カカオバターとイリッペバターとの等量混合物のテンパリングした曲線はイリッペバターとカカオバターとの中間的な曲線となっている。硬化ヤシ油とカカオバターとの等量混合物は融解する温度が非常に低くなっている。これはまた混合融点の測定結果よりも明らかである。

4.3 各種脂肪の混合融点について

カカオバターとイリッペバターおよび硬化ヤシ油との混合融点については、カカオバターとイリッペバターの **Table-7** に示された、いかなる割合の混合比でも融点が増加平均によって与えられる数値と大体一致する。すなわち融点降下を示さない。これは油脂としての結晶構造が類似しているためである。しかし、カカオバターと硬化ヤシ油とでは、混合融点は中間の部分で低下している。すでに 4.2 の融解曲線で示したように、カカオ脂と硬化ヤシ油との 1:1 混合物は極少の融解点を示している。これはカカオバターと硬化ヤシ油との結晶構造が非常に異なることに起因している。なおカカオバターとバ

ター脂の混合物も融点降下を示している。これも同じような理由によるものであろう。

4.4 脂肪の固体脂指数について

イリッペバターは 32°C 以下では固体脂指数 (S.F.I.) が 50% 以上である。これは 32°C 以下では非常にかたい固状を呈していることを示している。カカオバターでは約 29°C 以下で S.F.I. が 50% 以上となっている。硬化ヤシ油では S.F.I. が 50% 以上の温度範囲は 19°C 以下である。このように S.F.I. が 50% 以上の固状を呈する脂肪はかたい状態である。バター脂の S.F.I. 曲線は **Fig.-3** に示すように S.F.I. が低く、低温でもやわらかい可塑性にある脂肪である。

終りに、本研究の発表を認可頂いた 不二製油株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) N.D. Fulton, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 98 (1954)
- 2) S.V. Vaack, *Int. Chocolate Review*, **XVI**, 390 (1961)

ハードバターに関する研究 (第 2 報)

鯨油よりハードバターの製造研究

中 山 貞 雄

不二製油株式会社 (大阪市東淀川区十八条町 2-303)

Studies on the Hard Butter. II.

Preparation of Hard Butter from Whale Oil.

Sadao NAKAYAMA

Fuji Oil Co., Ltd. (2-303, Juhachijocho, Higashiyodogawa-ku, Osaka)

In this report, the preparation of hard butter from whale oil was investigated. The author could attain favorable results by means of (1) selective hydrogenation of whale oil, and (2) interesterification of hydrogenated whale oil and hydrogenated coconut oil. Use of "flake nickel" was excellent most as the catalyst. Experimental data showed that the most favorable conditions were as follows; 0.3% of catalyst, temperature 180°C or 210~220°C, pressure 1 kg/cm² and reaction time required 60 minutes. The characteristics of reaction products in the former hydrogenation process were judged from S.F.I. curve. In the latter process of interesterification between hydrogenated whale oil and hydrogenated coconut oil, the favorable softening point of hydrogenated whale oil was 54.8°C and this was successively interesterified in the ratio of the former oil 30 to the latter 70%, thus obtaining good hard butter.

1 緒 言

カカオバターおよびカカオバターライクファットのよ

うな、2-oleo-disaturated glyceride を主成分とするポリモルフィズムを持った脂肪は、これを使用する場合テンパリングを必要とする。これはチョコレートの中で

も、ビターチョコレートタイプのチョコレートを製造するには、必須の条件ではあるが、ココアタイプあるいはカカオバターを含まない製菓用または製菓用の脂肪としてはカカオバターのようなポリモルフィズムはかえって、その使用上好ましくない。このような目的のために、一般にはヤシ系の硬化油あるいは、fractionated palm kernel oil¹⁾ が用いられてきたが、これらは価格が高いことと変敗時 soapy flavor が発生し、食品として最も好ましくない性質を持っている。これは主としてリパーゼによって、分解されたラウリン酸によるものと考えられている。この性質を改善するためにはラウリン酸の含量をなくするかまたはヤシ系油脂の含量を少なくする必要がある。著者は、これらにつきまず比較的安価に得られる鯨油を原料とし、水素添加および水素添加とエステル交換によって、ハードバターとして融解性状のすぐれた脂肪を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試料

試料として用いた鯨油および硬化ヤシ油の一般性状および脂肪酸組成は Table-1 に示すとおりである。

Table-1 General specifications of materials.

