特許から見た食用油脂

長崎民平・和田泰

特許庁審査第四部応用有機材料 (東京都千代田区霞が関 1-3-1)

Edible Oils Displayed in Patents

Tamihei NAGASAKI and Yutaka WADA

Applied Organic Material Sec. 4th Examination Div. Japanese
Patent Office (1-3-1 Kasumigaseki Chiyoda-ku Tokyo)

緒 言

食生活での油脂の栄養面での意義が一般的に認識され、またこれに伴う食用油脂の加工技術の発展により、食用としての油脂の需要は増大の一途をたどっている。一方これに伴う食用油脂工業における技術の進歩の特許の面から採油、精製、加工の関連技術について考察すると、この分野に関する特許は比較的古くから量的には多いが、一般的にこの分野には画期的な発明というものは少なく、少しずつ改良されて現在まで至っているといつてよい。しかし最近マーガリン、ショートニング類の生産拡大に伴って、これらの食用油脂加工技術分野における特許は急増しており、これらの中には食品加工工程の連続化、量産化とも関連している流動ショートニングや取扱が簡単で油脂の安定性においてもすぐれている粉末油脂などの現在注目されている発明も少なくない。本稿においては植物性油脂を中心に、採油、精製、加工、保存について、わが国の特許文献を中心に、そのほかに興味ある外国特許文献を適当に併せて紹介してゆくこととし、動物性油脂の採取や、一般的な抽出、精製装置に関係した特許についてはつぎの機会に譲ることにする。

1 採 油

一般的に油脂は原料を適当に前処理した後、圧搾法、圧抽法、抽出法などにより採油されるが、植物性油脂においては、圧抽法、抽出法による採油が一般化しつつある。抽出溶剤としては特殊の例外を除いてヘキサンが大部分であり、抽出法も完全向流式の連続抽出法へと発達してきている。抽出法の特許の面から概観すると、超音波を照射しながら抽出を行ない、抽出速度を速める方法¹⁾とか、またこの超音波を溶出法に利用した特許²⁾や、ポリオキシエチレンエステルなどの界面活性剤を使用し

て抽出する方法³⁾など、一般的な油脂原料に適用できる興味ある発明も少なくない。また特別な目的のために、各油脂原料に対して特殊な抽出法を採用したいろいろな発明がある。トウモロコシハイ芽、米ヌカなどの油脂原料については、これを加熱処理して、リパーゼを分解して、酸価上昇を防止する特許^{4),5)}がある。また米ヌカなどの粉末原料に対して、これの取扱を簡単にし、抽出速度や収量の増加をはかるために造粒、搾成型などによる粒の増大化の前処理を行ない、油脂を抽出する特許^{6),7)}がある。米ヌカは多量の遊離脂肪酸、ロウなどの不純物を含むため、まず低級アルコール、アセトンなどで処理して、選択的にこれらの不純物を除き、つぎに油脂溶剤で抽出する⁸⁾とか、とくに栄養面を考慮して、90~96%のメタノールで適当な条件下で処理してオリザノール高含量の酸価5以下のヌカ油を得る特許⁹⁾がある。大豆フレークからメタノール、エタノールなどの低級アルコールやアセトンなどの溶剤による大豆油の抽出法は抽出油の品質がよく、とくに良質の脱脂大豆が得られるため古くから注目されており、それに関する特許^{10)~12)}は少なくない。普通アルコールで大豆油を抽出すると、アルコールに可溶な炭水化物、レシチンなども大豆より抽出されるが、ショウ油醸造用の原料としての脱脂大豆にはこれらの成分が残存されることが望ましい。このため大豆油の抽出油カスなどを少量含んだ低級アルコール類で抽出を行なって、これらの炭水化物、レシチンを脱脂大豆中に残存せしめ、同時に大豆タンパクの変性処理をする特許^{13)~15)}がある。また低級アルコールで抽出したミセラの各成分の連続分離方法¹⁶⁾や抽出カスを加熱水蒸気、アルコールの加熱蒸気で処理して、脱溶剤と同時に大豆タンパクの変性を行なう方法、および装置に関する特許^{17),18)}がある。一方水溶性タンパク質の多い脱脂大豆を得るために、大豆フレークを低温抽出する方法¹⁹⁾や液化ブタンを抽出溶剤とする方法および装置²⁰⁾に関する特

許がある。そのほかに保水性良好な低温抽出の脱脂大豆を得るために、酢酸のアルカリ塩を添加する²¹⁾とか、亜硫酸またはその塩とレシチンを含む溶液で処理して大豆タンパクの変質防止と微粉化処理を行なう特許²²⁾がある。綿実ゴシボールと呼ばれる有毒色素を含有するので、それを含まない油を得るための抽出法に関する特許も少なくない。抽出前にソーダ灰で処理し、遊離脂肪酸、ゴシボールなどを原料残分に沈着させて、つぎに油脂溶剤で抽出し、以下ミセラ精製を行なう方法²³⁾とか、イソプロパノールと油脂溶剤²⁴⁾あるいはアセトン-水-ヘキサン²⁵⁾の混合溶剤で綿実油を抽出する方法に関する特許がある。そのほかに綿実原料をホウ砂水溶液²⁶⁾、トリエタノールアミンなどの有機塩基²⁷⁾で処理してゴシボールを除く特許がある。

2 精 製

一般的精製は粗油の前処理、脱ガム、脱酸、脱色、脱臭の工程を順次経て行なわれるが、ここでは脱ガム以下の精製工程に関係した化学的処理を中心に特許の面から述べることにする。

2.1 脱ガム

油脂中に含まれるホスファチドなどのガム質の除去を目的として行なわれる工程で、通常脱酸工程に先だって行なわれる。一般的な脱ガム方法としては、水あるいは酸の水溶液を添加混合し、沈殿したガムを除くか、除かずそのまま、アルカリ精製を行なって、生成したセッケンにガム質を吸着あるいは包含させて除去する方法がある。とくに酸処理において、リン酸、焦性リン酸ナトリウムを使用すればアルカリ精製の際の精製損失も少なくすることができる^{28)~30)}。またシュウ酸、酒石酸などの多塩基性脂肪酸の水溶液も同様な効果を有し、脱ガス効果も比較的大きい³¹⁾。脱ガムの画期的な発明として米国ステリー社の無水酢酸などの有機酸無水物処理する方法がある(50 Oil Process)³²⁾。この方法はアルカリ精製が省略されるため、それによる中性油の損失が避けられ、精製工程も簡単化される利点がある。また油脂を酸で処理した後、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどの吸着剤で処理して脱ガムする方法も、アルカリ処理の必要がなく、それによる油脂の損失も避けられる^{33), 34)}。その他に動物性油脂をトルエン・スルホン酸のアルカリ塩などのハイドロトロピック水溶液で処理し、脱ガムする特許³⁵⁾がある。脱ガム工程は大豆油メーカーにおいてはレシチンを採取するための重要な工程である。このため適当な脱ガム剤の存在下で大豆油の精製と同時にレシチンを連続的に採取する方法や装置に関する特許も少なくない^{36)~38)}。

2.2 脱酸

油脂中の遊離脂肪酸を除去するのみならずほかの不純

物、たとえばガム質、色素などをあわせて除去することを目的とする重要な工程である。脱酸法で最も普通に古くから行なわれているのはカセイソーダなどによるアルカリ精製法である。しかし最近ではイオン交換樹脂、界面活性剤を使用する方法とか、50 Oil Process などの一般のアルカリ処理によらない脱酸法に関する特許も少なくない。また比較的古くから注目され、研究されている分子蒸留による精製法も将来発展を期待される魅力的な方法である。ヌカ油はわが国においても大量に生産され、また多量の遊離脂肪酸を含むため、普通のアルカリ精製法では、脱酸が困難で、中性油の損失が大きく、これを改善するための特許は古くから非常に多く出されている。アルカリ精製の改良法としてヌカ油の抽出ミセラをカセイソーダで処理し、これに低級アルコールを添加してセッケン分をアルコール相に移行させて除去する特許がある。この方法によれば、乳化を防止して収量のよい脱酸油が得られる。またこの方法はミセラ精製とも関連しており注目される^{39), 40)}。ヌカ油の脱酸法としてアルカリ処理以外に 1) メタノール、エタノール⁴¹⁾、グリコール⁴²⁾などの溶剤を油に向流的に作用させて、遊離脂肪酸を抽出除去する方法、2) 遊離脂肪酸をメタノール、グリセリンなどのアルコールでエステル化する方法⁴³⁾、3) 分子蒸留による方法、4) イオン交換樹脂を使用する方法などが特許の面から見た代表的な脱酸法である。2) と 3) を組み合わせた方法⁴⁴⁾、として、遊離脂肪酸をグリセリンでエステル化して、2.0 内外の酸価の原油とし、これを減圧下で水蒸気を吹き込み、ストリッピングを行ない脱酸処理をし、高真空状態において分子蒸留によりモノ、ジグリセリド、脂肪酸などを留出除去し、つぎに順次グリセリドを留出させて、低酸価で同時に脱臭された食用油を得る特許⁴⁴⁾がある。この精製法は今後一般の油脂の精製においても注目される方法である。また遊離脂肪酸のエステル化処理において鉍酸などの一般の酸触媒以外にH型陽イオン交換樹脂により連続的エステル化を行なう特許⁴⁵⁾もある。4) のイオン交換樹脂による脱酸法には遊離脂肪酸のみを除き、オリザノールを中性油中に成存さすようにして栄養価のある食用ヌカ油を得る特許⁴⁶⁾もある。アルカリ精製の方式はバッチ式および半連続式から連続式が一般化している。この連続式アルカリ精製の際の油とアルカリ溶液の混合方法やその装置についての多くの特許がある。またアルカリ精製剤に関する特許も少なくない。カセイソーダ以外のアルカリ精製剤として、炭酸ナトリウム⁴⁷⁾、石灰^{48), 49)}を使用すると、綿実油をモノエタノールアミン、液体アンモニアなどで精製処理を行ない、脱酸と同時に着色物質の除去を行なう特許がある^{50), 51)}。これらのアルカリ試剤は中性油をケン化するおそれがなく、とくにアンモニアを使用すると、脱ガム、脱酸処理が同時に行なわれ、生じたセッケ

