(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
2006 年6 月22 日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064643 A1

(51) 国際特許分類:
C11B 3/02 (2006.01) *C11C 3/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021551

(22) 国際出願日: 2005 年11 月24 日 (24.11.2005)

(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 2004-365290
2004 年12 月17 日 (17.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ライオン株式会社 (LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７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): 田中嘉郎 (TANAKA, Yoshiro). 和泉二郎 (IZUMI, Jiro).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋１丁目８番３０号ＯＡＰタワー２６階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING FATS AND OILS

(54) 発明の名称: 油脂の製造方法

(57) **Abstract:** A free fatty acid contained in raw fats and oils is esterified by adding an alcohol to the raw fats and oils and bringing the mixture into contact with an acid gel-type cation exchange resin. According to this production process, the esterification efficiency of the free fatty acid can be improved as compared with the conventional process using an acid-type solid cation exchange resin. When the raw fats and oils contain metal ions, the metal ions can be removed by the acid gel-type cation exchange resin. Further, according to the production process of the present invention, even when the raw fats and oils contain useful components such as carotene and tocotrienol, a deterioration and disappearance thereof can be prevented.

(57) 要約: 原料油脂にアルコールを添加し、これを酸性ゲル型カチオン交換樹脂に接触させることにより、前記原料油脂中の遊離脂肪酸をエステル化する。これにより、従来の酸型固形陽イオン交換樹脂を用いた方法に比べて、遊離脂肪酸のエステル化効率を向上させることができる。また、前記原料油脂に金属イオンが含まれている場合は、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂により除去することが可能である。そして、本発明の製造方法では、前記原料油脂にカロテンやトコトリエノール等の有用成分が含まれていても、これらの変質および消失を防止できる。

WO 2006/064643 A1

明 細 書

油脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、油脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] パーム油等の油脂には、リパーゼによるトリグリセリドの加水分解により、遊離脂肪酸が存在する。従来、油脂中の遊離脂肪酸の含量を低減する方法として、アルカリ水溶液による中和、吸着剤による除去、酸触媒によるプレエステル化等の手法がとられていた。

[0003] 例えば、ゼニス法による油脂中の遊離脂肪酸のアルカリ脱酸方法(特許文献1参照)やハイドロキシアパタイトを用いて遊離脂肪酸を吸着除去する方法(特許文献2参照)が提案されている。しかしながら、これらの方法には、油脂自体の損失が多く、また、工業的な設備等の規模が大きくなるという問題があった。

[0004] また、脂肪族および芳香族スルホン酸の少なくとも一方を触媒として使用する、油脂中の遊離脂肪酸のプレエステル化法が提案されている(特許文献3参照)。しかしながら、この方法には、油脂に含有される金属イオンを除去できないという問題があった。また、この問題に加え、この方法では、有用成分であるカロテンやトコトリエノール等が油脂に含まれている場合に、それらを分解(消失)、変質させてしまうという問題があった。

[0005] そして、これらの問題を解決するために、酸型固形陽イオン交換樹脂を用いる方法が提案されている(特許文献4参照)。この方法は、酸性エステル化触媒の存在下、低級1価アルコールで油脂を処理することにより、油脂中の遊離脂肪酸の含量を低減する方法であり、前記触媒として酸型固形陽イオン交換樹脂を使用する。この方法によれば、遊離脂肪酸の含量を低減すると共に金属イオンの除去もでき、カロテン等の有用成分の喪失が少なく、かつ必要以上に実施規模が大きくなることもない。しかしながら、この方法であっても、遊離脂肪酸のエステル化効率は十分ではない。

特許文献1:特開平4－370195号公報

特許文献2:特開昭63－97696号公報

特許文献3:特開昭61－140544号公報

特許文献4:特開昭61－168696号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明は、油脂中の遊離脂肪酸のエステル化効率をさらに向上することが可能な油脂の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記目的を達成するために、本発明の製造方法は、原料油脂中の遊離脂肪酸をアルコールでエステル化する工程を有する油脂の製造方法であって、前記エステル化工程が、前記原料油脂にアルコールを添加し、これを酸性ゲル型カチオン交換樹脂に接触させる工程である油脂の製造方法である。

