(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
2015 年 5 月 21 日(21.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/072208 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 79/04 (2006.01) *C08G 63/692* (2006.01)
A23D 7/00 (2006.01) *C11B 5/00* (2006.01)
A23D 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072885

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 1 日(01.09.2014)

(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 2013-236692 2013 年 11 月 15 日(15.11.2013) JP

(71) 出願人: 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: 原　勇介 (HARA Yusuke); 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号株式会社Ｊ－オイルミルズ内 Tokyo (JP). 貞包　忠義 (SADAKANE Tadayoshi); 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号株式会社Ｊ－オイルミルズ内 Tokyo (JP). 山口　隆司 (YAMAGUCHI Takashi); 〒1040044 東京都中央区明石町８番１号株式会社Ｊ－オイルミルズ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中嶋　伸介 (NAKAJIMA Shinsuke); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目１０－５－６０５中嶋弁理士事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

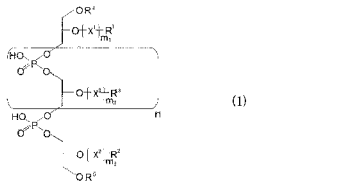
規則 4.17 に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

[続葉有]

(54) **Title**: POLYMERIC COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称 : 高分子化合物及びその用途



(1)

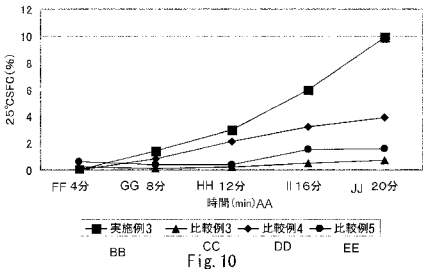


Fig. 10

AA Time (min)
BB Example 3
CC Comparative example 3
DD Comparative example 4
EE Comparative example 5
FF 4 minutes
GG 8 minutes
HH 12 minutes
II 16 minutes
JJ 20 minutes

(57) **Abstract**: [Problem] To provide: a novel compound capable of imparting an excellent crystallization-accelerating property to an oil or fat; and a use of the compound. [Solution] A polymeric compound according to the present invention is represented by chemical formula (1) [wherein X^1, X^2 and X^3 independently represent a residue produced by removing a hydroxyl group from a carboxyl group in a C_{18-28} hydroxy fatty acid which may have one carbonyl group in the chain and then removing a hydrogen atom from the hydroxyl group, R^1, R^2, R^3, R^4 and R^5 independently represent a hydrogen atom or a residue produced by removing a hydroxyl group from a carboxyl group in a fatty acid which may have one carbonyl group in the chain, m_1, m_2 and m_3 independently represent an average molar number falling within the range from 0 to 15, and n represents an average polymerization degree falling within the range from 0 to 100, wherein multiple X^3's, multiple R^3's and multiple m_3's may be the same as or different from one another when n is 2 or greater], and has a molecular weight of 3,000 to 100,000.

(57) 要約: 【課題】油脂に優れた結晶化促進性を付与する新規な化合物、及びその用途を提供する。 【解決手段】本発明の高分子化合物は、化学式（１）：〔式中、Ｘ１、Ｘ２及びＸ３は、それぞれ独立に、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい炭素数１８～２８のヒドロキシ脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除きそして水酸基から水素原子を除いた残基であり、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４及びＲ５は、それぞれ独立に、水素原子あるいは鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除いた残基であり、ｍ１、ｍ２及びｍ３は、それぞれ独立に、０～１５の平均モル数であり、ｎは０～１００の平均重合度であり、ｎが２以上の場合、複数のＸ３、複数のＲ３及び複数のｍ３は、互いに同一でも異なっていてもよい〕で示され、かつ、分子量が３，０００～１００，０００である。

WO 2015/072208 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 高分子化合物及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、新規な高分子化合物に関し、より詳細には、結晶化促進活性に優れる前記高分子化合物及びその用途に関する。

背景技術

[0002] 近年、フライ油、マーガリン、シチュー用油脂、チョコレート用油脂等の食用油脂中にトランス脂肪酸を含まないか低トランス脂肪酸のものが汎用されている。この種の油脂は結晶化挙動が遅くなる傾向がある。その結果、食品製造時の作業性が悪くなり、また、製品の品質が劣化するという問題が生じる。例えば、ドーナツ用フライ油では、揚げたドーナツの砂糖の泣きやベトツキの改善には、配合油脂の結晶化挙動が重要となる。ショートニングやマーガリンの製造時の充填状態の改善には、配合油脂の結晶化の促進が有効である。シチューやカレー用のルーを製造する際の溶けたルーを容器に流し込み、冷却しながら固める工程では、シチューやカレー用の油脂の結晶化の速いことが、作業時間の短縮に有効である。コーティングチョコレートでは、溶かしたチョコレート生地の乾きがよくないと、乾きに時間がかかり、冷却を強めなければいけない等の作業性も悪くなる。乾くまでの時間は短いほど良いが、最初から粘度が上昇しても作業性が低下する。したがって、コーティングチョコレートの作業性の改善には、配合油脂の結晶化の適当な管理が重要となる。

[0003] 従来、油脂の結晶化を促進するために、乳化剤が配合されている。例えば特許文献１には、エステル化率が２８～６０％であり、かつソルビトール型含量が２０～４０％であるソルビタン脂肪酸エステルを含有する、油脂の高分子化合物が開示されている。しかし、乳化剤をフライ用組成物に添加すると、加熱によって結晶促進効果が極端に減少することがある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００９－２０９３５０

発明の概要

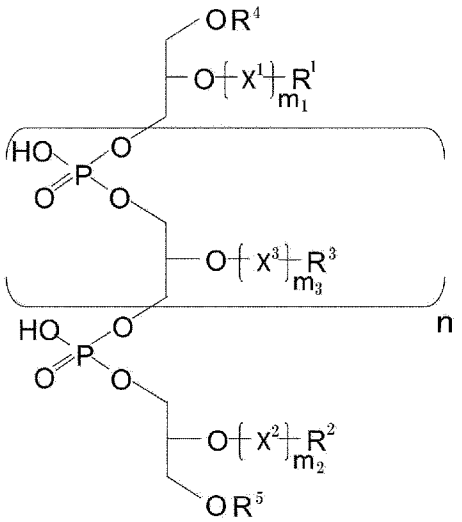
発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、油脂の結晶化を促進する物質及びそれを含有する組成物を提供することある。本発明は、また、上記物質又は組成物を使用して製造される食品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、以下の発明により解決できることを見いだした。すなわち、本発明は、化学式（１）：

[化1]



(1)

〔式中、Ｘ[1]、Ｘ[2]及びＸ[3]は、それぞれ独立に、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい炭素数１８～２８のヒドロキシ脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除きそして水酸基から水素原子を除いた残基であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]は、それぞれ独立に、水素原子あるいは鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除いた残基であり、ｍ[1]、ｍ[2]及びｍ[3]は、それぞれ独立に、０～１５の平均モル数であり、ｎは０～１００の平均重合度であり、ｎが２以上の場合、複数のＸ[3]、複数のＲ[3]、

及び複数のm_3は、互いに同一でも異なっていてもよい〕で示され、かつ、分子量が３，０００～１００，０００である高分子化合物を提供する。本明細書において、「高分子化合物」という用語は、その混合物を含む意図で使用される。

[0007] 前記ヒドロキシ脂肪酸の重量比は、好ましくは、Ｃ１８：Ｃ２２：Ｃ２４：Ｃ２８の順に、５～４５：１０～４０：２０～６５：５～４０である。

[0008] 鎖中に１個のカルボニル基を有するヒドロキシ脂肪酸の前記ヒドロキシ脂肪酸全体に対する割合は、好ましくは１５～７０重量％である。

[0009] 鎖中にカルボニル基を有する炭素数２４のヒドロキシ脂肪酸の、鎖中にカルボニル基を有する前記ヒドロキシ脂肪酸全体に対する割合は、好ましくは８０重量％以上である。

[0010] 前記ヒドロキシ脂肪酸の前記ヒドロキシ脂肪酸及び前記脂肪酸の合計に対する割合は、好ましくは２０～９０％である。

[0011] 前記脂肪酸の炭素数は、好ましくは１６～２８である。

[0012] 本発明は、また、上記高分子化合物を０．００３重量％以上含む組成物を提供する。

[0013] 本発明は、また、上記高分子化合物を０．０００３重量％～１重量％以上含み、かつ、ヨウ素価が４０以上である油脂組成物を提供する。

[0014] 本発明は、また、上記高分子化合物を０．００３重量％以上含む組成物を使用した食品を提供する。

[0015] 本発明は、また、上記高分子化合物を０．０００３重量％～1重量％以上含み、かつ、ヨウ素価が４０以上である油脂組成物を使用した食品を提供する。

発明の効果

[0016] 本発明の高分子化合物は、油脂に配合されると、従来の乳化剤と比べて油脂の結晶化促進活性を顕著に向上させる。この活性は、本発明の高分子化合物をベース油に配合した試験油脂組成物を、一定条件下（例えば２５℃～４０℃、２０分後）でのＳＦＣ（固体脂含量）を測定することで評価できる。

２０分後のＳＦＣが高いことは活性が高いことを意味する。

[0017] 従来の乳化剤を添加したフライ用油脂組成物は、１７０～１９０℃の揚げ油の温度で結晶化促進性が極端に低下する。それに対して、本発明の高分子化合物を添加した油脂組成物は、高温加熱しても、結晶化促進性が損なわれないという優れた特徴を有する。

[0018] 上記の特性を利用して、本発明の高分子化合物は、さまざまな用途への適用が考えられる。例えば、ドーナツ用フライ油への添加では、揚げたドーナツの砂糖の泣き、ベトツキ感や食感を改善する。ショートニング／マーガリンの製造では、初期からの結晶化促進作用によって、攪拌練り時の均一性及び充填状態が改善される。乾きのよくないコーティングチョコレートは、乾き時間が長くなり、あるいは冷却の強化が必要になる。乾燥時間は、短いほど良いが、最初から粘度が上昇すると、コーティングの作業性が低下する。本発明の高分子化合物は、コーティングチョコレート用ベース生地の乾きを早め、かつ作業効率を上げることができる。また、柔らかいチョコレート用生地でも、作業が可能になる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]食用油脂から本発明の高分子化合物を抽出、濃縮及び精製する工程図である。

[図2]本発明に従う実施例のクロロホルム抽出部のＧＰＣチャートである。

[図3]本発明に従う実施例のクロロホルム抽出部のＧＰＣチャートである。図中の画分Ｎｏ．１～４が、本発明の高分子化合物に相当する。

[図4]本発明の高分子化合物のＭＡＬＤＩ／ＴＯＦ／ＭＳチャートである。このチャートから、活性物質は、３８０Ｄａの繰り返し単位を持つ高分子化合物であることがわかる。１４Ｄａ間隔は、CH_2間隔を意味する。

[図5]トリメチルシリル化されたＣ２２：０ヒドロキシ脂肪酸メチルをＥＩでイオン化したマススペクトルデータである。マススペクトルのライブラリ検索から、Ｃ２２：０ヒドロキシ脂肪酸メチルの構造が同定された。

[図6]図３の高分子画分を重クロロホルムに溶解して、測定した^1H　ＮＭＲ

チャート（６００ＭＨｚ）である。

[図7]図３の画分２を重クロロホルムに溶解して、測定した^{1}Ｈ　ＮＭＲチャート（６００ＭＨｚ）である。４．０ｐｐｍ～４．１ｐｐｍにヒドロキシ脂肪酸のヒドロキシル基に結合するメチレンプロトン（２Ｈ）、４．１ｐｐｍ～４．４ｐｐｍにグリセリンのヒドロキシル基に結合するメチレンプロトン（４Ｈ）が観察される。ピーク面積比であるプロトン比からヒドロキシ脂肪酸：グリセリンのモル比は、１．８：１であることがわかる。

[図8]図３の画分３の^{1}Ｈ　ＮＭＲチャート（６００ＭＨｚ）である。

[図9]図３の画分４の^{1}Ｈ　ＮＭＲチャート（６００ＭＨｚ）である。

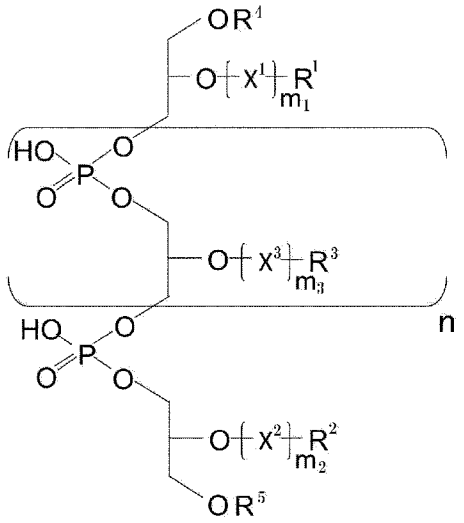
[図10]ＰＴＳ（高分子化合物濃度：０．０７重量％）を１重量％含む本発明に従う油脂組成物（実施例３）の２５℃でのＳＦＣの経時変化を示す。比較のため、無添加（比較例３）、菜種極硬油（比較例４）又はトリパルミチン（比較例５）を１重量％添加した油脂組成物のＳＦＣの経時変化も示す。本発明の組成物のＳＦＣは、初期は比較例と変わらず、一定時間が経過すると、他の例よりも急激に増加する。したがって、本発明によれば、油脂の結晶化が促進されるだけでなく、ＳＦＣが急増するまでにある程度の作業時間を確保できる。

[図11]４０℃、２０分のＳＦＣで表した結晶化速度をＰＴＳ濃度に対してプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

[0020]　以下に、本発明の実施態様を詳細に説明する。本発明の高分子化合物は、化学式（１）：

[化2]



(1)