	A.V.	I.V.	S.V.
Whale oil	0.21	107.1	188.1
Hardened coconut oil	0.08	0.6	264.5

これらの油脂の脂肪酸組成をガスクロマトグラフィーによって測定した結果は Table-2 に示すとおりである。

ガスクロマトグラフィーの条件

Yanagimoto GCG 550 F 型使用

Column : Celite 545, DGS 20%, 80~100 mesh

Isothermal : 190~200°C

Attenuator : 1/1

Sensitivity : 10⁹

Temp. : 300~310°C

Carrier gas : N₂ 10 ml/min

Fuel gas : H₂ 30 ml/min

Air : 800 ml/min

Injection temp. : 300°C

Sample にメチルエステルを用い、Chart の位置は既知物質との比較により行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 水素添加法

鯨油の硬化方法は、より不飽和な脂肪酸を選択的に水添する方法を採用した^{2),3)}。装置としては、シールされたかくはん器付三ツ口のガラス製フラスコを用い、機械的強制かくはんを行なった。この装置に原料油脂と触媒を加え、水素を通じながら加熱する。触媒としては市販品（日揮触媒株式会社製）、フレーク ニッケル、安定化ニッケル、銅クロム触媒を用いた。

2.2.2 エステル交換法

硬化鯨油と硬化ヤシ油とのエステル交換は両脂肪を水分 0.1% 以下に脱水し、ナトリウムメチラートを 0.5% 用い、100°C に加熱して行なった。

3 結 果

3.1 水素添加による結果

鯨油の水素添加条件は Table-3 に示すとおりである。

触媒量については、フレークニッケルでは 0.3% 以下では、触媒量が不足し、長時間を必要とするので、0.3

Table-3 Conditions of hydrogenation.

Run No.	Catalyst	Quantity of catalystx	Temp. (°C)	Press. (kg/cm ²)	Time (min)
1	Flake Ni	0.3	180	1	20
2	"	0.3	180	1	30
3	"	0.3	180	1	32
4	Cu-Cr	1.5	180	1	180
5	"	3.0	180	1	130
6	Stabilized Ni	0.3	180	1	46
7	Flake Ni	0.3	180	3	57
8	"	0.3	210~220	1	60
9	"	0.3	150	1	140

Table-4 Specifications after hydrogenation.

Run No.	I.V.	S.P. (°C)	C.F.P. (°C)
1	71.2	29.3	36.4
2	60.8	35.6	40.5
3	64.2	33.9	39.0
4	79.4	23.5	31.4
5	84.4	23.0	31.4
6	63.0	33.6	38.0
7	56.2	37.9	41.8
8	55.4	38.1	40.9
9	58.6	37.4	40.8

S.P. : Softening point, C.F.P. : Complete fusion point.

Table-2 Fatty acid compositions of materials.

Fatty acid.	C ₆ ^{a)}	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₄ F ₁	C ₁₄ F ₂	C ₁₆	C ₁₆ F ₁	C ₁₆ F ₂	C ₁₆ F ₃	C ₁₈	C ₁₈ F ₁	C ₁₈ F ₂	C ₁₈ F ₃	C ₂₀ F ₁	C ₂₂ F ₁
(i) Hardened coconut oil	0.8	6.4	7.5	47.4	17.7	—	—	10.1	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
(ii) Whale oil	—	—	—	0.3	8.9	0.9	0.8	21.5	10.9	1.8	1.0	4.2	28.3	1.2	0.2	10.8	9.2

a) These figures indicate the number of carbon atoms.