発明の効果

[0008] このように、本発明の油脂の製造方法は、油脂中の遊離脂肪酸のエステル化に用いる触媒として、酸性ゲル型カチオン交換樹脂を使用することを特徴とする。これにより、本発明の製造方法は、従来の酸型固形陽イオン交換樹脂を用いた方法に比べて、遊離脂肪酸のエステル化効率を向上することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の製造方法が、従来の酸型固形陽イオン交換樹脂を用いた方法に比べて、遊離脂肪酸のエステル化効率を向上できる理由は明らかではないが、そのメカニズムは次のように推察される。すなわち、酸型固形陽イオン交換樹脂を用いる従来法では、遊離脂肪酸のエステル化で発生した水分が、前記交換樹脂に付着若しくは吸着し、この結果、前記交換樹脂の触媒能が低下すると考えられる。これに対し、本発明の製造方法では、酸性ゲル型カチオン交換樹脂を使用するため、遊離脂肪酸のエステル化で発生した水分が、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂に水和水として取り込まれ、触媒能の低下を防止すると考えられる。なお、このメカニズムは、あくまでも推察であって、本発明を制限するものではない。

[0010] また、本発明の油脂の製造方法によれば、例えば、前記原料油脂に金属イオンが含まれている場合は、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂により除去することが可能である。そして、本発明の製造方法では、前記原料油脂にカロテンやトコトリエノール等の有用成分が含まれている場合、これらの変質および消失を防止できる。

[0011] 本発明の製造方法において、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂に含まれる樹脂としては、母剤がスチレン系であることが好ましく、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂に含まれる架橋剤としては、ジビニルベンゼンが好ましい。また、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂の架橋度(架橋剤の含有割合)は、特に制限するものではないが、3～10重量%の範囲であることが好ましい。すなわち、3重量%以上であれば、樹脂強度の点でより好ましく、また、10重量%以下であれば、遊離脂肪酸のエステル化効率をさらに向上させることが可能となる。なお、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂の架橋度は、より好ましくは、3～9重量%の範囲であり、さらに好ましくは、4～8重量%の範囲である。中でも、遊離脂肪酸のエステル化効率が最も高く、且つ、原料油脂にカロテンやトコトリエノール等の有用成分が含まれている場合に、これらの変質および消失を十分に抑制し、樹脂の機械的強度が十分に優れる架橋度4重量%のものが特に好ましい。なお、本発明における「ゲル型カチオン交換樹脂」とは、一般に、粒子内部が均一な架橋高分子で構成されているカチオン交換樹脂を意味する。

[0012] 本発明の製造方法において、前記エステル化工程は、前記アルコールを添加した前記原料油脂を、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂を充填したカラムに通過させる工程であることが好ましい。前記原料油脂の前記カラムの通過において、遊離脂肪酸のエステル化効率をさらに向上させる見地から、前記カラム温度は、例えば、40～70℃の範囲であり、好ましくは、50～65℃の範囲であり、より好ましくは、60～65℃の範囲である。また、前記原料油脂の前記カラム滞留時間は、例えば、60～480分の範囲であり、好ましくは、100～360分の範囲であり、より好ましくは、100～240分の範囲である。

[0013] 本発明の製造方法において、前記アルコールの添加量は、前記原料油脂の脂肪酸分布等により適宜決定されるが、例えば、前記原料油脂100重量部に対して、5～30重量部の範囲であり、好ましくは、前記原料油脂100重量部に対して、10～28重

量部の範囲であり、より好ましくは、前記原料油脂100重量部に対して、15～26重量部の範囲である。

[0014] 本発明の製造方法において、前記アルコール中の水分量は、低いほど好ましく、例えば、1500ppm以下であり、好ましくは、1000ppm以下であり、より好ましくは、600ppm以下である。また、前記アルコール中の水分量の下限は、特には制限されないが、例えば、検出限界程度(0ppm)であり、好ましくは100ppm程度である。