ン分は肥料等に使用できる。普通のアルカリ精製においては、アルカリ油カス中に中性油が含まれるためかなりの精製損失を生じるが、これを少なくするために、脱乳化剤として働くリン酸²⁸⁾、酒石酸、シュウ酸の多塩基性脂肪酸²¹⁾、アンモニウムイオン、リン酸イオン⁵²⁾、尿素⁵³⁾、の精製助剤を添加してアルカリ精製を行なう特許がある。また H_2O_2 などの酸化剤で処理してエマルジョンを破壊し、精製損失を少なくする特許⁵⁴⁾もある。また同様な精製助剤としてサリチル酸塩などのハイドロトロップが知られているが、とくに結合アルキル基の炭素数が 8 以下のアルカールスルホン酸の塩たとえばキシレスルホン酸ナトリウムを用いると、中性油の精製損失が防げるばかりでなく、セッケン溶液から酸処理により脂肪酸を回収する際に、このハイドロトロップが回収脂肪酸中に、混入される割合が普通ハイドロトロップを使用する場合に比較して少ない⁵⁵⁾。この物質を添加すれば、25% 以上の脂肪酸を含有するヌカ油、オリーブ油などの高酸価油の脱酸処理も中性油の損失少なく行なうことができ、また同時にガム質も除去されるので興味ある発明である。カセイソーダなどのアルカリ試剤を使用しない脱酸法として、ヌカ油の脱酸において述べた以外に、尿素と付加化合物を形成して遊離脂肪酸、ロウを除く方法⁵⁶⁾や、リン酸などの精製助剤とモノグリセリドなどの乳化剤を添加し、混合乳濁後、白土などの吸着剤で処理して、脱酸、脱ガムを行なう特許⁵⁷⁾がある。後者の方法はケン化のおそれなく、精製試薬の量が少量で短時間で精製できる。超音波を利用した特許として、油脂類とカセアルカリとの混合物に周波数 15~50 kc/sec の超音波を照射して中和速度を速め、つぎに周波数 400~2,000 kc/sec の超音波照射を行ない、中和物を凝集分離する油脂の精製法⁵⁸⁾がある。この方法によれば処理時間が短縮され、収量や精製油の品質の面でもすぐれた結果が得られ、また装置が簡単で、連続精製に適しているため今後の発展が期待される。

2.3 脱色

油中の望ましくない色素を除き、製品の用途に応じて色調を改善するのがこの脱色工程の目的である。しかしこの工程は脱酸の場合と同様色素以外の不純物、たとえばガム質、微量金属なども除去する効果があり、その意味でも重要な工程である。油脂の脱色法としてはいろいろあるが、一般に広く古くから工業的に行なわれている脱色法は脱色用白土や活性炭による吸着脱色法である。しかし最近では、活性アルミナ、イオン交換樹脂による脱色法に関連した特許も多くなっている。ヌカ油は多量の脂肪酸や複雑な有色性物質を含有しているため、脱酸同様、脱色も困難で、その脱色法に関連した特許は非常に多い。古くは大正 4 年にヌカ油のミセラを酸処理後、白土処理を行なう脱色法の特許⁵⁹⁾がある。脱色剤の研究

により、酸処理後、シュウ酸などで活性化した白土で処理する方法^{60), 61)}やその脱色法に過酸化水素などの酸化漂白剤を組み合わせた特許⁶²⁾などがある。最近ではアルミナなどにより二度吸着脱色処理を行ない脱色効果を高める方法⁶³⁾や、ヌカ油を酸で前処理して、イオン交換樹脂に通す脱色法の特許^{64), 65)}がある。とくにアルミナやイオン交換樹脂による方法は、容易に高収率で、脱色油が得られ興味深い。綿実油は通常ゴシポールと呼ばれる色素などを含み、脱色が困難なため、その脱色法の特許は多く、とくに米国特許に多く見られる。その脱色精製は油の色度ならびに歩留りの両面の観点からなされなければならない。わが国でも古くは、カセアルカリと金属による綿実油の還元漂白⁶⁶⁾、モノエタノールアミンなどによる処理⁶⁰⁾、などの特許がある。比較的最近の綿実油の脱色に関連した米国特許について以下述べる。綿実油を水分を少なくとも 10% 含む活性アルミナ⁶⁷⁾、あるいは亜硫酸処理したアルミナ⁶⁸⁾で脱色処理する特許がある。その処理を行なうと同時にハルフェン試験反応物も実質的に除かれるむねが記載されている。また綿実油をホウ砂水溶液で処理して、ゴシポールとホウ砂との水溶性錯化合物を形成させる⁶⁹⁾とか、アルデヒド化合物を添加し、ゴシポールアルデヒド付加物を形成させて、不溶性沈殿物として分離する特許⁷⁰⁾である。Eanes による活性アルミナを粉砕し、直径 0.5~40 μ の粒子とし、水を添加してスラリー状となしこれを高速度にかきまぜながら、脱酸綿実油を加え混合し、さらに真空加熱処理を

表-1 各活性アルミナの粒度分布

Activated alumina No.	Particle size (Percent smaller than the particle diameter in microns shown)							
	μ	44	30	25	20	15	10	5
1	Percent by weight	39	29	24	20	17	14	9
2	do	66	46	38	32	28	16	10
3	do	77	52	48	39	32	27	14

表-2 各活性アルミナによる脱色度合

Activated alumina No.	Bleached oil colors, Lovibond red units		
	Propellar mixing*	High intensity mixing**	Wet mixing***
1	4.6	4.0	3.1
2	3.4	—	1.6
3	5.2	2.9	0.9

注) 原料脱酸油の色はロビボンド氏色計の赤が 10.2 であった。

* 活性アルミナに水を添加せず、脱酸油と 1,200 rpm のプロペラでかくはんした場合。

** 活性アルミナに水を添加せず、脱酸油と標準のワーリングブレンダーによりかくはんした場合。

*** 活性アルミナ 1 部に水 6 部を添加かくはんし、つぎに脱酸油とワーリングブレンダーによりかくはんした場合 (本発明)。

行なって、淡色の綿実油を得る特許⁷¹⁾がある。使用した活性アルミナのそれぞれの粒子の大きさおよび水の添加量と脱色効果との関連を 表-1, 2 に示す。

また脱着脱色法に関する興味ある方法として、ヘキサンなどにより溶剤抽出され、普通の方法では吸着脱色されない色素を含む動物性油を過酸化水素で処理して、色素を極性化して活性白土などで脱色処理する特許⁷²⁾がある。一般に大豆油は貯蔵中あるいは加熱により油の色が濃色となり、風味も劣化する。これらの現象はそれぞれ色のもどり、においのもどりといわれるが、この現象の厚因物質や機構などについてまだ明確な定説はないようである。特許の面からこれらの色、においのもどりを防止する方法を紹介する。油中の鉄や銅などの微量金属が色、においのもどりを促進すると考え、N-オキシエチルエチレンジアミン・トリアセチックアシッドのナトリウム塩⁷³⁾、フェロシアン化カリウム、チオ硫酸ナトリウム⁷⁴⁾などの金属抑制剤で処理して、これらの微量金属を除去する特許がある。また大豆油を5~20%の水分を吸着した活性アルミナで処理する⁷⁵⁾とか、脱臭時にクエン酸ナトリウムを添加して、色のもどりを改善する特許⁷⁶⁾がある。キサントフィルも大豆油の着色物質の一つであるが、これをメタノールにより除去する特許⁷⁷⁾もある。そのほかに食用油の一般的な脱色法として、古くから日光の利用法がある。日光は空気の下で油脂を脱色する作用を有する。古くは大正9年に日光を利用した脱色装置に関する特許⁷⁸⁾がある、しかし日光は脱色作用を示すと同時に、この中の紫外線、赤外線は品質の劣化を引き起こす欠点がある。これを改善するために日光中の脱色作用の認められる特定の波長領域つまり3,000~5,000 Åの光線だけを油脂に照射して、できるだけ油脂の劣化を防ぎ、効率よく脱色を行なう特許⁷⁹⁾がある。水素添加、還元剤による還元脱色や酸化剤による酸化脱色も古くから一般に行なわれてきた脱色法であり、これらに関連した特許は数多い。たとえばジアセチルペルオキシドなどの油溶性酸化剤の添加による方法^{80), 81)}、亜硫酸ガスなどの還元剤を活性炭素に吸着させて、脱色力を強化し、液体油脂と混合する脱色処理⁸²⁾、過酸化水素とチオ硫酸ナトリウムの組合せによる脱色処理⁸³⁾など興味ある特許も少なくない。以上述べた脱色法は着色の原因となる着色物質を分解、吸着などにより除去するものであるが、なお着色物質の除去が困難な場合、油脂類の吸光度が蒸留水の吸光度より低い強度を示す波長領域、つまり波長600~700 mμの間にて吸収の最高の山を有する物質を油脂類に添加して、この波長領域における油脂類の吸光度を水の吸光度まで上昇させて、油脂の色調を改良する特許がある⁸⁴⁾。

