

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6513640号
(P6513640)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 51/48 (2006.01)	C07C 51/48
C07C 51/47 (2006.01)	C07C 51/47
C07C 51/43 (2006.01)	C07C 51/43
C07C 59/64 (2006.01)	C07C 59/64
C07C 47/58 (2006.01)	C07C 47/58

請求項の数 17 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-514359 (P2016-514359)	(73) 特許権者 508079739 ローディア オペレーションズ フランス国 エフ-75009 パリ, リュ ドゥ クリシー 25
(86) (22) 出願日	平成26年5月19日(2014.5.19)	(74) 代理人 110002077 園田・小林特許業務法人
(65) 公表番号	特表2016-520093 (P2016-520093A)	(72) 発明者 ルヴェラン, ドニ フランス国 エフ-69740 ジュナ, リュ ボシュエ 4
(43) 公表日	平成28年7月11日(2016.7.11)	(72) 発明者 フーシエ, ステファニー フランス国 エフ-69330 メイジュ ー, リュ モリエール 16
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/060259	(72) 発明者 オルベ, ドミニク フランス国 エフ-95130 フランコ ンヴィル, リュ ドゥ コルス 9
(87) 國際公開番号	W02014/187784	
(87) 國際公開日	平成26年11月27日(2014.11.27)	
審査請求日	平成29年4月19日(2017.4.19)	
(31) 優先権主張番号	1354533	
(32) 優先日	平成25年5月21日(2013.5.21)	
(33) 優先権主張国	フランス(FR)	
(31) 優先権主張番号	13/02058	
(32) 優先日	平成25年9月5日(2013.9.5)	
(33) 優先権主張国	フランス(FR)	

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】前処理ありのフェルラ酸の最適化抽出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種の植物材料の処理によって得られ、多糖類も含有する、水相中に存在するフェルラ酸の抽出方法であって、前記方法が少なくとも次の工程：

1) 前記植物材料の処理、続いて固相と前記フェルラ酸および前記多糖類を含む水性液相とを回収するための固 / 液分離工程と、

2) 水性分画中に存在する、一方では、前記多糖類と、他方では、前記フェルラ酸とを選択的に分離するための前記液相の処理工程と、

3) 任意選択的に、フェルラ酸濃縮流れを回収するための前記フェルラ酸を含有する前記水性分画の濃縮工程と、

4) 固体形態での前記フェルラ酸の回収工程と
を含み、

前記多糖類の選択的分離の前記工程が、前記多糖類の選択的吸着によってまたは限外濾過によって実施され、

フェルラ酸の溶出のために有機溶媒を使用する工程を含まない、
方法。

【請求項 2】

前記植物材料が、ふすま、米糠、トウモロコシ糠、オート麦のふすま、廃トウモロコシ穀粒、バガス、ビート根パルプおよび米糠油の精製からの残渣、ならびにそれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記植物材料の前記処理が、前記植物材料をアルカリ性煮出におよび／または酵素的処理にかけることを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

アルカリ性煮出による前記処理が、前記植物材料をアルカリ性溶液またはアルカリ性懸濁液と接触させること、およびそれをそれらの中で煮沸することを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

アルカリ性煮出による前記処理が、二軸スクリュー押出機またはグラインダーホモジナイザーによって実施される、請求項 3 または請求項 4 に記載の方法。 10

【請求項 6】

前記固／液分離工程の終わりに得られる前記水性液相が、水、糖類およびフェルラ酸から主としてなる、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記限外濾過が、有機または無機膜によって実施される、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記膜が、50,000 g / モル～300,000 g / モルのカットオフ閾値を有する、請求項 7 に記載の方法。 20

【請求項 9】

前記限外濾過が、5～12 の pH で実施される、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記固／液分離から生じる前記水性液相中に当初存在する前記多糖類の少なくとも 90 重量 % が、前記限外濾過膜によって保持される、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記濃縮工程が、蒸発濃縮工程か、ナノ濾過によるかまたは逆浸透による膜分離工程かのいずれかを実施することを含む、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記膜分離工程が、9 未満の pH で実施される、請求項 11 に記載の方法。 30

【請求項 13】

フェルラ酸および／またはフェルラ酸塩の濃度が、前記工程 3) が実施された後に少なくとも 2 倍になる、請求項 11 または請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

