(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
2010 年 8 月 26 日(26.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/095396 A1

(51) 国際特許分類:
C11B 1/10 (2006.01) *C11B 3/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000823

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 10 日(10.02.2010)

(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 2009-033570 2009 年 2 月 17 日(17.02.2009) JP
特願 2010-006499 2010 年 1 月 15 日(15.01.2010) 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番１０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安倍裕 (ABE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1308210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目１４番１０号花王株式会社内 Tokyo (JP). 石倉康寛(ISHIKURA, Yasuhiro) [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). 本間里佳 (HONMA, Rika) [JP/JP]; 〒1318501 東京都墨田区文花２－１－３花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 古谷聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町２－１７－８、６Ｆ 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, 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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING VEGETABLE OIL

(54) 発明の名称 : 植物油の製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a method for producing a vegetable oil comprising: step 1 of adding one or more kinds of non-phosphorus surfactants, which are selected from among an anionic surfactant, a cationic surfactant and an amphoteric surfactant, or a solution of the same to a vegetable oil containing a sterol glycoside and a phosphorus compound and mixing by stirring to give a mixture; step 2 of further adding a definite amount of water to the mixture obtained in step 1 and mixing by stirring to give a mixture containing an aggregate; and step 3 of separating the aggregate from the mixture obtained in step 2 to give a vegetable oil from which the sterol glycoside and the phosphorus compound have been removed each at a ratio of 60% or greater.

(57) 要約: 本発明は、ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤又はその溶液を添加し、撹拌混合することにより、混合物を得る工程１、工程１で得られた混合物に、更に所定量の水を添加し、撹拌混合することにより、凝集物を含む混合物を得る工程２、工程２で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０%以上である植物油を得る工程３を含む植物油の製造方法である。

WO 2010/095396 A1

明　細　書

発明の名称 ： 植物油の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、植物油の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 植物油の搾油方法として、完全圧搾法、ヘキサン抽出法、或いは圧搾－ヘキサン抽出組合せ法が主に用いられてきた。近年、安全性と環境への配慮からヘキサン抽出法については見直しが行われており、溶媒を用いない方法が多く採用されるようになっている。得られた粗油には、搾油法によってその多少はあるものの、様々な不純物が含まれており、食油用途、化学品用途等に用いるためには、精製工程を組み合わせる必要があった。

[0003] 植物油の精製方法には、大別して化学精製と物理精製の２つの方法がある。前者の工程は、脱ガム、アルカリ脱酸、脱色、脱臭に分けられ、後者は、脱ガム、脱色、脱臭工程に分けられる。脱ガム工程は、原油に含まれるガム質を取り除く工程で、化学精製と物理精製に共通する工程である。具体的には、酸を添加する方法、酵素を用いる方法、膜を用いる方法などが開発されている（オレオサイエンス、日本油化学会、２００６年３月１日、第６巻３号、３～２１頁）。また、油脂に界面活性剤を脱ガム剤として添加し、油脂中の不純物を除去する技術（ＵＳ－Ａ２，５２５，７０２）、２種類以上の酸と界面活性剤の混合物を脱ガム剤として添加する方法（ＷＯ－Ａ１９９５／０００６０９）が報告されている。また、ＪＰ－Ａ５１－１１２８１０の例６８～７０には、水－脱ガムした大豆油に、クエン酸溶液を加えた後、ラウリル硫酸ナトリウムを０．５重量%含有する溶液を添加する方法が記載されている。また、卵黄リン脂質を添加し脱ガムを行う技術（ＪＰ－Ａ２－２５５８９６号公報）、ラウリル硫酸ナトリウムとEDTA塩を用いて大量の水（300重量%対油）で脱ガムを行う技術（ＪＰ－Ａ９－５０１４５３号公報）、ラウリル硫酸ナトリウムとリン酸塩で脱ガム（ワックス除去）を行う技術（ＵＳ－Ａ３，９９４，９４３）が報告されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、下記工程１乃至工程３を含む植物油の製造方法に関する。

工程１：ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加して混合物を得る工程

工程２：工程１で得られた混合物に、当該混合物中の水の含有量が、工程１で用いた植物油に対して０．１～８０重量%となるように水を添加して、凝集物を含む混合物を得る工程

工程３：工程２で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０%以上である植物油を得る工程

[0005] また、本発明は、上記本発明の方法で得られた植物油に対して、工程４として、エステル反応を行うエステル化合物の製造方法、及び該本発明の方法で得られたエステル化合物に対して、工程５として、水素化反応を行うアルコール化合物の製造方法に関する。