2・4 脱臭

油のこのましくないにおいや味を除くとともに油の色

の改善を行なう食用油製造の重要な最終工程である。一般的な脱臭法として常圧あるいは減圧下で水蒸気を吹き込む方法がある。この脱臭法の工業装置として、バッチ式、ガードラー式などの半連続式、連続式が知られており、これらに関連した特許は多い。油脂の脱臭法の特許の面より概観すると、わが国において比較的豊富に得られ、悪臭の強い魚油、肝油などの海産動物性油に関係した特許が比較的多い。興味のある脱臭法として悪臭の原因となるタンパク質、高度不飽和脂肪酸のグリセリドなどを酵素などの作用により分解除去する方法がある。たとえばパパイン、ペプシンなどのタンパク質分解酵素⁸⁵⁾、サッカロミセス・スアヴェオレンス菌⁸⁶⁾、アスペルギルス属糸状菌⁸⁷⁾などの使用による脱臭法の特許がある。また動植物性の各種天然物、たとえばショウガ⁸⁸⁾、米ヌカ⁸⁹⁾、レシチンなどのリポイド類⁹⁰⁾、ブドウ糖、デキストリンなどの糖類と酵母など⁹¹⁾、発芽大豆のトウ砕汁⁹²⁾などの添加による種々の脱臭法に関する特許がある。多塩基酸またはその塩を添加し加熱して色やにおいのもどりのない良好な食用油を得る方法がある。たとえば大豆油の脱臭時にクエン酸ナトリウムなどの多塩基酸のアルカリ金属塩を添加して、脱臭を行なえば、脱臭油のトコフェロールはほとんど減少しておらず、またA.O.M.安定度の改善された色のもどりの少ない食用油が得られる⁷⁶⁾。魚油、肝油を酒石酸などの多塩基酸⁹³⁾、メゾ酒石酸またはその塩⁹⁴⁾で処理し、同様に臭味のもどりのない良好な魚油、肝油を得る特許がある。また古くから普通に行なわれている脱臭法として、悪臭の原因物質に水素添加などの処理を行なう還元脱臭法がある。古くは明治39年の水素気流中で放電作用を行なう方法⁹⁵⁾とか、水の電解と同時に火花放電あるいはX線、ラジウム線の放射を行なう方法^{96), 97)}、触媒なしで高温において水素気流を通して不純物を除去する方法⁹⁸⁾などの特許がある。触媒の存在下で油脂の組成をほとんど変化させずに、水素添加により脱臭、脱色処理を行なうには、触媒の選択や反応条件が重要になってくる。たとえば望ましい触媒として、ギ酸ニッケルを還元した得たニッケル触媒⁹⁹⁾、還元ニッケルケイ酸塩¹⁰⁰⁾があり、またアルコール類¹⁰¹⁾、有機塩基の存在下でニッケル触媒により水素添加処理を行なう方法がある¹⁰²⁾。また大豆油を銅、クロム、マンガン触媒により、ヨウ素価が110~115に、リノレン酸の含有量が零になるように選択的に水素添加して臭味のない綿実サラダ油によく似た香味良好な食用油を得る特許¹⁰³⁾がある。またカボック油は加熱すると粘度が急激に上昇し、特有の悪臭が発生するが、これは油中のシクロプロペン環によるものと考え、脱色、脱臭の工程前に、この環を水素添加により分解して除き、加熱に対して安定で安価なフライ油を得る特許¹⁰⁴⁾がある。採油、精製などの加工時に生じた過酸化物が油の加熱時や日時の経過による

発臭の一原因と考え、これを食用硬化油などから除去する方法として、バリウムなどの酸化物により分解除去をするものや¹⁰⁵⁾、*n*-ヘキサンに溶解して活性ケイ酸の層中に通過させて除去する¹⁰⁶⁾などの特許がある。これらの処理を行なった食用油は熱安定性が増大し、貯蔵による不快臭の発生がかなり抑制される。このほかにベンゾイルペルオキシドなどのラジカル生成触媒の存在下で海産動物油を加熱してににおいのない油を得る特許¹⁰⁷⁾がある。

3 添 加 剤

3-1 酸化防止剤

油脂や油脂を含む食品を長期にわたって貯蔵すると、空気中の酸素、光などにより異臭、異味を生じ、商品としての価値はもちろん、栄養価も著しく低下する。こうした変敗を防ぐための多数の酸化防止剤に関する特許がある。酸化防止剤には天然、合成を含めてフェノール類、アミン類、アミノフェノール類の3群に大別される。ところで合成酸化防止剤にはかなりの毒性があるものが少なくなく、食用油脂製品に使用するには問題がある場合が多いので、ここでは天然の酸化防止剤に係属した特許を中心に述べることにする。フェノール系酸化防止剤に関する特許は多い。一般によく知られているBHA、BHT、NDGA 以外にアルコキシフェノール類¹⁰⁸⁾、ジオキシナフタリン類¹⁰⁹⁾、オキシクラマン類¹¹⁰⁾、オキシスピロクロマン類¹¹¹⁾、メチレン基によって結合した多核フェノール類¹¹²⁾、プロトカテキン酸エステル類¹¹³⁾などの特許がある。一方天然のフェノール系酸化防止剤を利用する方法として、木タールより抽出したフェノール性物質¹¹⁴⁾、動植物油精製時のトコフェロールなどの酸化防止剤を含むスラッジ、スカム¹¹⁵⁾、を油脂に添加する方法がある。また従来公知であった、分子蒸留により、大豆油のトコフェロールを濃縮あるいは採取する方法を改良し、とくに分子蒸留において、260~300°Cの留分を採取し、悪臭のない、酸化防止油製法の特許¹¹⁵⁾が最近公告されている、一方NDGAなどの天然から得られる抗酸化剤の合成に関する特許¹¹⁶⁾も少なくない。

アミン、アミノフェノール系の酸化防止剤として4-アルキル(またはアシル)アミノチモール¹¹⁷⁾、オキシナフチルメチルアミノビスプロピオン酸誘導体¹¹⁸⁾、4-アルコキシ-4'-モノ-第二-アルキルアミノジフェニルアミン¹¹⁹⁾ α -トコフェルアミンなどのトコフェルアミン、などの特許¹²⁰⁾がある。とくにトコフェルアミンは毒性も少なく、 α -トコフェロールより抗酸化力もすぐれており、一部のものはビタミンE作用も有する。従来一般にアミノ酸は、油脂の抗酸化性を有することが知られており、その中でもとくにトリプトファン、ヒスチジンなどの複素環アミノ酸はその効果がすぐれている。またアミノ

