



(12) PATENT

(19) NO

(11) 339524

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.
C09K 15/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20064142	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.03.17 PCT/JP2005/04806
(22)	Inng.dag	2006.09.13	(85)	Videreføringsdag	2006.09.13
(24)	Løpedag	2005.03.17	(30)	Prioritet	2004.03.19, JP, 2004-080224
(41)	Alm.tilgj	2006.12.01			
(45)	Meddelt	2016.12.27			
(73)	Innehaver	Mitsubishi Chemical Corp, 33-8, Shiba 5-chome, Minato-ku, JP- TOKYO, Japan			
(72)	Oppfinner	Hirotugu Kido, c/o Mitsubishi Chemical Corp, 1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku., JP-227-8502 YOKOHAMA-SHI, KANAGAWA-KEN, Japan			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Nedbrytningshemmer
(56)	Anførte publikasjoner	US 5795609 A US 5084289 A WO 9706697 A US 5314686 A
(57)	Sammendrag	

Det er beskrevet et antiforringelsesmiddel som er i stand til å oppvise en utmerket forringelsesinhiberende egenskap for matvarer, kosmetika, etc. og som viser en god effekt selv når det tilsettes i en liten mengde, og som har en høy varmeresistens og som er fri for uheldig påvirkning grunnet lys. Det er beskrevet (1) et antiforringelsesmiddel omfattende en vannuløselig antioksydant, en vannopløselig antioksydant og et emulgeringsmiddel; og (2) et antiforringelsesmiddel omfattende en vannopløselig antioksydant og karnosol og/eller karnosinsyre og hvor totalinnholdet av karnosol og karnosinsyre ikke er mindre enn 4 vekt%.

Foreliggende oppfinnelse angår et antiforringelsesmiddel med en sammensetning og egenskaper som angitt i krav 1 og mer spesielt et antiforringelsesmiddel som også er anvendelig som et middel for å forbedre holdbarhetsegenskapene til forskjellige produkter i seg selv så som matvarer og kosmetika.

5 Bakgrunnsteknikk

Forringelse av substanser er forårsaket av en kvalitetsendring så vel som en reaksjon mellom komponenter derav i assosiasjon med kvalitetsendringen. Disse endringer og reaksjoner opptrer på samme tid eller i en kjedereaksjonsliknende eller seriell måte. Som et resultat av foreløpige studier angår disse forringelsesprosesser oksydering eller fotoforringelse. Oksyderingen eller fotoforringelsen foregår under slike forhold som i luft, i vann, ved en interfase mellom luft og vann, ved en interfase mellom vann og olje eller ved en interfase mellom luft og olje. Faktorene for å akselerere den oksydative forringelse innbefatter enzymer, metaller og sensitivatorer. Fotoforringelsen foregår når substanser absorberer ultrafiolett stråling, synlig lys eller nær-infrarød stråling. Fra disse blir forringelsen av substanser forårsaket grunnet kombinasjonen av disse faktorer.

Drikkevarer eller matvarer samt parfyme eller kosmetikk har en tendens til vanligvis å forringes ved oksydering av parfymekomponenter, pigmenter eller andre materialer blandet deri under fremstillingsprosessen eller lagringen derav. Det er viktig å forhindre en slik oksydering for formålet å opprettholde en god kvalitet hos slike drikkevarer eller matvarer samt parfymen eller kosmetikken. Av denne grunn har det innen drikkevarer eller matvarer og parfyme eller kosmetikk, f.eks. blitt brukt naturlige antioksydanter, syntetiske antioksydanter eller preparater oppnådd ved passende å blande disse antioksydanter med hverandre (heretter referert totalt til som "antioksydanter").

For eksempel er det generelt kjent antioksydanter laget av rosmarinsyre, antiforringelsesmidler laget av karnosol eller karnosinsyre, antioksydanter laget av planter så som rosmarin, og antioksydanter inneholdende vitamin C eller vitamin E (referer f.eks. til patentdokumenter 1 og 2). I tillegg er det også kjent antiforringelsesmidler inneholdende rosmarinsyre, karnosol og karnosinsyre som rosmarinekstrakter. Imidlertid er blant disse rosmarinekstrakter rosmarinsyren vannoppløselig, mens karnosol og karnosinsyre er vannuløselige. Følgelig, dersom det er ment å fremstille et slikt antiforringelsesmiddel inneholdende alle tre typer av rosmarinekstraktene, kan innholdet av de respektive ekstrakter så vel som likevekten mel-

lom disse i antiforringelsesmiddelet bli kontrollert bare i begrenset grad grunnet ekstraksjonsbetingelsene (spesielt et benyttet oppløsningsmiddel). Mer spesielt er innholdet av rosmarinsyre i antiforringelsesmiddelet høyst omkring 2 vekt% mens det totale innhold av karnosol og karnosinsyre er høyst omkring 1 vekt%. I tillegg har disse antioksydanter en tendens til å være utilfredsstillende i forhold til stabilitet av en oksydasjonsinhiberende virkning derav mot utenforliggende miljøbetingelser.

Spesielt innen anvendelsesområder så som matvarer og parfyme eller kosmetikk har det vært høyst nødvendig å tilføre antioksydanter som kan gi en god effekt selv når de tilsettes i små mengder og er fri for forringelse selv ved oppvarming. Imidlertid tilfredsstillende for tiden ingen antioksydanter som er kjent innen faget, de ovennevnte krav inntil nå. Videre siden foto-forringelsen og den oksydative forringelse ofte har forskjellig mekanisme etc. fra hverandre, kan antioksydantene ikke klare å oppvise en tilfredsstillende effekt som en foto-forringelsesinhibitor selv om de er effektive som et oksydasjonsforhindrende middel. I tillegg kan antioksydanter enkelte ganger selv undergå fotoforringelse og kan følgelig ikke klare å oppvise en fullstendig tilfredsstillende effekt som fotoforringelsesinhibitor.

Patentdokument 1: Japansk offentliggjort patentsøknad (KOKAI) Nr. 2002-363557

Patentdokument 2: Japansk offentliggjort patentsøknad (KOKAI) Nr. 2003-55686

20 BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Problem som skal løses av oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse har blitt gjort i lys av de ovennevnte konvensjonelle problemer. Et mål for foreliggende oppfinnelse er å fremskaffe et antiforringelsesmiddel som har en utmerket antiforringelsesvirkning for matvarer, kosmetika etc. og som kan oppvise en god effekt selv når det tilsettes i en liten mengde, som viser en god varmeresistens og som er fritt for uheldige påvirkninger grunnet lys.

Anordninger for å løse problemet

Som et resultat av foreliggende oppfinners alvorlige studier for å løse de ovennevnte konvensjonelle problemer, har det blitt funnet at de ovennevnte mål kan bli oppnådd med en slik sammensetning som er angitt i krav 1 og som inneholder en vannopløselig antioksydant og en vannuløselig antioksydant og som ytterligere

kan inneholde et emulgeringsmiddel eller inneholde en spesifikk vannuløselig antioksydant ved høy konsentrasjon. I tillegg har det også blitt funnet at disse sammensetninger kan oppvise felles egenskaper definert ved på forhånd bestemte parametere.

