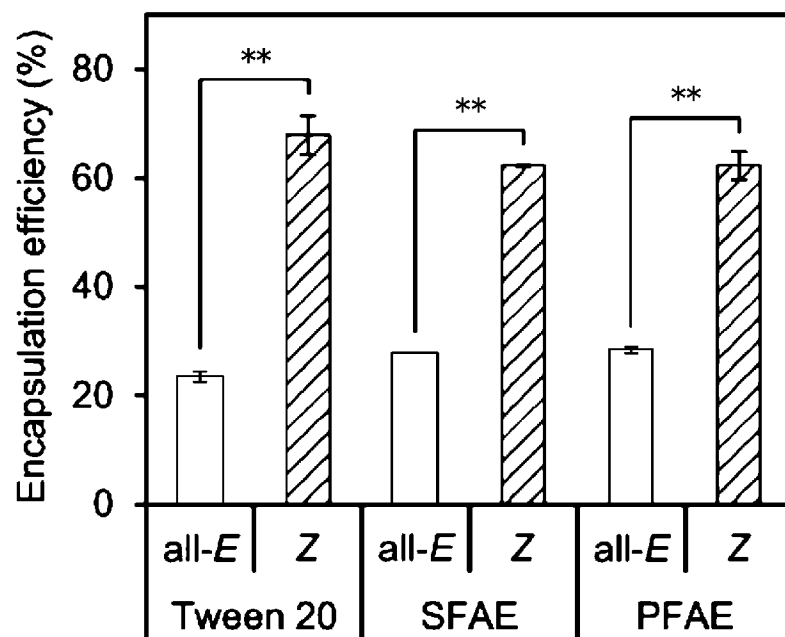
[図2A]



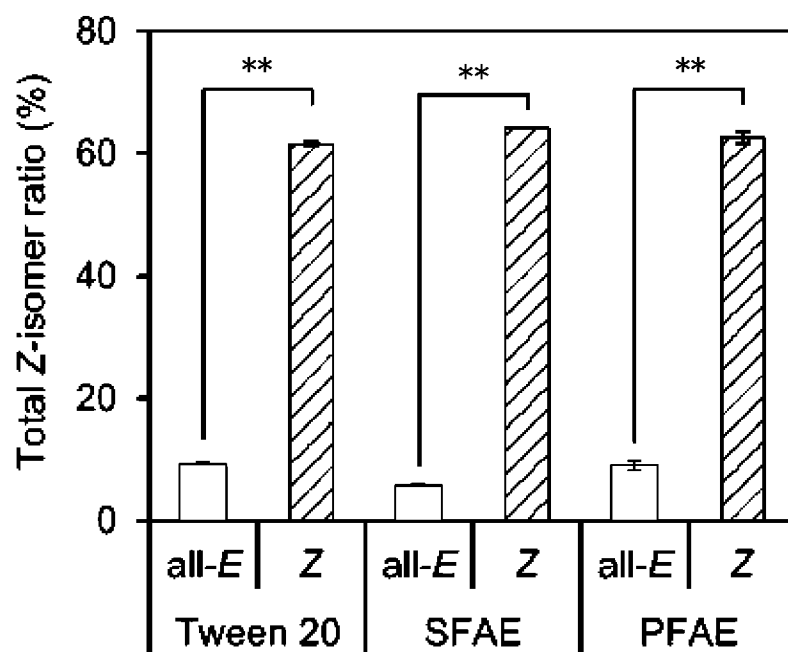
[図2B]



[図3A]

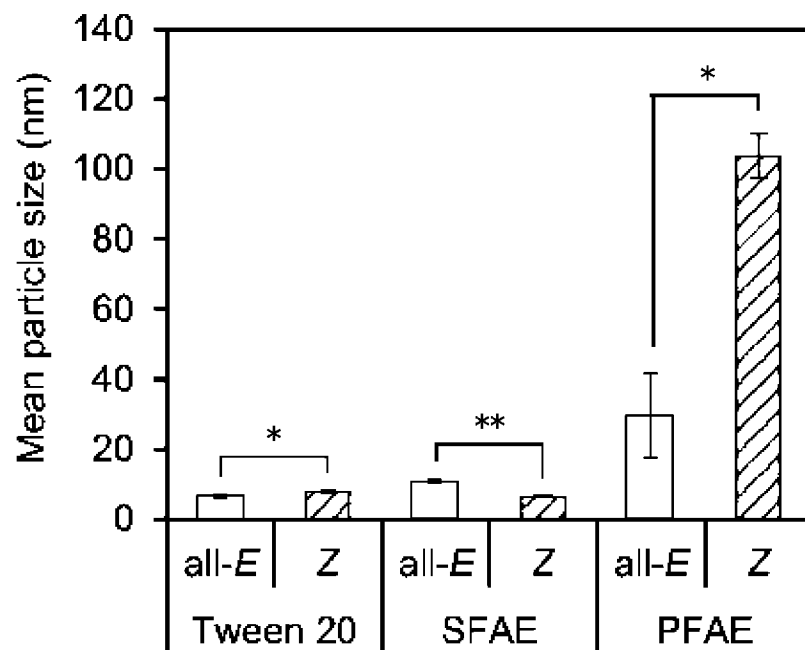
(A)

[図3B]

(B)

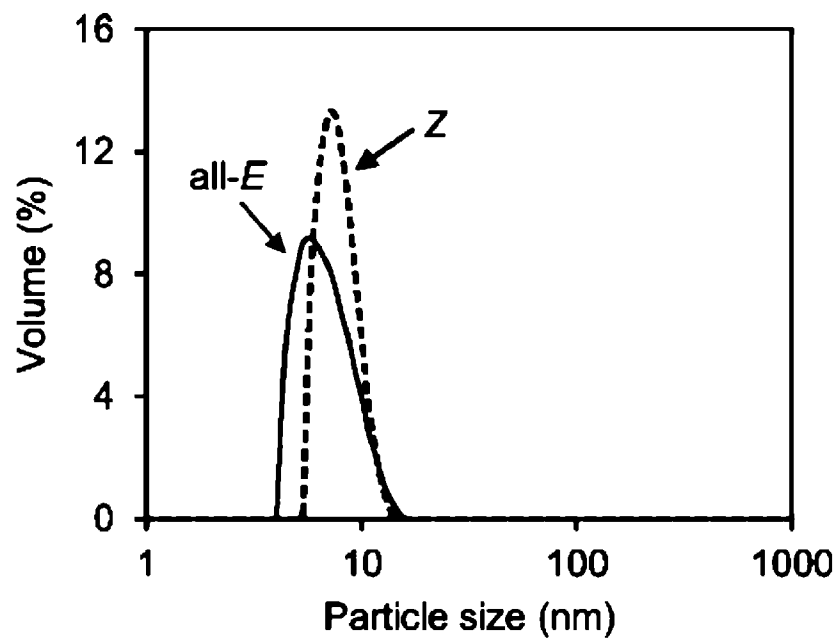
[図3C]

(C)

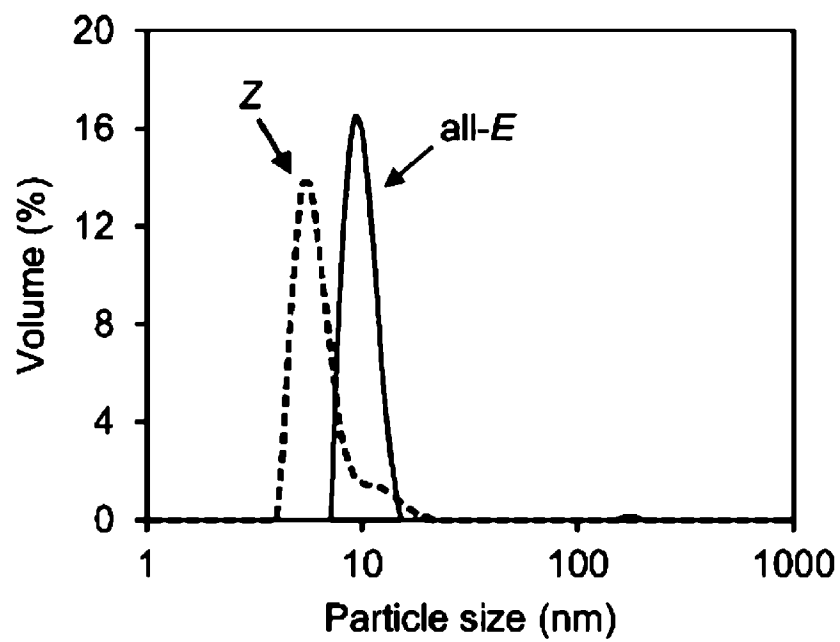


[図3D]

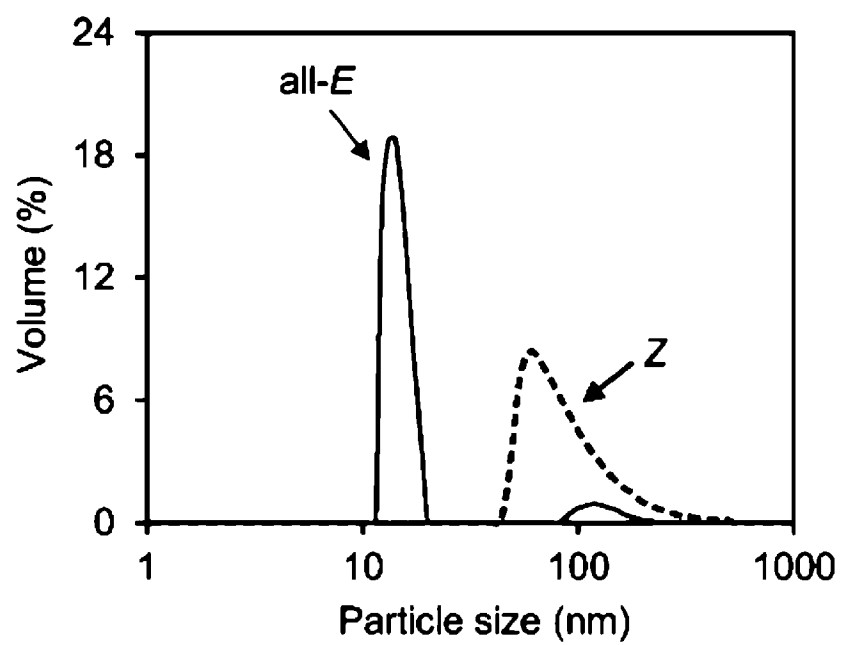
(D)



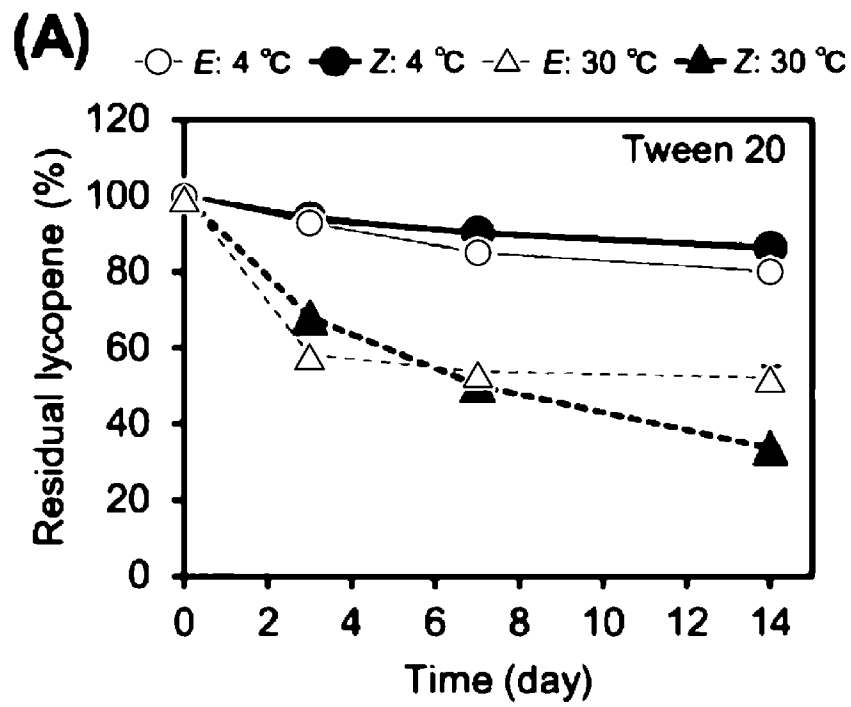
[図3E]

