

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月23日(23.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/023599 A1

- (51) 国際特許分類:
C07J 75/00 (2006.01) A61P 3/06 (2006.01)
C07J 53/00 (2006.01) A61P 3/10 (2006.01)
A61K 31/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068737
- (22) 国際出願日: 2011年8月19日(19.08.2011)
- (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 2010-184676 2010年8月20日(20.08.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社(KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14-10 Tokyo (JP). 築野食品工業株式会社(TSUNO FOOD INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6497194 和歌山県伊都郡かつらぎ町新田94番地 Wakayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 橋爪 浩二郎(HASHIZUME, Kohjiro) [JP/JP]; 〒3213497 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所内 Tochigi (JP). 築野 卓夫(TSUNO, Takuo) [JP/JP]; 〒6497194 和歌山県伊都郡かつらぎ町新田94番地 築野食品工業株式会社内 Wakayama (JP). 加藤 浩司(KATO, Koji) [JP/JP]; 〒6497194 和歌山県伊都郡かつらぎ町新田94番地 築野食品工業株式会社内 Wakayama (JP). 森田 尚宏(MORITA, Hisahiro) [JP/JP]; 〒6497194 和

歌山県伊都郡かつらぎ町新田94番地 築野食品工業株式会社内 Wakayama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所(THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2012/023599 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF TRITERPENE ALCOHOL

(54) 発明の名称: トリテルペンアルコールの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a triterpene alcohol by carrying out the following steps (A)-(C) in this order: (A) hydrolyzing γ -oryzanol with an alkali; (B) mixing the resulting alkali hydrolysate with a low-polar organic solvent to extract the triterpene alcohol, thereby obtaining the low-polar organic solvent containing the triterpene alcohol; and (C) adding water to the low-polar organic solvent containing the triterpene alcohol and removing the low-polar organic solvent from the mixed solution to produce the triterpene alcohol, and then melting the triterpene alcohol in hot water, and cooling the resulting product.

(57) 要約: 次の工程(A)~(C): (A) γ -オリザノールをアルカリ加水分解する工程、(B) アルカリ加水分解物と低極性有機溶媒を混合し、トリテルペンアルコールを抽出してトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒を得る工程、(C) 得られたトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に水を加え、低極性有機溶媒を除去した後、熱水中でトリテルペンアルコールを溶融させ、次いで冷却する工程、を順次行う、トリテルペンアルコールの製造方法。

明 細 書

発明の名称：トリテルペンアルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリテルペンアルコールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] トリテルペンアルコールは、米糠、オリーブ種子、トウモロコシ種子、アロエ等に分布する成分で、シクロアルテノール、24-メチレンシクロアルタノール、シクロアルタノール又はシクロブラノールといった一連の化合物の総称である。また、トリテルペンアルコールは、 γ -オリザノールを構成するアルコール部分の主要な成分でもある。

なかでもシクロアルテノール、24-メチレンシクロアルタノールは、 γ -オリザノールの生理作用に類似していると云われ、血中コレステロール低下作用、中性脂肪吸収抑制作用、抗糖尿病作用等が報告されている。

[0003] トリテルペンアルコールは、米糠油等の製造過程で生じる脱酸フーツを原料に抽出、再結晶等して得られるオリザノールの加水分解物から製造することができる。このような方法として、例えば、粗オリザノールをアルカリ加水分解した後、アセトン及びベンゼンで抽出し、さらにメタノールより再結晶し精製する方法（特許文献1）、粗オリザノールをアルカリ加水分解した後、氷水中で析出させる方法（特許文献2）等が報告されている。

一方、粗オリザノールをアルカリ加水分解した後、ヘキサンと混合し、ヘキサン溶解物を除去した後、希硫酸により水溶液を酸性にしてフェルラ酸を製造する方法（特許文献3）が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭55-2440号公報

特許文献2：特開2006-273764号公報

特許文献3：特開平05-331101号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、以下の(1)～(13)に係るものである。

(1) 次の工程(A)～(C)：

(A) γ -オリザノールをアルカリ加水分解する工程、

(B) アルカリ加水分解物と低極性有機溶媒を混合し、トリテルペンアルコールを抽出してトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒を得る工程、

