

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-147860

(P2019-147860A)

(43) 公開日 令和1年9月5日(2019.9.5)

|                |             |                  |                |             |                  |
|----------------|-------------|------------------|----------------|-------------|------------------|
| (51) Int. Cl.  |             | F I              |                | テーマコード (参考) |                  |
| <b>C 1 1 C</b> | <b>3/10</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 1 1 C</b> | <b>3/10</b> | <b>4 B 0 2 6</b> |
| <b>A 2 3 D</b> | <b>9/00</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>A 2 3 D</b> | <b>9/00</b> | <b>4 C 0 8 3</b> |
| <b>A 2 3 D</b> | <b>9/02</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>A 2 3 D</b> | <b>9/02</b> | <b>4 H 0 5 9</b> |
| <b>A 6 1 K</b> | <b>8/37</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>A 6 1 K</b> | <b>8/37</b> |                  |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

|           |                            |          |                                |
|-----------|----------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-31966 (P2018-31966) | (71) 出願人 | 000000918                      |
| (22) 出願日  | 平成30年2月26日 (2018.2.26)     |          | 花王株式会社                         |
|           |                            |          | 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1<br>O号      |
|           |                            | (74) 代理人 | 110000084                      |
|           |                            |          | 特許業務法人アルガ特許事務所                 |
|           |                            | (72) 発明者 | 加瀬 実                           |
|           |                            |          | 茨城県神栖市東深芝2 O 花王株式会社研<br>究所内    |
|           |                            | (72) 発明者 | 高橋 秀和                          |
|           |                            |          | 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会<br>社研究所内   |
|           |                            | Fターム(参考) | 4B026 DG04 DH01 DL01 DP03      |
|           |                            |          | 4C083 AC421 AC422 FF01         |
|           |                            |          | 4H059 AA02 BA26 BA30 BA33 CA35 |
|           |                            |          | CA72                           |

(54) 【発明の名称】 エステル交換油脂の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】副生成物の生成を抑えながら、ジアシルグリセロールに富むエステル交換油脂を製造する方法の提供。

【解決手段】水酸化カルシウムが存在下、グリセリンと油脂とを、グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比 [ F A / G L Y ] を 2 . 1 以上として、6 0 分以上反応させる工程を含む、エステル交換油脂の製造方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

水酸化カルシウムの存在下、グリセリンと油脂とを、グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比  $[F A / G L Y]$  を 2 . 1 以上として、60 分以上反応させる工程を含む、エステル交換油脂の製造方法。

**【請求項 2】**

反応温度が 120 以上、200 以下である請求項 1 記載の製造方法。

**【請求項 3】**

水酸化カルシウムの使用量が原料の油脂に対して 0 . 03 質量 % 以上、1 質量 % 以下である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ジアシルグリセロールに富むエステル交換油脂の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ジアシルグリセロールは、食品、化粧品等の様々な産業分野で利用されている。

一般的に、ジアシルグリセロールは、グリセリンと脂肪酸とのエステル化反応、グリセリンと油脂とのグリセロリシス反応の方法により製造される。これらの製造法は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルコキシド等の化学触媒を用いた化学法と、リパーゼ等の酵素を用いた酵素法に大別される（例えば、特許文献 1）。なかでも、ナトリウム系触媒を用いたグリセロリシス法は、反応性が高いという利点がある。

20

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開平 10 - 234392 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、ナトリウム系触媒の存在下、グリセリンと油脂とをグリセロリシス反応させると、副生成物であるグリシドール脂肪酸エステルが高い割合で生成することが見出された。

30

従って、本発明は、副生成物の生成を抑えながら、ジアシルグリセロールに富むエステル交換油脂を製造する方法を提供することに関する。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究を行ったところ、グリセリンと油脂との反応を水酸化カルシウムの存在下で、且つ原料の仕込み比を所定の比率として行えば、副生成物が少ないエステル交換油脂が得られることを見出した。

**【0006】**

40

すなわち、本発明は、水酸化カルシウムの存在下、グリセリンと油脂とを、グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比  $[F A / G L Y]$  を 2 . 1 以上として、60 分以上反応させる工程を含む、エステル交換油脂の製造方法を提供するものである。