(E)

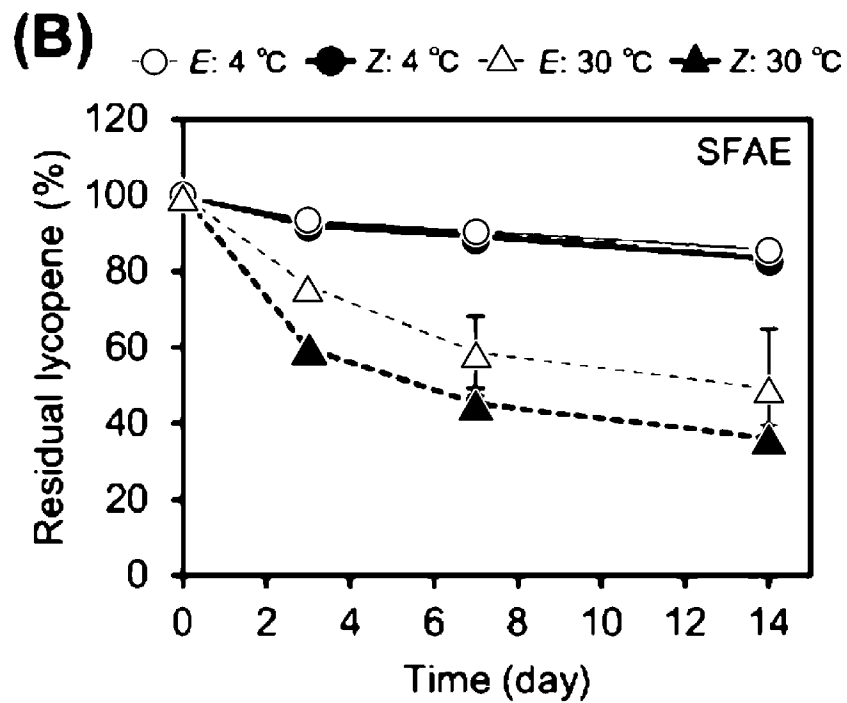
[図3F]

(F)

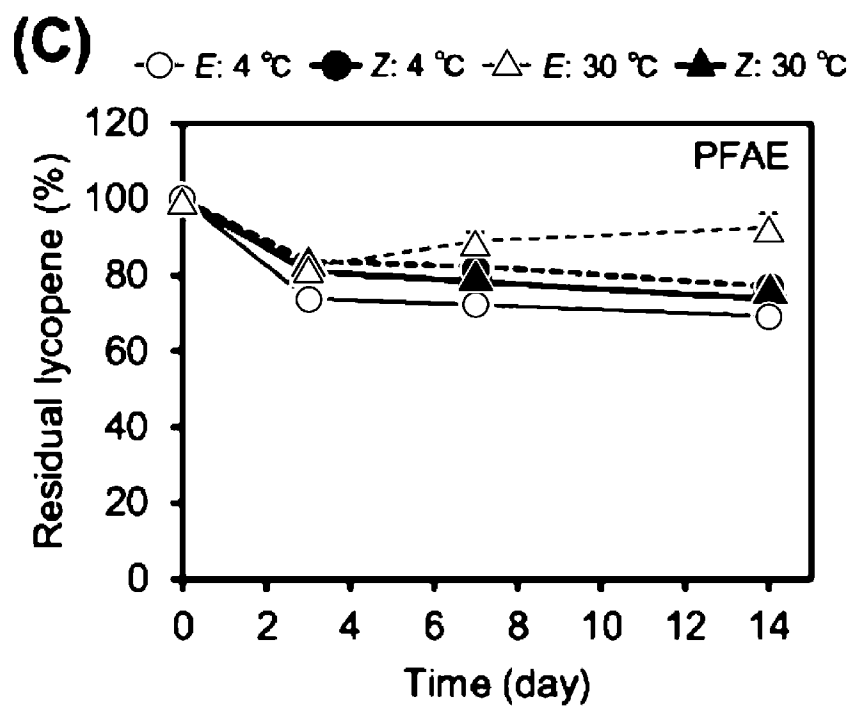
[図4A]



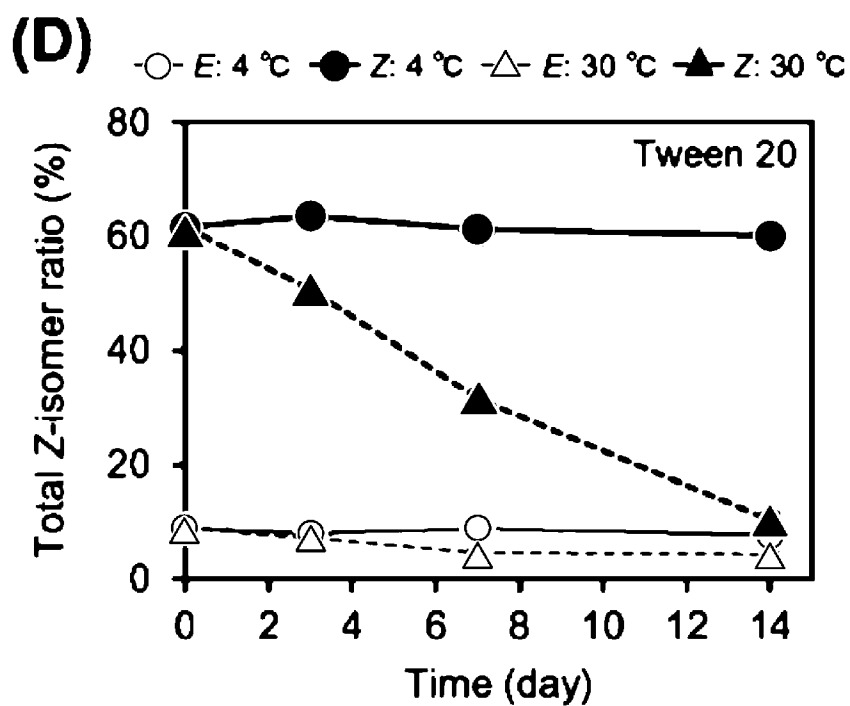
[図4B]



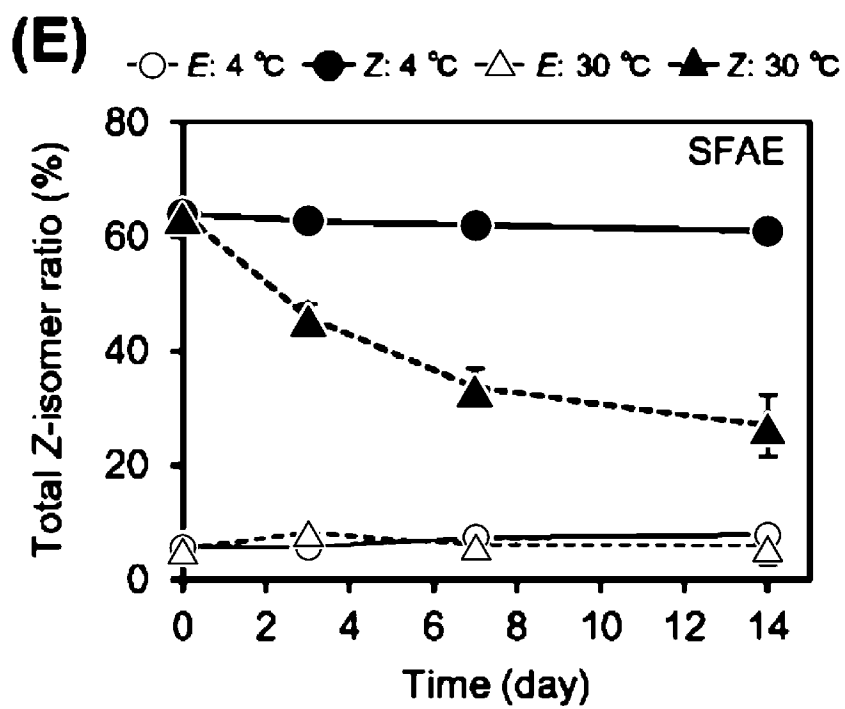
[図4C]



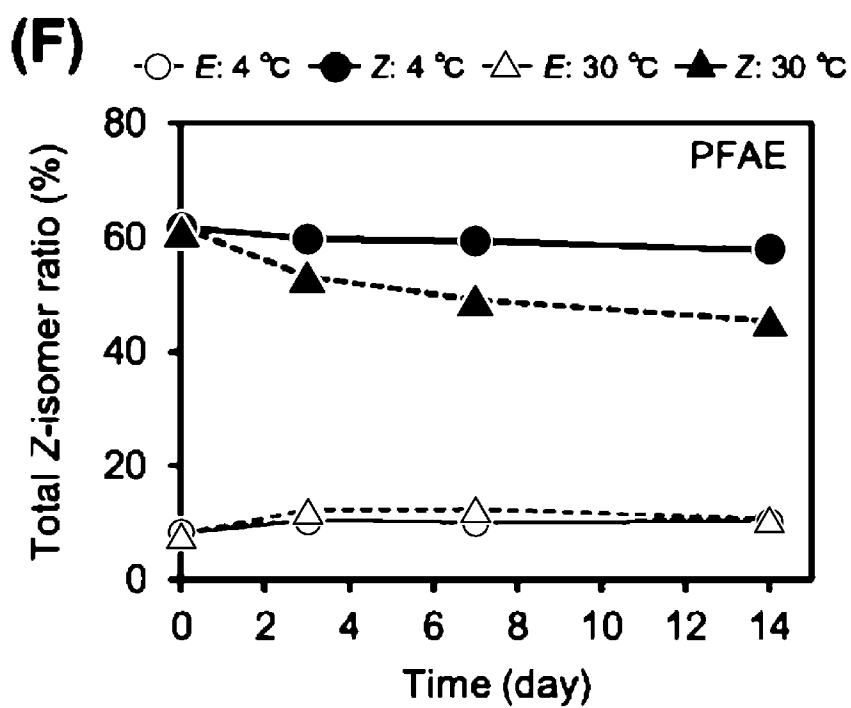
[図4D]