[0006] 植物油中の不純物としては、リン脂質を主成分とするリン化合物、ステロール配糖体（糖ステロール）、ビタミンＥなどが知られている。しかし、これらのすべて或いはある特定の物質を選択的に低減・除去して精製できる簡易な手段は見いだされていなかった。ＵＳ－Ａ２，５２５，７０２の方法ではガム質であるリン化合物の低減はできるものの、他の不純物であるステロール配糖体（糖ステロール）を低減できるものではない。

[0007] 本発明は、植物油に不純物として含まれるリン脂質を主成分とするリン化合物、ステロール配糖体（糖ステロール）を効率的に植物油から低減・除去する方法を提供することを目的とする。

[0008] 従来の脱ガム工程では、主にリン脂質などのガム質を取り除く為にクエン酸やリン酸が用いられる。 本発明では、これらの代わりに界面活性剤を用いることでリン酸除去効率を大幅に向上させることができ、更に通常の脱ガム

では除去できない糖ステロールを除去することができる。

[0009] 本発明によれば、植物油に不純物として含まれるリン脂質を主成分とするリン化合物、ステロール配糖体（糖ステロール）を効率的に植物油から低減・除去する方法が提供される。しかも、本発明の方法では、優れた抗酸化効果を有し、食油としてまた化学品原料として有用な物質であるビタミンＥは、植物油中に保持できる。

[0010] 本発明は、ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油の製造において、工程１として特定の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加し、工程２として工程１で用いた植物油に対して０．１～８０重量%となるように水を添加して処理を行い凝集物を生成させ、工程３として、不純物を含有する凝集物を分離するものである。即ち、工程１で特定の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加し、工程２で所定量の水を添加することにより、効率的に不溶成分を含有する凝集物を生成させ、その後工程３で遠心分離、濾過分離等を行うことによって、不溶成分を含有する凝集物を低減・除去して、植物油を製造するものである。

[0011] 本発明の製造方法は原料植物油を精製する、即ち、精製油の製造方法である。 以下、本発明の製造処理工程を精製ということもある。

[0012] 更に、本発明は、このようにして得られた植物油を用いるエステル化合物及びアルコール化合物の製造方法を提供するものである。

[0013] ＜工程１＞

工程１では、ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加する。

[0014] 植物油としては、特に限定されるものではないが、ヤシ油、パーム油、パーム核油、パーム核オレイン、パーム核ステアリン、大豆油、菜種油、コーン油、ひまわり油、ヤトロファ油、藻油等が挙げられる。好ましくは、ヤシ油、パーム油、パーム核油、パーム核オレイン、菜種油、ひまわり油及び大

豆油からなる群から選ばれる１種以上の植物油、より好ましくは、ヤシ油、パーム油、パーム核油、菜種油からなる群から選ばれる１種以上の植物油である。一般にこれらの植物油、なかでも完全圧搾法により得られる植物油は、精製前の状態でステロール配糖体を１～５００ｐｐｍ程度、リン化合物を１～１０００ｐｐｍ程度含んでいる。

[0015] 非リン系界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤が好ましく、両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤がより好ましい。

[0016] アニオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルエーテルカルボキシレート、アルキルベンゼンスルホネート等が挙げられる。これらのアルキル基は炭素数８～１８が好ましく、炭素数１０～１６がより好ましく、炭素数１２～１４が特に好ましい。また、エーテル系の化合物は、アルキレンオキシドの平均付加モル数が２～１０であることが好ましく、アルキレンオキシドはエチレンオキシド、プロピレンオキサイドが挙げられる。好ましくは、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートから選ばれるアニオン性界面活性剤である。より好ましくは、アルキルサルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートから選ばれるアニオン性界面活性剤である。

[0017] カチオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、アルキル（好ましくは炭素数８～２２、より好ましくは炭素数１０～１８、特に好ましくは炭素数１２～１４）トリメチルアンモニウムクロリド、アルキル（好ましくは炭素数８～２２、より好ましくは炭素数１０～１８、特に好ましくは炭素数１２～１４）トリメチルアンモニウムブロミド、ジアルキル（好ましくは炭素数８～１８、より好ましくは炭素数１０～１６、特に好ましくは炭素数１２～１４）ジメチルアンモニウムクロリド、アルキル（好ましくは炭素数８～１８、より好ましくは炭素数１０～１６、特に好ましくは炭素数１２～１４）ベンジルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。よ

り好ましくは、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド及びアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリドから選ばれるカチオン性界面活性剤である。

