

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028154 A1

- (51) 国際特許分類:
C11B 3/16 (2006.01) C11C 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/002249
- (22) 国際出願日: 2008年8月20日 (20.08.2008)
- (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2007-221594 2007年8月28日 (28.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
J-オイルミルズ (J-OIL MILLS, INC.) [JP/JP]; 〒
1040044 東京都中央区明石町8番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 貞包 忠義
(SADAKANE, Tadayoshi) [JP/JP]; 〒4240824 静岡県
静岡市清水区新港町2 株式会社J-オイルミルズ
内 Shizuoka (JP). 原 勇介 (HARA, Yusuke) [JP/JP]; 〒
4240824 静岡県静岡市清水区新港町2 株式会社J-
オイルミルズ内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1410031 東京
都品川区西五反田7-9-2 五反田TGビル9階
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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 規則4.17に規定する申立て:
— 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する
申立て (規則4.17(ii))
— 発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: DRY FRACTIONATION METHOD, AND HIGHLY LIQUEFIED PALM OIL PREPARED BY USING THE METHOD

(54) 発明の名称: 乾式分別法、これを用いた高液状性パーム油

(57) Abstract: Disclosed is a dry fractionation method using, as a raw oil-and-fat, a fractionated palm oil or a transesterified oil produced from the fractionated palm oil. The method comprises the steps of: preparing an oil-and-fat composition containing the raw oil-and-fat so that the ratio of the amount of trisaturated triglyceride to the amount of triglyceride in the oil-and-fat composition becomes 1.5 to 3.5 wt% inclusive and the ratio of the amount of dipalmitin monostearin to the amount of trisaturated triglyceride in the oil-and-fat composition becomes 20 wt% or more, and then dissolving the oil-and-fat composition; and subsequently crystallizing the dissolved oil-and-fat composition and separating the resulting product into a crystal fraction and a liquid fraction, thereby producing a liquid fraction having an iodine value of 66 or greater.

(57) 要約: パーム分別油またはそのエステル交換油を原料油脂とする乾式分別法であって、原料油脂を含む油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合が1.5重量%以上3.5重量%以下であって、油脂組成物に含まれるトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合が20重量%以上になるように、油脂組成物を配合し、溶解させる工程と、工程の後、溶解させた油脂組成物を晶析し、結晶画分と液状画分に分離することにより、ヨウ素価66以上の液状画分を得る工程と、を含む、乾式分別法。

WO 2009/028154 A1

明 細 書

乾式分別法、これを用いた高液状性パーム油

技術分野

[0001] 本発明は、乾式分別法、これを用いた高液状性パーム油に関する。

背景技術

[0002] パーム油およびその分別油は、古くからフライ油、マーガリン、ショートニング、カカオ代用脂等に使用されてきた。パーム油は、多段分別によりその利用分野や機能を多様化することができる。最近では、パーム油の生産量の増加は著しく、さらに高度に利用すべく研究が行われている。

[0003] パーム油の分別方法は、分画（分別）精度向上のため溶剤を用いる溶剤分別法と溶剤を使用しない乾式分別法に大別される。このうち、溶剤分別法は、分別精度が高いが、コスト等の点で課題がある。このため、今日、乾式分別法が使用されるケースが多い。

[0004] ところが、乾式分別法は、分別精度の向上という点で改善の余地があった。この傾向は、晶析中のスラリー結晶量が多くなるほど強く、特に、パームオレインを原料としてヨウ素価（以下、I Vとも呼ぶ。）64以上のいわゆるパームスーパーオレインとソフトパームミッドフラクション（以下、ソフトPMFとも略記する。）に分別する際、顕著である。

[0005] ここで、乾式分別法において分別精度が低くなるのは、晶析中のスラリー粘度が上昇することに起因する。結果として、ろ過後の結晶画分に液状画分が残存し、分別精度が低下してしまうことになる。

よって、乾式分別法において、スラリー中の結晶量が多くても分別精度を高め、ヨウ素価の高い油脂を短時間の晶析で効率よく得ることが求められる。

[0006] ところで、ヨウ素価64以上のパーム分別油は、上述したようにパームスーパーオレインと呼ばれる範疇の油脂である。ヨウ素価が高いパームスーパーオレインは、耐寒性に優れており、産業上の利用価値が高いものである。

ヨウ素価が66以上のパームスーパーオレインの耐寒性は特に優れており、低温でも固化し難い。

[0007] パームオレインを原料とした分別によりパームスーパーオレインを得る場合、パームオレインの融点より1～15℃低い温度で保持し、結晶を生成させ、その結晶をゆっくり成長させることで分別精度をあげる晶析法が一般的な方法である。そのため、最初の結晶生成に時間がかかり、また、スラリーの粘度を上昇させずに分別効率を向上させるためには、晶析に非常に長い時間をかけることになり、効率的ではない。また、この方法で得られる液状画分のヨウ素価は66未満であり、ヨウ素価66以上の液状画分を得ることは難しかった。

[0008] パーム油の分別におけるこれらの課題を解決する技術として、特許文献1～4に記載のものがある。

特許文献1には、種晶を生じさせる際に超音波処理を行い、結晶化を促進する油脂の分別方法が記載されている。

特許文献2には、パーム油の中融点成分と低融点成分との混合画分について、ろ過時の粘度を低くするため、第一次冷却後、さらにパーム油低融点部を配合して第二次冷却を行う方法が記載されている。

特許文献3には、パーム油等の非ラウリン油脂の乾式分別法において、冷却して油塊を調製した後、それを解砕して、ポンピングできるスラリー状にしてろ過を行うことが記載されている。