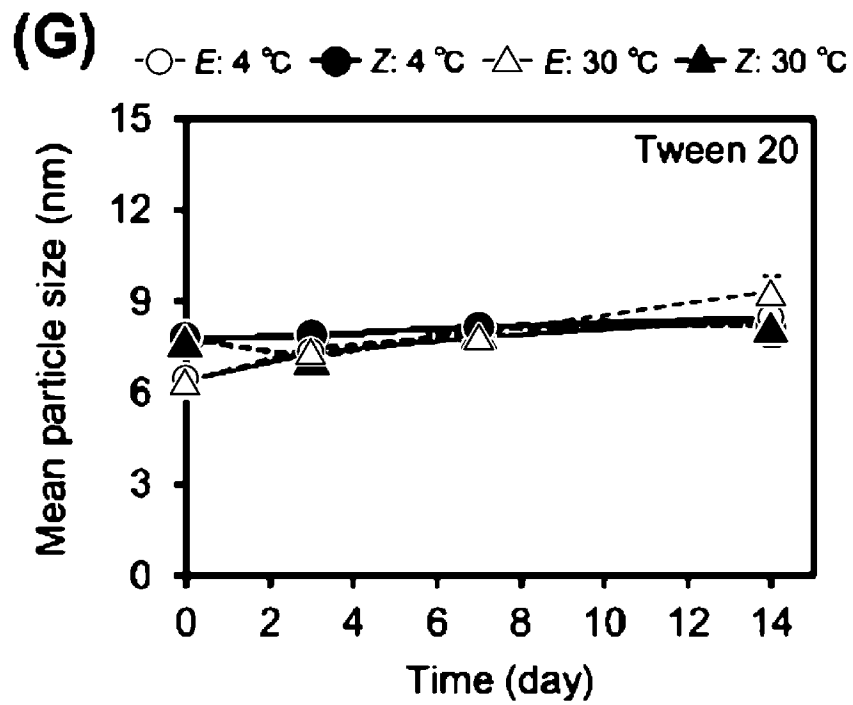
[図4E]



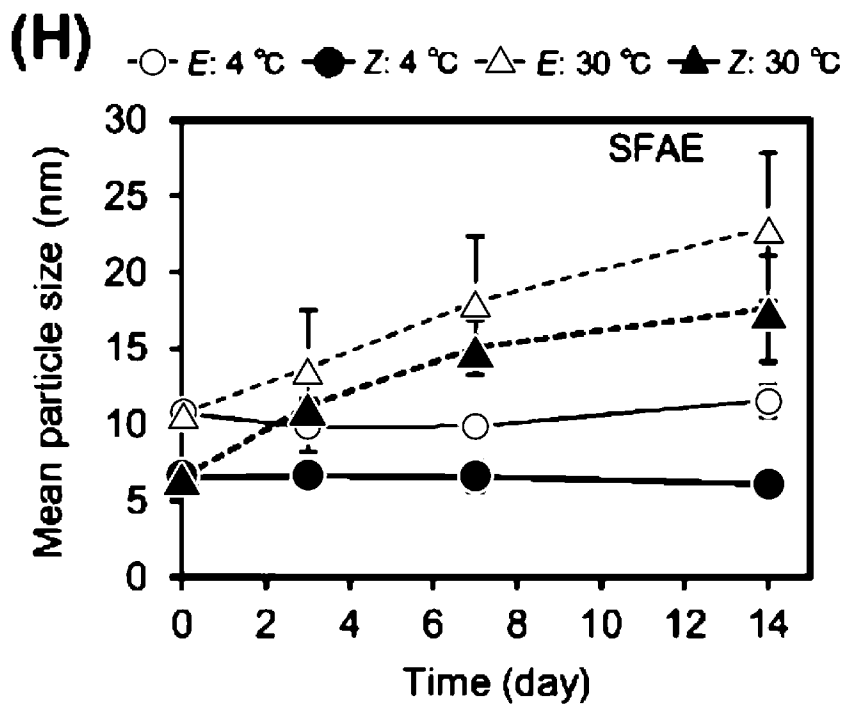
[図4F]



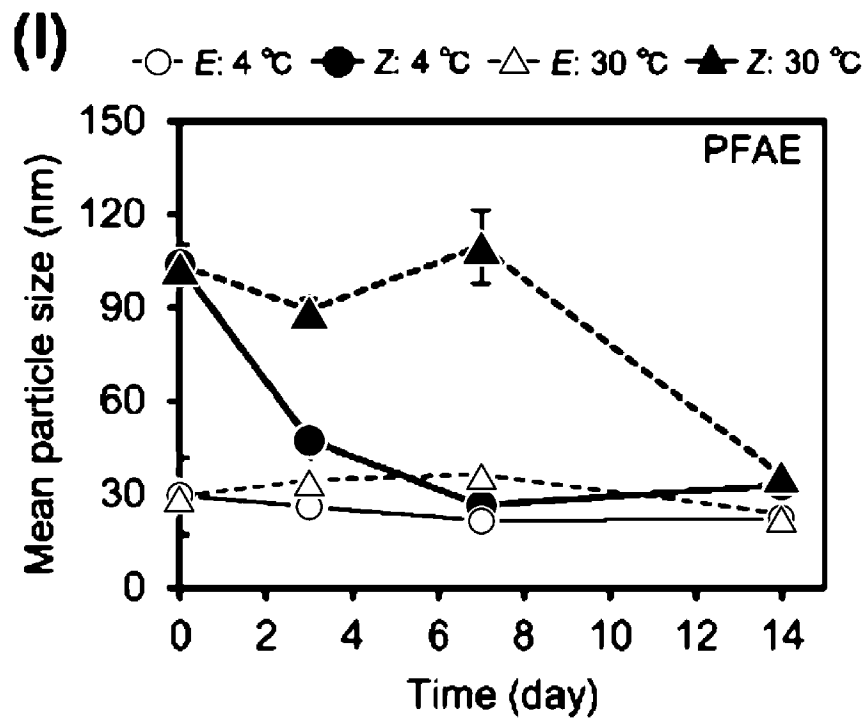
[図4G]



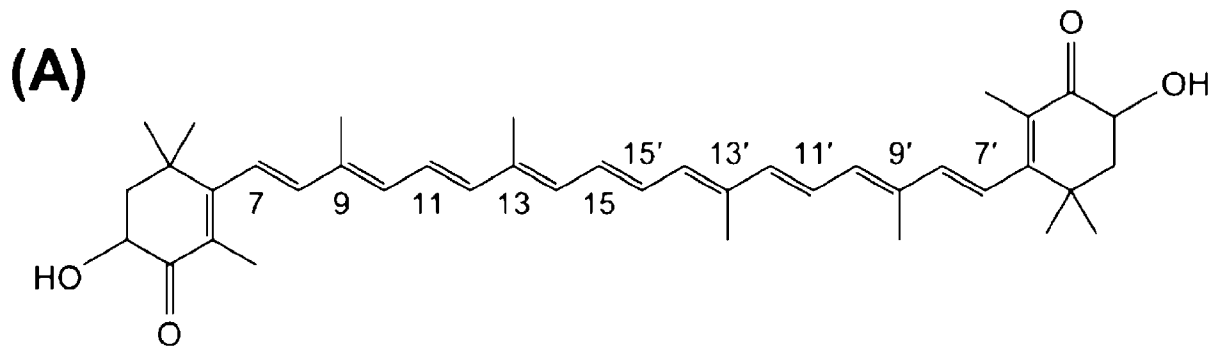
[図4H]



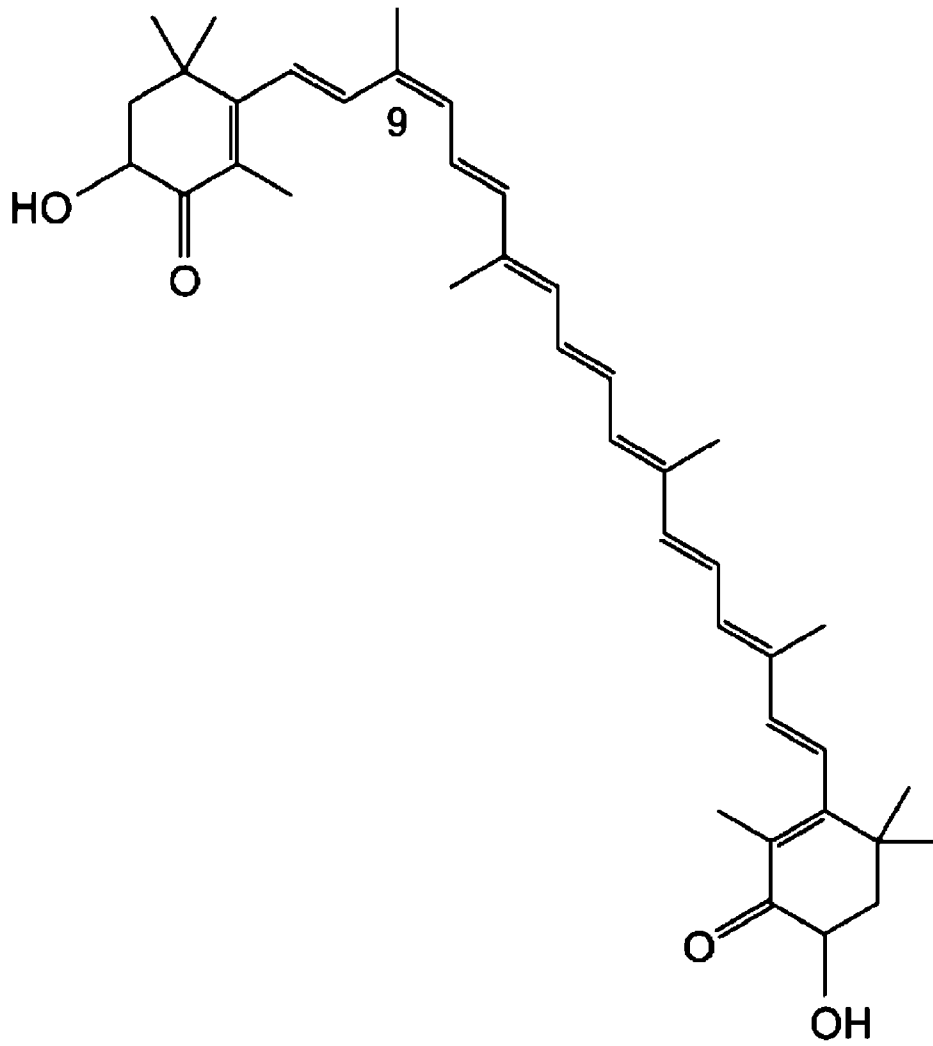
[図4I]



