



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C12P 7/64, C11C 3/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 96/10643  (43) 国際公開日 1996年4月11日(11.04.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01969 (22) 国際出願日 1995年9月28日(28.09.95)  (30) 優先権データ 特願平6/238234 1994年9月30日(30.09.94) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 不二製油株式会社(FUJI OIL CO., LTD.)(JP/JP) 〒542 大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山口浩太郎(YAMAGUCHI, Koutaro)(JP/JP) 〒590-04 大阪府泉南郡熊取町久保976 Osaka, (JP) 深沢真幸(HUKAZAWA, Sadayuki)(JP/JP) 〒590-04 大阪府泉南郡熊取町久保808 Osaka, (JP) 下田忠久(SHIMODA, Tadahisa)(JP/JP) 〒590-04 大阪府泉南郡熊取町若葉1-9-3 Osaka, (JP) 和泉次夫(IZUMI, Tugio)(JP/JP) 〒590-04 大阪府泉南郡熊取町希望が丘3-6-20 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54) Title : METHOD OF TRANSESTERIFYING FAT OR OIL</p> <p>(54) 発明の名称 油脂のエステル交換方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method of transesterifying fat or oil for the purpose of modifying the same and efficiently preparing target triglycerides in high concentrations. The method comprises the step of transesterifying a fat or oil with a fatty acid or a lower alcohol ester thereof in the presence of an enzyme catalyst and the step of distilling off the acid or the ester from the reaction mixture, these two steps being repeated in a number of stages, which method is characterized by leaving the fat or oil and the feedstock fatty acid or ester thereof selectively in the distillation steps preceding the one in the final stage to remain unremoved in the reaction mixture. This method serves to reduce the amount of the fatty acid or the ester to be used, to inhibit the formation of by-products, and to provide the target triglycerides in high concentrations more efficiently than the conventional multistage transesterification methods.</p>		

(57) 要約

油脂をエステル交換反応によって改質する方法に関し、目的とするトリグリセリドの高濃度化を効率良く行うことを目的とする。

本発明は、油脂を脂肪酸又はその低級アルコールエステルと酵素を触媒としてエステル交換反応する工程と、脂肪酸又はその低級アルコールエステルを除去する蒸留工程とを、多段反復する方法であって、最終段より前の蒸留工程において、油脂と原料脂肪酸又はその低級アルコールエステルを選択的に残留させることを特徴とする油脂のエステル交換反応方法である。

本発明の方法によれば、脂肪酸または脂肪酸エステルの使用量が少なくて済むとともに副生物の生成も抑えられ、目的のトリグリセリドの高濃度化を通常が多段エステル交換方法に比して効率良く行うことができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	イギリス	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン			VN	ヴェトナム

## 明 細 書

発明の名称 油脂のエステル交換方法

技術分野

この発明は、油脂のエステル交換方法に関する。

背景技術

油脂と、脂肪酸又はその低級アルコールエステル（以下「脂肪酸エステル等」という。）との酵素によるエステル交換反応によってトリグリセリドを転化し、特定のトリグリセリド分子種の濃度を高めて油脂の特性を改質することが行われている。しかし、この反応は平衡反応であるから目標濃度が高いときには高価な原料脂肪酸エステル等を大量に使用しなければならず、反応後の油脂を溶剤分別などの手段により分別して目標濃度にするが行われている。

しかし、溶剤分別は大がかりな設備を必要とするのでコスト高になってしまう、また、作業の安全性の見地からも溶剤はできるだけ使用しないほうが好ましく、溶剤分別を行わずにエステル交換反応のみで目的のトリグリセリドの高濃度化を効率良く行うことができれば理想的である。

脂肪酸エステル等の反応効率を向上させる方法としては多段エステル交換反応が考えられるが、そのままでは段数を増やしても十分な効率は得られない。また、蒸留操作中に起こるトリグリセリド及びジグリセリドのマイグレーションにより異性化がおこり次段の反応時に好ましくない副生物が生成する（オレイック油脂とステアリン酸エステルによるSOS型ハードバターの製造においては異性体SSOが生成し、次段の反応時にSSSが生成する）ため、これら副生物の分別が必要であること

