

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2005-506978(P2005-506978A)

【公表日】平成17年3月10日(2005.3.10)

【年通号数】公開・登録公報2005-010

【出願番号】特願2003-523232(P2003-523232)

【国際特許分類】

C 0 7 D 307/62 (2006.01)

B 0 1 J 21/14 (2006.01)

B 0 1 J 23/02 (2006.01)

C 0 7 B 53/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 307/62

B 0 1 J 21/14 Z

B 0 1 J 23/02 Z

C 0 7 B 53/00 G

C 0 7 B 61/00 3 0 0

C 0 7 M 7:00

【手続補正書】

【提出日】平成17年8月9日(2005.8.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2-ケト-ヘキソン酸、2-ケト-ヘキソン酸誘導体又はそれらの混合物を、少なくとも1種のアルカリ土類金属の珪酸塩を含む触媒と接触させることを含んでなるアスコルビン酸の製造方法。

【請求項2】

前記2-ケト-ヘキソン酸が2-ケト-L-グロン酸(2-KLG)又は2-ケト-D-グロン酸(2-KDG)である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記2-ケト-ヘキソン酸誘導体が2-KLGのエステル、アセタール、ヘミアセタール、ケタール、ヘミケタール若しくはエーテル又は2-KDGのエステル、アセタール、ヘミアセタール、ケタール、ヘミケタール若しくはエーテルであり、そして前記アスコルビン酸がL-アスコルビン酸又はD-アラボアスコルビン酸である請求項2に記載の方法

【請求項4】

前記2-KLG又は2-KDGエステルが炭素数1~12のアルコールから製造される請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記2-ケト-ヘキソン酸、2-ケト-ヘキソン酸誘導体又はそれらの混合物が水、アルコール、エステル、エーテル、アミド、スルホキシド、スルホン、ニトリル、ケトン、アルデヒド及びそれらの混合物からなる群から選ばれた溶媒を更に含む請求項4に記載の

方法。

【請求項 6】

前記アルカリ土類金属珪酸塩がベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群から選ばれたアルカリ土類金属を含み、珪素に対するアルカリ土類金属のグラム原子比が 1 : 20 ~ 20 : 1 (アルカリ土類金属グラム原子 : 珪素グラム原子) の範囲である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記アスコルビン酸が L - アスコルビン酸であり、

前記 2 - ケトヘキソン酸又は 2 - ケトヘキソン酸誘導体が 2 - K L G、2 - K L G のメチルエステル、2 - K L G のエチルエステル及びそれらの混合物からなる群から選ばれた 2 - K L G 反応体を含む水、メタノール又はエタノール溶液であり、

そして、前記アルカリ土類金属の珪酸塩がマグネシウム、カルシウム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたアルカリ土類金属を含み、珪素に対するアルカリ土類金属のグラム原子比が 1 : 5 ~ 5 : 1 (アルカリ土類金属グラム原子 : 珪素グラム原子) であり、触媒が 50 ~ 300 m² / g の範囲の表面積を有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

(i) 水、メタノール又はエタノール溶液を、実質的なプラグフロー条件下で運転され且つ反応条件の温度及び圧力に保持された反応器に連続供給し；

(i i) 工程 (i) からの供給材料溶液を、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウムカルシウム、珪酸マグネシウム及びそれらの混合物からなる群から選ばれた触媒と接触させることによって、2 - K L G 反応体の一部を反応させて L - アスコルビン酸を生成せしめ；

(i i i) L - アスコルビン酸及び未反応 2 - K L G 反応体を含む溶液を反応器から連続的に除去し；

(i v) L - アスコルビン酸から未反応の 2 - K L G 反応体を分離及び回収して、濃縮された L - アスコルビン酸と 2 - K L G 反応体を含む溶液を生成せしめ；そして