[0009] 特許文献4には、パーム油の分別方法として、以下のことが記載されている。すなわち、ヨウ素価53のパーム油を60℃に加熱し、次いで45℃に冷却した後、凝固パームフラクション（ステアリン）の β 結晶を45℃で摂種する。得られたサスペンションを30℃まで徐々に冷却した後、特定の圧力サイクル下でろ過する。これにより、ヨウ素価56～56.5の透明な液体フラクションと、ヨウ素価22～24の凝固フラクションを集める。さらに、得られた液体フラクションを45℃に加熱して β' 結晶を摂種し、得られたサスペンションを10時間26～27℃に冷却した後、8時間で18℃ま

で冷却し、さらに18℃で4日間結晶化させる。これを特定の圧力サイクル下でろ過することにより、ヨウ素価65～67の液体フラクションおよびヨウ素価36～38の凝固フラクションを得る。

特許文献1：特開2002-226886号公報

特許文献2：特開昭63-258994号公報

特許文献3：特開平2-14290号公報

特許文献4：特開昭60-101197号公報

非特許文献1：Marc Kellens他3名、「Palm oil fractionation」、European Journal of Lipid Science and Technology、109（2007）、p.336-349

発明の開示

[0010] ところが、上記特許文献1～4に記載の技術は、それぞれ、以下の点で改善の余地があった。

特許文献1に記載の方法は、系全体に6～12時間、超音波をかけることになる。このため、装置面、あるいは結晶化の促進と結晶の微細化を防ぐコントロールが難しい。

[0011] 特許文献2に記載の方法では、低融点部を冷却しておく設備が必要であり、配合する時期の見極めが難しく、ろ過処理能力が低下する場合があった。

[0012] 特許文献3に記載の方法では、解砕できる1ロットの大きさは限界があるため、処理能力が低くなってしまい、効率的とはいえなかった。

[0013] また、特許文献4に記載の方法では、ヨウ素価が高い画分を得るためには、4日間を超える晶析時間が必要であり、効率的ではなかった。

[0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、油脂の乾式分別法において、ヨウ素価の高い油脂を短時間の晶析で効率よく得る技術を提供する。

[0015] 本発明の検討によれば、パーム油の分別において、たとえばヨウ素価54～60程度のパームオレインから、ヨウ素価が高い画分、つまりスーパーオレインを得るためには、スラリー中の結晶量を多くする必要がある。ところが、乾式分別法では、スラリー中の結晶量を多くする場合、粘度が上昇し、流動性が低下する傾向が認められた。また、流動性が低下すると、ろ過特性

が低下したり、結晶量の増加速度が緩慢になるため、分別効率が低下する場合があった。

[0016] そこで、本発明者は、スーパーオレインを効率よく得る方法をさらに検討した結果、原料油脂を含む油脂組成物中のトリ飽和トリグリセライドの全体量を 1.5 重量%以上 3.5 重量%以下とし、かつ、トリ飽和トリグリセライド中のジパルミチンモノステアリン (P2S) を 20 重量%以上とすることにより、結晶成長速度が緩慢にならず効率がよく、かつ結晶量が多くなってもスラリーの粘度が低いレベルに保たれ、ろ過後の収率が高いことを見出した。

[0017] 本発明によれば、
パーム分別油またはそのエステル交換油を原料油脂とする乾式分別法であって、

前記原料油脂を含む油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合が 1.5 重量%以上 3.5 重量%以下であって、前記油脂組成物中に含まれる前記トリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合が 20 重量%以上になるように、前記油脂組成物を配合し、溶解させる工程と、

前記工程の後、溶解させた油脂組成物を晶析し、結晶画分と液状画分とに分離することにより、ヨウ素価 66 以上の前記液状画分を得る工程と、
を含む、乾式分別法が提供される。

[0018] 本発明においては、原料油脂中のトリ飽和トリグリセライドの割合を 1.5 重量%以上とするため、初期結晶化が容易になる。また、トリ飽和トリグリセライドの量が多すぎると、晶析時に結晶数が多くなりすぎる傾向がみられる。結晶数が多くなりすぎるとスラリーの粘度が上昇しやすくなる傾向がみられるが、原料油脂中のトリ飽和トリグリセライドの割合を 3.5 重量%以下とすることにより、分別に支障ない程度にスラリーの粘度上昇を抑制することができる。

[0019] また、発明者は、検討していく中で、トリ飽和トリグリセライド含量につ

いて、トリ飽和トリグリセライド中の分子種がスラリーの粘度上昇に影響を与えることを見出した。そして、トリ飽和トリグリセライド中にジパルミチンモノステアリン（P2S）を20重量%以上とすることにより、スラリーの粘度上昇が効果的に抑えられることを見出した。

[0020] 以上のように、パーム分別油またはそのエステル交換油よりヨウ素価66以上の液状画分を得る分別方法において、原料油脂を含む油脂組成物中に含まれるトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合を1.5重量%以上3.5重量%以下とし、かつ、トリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合を20重量%以上になるように、油脂組成物を配合し、原料を溶解した後、晶析することにより、スラリーの粘度上昇を抑制することができるため、結晶画分と液状画分への分離精度を向上させることができる。このため、晶析時間の短縮が図れ、かつ、ヨウ素価が高く耐寒性に優れたスーパーオレインを得ることができる。

[0021] また、前記本発明の乾式分別方法によれば、得られる液状画分からなる、高液状性パーム油を得ることができる。

また、本発明の乾式分別方法によれば、前記高液状性パーム油を単独でまたは他の液状油と混合して得られる油脂組成物を得ることもできる。

本発明における高液状性パーム油を用いることによって、冷却耐性が向上する。また、耐熱性が向上する。従って、通常の菜種油を主体としたサラダ油よりも長持ちし、廃油処理などを考慮すると環境面からも良い。