工程 4) による前記回収工程が、結晶化によって実施される、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記フェルラ酸の前記結晶化が、前記濃縮流れを酸性化することを含むかまたは前記濃縮流れの吸着の工程からなる、前記フェルラ酸濃縮流れの処理の工程によって進行する、請求項 14 に記載の方法。 40

【請求項 16】

微生物の存在下で天然バニリンを生産するためにバイオ発酵プロセスでの、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の前記抽出方法によって得られるフェルラ酸の使用。

【請求項 17】

天然バニリンの製造方法であって、

- 請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の植物材料の処理によって得られ、多糖類も含有する、水相中に存在するフェルラ酸の抽出工程と、

- このようにして得られるフェルラ酸の、微生物の存在下でのバイオ発酵プロセスによる天然バニリンへの変換工程と

を含む、方法。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、様々なタイプの工業、特に化学、化粧品、医薬、バイオテクノロジーまたは食品加工工業での原材料として天然フェルラ酸を利用するため高純度のそれを抽出することを目的として植物材料の処理によって得られる水性廃液中に存在する天然フェルラ酸の回収の分野に関する。本発明は非常に有利にも、精製フェルラ酸からの香味料の、特に食品香味料、特にバニリンの製造用途を見いだす。

【背景技術】

【0002】

フェルラ酸は、米、小麦、トウモロコシまたはオート麦などの多くの種子中に存在する。それはまた、廃トウモロコシ穀粒（デンブン製造）、バガス（サトウキビの変換）、ビート根パルプまたは、ソープストックと呼ばれる、米糠油の精製からの残渣などの、食品加工工業の副産物中にも見いだされる。アルカリ性煮沸または酵素的処理後にふすま、米糠またはトウモロコシ糠の抽出によってフェルラ酸を回収することは公知の慣行である。残存固体植物材料の分離後に、80重量%～99重量%の水からならびにまたフェルラ酸、多糖類および無機塩から構成される希薄水性流れが得られる。米国特許第5,288,902号明細書は、米糠油の精製から生じる残渣のアルカリ性煮沸のプロセスを記載している。フェルラ酸は、ヘキサンでの不純物の抽出後に再結晶によって精製される。特許出願国際公開第2004/110975号パンフレットは、アルカリ性煮沸から生じる、トウモロコシ処理工場廃水（nejayote）と呼ばれる、前記廃液の酸性化の工程と、次に合成樹脂または活性炭樹脂上へのフェルラ酸の吸着、続いて有機溶剤での溶出の工程と、最後に、再結晶工程とを特に実施することによる、トウモロコシ穀粒の、石灰との、煮沸からのジュースの直接処理を記載している。特許出願国際公開第2001/067891号パンフレットは、水の存在下での押出による米糠の前処理、続いて、マンナーゼ、グルカナーゼまたはアラビナーゼなどの、セルラーゼのおよび/またはヘミセルラーゼの存在下での酵素的加水分解を記載している。フェルラ酸は、水性分画が可溶性多糖類の分画を生成するために - アミラーゼで処理されるのに対して、有機溶剤を使用して抽出される。

【0003】

一般に、記載されている方法は、処理副産物、特に残存植物材料および多糖類の極めて部分的な実施で水のかなりの消費をもたらす。環境影響は最適化されず、したがって地下水の枯渇のおよび環境中へ排出される有機負荷の増加の一因になる。さらに、フェルラ酸精製段階中の多糖類の存在は、収率の顕著な損失をもたらし、このプロセスの経済的採算性を損なう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、先行技術の実施で遭遇する欠陥を改善するために、本発明は、向上した純度および増加した収率でフェルラ酸の製造をもたらすフェルラ酸のクリーンな抽出方法の実施を提案する。このようにして得られるフェルラ酸は、バイオ発酵プロセスによって天然バニリンへ有利に変換される。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の主題は、少なくとも1種の植物材料の処理によって得られ、多糖類も含有する、水相中に存在するフェルラ酸の抽出方法であって、前記方法が少なくとも次の工程：