酸からよりすぐれた抗酸化性を有するアミノ酸誘導体を合成する特許も少なくない。たとえば、アスパラギン酸、ヒスチジン、トリプトファンの α -アミノ基のアシル化物あるいはアルキルエステル化物などの誘導体¹²¹⁾、¹²²⁾、NDGA の 1/10 の濃度で同等の効果を示す5-オキシトリプトファン¹²³⁾、鉄ヘモグロビンなどが作用する動物性脂質の酸化をも防止するトリプトファンの類縁化合物であるトリプタミン¹²⁴⁾などを食用油に添加して酸化防止を行なう特許がある。またアミノ酸に関連したものとして、核酸、プリン塩基などの核酸関連物質の添加も酸化防止に効果がある¹²⁵⁾。クエン酸、アスコルビン酸などのオキシカルボン酸は単独にあるいはシナージストとしてほかの酸化防止剤と併用して用いられるが、とくにこれらの物質は油脂に溶解しにくい高級脂肪酸、アルコールによりエステル化して油性にする¹²⁶⁾とか、アスコルビン酸とクエン酸を少量のエタノールの存在下で相当量のモノグリセリドと混合し、この混合物を添加する¹²⁷⁾など油脂への溶解度を高める工夫が見られる。また2種以上の酸化防止剤をポリオキシアルキレンエーテルの溶媒中で混合して濃縮物を作ると、油性であって、水とも混合しやすい安定な酸化防止剤が得られる¹²⁸⁾。一般に酸化防止効果を高めるために2種以上の酸化防止剤を組み合わせるとか、酸化防止剤とシナージストなどの補助剤を併用する方法が利用される。たとえばフェノール性抗酸化剤にアスコルビン酸、リン酸などの酸類¹²⁹⁾、ジラウリル・チオジプロピオネート¹³⁰⁾、O, S-ジベンゾイルサイアミン¹³¹⁾などの補助剤を添加してよりすぐれた抗酸化力を得ようとする特許がある。とくにO, S-ジベンゾイル-サイアミンはビタミンB作用を有するので栄養の面からも注目される。また単独でも、ともに抗酸化性を有するクエルセチンとエリソルビン酸を組み合わせる方法¹³²⁾、 β -オキシ- β -チロラクトン- β 、 α -ジカルボン酸を単独または他の酸化剤と併用する¹³³⁾など相乗作用を利用した特許も少なくない。そのほかの酸化防止剤としてジテルペンアルコール系のフィトールまたはその誘導体¹²⁹⁾がある。またレモンなどのカンキツ類の果皮または果皮汁などを食用油脂に添加し、この中に含まれるリモネン、シトラールなどの抗酸化性物質により酸化防止をはかり、同時にレモンなどの香味によりもどり臭をマスクする風味安定法に関する特許¹³⁴⁾がある。

3-2 そのほかの添加剤

サラダ油の耐寒性改良剤¹³⁵⁾、ホイッピング助剤¹³⁷⁾、フライ用マーガリンの熱安定性、飛散防止などの品質改善剤¹³⁸⁾、¹³⁹⁾に関する特許は少なくない。そのほか添加剤として、動脈硬化症の重要な原因と考えられるコレステリンの血管内沈着を防ぐ高級不飽和脂肪酸のアミド誘導体¹⁴⁰⁾など興味ある添加剤の特許もある。

4 加 工

4.1 加工一般

最近の食用油脂加工およびその製品について特許の面から概観すると、油脂の形状の面では食品加工工程の連続化の面から興味深い流動性ショートニング、取扱が簡単で、油の安定性の向上する粉末油脂などの特殊形状の油脂製品に関する特許が比較的多い。また油脂の組成の面では、近年動脈硬化症、高血圧症の主要な原因の一つとして脂質代謝異常、とくにコレステリンの蓄積と食用油脂の摂取との関係が明らかにされるにつれて、コレステリンの蓄積を防ぐためリノール質を高濃度に含有する油脂製品^{(141)~(143)}やカブロン酸、カプリル酸などの低級脂肪酸を原料とした、低カロリーの油脂製品^{(144), (145)}に関する特許も少なくない。たとえばカプリル酸、カプリン酸を主成分とする脂肪酸混合物をグリセリンでエステル化して、低カロリーの食用油を製造するか、さらにこれにリノール酸高含量のペニバナなどの油脂を加え、エステル交換を行ない、低カロリーで、かつかなりのリノール酸を含有する食用油の製法特許⁽¹⁴⁵⁾がある。

従来わが国における油脂の摂取方法はその食習慣上からして、サラダ油、天ぷら油などの液体油の形で摂取されることが多い。食用液体油として使用されるには、いうまでもなく耐寒性がすぐれていなければならない。また安価な材料から風味のよい、安定性に富んだ食用液体油を製造することは資源の活用の意味でも重要である。カボック、落花性油などの脱ロウ困難な固体脂、ロウを含有する植物油と豚脂などの多量の固体脂を含量する動物油を混合してメチルケトンなどの溶剤で冷却し、析出する固体脂、ロウを除去して安価な食用油を得る特許⁽¹⁴⁶⁾がある。この方法による液状油の収量はそれぞれ単独の脱ロウの場合に比較して大きくなっている。これは異質混合に基づく相互溶解作用によるものであり、一般のウインターリング処理にも適用される^{(147), (148)}。またエステル交換を利用した方法として、固体の動物油脂と液体植物油を混合して高収率で液体油を得る特許⁽¹⁴⁹⁾がある。そのほかに動物性油脂をケトン溶剤中で冷却し、コレステリンを除去する⁽¹⁵⁰⁾とか、海産動物油を大豆レシチンの存在下でニッケル触媒により水素添加を行ない、高収率で風味のよい液体食用油を得る特許⁽¹⁵¹⁾がある。合成液状油に関する特許としては飽和脂肪酸含量を10%以下にしてグリセリンでエステル化する方法⁽¹⁵²⁾や、高級脂肪酸製造の際の副産物である低級脂肪酸やスカ油などのフーズ脂肪酸を有効に利用した方法⁽¹⁵³⁾がある。液体食用油、とくにサラダ油の耐寒性向上のため、結晶化防止に関する多くの研究報告がなされており、これに関連した特許を以下紹介する。エルカ酸⁽¹⁵⁶⁾、モノ、ジ、ポリサッカライド脂肪酸エステル^{(154), (155)}、デキストリン、炭水

化物のエステル化物^{(156), (157)}、ピラン誘導体の脂肪酸エステル⁽¹⁵⁸⁾を結晶化防止剤として添加する一種の特許がある。またナタネ油、カラシ油などとC₁₈以下の脂肪酸を主成分とする大豆、綿実油などの植物油を混合する耐寒性の改善方法⁽¹⁵⁹⁾、不安定なサマーオイルと安定なウインターオイルを結晶化防止剤とともに適当に混合して安定な液状油を得る方法⁽¹⁶⁰⁾、高級脂肪酸のグリセリド油の一部を酢酸、酪酸などの低級脂肪酸で、エステル交換する方法⁽¹⁶¹⁾など種々の耐寒性良好な液状油の製法特許がある。

4.2 マーガリン、ショートニングおよび乳化剤

食用油脂製品に使用される乳化剤に関する特許は古くからあるが、近年乳化製品の用途拡大や品質の向上に伴って重要性を増し、これに関する特許は多くなっている。昭和10年代まではレシチン、卵黄、ゼラチンなどの天然の乳化剤が特許の面で大部分を占める。たとえば動植物性ホスファチドのゾル⁽¹⁶²⁾、あるいはこのゾルに水溶性の金属塩を添加し、サスペンションとした乳化剤⁽¹⁶³⁾がある。また植物中より抽出したフィトステリンを乳化剤として使用し、酸化防止効果も同時に考慮した乳化脂を得る方法⁽¹⁶⁴⁾などがある。昭和10年代以降になると乳化脂の安定性、風味、かたさ、口溶けなどについての研究が進み、モノ、ジグリセリド⁽¹⁶⁵⁾、高級脂肪酸モノグリセリドのリン酸エステル⁽¹⁶⁶⁾など、多価アルコール、とくにグリセリンの高級脂肪酸エステル系の乳化剤に関する特許が多くなっている。また油脂本体にモノ、ジグリセリドなどの各種エステル加工処理を行なって乳化脂を得る特許⁽¹⁶⁷⁾もある。昭和30年代以降になると親水性、起ホウ性などを改良するためにショ糖エステル、ソルビタンエステルなどの糖エステル、乳酸化グリセリドエステル⁽¹⁶⁸⁾を単独で、またはモノグリセリドなどの一般の乳化剤と適当に配合して使用する特許が多い。親水性乳化剤の改良により、安定な水中油型の乳化物が得られ、また乳化物の形態も液状から固体までの広範囲の性状のものが製造されるようになった。以下代表的な乳化油脂の製法に関する特許を順におって説明してゆく。1) ほぼ親水性乳化剤だけを使用する水中油型の乳化脂の製法として、ナトリウムカゼイネートを乳化剤として使用する方法⁽¹⁶⁹⁾とか、脂肪酸のアルカリ塩と少量のカゼイン、アルギン酸ナトリウムを配合して食用油を乳化し、これを酸で中和して、乳化脂を得る方法がある⁽¹⁷⁰⁾。後者の方法では味覚に悪影響を及ぼす脂肪酸のアルカリ塩を酸で分解しても、なおかつ安定な乳化脂が得られる。また糖エステルとアルギン酸塩類またはカルボキシメチルセルロースを使用して水中油型の乳化物を得る方法も、多少味やくさみのあるレシチン、モノグリセリドなどの親油性乳化剤を使用しておらず、適当な配合により流動性のものも得られる⁽¹⁷¹⁾。2) 親水性乳化剤と親油性乳化剤を組み合わせる方法としては、油脂にレシチ