[0018] 両性界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、アルキルアミドプロピルスルホベタイン、アルキルスルホベタイン、アルキルヒドロキシスルホベタイン等のスルホベタイン、アルキルアミドプロピルカルボベタイン、アルキルカルボベタイン等のカルボベタイン、アルキルアミンオキシド等が挙げられる。好ましくは、カルボベタイン及びスルホベタインから選ばれる両性界面活性剤である。これらのアルキル基は炭素数８～１８が好ましく、より好ましくは炭素数１０～１６、特に好ましくは炭素数１２～１４が好ましい。

[0019] 工程１では、非リン系界面活性剤又はそれを含む溶液を、非リン系界面活性剤の有効分として植物油に対して、０．０１～１０重量%、更に０．０５～５重量%、より更に０．１～１重量%添加することが好ましい。なお、リン化合物及びステロール配糖体の低減、除去効果の観点から、工程１では、リン系界面活性剤を使用しないことが好ましい。従って、工程１で使用する界面活性剤中、非リン系界面活性剤の割合が５０～１００重量%、更に９０～１００重量%、更に１００重量%であることが好ましい。

[0020] 非リン系界面活性剤は、そのまま、あるいは他の成分を含む溶液（以下、非リン系界面活性剤溶液、又は単に溶液ともいう）として植物油に添加することができる。溶液の場合、非リン系界面活性剤の含有量（有効分含有量）は５重量%以上、１００重量%未満が好ましい。操作における物量の観点から、より好ましくは１０重量%以上、より好ましくは１５重量%以上、より好ましくは２０重量%以上、より好ましくは２５重量%以上である。一方、操作における作業性の観点から、より好ましくは１００重量%未満、より好ましくは８０重量%以下、より好ましくは６５重量%以下、より好ましくは５０重量%以下である。実際の操作性の観点から、１０～８０重量%、より好ましくは２０～６５重量%、より好ましくは２５～５０重量%である。

[0021] また、非リン系界面活性剤溶液が含有し得る成分としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ヘキサンなどが挙げられる。

[0022] また、非リン系界面活性剤をそのまま用いる場合の形態は、液体、固体の何れでも良い。また、非リン系界面活性剤の乳化物、懸濁物などの分散液（好ましくは水分散液）を使用することもできる。また、固体状の非リン系界面活性剤と、他の固体成分とを含有する、固体状の混合物を使用することもできる。また、固体の場合は、粉末組成物が好ましい。固体の場合に該混合物が含有し得る成分としては、食塩、水、アルコールなどが挙げられる。

[0023] 作業性の観点では、非リン系界面活性剤の溶液、なかでも水溶液を用いることが好ましい。非リン系界面活性剤の溶液を用いる場合、最終的に添加される全量を一度に添加してもよいし、分割して添加してもよい。また、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。又、界面活性剤水溶液の添加に伴って、添加される水の量は、用いる植物油に対して８０重量%以下、更に１０重量%以下、より更に１重量%以下であることが好ましい。

[0024] 工程１では、植物油を３０～９０℃に加温した状態で非リン系界面活性剤又は非リン系界面活性剤溶液を添加することが好ましい。また、植物油を攪拌した状態で非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤溶液を添加することが好ましい。

[0025] 工程１では、上記植物油に、上記非リン系界面活性剤又は非リン系界面活性剤溶液を添加後、３０～９０℃、更に４０～９０℃、更に５０～９０℃で１分間～１０時間攪拌混合した後に、工程２の操作を行うことが、操作性の観点から好ましい。ここで、攪拌混合時間に関しては、取扱性と操作性の観点から、好ましくは３分以上、より好ましくは５分以上であり、また、好ましくは５時間以内、より好ましくは１時間以内、より好ましくは３０分以内である。

[0026] なお、工程１での攪拌、混合には、バッチ式・連続式共に用いることができる。

[0027] ＜工程２＞

工程２では、工程１で得られた混合物に水を添加して凝集物を含む混合物を得る。工程２では、工程１で得られた混合物中の水の含有量が、工程１で用いた植物油に対して、０．１～８０重量%となるように水を添加する。ここで、下限値は、好ましくは０．５重量%以上、より好ましくは１重量%以上、更に好ましくは２重量%以上、より更に好ましくは３重量%以上、特に好ましくは５重量%以上である。一方、上限値は、好ましくは７５重量%以下、より好ましくは５０重量%以下、更に好ましくは２０重量%以下である。実際の工程における作業性の観点から、工程２では、工程１で得られた混合物中の水の含有量が、工程１で用いた植物油に対して０．１～８０重量%となるような量の水を添加する。水は、脱イオン水や水道水等を用いることができ、凝集に影響しない程度の量でその他の成分（殺菌成分等）を含んでいてもよい。