[0015] 本発明の製造方法において、前記アルコールとしては、例えば、低級1価アルコールを使用することが好ましい。前記低級1価アルコールとしては、炭素数が1～4のものが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。この中でも、メタノールを使用することが好ましい。

[0016] 本発明の製造方法では、さらに、前記原料油脂に金属イオンが含まれている場合、前記エステル化工程において除去することが好ましい。前記原料油脂に含有される金属イオンとしては、例えば、銅イオン、鉄イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等がある。

[0017] 本発明の製造方法において、さらに、前記エステル化工程により遊離脂肪酸がエステル化された油脂に対しアルコールを加えてアルコリシスするアルコリシス工程を有することが好ましい。

[0018] 本発明の製造方法に使用する前記原料油脂としては、特に制限されず、例えば、牛脂、ヤシ油、パーム油、パーム核油、ナタネ油、大豆油、ひまわり油、コーン油等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、若しくは二種類以上を併用してもよい。また、前記原料油脂として、カロテン、トコフェロール、トコトリエノール等の有用成分を含んでいるものを使用することが好ましい。中でも、カロテン、トコトリエノールを多く含んでいるパーム油を使用することが、特に好ましい。なお、本発明においては、エステル化工程に供する前の油脂を「原料油脂」とし、エステル化工程に供した後の油脂を「精製油脂」とする。

[0019] つぎに、本発明の製造方法について、例を挙げて説明する。

[0020] 前述のとおり、本発明の製造方法では、原料油脂にアルコールを添加し、これを酸

性ゲル型カチオン交換樹脂に接触させるエステル化工程により、前記原料油脂中の遊離脂肪酸をエステル化する。なお、本発明の製造方法の適用前に、前記原料油脂に脱ガム処理を施してもよい。前記脱ガム処理は、例えば、前記原料油脂に温水を加えてリン脂質を水和させたり、無機酸や加熱処理による凝集を行ってから沈降分離若しくは遠心分離を行って、ガム質を除去することで行うことができる。

[0021] 前記原料油脂は、前述のとおりである。

[0022] 前記アルコールの添加量および前記アルコール中の水分量は、前述のとおりである。なお、前述のとおり、前記アルコールとして、メタノールを使用することが好ましい。

[0023] 前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂としては、例えば、スチレン－ジビニルベンゼンコポリマーのスルホン化物等が挙げられる。市販の前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂としては、例えば、三菱化学社製の商品名ダイヤイオンSK104、同SK106、同SK 1Bおよび同SK110、ダウケミカル社製の商品名ダウエックス、ローム・アンド・ハース社製の商品名アンバーライト等を挙げることができる。前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂の架橋度は、前述のとおりである。なお、前処理として、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂を、洗浄用アルコールで洗浄しておくことが好ましい。前記洗浄用アルコールとしては、前述の原料油脂に添加するアルコールと同様のものを使用することが好ましい。前記洗浄は、洗浄の前後で前記洗浄用アルコール中の水分量が変化しなくなるまで行うことが好ましい。これにより、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂中の水分が、前記洗浄用アルコールで置換され、遊離脂肪酸のエステル化をさらに効率よく行うことができるようになる。具体的には、例えば、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂を、その容量の2～5倍量の前記洗浄用アルコールで洗浄すればよい。

[0024] つぎに、前記原料油脂に前記アルコールを添加し、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂に接触させることにより、前記原料油脂中の遊離脂肪酸をエステル化することができる。前述のとおり、本発明の製造方法では、このエステル化工程が、前記アルコールを添加した前記原料油脂を、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂を充填したカラムに通過させる工程であることが好ましい。この場合における前記カラム温度および前記原料油脂の前記カラム滞留時間は、前述のとおりである。