[0022] なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本発明の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本発明の態様として有効である。本発明によれば、乾式分別法によりヨウ素価の高い油脂を短時間の晶析で効率よく得ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0024] [図1]実施例における油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの重量比と油脂組成物中のトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの重量比との関係を示す図である。

[図2]実施例における油脂組成物に含まれるトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの含量と液状画分のヨウ素価との関係を示す図である。

[図3]実施例における冷却試験結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本明細書の説明において、Sはステアリン酸、Pはパルミチン酸、Oはオレイン酸をそれぞれ意味する。また、PSPは1および3位がパルミチン酸、2位がステアリン酸で構成されるトリグリセリドであり、PPSは1および2位がパルミチン酸、3位がステアリン酸で構成されるトリグリセリド、と2および3位がパルミチン酸、1位がステアリン酸で構成されるトリグリセリドとの両方を包含する。また、PSPとPPSとをあわせてP2S（ジパルミチンモノステアリン）と呼ぶ。

[0026] 本発明における乾式分別方法は、パーム分別油またはそのエステル交換油を原料油脂とするものであり、以下の工程を含む。

ステップ1：原料油脂を含む油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合が1.5重量%以上3.5重量%以下であって、油脂組成物中に含まれるトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合が20重量%以上になるように、油脂組成物を配合し、溶解させる工程。

ステップ2：ステップ1の後、溶解させた油脂組成物を晶析し、結晶画分と液状画分に分離することにより、ヨウ素価66以上の液状画分を得る工程。

以下、各工程を詳しく説明する。

[0027] ステップ1で用いる原料油脂は、パーム分別油またはそのエステル交換油であり、たとえば、一回以上の分別によって得られたパームオレインを含む

。

また、油脂組成物中に含まれる原料として、パーム系油脂を単独で用いても、他の油脂と混合して用いてもよい。ただし、本発明では、他の液状性の高い油脂を混合しなくても、パーム系油脂原料からヨウ素価の高い画分を得ることができる。従って、原料中にパーム系油脂が大部分を占める場合、例えば、パーム系油脂を単独または実質的に単独で用いた場合や他の油脂の混合率が10質量%以下のような場合に、特に本発明の効果が顕著となる。

[0028] 原料油脂として用いるパーム分別油またはそのエステル交換油のヨウ素価は、たとえば54以上60以下である。パーム分別油またはそのエステル交換油として、より具体的には、ヨウ素価55以上58以下のパームオレインを用いる。また、原料油脂として、ヨウ素価55以上58以下のパームオレインとヨウ素価65以上のパームスーパーオレインとを組み合わせ用いてもよい。

[0029] ステップ1では、油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合が1.5重量%以上3.5重量%以下であり、かつ、油脂組成物中に含まれるトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合が20重量%以上になるように、油脂組成物を配合する。飽和トリグリセライドの割合およびジパルミチンモノステアリンの割合をいずれも上記範囲とすることにより、ヨウ素価が66以上と非常に高い液状画分を短時間の晶析により簡便で安定的に得ることができる。

[0030] 油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合を制御することにより、晶析時の結晶数を制御することが可能である。

トリ飽和トリグリセライドの割合が少なすぎると、結晶数が少なく、結晶と液状部のトータルの結晶表面積が小さくなり、結晶増加速度が緩慢になり、晶析の効率が低下する。このため、初期結晶化の容易性の観点では、トリ飽和トリグリセライドの割合を1.5重量%以上、好ましくは1.7重量%以上とする。

一方、トリ飽和トリグリセライドの量が多すぎると、結晶数が多くなりす

ざるため、スラリーの粘度が上昇しやすくなる。このため、スラリーの粘度上昇を抑制する観点では、トリ飽和トリグリセライドの割合を3.5重量%以下、好ましくは2.5重量%以下とする。トリ飽和トリグリセライドの割合が3.5重量%以下であれば、分別に支障ない程度に粘度上昇を抑えることができる。トリ飽和トリグリセライドの量が、3.5重量%より多くなると結晶数が多くなりすぎる傾向がみられる。結晶数が多くなりすぎるとスラリーの粘度が上昇しやすくなる傾向がみられる。

[0031] 油脂組成物中に含まれるトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリン（P2S）の割合は、スラリーの粘度上昇を抑制する観点で、20重量%以上、好ましくは25重量%以上とする。トリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合の上限に特に制限はなく、具体的には100重量%以下であるが、油脂組成物をさらに簡便に準備する観点では、たとえば70重量%以下としてもよい。

[0032] ところで、ジパルミチンモノステアリンは、パーム油、パーム分別油およびそのエステル交換油には、ほとんど含まれていない。このため、油脂組成物中に、ジパルミチンモノステアリンを含む油脂を配合する。

[0033] また、ジパルミチンモノステアリンを多く含んだ油脂は天然には存在しないが、所定の方法で調製される。ジパルミチンモノステアリンの調製法について、格別の制限はないが、たとえば、トリストアリンとパルミチン酸のエステル交換後、分別、分離、精製することで得ることができる。

[0034] また、ジパルミチンモノステアリンを含む油脂を経済的により優位に得ようとするれば、ジパルミチンモノ不飽和トリグリセライドを水素添加することにより得ることができる。ジパルミチンモノ不飽和トリグリセライドの原料として、たとえば、パーム油、パーム分別油、そのエステル交換油を用いることができ、これに水素添加することにより、ジパルミチンモノステアリンを含む油脂が得られる。油脂組成物に配合する油脂中のジパルミチンモノステアリンの含有率が高いほど、少ない配合量で、ジパルミチンモノステアリン含量を高めることができる。