〔式中、Ｘ[1]、Ｘ[2]及びＸ[3]は、それぞれ独立に、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい炭素数１８～２８のヒドロキシ脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除きそして水酸基から水素原子を除いた残基であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]は、それぞれ独立に、水素原子あるいは鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除いた残基であり、ｍ[1]、ｍ[2]及びｍ[3]は、それぞれ独立に、０～１５の平均モル数であり、ｎは０～１００の平均重合度であり、ｎが２以上の場合、複数のＸ[3]、複数のＲ[3]、及び複数のｍ[3]は、互いに同一でも異なっていてもよい〕で示され、かつ、分子量が３，０００～１００，０００である。高分子化合物は、一種単独、又は二種類以上の混合物であり得る。

[0021] 本発明の高分子化合物は、グリセリンと脂肪酸との間でエステル重合するヒドロキシ脂肪酸からなる重合単位（Ｘ[1]～Ｘ[3]）を有する。すなわち、Ｘ[1]～Ｘ[3]は、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい炭素数１８～２８のヒドロキシ脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除き、そして水酸基から水素原子を除いた残基である。この残基は、下記式（２）：

[化3]



(2)

〔式中、ｘは０～２５の整数であり、ｙは０又は１であり、ｚは０～２５の整数であり、ただし、ｘ、ｙ及びｚの合計は１５～２５である〕

の繰り返し単位で示される。

[0022] Ｘ[1]～Ｘ[3]は、互いに同一でも異なってもよい。さらに、m_1～m_3が２以上の場合に、繰り返されるＸ[1]同士、Ｘ[2]同士又はＸ[3]同士もまた、互いに同一でも異なっていてもよい。さらに、nが２以上の場合、複数のX[3]は、互いに同一でも異なっていてもよい。

[0023] m_1～m_3は、繰り返し単位Xの平均モル数を意味する。m_1～m_3は、また、１モルのグリセリンにエステル結合するヒドロキシ脂肪酸の平均モル数をも意味する。m_1～m_3は、０～１５であり、好ましくは１０～１、より好ましくは７～１、さらに好ましくは６～１である。m_1～m_3は、互いに同一でも異なってもよい。さらに、ｎが２以上の場合に、複数のm_3は互いに同一でも異なっていてもよい。

[0024] ヒドロキシ脂肪酸（ＦＡ－ＯＨ）の炭素数は、１８～２８である。ヒドロキシ脂肪酸は、ヒドロキシ飽和脂肪酸（例えばＣ１８：０－ＯＨ）、又は鎖中に１個以上の二重結合を有するヒドロキシ不飽和脂肪酸（例えばＣ１８：１－ＯＨ）であり得る。好ましくはヒドロキシ飽和脂肪酸である。

[0025] 前記ヒドロキシ脂肪酸の重量比は、Ｃ１８：Ｃ２２：Ｃ２４：Ｃ２８の順に、好ましくは５～４５：１０～４０：２０～６５：５～４０であり、特に好ましくは５～３０：１０～３０：３０～６５：５～３０である。

[0026] 本明細書において、鎖中に１個のカルボニル基を有するヒドロキシ脂肪酸を、オキソヒドロキシ脂肪酸（ｏｘｏ－ＦＡ－ＯＨ）という。オキソヒドロキシ脂肪酸のヒドロキシ脂肪酸全体に対する割合は、好ましくは１５～７０重量％、より好ましくは２０～５０重量％である。

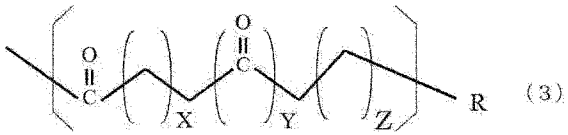
[0027] 炭素数２４のオキソヒドロキシ脂肪酸（ｏｘｏ－Ｃ２４－ＯＨ）のオキソヒドロキシ脂肪酸全体に対する割合は、好ましくは８０重量％以上である。その上限は特になく、１００重量％以下である。より好ましくは、炭素数２４のオキソヒドロキシ飽和脂肪酸（ｏｘｏ－Ｃ２４：０－ＯＨ）のオキソヒ

ドロキシ脂肪酸全体に対する割合が、９０重量％以上である。

[0028] 前記ヒドロキシ脂肪酸及び前記脂肪酸の合計に対する前記ヒドロキシ脂肪酸の割合は、好ましくは２０～９０重量％、より好ましくは２５～９０重量％である。

[0029] Ｒ[1]～Ｒ[5]は、水素原子、又は、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい脂肪酸（ＦＡ）のカルボキシル基から水酸基を除いた残基であり、下記式（３）：

[化4]



（3）

〔式中、ｘは通常、０～２５の整数であり、ｙは０又は１であり、ｚは通常、０～２５の整数であり、ただし、ｘ、ｙ及びｚの合計は、通常、１３～２５であり、Ｒは水素原子である〕

で示される。

[0030] Ｒ[1]～Ｒ[5]は、互いに同一でも異なってもよい。さらに、ｎが２以上の場合、複数のＲ[3]が互いに同一でも異なっていてもよい。

[0031] 前記脂肪酸の炭素数は、好ましくは１６～２８である。前記脂肪酸は、飽和脂肪酸（例えばＣ１８：０）や、鎖中に１個以上の二重結合を有する不飽和脂肪酸（例えばＣ１８：１）であり得る。前記脂肪酸の重量比は、Ｃ１６：Ｃ１８：Ｃ２２：Ｃ２４：Ｃ２８の順に、好ましくは５～４０：５～５０：５～３５：５～４５：５～５５であり、特に好ましくは５～３０：５～４０：５～２５：５～３５：５～４５である。

[0032] 本明細書において、鎖中に１個のカルボニル基を有する脂肪酸をオキソ脂肪酸（ｏｘｏ－ＦＡ）という。オキソ脂肪酸の脂肪酸全体に対する割合は、好ましくは５～４０重量％、特に好ましくは５～３０重量％である。

[0033] 炭素数２４のオキソ脂肪酸（ｏｘｏ－Ｃ２４）のオキソ脂肪酸全体に対する割合は、好ましくは８０重量％以上である。その上限は特になく、１００

重量％以下である。より好ましくは、炭素数２４のオキソ飽和脂肪酸のオキソ脂肪酸全体に対する割合が、９０重量％以上である。

[0034] 本発明の高分子化合物は、グリセリンとヒドロキシ脂肪酸とがエステル結合した構造単位が、さらにリン酸とエステル結合を介して重合されている。［リン酸－グリセリン－ヒドロキシ脂肪酸－脂肪酸］からなる構造単位の平均重合度（ｎ）は、０～１００であり、好ましくは０～５０、より好ましくは０～３０、さらに好ましくは１～２５であり、特に好ましくは１～１５である。

[0035] 本発明の高分子化合物の分子量は、３，０００～１００，０００であり、好ましくは５，０００～１００，０００であり、より好ましくは５，０００～５０，０００であり、さらに好ましくは５，０００～１７，５００である。

[0036] 本発明の高分子化合物又はそれを含む組成物は、化学式（１）に示す化合物を、常法を用いて化学合成する、パーム果実のような天然植物から抽出精製する、あるいはパーム系油脂のような加工油脂からも抽出精製することができる。前記パーム果実は、特にカーネル部位を含むことが好ましい。

[0037] 天然植物からの抽出精製方法を、以下に説明する。まず、パーム果実、特に種皮を高温水中で煮沸した後、リパーゼで失活させる。適宜、成分を抽出し易くするためにブレンダーで細かくする。細断物をクロロホルム、トルエン等の有機溶剤中で、高温下で還流することにより、有機溶媒中に高分子化合物を抽出する。還流時の有機溶剤の温度は、通常、３０～１２０℃、好ましくは５０～１１０℃である。抽出後、不溶物をろ過し、有機溶媒を除去して高分子化合物を得る。得られた高分子化合物を、ゲル浸透クロマトグラフィー、限外ろ過等の分子量分画法にかけて、ポリスチレン換算分子量が３，０００～１００，０００の画分を選択してもよい。

[0038] 次に、本発明の高分子化合物を加工油脂から抽出精製する方法を、図１を用いて説明する。原料油脂は、パーム油、パーム油を分別して得られるパームステアリンやパームスーパーステアリン等のパーム分別油等のパーム系油

脂が好ましい。特に、ヨウ素価１０～１７のパームスーパーステアリン（ＰＳＳ）が好ましい。

[0039] まず、原料油脂を分別工程にかける。分別は、ドライ分別、溶剤分別のいずれでもよい。原料油脂をその溶解温度以上で溶解後、温度を徐々に下げて行き、スラリーのＳＦＣが２０重量%以下、好ましくは０．２～１８重量%、より好ましくは０．２～１０重量%、さらに好ましくは０．２～５重量%、最も好ましくは０．２～２重量%になるように晶析する。

[0040] 〔硬質部重量／（硬質部重量＋液状部重量）〕で示される硬質部収率が、２６重量%以下、好ましくは０．３～２５重量%、さらに好ましくは１．０～１５重量%になるように、スラリーを分別する。分別のために、フィルタープレス、ベルトプレス等で加圧ろ過する。分別の際、硬質部収率／スラリーＳＦＣで示される分別効率の値を、好ましくは１０以下、さらに好ましくは１．０～８．０、特に好ましくは１．２～７．０にする。パームスーパーステアリンを分別して得られる硬質部からなる組成物をパームトリプルステアリン（ＰＴＳという）と呼ぶ。このPTSには、本発明の高分子化合物が、通常、約０．００５～１重量%含まれる。

[0041] 上記ＰＴＳ中の高分子化合物を、図１に示す有機溶剤洗浄・抽出工程でさらに濃縮する。まず、ＰＴＳからトリグリセリドを除くために、ＰＴＳ１００ｇに対してクロロホルム５００ｍｌの割合で混合する。ＰＴＳ混合物を温度１５℃～２５℃で６～２２時間静置後、不溶成分を円筒ろ紙でろ過し、ろ紙に残ったクロロホルム不溶部を得る。

[0042] 上記円筒ろ紙に残ったクロロホルム不溶部からさらにトリグリセリドやジグリセリドを除去するために、ソックスレー抽出装置で、５５℃～６５℃のヘキサンを還流させながらクロロホルム不溶部を洗浄する。ヘキサンに溶解せずに円筒ろ紙に残ったヘキサン不溶部を得る。

[0043] 円筒ろ紙に残ったヘキサン不溶部から高分子化合物を得るために、ソックスレー抽出装置を使用し、５０～６０℃のクロロホルムで抽出する。この操作によりクロロホルム溶解部（以降、クロロホルム抽出物という）を得る。

[0044] 上記クロロホルム抽出物を、適当な分子量分画法で分画し、ポリスチレン換算分子量が３，０００～１００，０００の高分子化合物を回収する。

[0045] 本発明は、また、本発明の高分子化合物を含む組成物を提供する。組成物中の高分子化合物の含有量の下限は、０．００３重量％であり、好ましくは０．００５重量％、より好ましくは０．００８重量％、さらに好ましくは０．０１重量％、特に好ましくは０．０３重量％である。組成物中の高分子化合物の含有量の上限は、特に規定されず、組成物の用途に応じて決まるが、例えば１００重量％以下である。

[0046] 本発明の組成物は、本発明の高分子化合物を好ましくは０．０００３重量％～１重量％、より好ましくは０．０００３重量％～０．５重量％を含み、ヨウ素価が４０以上の油脂組成物でもよい。油脂組成物のヨウ素価の下限は、好ましくは４２以上であり、より好ましくは４５以上である。油脂組成物のヨウ素価の上限は、特に限定されないが、好ましくは１２０以下、より好ましくは１００以下、さらに好ましくは７５以下である。油脂組成物のヨウ素価が４０以上であると、少量の高分子化合物で効果を得ることが可能である。

[0047] 本発明の組成物は、ＰＳＳの分別した以降の濃縮物であって高分子化合物を０．００３重量％以上含むもの、例えばドライ分別後の硬質部（ＰＴＳ）、ＰＴＳの２０℃クロロホルム不溶部、ＰＴＳの２０℃クロロホルム溶解部、上記クロロホルム不溶部のヘキサン不溶部、上記クロロホルム不溶部のヘキサン溶解部、上記ヘキサン不溶部のクロロホルム抽出部、及び上記ヘキサン不溶部のクロロホルム不溶部でもよい。これらの濃縮物は、本発明の高分子化合物以外に、油脂中に通常含まれるトリグリセリド、ジグリセリド、モノグリセリド等を含有する。各濃縮物の高分子化合物濃度を、表１に示す。

[0048]

[表1]

原料又は濃縮物		高分子化合物の含有量（重量%）
PSS（原料）		0.0026
本発明	PTS	0.0488
	PTSの20℃クロロホルム不溶部	0.347
	PTSの20℃クロロホルム溶解部	0.0147
	上記クロロホルム不溶部の60℃ヘキサン溶解部	0.0535
	上記ヘキサン不溶部の60℃クロロホルム抽出部	10.2
	上記クロロホルム抽出部のGPC分画品（高分子化合物の混合物）	100

[0049] 高分子化合物及びベース油を含む油脂組成物は、優れた結晶化促進作用を有する。しかも、結晶化が急に促進されるまで、ある程度の作業期間（例えば、１～４分）を確保できる点で、産業上の利用度が非常に高い。

[0050] 前記高分子化合物を添加した油脂組成物中の高分子化合物の含有量は、通常、０．００００３重量%以上、好ましくは０．００００５重量%以上、より好ましくは０．０００１重量%以上である。一方、上限は、油脂の結晶化特性以外の物性を保存する点で、好ましくは０．００２重量%、より好ましくは０．００１重量%、さらに好ましくは０．０００８重量%である。

[0051] 油脂組成物が、高分子化合物に変えて、希釈された高分子化合物（例えば表１の濃縮物）を使用する場合、その濃縮物の含有量は、高分子化合物の濃度に応じて決まる。濃縮物の割合は、通常、０．０５～２０重量%である。

[0052] 前記ベース油は、油脂組成物の用途に応じて決まる。油脂組成物が、例えば冷凍食品用フライ油の場合、ベース油は、融点１０℃以上、好ましくは１５～４０℃の油脂である。融点が１０℃未満であると、結晶生成されない、