**【発明の効果】****【0007】**

本発明によれば、副生成物が少ない、ジアシルグリセロールに富むエステル交換油脂が得られる。

**【発明を実施するための形態】****【0008】**

本発明のエステル交換油脂の製造方法は、水酸化カルシウムの存在下、グリセリンと油

50

脂とを、グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比  $[FA/GLY]$  を 2.1 以上として、60 分以上反応させる工程を含むものである。

本明細書において、「油脂」と「油」とは同義であり、油脂（油）を構成する物質にはトリアシルグリセロールのみならずモノアシルグリセロールやジアシルグリセロールも含まれる。すなわち、油脂（油）は、モノアシルグリセロール、ジアシルグリセロール及びトリアシルグリセロールのいずれか 1 種以上を含むものである。

【0009】

本発明で用いられるグリセリンは、反応性の点から、純度 95 質量%以上のものが好ましい。

【0010】

グリセリンと反応させる油脂は、植物性油脂、動物性油脂のいずれでもよいが、エステル交換油の乳化特性、取り扱いのし易さの点から、液状油脂であるのが好ましい。なお、液状油脂とは、基準油脂分析試験法 2.3.8 - 2.7 による冷却試験を実施した場合、20 で液状である油脂をいう。

具体的な油脂としては、トリアシルグリセロールを主体とするものであり、例えば、菜種油、ひまわり油、とうもろこし油、大豆油、オリーブ油、米油、紅花油、綿実油、胡麻油、あまに油等の植物性油脂を挙げることができる。油脂中のトリアシルグリセロールの含有量は、90 ~ 99.5 質量%、更に 93 ~ 99 質量%であるのが好ましい。

油脂は、エステル交換油の乳化特性、取り扱いのし易さの点から、油脂を構成する脂肪酸中の不飽和脂肪酸が 70 質量%以上と多い油脂が好ましい。好ましい不飽和脂肪酸の炭素数は 14 ~ 24、更に 16 ~ 22 であるが、得られるエステル交換油脂の利用性の観点から、油脂を構成する脂肪酸中のリノレン酸が 4 質量%以上、更に 6 質量%以上と多い油脂が好ましい。

油脂は 1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0011】

グリセリンと油脂との反応は、水酸化カルシウムの存在下に行われる。

本発明で用いられる水酸化カルシウムは、反応触媒として用いられるものであればよい。グリセリンと油脂とのグリセロリシス反応の触媒に水酸化カルシウムを用いることで、副生成物であるグリシドール脂肪酸エステルの生成が大きく抑えられる。

水酸化カルシウムの使用量は、反応性の点から、原料の油脂に対して 0.03 質量%以上、また、グリシドール脂肪酸エステル低減の点から、1 質量%以下が好ましい。より好ましくは、原料の油脂に対して 0.05 ~ 0.5 質量%である。

【0012】

本発明において、グリセリンと油脂とのグリセロリシス反応を行う際のグリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比  $[FA/GLY]$  は 2.1 以上である。

グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比  $[FA/GLY]$  は、下式で表される。

$$FA/GLY = (\text{脂肪酸のモル数} + \text{モノアシルグリセロールのモル数} + \text{ジアシルグリセロールのモル数} \times 2 + \text{トリアシルグリセロールのモル数} \times 3) / (\text{グリセリンのモル数} + \text{モノアシルグリセロールのモル数} + \text{ジアシルグリセロールのモル数} + \text{トリアシルグリセロールのモル数})$$

グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比  $[FA/GLY]$  は、モノアシルグリセロール生成抑制の点から、2.1 以上、好ましくは 2.2 以上である。また、ジアシルグリセロール生成の点から、2.7 以下、好ましくは 2.6 以下である。

【0013】

反応温度は、反応速度を向上する点から、120 以上、更に 130 以上が好ましく、また、副生成物の含有量低減の点から、200 以下が好ましい。

【0014】

また、反応時間は、ジアシルグリセロール生成の点から、60 分以上であるが、120 分以上が好ましい。また、生産性の観点から 600 分以下が好ましく、420 分以下がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。

【0015】

グリセリンと油脂との反応は、反応性の点、触媒性能の低下を抑制する点から、反応原料に含まれる水を、減圧や窒素パブリング等により除いてから反応を行うのが好ましい。

また、反応は、通常、減圧下でも常圧でもよい。減圧下で行う場合の圧力は、限定されないが400Pa以上が好ましい。また、常圧で行う場合、得られるエステル交換油脂の酸化を抑制するため、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