(C) 得られたトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に水を加え、低極性有機溶媒を除去した後、熱水中でトリテルペンアルコールを溶融させ、次いで冷却する工程、

を順次行う、トリテルペンアルコールの製造方法。

(2) 低極性有機溶媒がヘキサンである、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(3) トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に加える水の量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して5～100重量倍量である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(4) トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に加える水の量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して5～20重量倍量である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(5) トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に加える水の量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して8～15重量倍量である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(6) トリテルペンアルコールを溶融させる熱水の温度が85～100℃である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(7) トリテルペンアルコールを溶融させる熱水の温度が90～100℃である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(8) トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に水を加える前に、吸着剤を接触させる吸着処理を行う、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

。

(9) 吸着剤が活性炭である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(10) 吸着剤の使用量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して0.1～10質量%である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(11) 吸着剤の使用量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して1～5質量%である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(12) 吸着剤の使用量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して2～5質量%である、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

(13) トリテルペンアルコールを顆粒状の形態で得る、上記のトリテルペンアルコールの製造方法。

[0006] 特許文献1で使用するベンゼン、メタノールは食品に使用できない溶媒である。しかも、再結晶による精製は、溶媒置換操作に手間がかかるだけでなく、収率が悪く、さらに得られる製品中のトリテルペンアルコール含量が低下する場合があることが判明した。

また、特許文献2のように、加水分解物から直接再結晶したのでは、フェルラ酸や遊離脂肪酸、アルカリ等が残留してしまい純度の高いトリテルペンアルコールを得ることは難しい。

従って、本発明は、高純度のトリテルペンアルコールを高収率で得ることができる方法を提供することに関する。

[0007] 本発明者は、粗オリザノールからトリテルペンアルコールを抽出する方法について鋭意検討を行った結果、 γ -オリザノールをアルカリ加水分解し、ヘキサン等の低極性有機溶媒でトリテルペンアルコールを抽出した後、水中でトリテルペンアルコールを加熱溶融させ、次いで冷却することで、トリテルペンアルコールを高純度にかつ収率よく製造できることを見出した。さらに、従来の再結晶による精製によって得られるトリテルペンアルコール結晶は取り扱いが困難であったところ、上記方法によれば顆粒状の形態でトリテルペンアルコールが得られることを見出した。

[0008] 本発明の方法によれば、簡便な操作で、収率よく高純度のトリテルペンアルコールを製造することができる。また、得られるトリテルペンアルコール

は、顆粒状であり取扱性に優れている。さらに、製造工程中、人体に有害な溶剤等を用いないため食品にも安全に使用できる。

[0009] 本発明の工程（A）は γ -オリザノールをアルカリ加水分解する工程である。

γ -オリザノールは、トリテルペンアルコールや各種植物ステロールのフェルラ酸エステルの総称で、米糠油、米胚芽油、トウモロコシ油、その他の穀類の糠油等の製造過程で生じる脱酸フーツ（脱酸工程で分離されるアルカリ油さい）に多く含まれる。 γ -オリザノールは、前記油からの粗精製物、精製物のいずれも用いることができるが、脱酸フーツ、特に米糠油由来の脱酸フーツから低級アルコールで抽出後、中和、再結晶して得られるオリザノールの粗結晶を用いるのが、操作性とコストの両立の点から好ましい。オリザノールの粗結晶中、 γ -オリザノールを50～99質量%（以下、単に%とする）、さらに80～95%含有するのが好ましい。なお、 γ -オリザノール粗結晶には、トリグリセリド、遊離脂肪酸等が含まれていてもよい。

[0010] γ -オリザノールは市販品を使用することもできる。

[0011] アルカリ加水分解は、常法に従って行うことができる。アルカリとしては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、アミン類等が挙げられ、なかでも、取り扱い性の点から、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。

アルカリの使用量は、 γ -オリザノールのけん化価に対して1当量～20当量、さらに5当量～10当量が好ましい。なお、 γ -オリザノールのけん化価は、例えば基準油脂分析法2.3.2記載の方法に従って測定できる。