[0025] 前記エステル化工程により得られる油脂(以下、「精製油脂」と言う)において、その脱酸率は、特に制限するものではないが、例えば、70%以上であり、好ましくは、80%以上であり、より好ましくは、90%以上である。なお、前記脱酸率は、原料油脂中の全遊離脂肪酸に対するエステル化された遊離脂肪酸の割合(重量%)を意味し、例えば、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0026] また、前記原料油脂に金属イオンが含まれている場合には、前記精製油脂において、その金属イオン濃度が検出限界以下となっていることが好ましい。なお、前記金属イオン濃度は、例えば、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0027] そして、前記原料油脂にカロテン、トコトリエノールが含まれている場合には、前記精製油脂において、そのカロテン消失率およびトコトリエノール変質率は、ともに10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは、ともに6重量%以下であり、さらに好ましくは、ともに4重量%以下である。なお、前記カロテン消失率およびトコトリエノール変質率は、例えば、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0028] 前述のとおり、本発明の製造方法は、さらに、前記精製油脂に対しアルコールを加えてアルコリシスするアルコリシス工程を有してもよい。なお、前記アルコリシス工程を行う場合においては、それに先立って、脱水工程が必要となる場合がある。すなわち、前記精製油脂には、遊離脂肪酸のエステル化で発生した水分が含まれている。この水分量は、原料油脂中の遊離脂肪酸量およびエステル化率に依存する。原料油脂があまり劣化していない場合、原料油脂中の遊離脂肪酸濃度は、例えば、5重量%以下であり、エステル化で発生する水分量は、例えば、5000ppm以下となる。この程度の水分量であれば、後述のアルコリシス工程においてアルカリ触媒を増量することで、十分な反応率を達成できる。しかし、これ以上水分が増加すると、十分な反応率の達成が困難となるおそれがある。この場合には、先に前記精製油脂中の水分を脱水する脱水工程を実施することが好ましい。前記脱水の方法としては、例えば、真空下での薄膜蒸留、大気圧下150℃での蒸発および過剰メタノールを精製油脂に添加混合して静置分離し、上層のメタノール層(この層は、水分を多く含有する)を除く等の方法が挙げられる。

[0029] 前記精製油脂に対しアルコールを加えてアルコリシスすると、前記精製油脂中のト

リグリセリドが分解し、脂肪酸低級アルキルエステルを主成分とする油相と、グリセリンを主成分とする相に分離する。この分離の際、前記精製油脂にカロテンやトコトリエノール等の有用成分が含まれている場合には、前記油相に移行する。前記アルコリシス用のアルコールとしては、メタノール等の低級アルコールが好ましい。前記アルコリシス用のアルコールの添加量は、前記精製油脂100重量部に対して、例えば、5～50重量部の範囲であり、好ましくは、10～40重量部の範囲である。前記アルコリシスの温度は、例えば、50～100℃の範囲、好ましくは、60～80℃の範囲であり、前記アルコリシスの反応時間は、例えば、15～90分の範囲、好ましくは、40～70分の範囲である。また、前記アルコリシスは、触媒存在下で行うことが好ましい。前記触媒としては、アルカリ触媒が好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート等が使用できる。前記触媒の添加量は、前記精製油脂100重量部に対して、例えば、0．1～0．5重量部の範囲であり、好ましくは、0．2～0．3重量部の範囲である。前記精製油脂に対し前記アルコリシスを行えば、エステル歩留りが向上し、酸化安定性に優れたアルキルエステルを得ることができる。また、カロテンやトコトリエノール等の有用成分を回収する場合には、そのほとんどが変質、消失していないため、回収率が向上する。

[0030] 本発明の製造方法によって製造される油脂の用途は、何ら制限されないが、例えば、さらに、エステル交換反応を行うことができ、得られたエステルは、例えば、軽油と混合することでバイオジーゼル燃料として使用できる。また、前記エステルを、さらに、エチレンオキシド付加、水素付加、高級アルコール化またはスルホン化等を行うことで、界面活性剤を合成し、例えば、洗浄剤として用いることができる。

[0031] つぎに、本発明の実施例について、比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例および比較例によって制限されるものではない。なお、下記実施例および比較例における各特性の測定方法は、以下に示すとおりである。

[0032] (1)脱酸率

試料(油脂、以下同じ)中に含まれる水分やメタノールをエバポレータで除去した後、無水硫酸ナトリウムをひいたろ紙を通過させて各試料を前処理する。前記前処理後の各試料5～10g(Wt1)を正確にはかり、200mL三角フラスコに入れる。そこに、中