及び熱履歴による色調の悪化、酸化劣化安定性の低下を招くという問題があった。

一方、多段エステル交換反応における脂肪酸エステル等の反応効率を向上させるために、反応に使用された脂肪酸エステル等をそのまま次段の反応に供給する方法（特開平5-219971）も開示されているが、副生物、色調、酸化劣化安定性の問題は依然として解決されない。

また、脂肪酸エステルを反応液から分離、硬化後、反応液に循環する方法（特公平3-69516）も開示されているが、油脂とともに特定の脂肪酸エステル等を残留させることは知られていない。

### 発明の開示

（発明が解決しようとする課題）

目的のトリグリセリドの高濃度化を効率良く行うエステル交換反応方法を得ることが本発明の課題である。

（課題を解決するための手段）

本発明者は種々のエステル交換反応方法について鋭意研究した結果、多段エステル交換反応において脂肪酸エステル等の全てを留去してしまう従来の蒸留方法を改め、反応によってトリグリセリドから遊離してくる脂肪酸エステル等の沸点がトリグリセリドに導入すべき原料脂肪酸エステル等の沸点より小さい場合は、反応によってトリグリセリドから遊離してくる脂肪酸エステル等は留去するが、トリグリセリドに導入すべき原料脂肪酸エステル等が留去されないような蒸留を行うことによって、分別を行わなくても目的とするトリグリセリドの高濃度化を効率良く達成できるという知見を得、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、油脂を脂肪酸又はその低級アルコールエステル

と酵素を触媒としてエステル交換反応する工程と、脂肪酸又はその低級アルコールエステルを除去する蒸留工程とを、多段反復する方法であって、最終段より前の蒸留工程において、油脂と原料脂肪酸又はその低級アルコールエステルを選択的に残留させることを骨子とする油脂のエステル交換方法である。

原料油脂及び原料脂肪酸エステル等の種類は一定の制約を受ける。すなわち、蒸留工程において原料脂肪酸エステル等は留去せずに、原料油脂から遊離する脂肪酸エステル等をできるだけ選択的に留去できるような原料の組合せを選択しなければならない。従って、一般的には反応によってトリグリセリドから遊離してくる脂肪酸またはそのエステルの沸点がトリグリセリドに導入すべき原料脂肪酸エステル等の沸点より小さくなるように選択する必要がある。

以上の制約の他は特に限定されるものではなく、種々のものを使用することができる。具体的に油脂としては、ひまわり油、ハイオレイックひまわり油、サフラワー油、ハイオレイックサフラワー油、大豆油、タネ油、オリーブ油、パーム油、サル脂、シア脂、ヤシ油、パーム核油等の植物油、魚油、牛脂、豚脂等の動物油から選ばれる1種または2種以上の混合油、並びにMCTやトリラウリン等の合成グリセリドが例示でき、脂肪酸エステル等としてはパルミチン酸、オレイン酸、ベヘン酸など炭素数12～24の脂肪酸及びこれらのメチルまたはエチルエステル等のような低級アルコールのエステルが例示できる。

以上の原料を使用して酵素を触媒としてエステル交換反応を行う。エステル交換方法は公知の方法を採用することができる。すなわち、リパーゼ等のエステル交換活性を有する酵素又は菌体を公知の方法によって

固定化した酵素製剤を触媒として使用することができる。

反応液は脂肪酸エステル等を油脂から分離するように公知の方法で蒸留するが、この発明では最終段よりも前の蒸留工程において原料油脂及び原料脂肪酸エステル等は選択的に残留するような蒸留条件で行う。具体的には、原料トリグリセリドから遊離してくる脂肪酸またはそのエステルをできるだけ留去し、実質的に原料油脂及び原料脂肪酸エステル等のみが選択的かつ多量に残留するように蒸留温度を設定するのがよい。

この温度は全脂肪酸エステル等を蒸留する温度よりも低い温度、特に210℃以下の温度がよく、このことによってトリグリセリド及びジグリセリドのマイグレーションによる高融点成分などの好ましくない副生物の生成が抑えられる。また、熱履歴が小さくなるため色調の劣化、酸化劣化安定性の低下も抑えられる。これらの効果は導入しようとする原料脂肪酸エステル等の脂肪酸の鎖長が長い程、明瞭にあらわれ、特に該鎖長が22以上(22~24)のとき最も顕著である。