あるいは、非常に遅くなる場合がある。融点１０℃以上の油脂の例には、パーム油、ヤシ油、パーム核油、サル脂、カカオ脂、シア脂及びそれら油脂の分別油や硬化油、牛脂、豚脂、乳脂、魚油及びそれら油脂の硬化油及び大豆油、菜種油、米油、コーン油、綿実油、紅花油、ひまわり油、オリーブ油、ごま油の硬化油、もしくはそれらのエステル交換油が挙げられる。

[0053] 前記ベース油は、ヨウ素価（ＩＶともいう）３０～６５、特にＩＶ３０～６０のパーム油及び／又はパーム分別油、パーム系油脂とラウリン系油脂とのランダムエステル交換油及び／又はその硬化油、常温で液体である油、パーム核油及びパーム核分別油、並びにパーム核油及びパーム核分別油の硬化油からなる群から選ばれる少なくとも一種でもよい。

[0054] 上記パーム系油脂は、パーム油、パーム油の分別油、エステル交換油、硬化油、パーム油に分別、エステル交換及び水素添加から選択される２以上の処理を施した加工油脂等を含む。パーム分別油は、パームオレイン、パームスーパーオレイン、パームステアリン等を含む。

[0055] 前記エステル交換油の好適な例は、パーム系油脂、パーム系油脂とラウリン系油脂とのランダムエステル交換油脂及び／又はその硬化油である。ラウリン系油脂は、パーム核油やヤシ油のように、炭素数１２のラウリン酸を主要構成脂肪酸とする油脂を意味する。パーム系油脂とラウリン系油脂とを好ましくは２０：８０～７０：３０、特に好ましくは３０：７０～６０：４０の重量比でエステル交換したものを使用するとよい。エステル交換反応は、リパーゼを触媒として用いる方法、ナトリウムメチラート等の金属触媒を用いる方法のいずれでもよい。

[0056] 前記硬化油の好適な例には、パーム極硬油、パーム核極硬油等が挙げられる。前記硬化油の硬化反応は、エステル交換前、エステル交換後のどの時期に行っても良い。

[0057] 常温で液体である油の例は、大豆油、菜種油、米油、コーン油、綿実油、紅花油、ひまわり油、オリーブ油、ごま油、パームスーパーオレイン（ＩＶ６５以上）等が挙げられる。これらを一種又は二種以上併用することができ

る。好ましくは、大豆油、菜種油、コーン油、綿実油、紅花油、パームスーパーオレイン（ＩＶ６５以上）である。

[0058] ＩＶ３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油の割合は、ベース油全体に対して通常、４０重量％以上であり、好ましくは５０～１００重量％である。

[0059] パーム系油脂とラウリン系油脂とのランダムエステル交換油及び／又はその硬化油の割合は、ベース油全体に対して通常、１０～８０重量％であり、好ましくは１０～６０重量％、さらに好ましくは１０～４０重量％である。

[0060] 常温で液体である油の割合は、ベース油全体に対して通常、０～４０重量％であり、好ましくは１０～４０重量％、さらに好ましくは１０～３０重量％である。

[0061] ベース油が、ヨウ素価３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油、並びに常温で液体である油を含む配合油の場合、ベース油全体に対して通常、５０～９０重量％、好ましくは６０～９０重量％のヨウ素価３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油、並びに通常、１０～５０重量％、好ましくは１０～４０重量％の常温で液体である油を含むことが好ましい。

[0062] ベース油が、ヨウ素価３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油、並びにパーム系油脂とラウリン系油脂とのランダムエステル交換油及び／又はその硬化油を含む配合油の場合、ベース油全体に対して通常、２０～７０重量％、好ましくは３０～７０重量％のヨウ素価３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油、並びに、通常、１０～６０重量％、好ましくは１０～４０重量％のパーム系油脂とラウリン系油脂とのランダムエステル交換油及び／又はその硬化油を含むことが好ましい。

[0063] ベース油が、ヨウ素価３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油、パーム系油脂とラウリン系油脂とのランダムエステル交換油、並びに常温で液体である油を含む配合油の場合、ベース油全体に対して通常、２０～７０重量％、好ましくは３０～７０重量％のヨウ素価３０～６５のパーム油及び／又はパーム分別油、通常、１０～６０重量％、好ましくは１０～４０重量％

のパーム系油脂とラウリン系油脂とをランダムエステル交換して得られる油及び／又はその硬化油、並びに通常、１０～４０重量％、好ましくは１０～４０重量％の常温で液体である油を含む。

[0064] ベース油が、パーム核極硬油及びパーム核オレインの配合油の場合、ベース油全体に対して通常、３０～８０重量％、好ましくは３０～６０重量％のパーム核極硬油、及び、通常、２０～７０重量％、好ましくは４０～７０重量％のパーム核オレインを含む。

[0065] 本発明の油脂組成物には、高分子化合物及びベース油のほかに、当業分野で公知の添加剤を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。添加剤の例には、その他の食用油脂；レシチン、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセロール脂肪酸エステル等の乳化剤；トコフェロール、ビタミンＣパルミテート等の酸化防止剤；ペクチン、カラギナン、キサンタンガム、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、グアーガム、アラビアガム、ローカストビーンガム、カラヤガム、タマリンドガム、タラガム、キファーセラン、カゼインソーダ、アルギン酸塩、寒天、ガムエレミ、ガムカナダ、ガムダマール等の増粘剤・安定剤；着色料；ミルクフレーバー、バニラフレーバー、バニラエッセンス等のフレーバー；グルコース、マルトース、シュークロース、ラクトース、トレハロース、マルトトリオース、パラチノース、還元パラチノース、キシリトール、エリスリトール、マルチトール、ソルビトール、異性化液糖、水飴等の糖類；食塩；並びに全脂粉乳、バターミルク、発酵乳、脱脂粉乳、全脂加糖練乳、脱脂加糖練乳、生クリーム等の乳製品、乳脂、乳脂調製品等が挙げられる。

[0066] 本発明の油脂組成物は、高分子化合物及びベース油、並びに適宜の添加剤を所定の割合で混合することにより得られる。これらの成分を同時に混合してもよく、あるいは高分子化合物をベース油の一部と混合した後、残余の成分と混合してもよい。

[0067] 本発明の高分子化合物又は組成物は、その優れた結晶化促進作用に基づい

て、ドーナツ、揚げパン、スナック菓子、即席麺、惣菜等を揚げるときのフライ組成物、マーガリンやショートニング用の組成物、シチュー、カレー用組成物、チョコレート用組成物等、さまざまな組成物への用途が期待される。

[0068] 本発明は、また、上記高分子化合物、又は上記高分子化合物を０．０００３重量％以上含む組成物を使用した食品を提供する。食品の例は、ドーナツ、揚げパン、スナック菓子、即席麺、惣菜、マーガリン、ショートニング、シチューのルー、カレーのルー、チョコレート、チョコレートをコーティングや塗布した菓子等が挙げられる。

[0069] 本発明の組成物の食品への配合量は、組成物中の高分子化合物の濃度、食品の種類、添加条件等に応じて、適宜決められる。

実施例

[0070] 以下に、本発明の実施例と比較例を示すことにより、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例１〕（高分子化合物の精製）

原料のパーム系油脂を、図１に示すドライ分別工程、及び有機溶剤洗浄・抽出工程にかけて、高分子化合物を抽出及び精製した。

[0071] １．ドライ分別工程

１０ｋｇスケール分別パイロット装置（Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ ｓｃａｌｅ ｐｉｌｏｔ ｆｒａｃｔｉｏｎａｔｉｏｎ、Ｄｅ Ｓｍｅｔ社）を用いて、ＩＶ１２のパームスーパーステアリン（ＭＥＷＡＨＯＬＥＯ ＩＮＤＵＳＴＲＩＥＳ ＳＤＮ．ＢＨＤ．製、以下、ＰＳＳという）をドライ分別した。まず、ＰＳＳ ９．０２ｋｇを７０℃で完全に溶解後、水温を６０℃まで徐々に下げ、結晶を析出させた。

[0072] 晶析の途中で、スラリーのＳＦＣを以下の手順で測定した。サンプル２ｍｌをガラス管に入れ、結晶の量をＮＭＲアナライザー（ＮＭＳ１２０ ｍｉｎｉｓｐｅｃ、ＢＲＵＫＥＲ社製）で測定した。スラリーＳＦＣが０．５％になったところで、スラリーをラボフィルターに送油し、１５ｂａｒまで加

圧ろ過して、硬質部（ＰＴＳ）３７１ｇ、及び液状部（以降、「ＰＳＳ-ＯＬ」という）８６５０ｇを得た。硬質部の重量／（硬質部の重量＋液状部の重量）で算出した硬質部収率は、４．１重量％であった。硬質部の収率／スラリーＳＦＣで算出した分別効率は、８．９であった。

[0073] ２．有機溶剤洗浄・抽出工程

上記ＰＴＳを、図１の有機溶剤洗浄・抽出工程にかけて、ＰＴＳ中の高分子化合物を濃縮した。

[0074] ２．１　２０℃でのクロロホルム洗浄

上記ＰＴＳ１００ｇをクロロホルム３３０ｍｌに溶解させ、２０℃で６～１７時間静置後、円筒ろ紙（Ｗｈａｔｍａｎ　６０３、内径４８ｍｍ×１４５ｍｍ、Ｗｈａｔｍａｎ社製）でろ過した。ろ紙上にクロロホルム不溶部１０．２５ｇを得た。

[0075] ２．２　６０℃でのヘキサン洗浄

上記クロロホルム不溶部１０．２５ｇを、円筒ろ紙とともにソックスレー抽出器の抽出部に置き、ヘキサン５００ｍｌで２時間還流しながらクロロホルム不溶部に含まれるトリグリセリドを５５℃～６５℃のヘキサンで除去した。洗浄後、ろ紙に残ったヘキサン不溶部を得た。

[0076] ２．３　５０～６０℃でのクロロホルム抽出

上記ヘキサン不溶部を、上記と同様にソックスレー抽出器にてクロロホルム５００ｍｌを１０時間還流することで、クロロホルム抽出部０．０５６１ｇを得た。

[0077] ２．４　クロロホルム抽出部のＧＰＣ分画１

上記クロロホルム抽出部０．０５６１ｇを、クロロホルム１０ｍｌに溶解した後、ＧＰＣ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）で分画した。分画条件は、以下の通りである。

機器：１２００　ｓｅｒｉｅｓ　ＨＰＬＣ　Ｓｙｓｔｅｍ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）

ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２５００Ｈ$_{XL}$，７．８ｍｍ　Ｉ．Ｄ．×３

０ｃｍ，粒子径５μｍ（東ソー株式会社製）

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ

移動相：クロロホルム

流量：１ｍｌ／ｍｉｎ

[0078] ＧＰＣチャートを図２に示す。図２のＧＰＣチャートの高分子化合物に相当する画分を回収した（図２の高分子化合物Ａ）。

[0079] ２．５　クロロホルム抽出部のＧＰＣ分画２

上記クロロホルム抽出部をクロロホルムに溶解した後、ＧＰＣで分画した。分画条件は、以下の通りである。

機器：１２００　ｓｅｒｉｅｓ　ＨＰＬＣ　Ｓｙｓｔｅｍ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）

ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００H_{XL}，７．８ｍｍ　Ｉ．Ｄ．×３０ｃｍ，粒子径５μｍ（東ソー株式会社製）

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ

移動相：クロロホルム

流量：１ｍｌ／ｍｉｎ

[0080] ＧＰＣチャートを図３に示す。図３のＧＰＣチャートのＮｏ．１～５に相当する画分（画分１～５）を個別に回収した。また、画分１～５を一つに集めたものも得た（高分子画分という）。

[0081] 画分１～５のポリスチレン換算分子量を表２に示す。表中のポリスチレン換算分子量は、ポリスチレンの標準品（標準品の分子量は光散乱法により測定した重量平均分子量）であるＳｈｏｄｅｘ　ＳＴＡＮＤＡＲＤ　ＳＭ－１０５（昭和電工株式会社製）をＧＰＣ分析し、得られた保持時間をもとに計算したものである。

[0082]

[表2]

画分 No.	ポリスチレン換算 分子量の範囲	分画した 時間(min)	収量 (mg)
1	100,000～50,000	7.0－8.0	0.1
2	50,000～17,500	8.0－8.8	0.7
3	17,500～5,000	8.81－9.6	1.0
4	5,000～3,000	9.61－9.96	1.0
5	3,000～1,000	9.97－10.5	24.7

[0083] 後述するように、画分１～４は、結晶化促進活性を有する。そこで、画分１～４を、本発明の高分子化合物として回収した。

[0084] ３．高分子化合物の構造解析

３．１ ＭＡＬＤＩ／ＴＯＦ／ＭＳ分析

高分子化合物の構造分析のために、高分子化合物をＭＡＬＤＩ／ＴＯＦ／ＭＳにかけた。ＭＡＬＤＩ／ＴＯＦ／ＭＳ分析は、以下の条件に従った。

機器： ＡＸＩＭＡ－ＴＯＦ２（株式会社島津製作所）

レーザー： 窒素レーザー（波長：３３７ｎｍ）

マトリックス： ジスラノール

カチオン剤： トリフルオロ酢酸ナトリウム

[0085] 図４に、高分子化合物のＭＡＬＤＩ／ＴＯＦ／ＭＳチャートを示す。図４に見られるように、高分子化合物は、３８０Ｄａの繰り返し単位を有した。この繰り返し単位は、以下に示すＧＣ／ＭＳ分析により、主としてオキソヒドロキシ脂肪酸（ｏｘｏＣ２４：０－ＯＨ）に由来した。

[0086] 高分子化合物を１４％三フッ化ホウ素メタノール錯体溶液と８０℃で８時間反応させることによりメタノリシスした。メタノリシスした試料をトリメ

チルシリル化剤（ＴＭＳＩ－H、ジーエルサイエンス株式会社製）と６０℃で１時間、反応させた。得られた分解物をメタノール／アセトン＝１／１に溶解させた後、ＧＣ／ＭＳで構成成分を同定した。ＧＣ／ＭＳの測定条件は、以下のとおりである。