[0035] 油脂組成物には、さらに具体的には、パームミッドフラクションの極度硬化油（極硬油）を配合することができる。ここで、極度硬化油とは、パームミッドフラクションを原料とし、ヨウ素価が3以下、融点が50℃以上になるまで水素添加したものをいう。パームミッドフラクションは、ジパルミチンモノ不飽和トリグリセライドの含有率が非常に高く、中でも、PSPの含有率が高い。従って、パームミッドフラクションを水素添加することにより、ジパルミチンモノステアリン含量がたとえば55～80重量%程度である極度硬化油が得られる。

[0036] パームミッドフラクションを水素添加した油脂およびその配合油を原料に配合することにより、少ない配合量でさらに簡便にジパルミチンモノステアリン含量を高めることができる。また、少ない添加量でジパルミチンモノステアリン含量を高める観点では、極度硬化油中のジパルミチンモノステアリンの割合を、たとえば55重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは65重量%以上とする。なお、極度硬化油中のジパルミチンモノステアリンの割合の上限に特に制限はないが、極度硬化油の調製工程をより簡素化する観点では、たとえば85重量%以下、好ましくは75重量%以下とする。

[0037] 次に、ステップ1で配合した油脂組成物の溶解方法を説明する。溶解方法に特に制限はないが、たとえば、油脂組成物を所定の温度に加熱する。加熱温度は、原料油脂のヨウ素価等に応じて設定できるが、たとえばヨウ素価50以上60以下のパームオレインを原料油脂とする場合、60～80℃程度に加熱してもよい。

[0038] 次に、ステップ2について説明する。

ステップ2では、溶解させた油脂組成物を所定の温度に冷却して晶析し、結晶画分と液状画分に分離する。

[0039] 冷却方法について、特に制限はないが、初期の結晶核化の冷却温度は、適切な結晶核数を得るという観点からたとえば14℃以上25℃以下であることが好適である。また、初期核化温度は、初期結晶成長温度に近い温度とす

ることが好ましく、この観点では、パームオレイン（POP）の過飽和度より、16℃付近とすることがさらに好ましい。

[0040] また、初期結晶後の温度については、ジパルミチンモノオレインに代表されるジ飽和モノ不飽和トリグリセライドの過飽和度が適切な値を保つように冷却し油脂温を下げていくのが望ましい。過飽和度が大きすぎると新たな結晶核が生成され粘度上昇の要因になり、過飽和度が小さすぎると結晶化速度が緩慢になり効率的でない。

[0041] 本発明の方法によれば、たとえば、ヨウ素価54～60程度のパーム分別油またはエステル交換油の分別において、ヨウ素価66以上の液状画分を得る際の晶析時間をたとえば40時間以下、好ましくは20時間以下に短縮することができ、ヨウ素価66以上の液状画分を効率よく（たとえば、収率50%以上で）得ることが可能となる。

[0042] 晶析後、ろ過することにより、結晶画分と液状画分に分離する。ろ過方法についても、特に制限はなく、たとえば、ベルトプレス式、フィルタープレス式等の方法を使用できる。

[0043] ステップ1および2の手順で分別を行うことにより、晶析後のスラリーの粘度を、たとえば3000cp以下に低く保つことができるため、結晶画分と液状画分に分離する際の分離精度を向上させることができる。また、晶析時間を短縮することができる。そして、分別で得られた高液状性パーム油（スーパーオレイン）のヨウ素価が66以上と高く、しかも、耐寒性に優れたものとすることができる。ここで、ヨウ素価は不飽和結合の量を示す指標である。ヨウ素価が高いほど不飽和脂肪酸の量が多いため、液状性が高くなり、好ましい。ヨウ素価の上限に特に制限はないが、酸化安定性の観点から、たとえば140以下とする。

[0044] なお、ジパルミチンモノステアリンの効果について詳細なメカニズムは不明であるが、以下のことが推察される。

すなわち、パーム油およびその分別油、エステル交換油よりヨウ素価66以上の液状画分を得る分別では、その結晶化するメインのトリグリセライド

種は、ジ飽和モノ不飽和トリグリセリドである。その主要成分は、ジパルミチンモノオレインである。

[0045] 結晶化においては、まず、初期にトリ飽和トリグリセリドが、結晶核を形成し、それらの核にジ飽和モノ不飽和トリグリセリドが結晶化する。パーム油およびその分別油、エステル交換油ともにトリ飽和トリグリセリドの主要成分は、トリパルミチンである。トリパルミチンは、 β 形で最安定な結晶をつくる。一方、パーム分別油、そのエステル交換油を晶析したときの、結晶の多形は β' で成長する場合が多い。トリパルミチンは初期の結晶化で、 β' 結晶化する。しかし、一部が β で結晶化していると考えられる。結晶性長期に結晶の殆どが β' ある。しかし、一部 β 結晶が混在していると不安定な系になることが考えられる。従ってその一部が起因して固相転移が起きやすいことが考えられる。

[0046] 固相転移により、同じ温度、同じ濃度であっても、過飽和度は急激に上昇する。そのため新しい核が生成され、その後粘度上昇しやすくなる。また、固相転移、急激な結晶化のため、結晶表面は秩序性がなくなり、過飽和度の低下とともに、結晶速度が緩慢になる。または、固相転移 ($\beta' \rightarrow \beta$) により、晶相変化が起き、球状の結晶だけでなく、扁平上棒状の結晶で成長し、扁平上或いは棒状の結晶により粘度が上昇することも考えられる。

[0047] また、トリパルミチンの β 形の核には、 β' 結晶化するジパルミチンモノオレインが結晶化しにくいことが考えられる。その数が多く、若干成長し、結晶の大きさがある程度になったときに、粘度上昇の要因になることが考えられる。また、未だ結晶が小さいためろ過時にフィルター細孔を通過し、オレイン部に混入する可能性がある。つまり、トリパルミチンが、オレイン部に混入する可能性がある。トリパルミチンは融点が高いため少量がオレイン部中に混入した場合でも耐寒性に影響を及ぼし、耐寒性は悪化する懸念がある。