- 5 Foreliggende oppfinnelse har blitt oppnådd på basis av de ovennevnte funn. Foreliggende oppfinnelse består av et antall aspekter nevnt nedenfor:

(1) Et antiforringelsesmiddel som har en fotoresistens på ikke mindre enn 10 og en varmeresistens på ikke mindre enn 10 som henholdsvis blir bestemt ved de følgende definisjoner (A) og (B):

- 10 (A) når en matvare som en prøve blir plassert i en beholder og bestrålt med lys ved en total luminans på 500.000 lux for å måle mengden av heksanal dannet fra matvaren og akkumulert i forrommet av beholderen med gasskromatografi, hvor nevnte fotoresistens blir regnet ut fra den følgende likning (1):

15
$$\text{Fotoresistens} = \left[\frac{\text{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende intet antiforringelsesmiddel)} - \text{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende antiforringelsesmiddel)}}{\text{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende intet antiforringelsesmiddel)} - \text{(Mengde heksanal dannet fra den ikke-lysbestrålte matvare inneholdende antiforringelsesmiddel)}} \right] \times 100 \dots (1); \text{ og}$$

- 20 (B) når en matvareprøve plasseres i en beholder, blåses luft inn i beholderen og matvaren holdes ved en temperatur på 60°C for å måle en tid hvorved en mengde av flyktige komponenter dannet fra matvaren raskt blir øket (nedbrytningsinduksjonstid) ved å bruke et elektrisk konduktivitetsmeter, hvor nevnte varmeresistens blir regnet ut fra den følgende formel (2):

25
$$\text{Varmeresistens} = \left[\frac{\text{(Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren inneholdende antiforringelsesmiddelet ved oppvarming)} - \text{(Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren uten antiforringelsesmiddel ved oppvarming)}}{\text{(Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren uten antiforringelsesmiddel ved oppvarming)}} \right] \times 100 \dots (2).$$

- 30 (2) Et antiforringelsesmiddel som har fotoresistens på ikke mindre enn 10 og en varmeresistens på ikke mindre enn 10 som blir henholdsvis bestemt ved de følgende definisjoner (C) og (D):

(C) når en oppløsning av et pigment som en prøve blir fylt i en beholder, blir bestrålt med lys ved en total luminescens på 500.000 lux for å bestemme graden av misfarging av pigmentet ved å måle en absorbans av pigmentoppløsningen ved en spesifikk bølgelengde, hvor nevnte fotoresistens regnes ut fra den følgende likning (3):

Fotoresistens = $\left[\frac{\text{(Absorbans av den lysbestrålte pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av den lysbestrålte pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}}{\text{(Absorbans av ikke-lysbestrålt pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av lysbestrålt pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}} \right] \times 100 \dots (3)$; og

(D) når en pigmentprøve plassert i en beholder blir holdt ved 55°C i en uke for å bestemme graden av misfarging av pigmentet ved å måle en absorbans av en oppløsning av pigmentet ved en spesifikk bølgelengde, hvor nevnte varme-resistens blir regnet ut fra den følgende likning (4):

Varmeresistens = $\left[\frac{\text{(Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}}{\text{(Absorbans av ikke oppvarmet pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}} \right] \times 100 \dots (4)$.

(3) Et antiforringelsesmiddel omfattende en vannuløselig antioksydant, en vannoppløselig antioksydant og et emulgeringsmiddel.

(4) Et antiforringelsesmiddel omfattende rosmarinsyre og karnosol og/eller karnosinsyre, hvor totalinnholdet av karnosol og karnosinsyre ikke er mindre enn 4 vekt%.

(5) En drikkevare eller matvare omfattende antiforringelsesmiddelet som beskrevet i ethvert av de ovennevnte aspekter.

(6) Mat eller kjæledyrsfôr omfattende antiforringelsesmiddelet som beskrevet i ethvert av de ovennevnte aspekter.

(7) En parfyme eller kosmetikk omfattende antiforringelsesmiddelet som beskrevet i ethvert av de ovennevnte aspekter.

(8) Et glaseringsmiddel omfattende antiforringelsesmiddelet som beskrevet i ethvert av de ovennevnte aspekter.

(9) Et plastprodukt omfattende antiforringelsesmiddelet som beskrevet i ethvert av de ovennevnte aspekter.

5 (10) En drikkevare eller matvare inneholdende karnosol og karnosinsyre i en total mengde på ikke mindre enn 0,5 ppm.

(11) Mat eller kjæledyrsfôr inneholdende karnosol og karnosinsyre i en total mengde på ikke mindre enn 0,5 ppm.

EFFEKT AV OPPFINNELSEN

10 Antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse har en høy sikkerhet, er anvendelig selv i små mengder, oppviser en høy varmeresistens og har utmerkete oksydative forringelsesforhindrende egenskaper samt fotoforringelsesforhindrende egenskaper for matvarer, kosmetika, etc.

FORETRUKNE UTFØRELSESFORMER FOR UTFØRELSE AV OPPFINNELSEN

15 Foreliggende oppfinnelse er beskrevet i detalj nedenfor. Utførelsesformene forklart nedenfor er kun typiske eksempler på foreliggende oppfinnelse.

<Antiforringelsesmiddel (I)>

Først blir antiforringelsesmiddelet (I) i henhold til det første aspekt av foreliggende oppfinnelse forklart. Antiforringelsesmiddelet (I) er særpreget ved å ha en fotoresistens på ikke mindre enn 10 og en varmeresistens på ikke mindre enn 10 som er
20 henholdsvis bestemt ved de følgende definisjoner (A) og (B):

(A) Når en matvare som en prøve blir plassert i en beholder og bestrålt med lys ved en total luminans på 500.000 lux for å måle mengden av heksanal dannet fra matvaren og akkumulert i forrommet av beholderen med gasskromatografi, hvor nevnte fotoresistens blir regnet ut fra den følgende likning (1):
25

Fotoresistens = $\left[\left\{ \text{Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende intet antiforringelsesmiddel} \right\} - \left(\text{Mengde heksanal dannet fra den lys-$

bestrålte matvare inneholdende antiforringelsesmiddel)}/{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende intet antiforringelsesmiddel) – (Mengde heksanal dannet fra den ikke-lysbestrålte matvare inneholdende antiforringelsesmiddel)}}] x 100 ··· (1); og

- 5 (B) når en matvareprøve plasseres i en beholder, blåses luft inn i beholderen og matvaren holdes ved en temperatur på 60°C for å måle en tid hvorved en mengde av flyktige komponenter dannet fra matvaren raskt blir øket (nedbrytningsinduksjonstid) ved å bruke et elektrisk konduktivitetsmeter, hvor nevnte varmeresistens blir regnet ut fra den følgende formel (2):

10 Varmeresistens = [{(Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren inneholdende antiforringelsesmiddelet ved oppvarming) – (Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren uten antiforringelsesmiddel ved oppvarming)} / (Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren uten antiforringelsesmiddel ved oppvarming)] x 100 ··· (2).

Fotoresistensen og varmeresistensen er vurderingsparametere som er tilpasset på basis av de følgende fakta. Dette betyr at blant vanlige forringelsesfenomener i slike som er grunnet termisk forringelse, har rask dannelse av flyktige komponenter en tendens til å forekomme når en viss terskelverdi for tid overskrides, noe som resulterer i at det opptrer rask nedbrytning. Av denne grunn blir i foreliggende oppfinnelse tidsterskelverdien anvendt som en nedbrytningsinduksjonstid. I fotoforringelse har oljer og fett eller proteiner benyttet i matvarer en tendens til å undergå nedbrytning når bestrålt med lys slik at fettsyrene eller aminosyrene inneholdt deri blir nedbrutt for å danne et aldehyd. På dette tidspunkt blir mengden av heksanal som har en lav tidsterskelverdi og inneholdt i store mengder i den forringede matvare, målt for å bestemme endringen derav mellom før og etter lysbestrålingen, og dette blir brukt for å regne ut en fotoforringelsesforhindrende egenskap, dvs. fotoresistens.

<Antiforringelsesmiddel (II)>

Dernest blir antiforringelsesmiddelet (II) i henhold til det andre aspekt av foreliggende oppfinnelse forklart. Antiforringelsesmiddelet (II) er særpreget ved å ha en fotoresistens på ikke mindre enn 10 og en varmeresistens på ikke mindre enn 10 som blir henholdsvis bestemt ved de følgende definisjoner (C) og (D). Antiforringelsesmiddelet (II) kan spesielt passende blir tilført til gjenstander inneholdende et pigment.