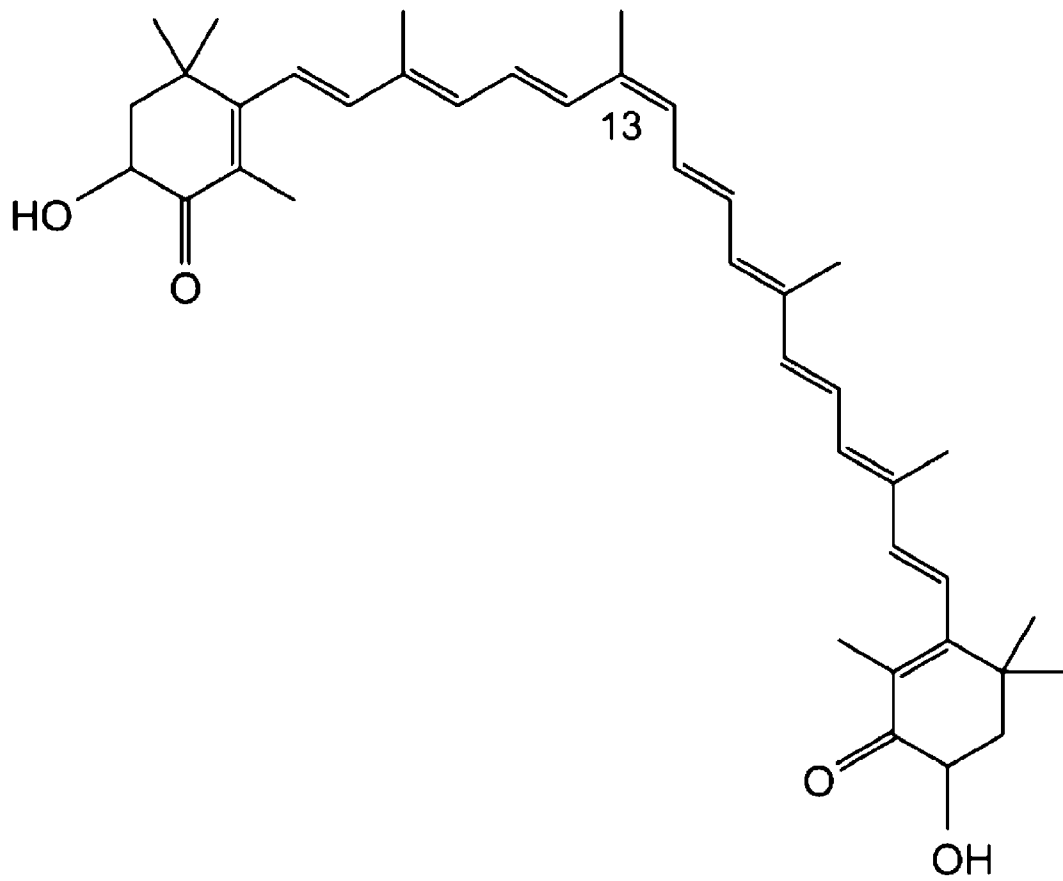
[図5A]



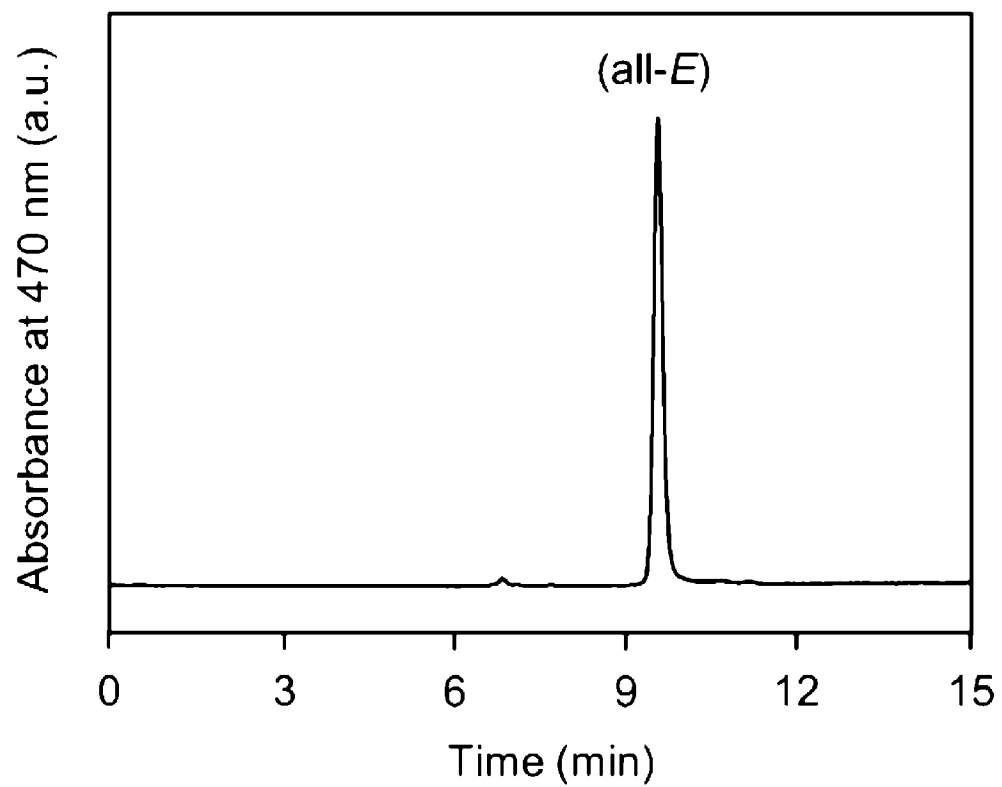
[図5B]

(B)

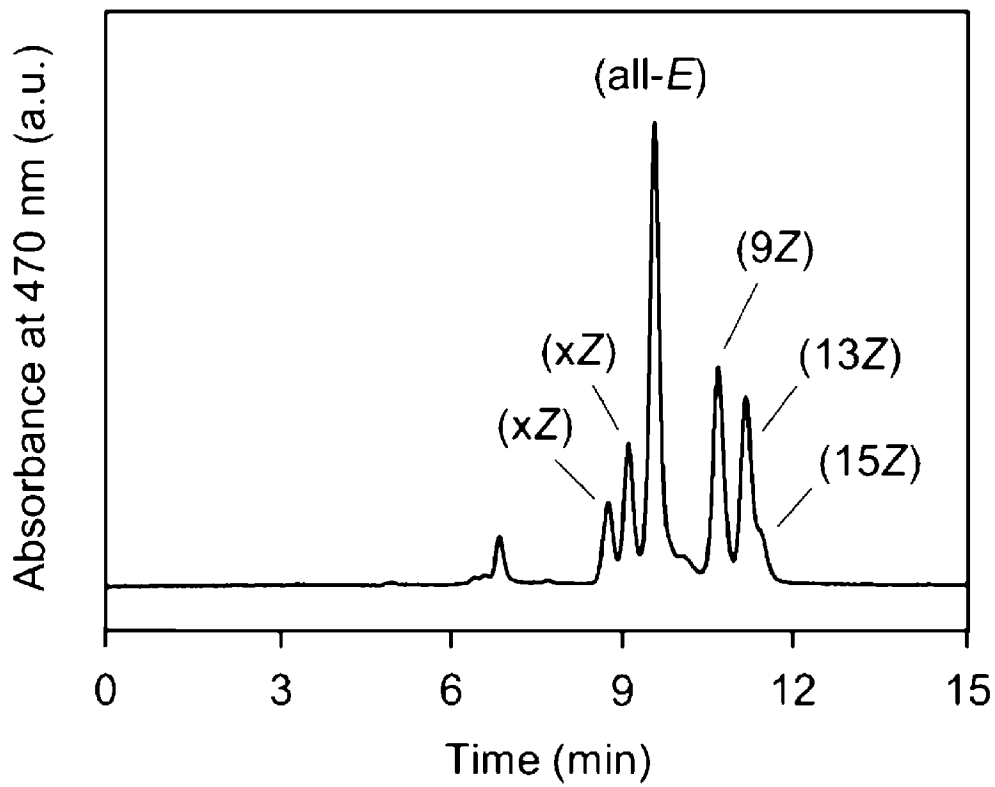
[図5C]

(C)

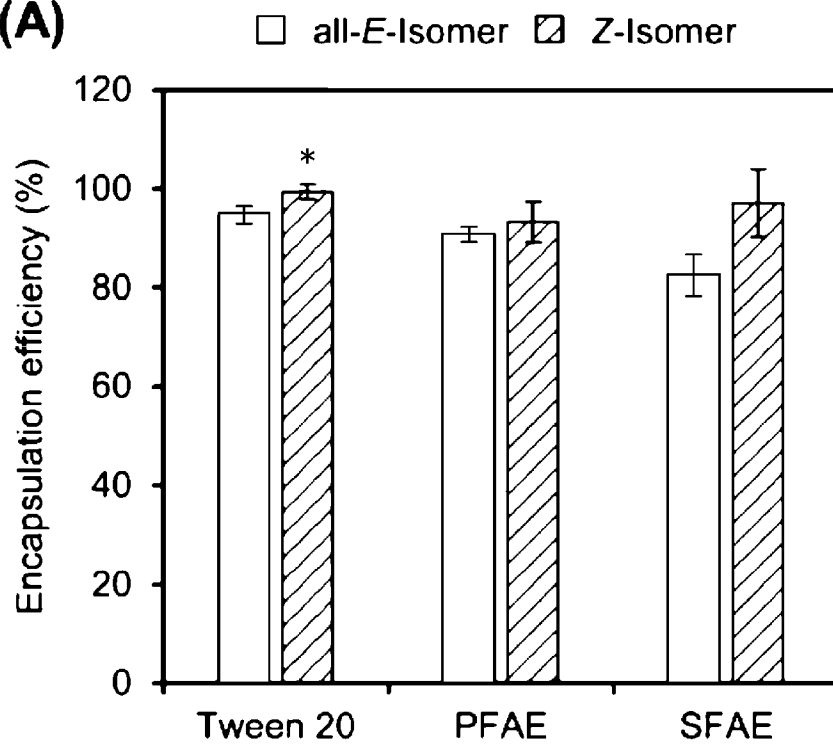
[図6A]

(A)

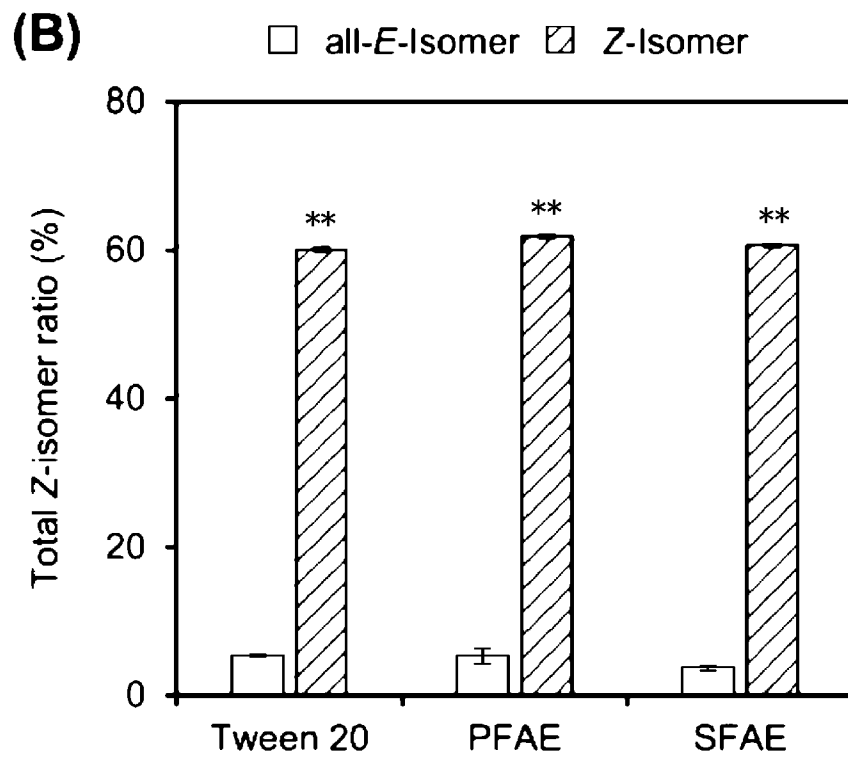
[図6B]

(B)