ン、モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステルなどの親油性乳化剤を溶解し、一方水に高級脂肪酸アルカリ塩などの水溶性乳化剤を溶解し、この油相と水相を加熱、混合乳化する水中油型の乳化脂の製造法¹⁷²⁾が代表的な特許である。この方法によれば安定な流動～固体のショートニングが得られる。また親水性乳化剤と親油性乳化剤の組合せにより、パン、ケーキなどのキメを細かくした老化防止、パイの製造に好適な粘弾性を有するショートニングが得られる^{173), 174)}。とくにケーキ、ビスケット類に使用するために起ホウ力を賦与した水中油型乳化脂製法の特許として脂肪酸プロピレングリコール¹⁷⁵⁾、ラクトモノグリセリドなどの高級脂肪酸とオキシ酸と多価アルコールの相互エステル¹⁷⁶⁾、モノグリセリドなどの油溶性乳化剤とソルビット脂肪酸エステルなどの水溶性乳化剤を適当に配合した混合乳化剤¹⁷⁷⁾などを使用する方法がある。フライ用などに適した熱安定性、飛散防止法を改良したマーガンの製法としてポリオキシエチレンソルビド脂肪酸エステル¹⁷⁸⁾、レシチン¹⁷⁹⁾などを乳化剤として使用すると、脱脂大豆粉¹⁷⁹⁾、ポリオキシエチレンソルビタンのモノ脂肪酸エステルと水溶性リン酸塩¹⁸⁰⁾、ソルビック酸¹⁸¹⁾、オキシ脂肪酸とアルコールの部分的エステル化物¹⁸¹⁾などをマーガリンに添加する特許がある。

また水中油型の乳化脂を製造する際に、乳化剤のほかにセルロースのエーテル誘導体を添加すると、加熱乳化段階においては粘度は低いが、冷却すると粘度が高くなり、分散した油粒子をセルロースエーテル溶液中に固定した安定な水中油型の乳化脂が得られる¹⁸²⁾。エステル相互交換によりトリグリセリドの構造をかえて、チョウ度、舌ざわりなどの良好なマーガリン、ショートニングの製法特許^{183), 184)}も少なくない。このエステル相互交換の触媒として、一般的に用いられているアルカリ金属アルコレート以外にもアルカリ金属の水酸化物を活性アルミナなどに吸着させたものがある¹⁸⁵⁾。

4.2.1 流動性ショートニング

流動性ショートニングはポンプ注入、輸送が可能なため、近年食名加工工程の合理化、連続化に伴い、注目されてきており、これに関する特許も多くなっている。ここでは油脂成分がほぼ 100% の流動性ショートニングに関する特許を紹介する。流動性ショートニングは固体の脂肪粒子が液体の脂肪成分中に分散している状態にあると考えられる。このため分散している固体脂肪の結晶形は組成物の流動性と重要な関係にある。たとえば分散している固体脂肪粒子の結晶形を 70% 程度まで β 形へ転移して安定なショートニングを得る特許¹⁸⁶⁾があり、一方 5~35% の固体含量を有する脂肪混合物をスリラー状にし、この中の固体粒子が 15μ 以下になるように粉碎すれば、あえて β 結晶型を考慮しなくても安定な流動ショートニングが得られる¹⁸⁷⁾。原料となる油脂は β 結晶

型を作りやすい大豆油、ヒマワリ硬化油脂などがよく用いられるが、たとえば大豆油と 12% (wt) のトリステアリン¹⁸⁹⁾、リノール酸を多く含む大豆油、綿実油、ペニバナ油などの植物油の部分的水素添加油¹⁹⁰⁾を原料としたベーキング、フライングに適した流動性ショートニングの製法特許がある。また食用液体油に β phase tending および non β phase tending の固体脂を適当量添加して、固体粒子の大きさが 10μ 以下で 70% 以上 β 結晶型を含む、ドライミルクなどの固形物の懸濁用基剤に適した油状のゲル組成物に関する特許¹⁹¹⁾がある。

上記の液体ショートニングは乳化剤を使用していないが、クリーム、ケーキ用の起ホウ性など良好で、安定な液体ショートニングを得るため、乳化剤を使用した特許も少なくない。たとえばモノ、ジグリセリド¹⁹²⁾、プロピレングリコールのモノエステル、乳酸化モノグリセリンエステル¹⁹³⁾、水素添加した植物性ホスファチド¹⁹⁴⁾、飽和脂肪酸とモノオキシモノカルボン酸の縮合生成物¹⁹⁵⁾などの乳化剤を使用した流動性ショートニング製法の特許がある。乳化剤を添加する際に、原料油を第 1 フラクションと第 2 フラクションに分離し、それぞれに適当量の乳化剤を添加して、個々に両フラクションを冷却し、結晶化した後に両フラクションを混合する、興味ある流動性ショートニングの製法特許¹⁹⁶⁾がある。

4.3 粉末油脂

粉末油脂はサラサラした粉末状であるため従来の液状油脂、可塑性油脂類と比較して取扱が簡便であり、酸化に対する安定性、風味の向上などの利点がある。このため最近とくに高い関心が寄せられ、それに伴い、粉末油脂に関連した特許も急増しており、これらの中には興味ある発明も少なくない。また粉末油脂は他の分野でのカプセル化とも関連しており、これらのつながりも興味深い。粉末油脂の工業的製法としては 1) 油脂を冷房室内へ噴霧して粉末化する方法、2) 常温で固体の油脂を加熱溶融し、小麦粉などの粉末物質に付着させて粉末化する方法¹⁹⁷⁾、3) ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、ニカワ状デンプンなどの皮膜形成物質を油脂に添加し、混和乳化したものを噴霧乾燥して粉末化する方法などが一般的な方法である。1) の方法が最も古く、大正 7 年にこの方法による粉末硬化油の製造の特許^{198), 199)}がある。3) の方法は 1) の欠点、つまり液状油は使用できず、また温度の変化により、粒子相互が融着してしまう点を改良したものである。3) の方法による粉末化についての特許を以下紹介する。古くは昭和 11 年に油脂と乳化剤を乾燥室で、ともに分散状態として、乳化剤を油脂の表面に被覆させる特許²⁰⁰⁾がある。粉末油脂の価値を高めるためには、油脂成分の含量を高くする必要がある。たとえば食用油にカゼイン、ゼラチン、ニカワ状デンプンなどを混合した水溶液を添加して水中油型エマル

ションを形成させて、噴霧乾燥する方法²⁰¹⁾では約 70% の油脂を含有させることができる。さらに含有油脂 80% 以上の粉末油脂の製法として、固体の食用油脂に α -セルロースと可溶性カゼインと水を添加²⁰²⁾して、あるいは微結晶セルロースと水溶性タンパク質水溶液のゲル化物²⁰³⁾を添加して混和、乳化後噴霧乾燥する方法がある。とくに後者では 85% の油脂含有率の粉末油脂が得られる。また独特の風味のあるタンパク質性の皮膜形成物質を使用しないで、糖化率 18~30% のデンプン糖化物だけを使用し、粉末化する方法²⁰⁴⁾や、栄養面を考慮して油脂と卵白を主体とした卵黄との混合物よりなる粉末油脂²⁰⁵⁾の特許がある。また混合により、油脂をセルロース結晶子集合体に着収させて、顆粒を形成し、その顆粒をアラビアゴムなどの皮膜形成物質で被覆する油脂の粉末化²⁰⁶⁾は、従来の粉末化処理に比較して、材料、pH、温度等の条件範囲が広いので、大規模な操業が可能であり、粒子の大きさが数分の 1 mm から数 mm の広い範囲のカ(顆)粒に適應できる。日清製油による液滴状または顆粒状化した低融点の油脂を高融点の溶融油脂中に瞬間的にくぐらせて、低融点油脂の表面を高融点油脂で被覆する粒状油脂の製造法の特許²⁰⁷⁾がある。この方法は、タンパク質、炭水化物などの皮膜形成物質を使用しないため、風味、外観も良好であり、また単に油脂を粉末化したものに比較して、熱に対して非常に安定である。表-3 にこの粒状油脂の具体的な組成および性状を示す。表から明らかなように、米ヌカ部分水添油とアセチン脂肪酸からなる低融点カ粒を被覆した粒状油脂は平均融点が 40°C 以下のため口どけがとくに良好である。

表-3 粒状油脂の組成および性状

	低融点顆粒 (中味)		被覆用油脂		製平均品融点	35°C 1 週間保存試験
	組 成	融 点	組 成	融 点		
1	部実分別油 8 綿, 綿実硬化油 2 部	37.8°C	綿 実 硬化油	56°C	45°C	良好なサラサラ性を示す
2	米ヌカ部分水添油 8 部, アセチン脂肪酸 2 部	33°C	同	同	37°C	同 上
3	食用豚脂 4 部 綿実分別油 5 部, 綿実硬化油 1 部	37°C	食 用 脂	53°C	44°C	同 上