機器：ＪＭＳ－７００Ｖ質量分析計（日本電子株式会社製）

６８９０ ｓｅｒｉｅｓ ＧＣ Ｓｙｓｔｅｍ（Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）

カラム：ＣＰ－ＴＡＰ ＣＢ ｆｏｒ Ｔｒｉｇｌｙｃｅｒｉｄｅｓ，０．２５ｍｍ I.D.×25m,

膜圧０．１μｍ（Ｖａｒｉａｎ製）

キャリアガス：ヘリウムガス１．７ｍｌ／ｍｉｎ

カラム温度：２００℃（１ｍｉｎ）－５℃／ｍｉｎ－３５５℃（１０ｍｉｎ）

注入口温度：３５０℃

インターフェイス温度：３５０℃

試料溶液注入量：１μｌ

スプリット比：１：１０

イオン化方式：ＥＩ

測定イオン：正イオン

イオン化電流：３００μＡ

電子加速電圧：７０ｅＶ

イオン源温度：３４０℃

イオン加速電圧：１０ｋＶ

走査範囲：ｍ／ｚ ３５～８００

[0087] トリメチルシリル化された炭素数２２のヒドロキシ飽和脂肪酸メチルのマススペクトルデータを、図５に示す。炭素数１８、２４、及び２８のヒドロキシ脂肪酸、並びに炭素数１６、１８、２２、２４、２６及び２８の脂肪酸

についても同様に、ＧＣ／ＭＳで同定した。

[0088] ３．２　ＧＣ／ＦＩＤ分析

上記のＧＣ／ＭＳで同定されたヒドロキシ脂肪酸誘導体及び脂肪酸を、ＧＣ／ＦＩＤで定量した。ＧＣ／ＦＩＤの条件を以下に示す。

機器：６８９０　ｓｅｒｉｅｓ　ＧＣ　Ｓｙｓｔｅｍ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）

カラム：ＣＰ－ＴＡＰ　ＣＢ　ｆｏｒ　Ｔｒｉｇｌｙｃｅｒｉｄｅｓ，０．２５ｍｍ I.D.×25m,

膜圧０．１μｍ（Ｖａｒｉａｎ製）

キャリアガス：ヘリウムガス１．７ｍｌ／ｍｉｎ

カラム温度：２００℃（１ｍｉｎ）－５℃／ｍｉｎ－３５５℃（１０ｍｉｎ）

注入口温度：３５０℃

検出器温度：３６５℃

試料溶液注入量：１μｌ

スプリット比：１：５０

[0089]　ＧＣ／ＦＩＤの分析結果を表３に示す。

[表3]

		ロット1	ロット2
脂肪酸 (FA)	C16:0	13. 2%	8. 1%
	C18:0	10. 4%	3. 9%
	C18:1	11. 6%	3. 1%
	C22:0	10. 7%	7. 0%
	C24:0	3. 6%	5. 0%
	oxoC24:0	8. 3%	8. 4%
	C26:0	2. 6%	3. 6%
	C28:0	12. 3%	18. 6%
	全FA	72. 7%	57. 7%
ヒドロキシ脂肪酸 (FA-OH)	C18:0－OH	6. 8%	6. 5%
	C22:0－OH	5. 8%	9. 7%
	C24:0－OH	2. 6%	4. 5%
	oxoC24:0－OH	9. 0%	14. 9%
	C28:0－OH	3. 1%	6. 9%
	全FA－OH	27. 3%	42. 5%
合計		100. 0%	100. 2%

[0090] ＧＣ／ＭＳ及びＧＣ／ＦＩＤの結果から、高分子化合物は、構成脂肪酸として、Ｃ１６～Ｃ２８の脂肪酸及びオキソ脂肪酸、並びにＣ１８～Ｃ２８のヒドロキシ脂肪酸及びオキソ脂肪酸を有するといえる。

[0091] ３．３ ＮＭＲ測定

図３の高分子画分を重クロロホルムに溶解し、^{1}Ｈ ＮＭＲ（６００ＭＨｚ）を測定した（図６）。さらに、画分２、画分３及び画分４を、それぞれ、重クロロホルムに溶解し、^{1}Ｈ ＮＭＲ（６００ＭＨｚ）を測定した（図７～９）。

[0092] 画分２、画分３及び画分４のＮＭＲチャートには、４．１ｐｐｍ～４．４ｐｐｍの位置に、グリセリンのヒドロキシル基に結合するメチレンプロトン（４Ｈ）のピークが観察される。これから、高分子化合物は構造単位としてグリセリンを有する。

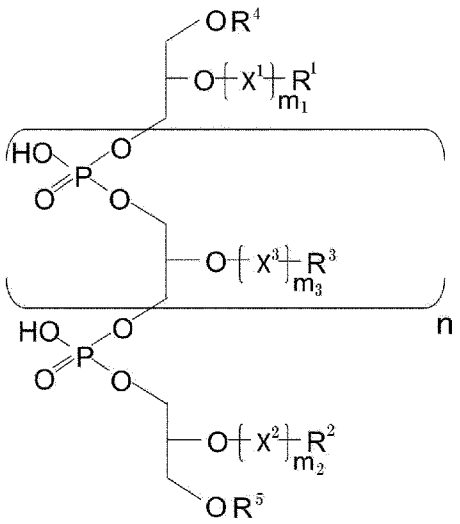
[0093] ３．４　リン分析

高分子化合物のリン含有量を、”基準油脂分析法２．４．１１－１９９６リン脂質”に準じて行った。その結果、高分子化合物のリン含有量は、１．２％であった。この値は、ＰＴＳのリン含有量（０．００３５％）の約３４３倍に相当する。ＰＴＳから高分子化合物が濃縮されたときにリンも濃縮されたことから、高分子化合物は構成単位としてリン酸を有する。

[0094] ３．５　高分子化合物の化学構造の決定

上記の分析結果から、高分子化合物は、鎖中に１個のカルボニル基を有していてもよい脂肪酸及びヒドロキシ脂肪酸、グリセリン、及びリン酸を構造単位として含むことが判明した。そこで、高分子化合物の化学式を式（１）：

[化5]



(1)

〔式中、X^1、X^2及びX^3は、それぞれ独立に、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい炭素数１８～２８のヒドロキシ脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除きそして水酸基から水素原子を除いた残基であり、R^1、R^2、R^3、R^4及びR^5は、それぞれ独立に、水素原子あるいは鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除いた残基であり、m_1、m_2及びm_3は、それぞれ独立に、０～１５の平均モル数であり、ｎは０～１００の平均重合度であり、ｎが２以上の場合、複数のX^3、複数のR^3、

及び複数のm_3は、互いに同一でも異なっていてもよい〕

であると推定した。推定された高分子化合物のリン含有量を試算し、その試算値を実測値と比較することによって、化学式（１）の妥当性を検証した。

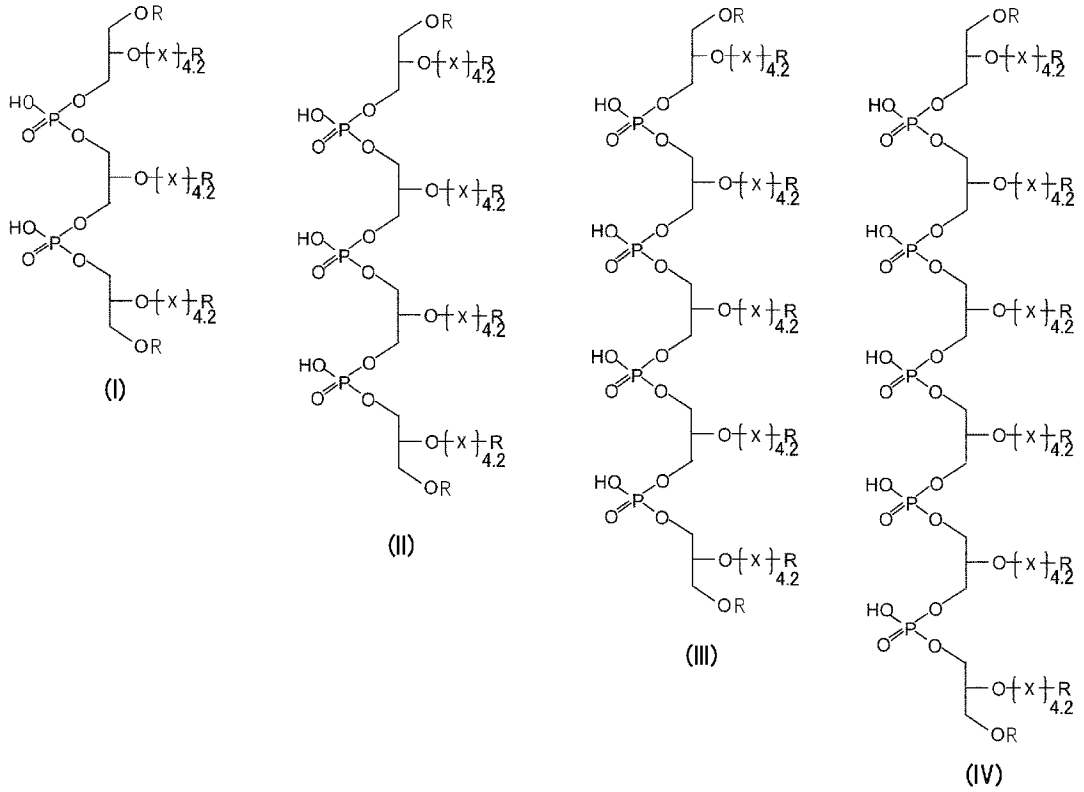
[0095] ３．５．１　高分子化合物の^{1}Ｈ　ＮＭＲから導出される平均重合度（ｍ）を用いた化学式（１）

まず、表３に示す構成脂肪酸から、高分子化合物を構成する代表的なヒドロキシ脂肪酸（Ｘ）としてｏｘｏＣ２４：０－ＯＨ、そして代表的な脂肪酸（Ｒ）としてＣ２２：０を抽出した。

[0096] 次に、高分子化合物のグリセリンのヒドロキシル基にエステル結合するヒドロキシ脂肪酸の平均重合度（ｍ）は、^{1}Ｈ　ＮＭＲのＦＡ－ＯＨ／グリセリンのモル比率から求まる。具体的には、図６に示す高分子化合物のＮＭＲチャートのヒドロキシ脂肪酸のヒドロキシル基に結合するＣＨ２（４．０－４．１ｐｐｍ，２Ｈ）、及びグリセリンのヒドロキシル基に結合するＣＨ２（４．１－４．４ｐｐｍ，４Ｈ）のピークの積分比から、ヒドロキシ脂肪酸とグリセリンのモル比率を求めた。モル比率は４．２であった。これから、平均重合度（ｍ）は４．２となる。

[0097] 上記で得られたパラメータを用い、そしてｎ数を１～４とする高分子化合物（Ｉ）～（ＩＶ）の化学式を以下に示す。

[化6]



〔式中、Ｘは、炭素数２４のオキソヒドロキシ飽和脂肪酸エステルの残基であり、Ｒは、炭素数２２の飽和脂肪酸エステルの残基である。〕

[0098] 高分子化合物（Ｉ）～（ＩＶ）の分子量とリン含有量を試算した。結果を表４に示す。

[表4]

高分子化合物	(I)	(II)	(III)	(IV)
式(1)のn数	1	2	3	4
式(1)のm数	4.2	4.2	4.2	4.2
X(oxoC24:0-OH)	12.6mol	16.8mol	21mol	25.2mol
グリセリン	3mol	4mol	5mol	6mol
R(C22:0)	5mol	6mol	7mol	8mol
リン酸	2mol	3mol	4mol	5mol
-水(エステル結合)	21.6mol	28.8mol	36mol	43.2mol
分子量計算値	6809	8884	10959	13034
リン含量計算値	0.91%	1.05%	1.13%	1.19%

[0099] 高分子化合物（Ｉ）～（ＩＶ）のリン含有量（計算値）は、０．９１～１．１９％の範囲あった。この範囲は、実測値の１．２％とほぼ一致する。これは、高分子化合物の化学式（１）の妥当性を確認するものである。

[0100] ３．５．２ 高分子化合物の各画分の^{1}Ｈ ＮＭＲから導出される平均重合度（ｍ）を用いた化学式（１）

３．５．１と同様に、表３に示す構成脂肪酸から、高分子化合物を構成する代表的なヒドロキシ脂肪酸（Ｘ）としてｏｘｏＣ２４：０－ＯＨ、そして代表的な脂肪酸（Ｒ）としてＣ２２：０を抽出した。

[0101] 次に、画分２～４のヒドロキシ脂肪酸の平均重合度（ｍ）を求めるために、ＮＭＲチャートから、ヒドロキシ脂肪酸とグリセリンとのモル比率を求めた。なお、画分１は収量が低いため、画分１でのモル比率は求められなかった。結果を表５に示す。

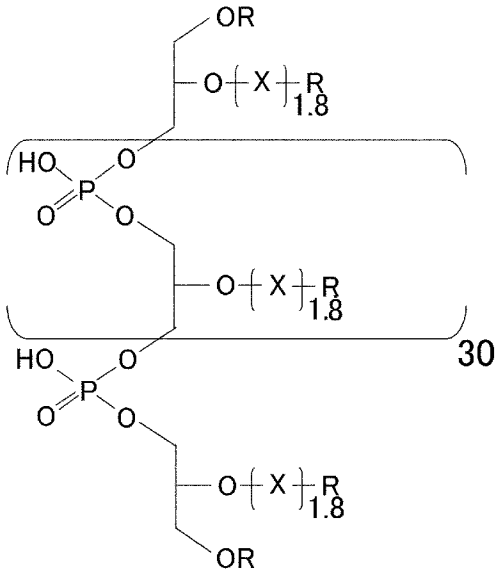
[表5]

画分 No.	ポリスチレン換算 分子量の範囲	割合(a)	FA-OH/グリセリンの mol 比(b)	(a)×(b)
1	100, 000～50, 000	3. 6%	—	—
2	50, 000～17, 500	25. 0%	1. 8	0. 46
3	17, 500～5, 000	35. 7%	4. 7	1. 66
4	5, 000～3, 000	35. 7%	4. 9	1. 74
		100%		3. 86