(C) Når en oppløsning av et pigment som en prøve blir fylt i en beholder, blir bestrålt med lys ved en total luminescens på 500.000 lux for å bestemme graden av misfarging av pigmentet ved å måle en absorbans av pigmentoppløsningen ved en spesifikk bølgelengde, hvor nevnte fotoresistens regnes ut fra den følgende likning (3):

Fotoresistens = $\left[\frac{\text{(Absorbans av den lysbestrålte pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av den lysbestrålte pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}}{\text{(Absorbans av ikke-lysbestrålt pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av lysbestrålt pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}} \right] \times 100 \dots (3)$; og

(D) når en pigmentprøve plassert i en beholder blir holdt ved 55°C i en uke for å bestemme graden av misfarging av pigmentet ved å måle en absorbans av en oppløsning av pigmentet ved en spesifikk bølgelengde, hvor nevnte varmeresistens blir regnet ut fra den følgende likning (4):

Varmeresistens = $\left[\frac{\text{(Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}}{\text{(Absorbans av ikke oppvarmet pigmentoppløsning inneholdende antiforringelsesmiddel)} - \text{(Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)}} \right] \times 100 \dots (4)$.

Som matvarer som fungerer for å måle fotoresistens og varmeresistens av antiforringelsesmiddelet kan det vanligvis bli brukt en blanding av 30 vektdeler soya-bønneolje, 50 vektdeler hvetemel og 20 vektdeler vann. Ved de respektive målinger kan det bli brukt to typer forsøksprøver, dvs. en prøve fremstilt ved å blande den ovennevnte blanding med 0,1 vektdeler av antiforringelsesmiddelet og kna mekanisk disse komponenter med hverandre, og den andre prøve fremstilles ved mekanisk å kna den ovennevnte blanding alene uten tilsetning av antiforringelsesmiddel til denne. I tillegg kan i de ovennevnte definisjoner lyset med en total luminescens på 500.000 lux bli oppnådd ved f.eks. bestrålende lys med en luminescens på 20.000 lux i 25 timer. Tiden hvorved mengden av flyktige komponenter raskt øker (nedbrytningsinduksjonstid) kan bli bestemt ved å påvise dannelse av flyktige komponenter ved å bruke et elektrisk konduktivitetmeter (f.eks. "RANCIMAT 743 MODEL" forhandlet av Metronome Inc.).

Anti-forringsmidlene (I) og (II) ifølge foreliggende oppfinnelse har fortrinnsvis en fotoresistens på ikke mindre enn 20 og en varmeresistens på ikke mindre enn 20. Mer spesielt kan anti-forringsmidlene (I) og (II) ifølge foreliggende oppfinnelse bli fremskaffet med slike anti-forringsmidler som inneholder en vannuløselig antioksydant og en vannoppløselig antioksydant. Disse komponenter er beskrevet i detalj nedenfor. Videre kan foreliggende oppfinnelse bli oppnådd med de nedenfor nevnte anti-forringsmidler (III) og (IV) etc.

<Anti-forringsmiddel (III)>

Etterfølgende blir anti-forringsmiddelet (III) i henhold til foreliggende oppfinnelse forklart. Anti-forringsmiddelet (III) er særpreget ved at det inneholder en vannuløselig antioksydant, en vannoppløselig antioksydant og et emulgeringsmiddel.

(Vannuløselig antioksydant)

Den vannuløselige antioksydant benyttet i foreliggende oppfinnelse betyr en antioksydant som har en oppløselighet i 100 g vann på mindre enn 0,1 g, fortrinnsvis ikke mer enn 0,05 g og mer foretrukket ikke mer enn 0,01 g som målt ved 25°C. Eksempler på den vannuløselige antioksydant kan innbefatte te-ekstrakter, katechin, epikatechin, epigallokatechin, katechingallat, epigallokatechingallat, vitamin E (α , β , γ , δ - tokoferol), blandede tokoferol og vitamin C fettstere. Videre er karnosol og karnosinsyre spesielt foretrukket som den vannuløselige antioksydant. Detaljene for karnosol og karnosinsyre er beskrevet nedenfor.

(Vannoppløselig antioksydant)

Den vannoppløselige antioksydant benyttet i foreliggende oppfinnelse betyr en antioksydant som har en oppløselighet i 100 g vann på vanligvis ikke mindre enn 0,1 g, fortrinnsvis ikke mindre enn 0,5 g, mer foretrukket ikke mindre enn 1 g og enda mer foretrukket ikke mindre enn 5 g som målt ved 25°C. Eksempler på den vannoppløselige antioksydant kan innbefatte vannoppløselige nøytrale ekstrakter så som vannoppløselige rosmarinekstrakter og vitamin C.

Rosmarinsyren er en av fenolkarboksylysyrene inneholdt i grønnsaker, og spesielt inneholdt i store mengder i rosmarin. Rosmarinsyren har en slik struktur hvor to fenol-karboksylysyre er bundet til hverandre. Følgelig oppviser rosmarinsyren

strukturelt og funksjonelt en høyere oksydasjonsinhiberende effekt enn dem av fenol-karbonsyler så som ferulinsyre, koffeinsyre og klorogensyre på grunn av et større antall fenoliske hydroksylgrupper inneholdt deri. Videre oppviser rosmarinsyre en høyere aktiveringseffekt for inhibering av enzymreaksjoner lik SOD (superoksyd-dismutase). I tillegg har rosmarinsyren også en høy fotoforringelsesinhiberende effekt på grunn av en konjugert dobbeltbinding inneholdt i en struktur derav.

Rosmarinsyren benyttet i foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis i form av et naturlig ekstrakt og mer foretrukket et glykosid dannet ved å binde et sukker til rosmarinsyren fra et sikkerhetssynspunkt. Således innbefatter rosmarinsyren benyttet i foreliggende oppfinnelse også glykosidene av rosmarinsyre. Glykosidene som har en hvilken som helst struktur, kan bli benyttet i foreliggende oppfinnelse. Naturlige produkter av rosmarinsyren kan være ekstrakter oppnådd fra urter, spesielt lamiakøse planter og fortrinnsvis ekstrakter oppnådd fra rosmarin inneholdende en stor mengde rosmarinsyre.

Den generelle fremstillingsmetode av rosmarinsyre er som følger. Som råmateriale kan det bli brukt helt gress av rosmarin eller enhver av blader, røtter, stilker, blomster, frukter og frø av rosmarin. Blant disse er blader av rosmarin foretrukket. For å øke ekstraksjonseffekten kan rosmarin vanligvis bli brukt i form av skårede deler. Rosmarinsyren blir oppnådd som et vannoppløselig ekstrakt av rosmarin. Følgelig kan rosmarinsyren bli fremstilt ved å underkaste rosmarin ekstraksjonsbehandling med heksan, heksan/etanol, etanol, vandig etanol eller superkritisk karbondioksyd, tilsette vann til det resulterende ekstrakt for å felle ut vannuløselige for å felle ut vannuløselige komponenter fra dette og konsentrere den fremstilte oppløsning hvorfra de vannuløselige komponenter er fjernet, under redusert trykk. Som vandig etanol kan det foretrukket bli brukt slike som har et vanninnhold på 40 til 60 vekt%.

(Karnosol og karnosinsyre)

Karnosol og karnosinsyren er inneholdt i store mengder ikke bare i rosmarin, men også urtebaserte kodimenter så som salvie, timian og oregano. Karnosol og karnosinsyren har en abietanstruktur inneholdende en isoprenstamme som er ulik andre antioksydanter og følgelig oppviser en vesentlig høyere oksydasjonsinhiberende effekt på fett og oljer osv. sammenlignet med andre antioksydanter. I tillegg har karnosol og karnosinsyren en konjugert dobbeltbinding i en struktur derav og

videre en tautomerstruktur. Følgelig har karnosol og karnosinsyre en tendens til å være strukturelt stabilisert mot radikaler selv når de påvirkes av radikalene, og kan som et resultat av dette oppvise en høy fotoforringelsesinhiberende effekt.