和アルコールを約50mL加えて試料を溶解する。指示薬としてフェノールフタレインを数滴加えた後、1／10規定KOH溶液で滴定する。この滴定数(mL)から、下記式(1)により、酸価を算出する。

[0033] 酸価(mgKOH／g)＝A／B ・・・(1)

A:1／10規定KOHの滴定数×滴定液のファクター

B:試料重量(Wt1)

[0034] この測定を、精製油脂と原料油脂について行い、下記式(2)により、脱酸率を算出する。

[0035] 脱酸率(%)＝{(C1－C2)／C1}×100 ・・・(2)

C1:原料油脂の酸価(mgKOH／g)

C2:精製油脂の酸価(mgKOH／g)

[0036] (2)カロテン消失率

前記脱酸率測定方法と同様にして、試料を前処理する。前記前処理後の各試料0．1g(Wt2)を正確に測量し、これをメスフラスコに入れ、シクロヘキサンで50mLにメスアップし、試料溶液とする。この試料溶液を分光光度計の測定セルに入れ、波長448nmの吸光度Abを測定する。この測定値から、下記式(3)により、カロテン濃度を算出する。

[0037] カロテン濃度(ppm)＝D×200／E ・・・(3)

D:吸光度Ab

E:試料重量(Wt2)

[0038] この測定を、精製油脂と原料油脂について行い、下記式(4)により、カロテン消失率を算出する。

[0039] カロテン消失率(%)＝{(F1－F2)／F1}×100 ・・・(4)

F1:原料油脂のカロテン濃度(ppm)

F2:精製油脂のカロテン濃度(ppm)

[0040] (3)トコトリエノール変質率

前記脱酸率測定方法と同様にして、試料を前処理する。前記前処理後の各試料0．5gを正確に測量し、これをメスフラスコに入れ、メタノールで50mLにメスアップし、

試料溶液とする。一方、標準品トコフェロール(α、β、γ、δ)の各々について、所定の濃度となるように標準溶液を作製する。前記標準溶液を、下記条件でHPLC分析し、各トコフェロールの検量線を予め作成する。なお、各トコトリエノール感度(α、β、γ、δ)は、各トコフェロール感度と同じとした。つぎに、前記試料溶液を同様にして分析し、前記検量線から各濃度を算出し、合計して、総トコトリエノール濃度(ppm)を得る。

[0041] HPLCカラム条件

カラム :デュポン社製、商品名Zorbax ODS

4.6φ×250mm、粒子径5μm

溶離液 :メタノール/水=98/2(v/v)

流速 :0.65mL/分

検出器 :UV284nm

サンプル量:20μL

[0042] この測定を、精製油脂と原料油脂について行い、下記式(5)により、トコトリエノール変質率を算出する。

[0043] トコトリエノール変質率(%)=[(T1-T2)/T1]×100

・・・(5)

T1:原料油脂の総トコトリエノール濃度(ppm)

T2:精製油脂の総トコトリエノール濃度(ppm)

[0044] (4)金属イオン濃度

試料の金属イオン濃度を、灰化処理後に原子吸光法により測定した。

実施例 1

[0045] 原料油脂(パーム油:マレーシア産の粗パーム油を脱ガム処理したもの;酸価6～10、ヨウ素価50)100重量部に99.5体積%メタノール20重量部を添加し、加熱器にて60℃に加熱し、酸性ゲル型カチオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名ダイヤイオンSK104、架橋度(ジビニルベンゼン)4重量%;1.5L)を充填したカラム(直径8cm、長さ30cm)を通し、精製油脂を得た。前記カラム温度は、60℃、前記原料油脂(2kg)の前記カラム滞留時間は、120分とした。なお、前記酸性ゲル型カチオン交換樹

脂は、予め4倍量(体積)のメタノールで洗浄した。

実施例 2

[0046] メタノールの添加量を、原料油脂100重量部に対して10重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

実施例 3

[0047] メタノールの添加量を、原料油脂100重量部に対して30重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

実施例 4

[0048] 酸性ゲル型カチオン交換樹脂として、架橋度6重量%のもの(三菱化学社製、商品名ダイヤイオンSK106)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