また最近、モノ、ジグリセリドなどの乾燥した乳化剤と表面をタンパク質物質でおおった食用油脂とを混合してなる、ホイップ性を有し、貯蔵安定性、ショ糖の保持力の良好な油脂組成物に関する米国特許²⁰⁸⁾が見られる。また具体的な、ゼラチン、ニカワ状デンプンなどの皮膜形成物質による油脂の被覆方法に関する特許としては、ポリエチレングリコール水溶液中で被覆する²⁰⁹⁾とか、pH 4~6 の間の液体中で油脂と混和して液体-液体相分離に

より被覆する²¹⁰⁾などの特許もある。また被膜した際、電子線、 γ 線などのイオン化放射を行ない、被覆膜を硬化する特許²¹¹⁾もある。粉末油脂製品のブロックキングを防ぎ、流動性に富む粉末状態に保つために、一般式 $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ で表わされる ケイ酸アルミニウムまたはマグネシウム (M は Ca または Mg) を添加する特許²¹²⁾がある。

以上食用油脂に関連した特許を紹介したが、紙面のつごう上、多分に主観的な選択をまねがれず、記載もれも少なくないと思うが、その点よろしく御諒承願いたい。

(昭和 45 年 2 月 2 日受理)

文 献

(カッコ内は出願人を示す)

- 1) 特許公告 No. 1175, 昭和 25 年 4 月 5 日, 上林慶喜 (同左)
- 2) St. Chamond *et al.*, *Fr.* 1,442,362 (1966)
- 3) Bazeel B. Anderson *et al.*, *U.S.* 3,074,982 (1963)
- 4) 特許公告 No. 5935, 昭和 26 年 10 月 2 日, 辻野喜郎外 3 名 (同左)
- 5) Sheld on Baer *et al.*, *U.S.* 3,255,220 (1966)
- 6) 特許公告 No. 763, 昭和 36 年 2 月 17 日, フリードリッヒ・アウグスト・オエトケン (メタルゲゼルシャフト・アクチエンゲゼルシャフト)
- 7) 特許公告 No. 9580, 昭和 36 年 7 月 4 日同上 (同上)
- 8) 特許第 179230, 昭和 24 年 6 月 6 日, 石川得三外 1 名 (東北油脂)
- 9) 特許公告 2513, 昭和 40 年 11 月 2 日, 井上 博外 1 名 (北海道)
- 10) 特許第 80,567, 昭和 4 年 2 月 18 日, 佐藤正典外 1 名 (南満洲鉄道株式会社)
- 11) 特許第 117,180, 昭和 11 年 6 月 3 日, 田代三郎外 1 名 (日本窒素肥料株式会社)
- 12) 特許第 82,719, 昭和 4 年 7 月 30 日, 佐藤正典外 1 名 (南満洲鉄道株式会社)
- 13) 特許公告 No. 6313, 昭和 37 年 6 月 28 日, 福島男児 (財産法人野田産業科学研究所)
- 14) 特許公告 No. 11937, 昭和 38 年 7 月 12 日, 福島男児 (財産法人野田産業科学研究所)
- 15) 特許公告 No. 17308, 昭和 39 年 8 月 20 日同上 (同上)
- 16) 特許公告 No. 2904, 昭和 40 年 2 月 15 日, 福島男児外 3 名 (同上)
- 17) 特許公告 No. 18552, 昭和 37 年 12 月 7 日, 福島男児 (同上)
- 18) 特許公告 No. 26305, 昭和 42 年 12 月 13 日, 植田和男 (日本興油工業株式会社)
- 19) Phillip König, *Ger.* 1,123,543 (1962)
- 20) 特許公告 No. 14977, 昭和 39 年 7 月 29 日, 佐藤正典外 3 名 (日清製油株式会社)
- 21) 特許公告 No. 2750, 昭和 43 年 1 月 31 日, 原 春樹外 1 名 (同上)
- 22) 特許公告 No. 11725, 昭和 43 年 5 月 17 日, 榊原英雄 (日本興油工業株式会社)
- 23) 特許公告 No. 12806, 昭和 37 年 9 月 3 日, ジョージ・シー・キャバナー (ランチャー・コトノイル)
- 24) P. Vandervoot *et al.*, *U.S.* 2,786,858 (1957)
- 25) William H. King *et al.*, *U.S.* 3,025,314 (1962)
- 26) 特許公告 No. 6437, 昭和 29 年 10 月 9 日, 牧 実 (同左)
- 27) 特許公告 No. 4725, 昭和 30 年 7 月 9 日, 牧 実 (同左)

- 28) Sullivan, *U.S.* 2,702,813 (1955)
- 29) Lars Olof Bergman, *U.S.* 3,226,407 (1965)
- 30) 特許公告 No. 6260, 昭和 38 年 5 月 17 日, 三谷光雄外 1 名 (ポーソー油脂株式会社)
- 31) 特許公告 No. 4930, 昭和 29 年 8 月 9 日, フレダーリック・エスサドラー (ゼ・シャーププレス・コーポレーション)
- 32) 特許公告 No. 16965, 昭和 37 年 10 月 20 日, レスター・ビー・ハイス外 1 名 (エー・イー・スターレイ・マニュファクチュアリング・コンパニー)
- 33) 特許公告 No. 10982, 昭和 40 年 6 月 2 日, 中村三男外 3 名 (財産法人杉山産業化学研究所)
- 34) 特許公告 No. 17759, 昭和 42 年 9 月 16 日 同上 (同上)
- 35) 特許公告 No. 11140, 昭和 38 年 7 月 6 日, 照山健三 (花王石鹸株式会社)
- 36) Noel W. Myers, *U.S.* 3,134,794 (1964)
- 37) Noel W. Myers, *U.S.* 3,221,801 (1965)
- 38) Renato Raffaet, *U.S.* 3,206,487 (1965)
- 39) 特許公告 No. 1819, 昭和 25 年 6 月 21 日, 野島貞栄外 1 名 (米山周夫)
- 40) 特許公告 No. 10160, 昭和 38 年 6 月 24 日, 加藤治郎 (同左)
- 41) 特許公告 No. 2888, 昭和 25 年 9 月 26 日, 宗像英三外 2 名 (旭化成工業株式会社)
- 42) 特許公告 No. 18624, 昭和 40 年 8 月 21 日, 中村三男外 3 名 (財産法人杉山産業化学研究所)
- 43) 特許公告 No. 1630, 昭和 27 年 5 月 9 日, 桜井 洸 (同左)
- 44) 特許公告 No. 16427, 昭和 36 年 9 月 15 日, 熊谷直記他 1 名 (日本真空技術株式会社)
- 45) 特許公告 No. 9336, 昭和 35 年 7 月 16 日, 竹井俊郎外 2 名 (同左)
- 46) 特許公告 No. 17670, 昭和 39 年 8 月 24 日, 土屋知太郎外 1 名 (工業技術院長)
- 47) Arthur Milbers, *Ger.* 1,115,390 (1961)
- 48) Jan Wejberg, *Ger.* 1,023,541 (1958)
- 49) Jan D. Bakker, *Fr.* 1,188,826 (1959)
- 50) 特許第 102728, 昭和 8 年 9 月 9 日, ルードウィヒ・ローゼンシュタイン外 1 名 (同左)
- 51) 特許第 107919, 昭和 9 年 10 月 2 日, ルードウィヒ・ローゼンシュタイン外 1 名 (同左)
- 52) 特許公告 No. 13932, 昭和 35 年 9 月 22 日, 三谷光雄 (同左)
- 53) 特許公告 No. 9255, 昭和 39 年 6 月 2 日, マノリス・レバピス (同左)
- 54) 特許公告 No. 23763, 昭和 38 年 11 月 7 日, 酒井芳紀外 2 名 (丸善石油株式会社)
- 55) 特許公告 No. 11785, 昭和 44 年 5 月 29 日, アドルフ・コエプナー外 3 名 (マーチオン・プロダクツ・リミテッド)
- 56) 特許公告 No. 1583, 昭和 29 年 3 月 26 日, 林喜世茂 (丸善石油株式会社)
- 57) H. Bock, *U.S.* 3,354,188 (1967)
- 58) 特許公告 No. 16028, 昭和 36 年 9 月 11 日, 川島正一郎外 1 名 (日本油脂株式会社)
- 59) 特許第 27940 号, 大正 4 年 6 月 25 日, 片山富三郎 (同左)
- 60) 特許公告 No. 37, 昭和 25 年 1 月 11 日, 土屋知太郎外 1 名 (東京工業試験所長)
- 61) 特許公告 No. 861, 昭和 25 年 3 月 31 日, 土屋知太郎外 2 名 (工業技術院長官)
- 62) 特許公告 No. 2388, 昭和 25 年 8 月 16 日, 川合純一 (房総油脂工業株式会社)
- 63) 特許公告 No. 18053, 昭和 37 年 11 月 16 日, 佐藤公治 (同左); 特許公告 No. 18052, 昭和 37 年 11 月 16 日, 佐藤公治 (同左)
- 64) 特許公告 No. 10161, 昭和 38 年 6 月 24 日, 井上 博外 1 名 (北海道知事)
- 65) 特許公告 No. 16009, 昭和 38 年 8 月 27 日, 土屋知太郎外 1 名 (工業技術院長)
- 66) 特許第 147009 号, 昭和 16 年 12 月 4 日, 平林憲一 (旭電化工業株式会社)
- 67) W.A. Pons *et al.*, *U.S.* 3,036,102 (1962)
- 68) W.A. Pons *et al.*, *U.S.* 3,087,946 (1963)
- 69) T.R. Seskadri, *U.S.* 3,043,856 (1962)
- 70) R.J. Johnson, *U.S.* 3,364,242 (1968)
- 71) P.H. Eaves, *U.S.* 3,356,701 (1967)
- 72) R.W. Bates *et al.*, *U.S.* 3,338,932 (1967)
- 73) 特許公告 No. 6766, 昭和 33 年 8 月 19 日, 中村三男外 1 名 (財産法人杉山産業化学研究所)
- 74) 特許公告 No. 23859, 昭和 36 年 12 月 19 日, 尾藤忠且 (同左)
- 75) 特許公告 No. 13235, 昭和 36 年 8 月 12 日, 萩原朋正外 2 名 (豊年製油)
- 76) 特許公告 No. 5005, 昭和 38 年 4 月 30 日, 安田耕作外 1 名 (日清製油株式会社)
- 77) N.H. Witte *et al.*, *U.S.* 3,067,443
- 78) 特許第 36129 号, 大正 9 年 4 月 8 日, 田中元槌 (同左)
- 79) 特許公告 No. 15621, 昭和 36 年 9 月 7 日, 木村鎮外 2 名 (同左)
- 80) 特許公告 No. 4431, 昭和 29 年 7 月 19 日, 富山新一外 2 名 (同左)
- 81) 特許第 78322 号, 昭和 3 年 9 月 25 日, 山田三子男外 2 名 (豊年製油)
- 82) 特許第 105421 号, 昭和 9 年 3 月 16 日, 武田国男外 1 名 (同左)
- 83) W.G. Alsop *et al.*, *U.S.* 2,684,971 (1954)
- 84) 特許公告 No. 10159, 昭和 38 年 6 月 24 日, 寺田喜巳男外 1 名 (旭電化工業株式会社)
- 85) 特許第 67898 号, 大正 15 年 3 月 26 日 星一 (同左)
- 86) 特許公告 No. 9581, 昭和 36 年 7 月 4 日, 富永 直 (同左)
- 87) 特許公告 No. 1539, 昭和 41 年 2 月 4 日, 池田 勉 (財団法人生産開発科学研究所)
- 88) 特許第 40,441 号, 大正 10 年 10 月 26 日, 伊藤柳次郎 (同左)
- 89) 特許第 65,903 号, 大正 14 年 9 月 24 日, 西川六郎 (同左)
- 90) 特許第 101,846 号, 昭和 8 年 7 月 5 日, 片桐英郎外 2 名 (同左)
- 91) 特許第 102,178 号, 昭和 8 年 8 月 1 日, 渡辺幾治外 2 名 (同左)
- 92) 特許第 180,396 号, 昭和 24 年 9 月 24 日, 広瀬勝三郎 (同左)
- 93) 特許公告 No. 1837, 昭和 32 年 3 月 20 日, 米田直樹 (林兼水産工業株式会社)
- 94) 特許公告 No. 18415, 昭和 35 年 12 月 20 日, 柳沢文正外 1 名 (同左)
- 95) 特許第 10610 号, 明治 39 年 6 月 12 日, アレキサンデル・ド・アンチンス
- 96) 特許第 19921 号, 明治 44 年 5 月 6 日, 仁科達平 (同左)
- 97) 特許第 19531 号, 明治 44 年 3 月 13 日, 同上 (同上)
- 98) 特許第 32555 号, 大正 7 年 4 月 17 日, ウォルター・フヒップ・シャック (シェービリ オイル・エンド・プロセス・コンパニー)