[0028] また、工程２での水の添加量は、工程１で用いた植物油に対して、０．１～８０重量%が好ましい。ここで、より好ましくは２重量%以上、より好ましくは３重量%以上、より好ましくは５重量%以上である一方、より好ましくは５０重量%以下、より好ましくは２０重量%以下である。

[0029] 水を添加する際の工程１で得られた混合物の温度は、３０～９０℃、更に５０～９０℃が好ましく、また、水を添加した後、３０～９０℃、更に４０～９０℃、更に５０～９０℃で、５分間～５時間拌混合することが好ましい。ここで、凝集性の観点から、該温度での攪拌混合時間は、好ましくは１０分以上、より好ましくは２０分以上である。また、経済性の観点から、該温度での攪拌混合時間は、好ましくは３時間以下、より好ましくは１時間以下、より好ましくは３０分以下である。また、操作性の観点から、該温度で、５～３０分間、更に１０～３０分攪拌混合することが好ましい。その際の攪拌の条件は回分式又は連続式が好ましい。水の添加は、最終的に添加される全量を一度に添加してもよいし、分割して添加してもよい。また、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。なお、工程２での攪拌、混合

には、工程１と同じ手段を用いることができる。

[0030] また、工程１で非リン系界面活性剤の水溶液や水分散液を用いる場合、該水溶液又は水分散液により工程１で添加される水の量（Ｗ１）と、工程２で添加される水の量（Ｗ２）との合計中、Ｗ２の比率が５０重量%以上１００重量%未満、更に７０重量%以上１００重量%未満であることが好ましい。

[0031] 本発明では、工程１で非リン系界面活性剤又は非リン系界面活性剤溶液を、植物油（好ましくは４０～９０℃、より好ましくは５０～９０℃に加熱した状態の植物油）に対して、非リン系界面活性剤の有効分として、０．０１～１０重量%添加し、工程２で水を植物油に対して１～１０００重量%添加し、その後３０～９０℃で５分間～５時間維持、好ましくは撹拌下に維持することは、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０%以上である植物油を得るために好ましい。工程２での撹拌の条件は回分式または連続式が好ましい。

[0032] ＜工程３＞

工程３では、工程２で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０%以上である植物油を得る。ここで、ステロール配糖体の除去率は７０%以上が好ましく、８０%以上がより好ましく、９０%以上がより好ましく、９５%以上がより好ましい。また、リン化合物の除去率は７０%以上が好ましく、８０%以上がより好ましく、９０%以上がより好ましく、９５%以上がより好ましい。

[0033] なお、本発明において、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率（%）は、以下のようにして求めたものである。また、植物油（原油及び精製油）中のステロール配糖体及びリン化合物の含量は、後述の実施例の方法で測定したものである。

[0034] ステロール配糖体の除去率（%）＝［１－（凝集物を分離した後の植物油中のステロール配糖体含量）／（植物油（原油）中のステロール配糖体含量）］×１００

[0035] リン化合物の除去率（%）＝［１－（凝集物を分離した後の植物油中のリン

化合物含量）／（植物油（原油）中のリン化合物含量）］×１００

[0036] 通常、工程１、２を経た植物油は、不溶成分を含有する凝集物を生成しており、ステロール配糖体及びリン化合物はこの凝集物中に含まれている。また、かかる凝集物は、植物油には難溶性であるが、本発明で選定した特定の非リン系界面活性剤は、かかる凝集物の水への分散能に優れることから、水相への分配が容易になるものと推察される。そのため、工程３では、固体－液体ないし液体－液体等の分離手段として知られている方法を採用して前記凝集物を除去すれば、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０％以上である植物油を得ることができる。

[0037] 具体的な分離方法として、遠心分離、静置分離、濾過、或いはこれらの組合せが挙げられる。遠心分離の場合、４０～１００℃、好ましくは４０～７０℃、１，０００～１００，０００Ｇの条件で、好ましくは５，０００～５０，０００Ｇの条件で行うことができる。

[0038] 工程３を経た植物油は、通常の精製方法に従って、処理することができる。

[0039] また、上記工程１～３を経た植物油であってビタミンＥを含むものに関しては、通常の方法に比べて、ビタミンＥを多く保持する（損失しない）ことができる。ここで、ビタミンＥの保持率としては、８０％以上が好ましく、９０％以上がより好ましく、９５％以上がより好ましい。

[0040] なお、本発明において、ビタミンＥの保持率（％）は、以下のようにして求めたものである。また、植物油（原油及び精製油）中のビタミンＥの含量は、後述の実施例の方法で測定したものである。