実施例 5

[0049] 酸性ゲル型カチオン交換樹脂として、架橋度8重量%のもの(三菱化学社製、商品名ダイヤイオンSK 1B)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

実施例 6

[0050] 酸性ゲル型カチオン交換樹脂として、架橋度10重量%のもの(三菱化学社製、商品名ダイヤイオンSK110)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

[0051] (比較例1)

原料油脂(パーム油;実施例1と同様)100重量部に99.5体積%メタノール20重量部を添加し、硫酸(油脂に対し重量1.0%添加)を触媒として、60℃で120分間攪拌しながら、前記原料油脂中の遊離脂肪酸をエステル化して、精製油脂を得た。

[0052] (比較例2)

酸性ゲル型カチオン交換樹脂に代えて、酸型固形陽イオン交換樹脂(三菱化学社製、商品名ダイヤイオンPK208、架橋度4重量%)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

[0053] （比較例3）

酸性ゲル型カチオン交換樹脂に代えて、酸型固形陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名ダイヤイオンPK212、架橋度6重量%）を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

[0054] （比較例4）

酸性ゲル型カチオン交換樹脂に代えて、酸型固形陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名ダイヤイオンPK216、架橋度8重量%）を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、精製油脂を得た。

[0055] 前記実施例1～6および比較例1～4で得られた精製油脂の脱酸率、カロテン消失率およびトコトリエノール消失率を、前述の方法により測定した。その測定結果を、下記表1および表2に示す。なお、下記表1は、実施例1～6についての前記測定結果であり、下記表2は、比較例1～4についての前記測定結果である。また、実施例1については、金属イオン濃度も測定した。その測定結果を、下記表3に示す。下記表1および2における水分含有量は、メタノール洗浄による処理前のカチオン交換樹脂中の水分量を示している。

[0056] [表1]

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
メタノール添加量（重量部）	20	10	30	20	20	20
カチオン交換樹脂	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル
架橋度（重量%）	4	4	4	6	8	10
水分含有量（%）	57～67	57～67	57～67	47～57	43～50	35～45
脱酸率（%）	95	70	96	80	70	20
カロテン消失率（%）	3	3	3	2	2	1
トコトリエノール変質率（%）	5	5	5	4	3	2

[0057] [表2]

	比較例			
	1	2	3	4
メタノール添加量（重量部）	20	20	20	20
カチオン交換樹脂	（硫酸）	固形	固形	固形
架橋度（重量%）	−	4	6	8
水分含有量（%）	−	−	−	−
脱酸率（%）	40	10	10	10
カロテン消失率（%）	90	1	1	1
トコトリエノール変質率（%）	50	2	2	2

[0058] [表3]

金属イオン	原料油脂（ｐｐｍ）	精製油脂
銅イオン	０．１	検出限界以下
鉄イオン	３．０	検出限界以下
ナトリウムイオン	３．３	検出限界以下
カリウムイオン	２．３	検出限界以下
カルシウムイオン	２．５	検出限界以下
マグネシウムイオン	２．５	検出限界以下

[0059] 上記表1および表2より、実施例1～6で得られた精製油脂は、比較例1で得られた精製油脂と比べて、カロテン消失率およびトコトリエノール変質率が低いことがわかった。また、実施例1～6で得られた精製油脂は、比較例2～4で得られた精製油脂と比べて、脱酸率が高いことがわかった。

[0060] また、上記表3からわかるように、本発明の製造方法によって、金属イオン濃度は、検出限界以下となった。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の製造方法によれば、原料油脂中の遊離脂肪酸を効率的にエステル化でき、原料油脂に金属イオンが含まれている場合は、それも除去することが可能であり、さらに、原料油脂にカロテンやトコトリエノール等の有用成分が含まれている場合は、その変質および消失を防止できる。よって、本発明の製造方法を、例えば、パーム油等に適用すれば、酸化安定性に優れ、且つ、カロテンやトコトリエノール等の有用