- 99) 特許公告 No. 284, 昭和 31 年 1 月 20 日, 工 静男外 2 名 (桑田 勉)
- 100) 特許公告 No. 11134, 昭和 36 年 7 月 20 日, 米津茂樹 (第一工業製薬株式会社)
- 101) 特許公告 No. 19118, 昭和 42 年 9 月 28 日, リチード・フリードリッヒ・アドルフ・シュールツ (ユニリバー・ナムローゼ・ベンノートシャープ)
- 102) 特許公告 No. 4021, 昭和 37 年 6 月 11 日, 大上清治外 2 名 (味の素株式会社)
- 103) 特許公告 No. 20551, 昭和 42 年 10 月 13 日, 桑田 勉外 2 名 (日揮化学株式会社)
- 104) 特許公告 No. 14426, 昭和 41 年 8 月 12 日, 中村三男外 5 名 (財産法人 杉山産業化学研究所)
- 105) 特許公告 No. 17219, 昭和 41 年 9 月 30 日, 松本篤幸外 1 名 (大洋漁業株式会社, ミヨシ油脂株式会社)
- 106) 特許公告 No. 23589, 昭和 42 年 11 月 15 日, 佐野吉彦外 2 名 (同上)
- 107) 特許公告 No. 2180, 昭和 41 年 2 月 15 日, 木村 隆一外 1 名 (財産法人生産開発科学研究所)
- 108) 特許公告 No. 2421, 昭和 26 年 5 月 19 日, ジョセス・アルバート・チェニック 外 1 名 (ユニヴァーサル・オイルプロダクツ・コムパニー)
- 109) 特許公告 No. 4532, 昭和 26 年 5 月 9 日, 同上 (同上)
- 110) 特許公告 No. 3614, 昭和 27 年 9 月 11 日, 同上 (同上)
- 111) 特許公告 No. 1806, 昭和 35 年 3 月 3 日, ラルフ・ビー・トムブソン (同上)
- 112) 特許公告 No. 5324, 昭和 28 年 10 月 16 日, 阿部芳郎 (同左)
- 113) 特許公告 No. 3829, 昭和 28 年 8 月 10 日, 大島康義 (同左)
- 114) 特許公告 No. 16895, 昭和 38 年 9 月 3 日, 井上良雄 (同左)
- 115) H.E. Potts, *Brit.* 570,398 (1945)
- 116) 特許公告 No. 4626, 昭和 29 年 7 月 26 日, 杉本典夫外 1 名 (田辺製薬株式会社)
- 117) 特許公告 No. 13917, 昭和 36 年 8 月 21 日, 内藤俊一 (同上)
- 118) 特許公告 No. 10969, 昭和 40 年 6 月 2 日, ミッチェル・エフ・ジーンテイ (マイルズ・ラボラトリーズ・インコーポレッド)
- 119) 特許公告 No. 8688, 昭和 42 年 4 月 20 日, ボール・ルイス・マーツ (ユナイテッド・ステーツ・ラバーコンパニー)
- 120) 特許公告 No. 22457, 昭和 42 年 11 月 2 日, ウルリッヒ・シュウィーテル 外 2 名 (エフ・ホフマン・ラ・ロッシュ・ウント・コンパニーアクチュエン・ケゼルシャフト)
- 121) 特許公告 No. 27673, 昭和 42 年 12 月 27 日, 伊藤 博 (田辺製薬株式会社)
- 122) 特許公告 No. 27672, 昭和 42 年 12 月 27 日, 伊藤 博 (田辺製薬株式会社)
- 123) 特許公告 No. 25699, 昭和 44 年 10 月 29 日, 伊藤 博 (田辺製薬株式会社)
- 124) 特許公告 No. 4650, 昭和 44 年 2 月 26 日, 満田久輝外 1 名 (財産法人生産開発科学研究所)
- 125) 特許公告 No. 26268, 昭和 40 年 11 月 15 日, 松下雪郎 (財産法人生産科学研究所)
- 126) 特許公告 No. 3929, 昭和 42 年 2 月 18 日, ビエール・アンドレ・ポティエ (同左)
- 127) 特許公告 No. 27341, 昭和 40 年 12 月 1 日, 同上 (同上)
- 128) La Verne Willard Van Ness, *U.S.* 3,390,098 (1968)
- 129) 特許公告 No. 4651, 昭和 44 年 2 月 26 日, 満田久輝 (財産法人生産開発科学研究所)
- 130) 特許公告 No. 22453, 昭和 42 年 11 月 2 日, 山田千里外 1 名 (第一工業製薬株式会社)
- 131) 特許公告 No. 27671, 昭和 42 年 12 月 27 日, 外山章夫 (武田薬品工業株式会社)
- 132) 特許公告 No. 720, 昭和 43 年 1 月 11 日, 沢井秀樹 (藤沢薬品工業株式会社)
- 133) 特許公告 No. 2464, 昭和 41 年 2 月 17 日, 堀川和夫外 2 名 (大阪市)
- 134) 特許公告 No. 11665, 昭和 43 年 5 月 16 日, 緒方健一郎 (熊沢製油株式会社)
- 135) 特許公告 No. 13021, 昭和 44 年 6 月 11 日, 杉井麟三郎外 3 名 (東 秀雄外 2 名)
- 136) F.J. Bam, *U.S.* 3,047,401 (1962)
- 137) J. Moncritf *et al.*, *U.S.* 3,346,387 (1967)
- 138) E.G. Becker, *U.S.* 3,015,556 (1962)
- 139) H. Pardun, *U.S.* 3,194,665 (1965)
- 140) 特許公告 No. 15761, 昭和 43 年 7 月 3 日, 土岐克之外 1 名 (住友化学工業株式会社)
- 141) 特許公告 No. 16972, 昭和 37 年 10 月 20 日, ダニエル・メルニック 外 1 名 (コーンプロダクツコンパニー)
- 142) W. H. Schmit, *U.S.* 3,240,608 (1966)
- 143) C.M. Gooding, *U.S.* 3,099,564 (1963)
- 144) Spitzer *et al.*, *U.S.* 2,944,906
- 145) 特許公告 No. 17270, 昭和 42 年 9 月 12 日, ヴィゲン・ケイ・ペバヤン (ドリエー・ケミカル・コーポレイション)
- 146) 特許公告 No. 8572, 昭和 37 年 7 月 18 日, 大上清治外 3 名 (味の素株式会社)
- 147) 特許公告 No. 16969, 昭和 37 年 10 月 20 日, 根来英二外 2 名 (同上)
- 148) C.M. Gooding, *U.S.* 3,048,491 (1962)
- 149) 特許公告 No. 16971, 昭和 37 年 10 月 20 日, 佐藤尚武 (味の素株式会社)
- 150) 特許公告 No. 16970, 昭和 37 年 10 月 20 日, 佐藤尚武外 1 名 (同上)
- 151) 特許公告 No. 8571, 昭和 37 年 7 月 18 日, 大上清治外 2 名 (同上)
- 152) 特許公告 No. 15428, 昭和 41 年 8 月 31 日, 安田耕作外 1 名 (日清製油株式会社)
- 153) 特許公告 No. 3943, 昭和 42 年 2 月 18 日, 吉富和彦外 1 名 (日清製油株式会社)
- 154) F.J. Baur, *et al.*, *U.S.* 3,158,490 (1964)
U.S. 3,211,558 (1965)
- 155) E.S. Lutton, *U.S.* 3,353,967 (1967)
- 156) F.R. Hugenberg *et al.*, *U.S.* 3,353,966 (1967)
- 157) F.J. Bam, *U.S.* 3,158,489 (1964)
- 158) E.S. Lutton, *U.S.* 3,367,782 (1968)
- 159) 特許公告 No. 23513, 昭和 40 年 10 月 15 日, 安田耕作外 1 名 (日清製油株式会社)
- 160) Louis H. Going, *U.S.* 3,186,854 (1965)
- 161) F.J. Bam *U.S.* 3,027,259 (1962)
- 162) *Brit.* 317,730 (1929)
- 163) 特許 第 102,328 号, 昭和 8 年 8 月 16 日, 稲葉卓一 (南満洲鉄道株式会社)
- 164) 特許 第 89,592 号, 昭和 5 年 12 月 18 日, ハカン・サンクピスト 外 1 名 (同左)
- 165) 特許 第 114,069 号, 昭和 11 年 1 月 15 日, 生田助太郎 (花王石鹼株式会社)
- 166) 特許 第 128,469 号, 昭和 14 年 1 月 23 日, 田中孝雄 (同左)
- 167) 特許公告 No. 5092, 昭和 29 年 8 月 14 日, 五十嵐正次外