[0012] 溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に制限はないが、例えば、水；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メタノール、エタノール等のアルコール類；またはこれらの混合溶媒等が挙げられる。

反応温度は、特に限定されないが、20～120℃、さらに50～100℃が好ましい。反応時間は、1～50時間、さらに5～20時間が好ましい。

[0013] 次に、アルカリ加水分解物と低極性有機溶媒を混合し、トリテルペンアルコールを抽出してトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒を得る工程（B）を行う。

ここで用いられる低極性有機溶媒としては、トリテルペンアルコールを抽出できるものであれば特に制限されないが、例えば、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；ケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用でき、水との混合系で使用してもよい。なかでも、飲食品への使用の点、トリテルペンアルコールの溶解性の点から、ヘプタン、ヘキサンが好ましく、さらにヘキサンが好ましい。

低極性有機溶媒の使用量は、使用する溶媒により適宜設定することができるが、 γ -オリザノールの仕込み量に対して1～100重量倍量、さらに5～20重量倍量が好ましい。

[0014] アルカリ加水分解物と低極性有機溶媒を混合した際の混合液の温度は、0～80℃であることが好ましく、20～65℃であることがより好ましい。このときの混合時間は、十分な抽出効果を得るため、1～120分であることが好ましく、5～60分であることがより好ましい。

[0015] 次いで、混合液を溶媒層と水層に分離させ、水層を除去するのが好ましい。水層には、フェルラ酸塩や過剰のアルカリ等が含まれており、これにより除去できる。一方、溶媒層には、トリテルペンアルコールが抽出される。

溶媒層と水層を分離する手段としては、静置分離、遠心分離等が挙げられる。静置分離は、10～60分行い、溶媒層を分取することが好ましい。静置分離の温度は特に規定されないが、0～80℃であることが好ましく、20～65℃であることがより好ましい。また、遠心分離は、分離の状態により適宜条件を調整することができる。

[0016] 水層を除去した後の溶媒層は、アルカリを完全に除去する点から複数回（例えば2～3回）洗浄するのが好ましい。洗浄方法としては、例えば、溶媒層に水溶性有機溶媒と水との混合溶媒を混合し、上記と同様に行って水層の

除去を繰り返すことが好ましい。水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類が挙げられ、なかでも、飲食品への使用の点から、エタノールが好ましい。

[0017] 次に、工程（C）を行う。工程（C）は、トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に水を加え、低極性有機溶媒を除去した後、熱水中でトリテルペンアルコールを溶融させ、次いで冷却する工程である。

水は、低極性有機溶媒除去後の操作性の点から、 γ -オリザノールの仕込み量に対して5～100重量倍量、好ましくは5～20重量倍量、さらに好ましくは8～15重量倍量加えることが好ましい。水としては、例えば、水道水、精製水、蒸留水、イオン交換水が例示される。

[0018] 低極性有機溶媒の除去は、溶媒の種類や組成等により異なるが、例えば、30～150℃、好ましくは40～90℃、さらに好ましくは70～80℃で蒸発することによって行なうことが好ましい。圧力は減圧下でも常圧でもよい。この際、低極性有機溶媒の留去量が工程（B）の際に使用される溶媒量と同程度になるまで行うのが好ましい。

[0019] 低極性有機溶媒を除去した後、熱水中でトリテルペンアルコールを溶融させる。このときの熱水の温度はトリテルペンアルコールの融点以上であれば特に限定されないが、85～100℃、さらに90～100℃であるのが好ましい。溶融しているトリテルペンアルコールを分散させ、凝集を抑制する点から、攪拌速度200～450 r/min、好ましくは250～400 r/min、さらに好ましくは300～400 r/minで攪拌しながら行うのが好ましい。なお、溶融、分散は、目視などで確認することができる。

[0020] トリテルペンアルコールを溶融させた後、20～84℃、好ましくは40～60℃に冷却する。これによって、水中でトリテルペンアルコールが顆粒状に固化し、溶液を濾過等することで顆粒状の形態でトリテルペンアルコールが得られる。