(v) 工程 (i v) の回収 2 - K L G 反応体溶液を工程 (i) に再循環させる工程を更に含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 2 - K L G 反応体が発酵法の生成物であり、そして前記触媒が頑火輝石 (M g S i O₃)、タルク (M g₃ S i₄ O₁₀)、蛇紋石 (M g₂ S i₂ O₅ (O H)₂)、珪灰石 (C a S i O₃)、透輝石 (C a M g S i₂ O₆)、オケルマナイト (C a₂ M g S i₂ O₇) 及びモンチセライト (C a M g S i O₄) からなる群から選ばれる請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記触媒が M g O 15 重量% : S i O₂ 85 重量% からなる珪酸マグネシウム、一般式 1 M g O : 2 . 6 S i O₂ · H₂ O からなる珪酸マグネシウム又は珪酸カルシウムであり、そして前記反応器が細流床反応器又は擬似移動床反応器である請求項 9 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

サンプルは、Inertsil ODS2 Keystone Scientific Part # 155 ~ 181, 150 x 4 . 6 m m (DraChrom; Greensboro, NC ; C a # 155 ~ 181) カラム及び Applied Biosystems 783a Programmable Absorbance Detector (検出波長 ; 205 n m) を用いて、高圧液体クロマトグラフィーによって分析した。移動相は、燐酸二水素カリウム 10 . 55 g、燐酸テトラブチルアンモニウム 3 . 4 g 及び濃燐酸 2 . 59 m l をメスフラスコ中で蒸留水によって 1000 m l に希釈した溶液で構成された。分析サンプルは、反応器からの液体サンプル 125 µ l を水で 50 m l に希釈することによって調製した。カラム

に5 µLのサンプルを添加し、1.0 mL/分の流量を用いて溶離した。定量は、再結晶2-KLG及びL-アスコルビン酸を水中に種々の濃度で溶解することによって調製した各種標準溶液に関するレスポンスと比較することによって行った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

比較例3

30~60メッシュ(250~600 µm)のFLORISIL(商標)珪酸マグネシウム(MgO 15%:SiO₂ 85%)の代わりに30~60メッシュ(250~600 µm)の石英粉末(不活性充填剤として)を用いて、実施例4の手法を繰り返した。同一循環油浴中に浸漬された同一供給材料溶液を用いて、実施例4と並行して同時に反応を行った。結果を表C-IIIに記載する。実施例4と比較すると、反応はFLORISIL(商標)珪酸マグネシウムの存在によって促進されることがわかった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

反応器への供給材料系は、高圧TEFLON(商標)チューブ(外径(OD)0.318 cm(1/8th in)及び内径(ID)0.16 cm(1/16th in))を用いて高圧液体クロマトグラフィー(HPLC)ポンプに接続されたメタノール性2-KLGメチルエステル(前記)の貯留槽から構成された。この実験において使用するTEFLON(商標)チューブは全て同じ寸法であり、該当する場合には、接続のためにPFTF継手を用いた。HPLCポンプの出口を、高圧TEFLON(商標)チューブによって、適当なPFA径違い継手を用いて直列に取り付けられた圧力計を付随する圧力除去バルブ(50ポンド/平方インチ(psi)に設定)(いずれも316ステンレス鋼製)に接続することによって、このアセンブリをHPLCポンプに接続した。溶媒がメタノールであるので、背圧調整器を用いて反応器内の圧力を(KLGに関しては水ではなく)メタノールの蒸気圧より高く保持する以外は、前記実施例4に用いたのと同じ反応器であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

サンプルを、Inertsil ODS2 Keystone Scientific Part # 155~181, 150 × 4.6 mm(DraChrom Cat # 155~181, ; DraChrom, Greensboro, NC)カラム及びApplied Biosystems 783a Programmable Absorbance Detector(検出波長; 205 nm)を用いて、高圧液体クロマトグラフィーによってサンプルを分析した。移動相は、燐酸二水素カリウム10.55 g、燐酸テトラブチルアンモニウム3.4 g及び濃燐酸2.59 mLをメスフラスコ中で蒸留水によって1000 mLに希釈した溶液で構成された。分析サンプルは、反応器からの液体サンプル125 µLを水で50 mLに希釈することによって調製した。カラムに5 µLのサンプルを添加し、1.0 mL/分の流量を用いて溶離した。定量は、再結晶2-KLGメチルエステル及びL-アスコルビン酸を水中に種々の濃度で溶解することによって調製した各種標準溶液に関するレスポンスと比較することによって行った。