5 Karnosol og karnosinsyren benyttet i foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis i form av et naturlig ekstrakt fra et sikkerhetssynspunkt. Naturlige produkter av karnosol og karnosinsyre kan være ekstrakter oppnådd fra urtebaserte planter så som salvie, timian og oregano og er generelt ekstrakter oppnådd fra rosmarin inneholdende en stor mengde karnosol og karnosinsyre.

10 Karnosol og karnosinsyren kan bli fremstilt som et vannuløselig ekstrakt av rosmarin. Et eksempel på den generelle fremstillingsmetode av karnosol og karnosinsyren er som følger. Først, i likhet med de ovennevnte vannoppløselige ekstrakter, blir rosmarin underkastet ekstraksjonsbehandling med heksan, heksan/etanol, etanol, vandig etanol eller superkritisk karbondioksyd, og så blir vann tilsatt til det resulterende ekstrakt for å felle ut vannuløselige komponenter fra dette. Etter at
15 den resulterende blanding er blandet med aktivt karbon og så omrørt, blir en blanding av de vannuløselige komponenter og aktivt karbon skilt fra ekstraktet. Den resulterende blanding blir videre underkastet ekstraksjonsbehandling med heksan, heksan/etanol, etanol, vandig etanol eller superkritisk karbondioksyd, og det oppnådde ekstrakt destilleres for å fjerne ekstraksjonsoppløsningsmiddelet fra dette for
20 derved å oppnå karnosol og karnosinsyren i form av et forpulvret konsentrat. Detaljene ved den ovennevnte fremgangsmåte for fremstilling av karnosol og karnosinsyre vil bli tydeligere ved å referere til beskrivelsene i japansk patentpublikasjon (KOKOKU) Nr. 59-4469.

(Emulgeringsmiddel)

25 Som emulgeringsmiddel kan det bli brukt ethvert konvensjonelt emulgeringsmiddel som har blitt brukt i applikasjonsområdene matvarer, dietter, kosmetika, medikamenter eller medisiner, industrielle produkter, etc. Det vil si emulgeringsmiddelet betyr en amfifatisk forbindelse som inneholder både en hydrofil gruppeenhet og en hydrofob gruppeenhet deri som er kjemisk bundet til hverandre. Den hydrofile
30 gruppeenhet kan være enten ionisk, ikke-ionisk eller amfotær og kan ytterligere være en hydrofil polymer. Den hydrofobe gruppeenhet kan bestå av typisk en fettsyre som vanligvis har 2 til 40 karbonatomer og foretrukket 6 til 24 karbonatomer. I tillegg kan den hydrofobe gruppeenhet omfatte ikke bare fettsyrer, men en kolesterolgruppe eller en hydrofob polymer.

Eksempler på emulgeringsmidler for matvarer kan innbefatte sukrose fettstere, glyserin fettstere, polyglyserin fettstere, organisk syre glyserin fettstere, melkesyre fettstere og sorbitan fettstere. Eksempler på emulgeringsmidler fremstilt fra naturlige produkter kan innbefatte lekitiner så som vegetabilsk lekitin, eggeplomme-lekitin, fraksjonært lekitin og enzymbehandlet lekitin; saponiner så som saponin, Quilaja saponin og soyabønnesaponin; fosfolipider så som sfingolipider, vegetabiliske steroler og animalske steroler; gallepulver og glykolipider så som tomatglykolipid.

I antiforringelsesmiddelet (III) ifølge foreliggende oppfinnelse, er den vannuløselige antioksydant benyttet deri fortrinnsvis enhver forbindelse valgt fra gruppen bestående av karnosol, karnosinsyre og vitamin E, mens den vannoppløselige antioksydant benyttet deri er fortrinnsvis rosmarinsyre.

Antiforringelsesmiddelet (III) ifølge foreliggende oppfinnelse, mengdene av den vannuløselige antioksydant, den vannoppløselige antioksydant og emulgeringsmiddelet benyttet deri, varierer avhengig av typene av de respektive komponenter som benyttes, og er følgelig ikke spesifikt bestemt. Imidlertid i tilfellet hvor den vannuløselige antioksydant er sammensatt av karnosol og/eller karnosinsyre, er den nedre grense av det totale innhold av karnosol og karnosinsyre vanligvis ikke mindre enn 4 vekt% og blir mer foretrukket i størrelsesorden 5 vekt%, 6 vekt%, 8 vekt%, 12 vekt% og 20 vekt%. På den annen side er den øvre grense for det totale innhold av karnosol og karnosinsyren vanligvis 95 vekt% og fortrinnsvis 80 vekt%. Imidlertid er den nedre grense for et innhold av vitamin E vanligvis ikke mindre enn 10 vekt%, fortrinnsvis 15 vekt%, mer foretrukket 18 vekt% og enda mer foretrukket 20 vekt%. På den annen side er den øvre grense for innholdet av vitamin E vanligvis 95 vekt% og fortrinnsvis 80 vekt%. Videre er innholdet av den vannoppløselige antioksydant vanligvis ikke mindre enn 0,5 vekt% hvilken verdi er spesielt nyttig når den vannoppløselige antioksydant er rosmarinsyre. I tillegg er mengden av emulgeringsmiddelet som benyttes, vanligvis 0,01 til 20 vekt% og foretrukket 0,1 til 10 vekt% på basis av den totale mengde av den vannuløselige antioksydant og den vannoppløselige antioksydant.

Nedenfor blir antiforringelsesmiddelet (IV) i henhold til det fjerde aspekt av foreliggende oppfinnelse forklart. Antiforringelsesmiddelet (IV) inneholder den vannoppløselige antioksydant, karnosol og/eller karnosinsyren og det totale innhold av karnosol og karnosinsyren deri er ikke mindre enn 4 vekt%.

De respektive komponenter benyttet i antiforringelsesmiddelet (IV) ifølge foreliggende oppfinnelse er like dem forklart ovenfor med hensyn til antiforringelsesmiddelet (III).

5 Den nedre grense av et totalt innhold av karnosol og karnosinsyre i antiforringelsesmiddelet (IV) er vanligvis ikke mindre enn 4 vekt% og blir mer foretrukket i størrelsesorden 5 vekt%, 6 vekt%, 8 vekt%, 12 vekt% og 20 vekt%. På den annen side er den øvre grense av det totale innhold av karnosol og karnosinsyre i antiforringelsesmiddelet (IV) vanligvis 95 vekt% og foretrukket 80 vekt%.

10 I antiforringelsesmiddelet (IV) er vektforholdet mellom innholdet av den vannoppløselige antioksydant og det totale innhold av karnosol og karnosinsyre vanligvis 10/1 TIL 1/99 og fortrinnsvis 1/2 til 1/30. Når vektforholdet er kontrollert til det ovenfor angitte område, kan det resulterende antiforringelsesmiddelet bli hindre fra å bli svekket i nedbrytningsinhiberende effekt derav grunnet ytre miljø, og kan også få øket stabilitet overfor lys og varme. Når vektforholdet mellom den vannoppløselige antioksydant er for liten, har det oppnådde antiforringelsesmiddel en tendens til å bli svekket i oksydasjonsinhiberende effekt ved en interfase mellom vann og olje. På den annen side, når vektmengden av den vannoppløselige antioksydant er for stor, har det oppnådde antiforringelsesmiddelet en tendens til å være svekket i forringelsesinhiberende effekt for oljer og fett.

20 (Andre komponenter)

Antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse kan også inneholde andre eventuelle komponenter, f.eks. de komponenter som er blandet deri grunnet metodene benyttet for å fremskaffe rosmarinsyre, karnosol og karnosinsyre. Mer spesielt kan antiforringelsesmiddelet inneholde eventuelle komponenter som kan bli ekstrahert ved å underkaste urter ekstraksjonsbehandling. Videre, i tillegg til de ovennevnte komponenter, kan antiforringelsesmiddelet bli brukt i kombinasjon med emulgeringsmidler, f.eks. polyglyserin, fettestere så som polyglyserinlaurinestere, polyglyserinmyristinestere, polyglyserinpalmitinestere, polyglyserinstearinestere og polyglyserinoleinestere, samt sukrose-fettestere så som sukroselaurinestere, sukrosemyristinestere, sukrosepalmitinestere, sukrosestearinestere og sukroseoleinestere; og naturlige emulgeringsmidler så som lekitin, fosfolipid, kolesterol og lakris. Innholdet av disse komponenter er vanligvis 1 til 40 vekt%, fortrinnsvis 3 til 30 vekt% og mer foretrukket 5 til 20 vekt%.