[0021] 本発明においては、工程（C）の前に、トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に吸着剤を接触させる吸着処理を行ってもよい。これによりトリ

テルペンアルコール最終製品の着色を軽減することができる。

ここで用いられる吸着剤としては、多孔質吸着剤が好ましく、例えば、活性炭、二酸化ケイ素、及び固体酸吸着剤が挙げられる。固体酸吸着剤としては酸性白土、活性白土、活性アルミナ、シリカゲル、シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を用いることができる。なかでも、脱色効果の点や副反応の抑制の点から活性炭が好ましい。

[0022] 吸着剤として活性炭を用いる場合、その使用量は、 γ -オリザノールの仕込み量に対して0.1～10%が好ましく、さらに1～5%が好ましく、さらに2～5%が好ましい。

[0023] トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒と吸着剤の接触温度は、良好な脱色性能を得るため、20～100℃が好ましく、さらに20～40℃が好ましい。また、接触時間は、同様の点から、3～90分、さらに15～90分、さらに30～50分が好ましい。圧力は、減圧下でも常圧でもよい。

[0024] 工程(C)により得られたトリテルペンアルコールの顆粒状物は、さらに水分を留去した濃縮物又は乾燥した固形物、粉末等のように高濃度化するのが好ましい。濃縮又は乾燥による高濃度化方法としては、例えば、減圧濃縮、噴霧乾燥、凍結乾燥等が挙げられる。

かくして得られる本発明のトリテルペンアルコールは、フェルラ酸や遊離脂肪酸、アルカリ等が除去されているため純度が高く、また、取扱性に優れるため幅広い用途展開が可能である。例えば、本発明のトリテルペンアルコールを様々な飲料や食品に配合して使用することができる。

実施例

[0025] [トリテルペンアルコールの分析方法]

サンプル約25mgをとり、クロロホルムで10mLにメスアップした。これをGCに1 μ L注入し分析した。GC分析の条件は下記のとおりである。なお、シクロアルテノール、24-メチレン-シクロアルタノールの定量値は、各成分精製品（花王にて調製）を用いて検量線を作成し、絶対定量法

により求めた。

[0026] カラム：キャピラリーGCカラム DB-1 (J&W)、30m×0.25mm、膜厚0.25 μ m

キャリアガス：He、2.30mL/min

インジェクター：Split (40:1)、T=300 $^{\circ}$ C

ディテクター：FID、T=300 $^{\circ}$ C

オープン温度：150 $^{\circ}$ Cで1.5分間保持、15 $^{\circ}$ C/分で250 $^{\circ}$ Cまで昇温、5 $^{\circ}$ C/分で320 $^{\circ}$ Cまで昇温、3分間保持

[0027] 実施例1

γ -オリザノール（築野食品工業（株）製、純度：89.2%、けん化価：103）50gをとり、2N水酸化カリウム-90v/v%エタノール水溶液250mLを加え、窒素雰囲気下に、還流条件で6時間攪拌した。

加水分解反応が完結していることを確認した後、55 $^{\circ}$ Cまで放冷し、生成したトリテルペンアルコールを抽出するべく、n-ヘキサン500mL及び水200mLを加えた。55 $^{\circ}$ Cを保持しながら20分攪拌した後、静置分層（20分間）を行い、分離した水層を除去した。ヘキサン層については、60v/v%エタノール水250mLを加え、再度、55 $^{\circ}$ Cを保持しながら20分攪拌した後、静置分層（20分間）を行い、分離した水層を除去した。さらにもう一度ヘキサン層に60v/v%エタノール水250mLを加え、再度、55 $^{\circ}$ Cを保持しながら20分攪拌した後、静置分層（20分間）を行い、分離した水層を除去した。本操作により、水層のpHは7まで低下しており、反応に使用したアルカリは、水洗によってヘキサン層から十分に除去できたと判断した。

残ったヘキサン層に水400mLを加え、常圧下に加熱（70-80 $^{\circ}$ C）し、ヘキサンを留去した。ヘキサンの留出量が500mL程度になったところで、残ったトリテルペンアルコール懸濁水の温度をさらに上昇し（90-100 $^{\circ}$ C）、攪拌速度300-400r/minでトリテルペンアルコールを溶融・分散した。トリテルペンアルコールの溶融・分散が確認できたところ