[0102] 表５の各画分のモル比率（ｂ）を、各画分の割合に応じて重み付けして、積算した。その結果、平均重合度（ｍ）は、３．８６となった。この値は、高分子化合物画分の^{1}Ｈ　ＮＭＲデータからの重合度の値４．２とほぼ一致する。

[0103] 上記で得られたパラメータ、及び各画分の平均分子量になるように求めたｎ数を用いて、高分子化合物の化学式を作成した。画分２の高分子化合物の化学式を以下に示す。

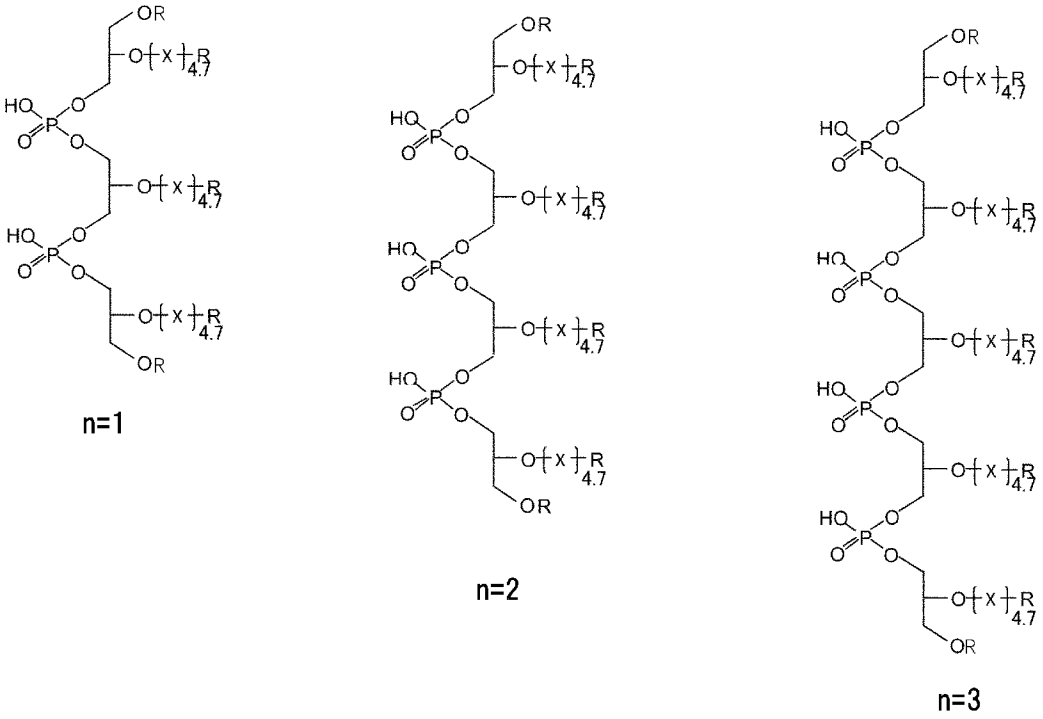
[化7]



〔式中、Ｘは、炭素数２４のオキソヒドロキシ飽和脂肪酸エステルの残基であり、Ｒは、炭素数２２の飽和脂肪酸エステルの残基である。〕

[0104] 画分３の高分子化合物の化学式を以下に示す。

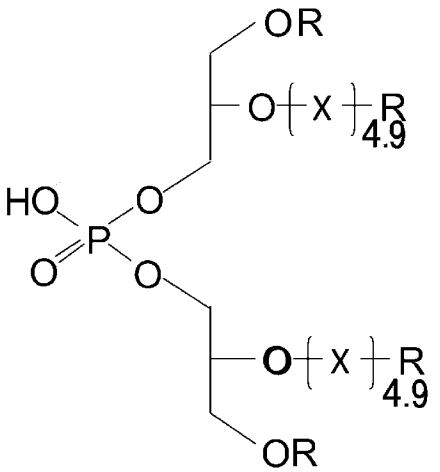
[化8]



〔式中、Ｘは、炭素数２４のオキソヒドロキシ飽和脂肪酸エステルの残基であり、Ｒは、炭素数２２の飽和脂肪酸エステルの残基である。〕

[0105] 画分４の高分子化合物の化学式を以下に示す。

[化9]



〔式中、Ｘは、炭素数２４のオキソヒドロキシ飽和脂肪酸エステルの残基で

あり、Ｒは、炭素数２２の飽和脂肪酸エステルの残基である。〕

[0106] 上記の化学式から、画分２～４のリン含有量を試算した。結果を表６に示す。

[表6]

	ポリスチレン換算分子量の範囲	割合(a)	分子構造	分子量	リン含有量の計算値(c)	(a)×(c)
画分 1	100,000～50,000	3.6%	—	—	—	—
画分 2	50,000～17,500	25.0%	n=30,m=1.8	37756	2.55%	0.64%
画分 3	17,500～5,000	35.7%	n=1,m=4.7	7379	0.84%	0.30%
画分 4	5,000～3,000	35.7%	n=0,m=4.9	5266	0.59%	0.21%
Total		100%				1.15%

[0107] 表６の各画分のリン含有量（ｃ）を、その割合に応じて重み付して、積算した。その結果、高分子化合物のリン含有量（計算値）は、１．１５％となった。この値は、測定値の１．２％とほぼ一致する。画分３のｎ数が２又３の場合でも、その計算値は実測値とほぼ一致した。これは、高分子化合物の化学式（１）の妥当性をさらに確認するものである。

[0108] 〔実施例２〕高分子化合物の結晶化促進活性

本発明の高分子化合物の結晶化促進活性を、従来の乳化剤と比較した。０．０００５重量部の前記高分子化合物Ａと、ＩＶ５２のパーム精製油からなる９９．９９９５重量部のベース油Ａとを混合した油脂組成物を調製した。比較のため、高分子化合物Ａの代わりに、表７に示す０．０１重量部の乳化剤と９９．９９重量部のベース油Ａとを混合した比較油脂組成物も用意した。上記油脂組成物の２５℃２０分のＳＦＣを測定した。結果を表７に示す。

[0109]

[表7]

	結晶化促進剤	割合(重量%)	25℃20分のSFC(%)
実施例2	高分子化合物A	0.0005	9.8
比較例1	乳化剤(1)※	0.01	0.6
比較例2	乳化剤(2)※	0.01	0.7

乳化剤（１）：テトラグリセリンヘキサベヘネート（製品名ポエムＪ－４６Ｂ、理研ビタミン株式会社製）

乳化剤（２）：オクタステアリン酸ヘキサグリセリン（製品名サンファットＰＳ－６８、太陽化学株式会社製）

[0110] 表７から、本願発明の高分子化合物を含有する油脂組成物は、比較油脂組成物と比べて添加量が少ないにもかかわらず、良好な結晶化促進活性を有することがわかる。

[0111] 〔実施例３〕高分子化合物の結晶化促進活性の経時変化

ＰＴＳ（高分子化合物濃度０．０７重量%）を用いて、高分子化合物の結晶化促進活性を時間に対する挙動を調べた。まず、１重量部のＰＴＳと９９重量部の前記ベース油Ａとを混合して、油脂組成物を調製した。この油脂組成物の高分子化合物濃度は、０．０００７重量%となる。比較のため、ＰＴＳ無添加（比較例３）、ＰＴＳに変えて１重量部の菜種極硬油（横関油脂工業株式会社製、比較例４）、又はトリパルミチン（和光純薬工業株式会社製、比較例５）を９９重量部のベース油Ａと混合した比較油脂組成物も調製した。

[0112] 上記油脂組成物の２５℃×４～２０分のＳＦＣを測定した。８０℃で完全に溶解させた後、油脂組成物２ｍｌをガラス容器に入れた。そして、１００℃で完全に溶解させた後、６０℃の恒温水槽で６０分保持した。さらに２５℃の恒温水槽で４～２０分放置した後、析出した結晶の量をＮＭＲアナライ

ザーで測定した。結果を、図１０に示す。

[0113] 図１０から、本発明の高分子化合物を含む油脂組成物は、２５℃ＳＦＣが０～４分くらいまでは、比較油脂組成物と変わらないが、それ以降は急激に増加することがわかる。この特性は、製造初期のワーキングタイムを確保しつつ、早期に結晶化するという点で、作業性を顕著に改善する。

[0114] 〔実施例４〕結晶化促進活性に及ぼす高分子化合物の分子量の好適範囲

高分子化合物の結晶化促進活性（以降、「活性」ということがある）で見た分子量の好適範囲を調べた。

[0115] ＰＴＳの結晶化促進活性に対する各画分の活性上昇率を求めた。まず、ＰＴＳ濃度と４０℃２０分のＳＦＣとの相関式を求めた。ＰＴＳ、ＰＳＳ精製品及びベース油Ｂを表８に示す割合で配合した油脂組成物の４０℃２０分のＳＦＣを、以下の手順で測定した。組成物２ｇを１００℃の温度で１時間加熱して組成物を溶解した。溶解物を６０℃の温度で１時間保持した。その後、４０℃の温度に冷却して、２０分間保持することにより、結晶化速度としての４０℃でのＳＦＣを測定した。結果を表８に示す。

[0116] [表8]

油脂組成物の組成			40℃20分の SFC (%)
PTS (重量部)	PSS 精製品※ (重量部)	ベース油 B※ (重量部)	
0	60	40	0.74
0.9	59.1	40	4.77
3.3	56.7	40	17.62
5.1	54.9	40	28.45
9.9	50.1	40	46.39

ＰＳＳ精製品：ＰＳＳ（ＩＶ１５ ＭＥＷＡＨＯＬＥＯ ＩＮＤＵＳＴＲＩＥＳ ＳＤＮ．ＢＨＤ．製）を、高分子化合物の低減を目的として脱色及

び脱臭したもの

ベース油Ｂ：　パーム油とパーム核油とが重量基準で５０：５０の配合油を常法により水素添加及びエステル交換することにより調製した油脂

[0117]　Ｘ軸をＰＴＳ濃度（％）とし、そしてＹ軸を４０℃ＳＦＣ（％）とした相関図を、図１１に示す。４０℃ＳＦＣとＰＴＳ濃度との間には、以下の相関式：

[数1]

$$40℃SFC(\%) = 4.67 \times PTS濃度(\%) + 1.53 \quad (r^2 = 0.9909)$$

で示される関係が存在する。

[0118]　次に、ＰＴＳの結晶化促進活性を基準とする高分子化合物又はその画分の活性上昇率（ＰＴＳ比）を、以下の数式を用いて求めた。

[数2]

$$Z = \frac{X}{Y}$$

Ｚ：結晶促進活性の上昇率（ＰＴＳ比）

Ｘ：組成物のＳＦＣ（測定値）を上記相関式に当てはめて得られるＰＴＳ濃度（％）

Ｙ：組成物中の高分子化合物濃度（％）

[0119]　高分子化合物及び画分１～４の活性上昇率（ＰＴＳ比）を、表９に示す。

[表9]

	分子量	PTS比 (Z=X／Y)
高分子化合物	100,000～3,000	2,050
画分1	100,000～50,000	317
画分2	50,000～17,500	1,626
画分3	17,500～5,000	3,317
画分4	5,000～3,000	63

[0120] 表９から、高分子化合物の分子量は、結晶化促進活性の観点から、好ましくは５，０００～１００，０００であり、より好ましくは５，０００～５０，０００の範囲にあることがわかる。

[0121] 〔実施例５～６〕高分子化合物のフライ油添加試験

本発明の高分子化合物を添加した揚げ物油の高温加熱後の結晶化促進活性を調べた。まず、１重量部のＰＴＳ（高分子化合物濃度０．０７重量％）を、９９重量部のベース油Ｃ又はベース油Ｄと混合して、油脂組成物を調製した。上記油脂組成物の高分子化合物濃度は、０．０００７重量％となる。比較のため、ＰＴＳに変えて、未添加、あるいは乳化剤（１）又は（２）を添加した比較油脂組成物を調製した。

[0122] 上記油脂組成物を加熱した時の活性の影響を調べた。得られた油脂組成物２５０ｇを磁性皿に入れ、１９０℃の温度に加熱した。加熱前、加熱２４時間後、及び加熱４８時間後、油脂組成物をサンプリングして、２５℃２０分後のＳＦＣを測定した。ＳＦＣの減少率を以下の式：

[数3]

$$\text{SFCの減少率(\%)} = \frac{\text{加熱前のSFC} - \text{加熱48時間後のSFC}}{\text{加熱前のSFC}} \times 100$$

によって求めた。結果を表１０に示す。

[0123] [表10]

	油脂組成物		25℃×20分後SFC			SFCの減少率(%)
	結晶化促進剤	ベース油	加熱前	加熱24時間後	加熱48時間後	
実施例5	PTS	ベース油 C※	8.4	8.8	8.0	4.8
実施例6	PTS	ベース油 D※	12.9	13.1	12.1	6.2
比較例6	未添加	ベース油 D	8.8	6.4	4.9	44.3
比較例7	乳化剤(1)※	ベース油 C	8.3	6.1	1.3	84.3
比較例8	乳化剤(2)※	ベース油 C	4.2	1.8	1.6	61.9

乳化剤（１）：テトラグリセリンヘキサベヘネート（製品名ポエムＪ－４６Ｂ、理研ビタミン株式会社製）

乳化剤（２）：オクタステアリン酸ヘキサグリセリン（製品名サンファットＰＳ－６８、太陽化学株式会社製）

ベース油Ｃ：パーム油（ＩＶ５２）とパームオレイン（ＩＶ５６）とが重量基準で７０：３０の配合油

ベース油Ｄ：パームステアリン（ＩＶ３２）とパーム油（ＩＶ５２）と菜種油とが重量基準で２０：４０：４０の配合油

[0124] 従来の乳化剤は、加熱によって結晶化促進活性が減少するのに対して、本発明の高分子化合物を含有する油脂組成物は、フライ条件程度で加熱しても、結晶化促進機能の低下が見られない。