Videre kan antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse bli brukt i kombinasjon med de andre antioksydanter så som kaffebønneekstrakter, solsikkeekstrakter, druefrø-, α G rutin-, katechin- og grønn te-ekstrakter. Disse andre antioksydanter kan ytterligere inneholde vitamin C, vitamin E (tokoferol), vitamin F og klorogeninsyre. Innholdet av de andre antioksydanter er vanligvis 0,1 til 50 vekt%, fortrinnsvis 0,5 til 30 vekt% og mer foretrukket 1 til 20 vekt%. Videre kan antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse bli brukt i kombinasjon med sukkeralkoholer så som "Oligotose", trehalose, xylitol og erytritol, samt sukkerer. Innholdet av sukkeralkoholene eller sukkerne er vanligvis 0,1 til 50 vekt%, fortrinnsvis 0,5 til 30 vekt% og mer foretrukket 1 til 20 vekt%.

Fremgangsmåten for å fremstille antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse er ikke spesielt begrenset, men er foretrukket den ovennevnte ekstraksjonsmetode hvor urter så som rosmarin blir brukt som råmateriale. I tillegg kan det bli brukt fremgangsmåten å blande forskjellige ekstrakter oppnådd ved å variere ekstraksjonsbetingelsene med hverandre.

Antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse kan vanligvis bli brukt i form av en oppløsning oppnådd ved å oppløse de ovennevnte respektive komponenter i vann eller et blandet oppløsningsmiddel av vann og etanol. Når det benyttes karnosol og karnosinsyre i kombinasjon, blir begge forbindelser vanligvis oppløst i det blandede oppløsningsmiddel av vann og etanol. Oppløsningen av karnosol og karnosinsyre i det blandede oppløsningsmiddelet kan vanligvis bli fremstilt ved å blande de ovennevnte respektive komponenter med hverandre, tilsette etanol til den resulterende blanding og så tilsette vann til etanoloppløsningen. Blandingsforholdet mellom vann og etanol i det blandede oppløsningsmiddelet er vanligvis 1:1 til 3:1. Antiforringelsesmiddelet (I) ifølge foreliggende oppfinnelse kan være i form av et pulver. Et slikt pulver av antiforringelsesmiddelet (I) kan bli fremstilt ved å spray-tørke eller frysetørke den ovennevnte oppløsningen.

Antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse kan passende bli tilført matvarer eller kosmetika som har en tendens til lett å bli forringet i kvalitet. I dette tilfelle er mengden av antiforringelsesmiddelet som tilsettes, vanligvis 0,0001 til 30 vekt%, fortrinnsvis 0,0003 til 10 vekt% og mer foretrukket 0,0005 til 5 vekt% på basis av vekten av de respektive produkter.

<Fremgangsmåte for å vurdere effekten av antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse>

Parameterne definert med hensyn til antiforringelsesmidlene (I) og (II) kan også bli brukt for evalueringsmetoden derav. Det vil si fotoresistens og varmeresistens av antiforringelsesmidlene kan bli vurdert i henhold til formel (1) og (2) eller formlene (3) og (4).

Antiforringelsesmidlene (III) og (IV) oppviser fortrinnsvis en fotoresistens på ikke mindre enn 10 og en varmeresistens på ikke mindre enn 10. Både fotoresistensen og varmeresistensen av antiforringelsesmidlene (III) og (IV) er mer foretrukket ikke mindre enn 20.

<Produkter som bruker antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse>

(Drikkevarer eller matvarer)

Som drikkevaren eller matvaren ifølge foreliggende oppfinnelse kan det passende bli brukt matvarer som har en tendens til lett å bli forringet i kvalitet. Spesielle eksempler på drikkevaren eller matvaren kan innbefatte drikker, melkedrikker, alkoholholdige drikker, kokt ris, korn (så som ris, hvete, bygg, mais, "millet" og "bar-nyard millet"), brød og andre hvetemelprodukter, nudler, "roux" så som karri-"roux" og stuet "roux", frosne matvarer, kjølte matvarer, halvfabrikkerte matvarer, melkeprodukter så som iskrem, melkeprosesserte matvarer, drikkevarer så som melk, saft, kullsyreholdige drikker, grønn te, sort te, oolong te, kaffe, kakao, raffinert sake, øl, sprudlende viner, syntetisk raffinert sake, søt sake ("mirin"), viner, shoutu, whisky og vegetabiliske safter, kondimenter så som miso, soyasaus, eddik, smaksrydning, dressing, saus og majones, prosesserte marine produkter så som fiskepastaprodukter, fiskeskinke og pølser, tørket bonito og matvarer kokt med i soya, frosne matvarer så som frossen kokt ris, frosne nudler, frosne kroketter, frossen hamburger, frossen shao-mai, frossen gyoza og frossen gratin, hurtigmat så som hurtignudler, hurtigsupper, hurtigkarri, hurtige misosupper og hurtigkaffe, samt bakevarer så som kaker i japansk stil, japanske halvfabrikkerte kaker, bakte kaker, ubakte kaker, halvbakte kaker, sukkertøy, sjokolade, tyggegummi, småkaker, riskaker, snack-kaker, oljekaker og andre kaker.

Blant de ovennevnte drikkevarer og matvarer er de prosesserte marine, dyr eller olje- og fettprodukter fortrinnsvis slike produkter som har en tendens til å bli lett

forringet i kvalitet eller som bør bli preservert over en lang tidsperiode. Spesielle eksempler på prosesserte marine, dyr eller olje- og fettprodukter kan innbefatte fersk fisk, tørket fisk, fisk som er tørket over natten, tørket mirin-krydret fisk, pigment-vedlikeholdende midler for skjell, fisk med rødt kjøtt og skalldyr, plukket eller malt fiskekjøtt, marine pastaprodukter, matvarer med delikat smak, fiskepølse, saltpreserverte produkter, tangprodukter, umettete polyvalente fettsyrer så som α -linolensyre, dokosaheksaensyre (DHA) og eikosapentaensyre (EPA) samt triglyserider derav så vel som matvarer, kylling, gris, storfekjøtt, sauekjøtt, pølser, skinke samt deres prosesserte produkter inneholdende disse forbindelser, kornflakes, hurtige kinesiske nudler, oljekaker som benytter olje eller fett, hurtigpållegg og smør.

Mengden av antiforringelsesmiddel som benyttes i drikkevarene eller matvarene er vanligvis 0,0001 til 30 vekt%, fortrinnsvis 0,0003 til 10 vekt% og mer foretrukket 0,0005 til 5 vekt% på basis av vekten av drikkevaren eller matvaren.

Antiforringelsesmiddelet for drikkevaren eller matvaren omfatter fortrinnsvis karnosol og/eller karnosinsyre. Mengden av karnosol og/eller karnosinsyre er vanligvis ikke mindre enn 0,5 ppm, fortrinnsvis ikke mindre enn 5 ppm, mer foretrukket ikke mindre enn 40 ppm og spesielt foretrukket ikke mindre enn 100 ppm på basis av mengden av drikkevare eller matvare. Den øvre grensen for karnosol og/eller karnosinsyre som tilsettes, er vanligvis 10.000 ppm.