1) 前記植物材料の処理、続いて固相とフェルラ酸および前記多糖類を含む水性液相とを回収するための固/液分離工程と、

2) 水性分画中に存在する、一方では、多糖類と、他方では、フェルラ酸とを選択的に分離するための前記液相の処理工程と、

10

20

30

40

50

3) 任意選択的に、フェルラ酸濃縮流れを回収するためのフェルラ酸を含有する前記水性分画の濃縮工程と、

4) 固体形態でのフェルラ酸の回収工程と
を含む方法である。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】特に処理される植物材料のために廃トウモロコシを使った、本発明による方法の好ましい変形、廃トウモロコシ穀粒からフェルラ酸および多糖類を解放するためのアルカリ性煮出による処理、限外濾過による多糖類の分離、および次にナノ濾過によるフェルラ酸の濃縮を統合する全体シーケンスを表す。

10

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の方法に従って、工程3)が実施される場合、工程2)および3)の順番は、いったん前記工程1)による処理が実施されいたら全く重要ではない。好ましくは、前記工程2)は、前記工程3)に先行する。工程2)および3)の順番がどうであろうと、本発明の方法の前記工程4)による回収工程にかけられる流れは、フェルラ酸の観点から濃縮されており、かつ、多糖類が実質的に激減している流れである、すなわち、それは、500 ppm未満、好ましくは100 ppm未満の多糖類を含有する。

【0008】

本発明に従って、多糖類の選択的な分離の工程およびフェルラ酸を含有する水性分画の濃縮の工程は、前記工程1)の終わりに得られる、前記水相の前処理の工程であり、その工程は、前記工程4)による実際のフェルラ酸の回収を進める前に実施される。

20

【0009】

本発明の方法に使用される植物材料は有利には、ふすま、米糠、トウモロコシ糠、オート麦のふすま、廃トウモロコシ穀粒、バガス、ビート根パルプおよび米糠油の精製からの残渣、ならびにそれらの混合物から選択される。有利には、前記植物材料は、ふすま、米糠、トウモロコシ糠および廃トウモロコシ穀粒から選択される。

【0010】

本発明の方法の前記工程1)による前記植物材料の処理は、出発植物のセルロースまたはヘミセルロースを構成するまたはそれらに結合した化学種を解放するために、植物材料をアルカリ性煮出および/または酵素的処理にかけることを含む。特に、前記工程1)による処理は、フェルラ酸および多糖類を解放する。好ましくは、前記工程1)による前記処理は、上述の植物原料の少なくとも1種のアルカリ性煮沸または煮出から少なくともなる。アルカリ性煮出による処理は、当初の化学種のいかなる構造的变化をも引き起こさず、それは単に、特定の官能基、特にエステル橋架けの加水分解による解放である。European Directive(欧洲指令)(2008年12月16日の欧洲議会のおよび欧洲理事会のRegulation(EC) No. 1334/2008)の意義の範囲内で、そのような物理的処理は、解放された化合物、すなわちフェルラ酸および多糖類の天然性の判定基準を保存することを可能にする。

30

【0011】

アルカリ性煮出による処理(工程1)は、前記植物材料をアルカリ性溶液またはアルカリ性懸濁液中で温浸することおよび煮沸することを含む。植物材料/アルカリ性溶液重量比は、0.05~0.5である。アルカリ性溶液中の塩基の含有率は、1重量%~30重量%である。この処理のために使用される塩基は有利には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび炭酸ナトリウムから選択される。アルカリ性煮出が実施される温度は優先的には、60~120である。この処理の操作時間は優先的には、2~8時間である。アルカリ性煮出は有利には、攪拌スピンドルと、加熱ジャケットと、原料およびエネルギー移動状態を最適化することを可能にするカウンターパドルとを備えた攪拌タンクを用いて実施される。植物原料は、希薄アルカリ性溶液を含有する前記タンクへ導入される。煮出の終わりに、得られる混合物は2相混合物であり：固相は、植物細胞壁の構成要素セルロ