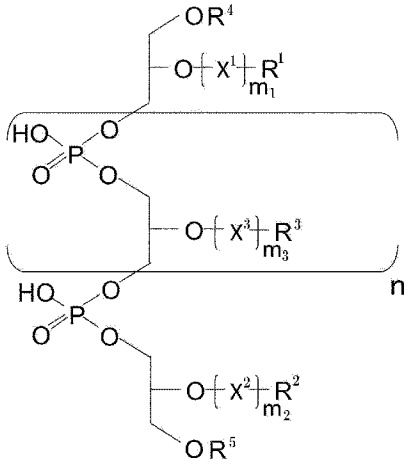
[0125] 上記結果は、ドーナツを揚げた直後に、ドーナツ油の結晶がドーナツ表面を覆うため、砂糖泣きを効果的に抑えられることを示す。さらに、結晶化が速いとドーナツをフライしてから短時間で砂糖がけの作業ができ、作業の時間短縮につながる。つまり、比較例７と比較例８に示すように、乳化剤を添

加することで結晶化を促進した油脂組成物では、高温加熱することで結晶化速度が極端に低下し、砂糖がけの作業効率向上は見込めない。一方、本発明の高分子化合物を含む油脂組成物は、実施例５及び６で示すように高温加熱による結晶化速度の低下が見られず、砂糖がけまでの時間短縮につながり、作業効率向上に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 化学式（１）：

[化10]



(1)

〔式中、Ｘ[1]、Ｘ[2]及びＸ[3]は、それぞれ独立に、鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい炭素数１８～２８のヒドロキシ脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除きそして水酸基から水素原子を除いた残基であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]は、それぞれ独立に、水素原子あるいは鎖中に１個のカルボニル基を有してもよい脂肪酸のカルボキシル基から水酸基を除いた残基であり、m_1、m_2及びm_3は、それぞれ独立に、０～１５の平均モル数であり、ｎは０～１００の平均重合度であり、ｎが２以上の場合、複数のＸ[3]、複数のＲ[3]、及び複数のm_3は、互いに同一でも異なっていてもよい〕

で示され、かつ、分子量が３，０００～１００，０００である高分子化合物。

[請求項2] 前記ヒドロキシ脂肪酸の重量比は、Ｃ１８：Ｃ２２：Ｃ２４：Ｃ２８の順に、５～４５：１０～４０：２０～６５：５～４０である、請求項１に記載の高分子化合物。

[請求項3] 鎖中に１個のカルボニル基を有するヒドロキシ脂肪酸の前記ヒドロキシ脂肪酸全体に対する割合が、１５～７０重量％である、請求項１に記載の高分子化合物。

[請求項4] 鎖中にカルボニル基を有する炭素数２４のヒドロキシ脂肪酸の前記ヒドロキシ脂肪酸全体に対する割合が、８０重量％以上である、請求項３に記載の高分子化合物。

[請求項5] 前記ヒドロキシ脂肪酸の前記ヒドロキシ脂肪酸及び前記脂肪酸の合計に対する割合が、２０～９０％である、請求項１に記載の高分子化合物。

[請求項6] 前記脂肪酸の炭素数が、１６～２８である、請求項１に記載の高分子化合物。

[請求項7] 請求項１に記載の高分子化合物を０．００３重量％以上含む組成物。

[請求項8] 請求項１に記載の高分子化合物を０．０００３重量％～１重量％含み、かつ、ヨウ素価が４０以上の油脂組成物。

[請求項9] 請求項１に記載の高分子化合物を０．００３重量％以上含む組成物を使用した食品。

[請求項10] 請求項１に記載の高分子化合物を０．０００３重量％～１重量％含み、かつ、ヨウ素価が４０以上である油脂組成物を含む食品。

[図1]

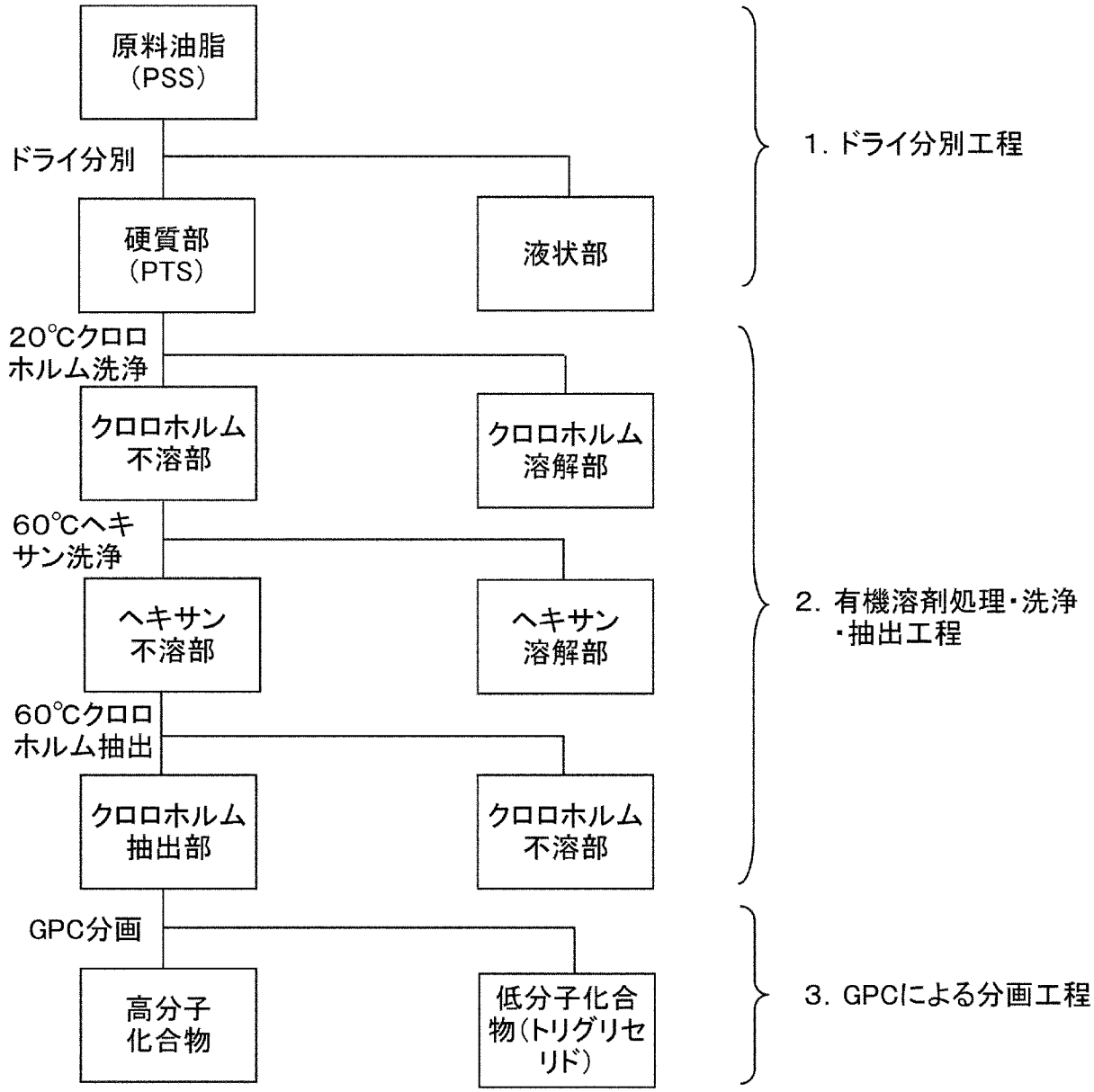

原料油脂
(PSS)
ドライ分別
硬質部
(PTS)
液状部
1. ドライ分別工程
20℃クロロホルム洗浄
クロロホルム不溶部
クロロホルム溶解部
60℃ヘキサン洗浄
ヘキサン不溶部
ヘキサン溶解部
60℃クロロホルム抽出
クロロホルム抽出部
クロロホルム不溶部
2. 有機溶剤処理・洗浄・抽出工程
GPC分画
高分子化合物
低分子化合物(トリグリセリド)
3. GPCによる分画工程

Fig. 1

[図2]

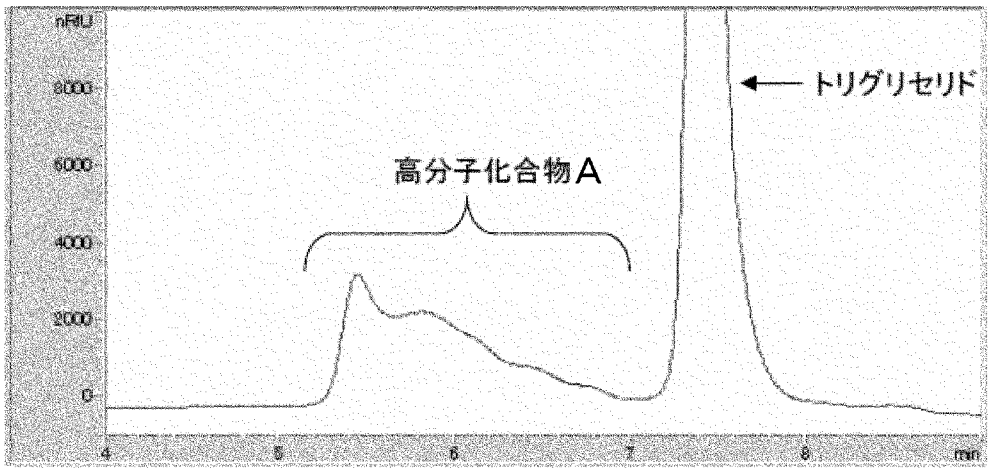


Fig. 2

[図3]

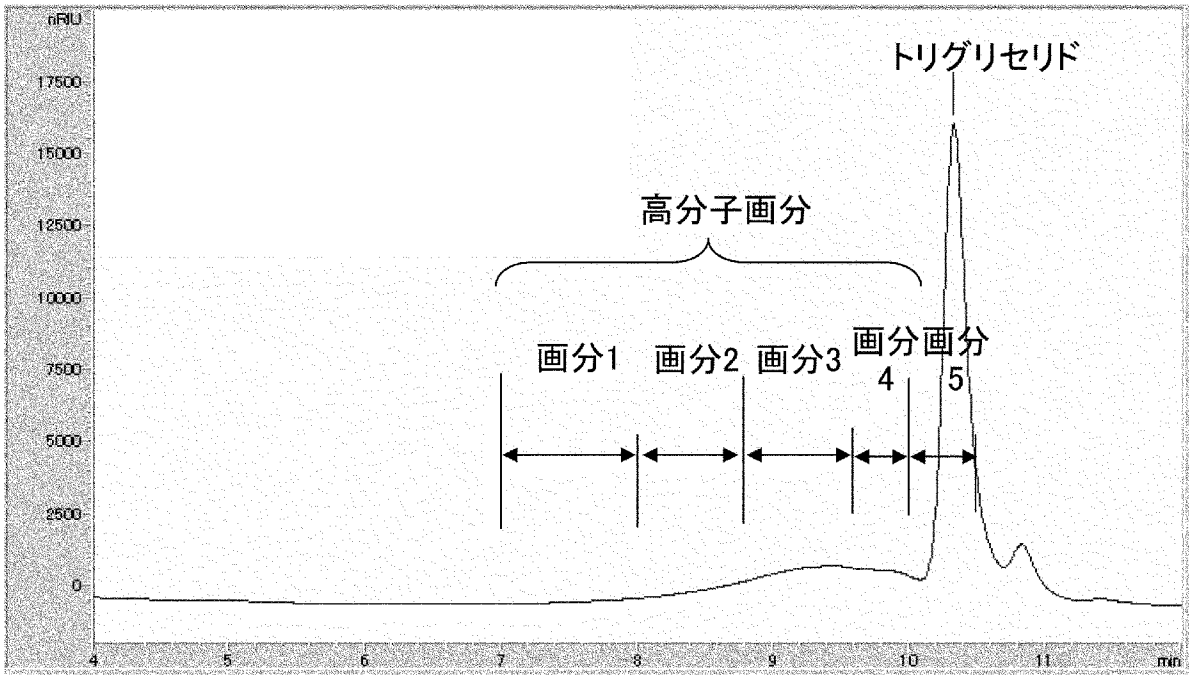


Fig. 3

[図4]