グリセロリシス反応終了後は、水酸化カルシウムを中和、濾過等により除去するのが好ましい。

【0016】

本発明の方法により得られるエステル交換油脂には、ジアシルグリセロールの他、トリアシルグリセロールが含まれ、また、これらに比して量的には少ないが、未反応のグリセリン、モノアシルグリセロールが含まれる。

一方、本発明の方法によれば、グリシドール脂肪酸エステルの生成を抑えることができる。

グリシドール脂肪酸エステルは、ドイツ脂質科学会標準法C - I I I 18(09)(D G F S t a n d a r d M e t h o d s 2009(14. S u p p l e m e n t), C - I I I 18(09), "E s t e r - b o u n d 3 - c h l o r o p r o p a n e - 1, 2 - d i o l (3 - M C P D e s t e r s) a n d g l y c i d o l (g l y c i d y l e s t e r s)" )記載の方法にて測定することができる。本測定方法は、3 - クロロプロパン - 1, 2 - ジオールエステル(M C P Dエステル)並びにグリシドール及びそのエステルの測定方法である。本発明においては、グリシドールのエステルを定量するため、当該標準法7.1記載のオプションA("7.1 O p t i o n A : D e t e r m i n a t i o n o f t h e s u m o f e s t e r - b o u n d 3 - M C P D a n d g l y c i d o l")の方法を用いる。測定方法の詳細は実施例に記載した。

グリシドール脂肪酸エステルとM C P Dエステルとは異なる物質ではあるが、本明細書においては、上記測定方法にて得られた値をもってグリシドール脂肪酸エステル含有量とする。

【0017】

本発明の方法により得られるエステル交換油脂中のグリシドール脂肪酸エステルの含有量は、50ppm以下が好ましく、20ppm以下がより好ましい。

【0018】

本発明の方法により得られるエステル交換油脂は、ジアシルグリセロールに富むものであるが、低温での流動性、乳化特性の点から、その含有量は、25~40質量%が好ましい。

また、同様の点から、エステル交換油脂におけるモノアシルグリセロールは少ないことが好ましく、その含有量は、10質量%以下、更に7質量%以下が好ましい。

【0019】

本発明の方法により得られるエステル交換油脂は、必要に応じて精製工程を行って、一般の食用油脂と同様に使用することができる。

【実施例】

【0020】

以下の実施例において、「%」は「質量%」を意味する。

【0021】

〔分析方法〕

(i) グリセリド組成の測定

遠心分離が可能な試験管に反応生成物のサンプルを約3g採取し、3000r/minで10分間遠心分離を行い、沈降した触媒を除去した。次いで、ガラス製サンプル瓶に、上層を約10mgとトリメチルシリル化剤(「シリル化剤TH」、関東化学製)0.5m

10

20

30

40

50

Lを加え、密栓し、70 で15分間加熱した。これに水1.5 mLとヘキサン1.5 mLを加え、振とうした。静置後、上層をガスクロマトグラフィー（GLC）に供して、グリセリド組成の分析を行った。

#### 【0022】

(ii) グリシドール脂肪酸エステルの測定（ドイツ脂質科学会（DGF）標準法C - I I I 18（09） オプションA 準拠）

フタ付試験管に油脂サンプル約100 mgを計量し、内標（3 - MCPD - d5 / t - ブチルメチルエーテル）50  $\mu$ L、t - ブチルメチルエーテル / 酢酸エチル混合溶液（体積比8 : 2）500  $\mu$ L、及び0.5 Nナトリウムメトキシド1 mLを添加して攪拌した後、10分間静置した。ヘキサン3 mL、3.3%酢酸 / 20%塩化ナトリウム水溶液3 mLを添加し攪拌した後、上層を除去した。更にヘキサン3 mLを添加し攪拌した後、上層を除去した。フェニルボロン酸1 g / 95%アセトン4 mL混合液を250  $\mu$ L添加して攪拌した後、密栓し、80 で20分間加熱した。これにヘキサン3 mLを加え攪拌した後、上層をガスクロマトグラフ - 質量分析計（GC - MS）に供して、グリシドール脂肪酸エステルの定量を行った。