Videre blir i antiforringelsesmiddelet for drikkevarer eller matvarer rosmarinsyre fortrinnsvis brukt i kombinasjon med karnosol og/eller karnosinsyre. Mengden av rosmarinsyre som tilsettes til drikkevaren eller matvaren er vanligvis ikke mindre enn 5 ppm, fortrinnsvis ikke mindre enn 50 ppm, mer foretrukket ikke mindre enn 500 ppm og spesielt foretrukket ikke mindre enn 1.000 ppm på basis av mengden av drikkevaren eller matvaren. Den øvre grense for mengden av rosmarinsyre som tilsettes, er vanligvis 100.000 ppm.

(Mat og kjæledyr-fôr)

Anti-forringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse kan også bli anvendt på fôr for gårdsdyr og oppdrettsfisk så vel som kjæledyrfôr.

Mengden av antiforringelsesmiddel som benyttes i diett eller kjæledyrfôr er vanligvis 0,0001 til 30 vekt%, fortrinnsvis 0,0003 til 30 vekt% og mer foretrukket 0,0005 til 30 vekt% på basis av vekten av dietten eller kjæledyrfôret.

Antiforringelsesmiddelet for mat eller kjæledyrsfôr er foretrukket sammensatt av karnosol og/eller karnosinsyre. Mengden av karnosolen og/eller karnosinsyren er vanligvis ikke mindre enn 0,5 ppm, fortrinnsvis ikke mindre enn 5 ppm, mer foretrukket ikke mindre enn 40 ppm og spesielt foretrukket ikke mindre enn 100 ppm på basis av mengden av maten eller kjæledyrsfôret. Den øvre grense for mengden av karnosol og/eller karnosinsyre er vanligvis 100.000 ppm.

Videre blir i antiforringelsesmiddelet for maten eller kjæledyrsfôret rosmarinsyre fortrinnsvis brukt i kombinasjon med karnosolen og/eller karnosinsyren. Mengden av rosmarinsyre er vanligvis ikke mindre enn 5 ppm, fortrinnsvis ikke mindre enn 50 ppm, mer foretrukket ikke mindre enn 500 ppm og spesielt foretrukket ikke mindre enn 1.000 ppm på basis av mengden av mat eller kjæledyrsfôr. Den øvre grense for mengden av rosmarinsyren som tilsettes, er vanligvis 100.000 ppm.

(Parfyme eller kosmetikk)

Som parfymen eller kosmetikken som er anvendelig i foreliggende oppfinnelse, kan det passende nevnes slike parfymen og kosmetika som har en tendens til lett å bli forringet i kvalitet. Spesielle eksempler på slike parfymen og kosmetika kan innefatte fuktighetsgivende midler, forskjønnende hvitemidler, renseoppløsninger, lotioner, detergenter, mykgjørende midler, sluttmidler, oppvaskmidler, detergenter for grønnsaker og frukter samt rensedmidler. Mengden av antiforringelsesmiddelet som benyttes, er vanligvis 0,0001 til 30 vekt%, fortrinnsvis 0,0003 til 10 vekt% or mer foretrukket 0,0005 til 5 vekt% på basis av vekten av parfymen eller kosmetikumet.

(Glaseringsmiddel)

Uttrykket "glasere" betyr å belegge overflaten av fanget fisk med is ved frysing av den fangede fisken, og glaseringsmiddelet blir brukt for å danne et uniformt islag på overflaten av den fangede fisken. Eksempler på glaseringsmiddel kan innefatte funksjonelt vann, elektrolysevann og UV-behandlet vann. Mengden av antiforringelsesmiddelet som benyttes i glaseringsmiddelet er vanligvis 0,0001 til 30 vekt%, fortrinnsvis 0,0003 til 10 vekt% og mer foretrukket 0,0005 til 5 vekt% på basis av vekten av glaseringsmiddelet.

(Plastprodukt)

Antiforringelsesmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse kan bli tilsatt et plastprodukt for indirekte å forhindre drikkevarer eller matvarer, parfyme eller kosmetikk samt andre produkter som er omfattet deri, fra å bli forringet i kvalitet. Spesielle eksempler på plastproduktet kan innbefatte plastbeholdere for drikkevaren eller matvaren og parfymen eller kosmetikumet, pakkematerialer for matvarer så som "baran" (aspidistra) skillevegger og pakker for preservering av kokte matvarer, pakkematerialer for sanitærvarer så som deodoranter og flytende detergenter, hjemmehvitevarer så som kjøleskap, luftfuktere, luftrensere og vaske/tørke-maskiner samt luftkondisjoneringsutstyr for skip, biler, tog, fly og bygninger. Mengden av antiforringelsesmiddelet som benyttes i plastproduktet er vanligvis 0,00001 til 20 vekt%, fortrinnsvis 0,0001 til 10 vekt% og mer foretrukket 0,0005 til 5 vekt% på basis av vekten av plastproduktet.

EKSEMPLER

Foreliggende oppfinnelse er beskrevet i større detalj ved eksempler. Imidlertid bør det bemerkes at de følgende eksempler kun er illustratoriske.

Fremstillingseksempel 1:

10 l av 50% vandig etanol ble tilsatt 1 kg av rosmarin og den resulterende blanding ble kokt under tilbakeløp ved oppvarming i 3 timer og så filtrert under varm tilstand for derved å oppnå et filtrat. Det oppnådde residuum ble ekstrahert med 6 l 50% vandig etanol, og denne ekstraksjonsprosedyre ble gjentatt to ganger for derved å oppnå filtrater. De oppnådde filtrater ble slått sammen og blandet med 5 l vann for å danne et presipitat. Den resulterende oppløsning ble blandet med 100 g aktivt karbon, omrørt i 1 time, tillatt å stå på et kaldt sted over natten og så filtrert for å oppnå et filtrat. Det således fremstilte filtrat ble konsentrert under redusert trykk for derved å oppnå 120 g av et (vannoppløselig) rosmarinekstrakt (1). Som et resultat av dette, ble det bekreftet at rosmarinekstraktet (1) hadde et rosmarinsyreinnhold på 31,6 vekt%.

Fremstillingseksempel 2:

10 l av 50% vandig etanol ble tilsatt 1 kg rosmarin, og den resulterende blanding ble kokt ved tilbakeløp under oppvarming i 3 timer og så filtrert i varm tilstand for

derved då oppnå et filtrat. Det oppnådde residuum ble ekstrahert med 6 l 50% vandig etanol, og denne ekstraksjonsprosedyre ble gjentatt to ganger for derved å oppnå filtrater. De fremstilte filtrater ble slått sammen og blandet med 5 l vann for å danne et presipitat. Det resulterende filtrat ble blandet med 100 g aktivt karbon, omrørt i 1 time, tillatt å stå på et kaldt sted over natten og så filtrert for å danne en blanding av et presipitat og aktivt karbon. Den således fremstilte blanding blir blandet med 4 l etanol, kokt under tilbakeløp ved oppvarming i 3 timer og så filtrert i varm tilstand for derved å danne et filtrat. Det oppnådde residuum ble ekstrahert med 2,4 l etanol, og denne ekstraksjonsprosedyre ble gjentatt to ganger for derved å oppnå filtrater. De oppnådde filtrater ble slått sammen og konsentrert under redusert trykk for å destillere av etanol fra dette for derved å danne et (vannuløselig) forpulvret rosmarinekstrakt (2). Som et resultat av dette ble det bekreftet at rosmarinekstraktet (2) hadde et totalt innhold av karnosol og karnosinsyre på 24,9 vekt%.

15 Fremstillingseksempel 3:

10 l av etanol ble tilsatt 1 kg rosmarin og den resulterende blanding ble kokt ved tilbakeløp under oppvarming i 3 timer og så filtrert i varm tilstand for derved å oppnå et filtrat. Det dannede residuum ble ekstrahert med 6 l etanol, og denne ekstraksjonsprosedyre ble gjentatt to ganger for derved å oppnå filtrater. De dannede filtrater ble slått sammen og blandet med 100 g aktivt karbon, omrørt i 1 time, tillatt å stå på et kaldt sted over natten og så filtrert for derved å oppnå et rosmarinekstrakt (3). Som et resultat av dette ble det bekreftet at rosmarinekstraktet (3) hadde et rosmarinsyreinnhold på 0,25 vekt% og et totalt innhold av karnosol og karnosinsyre på 2,9 vekt%.