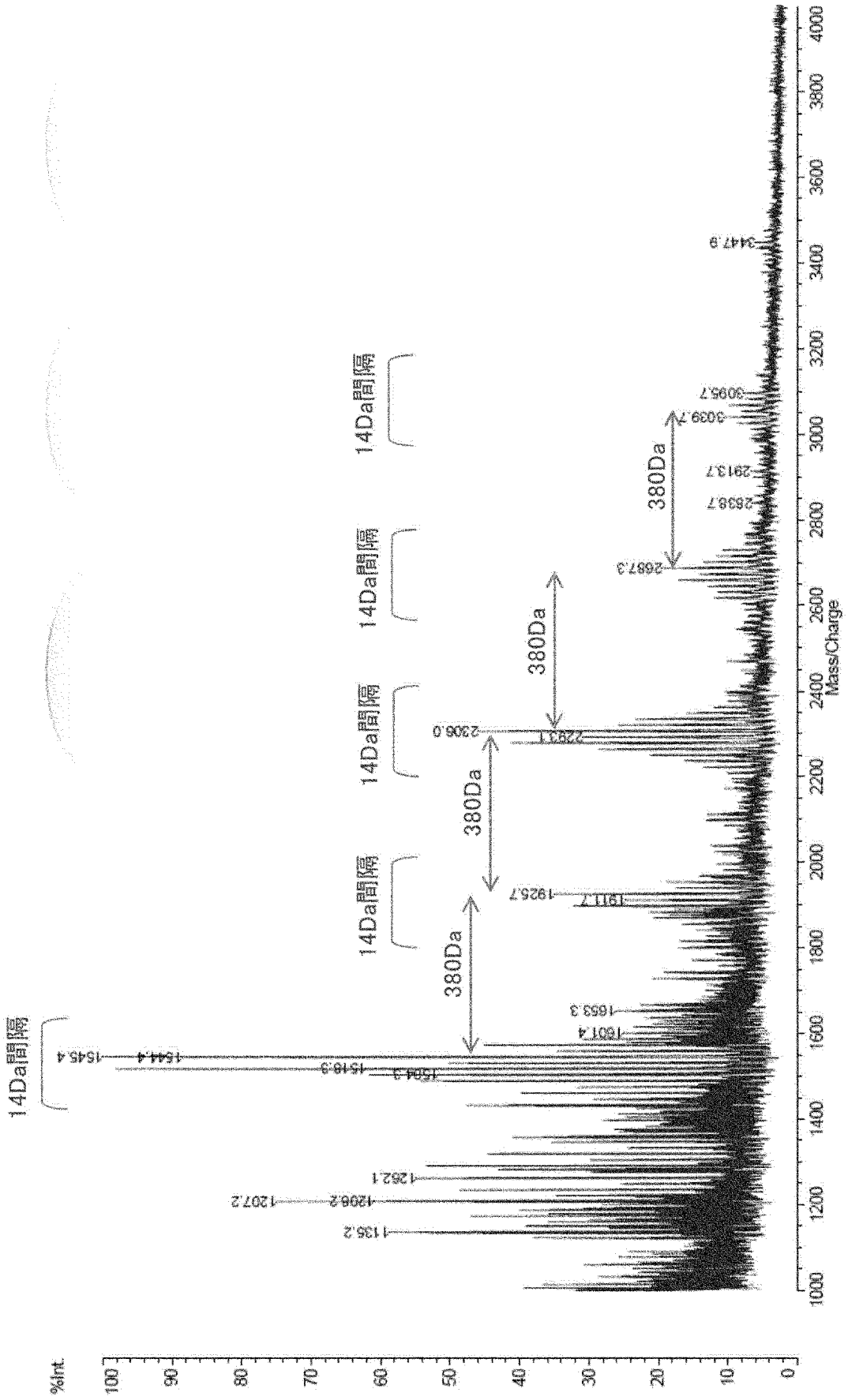

%Int.
Mass/Charge
14Da間隔
380Da
1135.2
1206.2
1207.2
1262.1
1504.3
1518.3
1544.4
1545.4
1601.4
1653.3
1911.7
1925.7
2206.0
2221.1
2687.3
2913.7
3039.7
3085.7
3447.9

Fig. 4

[図5]

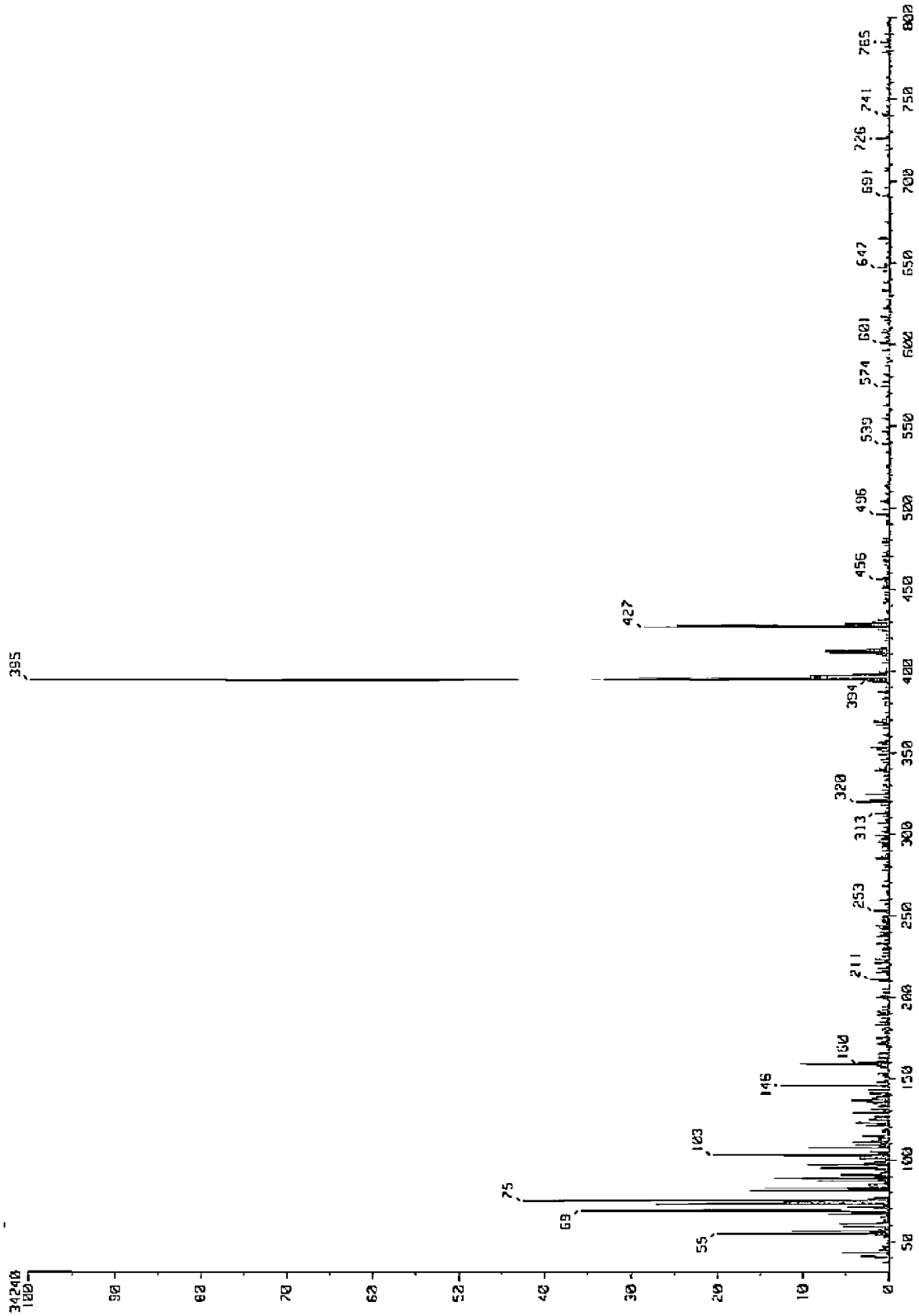

34240
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
55
69
75
103
146
160
211
253
313
320
394
395
427
455
496
539
574
601
647
691
726
741
765

Fig. 5

[図6]

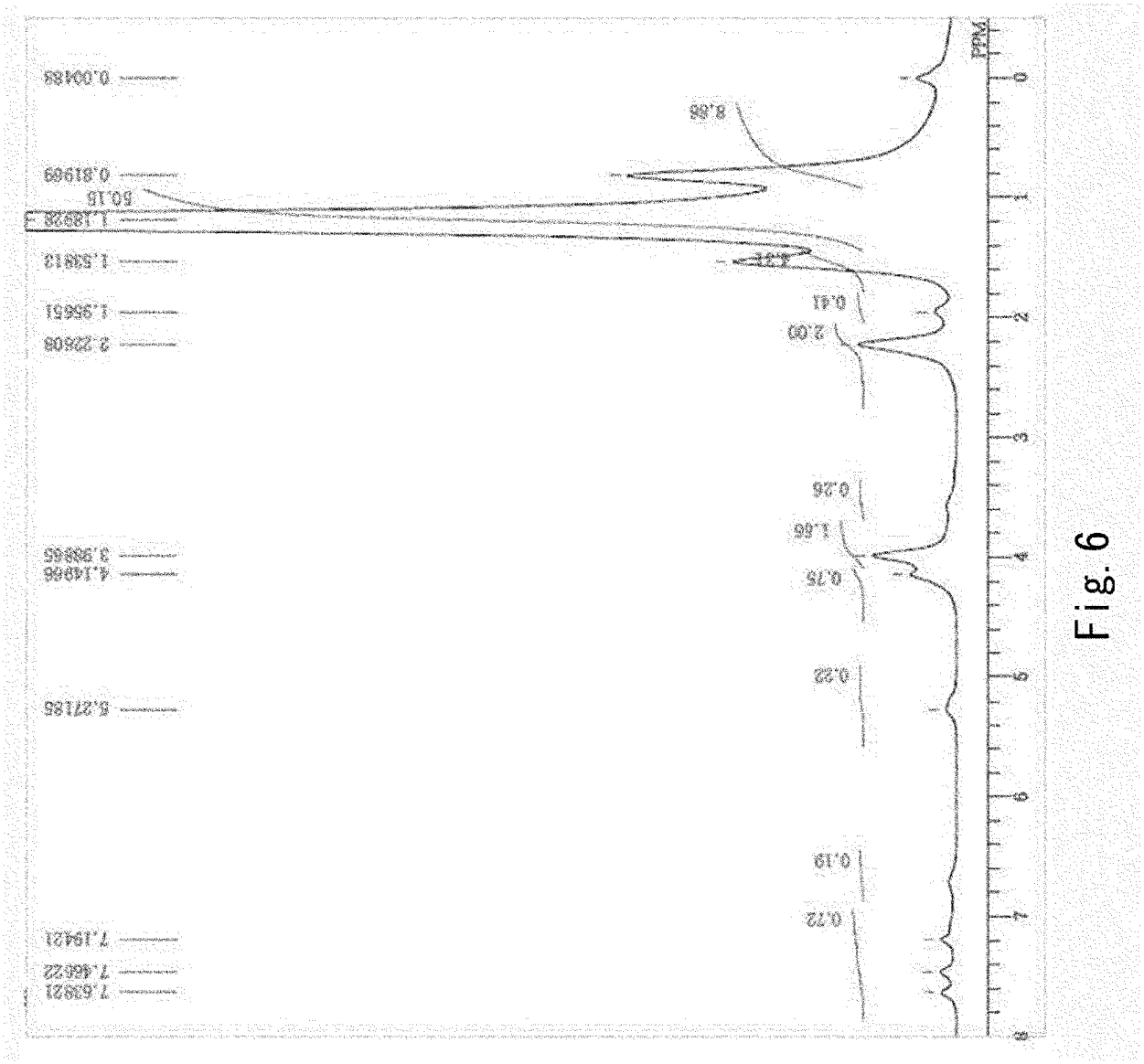

PPM
0.00185
8.88
0.819689
50.15
1.18938
1.53812
1.95651
3.22608
0.41
2.09
0.26
1.66
3.98865
4.14966
0.75
0.23
6.27186
0.19
0.72
7.19421
7.46022
7.63821

Fig. 6

[図7]

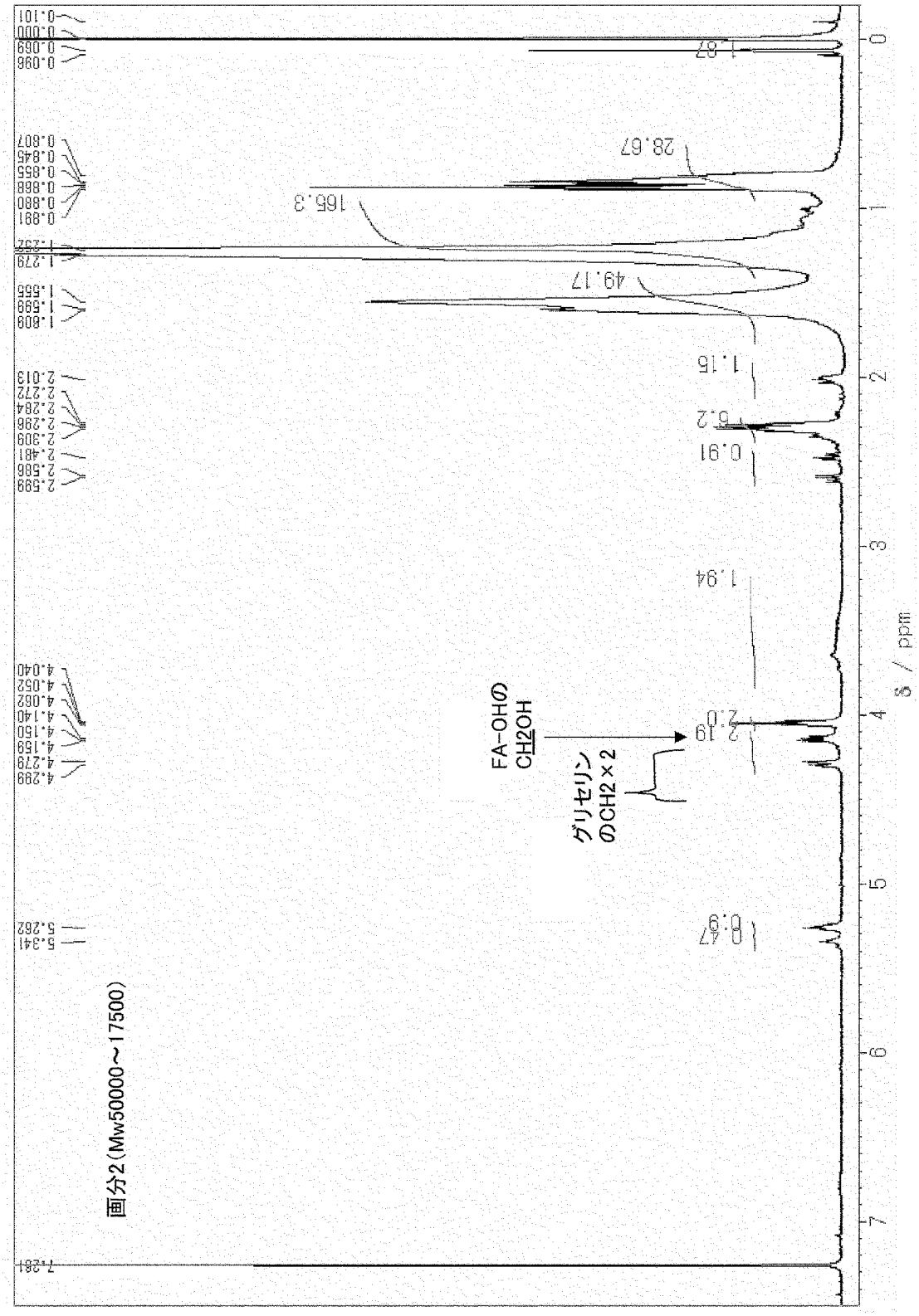


Fig. 7

[図8]