- 2 名 (竹本油脂株式会社)
- 168) M. Pader, *U.S.* 3,173,796 (1965)
- 169) 特許公告 No. 392, 昭和 30 年 1 月 26 日, デビット・デイ・ビーブルス外 1 名 (ウェスタン・コンデンスン・コムパニー)
- 170) 特許公告 No. 7735, 昭和 32 年 9 月 17 日, 田中謹治郎 (図元省平)
- 171) 特許公告 No. 11411, 昭和 38 年 7 月 6 日, 中村三男外 3 名 (財団法人杉山産業化学研究所)
- 172) 特許公告 No. 8886, 昭和 34 年 10 月 2 日, 中岡直砥外 5 名 (日本油脂株式会社)
- 173) 特許公告 No. 3733, 昭和 34 年 5 月 18 日, 中岡直砥外 3 名 (同上)
- 174) 特許公告 No. 5060, 昭和 40 年 3 月 17 日, 高橋誠一 (太陽油脂株式会社)
- 175) 特許公告 No. 15427, 昭和 41 年 8 月 31 日, 寺田喜巳男外 2 名 (旭電化工業株式会社)
- 176) 特許公告 No. 17058, 昭和 41 年 9 月 28 日, 寺田喜巳男外 1 名 (旭電化工業株式会社)
- 177) 特許公告 No. 21389, 昭和 44 年 9 月 12 日, 寺田喜巳男外 2 名 (旭電化工業株式会社)
- 178) 特許公告 No. 20182, 昭和 39 年 9 月 17 日, アラン・スターク・ゲースラー (アトラス・ケミカル・インダストリーズ・インコーポレイテッド)
- 179) H. Pardum, *U.S.* 3,245,802 (1966); *U.S.* 3,194,665 (1965)
- 180) E.R. Purves, *U.S.* 3,355,302 (1967)
- 181) G.M.M. Houden, *U.S.* 3,124,463 (1964)
- 182) 特許公告 No. 7020, 昭和 43 年 3 月 15 日, 守屋岩夫 (旭電化工業株式会社)
- 183) W.P. Williams *et al.*, *Brit.* 574,807 (1946)
- 184) 特許公告 No. 2885, 昭和 35 年 3 月 29 日, 中岡直砥外 3 名 (日本油脂株式会社)
- 185) 特許公告 No. 15623, 昭和 36 年 9 月 7 日, 光永新二外 1 名 (日本油脂株式会社)
- 186) *Brit.* 660,610 (1951)
- 187) 特許公告 No. 9411, 昭和 40 年 5 月 14 日, アドルフ・ヨハン・ハイトン外 1 名 (ユニパーミテッド)
- 189) W.F. Schroeder, *U.S.* 3,369,909 (1968)
- 190) R.O. Simmons *et al.*, *U.S.* 3,394,014 (1968)
- 191) C.H. Japikse *et al.*, *U.S.* 3,397,997 (1968)
- 192) W.H. Schmidt, *U.S.* 3,047,402 (1962)
- 193) C.F. Bruce, *U.S.* 3,234,029 (1966)
- 194) N.B. Howard, *U.S.* 3,208,857 (1965)
- 195) N.B. Howare, *U.S.* 3,186,851 (1965)
- 196) J.G. Endres, *U.S.* 3,325,292 (1967)
- 197) 特許公告 No. 14376, 昭和 36 年 8 月 25 日, 大滝信四郎 (同左)
- 198) 特許第 32,643 号, 大正 7 年 5 月 8 日, 佐藤 勤 (合名会社鈴木商店)
- 199) 特許公告 No. 978, 昭和 30 年 2 月 17 日, 井口俊夫外 3 名 (太陽油脂株式会社)
- 200) 特許第 118,059 号, 昭和 11 年 11 月 30 日, 小山栄二 (陸軍大臣)
- 201) 特許公告 No. 6177, 昭和 29 年 9 月 27 日, 大滝信四郎 (同左)
- 202) 特許公告 No. 1415, 昭和 41 年 2 月 3 日, 須之内誠一外 1 名 (高間界外 1 名)
- 203) 特許公告 No. 1540, 昭和 41 年 2 月 4 日, 林 寛外 2 名 (日本油脂株式会社)
- 204) 特許公告 No. 1019, 昭和 42 年 1 月 19 日, 渡辺治男外 1 名 (昭和産業株式会社)
- 205) 特許公告 No. 5652, 昭和 43 年 3 月 1 日, 栗本末弘外 1 名 (株式会社中基商店)
- 206) 特許公告 No. 13702, 昭和 42 年 8 月 3 日, オーランド・エイ・パティスタ外 1 名 (エフ エム シー・コーポレーション)
- 207) 特許公告 No. 26389, 昭和 43 年 11 月 13 日, 原 春樹外 2 名 (日清製油株式会社)
- 208) B.A. Patterson, *U.S.* 3,383,219 (1968)
- 209) 特許公告 No. 17269, 昭和 42 年 9 月 12 日, 井上弘道外 2 名 (河合製薬株式会社)
- 210) 特許公告 No. 5161, 昭和 37 年 6 月 19 日, エリク・ヒューバー・ジェンセン (ゼ・アップシタン・コムパニー)
- 211) 特許公告 No. 5160, 昭和 37 年 6 月 19 日, エリク・ヒューバー・ジェンセン (同上)
- 212) 特許公告 No. 24293, 昭和 44 年 10 月 15 日, 卯尾田秀隆外 1 名 (富士化学工業株式会社)