[0041] ビタミンＥの保持率（％）＝［（凝集物を分離した後の植物油中のビタミンＥ含量）／（植物油（原油）中のビタミンＥ含量）］×１００

[0042] 更に、本発明では、上記本発明の方法で得られた植物油に対して、工程４として、エステル反応を行うエステル化合物の製造方法が提供される。工程４のエステル反応は、公知の方法で実施することが可能である。反応は連続方式あるいはバッチ方式のいずれの反応形態も利用できるが、大量にエステ

ルを製造する場合、連続反応が有利である。触媒としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、ナトリウムアルコラート等の均一系アルカリ触媒が一般に使用されるが、イオン交換樹脂や含水酸化ジルコニウム、リン酸アルミニウム、硫酸担持ジルコニア、チタノシリケート等の固体触媒も使用することが可能である。均一系アルカリ触媒を用いる場合、一般に以下の条件で反応が行われる。反応温度は３０～９０℃、好ましくは４０～８０℃、反応圧力は、常圧から０．５ＭＰａの範囲、好ましくは常圧で行われる。

[0043] 更に、本発明では、上記本発明の方法で得られたエステル化合物に対して、工程５として、水素化反応を行うアルコール化合物の製造方法が提供される。工程５としては、脂肪酸エステル等のエステル化合物を原料として用い、水素化触媒を使用して水素化反応を行う方法が挙げられる。水素化触媒としては、一般に知られている銅系、あるいは、パラジウムや白金等の貴金属系触媒などを使用する。銅系触媒としては、銅－クロム、銅－亜鉛、銅－鉄－アルミニウム、銅－シリカ等を挙げることができる。上記何れかの触媒の存在下、液相懸濁床あるいは固定床方式等、一般に使用される何れの反応方式によっても、水素化反応を行うことが可能である。

[0044] 液相懸濁床方式で反応を行う場合、触媒量は、脂肪酸エステル等のエステル化合物に対し０．１～２０重量%が好ましいが、反応温度あるいは反応圧力に応じて、実用的な反応収率が得られる範囲内において任意に選択できる。反応温度は、好ましくは１６０～３５０℃、更に好ましくは２００～２８０℃である。反応圧力は、好ましくは０．１～３５ＭＰａ、更に好ましくは３～３０ＭＰａである。

[0045] 固定床方式で連続的に反応を行う場合、触媒は、円柱状あるいはペレット状、球状等に成形されたものを使用する。反応温度は、好ましくは１３０～３００℃、更に好ましくは１５０～２７０℃であり、反応圧力は、好ましくは０．１～３０ＭＰａである。ＬＨＳＶは、生産性及び反応性を考慮し、反応条件に応じて任意に決定される。

[0046] 実施例

次の実施例は本発明の実施について述べる。実施例は本発明の例示について述べるものであり、本発明を限定するためではない。

[0047] 以下の実施例、比較例で用いた植物油（原油）に含まれるリン化合物（ｐｐｍ）、ステロール配糖体（ｐｐｍ）、ビタミンＥ（ｐｐｍ）の量を下記表１に示す。なお、植物油（原油）及びその精製油のリン化合物含量は、基準油脂分析試験法2.4.11-2003（リン）〔（社）日本油化学会編、２００３年版〕に基づいて測定した。また、植物油（原油）及びその精製油のステロール配糖体の含量は、Lipids, 34 (11), 1231 (1999)〔アメリカ油化学会（American Oil Chemists' Society）発行〕に記載されている手法で測定した。また、ビタミンＥの含量は、基準油脂分析試験法2.4.10-2003（トコフェロール）〔（社）日本油化学会編、２００３年版〕に基づいて測定した。

[0048] [表1]

	リン化合物 (ppm)	ステロール配糖体 (ppm)	ビタミンE* (ppm)
ヤシ原油	31	45	50未満
パーム原油	21	23	720
大豆原油	130	25	1330
菜種原油	206	54	850
ひまわり原油	43	26	772

＊ビタミンEは、トコフェロールとトコトリエノールの合計値を示した。

[0049] 実施例１

反応容器として縦長の500ccセパラブルフラスコを用いた。ヤシ原油２００ｇを攪拌（

攪拌はメカニカルスターラー、直径60mmの6枚羽ステンレス製翼を使用。回転数は580回転／分）しながら６０℃に昇温し、３０％（重量%、以下、界面活性剤水溶液について同様）ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液１