成分に富んだ油脂を得ることができる。

[0062] 本発明の製造方法によって得られた油脂は、さらにエステル交換反応を行うことができ、得られたエステルは、例えば、軽油と混合することでバイオジーゼル燃料として使用できる。また、前記エステルを、さらに、エチレンオキシド付加、水素付加、高級アルコール化またはスルホン化等に供することで、界面活性剤を合成し、例えば、洗浄剤として用いることができる。

請求の範囲

[1] 原料油脂中の遊離脂肪酸をアルコールでエステル化する工程を有する油脂の製造方法であって、前記エステル化工程が、前記原料油脂にアルコールを添加し、これを酸性ゲル型カチオン交換樹脂に接触させる工程である油脂の製造方法。

[2] 前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂の架橋度が、3～10重量%の範囲である請求項1記載の油脂の製造方法。

[3] 前記エステル化工程が、前記アルコールを添加した前記原料油脂を、前記酸性ゲル型カチオン交換樹脂を充填したカラムに通過させる工程である請求項1記載の油脂の製造方法。

[4] 前記原料油脂の前記カラムの通過において、前記カラム温度が40～70℃の範囲である請求項3記載の油脂の製造方法。

[5] 前記原料油脂の前記カラムの通過において、前記原料油脂の前記カラム滞留時間が100～480分の範囲である請求項3記載の油脂の製造方法。

[6] 前記アルコールの添加量が、前記原料油脂100重量部に対して、5～30重量部の範囲である請求項1記載の油脂の製造方法。

[7] 前記アルコール中の水分量が、1500ppm以下である請求項1記載の油脂の製造方法。

[8] 前記アルコールが、メタノールを含む請求項1記載の油脂の製造方法。

[9] 前記エステル化工程において、さらに、前記油脂に含有される金属イオンを除去する請求項1記載の油脂の製造方法。

[10] さらに、前記エステル化工程により遊離脂肪酸がエステル化された油脂に対し、アルコールを加えてアルコリシスするアルコリシス工程を有する請求項1記載の油脂の製造方法。

[11] 前記原料油脂として、牛脂、ヤシ油、パーム油、パーム核油、ナタネ油、大豆油、ひまわり油およびコーン油からなる群から選択される少なくとも一つを使用する請求項1記載の油脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/021551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C11B3/02(2006.01), ***C11C3/08***(2006.01)

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)
C11B3/02(2006.01), ***C11C3/08***(2006.01)

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAP(STN), JICST FILE(JOIS), ELSEVIER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 51-147532 A (The Lion Fat & Oil Co., Ltd.), 17 December, 1976 (17.12.76), Claims & GB 1515238 A	1-11
Y	STANCHER et al., Metilazione in fiala di miscele di acidi grassi C_6-C_{22} con metanolo e resina a scambio cationico. Applicazione agli acidi grassi liberi dei formaggi, Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, 1982, 59(12), pages 619 to 622	1-11
Y	JERÁBEK et al., POLYMER MATRIX INFLUENCE ON ION EXCHANGE RESIN-CATALYZED REACTIONS, J.Mol.Catal., 1987, 39(2), pages 161 to 167	1-11

☐ 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
17 January, 2006 (17.01.06)	24 January, 2006 (24.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２１５５１

A． 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. *C11B3/02(2006.01), C11C3/08(2006.01)*

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. *C11B3/02(2006.01), C11C3/08(2006.01)*

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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）

CAP(STN), JICST ファイル(JOIS), ELSEVIER

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 51-147532 A(ライオン油脂株式会社) 1976.12.17,特許請求の範囲&GB 1515238 A	1-11
Y	STANCHER et al.Metilazione in fiala di miscele di acidi grassi C_6-C_{22} con metanolo e resina a scambio cationico.Applicazione agli acidi grassi liberi dei formaggi,Rivista Italiana delle Sostanze Grasse,1982,59(12),p.619-622	1-11
Y	JERÁBEK et al.POLYMER MATRIX INFLUENCE ON ION EXCHANGE RESIN-CATALYZED REACTIONS,J.Mol.Catal.,1987,39(2),p.161-167	1-11

☐ 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 １７．０１．２００６	国際調査報告の発送日 ２４．０１．２００６
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