40

50

ースおよびヘミセルロース纖維を含有し、一方、液相は、溶解した多糖類、基本糖類、無機塩、タンパク質および塩化フェルラ酸を含有する。

【0012】

好ましくは、アルカリ性煮出工程における物質移動の質は、効率的なエネルギー移動と結び付け、かつ、混合物構成成分を接触させる高い剪断力係数 ($> 5000 \text{ s}^{-1}$) の技術を用いて最適化される。これらの技術の中で、二軸スクリュー押出機およびグラインダー・ホモジナイザーが特に挙げられてもよい。それらは、溶剤の量を最小限にするという利点を有し、連続的段階または並行段階で実施することができる。例えば、二軸スクリュー押出機では、流量、温度および内部ねじ山の配置（搬送、ブレンディングおよび／またはカウンタースクリュー）を細かく制御することによって、処理される植物材料およびアルカリ性溶液を連続的に供給することが可能である。様々なパラメータの細かい制御は、当業者に公知の慣行に従って実施される。二軸スクリュー押出機は、洗浄域を備えることができ、その洗浄域で、残存固体纖維のおよび溶解している多糖類と塩化フェルラ酸とを含有する液体アルカリ相のより容易なその後の分離を可能にするために押出物が洗浄水の流れで連続的に希釈される。その後の固／液分離をその場で実施するために押出機、とりわけ二軸スクリュー押出機にシースフィルターを備え付けることもまた有利である。

10

【0013】

グラインダー・ホモジナイザーを用いる技術はまた、植物纖維を引き裂き、このようにしてアルカリ性溶液との接触を容易にするためにも有利である。それらは、回分モードでまたは連続モードで実施することができる。例えば、Ultraturrax（登録商標）またはFRYMA（登録商標）型のグラインダーを利用することができる。これらのグラインダーは、アルカリ性溶液中に浸漬しながら用いることができるかまたはオンライン制御することができる。オンライングラインダーと攪拌タンクとは特に、十分な滞留時間（例えば2～8時間のアリカリ性煮出）および植物纖維とアルカリ性溶液との間の接触の強化を有するように結び付けることができる。

20

【0014】

高い剪断力係数を有する技術を、加水分解速度論を局所的に加速することによってフェルラ酸の解放をさらに激化させることができる、マイクロ波照射または超音波を用いる技術と結び付けることもまた有利である。

【0015】

30

本発明の方法の前記工程1)による前記植物材料の処理はまた、酵素的処理からなることができる。酵素は、特定の官能基の、特に植物壁の構成エステル官能基の加水分解によってフェルラ酸のおよび多糖類の解放を行う。前記酵素は優先的には、セルラーゼ、ヘミセルラーゼおよびフェルロイルエステラーゼ、ならびにこれらの混合物から選択される。前記酵素は、商業的に入手可能である。酵素的処理は有利には、0.5～20時間の期間、20～70の温度で実施される。フェルラ酸の解放を最大にするために上記のアルカリ性煮出を酵素的処理と結び付けること（アルカリ性酵素的煮出）が有利である。酵素的処理を押出による実施と結び付けること（酵素的押出）もまた有利である。

【0016】

好ましくは、本発明による方法の前記工程1)による植物材料の前記処理は、アルカリ性煮出からまたはアルカリ性酵素的煮出からなる。

40

【0017】

植物材料処理工程と、優先的にはアルカリ性煮出工程と組み合わせられた固／液分離工程は、例えば遠心分離によってまたは濾過によって実施される。遠心分離による実施は有利には、固相および液相の連続的分離を可能にするプレート遠心機または遠心分離デカンターを用いて実施される。固／液分離工程の終わりに得られる固相は、植物細胞壁の構成セルロース纖維およびヘミセルロース纖維を含有する。この固相は有利には、様々な用途に、特に動物飼料に利用することができる。前記固／液分離工程の終わりに得られる水性液相は、主として水から（少なくとも90重量%）、特に多糖類の形態での、糖類から（有利には0.2重量%～4重量%）、およびフェルラ酸から（有利には10～10,000

50

0 ppm) なる。前記水相は、塩基性であり、有利には 9 超の pH を有する。

【0018】

本発明の方法に従って、前記工程 1) による固 / 液分離後に得られる前記液相は、前記液相中に溶解した多糖類の選択的分離の工程 (工程 2) にかけられる。この分離工程は、一方では、多糖類から本質的になる水性分画と、他方では、フェルラ酸を含む水性分画との生成をもたらす。多糖類から本質的になる分画は、多糖類が、水以外の前記分画の化合物の少なくとも 90 重量% を表すようなものである。前記選択的分離工程は有利には、液体クロマトグラフィーによって、液 / 液抽出によって、多糖類の選択的吸着によって、または限外濾過によって、非常に好ましくは限外濾過によって実施される。液体クロマトグラフィーに関しては、疑似移動床 (SMB) 型の実行によって回分モードでまたは連続モードで実施されるサイズ排除クロマトグラフィー (例えば、会社 Sepax Technologies 製の SRT (登録商標) SEC 相の使用) が有利である。液 / 液抽出に関しては、健康に無害であると考えられる非プロトン性の極性溶媒、特に酢酸エチルは、有機分画を多糖類で富ませることを可能にする。