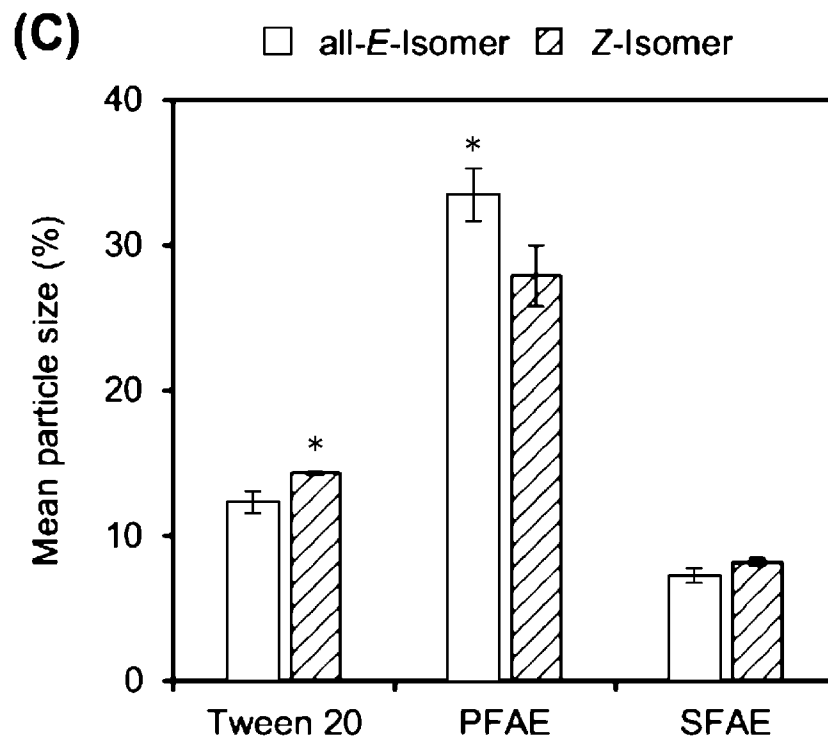
[図7A]

(A)

[図7B]

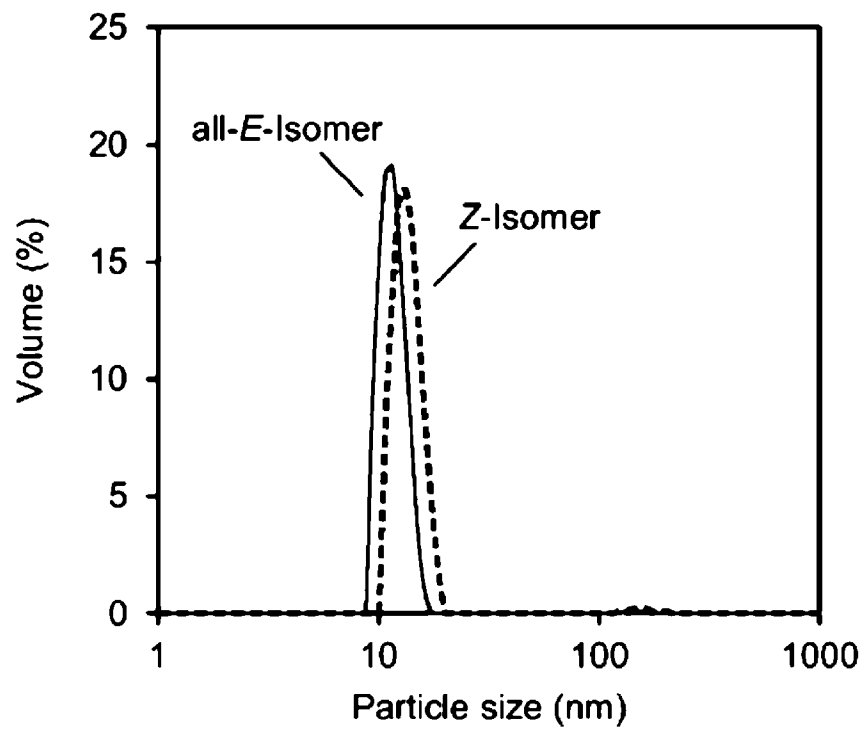


[図7C]



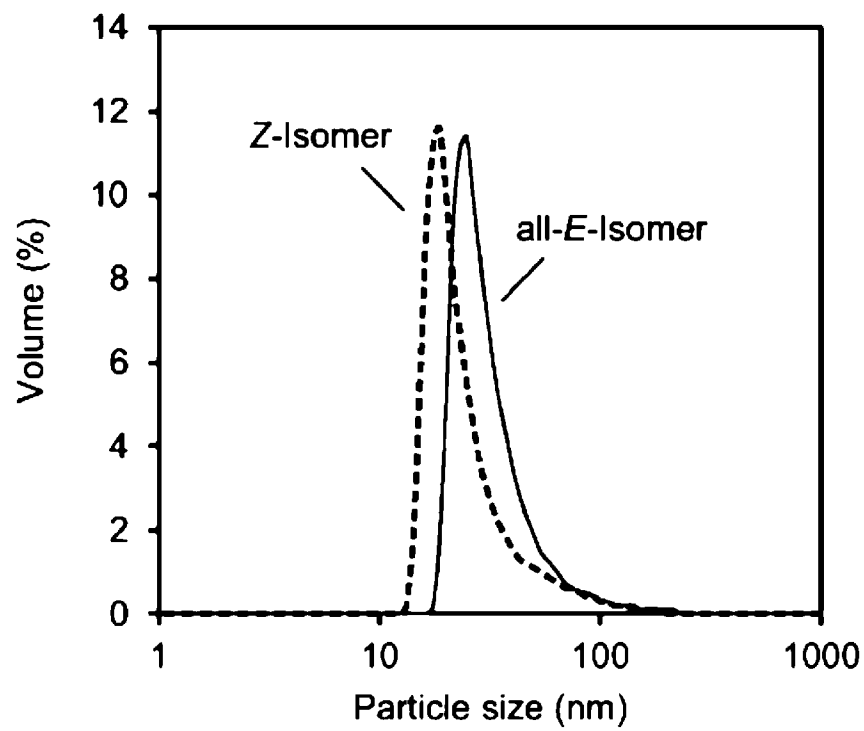
[図7D]

(D)



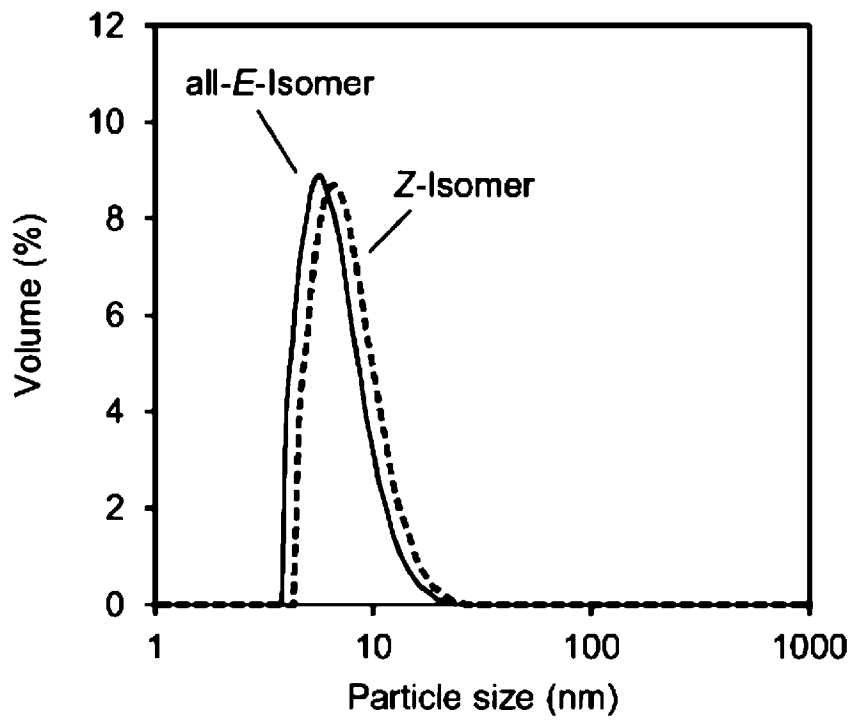
[図7E]

(E)



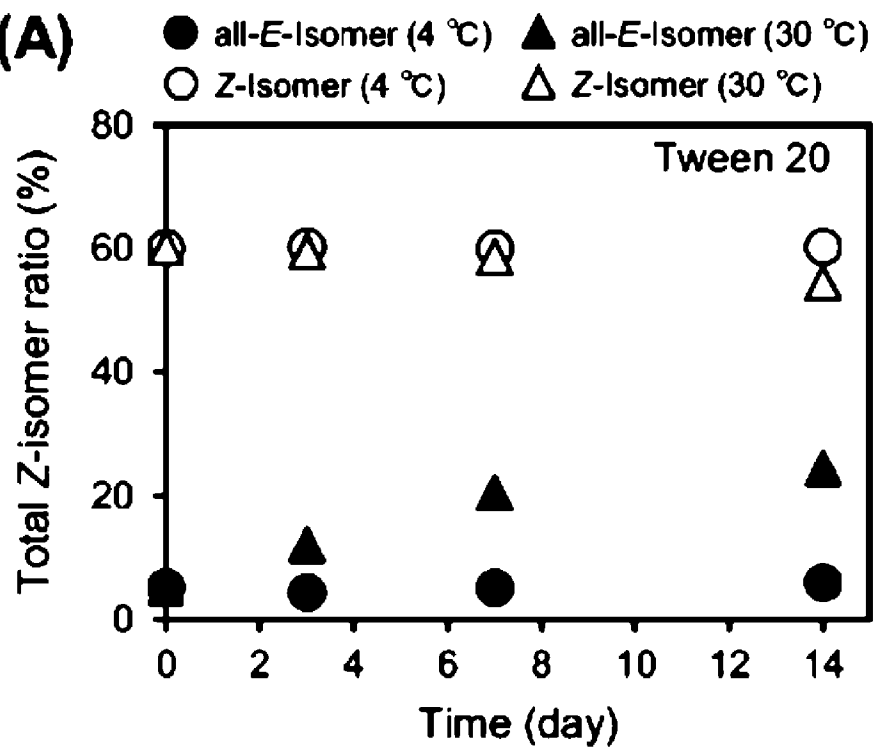
[図7F]

(F)

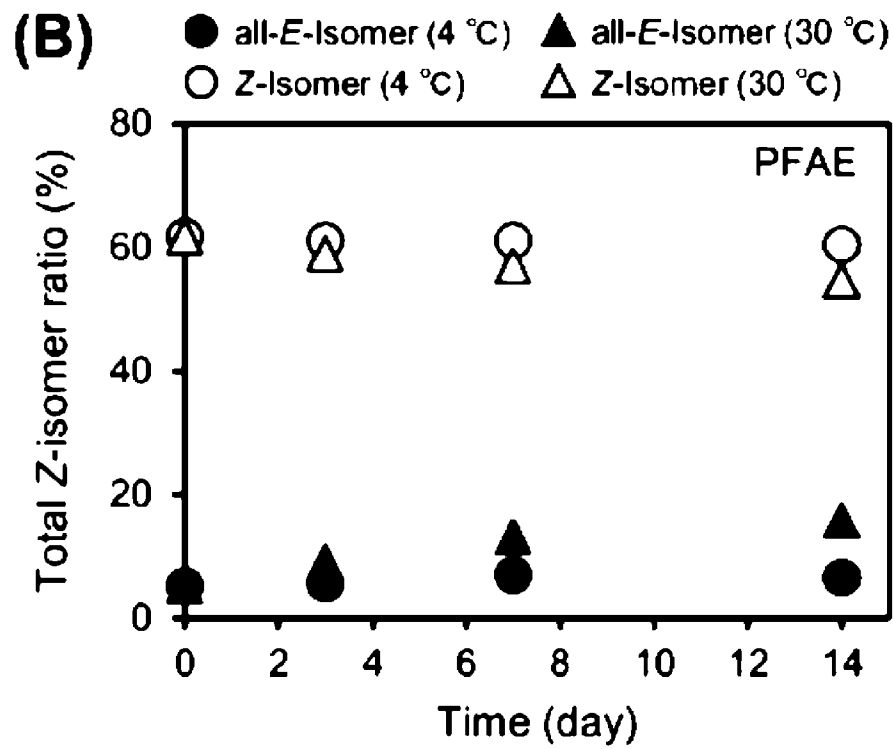


[図8A]