．２ｇを入れて６０℃の条件下５分間攪拌した。その後、水２０ｇを添加し更に６０℃の条件下３０分間攪拌を続けて、凝集物を含む混合物を得た。得られた混合物を１５，０００Ｇで６０℃の条件下１０分間遠心分離操作（ＨＩＴＡＣＨＩ　ｈｉｍａｃ　ＣＲ２２Ｆ）を行い、デカンテーションにより凝集物を含む水相を分離し、精製ヤシ油を得た。精製ヤシ油のリン化合物含量、ステロール配糖体含量を測定し、ヤシ原油のそれと比較して除去率を求めた。

[0050] 比較例１

実施例１において、ヤシ原油の昇温温度を４０℃とし、３０％ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液１．２ｇと水２０ｇとの混合物を添加し、３０分間撹拌した。得られた混合物から、実施例１と同様にしてガム水を分離し、精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表２に示す。

[0051] 比較例２

比較例１において、ヤシ原油の昇温温度を６０℃とした以外は同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表２に示す。

[0052] [表2]

	実施例1	比較例1	比較例2
ステロール配糖体除去率(%)	80	42	46
リン化合物除去率(%)	98	95	95

[0053] 表２に示されるように、比較例１及び比較例２ではステロール配糖体を十分に除去できないが、実施例１では、ステロール配糖体及びリン化合物の両方について高い除去率が達成されている。

[0054] 実施例２～４及び比較例３～５

実施例１において、界面活性剤として３０％ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、９８％ドデシルサルフェートナトリウム水溶

液（実施例２、比較例３）、２６％ドデシルベンゼンスルホネートナトリウム水溶液（実施例３、比較例４）、５０％ドデシルベンジルジメチルアンモニウムクロリド水溶液（実施例４、比較例５）を用いた以外は、実施例２～４に関しては実施例１と同様に、比較例３～５に関しては比較例１と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表３に示す。

[0055] [表3]

表3a	実施例2	比較例3
ステロール配糖体除去率(%)	99超	36
リン化合物除去率(%)	93	92

表3b	実施例3	比較例4
ステロール配糖体除去率(%)	92	26
リン化合物除去率(%)	94	93

表3c	実施例4	比較例5
ステロール配糖体除去率(%)	82	34
リン化合物除去率(%)	88	77

[0056] 表３に示されるように、比較例３～５ではステロール配糖体を十分に除去できないが、実施例２～４では、ステロール配糖体及びリン化合物の両方について高い除去率が達成されている。

[0057] 実施例５～７

実施例１において、油脂原料としてパーム原油（実施例５）、又は菜種原油（実施例６）、又はひまわり原油（実施例７）を用いた以外は同様にして精製油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。また、ビタミンＥの保持率についても測定した。結果を表４に示す。

[0058]

[表4]

	実施例5	実施例6	実施例7
ステロール配糖体除去率(%)	99超	99超	99超
リン化合物除去率(%)	86	76	96
ビタミンE保持率(%)	96	98	99

[0059] 表４の結果から、本発明の方法は、パーム油、菜種油、及びひまわり油に対しても不純物除去に有効な操作であり、また有用成分であるビタミンＥは極めて効率的に保持されることが分かる。

[0060] 実施例８

実施例１において、油脂原料として大豆原油を用い、界面活性剤の添加量を油に対して０．３重量%（有効分）、水の添加量を油に対して２０重量%（４０ｇ）とした以外は同様にして精製油を得た。ステロール配糖体及びリン化合物除去率を実施例１と同様にして、また、ビタミンＥ保持率を実施例５等と同様にして求めた。結果を表５に示す。

[0061] [表5]

	実施例8
ステロール配糖体除去率(%)	71
リン化合物除去率(%)	71
ビタミンE保持率(%)	99超

[0062] 表５の結果から、本発明の方法は、大豆油に対しても不純物除去に有効な操作であり、また有用成分であるビタミンＥは極めて効率的に保持されることが分かる。

[0063] 実施例９

ヤシ原油２００ｇを攪拌しながら４０℃に昇温し、３０%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液１．２ｇを入れて４０℃の条件下５分間攪拌した。その後、水２０ｇを添加し更に４０℃の条件下３時間攪拌を続けた。

得られた混合物を１５，０００Ｇで１０分間遠心分離操作を行い、デカンテーションによりガム水を分離し、精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表６に示す。

[0064] [表6]

	実施例9
ステロール配糖体除去率(%)	90
リン化合物除去率(%)	92

[0065] 表６の結果から、工程２において、４０℃で、３時間の攪拌を行うことで、高いステロール配糖体及びリン化合物の除去率を示すことが分かる。

[0066] 実施例１０

ヤシ原油２００ｇを攪拌しながら９０℃に昇温し、３０％ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液１．２ｇを入れて９０℃の条件下５分間攪拌した。その後、水２０ｇを添加し更に９０℃の条件下１時間攪拌を続けた。得られた混合物を１５，０００Ｇで１０分間遠心分離操作を行い、デカンテーションによりガム水を分離し、精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表７に示す。