トリグリセリドから遊離してくる脂肪酸エステル等の大部分を留去したところで蒸留を終え、蒸留後の反応液をそのまま、又はこれに必要な原料脂肪酸エステル等を加え、反応に適した温度にして次段のエステル交換反応と蒸留を行う。より高濃度のトリグリセリドを得たい場合は、必要に応じ段数を増やす(さらにエステル交換反応~蒸留を繰り返す)こともできる。

最終段の反応後は通常蒸留によって実質的に全部の脂肪酸エステル等を除去し、目的とするトリグリセリドを得る。

以上の一連の方法により、原料脂肪酸エステル等の反応効率を増大させ、目的とするトリグリセリドの高濃度化を効率良く行うことができる。

。しかも、本発明は、溶剤分別等の油脂の分別工程を付加する必要がないので、安全性の観点からも優れた方法といえる。

### 実施例及び比較例

以下、本発明を実施例により説明するが、例中の「部」、「%」は重量基準を表す。

#### [実施例1]

市販リパーゼ（リゾプス・ニベウス起源：3000 IU/ml）20部を冷水80部に溶かし、セライト75部とよく混合した後、20℃で4日間かけて水分量2.0%以下に乾燥したリパーゼ剤を得た。

ハイオレイックヒマワリ油28部及びベヘン酸エチルエステル72部を混合し、酸性白土2部を添加後5 TORR減圧下110℃20分攪拌後、濾過し、水分50 ppm以下の反応基質を調製した。

上記リパーゼ剤90gをカラムに充填しこの反応基質を50g/hr、53℃にて通液した後反応液を集め1段目の反応液とした。蒸留フラスコ中で2 TORR真空下、206℃にホールドし、オレイン酸エチルが実質的に残留しなくなるまで選択的に留分（51.4部）を除去した。蒸留前、蒸留分、及びフラスコに残ったエステルの脂肪酸組成を表1に示す。

次に、フラスコに残ったトリグリセリドとエチルエステルの混合物48.6部にベヘン酸エチルエステル58.2部を加え、上記と同様に白土処理し、カラム通液を行い2段目の反応液を得、2 TORR真空下、255℃にホールドしエステル成分を完全に除去した。この反応生成物中のBOB含量は62%であり、BBB含量は2.7%と少なく、自動

復帰機能（安定結晶にしてチョコレートに添加すると、チョコレート全体が溶けるような体温付近の温度にさらされた後でも、もとのつやのあるチョコレートに復帰する機能）を有するテンパリング促進剤として使用しうる品質のものであった。また、色調は $3.0 \times 30$ （ $5+1/4$ インチセルを用いロビボンダ比色計で測定した値。以下、同じ）であった。

#### 〔実施例2〕

バーム油高融点画分（PPP=75%、POP=25%）30部とオレイン酸エチルエステル（ハイオレックヒマワリ油より調製した。）70部を混合し、実施例1と同様にして乾燥した反応基質を調製した。

市販リパーゼとしてリポザイム（ノボ社製酵素）を用い、カラム通液温度を55℃とした他は実施例1と同様の方法により1段目のエステル交換反応を行った後、蒸留フラスコ中で2TORR真空下、160℃にホールドし40部のエチルエステルを留去することにより、油脂とオレイン酸エチルのみの留分を残留させた。

次に、フラスコに残ったトリグリセリドとエチルエステルの混合物60部にオレイン酸エチルエステル40部を加え、1段目と同様に白土処理、カラム通液を行い2段目の反応液を得、2TORR真空下、235℃にホールドしエステル成分を完全に除去した。この反応生成物中のOP含量は45%であり、色調、酸化劣化安定性の面でも満足できる品質のものであった（色調= $1.0 \times 10$ 、AOM=100hr）。

#### 〔実施例3〕

トリラウリン（シグマ社製 純度98%）50部とステアリン酸50部を混合し、実施例1と同様にして反応基質を調製した。市販リパーゼと

してリボザイム（ノボ社製酵素）を用い、カラム通液温度を65℃とし、リパーゼ剤5gをカラムに充填し、基質を3g/hrで通液した他は実施例1と同様の方法により1段目のエステル交換反応を行った後、蒸留フラスコの中で2TORR真空下、150℃にホールドし、ラウリン酸に富む溜分を除去した。