ろで加熱をやめ、50℃まで放冷した。このとき、溶融していたトリテルペンアルコールは、水中で分散したまま顆粒状に固化した。

得られた顆粒状のトリテルペンアルコールを濾過にて採取し、水100 mLで洗浄した後、減圧乾燥（50℃、15時間）することによって、粉末状のトリテルペンアルコール30 g（収率94%）を得た。本品のキャピラリーガスクロマトグラフィーによる成分分析結果を表1に示す。

[0028] 実施例2

実施例1と同様の操作により、 γ -オリザノールの加水分解反応と、生成したトリテルペンアルコールのヘキサン抽出、水洗を行なった。

得られたヘキサン層に、活性炭（カルボラフィン「日本エンバイロケミカルズ」）1 gを加え、室温下に30分間攪拌した。

濾過により活性炭を除去した後、残ったヘキサン溶液に対して水400 mLを加え、実施例1同様の操作を行い、粉末状のトリテルペンアルコール30 g（収率94%）を得た。本品のキャピラリーガスクロマトグラフィーによる成分分析結果を表1に示す。

[0029] 比較例1

実施例1と同様の操作により、 γ -オリザノールの加水分解反応と、生成したトリテルペンアルコールのヘキサン抽出、水洗を行なった。

得られたヘキサン層からヘキサンを減圧にて留去し、トリテルペンアルコールの乾固物34 gを得た。本トリテルペンアルコール乾固物に85 v/v%エタノール水340 mLを加え、70℃に加熱し、完全に溶解した。その後、30分かけて室温まで冷却した後、25℃で2時間再結晶を行なった。析出した結晶は濾過にて採取し、本結晶をさらに85 v/v%エタノール水60 mLで洗浄した後、減圧乾燥（50℃、15時間）することによって、やや粘性のあるワックス状のトリテルペンアルコール25 g（収率78%）を得た。本品のキャピラリーガスクロマトグラフィーによる成分分析結果を表1に示す。

[0030]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
性状	淡黄色顆粒状粉末	白色顆粒状粉末	粘性ワックス状
収率	94%	94%	78%

GC検出ピーク合計 (総ステロール含量)	92%	90%	79%
シクロアルテノール (定量値)	26%	25%	19%
24-メチレン- シクロアルテノール (定量値)	37%	37%	32%

[0031] 表1から明らかなように、本発明の方法によれば高純度のトリテルペンアルコールを回収率94%と高収率で得ることができた（実施例1及び2）。これに対し、ヘキサン抽出後、晶析精製を行った場合は、トリテルペンアル

コールの収率が低い上に、トリテルペンアルコール中のシクロアルテノール含量が少なく純度も低かった（比較例1）。

請求の範囲

- [請求項1] 次の工程 (A) ~ (C) :
- (A) γ -オリザノールをアルカリ加水分解する工程、
- (B) アルカリ加水分解物と低極性有機溶媒を混合し、トリテルペンアルコールを抽出してトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒を得る工程、
- (C) 得られたトリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に水を加え、低極性有機溶媒を除去した後、熱水中でトリテルペンアルコールを溶融させ、次いで冷却する工程、
- を順次行う、トリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項2] 低極性有機溶媒がヘキサンである請求項1記載のトリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項3] トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に加える水の量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して5~100重量倍量である請求項1又は2記載のトリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項4] トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に加える水の量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して5~20重量倍量である請求項1又は2記載のトリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項5] トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に加える水の量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して8~15重量倍量である請求項1又は2記載のトリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項6] トリテルペンアルコールを溶融させる熱水の温度が85~100℃である請求項1~5のいずれか1項記載のトリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項7] トリテルペンアルコールを溶融させる熱水の温度が90~100℃である請求項1~5のいずれか1項記載のトリテルペンアルコールの製造方法。
- [請求項8] トリテルペンアルコール含有低極性有機溶媒に水を加える前に、吸