25 Eksempler 1 til 3 og sammenligningseksempler 1 til 3:

<Fremstilling av knadd materiale>

Et knadd materiale bestående av 30 vektdeler av en soyabønneolje, 50 vektdeler hvetemel og 20 vektdeler vann ble underkastet forringelsestest. Mer spesielt ble de respektive antiforringelsesmiddelprøver vist i Tabell 2 tilsatt til en blanding bestående av 30 vektdeler soyabønneolje, 50 vektdeler av et hvetemel og 20 vektdeler vann i en total mengde på 0,1 vekt% basert på vekten av blandingen (ved et blandedorhold som vist i Tabell 2), og den resulterende blanding ble knadd sammen for hånd inntil et uniformt knadd materiale var fremstilt. Varmeresistensen (oksyde-

- ringsluktforhindrende egenskap) av det således fremstilte knadde materiale ble vurdert i henhold til den ovennevnte formel (2). Resultatene er vist i Tabell 2. I løpet av evalueringstesten ble det knadde materiale visuelt observert for å bestemme en endring i farge (brun misfargingsforhindrende egenskap) derav. Evalueringsskriteriene er vist i Tabell 1 nedenfor. Resultatene er vist i Tabell 2.

Tabell 1

Farge av knadd materiale	Brun misfargingsforhindrende egenskap
Lik i farge uten tilsetning	0
Noe lysene enn farge uten tilsetning	20
Synlig lysere enn farge uten tilsetning	50
Lett farget	80
Ikke farget	100

Tabell 2

	Eksempler			Sammenligningseksempler		
	1	2	3	1	2	3
Rosmarinekstrakt (1) (vekt%)	80	50	5	0	100	0
Rosmarinekstrakt (2) (vekt%)	20	50	95	0	0	100
Rosmarinekstrakt (3) (vekt%)	0	0	0	100	0	0
Rosmarinsyre (A) (vekt%)	25,3	15,8	1,6	0,25	31,6	0
Karnosol + karnosinsyre {(B)+(C)} (vekt%)	4,98	12,5	24	2,9	0	24,9
{(B)+(C)}/(A)	0,2	0,79	15	11,6	(100/0)	0
Evaluering						
Oksydasjonsluktforhindrende egenskap	10	18	20	-1	4	22
Brun misfargingsforhindrende egenskap	100	100	80	50	100	50
Totalvurdering	B	B	A	C	C	C

- 10 I tabell 2 ble "totalvurderingen" utført ved å bruke verdissetingene vist i Tabell 3 nedenfor.

Tabell 3

A	Oksydasjonsluktfhindrende egenskap på ikke mindre enn 20 og en brunmisfargingsforhindrende egenskap på ikke mindre enn 80 (svært effektiv)
B	Oksydasjonsluktfhindrende egenskap på ikke mindre enn 10 og en brunmisfargeforhindrende egenskap ikke mindre enn 80 (svært effektiv)
C	Andre enn de ovennevnte tilfeller (ineffektiv)

Fra de ovennevnte resultater har det blitt åpenbart funnet at antiforringelsesmidlene ifølge foreliggende oppfinnelse var i stand til å forhindre dannelse av oksydasjonslukkt grunnet nedbrytning så vel som brun misfarging grunnet varme.

Eksempel 4:

Et knadd materiale bestående av 30 vektdeler av en soyabønneolje, 50 vektdeler hvetemel og 20 vektdeler vann ble underkastet forringelsestest. Mer spesifikt ble de respektive antiforringelsesmiddelprøver vist i Tabell 4 tilsatt til en blanding bestående av 30 vektdeler soyabønneolje, 50 vektdeler av hvetemel og 20 vektdeler vann i en total mengde på 0,1 vekt% basert på vekten av blandingen, og den resulterende blanding ble knadd mekanisk sammen for å oppnå et knadd materiale. Fotoresistensen og varmeresistensen av det således oppnådde knadde materiale ble vurdert i henhold til de ovennevnte henholdsvis formler (1) og (2). Resultatene er vist i Tabell 4.

Tabell 4

Antiforringelsesmiddelprøve	Fotoresistens	Varmeresistens
Blanding av 80 vektdeler rosmarin-ekstrakt (1) og 20 vektdeler rosmarin-ekstrakt (2)	80	12
Blanding av 50 vektdeler rosmarin-ekstrakt (1) og 50 vektdeler rosmarin-ekstrakt (2)	75	18
Blanding av 5 vektdeler rosmarinekstrakt (1) og 95 vektdeler karnosol	90	20
Rosmarinekstrakt (3)	2	-1
Rosmarinekstrakt (1)	4	4
Rosmarinekstrakt (2)	8	22
Ingen tilsetning	0	0

Eksempel 5:

Et rødt reddikpigment ble utsatt for forringelsestest. Mer spesielt ble 0,1% av det røde reddikpigment tilsatt til en 7% alkohol (etanol) vandig oppløsning og de respektive antiforringelsesmiddelprøver vist i Tabell 5 ble videre tilsatt til oppløsningen i en total mengde på 0,1 vekt%.

Den således fremstilte prøveoppløsning ble bestrålt med lys ved en total lysbestråling på 500.000 lux (dvs. lysstråling: 20.000 lux x 25 timer) (ved 5°C) for å verdisetten en fotoresistens derav, og tillatt å stå ved 55°C i en uke for å vurdere varmeresistensen derav. Graden av misfarging av pigmentet ble verdsett ved å måle en absorbans derav ved en spesifikk bølglengde.

Fotoresistensen og varmeresistensen ble verdsett i henhold til de henholdsvis ovennevnte formler (3) og (4), og uttrykt ved de relative verdier som ble oppnådd når hver av fotoresistensen og varmeresistensen før testen var betraktet som 100. Resultatene er vist i Tabell 5.

Tabell 5

Antiforringelsesmiddelprøve	Fotoresistens	Varmeresistens
Rosmarinekstrakt (1)	2	5
Blanding av 67 vektdeler rosmarinekstrakt (1) og 33 vektdeler rosmarinekstrakt (2)	23	17
Blanding av 40 vektdeler rosmarinekstrakt (1), 20 vektdeler rosmarinekstrakt (2) og 40 vektdeler polyglyserin-monostearinsyreester	29	19

15

Eksempel 6:

Et knadd materiale bestående av 30 vektdeler av en ister (animalsk olje), 50 vektdeler hvetemel og 20 vektdeler vann ble utsatt for forringelsestest. Mer spesielt ble de respektive antiforringelsesmiddelprøver vist i Tabell 6 tilsatt til en blanding bestående av 30 vektdeler ister (animalsk olje), 50 vektdeler hvetemel og 20 vektdeler vann i en total mengde på 0,1 vekt% basert på vekten av blandingen, og den resulterende blanding ble knadd mekanisk sammen for å oppnå et knadd materiale.

Derpå ble et prøverør tilsatt 10 g av det således oppnådde knadde materiale, luft ble blåst inn i prøverøret og materialet ble holdt ved 60°C for å vurdere en varmeresistens derav ved samme metode som definert ovenfor. Resultatene er vist i Tabell 6.