[0048] トリパルミチンの β 形への結晶化を制御できれば、多形転移、粘度上昇が抑えられると考えられる。この点、ジパルミチンモノステアリン（たとえば

1、3-パルミチン2-ステアリン)の結晶は β' で安定であり、トリパルミチンは、ジパルミチンモノステアリン(たとえば1、3-パルミチン2-ステアリン)と相溶性があり(非特許文献1)、トリパルミチンは、ジパルミチンモノステアリン(たとえば1、3-パルミチン2-ステアリン)が一定量存在することで、 β まで至らず、多形転移、粘度上昇が抑えられると考えられる。

[0049] 以上の推定メカニズムから、トリ飽和トリグリセライド中のジパルミチンモノステアリンが多ければ多いほど安定した β' 初期結晶が生成されることが推察される。

[0050] 本発明の方法により、たとえば、ヨウ素価67以上の液状画分と、ヨウ素価38以上52以下の結晶画分を得ることができる。

[0051] また、本発明の方法により、たとえば、ヨウ素価38以上47以下の結晶画分を得ることもできる。

ここで、ヨウ素価38以上47以下の画分は、ソフトPMFに分類される。ソフトPMFについては、カカオ代用脂の原料としての観点から、1、3-ジパルミチン-2-オレインのような1、3-ジ飽和-2-オレイン含量が高く、液状画分のコンタミが少ないことが望まれるが、ステップ1および2の手順で分別を行うことにより、ソフトPMFの分別という観点でも分別精度を向上させることができる。

[0052] 本発明の方法で液状画分として得られる高液状性パーム油は液状性が高く、冷却耐性が非常に高い。また、従来の菜種油または大豆油主体のサラダ油と比較して、本発明の高液状性パーム油を高配合で調製した油脂組成物は、耐熱性に優れており、たとえばフライ油に使用した場合にも長持ちする。また、菜種油は今後、バイオディーゼルの普及により、価格が高騰して供給面でも逼迫すると予測されるが、本発明ではパーム油を利用することにより、供給面においても比較的安定した、サラダ油規格をもクリアする冷却耐性がある油脂組成物を供給することが可能となる。

[0053] また、本発明で得られる高液状性パーム油において、液状画分に含まれる

トリグリセライド中のトリパルミチンの割合が0.05重量%未満であってもよい。こうすることにより、高液状性パーム油の耐寒性をより一層安定的に向上させることができる。

[0054] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0055] (原料油脂)

以下の実施例および比較例では、原料油脂のパームオレインとして以下の油脂を用いた。

パームオレインA：I V 5 6. 4のRBD（再脱臭品）パームオレイン

パームオレインB：I V 5 6. 7のRBDパームオレイン

[0056] また、以下の実施例および比較例では、原料油脂のパームスーパーオレインとして、以下の油脂を用いた。

I V 6 7. 3のスーパーオレイン：実施例1～4、比較例2、3

I V 6 5. 8のスーパーオレイン：実施例5

I V 6 6. 5のスーパーオレイン：実施例6

[0057] (極度硬化油)

以下の実施例および比較例では、油脂組成物中に配合する極度硬化油（極硬油）として、以下の油脂を用いた。

パーム油極硬油：横関油脂社製（ロット6 C 0 5 1）（ジパルミチンモノステアリンの割合40重量%）

ハードPMF極硬油：豊年リーバ社製ハードPMF（I V 3 5）を、ラボ水添装置で、硬化後、脱色、脱臭したもの（ジパルミチンモノステアリンの割合72重量%）

(トリパルミチン)

和光純薬社製の試薬を用いた。

[0058] (実施例1)

パームオレインAを95重量部、パームスーパーオレインを5重量部、パ

ーム油極硬油を 1.8 重量%配合して油脂組成物を調製した。得られた油脂組成物（原料）のヨウ素化（IV）は 56.3 であった。

[0059] 得られた油脂組成物を 70℃で溶解させた後、15時間かけて晶析を行った。晶析中、初期結晶化温度 18℃にて2時間攪拌晶析後、水温を徐々に低下させて最終水温を 9℃とした。晶析条件および晶析後の最終粘度を表 2 に示す。

[0060] そして、晶析後のスラリーをろ過し、液状画分と結晶画分とを分離した。ろ過する際には、厚さ 25mm のパイロットフィルターを使用し、15 bar まで加圧することにより分別を行った。なお、ろ過時間は 45 分で行った。

[0061] ろ別により、ヨウ素化 67.3 の液状画分（オレイン部：収率 54.3%）およびヨウ素価 43.1 の結晶画分（ステアリン部：収率 45.7%）が得られた（表 2）。

[0062] （実施例 2～6、比較例 1～3）

実施例 1 の方法に準じて油脂組成物を調製し、溶解、晶析後、ろ別した。

[0063] 各実施例および比較例における油脂の配合を表 1 に示す。各実施例および比較例の晶析条件、晶析後の油脂組成物の最終粘度で得られた油状画分および結晶画分の評価結果を表 2 に示す。表 2 に示したように、比較例 3 については、実施例 1～6、比較例 1 および 2 よりゆっくり冷却し、晶析時間 23 時間と長い時間をかけて晶析を行った。オレイン部のトリパルミチン含量（TG に対する重量%）を表 3 に示す。また、各実施例および比較例の油脂組成物（表 1 および表 2 では、「原料」と記載。）中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの重量比（トリ飽和 TG / TG（重量%））と油脂組成物中のトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの重量比（P2S / トリ飽和 TG（重量%））との関係を図 1 に示す。