次にフラスコに残ったトリグリセリドと脂肪酸の混合物75部にステアリン酸25部を加え1段目と同様に白土処理、カラム通液を行い、2段目の反応液を得た後、2TORR真空下、250℃にホールドし脂肪酸成分を完全に除去した。この反応生成物中のSLS（Lはラウリン酸）含量は、53.5%であり、色調、酸化劣化安定性も満足できるものであった。

#### 〔比較例1〕

実施例1の1段目の反応液を255℃で蒸留してエチルエステルを完全に留去した後、フラスコに残ったトリグリセリド28部にベヘン酸エチルエステル72部を加え、白土処理し、カラム通液を行い2段目の反応液を得、2TORR真空下、255℃にホールドしエステル成分を完全に除去した。この反応生成物中のBOB含量は62%であったが、BBB含量が5.1%と高いため高融点成分を分別除去しなければテンパリング促進剤として使用し難い品質のものであった。また、かなり着色しており好ましいものではなかった（色調=5.0×50）。

#### 〔比較例2〕

1段目の蒸留を235℃で行い、反応液に新たに加えるオレイン酸エチルエステルを70部とした他は実施例2と同様の方法を実施した。反応生成物中のOPO含量は45%であったが、色調、酸化劣化安定性の面

で実施例に劣るものであった（色調=2.0×20、AOM=70hr）。

〔効果〕

以上のように、実施例は比較例に対して脂肪酸エステル等の使用量が少なく済むとともに副生物の生成も抑えられ、目的のトリグリセリドの高濃度化を通常が多段エステル交換方法に比して効率良く行うことができた。

【表1】

	C14	C16	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C22	C24
蒸留前	0.0	1.2	2.1	16.3	0.9	0.1	7.2	70.4	1.9
除去 留分	0.0	2.3	4.1	31.6	1.7	0.2	5.4	53.2	1.4
残分中 エステル	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0	88.6	2.4

## 請 求 の 範 囲

(1) 油脂を脂肪酸又はその低級アルコールエステルと酵素を触媒としてエステル交換反応する工程と、脂肪酸又はその低級アルコールエステルを除去する蒸留工程とを、多段反復する方法であって、最終段より前の蒸留工程において、油脂と原料脂肪酸又はその低級アルコールエステルを選択的に残留させることを特徴とする油脂のエステル交換方法。

(2) 少なくとも最終段エステル交換反応工程とそれ以前のエステル交換反応工程の間において油脂の分別を行わない請求項1記載の油脂の製造方法。

(3) 原料脂肪酸又はその低級アルコールエステルを構成する脂肪酸の炭素数が18～24である請求項1記載の油脂のエステル交換方法。

(4) 原料脂肪酸又はその低級アルコールエステルを構成する脂肪酸の炭素数が22～24である請求項1記載の油脂のエステル交換方法。

(5) 最終段より前の蒸留温度が210℃以下である請求項1～請求項4記載のエステル交換方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01969

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl<sup>6</sup> C12P7/64, C11C3/10

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)

Int. Cl<sup>6</sup> C12P7/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-137988, A (Shokuhin Sangyo Biochemical Reactor System Gijutsu Kenkyu Kumiai), May 30, 1989 (30. 05. 89) & EP, 305901, A & US, 5190868, A	1 - 5
A	JP, 62-61589, A (Fuji Oil Co., Ltd.), March 18, 1987 (18. 03. 87) & US, 4985358, A	1 - 5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search December 25, 1995 (25. 12. 95)	Date of mailing of the international search report January 30, 1996 (30. 01. 96)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C12P7/64, C11C3/10

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<sup>6</sup> C12P7/64

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

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)

WPI/L

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
A	JP, 1-137988, A (食品産業バイオクターシステム 技術研究組合), 30. 5月. 1989 (30. 05. 89) &EP, 305901, A&US, 5190868, A	1-5
A	JP, 62-61589, A (不二製油株式会社), 18. 3月. 1987 (18. 03. 87) &US, 4985358, A	1-5

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、一般的な技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、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

25. 12. 95

国際調査報告の発送日

30.01.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100  
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)

谷口博

4 B 7 4 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線

3 4 4 8