25

Tabell 6

Antiforringelsesmiddelprøve	Varmeresistens
Blanding av 16 vektdeler rosmarinekstrakt (2), 16 vektdeler vitamin C og 64 vektdeler polyglyserindodekaerucinsyreester	27
Blanding av 16 vektdeler rosmarinekstrakt (1), 16 vektdeler rosmarinekstrakt (2) og 64 vektdeler polyglyserindodekaerucinsyreester	22
Blanding av 16 vektdeler vitamin C, 16 vektdeler blandet tokoferol fremstilt av Amakasu Co., Ltd., og 64 vektdeler polyglyserindodekaerucinsyreester	18
Blanding av 16 vektdeler rosmarinekstrakt (1), 16 vektdeler vitamin C og 64 vektdeler polyglyserindodekaerucinsyreester	3
Blanding av 6 vektdeler vitamin C, 64 vektdeler polyglyserindodekaerucinsyreester og 16 vektdeler vann	8
Blanding av 16 vektdeler rosmarinekstrakt (1), 64 vektdeler polyglyserindodekaerucinsyreester og 16 vektdeler vann	2

Eksempel 7:

Et kjæledyrfôr ble utsatt for forringelsestest. Mer spesielt ble oljer og fett og kyllingmel til hvilket de respektive antiforringelsesmidler vist i Tabell 7 og vitamin E ble tilsatt, ble blandet med hverandre og den resulterende blanding ble formet til tabletter av kjæledyrfôr ved å bruke en tableteringsmaskin. Mengden av antiforringelsesmidler som ble tilsatt, var 2 ppm. Derpå ble prøverør tilsatt 10 g av det således fremstilte kjæledyrfôr, luft ble blåst inn i prøverøret og derpå ble kjæledyrfôret holdt ved 110°C for å vurdere varmeresistens derav ved samme metode som definert ovenfor. Resultatene er vist i Tabell 7.

Separat ble rosmarinekstraktet (2) tilsatt til kjæledyrfôret og 100 av kjæledyrfôret ble ekstrahert med 1 l THF for å oppnå et ekstrakt. Det således fremstilte ekstrakt ble underkastet høyhastighet væskrokromatografi for analyse og vurdering derav. Som et resultat ble det bekreftet at en total mengde av karnosol og karnosinsyre inneholdt i ekstraktet var 0,5 ppm.

Tabell 7

Antiforringelsesmiddelprøve	Varmeresistens
Rosmarinekstrakt (2)	12,7
Rosmarinekstrakt (3)	4,9

Patentkrav

1. Antiforringelsesmiddel omfattende:

- et vannuløselig antioksyderingsmiddel med en oppløselighet i 100 g vann på mindre enn 0,1 g ved 25°C, hvor det vannuløselige antioksydasjonsmiddel
5 omfatter karnosol og/eller karnosinsyre og den totale mengden av karnosolen og/eller karnosinsyren i antiforringelsesmiddelet er ikke mindre enn 4 vekt%; og
- et vannoppløselig antioksydasjonsmiddel med en oppløselighet i 100 g vann på ikke mindre enn 0,1 g ved 25°C;

hvilket antiforringelsesmiddel har en fotoresistens på ikke mindre enn 10 og en
10 varmeresistens på ikke mindre enn 10, hvor fotoresistensen blir bestemt som i definisjon (A) og varmeresistens blir bestemt som i definisjon (B) eller fotoresistensen bestemmes som i definisjon (C) og varmeresistensen som i definisjon (D);

(A) når en matvare som en prøve blir plassert i en beholder og bestrålt med lys ved en total luminans på 500.000 lux for å måle mengden av heksanal
15 dannet fra matvaren og akkumulert i overrommet av beholderen med gasskromatografi, hvor nevnte fotoresistens blir regnet ut fra den følgende likning (1):

Fotoresistens = $\left[\frac{\text{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende intet antiforringelsesmiddel)} - \text{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende antiforringelsesmiddel)}}{\text{(Mengde heksanal dannet fra den lysbestrålte matvare inneholdende intet antiforringelsesmiddel)} - \text{(Mengde heksanal dannet fra den ikke-lysbestrålte matvare inneholdende antiforringelsesmiddel)}} \right] \times 100 \dots (1)$; og
20

(B) når en matvareprøve plasseres i en beholder, blåses luft inn i beholderen og matvaren holdes ved en temperatur på 60°C for å måle en tid hvorved en
25 mengde av flyktige komponenter dannet fra matvaren raskt blir øket (nedbrytningsinduksjonstid) ved å bruke et elektrisk konduktivitetmeter, hvor nevnte varmeresistens blir regnet ut fra den følgende formel (2):

Varmeresistens = $\left[\frac{\text{(Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren inneholdende antiforringelsesmiddelet ved oppvarming)}}{\text{(Nedbrytningsinduksjonstid av matvare-}}$

ren uten antiforringelsesmiddel ved oppvarming)}/(Nedbrytningsinduksjonstid av matvaren uten antiforringelsesmiddel ved oppvarming)] x 100•••(2);

(C) når en oppløsning av et pigment som en prøve blir fylt i en beholder, blir bestrålt med lys ved en total luminescens på 500.000 lux for å bestemme gra-
5 den av misfarging av pigmentet ved å måle en absorbans av pigmentoppløsningen ved en spesifikk bølgelengde, hvor nevnte fotoresistens regnes ut fra den følgende likning (3):

Fotoresistens = [$\frac{\text{Absorbans av den lysbestrålte pigmentoppløsning inne-}}{\text{holdende antiforringelsesmiddel}} - \text{Absorbans av den lysbestrålte pigmentoppløs-}$
10 $\frac{\text{ning uten antiforringelsesmiddel}}{\text{ning inneholdende antiforringelsesmiddel}} - \text{Absorbans av lysbestrålt pigmentopp-}$
løsning uten antiforringelsesmiddel}] x 100•••(3); og

(D) når en pigmentprøve plassert i en beholder blir holdt ved 55°C i en uke for å bestemme graden av misfarging av pigmentet ved å måle en absorbans
15 av en oppløsning av pigmentet ved en spesifikk bølgelengde, hvor nevnte varmeresistens blir regnet ut fra den følgende likning (4):

Varmeresistens = [$\frac{\text{Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning innehol-}}{\text{dende antiforringelsesmiddel}} - \text{Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning uten}$
20 $\frac{\text{antiforringelsesmiddel}}{\text{antiforringelsesmiddel}} - \text{Absorbans av ikke oppvarmet pigmentoppløsning inne-}$
holdende antiforringelsesmiddel) - (Absorbans av oppvarmet pigmentoppløsning uten antiforringelsesmiddel)] x 100•••(4).

2. Antiforringelsesmiddel ifølge krav 1, hvor det vannoppløselige antioksydasjonsmiddel er rosmarinsyre.
3. Antiforringelsesmiddel ifølge krav 2, hvor rosmarinsyren er til stede i en
25 mengde på ikke mindre enn 0,5 vekt%.
4. Antiforringelsesmiddel ifølge krav 2 eller 3, hvor vektforholdet mellom rosmarinsyren og summen av karnosol og karnosinsyre er 10/1 til 1/99.
5. Antiforringelsesmiddel ifølge ethvert av kravene 1 til 4, som ytterligere omfatter et emulgeringsmiddel.

6. Drikke eller matvare omfattende antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5 i en mengde på 0,0001 til 30 vekt%.
7. Mat eller kjæledyrfôr omfattende antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5 i en mengde på 0,0001 til 30 vekt%.
- 5 8. Parfyme eller kosmetikum omfattende antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5 i en mengde på 0,0001 til 30 vekt%.
9. Glaseringsmiddel omfattende antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5 i en mengde på 0,0001 til 30 vekt%.
- 10 10. Plastprodukt omfattende antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5 i en mengde på 0,00001 til 20 vekt%.
11. Fremgangsmåte omfattende å tilføre til en drikkevare eller matvare antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5.
12. Fremgangsmåte omfattende å tilføre en diett eller kjæledyrfôr antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5.
- 15 13. Fremgangsmåte omfattende å tilsette en parfyme eller et kosmetikum antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5.
14. Fremgangsmåte omfattende å tilsette til et glaseringsmiddel antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5.
- 20 15. Fremgangsmåte omfattende å tilsette til et plastprodukt antiforringelsesmiddelet ifølge ethvert av kravene 1 til 5.
16. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 11 til 14 hvor antiforringelsesmiddelet tilføres i en mengde på 0,0001 til 30 vekt%.
17. Fremgangsmåte ifølge krav 15 hvor antiforringelsesmiddelet tilsettes i en mengde på 0,00001 til 20 vekt%.