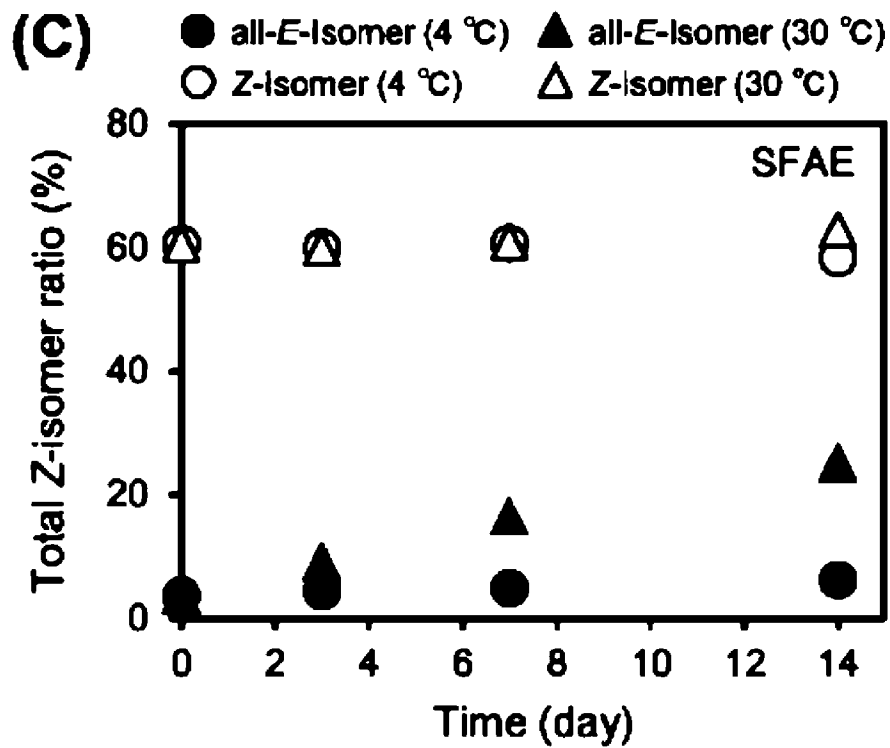
(A)



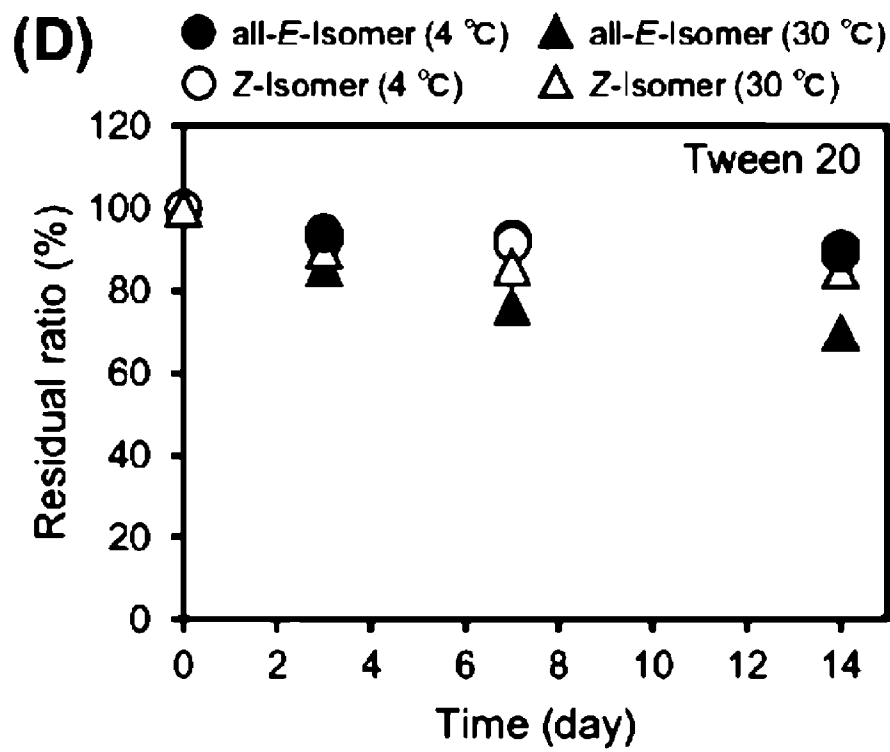
[図8B]



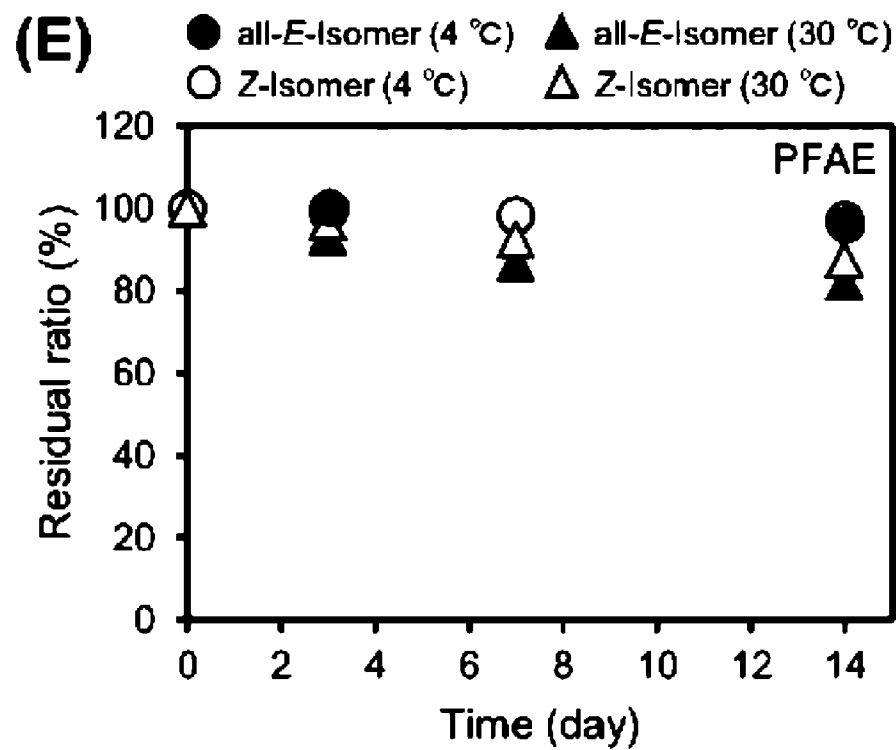
[図8C]



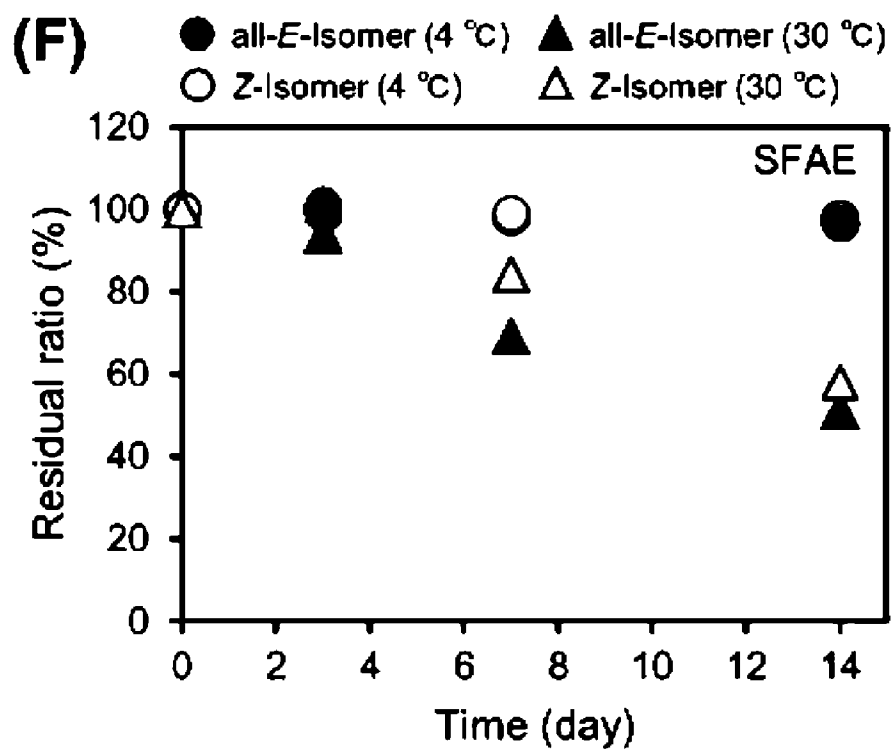
[図8D]



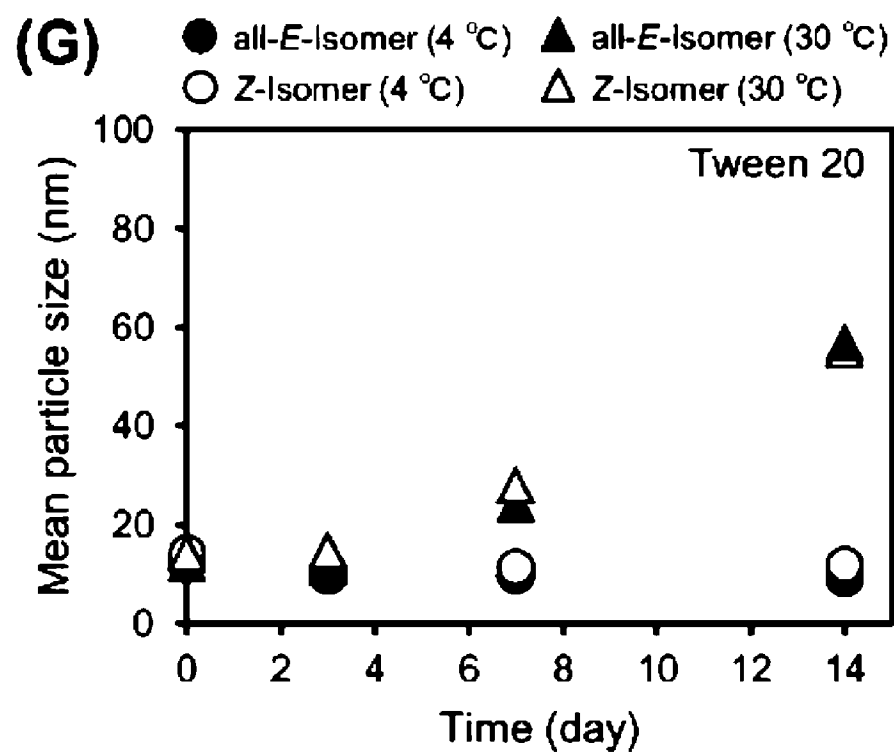
[図8E]