[0067] [表7]

	実施例10
ステロール配糖体除去率(%)	89
リン化合物除去率(%)	98

[0068] 表７の結果から、工程２において、９０℃で、１時間の攪拌を行うことで、高いステロール配糖体及びリン化合物の除去率を示すことが分かる。

[0069] 実施例１１～１６

実施例１において、界面活性剤として３０％ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、３０％ココアミドプロピルベタイン水溶液（実施例１１）、２６％ドデシルカルボベタイン水溶液（実施例１２）、２６

%ステアリルカルボベタイン水溶液（実施例１３）、４０%２－ドデシルーN－カルボキシメチルーN－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン水溶液（実施例１４）、３０%ドデシルヒドロキシスルホベタイン水溶液（実施例１５）、３０%ココアミドプロピルアミンオキシド水溶液（実施例１６）を用いた以外は、実施例１と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。また、ビタミンＥ保持率を実施例５等と同様にして求めた。結果を表８、表９に示す。

[0070] [表8]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ステロール配糖体除去率(%)	95	94	95	99超
リン化合物除去率(%)	99	98	98	99
ビタミンE保持率(%)	99超	99超	99超	99超

[0071] [表9]

	実施例15	実施例16
ステロール配糖体除去率(%)	88	92
リン化合物除去率(%)	98	94
ビタミンE保持率(%)	99超	99超

[0072] 表８、表９の結果から、両性界面活性剤を用いることで、高いステロール配糖体及びリン化合物の除去率を示すことが分かる。また有用成分であるビタミンＥは極めて効率的に保持されることが分かる。

[0073] 比較例６

実施例１において、界面活性剤として３０%ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、９９%ジパルミトイルホスファチジルコリン（比較例６）を用いた以外は、実施例１と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果

を表１０に示す。

[0074] [表10]

	比較例6
ステロール配糖体除去率(%)	55
リン化合物除去率(%)	80

[0075] 表１０に示されるように、比較例６では、ステロール配糖体を十分に除去できない。

[0076] 比較例７

実施例１において、界面活性剤として３０％ドデシルアミドプロピルカルボベタイン水溶液の代わりに、９９％ジラウリルホスフェート（比較例７）を用いた以外は、実施例１と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体除去率を求めた。結果を表１１に示す。また、表１１には、リン化合物の含量も併せて示す。

[0077] [表11]

	ヤシ原油	比較例7
ステロール配糖体除去率(%)		49
リン化合物含量(ppm)	31	144

[0078] 表１１に示されるように、比較例７では、ステロール配糖体を十分に除去できない。また、界面活性剤として使用したジラウリルホスフェートが精製油中に残存するため、リン化合物が十分に除去できない。

[0079] 比較例８

実施例１において、添加する水の量を１００重量%に増やした以外は、実施例１と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体除去率を求めた。結果を表１２に示す。また表１２には、リン化合物の除去率も併せて示す。

[0080]

[表12]

	比較例8
ステロール配糖体除去率(%)	35
リン化合物除去率(%)	98

[0081] 表１２に示されるように、水量が多い比較例８では、ステロール配糖体を十分に除去できない。

[0082] 実施例１７

実施例１において、工程２で添加する水の量を０．２ｇにした以外は、実施例１と同様にして精製ヤシ油を得た。実施例１と同様にしてステロール配糖体及びリン化合物除去率を求めた。結果を表１３に示す。

[0083] [表13]

	実施例17
ステロール配糖体除去率(%)	88
リン化合物除去率(%)	97

[0084] 表１３に示されるように、実施例１７では、実施例１と同様にステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０%以上である植物油を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記工程１乃至工程３を含む植物油の製造方法。

工程１：ステロール配糖体及びリン化合物を含有する植物油に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤又は該非リン系界面活性剤を含む溶液を添加して混合物を得る工程

工程２：工程１で得られた混合物に、当該混合物中の水の含有量が、工程１で用いた植物油に対して０．１～８０重量%となるように水を添加して、凝集物を含む混合物を得る工程

工程３：工程２で得られた混合物から、凝集物を分離することにより、ステロール配糖体及びリン化合物の除去率が夫々６０%以上である植物油を得る工程

[請求項2] 上記非リン系界面活性剤が、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート及びアルキルベンゼンスルホネートからなるアニオン性界面活性剤、並びにカルボベタイン及びスルホベタインからなる両性界面活性剤から選ばれる１種以上の非リン系界面活性剤である、請求項１記載の植物油の製造方法。