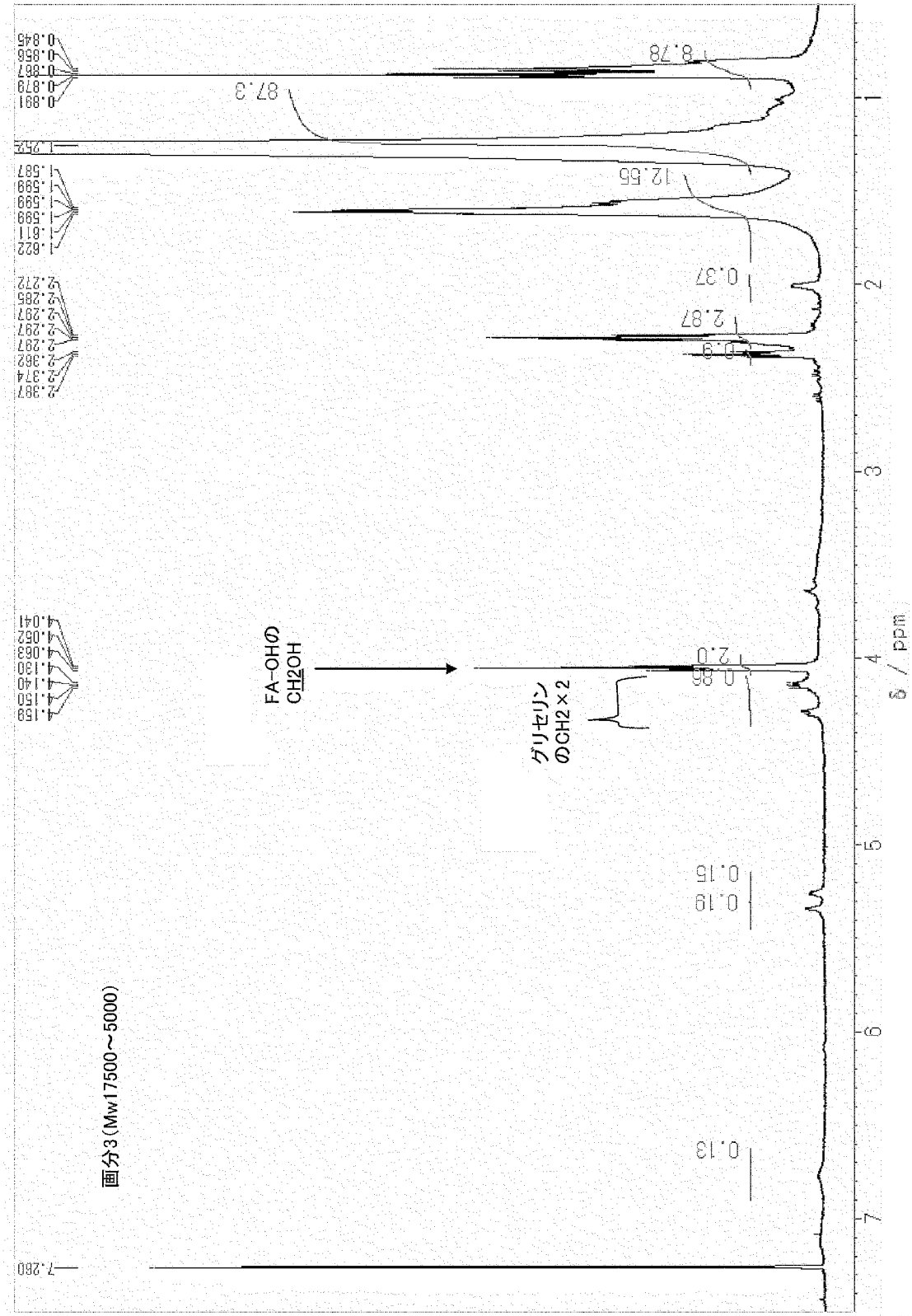


Fig. 8

[図9]

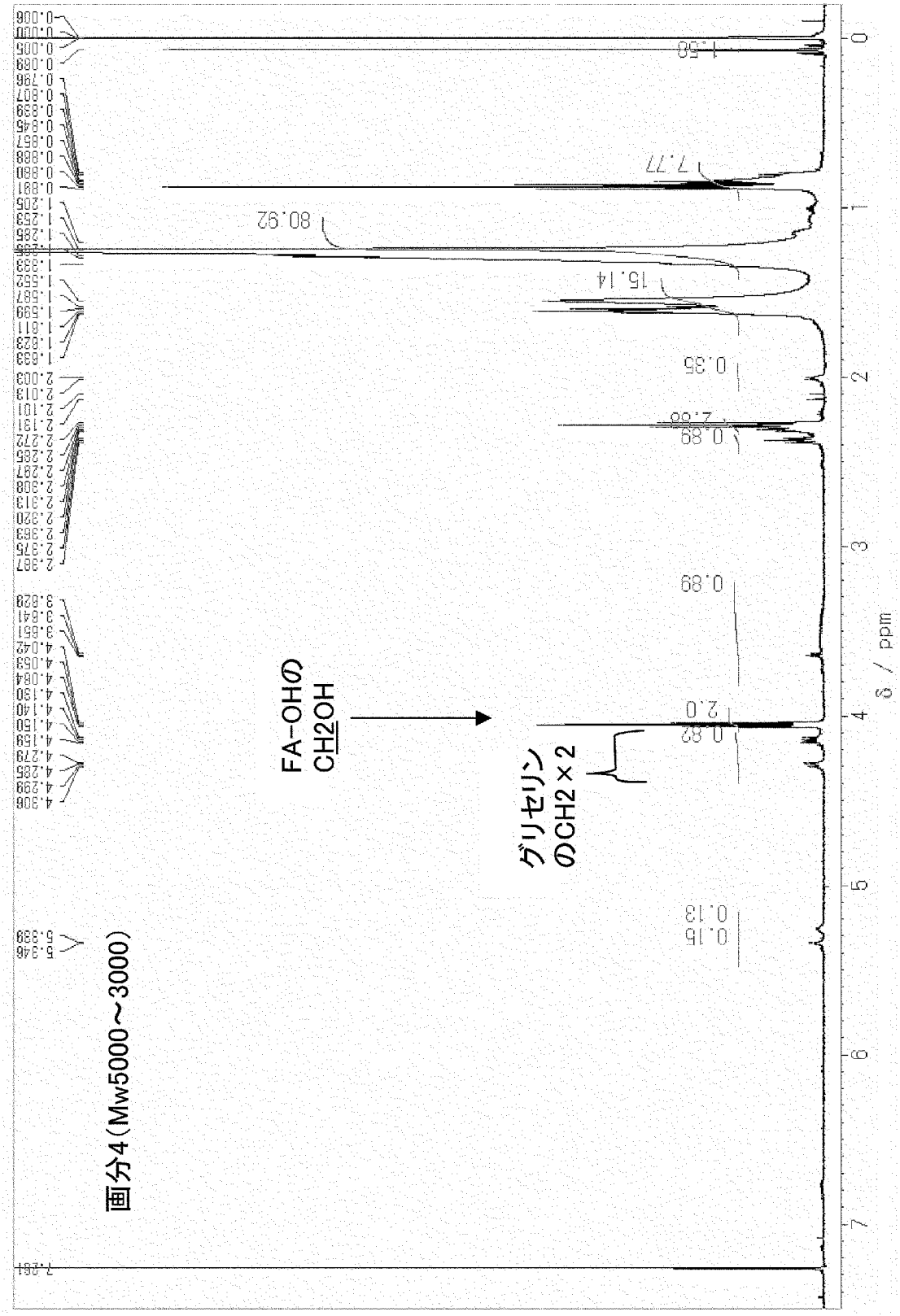


Fig. 9

[図10]

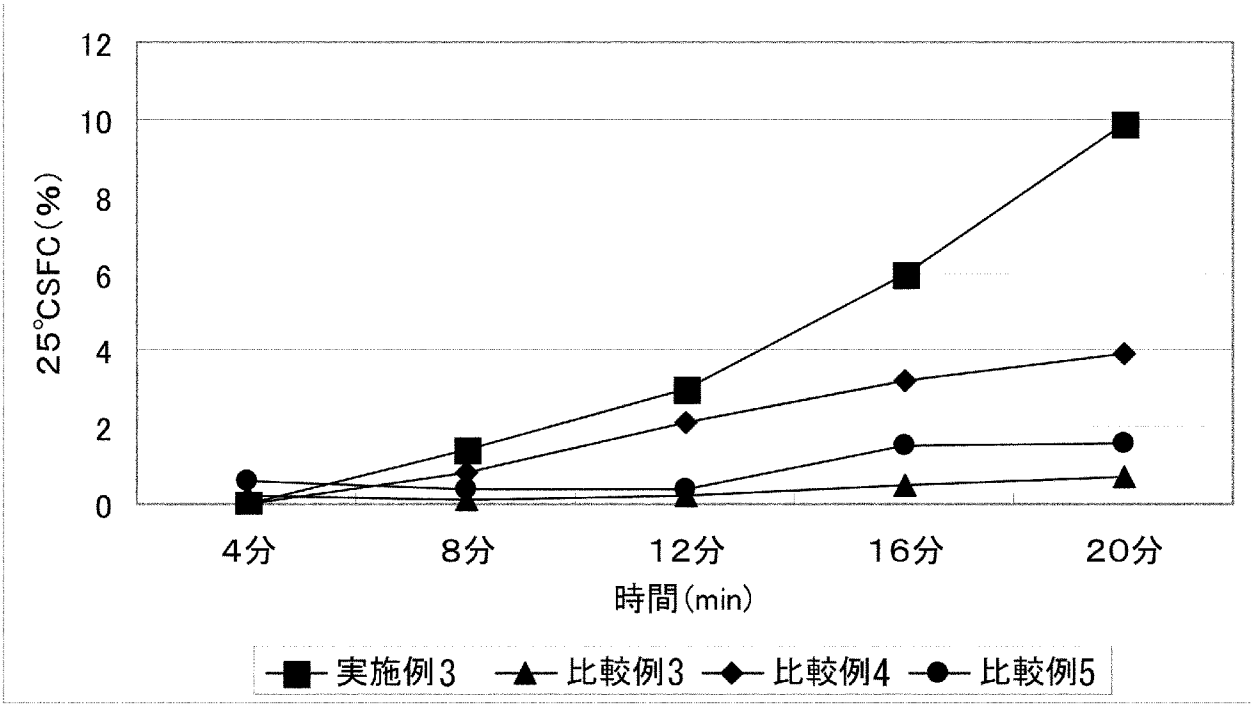


Fig. 10

[図11]

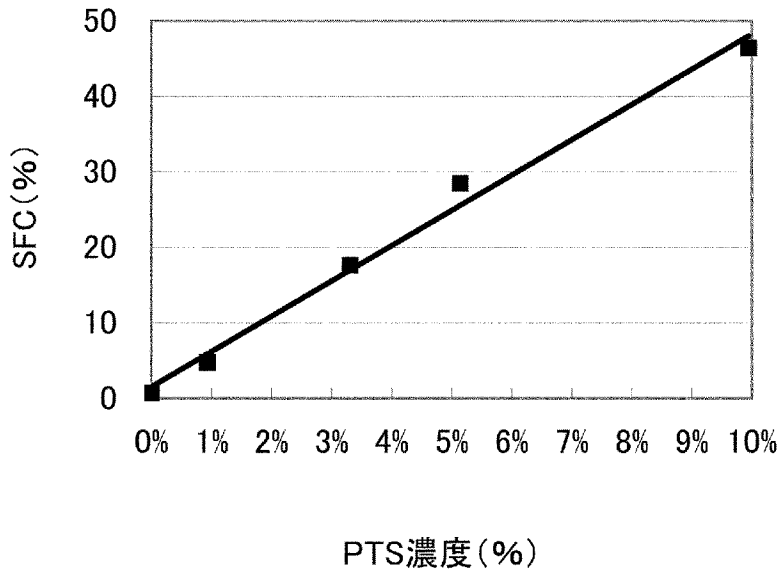


Fig.11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G79/04(2006.01)i, *A23D7/00*(2006.01)i, *A23D9/00*(2006.01)i, *C08G63/692*(2006.01)i, *C11B5/00*(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)
C08G79/04, A23D7/00, A23D9/00, C08G63/692, C11B5/00

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/140937 A1 (J-Oil Mills, Inc.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims 1 to 17; paragraphs [0033], [0038], [0039], [0065] to [0115] & JP 5085810 B & US 2014/0023773 A1 & EP 2671455 A1	1-10
A	JP 60-215651 A (Imperial Chemical Industries PLC), 29 October 1985 (29.10.1985), claim 1; page 14, example 12 & US 5300255 A & US 5536445 A & EP 164817 A2	1-10

☐ 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
14 November, 2014 (14.11.14)	25 November, 2014 (25.11.14)
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／ＪＰ２０１４／０７２８８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G79/04(2006.01)i, A23D7/00(2006.01)i, A23D9/00(2006.01)i, C08G63/692(2006.01)i, C11B5/00(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.　C08G79/04, A23D7/00, A23D9/00, C08G63/692, C11B5/00

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

CAplus/REGISTRY(STN)

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	WO 2012/140937 A1（株式会社Ｊ－オイルミルズ）2012.10.18 請求項1－17、【0033】、【0038】、【0039】、【0065】－【0115】 & JP 5085810 B & US 2014/0023773 A1 & EP 2671455 A1	1-10
A	JP 60-215651 A（インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー）1985.10.29 請求項1、第14頁実施例12 & US 5300255 A & US 5536445 A & EP 164817 A2	1-10

☐　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 １４．１１．２０１４	国際調査報告の発送日 ２５．１１．２０１４
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）　４Ｊ　４７７２ 中村　英司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７