[0064]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
パームオレインA(重量部)	95	95	50	40	—	—	100	95	95
パームオレインB(重量部)	—	—	—	—	93	93	—	—	—
パームスーパーオレイン(重量部)	5	5	50	60	7	7	—	5	5
パーム油極硬油(重量部)	1.8	—	—	—	1.1	—	—	—	—
ハードPMF 極硬油(重量部)	—	0.5	2.5	1.2	—	0.8	—	—	—
トリパルミチン(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	1.75	2.75
原料のIV	56.3	56.7	60.4	62.1	56.5	57.2	56.7	56.2	55.7

[0065] [表2]

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
原料中のトリ飽和TG (TGに対する比率、重量%)	2.8	1.84	3.25	1.97	2.3	2.3	1.4	3.37	4.23
原料中のP2S (トリ飽和TGに対する比率、重量%)	31.5	27.4	60.4	55.4	24.8	40.4	7.9	6.5	2.4
原料中のP2S含量 (TGに対する比率、重量%)	0.89	0.50	1.96	1.09	0.57	0.93	0.11	0.11	0.10
晶析時間(hr)	15hr	15hr	15hr	15hr	15hr	15hr	15hr	15hr	23hr
初期結晶化温度(°C)	18°C	15°C	18°C	15°C	15°C	15°C	15°C	18°C	20°C
最終水温(°C)	9°C	9°C	6°C	6°C	9°C	9°C	9°C	9°C	9°C
最終粘度(cp)	1600	400	2550	1860	1250	1650	5750	2550	7200
オレイン部	IV	67.3	67.4	68.1	68.4	67.4	67.8	64.0	65.3
	収率(%)	54.3	61.6	62.0	66.0	54.7	55.3	54.9	57.2
ステアリン部	IV	43.1	40.5	48.2	51.1	43.6	43.4	45.5	43.5
	収率(%)	45.7	38.4	38.0	34.0	45.3	44.7	45.1	42.8

[0066] [表3]

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
オレイン部のトリパルミチン (TGに対する比率、重量%)	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.05%未満	0.08

[0067] 表2より、各実施例で得られた液状画分はいずれもヨウ素価が67を超えるものであった。

また、表3より、オレイン部のトリパルミチンは、実施例1～6および比較例1、2では0.05%未満であり、比較例3では0.08%であった。

[0068] 図2は、各実施例および比較例における油脂組成物に含まれるトリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの含量と液状画分のヨウ素価との関係を示す図である。図2に示すように、液状画分のヨウ素価は

、油脂組成物に含まれるトリ飽和トリグリセリドに対するP 2 Sの含有率が高いほど増加し、ジパルミチンモノステアリンの含量を20重量%以上の領域では、ヨウ素価66以上となる。

[0069] なお、上記実施例および比較例において、ヨウ素、粘度、TG（トリグリセライド）の測定は、以下の方法で行った。

[0070] （ヨウ素価）

マヨネーズ瓶に試料を約0.2g測定し、シクロヘキサン10mlで溶解し、それにウィス液25mlを加え暗所で30分保管した。その後、10w/v%ヨウ化カリウム溶液20ml、水100mlを加え、滴定液（0.1mol/Lチオ硫酸Na標準液）で測定した。測定はメトノーム社の736GP Titrino（電位差測定法）を使用した。

[0071] （スラリーの粘度）

B型粘度計（TOKIMEC社製）を使用し、ローターNo. 3、回転数12rpm、1分後の値を測定した。

[0072] （TGおよびトリパルミチン含量）

A. O. C. S.（The American Oil Chemists' Society）Official Method Ce 5-86に準じるが、カラムが長く高精度な方法で測定した。具体的には、試料10mgをGC（gas chromatography：ガスクロマトグラフィー）用バイアル瓶にとり、ヘキサン1mlを加え溶解させた。得られたサンプルのGC分析を行った。分析条件を以下に示す。

GC/FID（flame ionization detector：水素炎イオン化検出器）：HP6890（Agilent Technologies社製）

カラム：CP-TAP CB for Triglycerides、25m×0.25mm、df=0.1

昇温条件：200℃（1min）→（5℃/min）→350℃（10min）

注入口温度：350℃

検出器温度：365℃

キャリアーガス：Heガス

キャリアーガス流量：1.7 ml/min

メイクアップガス流量：40 ml/min

水素ガス流量：30 ml/min

空気流量：400 ml/min

スプリット比：1対50

インジェクション量：1 μ l

[0073] (油脂組成物の冷却試験)

実施例1～6、比較例1～3で得られた液状画分を70重量%と菜種油を30質量%とを配合したもの、および得られた液状画分単独について、サラダ油規格の冷却試験(0℃、5.5h)を行った。冷却試験結果の一部を図3に示す。