[請求項3] 上記植物油が、ヤシ油、パーム核油、パーム核オレイン、パーム核ステアリン、パーム油、菜種油、ひまわり油、大豆油、ヤトロファ油及び藻油からなる群から選ばれる１種以上の植物油である、請求項１又は２記載の植物油の製造方法。

[請求項4] 工程１において、上記植物油に、上記非リン系界面活性剤又は該界面活性剤を含む溶液を添加後、３０～９０℃で１分間～１０時間攪拌混合した後に、工程２の操作を行う、請求項１～３の何れか１項に記載の植物油の製造方法。

[請求項5] 工程１における非リン系界面活性剤を含む溶液が、非リン系界面活性剤を有効分として５重量%以上、１００重量%未満含有する溶液である、請求項１～４の何れか１項に記載の植物油の製造方法。

[請求項6] 工程１における非リン系界面活性剤を含む溶液が、非リン系界面活性剤を有効分として２０重量%以上、１００重量%未満含有する溶液である、請求項１～５の何れか１項に記載の植物油の製造方法。

[請求項7] 工程１において、上記非リン系界面活性剤又はそれを含む溶液を、上記非リン系界面活性剤の有効分として上記植物油に対して０．０１～１０重量%添加する、請求項１～６の何れか１項に記載の植物油の製造方法。

[請求項8] 請求項１～７の何れか１項に記載の方法で得られた植物油に対して、工程４として、エステル反応を行うエステル化合物の製造方法。

[請求項9] 請求項８に記載の方法で得られたエステル化合物に対して、工程５として、水素化反応を行うアルコール化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11B1/10(2006.01)i, *C11B3/16*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11B1/10, C11B3/16

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CiNii, JSTPlus(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 2002-233398 A (Ikeda Food Research Co., Ltd.), 20 August 2002 (20.08.2002), claims & US 2002/0098536 A1 & EP 1209239 A2	1-9
A	JP 2002-543088 A (Forbes Medi-Tech Inc.), 17 December 2002 (17.12.2002), claims & WO 2000/064921 A2	1-9
A	JP 2001-509836 A (Cargil Inc.), 24 July 2001 (24.07.2001), claims & US 5880300 A & US 6303803 B1 & WO 1998/033875 A1	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	Date of mailing of the international search report
24 February, 2010 (24.02.10)	09 March, 2010 (09.03.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000823

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 2000-502740 A (Eastman Chemical Co.), 07 March 2000 (07.03.2000), claims & US 5917068 A & WO 1997/024420 A1	1-9
A	SJOSTROM et al.A Method for the Preparation of Submicron Particles of Sparingly Water-Soluble Drugs by Precipitation in Oil-in-Water Emulsions. II: Influence of the Emulsifier, the Solvent, and the Drug Substance, J.Pharm.Sci., 1993, 82(6), p.584-589	1-9
A	TYLE et al.PHYTOSTEROL STABILIZED EMULSIONS: INTERFACIAL COMPLEXATION AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS, Drug Dev.Ind.Pharm., 1990, 16(10), p.1605-1618	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０００８２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11B1/10(2006.01)i, C11B3/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C11B1/10, C11B3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CiNii, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2002-233398 A(池田食研株式会社) 2002.08.20,特許請求の範囲&US 2002/0098536 A1&EP 1209239 A2	1-9
A	JP 2002-543088 A(フォーブス メディーテック インコーポレーテッド) 2002.12.17,特許請求の範囲&WO 2000/064921 A2	1-9
A	JP 2001-509836 A(カーギル, インコーポレーテッド) 2001.07.24,特許請求の範囲&US 5880300 A&US 6303803 B1&WO 1998/033875 A1	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２４．０２．２０１０	国際調査報告の発送日 ０９．０３．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９７３４ 近藤　政克 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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 2000-502740 A(イーストマン ケミカル カンパニー) 2000.03.07, 特許請求の範囲&US 5917068 A&WO 1997/024420 A1	1-9
A	SJOSTROM et al.A Method for the Preparation of Submicron Particles of Sparingly Water-Soluble Drugs by Precipitation in Oil-in-Water Emulsions. II: Influence of the Emulsifier, the Solvent, and the Drug Substance, J.Pharm.Sci.,1993,82(6),p.584-589	1-9
A	TYLE et al.PHYTOSTEROL STABILIZED EMULSIONS: INTERFACIAL COMPLEXATION AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS, Drug Dev.Ind.Pharm.,1990,16(10),p.1605-1618	1-9