【0019】

好ましくは、多糖類の選択的分離の前記工程は、有機または無機膜、優先的には無機膜による限外濾過によって実施される。前記膜は、例えば、実際はセラミックまたはポリマー膜である。前記限外濾過工程 2) を実施するために使用される前記膜は、その直径が 2 nm ~ 0.1 μm である細孔を有する。それは、15,000 g / モル ~ 300,000 g / モルによって完全に保持されるサイズからスタートするサイズであると定義される、カットオフ閾値を有する。有利には、このカットオフ閾値は、35,000 g / モル ~ 300,000 g / モル、好ましくは 50,000 g / モル ~ 300,000 g / モル、好ましくは 75,000 g / モル ~ 300,000 g / モル、さらに一層好ましくは 100,000 g / モル ~ 300,000 g / モルであり得る。膜のカットオフ閾値は有利には、少なくとも 50,000 g / モルであり得る。

【0020】

前記限外濾過工程は有利には、100 よりも下の温度で実施される。それは優先的には、5 ~ 12 の pH で実施される。

【0021】

本発明による方法の工程 2) に従って、限外濾過膜は、固 / 液分離から生じる液相中に存在する 15,000 g / モル超のモル質量の、有機分子、特に多糖類を保持し、フェルラ酸塩の形態での、またはフェルラ酸 / フェルラ酸塩混合物の形態でのフェルラ酸を含む水性分画 (透過液) を通過させる。濃縮液は、(水以外の) 化合物が主に多糖類である水性流れであり、多糖類は、水以外の、濃縮液を構成する化合物すべての少なくとも 90 重量%、好ましくは少なくとも 95 重量% を表す。固 / 液分離から生じる水性液相中に当初存在した多糖類の、少なくとも 90 重量%、好ましくは少なくとも 95 重量%、さらに一層好ましくは少なくとも 98 重量% が、限外濾過膜によって保持される。限外濾過工程の終わりに濃縮液中に存在する前記多糖類は有利には、様々な用途に、特に動物飼料に利用される。

【0022】

前記選択的分離工程の終わりに得られる、多糖類から本質的になる前記水性分画、優先的には工程 2) の限外濾過濃縮液は有利には、多糖類により富む濃縮液と、極めて主に水 (99 重量% 超) からなる透過液とを与えるためにナノ濾過または逆浸透によって濃縮され、透過液は、植物材料処理工程、優先的にはアルカリ性煮出工程にリサイクルすることができる。

【0023】

本発明による方法の任意選択の工程 3) に従って、多糖類の選択的分離の工程から生じる、フェルラ酸を含む水性分画は、多糖類が激減しており、優先的には、前記限外濾過工程から生じる透過液は、濃縮フェルラ酸流れおよび精製水性流れを生成するために濃縮工程 (工程 3) にかけられる。濃縮工程から生じる前記濃縮流れ中のフェルラ酸濃度は有利

には、その中にフェルラ酸が存在する、前記工程2)から生じる水性分画のそれの少なくとも2倍である。

【0024】

前記濃縮工程は有利には、蒸発濃縮工程か、特にナノ濾過によるかまたは逆浸透による、膜分離工程かのどちらかを実施することを含む。

【0025】

本発明による方法の前記工程3)の第1の好ましい実施形態によれば、前記限外濾過工程から生じる透過液は、好ましくは大気圧よりも下の圧力で動作するスクレイプトフィルムエバポレーター、流下式薄膜エバポレーターまたはトリプルエフェクトエバポレーターによって実施される蒸発濃縮による濃縮の工程にかけられる。限外濾過工程から生じる透過液は、フェルラ酸が、前記透過液中よりも、少なくとも2倍、または4倍さえも、より濃縮されている濃縮物の状態にあり、純水からなる留出物が回収され、植物材料処理工程(工程1)に、特にアルカリ性煮出工程にリサイクルすることができる。