Table-5 Fatty acid compositions of hardened whale oil.

Run No.	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₄ F ₁	C ₁₄ F ₂	C ₁₆	C ₁₆ F ₁	C ₁₆ F ₂	C ₁₆ F ₃	C ₁₈	C ₁₈ F ₁	C ₁₈ F ₂	C ₂₀	C ₂₀ F ₁	C ₂₂	C ₂₂ F ₁
1	0.3	8.5	0.8	0.9	21.3	10.8	2.0	1.0	6.0	31.0	0	0	9.3	0	8.2
2	0.5	8.9	0.7	0.9	22.4	10.1	2.1	0.9	8.8	28.5	0	1.1	8.4	0	6.7
3	0.3	8.6	0.8	1.0	22.7	7.5	1.9	1.0	9.0	25.8	0	2.2	10.6	0.9	7.7
4	0.4	9.5	1.0	1.1	22.5	11.0	2.0	0.9	5.5	29.3	0	0	9.5	0	7.2
5	0.3	8.1	0.9	0.9	20.5	11.6	1.8	1.4	4.7	29.1	1.7	0	10.3	0	8.6
6	0.3	8.5	0.7	0.9	24.3	8.1	2.1	1.0	9.8	26.7	0	1.7	8.7	1.0	6.0
7	0.3	9.2	0.7	0.9	26.0	6.2	1.6	0.5	13.1	23.1	0	2.4	8.1	0.6	7.3
8	0.2	8.7	0.6	0.9	23.6	6.8	1.8	0.5	11.6	24.8	0	2.4	9.6	1.2	7.4
9	0.4	8.4	0.8	1.1	25.6	6.1	1.8	0.6	12.2	24.6	0	2.6	8.7	1.0	5.9

% を標準とした。銅-クロム触媒については 1% 以下では 200 min 以上の長時間をかけなければ、ヨウ素価が 80 以下に低下しないのでさらに増加した。

Table-3 の条件で水素添加した結果、得られた硬化油のヨウ素価、軟化点および透明融点は Table-4 に、脂肪酸組成は Table-5 に示した。またハードバターとしての性状を見るため、Fig.-1 に示すように固体脂肪指数⁴⁾を測定した。

3.2 硬化鯨油と硬化ヤシ油とのエステル交換

エステル交換用硬化鯨油はフレックニッケル 0.3%, 180°C で、水素圧 1 kg/cm² の条件で水素添加して、ヨウ素価 24.5, 軟化点 54.8°C, 透明融点 57.1°C の硬化油を得た。融解性状としてはシャープではあるが、食用のハードバターとしては、非常に口どけが悪く使用することはできない。このような硬い脂肪を用い、硬化ヤシ油を配合して、エステル交換することにより、著しく融点が降下し、その結果は Table-6 に示すようなものとなった。

このようにして得られたエステル交換油のハードバターとしての性状を定量的に解析するため、これらの S.F.I. 曲線を測定したところ、結果は Fig.-2 に示すとおり

Fig.-1 S.F.I. curve of hardened whale oil.

Table-6 Melting specifications of interesterified oil.

Run No.	Recipe		Before interesterification		After interesterification	
	H.C.O. ^{a)}	H.W.O. ^{b)}	S.P.	C.F.P.	S.P.	C.F.P.
1	100	0	29.4	35.1	28.8	31.3
2	90	10	34.2	42.4	30.0	32.0
3	80	20	39.2	47.2	31.7	34.8
4	70	30	44.9	50.3	33.2	37.1

a) Hardened coconut oil b) Hardened whale oil

になった。

4 考 察

4.1 水素添加による結果について

水添条件の差による生成脂肪の融解性状については、銅-クロム触媒ではすぐれた選択性があるといわれているが、これがためにかえって飽和酸の生成が少なく、また Table-7 のようにトランス酸の生成が少ないために、Fig.-1 の S.F.I. 曲線 ④, ⑤ のようなかたさが不足する。安定化ニッケル No. 6 とフレックニッケル No. 2, 3 を比較すると No. 6 は No. 3 よりヨウ素価が低いにもかかわらず Fig.-1 の S.F.I. 曲線に示すように、No. 6 は No. 3 より小さい値を示す。No. 2 と No. 6