10

#### 【0023】

##### 〔実施例1〕

グリセロリシス反応の原料となる脱臭菜種油974 g及びグリセリン25.3 gを、攪拌羽根（90 mm  $\times$  24 mm）を取り付けた2 L 4ツ口フラスコに入れた。グリセリン基のモル数に対する脂肪酸基のモル数の比 [FA / GLY] は2.4であった。

20

次に、400 r / minで攪拌しながら、70、400 Paの条件で30分間減圧脱水した。次に、常圧に戻し、触媒として水酸化カルシウム1.0 gを添加した。次に、8000 Paの減圧下で、温度140 の条件にてグリセロリシス反応を行った。

反応開始から300分でジアシルグリセロール含量が平衡に達した後、100 以下に冷却し、中和剤（75%リン酸水溶液）を1.26 g添加して、触媒を中和して反応生成物を得た。

表1に反応条件及び得られた反応生成物の分析値を示した。

#### 【0024】

##### 〔実施例2〕

温度を170 とし、反応時間が240分であった以外は、実施例1と同様にグリセロリシス反応を行い、反応生成物を得た。

30

表1に反応条件及び得られた反応生成物の分析値を示した。

#### 【0025】

##### 〔実施例3〕

触媒量を0.25 g、温度を250 とし、反応時間が60分、中和剤の添加量が0.32 gであった以外は、実施例1と同様にグリセロリシス反応を行い、反応生成物を得た。

表1に反応条件及び得られた反応生成物の分析値を示した。

#### 【0026】

##### 〔比較例1〕

実施例1と同様の原料に対し、常圧で触媒としてナトリウムメチラート0.73 gを添加した後、70、400 Paの条件で30分間減圧脱水した。その後、8000 Paの減圧下で、温度140 の条件にてグリセロリシス反応を行った。反応開始から120分でジアシルグリセロール含量が平衡に達した後、100 以下に冷却し、中和剤（50%クエン酸水溶液）を2.3 g添加して、触媒を中和して反応生成物を得た。

40

表1に反応条件及び得られた反応生成物の分析値を示した。

#### 【0027】

##### 〔比較例2〕

実施例1と同様の原料に対し、常圧で触媒として33%水酸化ナトリウム1.5 gを添加した後、70、400 Paの条件で30分間減圧脱水した。その後、8000 Paの

50

減圧下で、温度 140 の条件にてグリセロリシス反応を行った。反応開始から 60 分でジアシルグリセロール含量が平衡に達した後、100 以下に冷却し、中和剤（50%クエン酸水溶液）を 1.9 g 添加して、触媒を中和して反応生成物を得た。

表 1 に反応条件及び得られた反応生成物の分析値を示した。

【0028】

【表 1】

|       | 実施例 1         |            | 実施例 2    | 実施例 3    | 比較例 1      | 比較例 2    |
|-------|---------------|------------|----------|----------|------------|----------|
|       | FA/GLY        | [mol/mol]  |          |          |            |          |
| 反応条件  | 触媒種           | [-]        | 水酸化カルシウム | 水酸化カルシウム | ナトリウムメチラート | 水酸化ナトリウム |
|       | 触媒添加量         | [%対油]      | 0.100    | 0.025    | 0.073      | 0.050    |
|       |               | [mol/kg-油] | 0.0135   | 0.0034   | 0.0135     | 0.0125   |
|       | 温度            | [°C]       | 140      | 250      | 140        | 140      |
|       | 時間            | [分]        | 300      | 60       | 120        | 60       |
| 反応生成物 | DAG含量         | [%]        | 35       | 35       | 36         | 35       |
|       | MAG含量         | [%]        | 4.7      | 4.7      | 4.7        | 4.7      |
|       | FA/GLY        | [mol/mol]  | 2.4      | 2.4      | 2.4        | 2.4      |
|       | グリシドール脂肪酸エステル | [ppm]      | 10       | 12       | 153        | 336      |

DAG: ジアシルグリセロール

MAG: モノアシルグリセロール

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

表 1 より明らかなように、実施例 1 ～ 3 のように水酸化カルシウムを触媒としてグリセロリシス反応を行うと、グリシドール脂肪酸エステル濃度の低い反応生成物を得られることが判った。また、反応温度を低くする程、グリシドール脂肪酸エステルの副生成は抑制された。

これに対して、ナトリウムメチラート又は水酸化ナトリウムを触媒としてグリセロリシス反応を行った比較例 1 及び 2 では、グリシドール脂肪酸エステルの副生成が多くなることが判った。