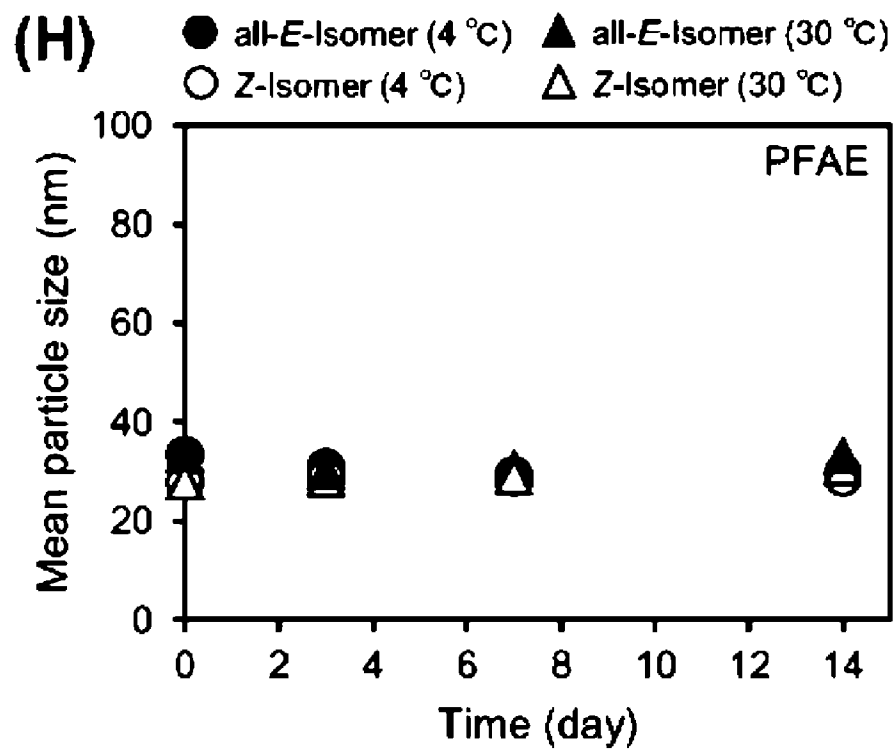
[図8F]



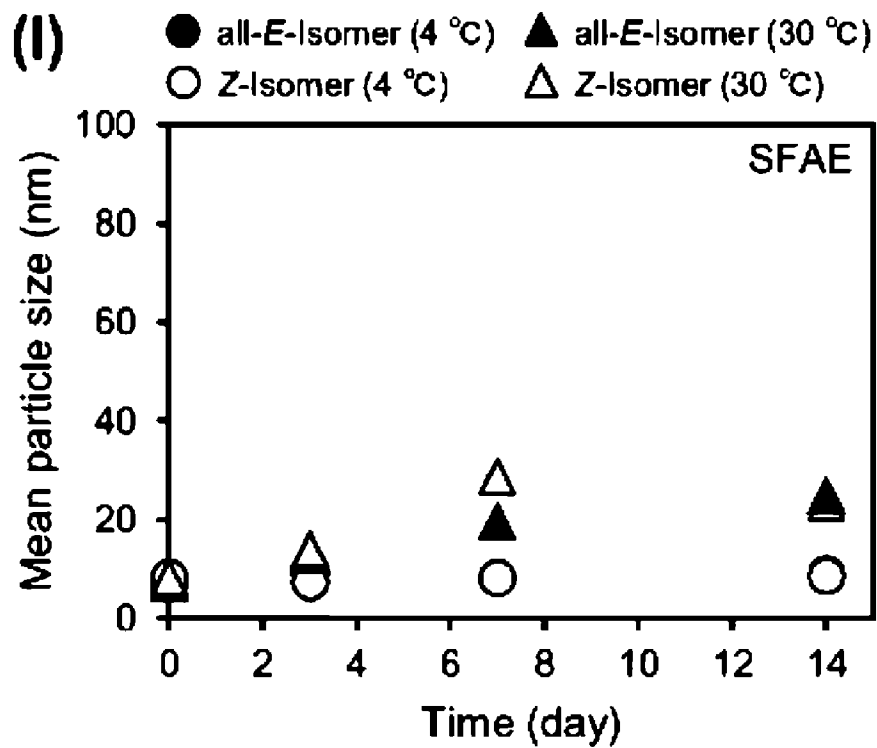
[図8G]

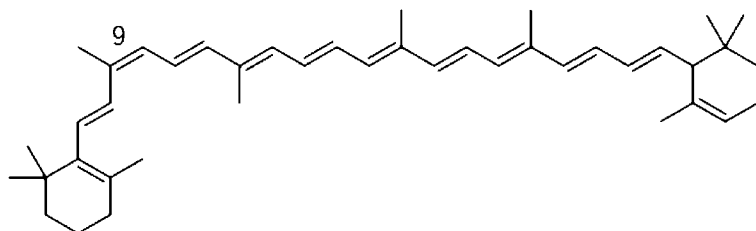


[図8H]

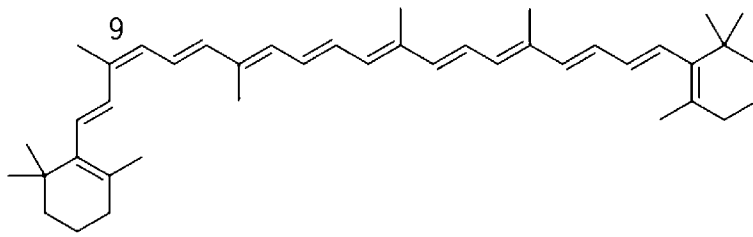


[図8I]

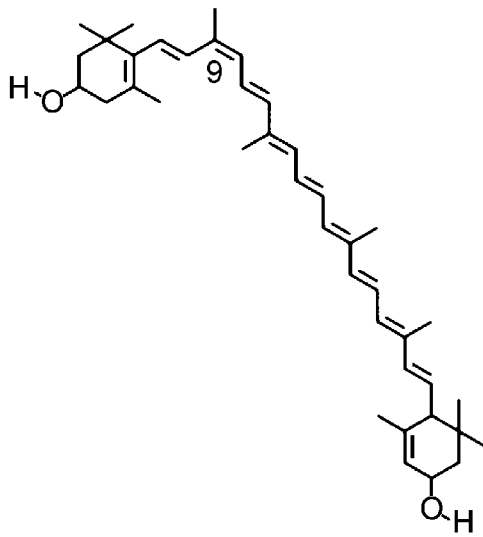




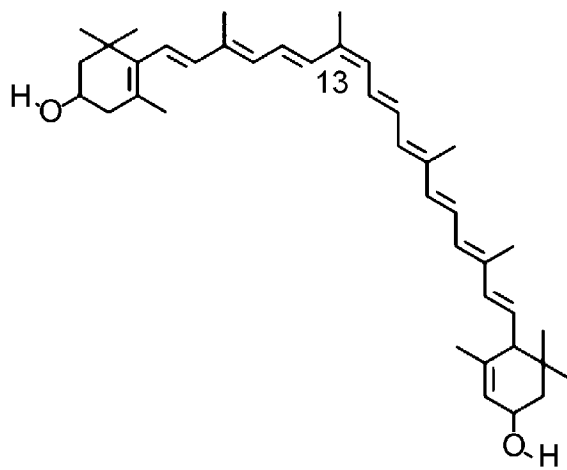
[図11]



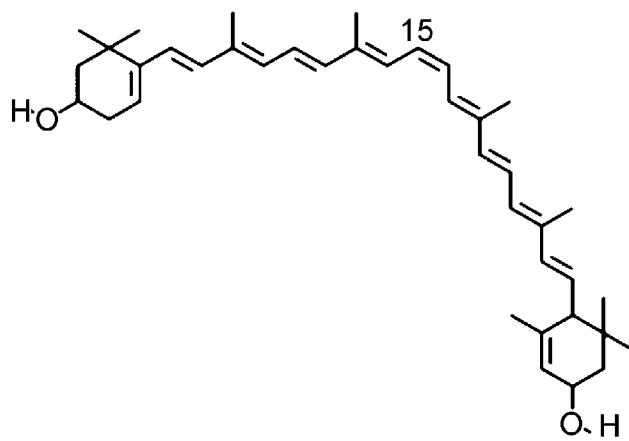
[図12A]



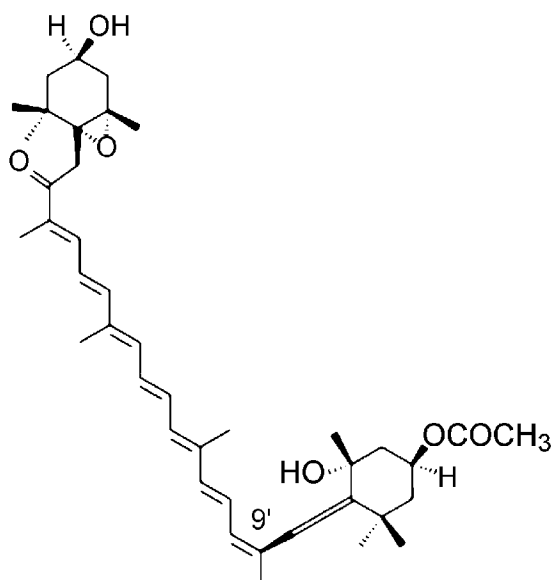
[図12B]



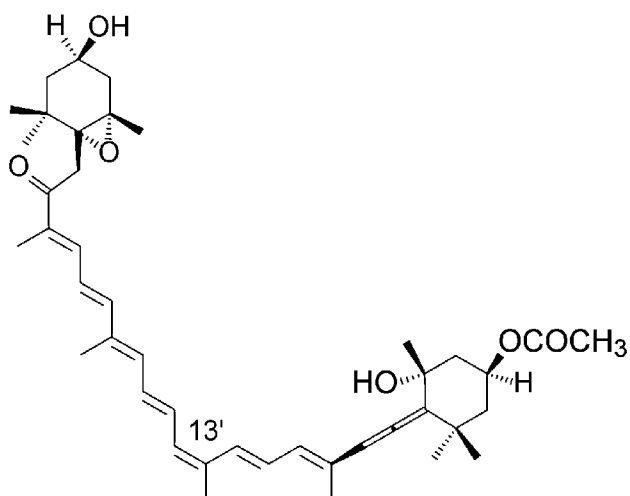
[図12C]



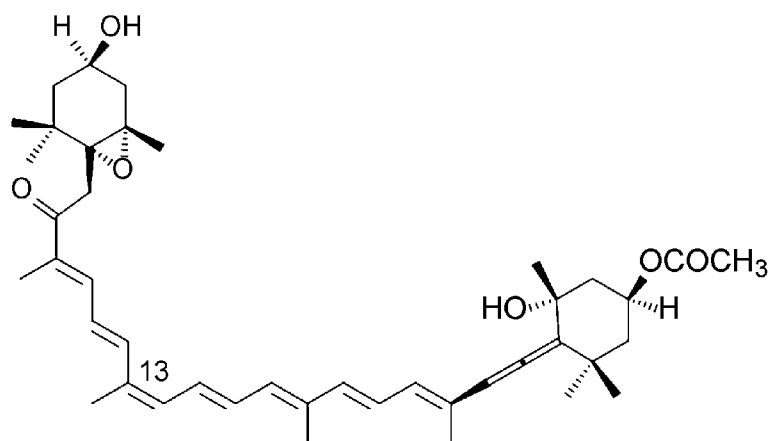
[図13A]