着剤を接触させる吸着処理を行う請求項 1～7 のいずれか 1 項記載のトリテルペンアルコールの製造方法。

[請求項9] 吸着剤が活性炭である請求項 8 記載のトリテルペンアルコールの製造方法。

[請求項10] 吸着剤の使用量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して 0.1～10 質量%である請求項 8 又は 9 記載のトリテルペンアルコールの製造方法。

[請求項11] 吸着剤の使用量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して 1～5 質量%である請求項 8 又は 9 記載のトリテルペンアルコールの製造方法。

[請求項12] 吸着剤の使用量が、 γ -オリザノールの仕込み量に対して 2～5 質量%である請求項 8 又は 9 記載のトリテルペンアルコールの製造方法。

[請求項13] トリテルペンアルコールを顆粒状の形態で得る請求項 1～12 のいずれか 1 項記載のトリテルペンアルコールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07J75/00(2006.01)i, C07J53/00(2006.01)i, A61K31/56(2006.01)n, A61P3/06(2006.01)n, A61P3/10(2006.01)n 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) C07J75/00, C07J53/00, A61K31/56, A61P3/06, A61P3/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-224309 A (The Nisshin Oil Mills, Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), paragraph [0040] (Family: none)	1-13
A	JP 2010-90206 A (Chisso Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0049] to [0053]; synthesis example 1 & US 2010/0086506 A1	1-13
A	WO 2010/058795 A1 (Morinaga Milk Industry Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), preparation example 1 & JP 4590491 B	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 September, 2011 (05.09.11)		Date of mailing of the international search report 13 September, 2011 (13.09.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-175679 A (Nihon University), 24 June 2004 (24.06.2004), example 3 (Family: none)	1-13
A	JP 51-56442 A (Riken Vitamin Oil Co., Ltd.), 18 May 1976 (18.05.1976), example 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2006-273764 A (Nikko Chemicals Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), preparation example 1 (Family: none)	1-13

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07J75/00(2006.01)i, C07J53/00(2006.01)i, A61K31/56(2006.01)n, A61P3/06(2006.01)n, A61P3/10(2006.01)n</p>														
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07J75/00, C07J53/00, A61K31/56, A61P3/06, A61P3/10</p>														
<p>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</p> <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>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2011年													
日本国実用新案登録公報	1996-2011年													
日本国登録実用新案公報	1994-2011年													
<p>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) CPlus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JMEDPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>A</td> <td>JP 2001-224309 A (日清製油株式会社) 2001.08.21, 段落【0040】 (ファミリーなし)</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-90206 A (チッソ株式会社) 2010.04.22, 段落【0049】 - 【0053】、合成例1 & US 2010/0086506 A1</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/058795 A1 (森永乳業株式会社) 2010.05.27, 製造例1 & JP 4590491 B</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2001-224309 A (日清製油株式会社) 2001.08.21, 段落【0040】 (ファミリーなし)	1-13	A	JP 2010-90206 A (チッソ株式会社) 2010.04.22, 段落【0049】 - 【0053】、合成例1 & US 2010/0086506 A1	1-13	A	WO 2010/058795 A1 (森永乳業株式会社) 2010.05.27, 製造例1 & JP 4590491 B	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2001-224309 A (日清製油株式会社) 2001.08.21, 段落【0040】 (ファミリーなし)	1-13												
A	JP 2010-90206 A (チッソ株式会社) 2010.04.22, 段落【0049】 - 【0053】、合成例1 & US 2010/0086506 A1	1-13												
A	WO 2010/058795 A1 (森永乳業株式会社) 2010.05.27, 製造例1 & JP 4590491 B	1-13												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日 05.09.2011</p>	<p>国際調査報告の発送日 13.09.2011</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 早乙女 智美 電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>	<p>4 P 3759</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-175679 A (学校法人日本大学) 2004.06.24, 実施例3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 51-56442 A (理研ビタミン油株式会社) 1976.05.18, 実施例1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2006-273764 A (日光ケミカルズ株式会社) 2006.10.12, 製造例1 (ファミリーなし)	1-13