[0074] 実施例1～6については、IVはいずれも67以上の液状画分単独で、若干結晶析出～流動性のあるゲル状であり、菜種油との混合物では透明な液状であった。

[0075] 一方、比較例1および2については、IVは、それぞれ64および65.3であり、液状画分単独では完全に固化し、菜種油との混合物では濁っていた。

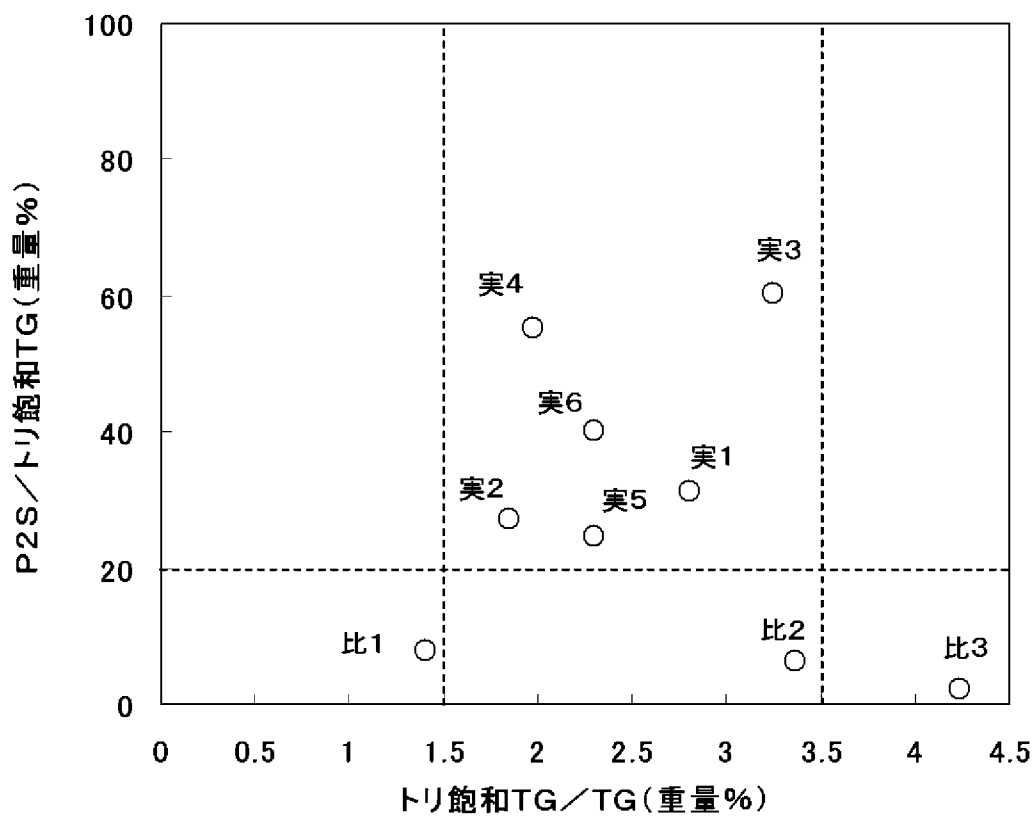
[0076] 比較例3についても、液状部の収率は、48.2%で50%以下であり、液状部の収率は悪かった。また、冷却試験の結果、IV66.2でIV66以上でもあるにもかかわらず、液状画分単独では完全に固化し、菜種油との混合物では濁っていた。また、IVは、比較例1、2より高いものの、液状部単独で固化するまでに要する時間が短かった。

これらのことから、各実施例で得られた液状画分は、比較例のものと比較してヨウ素価が高く、トリパルミチン含量は0.05%未満であり、耐寒性が向上していることがわかる。

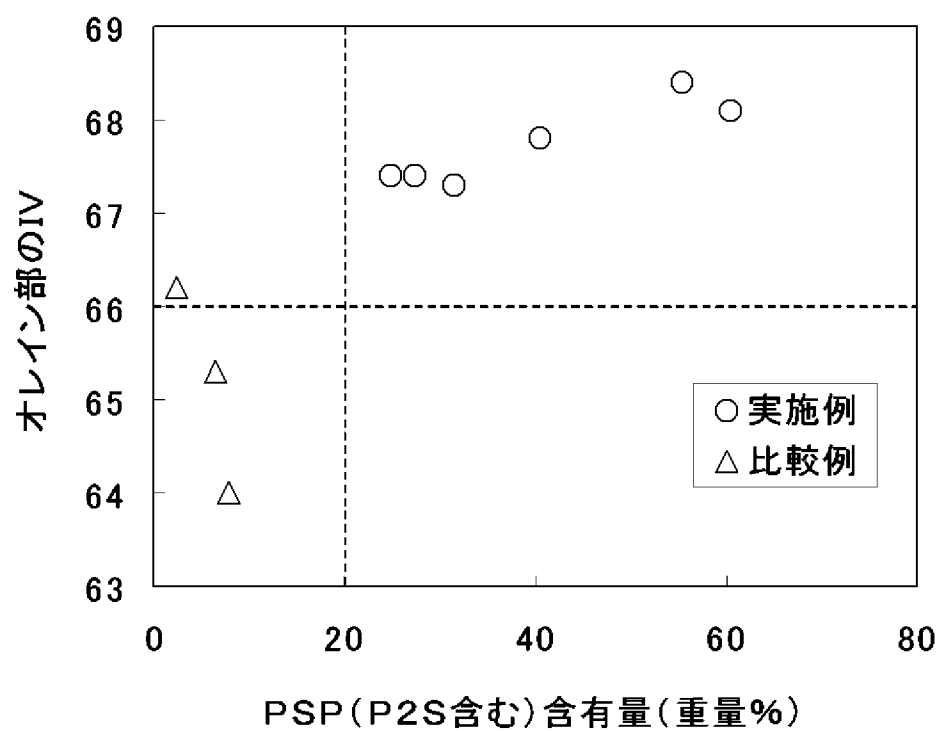
請求の範囲

- [1] パーム分別油またはそのエステル交換油を原料油脂とする乾式分別法であって、
- 前記原料油脂を含む油脂組成物中のトリグリセライドに対するトリ飽和トリグリセライドの割合が1.5重量%以上3.5重量%以下であって、前記油脂組成物中に含まれる前記トリ飽和トリグリセライドに対するジパルミチンモノステアリンの割合が20重量%以上になるように、前記油脂組成物を配合し、溶解させる工程と、
- 前記工程の後、溶解させた油脂組成物を晶析し、結晶画分と液状画分とに分離することにより、ヨウ素価66以上の前記液状画分を得る工程と、を含む、乾式分別法。
- [2] 請求項1に記載の乾式分別法において、前記油脂組成物が、パームミッドフラクションの極度硬化油を配合したものである、乾式分別法。
- [3] 請求項2に記載の乾式分別法において、
- 前記極度硬化油中のジパルミチンモノステアリンの割合が55重量%以上である、乾式分別法。
- [4] 請求項1または2に記載の乾式分別法において、前記原料油脂のヨウ素価が54以上60以下である、乾式分別法。
- [5] 請求項1乃至4のいずれかに記載の乾式分別法において、液状画分を得る前記工程において、ヨウ素価38以上47以下の前記結晶画分を得る、乾式分別法。
- [6] 請求項1乃至5のいずれかに記載の乾式分別法により得られる液状画分からなる高液状性パーム油であって、前記液状画分中に含まれるトリグリセライド中のトリパルミチンの割合が0.05重量%未満である、高液状性パーム油。