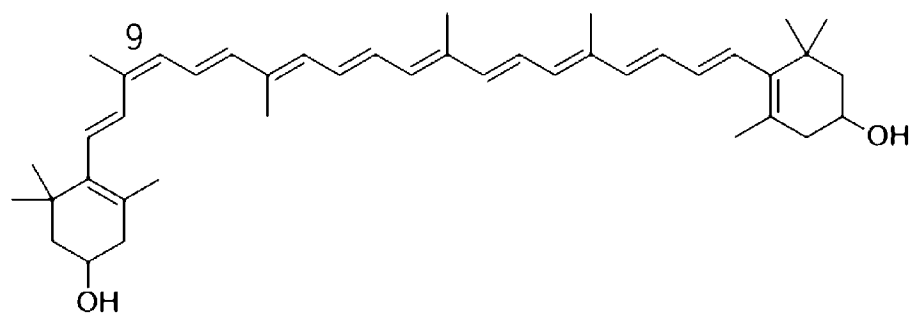
[図13B]



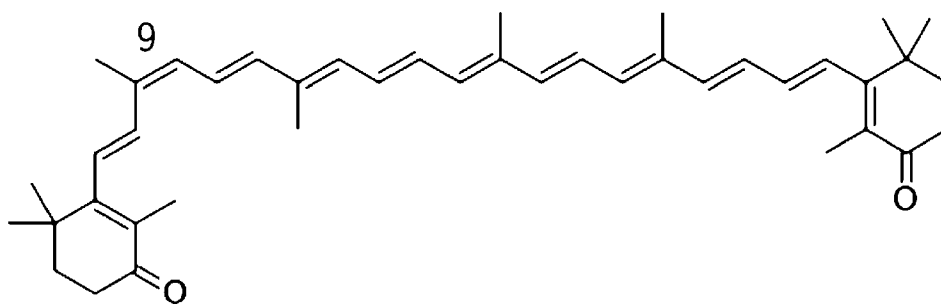
[図13C]



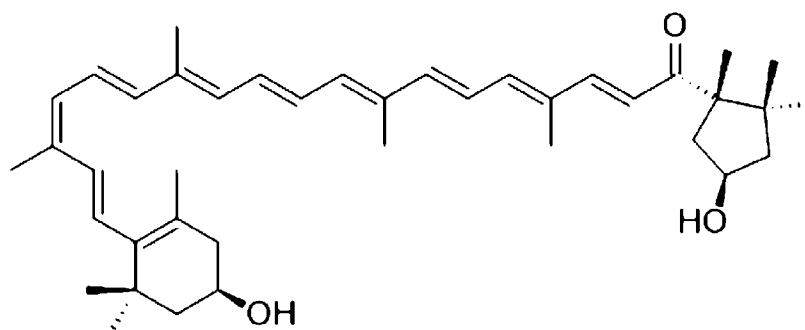
[図14]



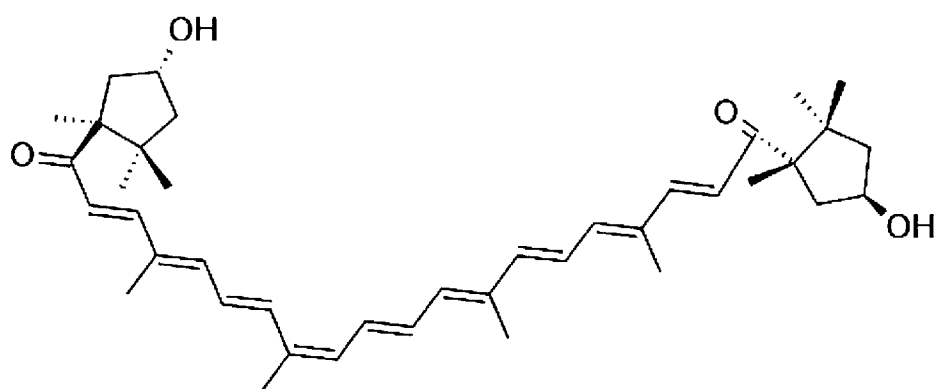
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61K 47/14(2017.01)i; **A23L 33/10**(2016.01)i; **A61K 8/06**(2006.01)i; **A61K 8/31**(2006.01)i; **A61K 8/37**(2006.01)i; **A61K 8/60**(2006.01)i; **A61K 8/67**(2006.01)i; **A61K 9/107**(2006.01)i; **A61K 31/01**(2006.01)i; **A61K 31/122**(2006.01)i; **A61K 47/26**(2006.01)i; **A61P 3/04**(2006.01)i; **A61P 35/00**(2006.01)i; **A61P 39/06**(2006.01)i; **A61Q 19/00**(2006.01)i
 FI: A61K47/14; A61K9/107; A61K47/26; A23L33/10; A61P39/06; A61P35/00; A61P3/04; A61K31/01; A61K31/122; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/67; A61K8/37; A61K8/60; A61Q19/00

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)

A61K47/14; A23L33/10; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/37; A61K8/60; A61K8/67; A61K9/107; A61K31/01; A61K31/122; A61K47/26; A61P3/04; A61P35/00; A61P39/06; A61Q19/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAlus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/051116 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 April 2014 (2014-04-03) claims, examples	1-7, 9
Y	JP 2009-27958 A (NOF CORP) 12 February 2009 (2009-02-12) claims, paragraph [0018], examples	1-6, 8-9
Y	WO 2010/084789 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 July 2010 (2010-07-29) claims, paragraph [0021], examples	1-9
Y	WO 2011/145659 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24 November 2011 (2011-11-24) claims, paragraph [0013], examples	1-9
Y	JP 2007-522166 A (NESTEC SA) 09 August 2007 (2007-08-09) claims, paragraph [0009], examples	1-9

☒ 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

06 March 2023

Date of mailing of the international search report

14 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047274

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	本田真己, カロテノイドのシス異性化に関する研究, 名城大学理工学部研究報告, 2019, no. 59, pp. 41-46 "1. Introduction", (HONDA, Masaki. A Study on Z-Isomerization of (all-E)-Carotenoids. Research Reports of the Faculty of Science and Technology, Meijo University.)	1-9
Y	本田真己ほか, シストランス異性化によるβ-カロテンの物性変化と乳化技術への応用, 日本食品工学会第19回(2018年度)年次大会講演要旨集, 2018, p. 26, 1-10-4 "Introduction", fig. 2, 3, (HONDA, Masaki et al.), non-official translation (Changes in physical properties of β-carotene by cis-trans isomerization and application to emulsion technology. Lecture abstracts of the 19th (2018) Annual Meeting of the Japan Society for Food Engineering.)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047274

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2014/051116	A1	03 April 2014	EP 2902101 A1 claims, examples CN 104661739 A	
JP	2009-27958	A	12 February 2009	(Family: none)	
WO	2010/084789	A1	29 July 2010	US 2011/0275592 A1 claims, paragraph [0032], examples EP 2380552 A1 CN 102281859 A KR 10-2011-0112431 A	
WO	2011/145659	A1	24 November 2011	US 2013/0071451 A1 claims, paragraph [0024], examples EP 2574337 A1 CN 102892414 A KR 10-2013-0079401 A	
JP	2007-522166	A	09 August 2007	US 2007/0098820 A1 claims, paragraph [0009], examples WO 2005/075575 A1 EP 1716210 A1 KR 10-2006-0132688 A CN 1918242 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 47/14(2017.01)i; A23L 33/10(2016.01)i; A61K 8/06(2006.01)i; A61K 8/31(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61K 8/60(2006.01)i; A61K 8/67(2006.01)i; A61K 9/107(2006.01)i; A61K 31/01(2006.01)i; A61K 31/122(2006.01)i; A61K 47/26(2006.01)i; A61P 3/04(2006.01)i; A61P 35/00(2006.01)i; A61P 39/06(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i FI: A61K47/14; A61K9/107; A61K47/26; A23L33/10; A61P39/06; A61P35/00; A61P3/04; A61K31/01; A61K31/122; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/67; A61K8/37; A61K8/60; A61Q19/00																				
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）） A61K47/14; A23L33/10; A61K8/06; A61K8/31; A61K8/37; A61K8/60; A61K8/67; A61K9/107; A61K31/01; A61K31/122; A61K47/26; A61P3/04; A61P35/00; A61P39/06; A61Q19/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 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/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2014/051116 A1 (富士フイルム株式会社) 03.04.2014 (2014-04-03) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-7, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-27958 A (日油株式会社) 12.02.2009 (2009-02-12) 特許請求の範囲、段落0018、実施例</td> <td>1-6, 8-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2010/084789 A1 (富士フイルム株式会社) 29.07.2010 (2010-07-29) 特許請求の範囲、段落0021、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2011/145659 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2011 (2011-11-24) 特許請求の範囲、段落0013、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-522166 A (ネステック ソシエテ アノニム) 09.08.2007 (2007-08-09) 特許請求の範囲、段落0009、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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			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	Y	WO 2014/051116 A1 (富士フイルム株式会社) 03.04.2014 (2014-04-03) 特許請求の範囲、実施例	1-7, 9	Y	JP 2009-27958 A (日油株式会社) 12.02.2009 (2009-02-12) 特許請求の範囲、段落0018、実施例	1-6, 8-9	Y	WO 2010/084789 A1 (富士フイルム株式会社) 29.07.2010 (2010-07-29) 特許請求の範囲、段落0021、実施例	1-9	Y	WO 2011/145659 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2011 (2011-11-24) 特許請求の範囲、段落0013、実施例	1-9	Y	JP 2007-522166 A (ネステック ソシエテ アノニム) 09.08.2007 (2007-08-09) 特許請求の範囲、段落0009、実施例	1-9
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																		
Y	WO 2014/051116 A1 (富士フイルム株式会社) 03.04.2014 (2014-04-03) 特許請求の範囲、実施例	1-7, 9																		
Y	JP 2009-27958 A (日油株式会社) 12.02.2009 (2009-02-12) 特許請求の範囲、段落0018、実施例	1-6, 8-9																		
Y	WO 2010/084789 A1 (富士フイルム株式会社) 29.07.2010 (2010-07-29) 特許請求の範囲、段落0021、実施例	1-9																		
Y	WO 2011/145659 A1 (富士フイルム株式会社) 24.11.2011 (2011-11-24) 特許請求の範囲、段落0013、実施例	1-9																		
Y	JP 2007-522166 A (ネステック ソシエテ アノニム) 09.08.2007 (2007-08-09) 特許請求の範囲、段落0009、実施例	1-9																		
国際調査を完了した日 06.03.2023		国際調査報告の発送日 14.03.2023																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高橋 樹理 4C 4498 電話番号 03-3581-1101 内線 3452																		

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
Y	本田真己, カロテノイドのシス異性化に関する研究, 名城大学理工学部研究報告, 2019, No.59, p.41-46 「1. はじめに」	1-9
Y	本田真己ほか, シストランス異性化による β -カロテンの物性変化と乳化技術への応用, 日本食品工学会第19回(2018年度)年次大会講演要旨集, 2018, p.26, 1-10-4 「緒言」、図2, 3	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047274

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2014/051116	A1	03.04.2014	EP	2902101	A1	
				Claims, Examples			
				CN	104661739	A	
JP	2009-27958	A	12.02.2009	(ファミリーなし)			
WO	2010/084789	A1	29.07.2010	US	2011/0275592	A1	
				Claims, [0032], Examples			
				EP	2380552	A1	
				CN	102281859	A	
				KR	10-2011-0112431	A	
WO	2011/145659	A1	24.11.2011	US	2013/0071451	A1	
				Claims, [0024], Examples			
				EP	2574337	A1	
				CN	102892414	A	
				KR	10-2013-0079401	A	
JP	2007-522166	A	09.08.2007	US	2007/0098820	A1	
				Claims, [0009], Examples			
				WO	2005/075575	A1	
				EP	1716210	A1	
				KR	10-2006-0132688	A	
				CN	1918242	A	