Fig.-2 S.F.I. curve of interesterified oils between hardened coconut oil and hardened whale oil.

Table-7 Trans acid percent*¹ in the hardened whale oil.

Run No.	trans Acid (%)	Run No.	trans Acid (%)
1	9.5	5	7.1
2	13.4	6	10.9
3	11.5	7	18.1
4	7.8	8	18.8

*¹ Determined by A.O.C.S. Tentative Method (Cd-14-61)

を比較すれば、ヨウ素価の差以上に固体脂指数に差がある。すなわち、狭義のハードバターの性質の硬化油を得るためには、安定化ニッケルはフレークニッケルよりも劣ることになる。また、フレークニッケルはこの3種の触媒の中で最もすぐれた性能を持っているが、現在の目的の中で S.F.I. よりみれば、20°C 以下で S.F.I. が、50 以上である。**Table-4** の No. 7, No. 8 の条件が最もすぐれている。

4.2 エステル交換による結果について

鯨油の単なる水素添加によるハードバターは、S.F.I. 曲線よりみればすぐれているが、鯨油特有の味があり、用途によっては、これが欠点となる。また、S.F.I.-曲線

をみれば高温部において tailing を起こしている。このような官能的な性質改良のため、soapy flavor 発生の危険性の少ない場合には、硬化ヤシ油と硬化鯨油との混合油も用いられるが、この場合は融解性状が劣る。しかし、この欠点は、硬化ヤシ油と硬化鯨油との混合物をエステル交換してグリセリド構造を変えることにより、**Table-5** に示すように改良することができた。すなわち、硬化ヤシ油 70% に対して、硬化鯨油 30% 加えてエステル交換することにより、軟化点が著しく低下し、**Fig.-2** の ④ に示すようにすぐれた S.F.I.-曲線を示し、ハードバターとして多くの広い用途を持つことを認めた。

終わりに、本研究の発表を認可頂いた 不二製油株式会社に感謝します。

(昭和 44 年 2 月 17 日受理)

文 献

- 1) 立石、藤原、中山、油化学, **10**, 666 (1961)
- 2) 岩井、油脂技術講座, **1**, 76 (1956)
- 3) 佐藤、油脂技術講座, **8**, 141 (1963)
- 4) N.D. Fulton, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 98 (1954)

不飽和脂肪酸の重合に関する研究 (第 3 報)

塩化オキザリルおよびリン化合物の存在下におけるリノール酸メチルの重合反応について

田 辺 恵 三・橋 本 哲 太 郎

工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1 丁目)

Polymerization of Unsaturated Fatty Acids. III.

Polymerization of Methyl Linoleate in the Presence of Oxalyl Chloride and Some Phosphorous Compounds

Keizō TANABE and Tetsutarō HASHIMOTO

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (1-chōme, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

The polymerization of methyl linoleate in the presence of oxalyl chloride, phosphorus trichloride, phosphorus oxychloride, and phosphoric acid was studied under various reaction conditions. In the case of oxalyl chloride and phosphorus trichloride, the polymers were obtained in high yields and both maximum polymer contents of the crude reaction products were about 66%.

The dimers separated from reaction products with phosphorus trichloride and oxalyl chloride catalysts were analyzed. The results show the presence of six-membered ring structure in the dimers and it is considered that the polymerization reaction with phosphorus trichloride catalyst involves mainly the Diels-Alder reaction.