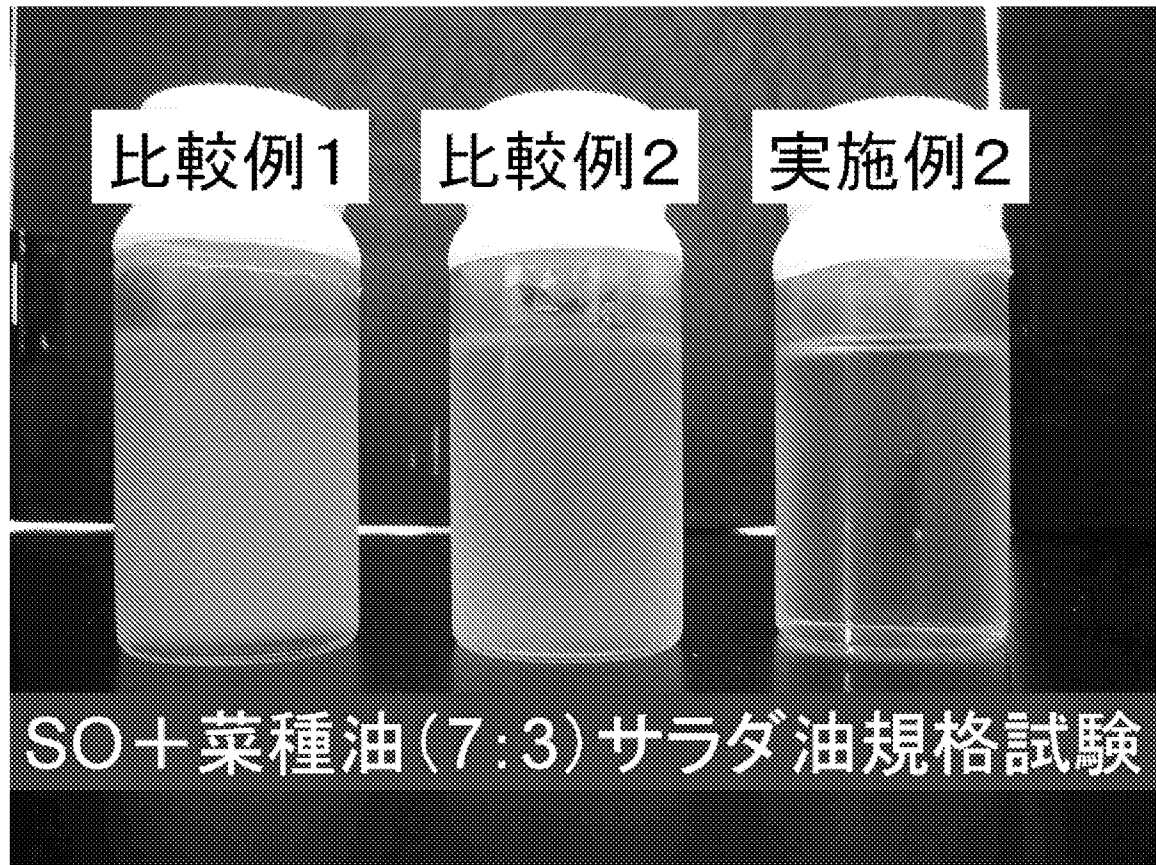
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11B3/16(2006.01) i, C11C3/10(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)

C11B3/16, C11C3/10

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

Science Direct, 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 63-258994 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 26 October, 1988 (26.10.88), Claims (Family: none)	1-6
A	CHONG et al. Characteristics of Superolein from the Fractionation of Palm Oil, PORIM Technology, 1995, 17, p.1-9	1-6
A	AINI et al. PALM OIL AND SUNFLOWER OIL: EFFECT OF BLEND COMPOSITION AND STIRRER TYPES DURING FRACTIONATION ON THE YIELD AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE OLEINS, Journal of Food Lipids, 2005, 12(1), p.48-61	1-6



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

17 November, 2008 (17.11.08)

Date of mailing of the international search report

25 November, 2008 (25.11.08)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GEE et al. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions, European Journal of Lipid Science and Technology, 2007.04, 109(4), p.373-379	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C11B3/16(2006.01)i, C11C3/10(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（I P C）） Int.Cl. C11B3/16, C11C3/10			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 8 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） Science Direct, 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 請求の範囲の番号
A	JP 63-258994 A(不二製油株式会社) 1988. 10. 26, 特許請求の範囲(7ア ミリーなし)		1-6
A	CHONG et al. Characteristics of Superolein from the Fractionation of Palm Oil, PORIM Technology, 1995, 17, p. 1-9		1-6
☒ 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 1 7 . 1 1 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 2 5 . 1 1 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 近藤 政克 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 9 7 3 4

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 請求の範囲の番号
A	AINI et al. PALM OIL AND SUNFLOWER OIL : EFFECT OF BLEND COMPOSITION AND STIRRER TYPES DURING FRACTIONATION ON THE YIELD AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE OLEINS, Journal of Food Lipids, 2005, 12(1), p. 48-61	1-6
A	GEE et al. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions, European Journal of Lipid Science and Technology, 2007. 04, 109(4), p. 373-379	1-6