10

【0026】

本発明による方法の前記工程3)の第2の好ましい実施形態によれば、前記限外濾過工程から生じる透過液は、有機または無機膜、優先的には有機膜によって実施されるナノ濾過工程にかけられ、膜の脱塩度(膜を通過しない溶質の百分率に等しいと定義される)は、少なくとも80%に等しい、好ましくは少なくとも95%に等しい、優先的には少なくとも98%に等しい。前記膜は市販の膜である。より好ましくは、前記ナノ濾過工程を実施するために使用される前記膜は、1つもしくは複数のポリマーから、例えばポリアミドから構成され、98%超のMgSO₄脱塩率を有する。

20

【0027】

本発明による方法の前記工程3)の第3の好ましい実施形態によれば、前記限外濾過工程から生じる透過液は、その細孔径が0.1~1nmである膜によって実施される逆浸透工程にかけられる。有機または無機膜、優先的には有機膜が使用される。前記膜は市販の膜である。より好ましくは、前記ナノ濾過工程を実施するために使用される前記膜は、1つもしくは複数のポリマーから、例えばポリアミドから構成され、80%超、好ましくは98%超、優先的には99%超のMgSO₄脱塩率を有する。

【0028】

ナノ濾過または逆浸透(記載された第2および第3実施形態)によって実施される、前記膜分離工程は有利には、60よりも下の温度で実施される。それは優先的には、9未満のpHで実施される。したがって、多糖類の選択的分離の前記工程2)が実施されるpHに依存して、pHは、前記濃縮工程3)の前に調整することができる。

30

【0029】

本発明による方法の前記工程3)の第2および第3の好ましい実施形態に従って、膜分離を行う膜は、精製水(透過液)の流れを通過させ、そして濃縮フェルラ酸流れ(濃縮液)(フェルラ酸塩の形態またはフェルラ酸/フェルラ酸塩の混合物の形態で)を保持する。前記工程3)から生じる透過液は精製水からなり、その不純物の、特に多糖類およびフェルラ酸の含有率は、微小である、すなわち、0.1重量%未満(模擬例を基準として)、またはゼロでさえである。精製水をベースとする透過液は有利には、その中にフェルラ酸が本発明の方法に従って抽出されている水性液相を生成する植物材料処理工程にリサイクルされる。これは、したがって植物材料を処理する、特に植物のアルカリ性煮出のためのプロセスでの飲料水の消費の注目に値する減少をもたらす。前記工程3)の前記第2および第3の好ましい実施形態に従って濃縮液に得られるような、用語「濃縮フェルラ酸流れ」は、フェルラ酸および/またはフェルラ酸塩の濃度が、前記工程3)が実施された後に少なくとも2倍になることを意味することを意図する。

40

【0030】

工程3)が実施されない本発明の方法の実施形態によれば、前記工程2)から生じるフェルラ酸を含有する水性分画は、優先的にはそれをあらかじめ蒸発濃縮処理にかけながら、結晶性固体形態での回収の工程に直接送られる。

50

【0031】

本発明による方法の工程4)に従って、前記工程3)から生じる濃縮物または濃縮液を形成する前記フェルラ酸含有流れは、フェルラ酸を結晶性固体形態で回収するために処理される。

【0032】

好ましくは、フェルラ酸を固体結晶性形態で回収する前記工程は、結晶化または噴霧化によって実施される。非常に好ましくは、本発明による方法の工程4)による前記回収工程は、結晶化によって実施される。

【0033】

フェルラ酸を固体形態で回収する工程、好ましくは結晶化工程は優先的には、フェルラ酸がフェルラ酸塩形態にもしくはフェルラ酸/フェルラ酸塩の混合物の形態にある、前記濃縮流れを酸性化することを含むかまたは前記濃縮流れの吸着の工程からなる前記フェルラ酸濃縮流れを処理する工程に先行される。 10

【0034】

酸性化による、結晶化前の、処理に関しては、いかなる無機酸も、特に硫酸、リン酸または塩酸も好適である。酸性化は、7未満、優先的には5未満のpHを有するフェルラ酸流れを得るために実施される。

【0035】

吸着による、結晶化前の、処理に関しては、前記工程3)から生じる前記フェルラ酸濃縮流れは、フェルラ酸および/またはフェルラ酸塩をその表面上へ吸着することができる吸着材と接触させられる。本発明の方法に有利に使用される吸着材の中に特に、活性炭およびポリマー、イオン交換樹脂、吸着樹脂またはサイズ排除樹脂が挙げられ得る。前記吸着材は有利には、攪拌反応器中かカラム中かのどちらかに入れられる。前記吸着工程は有利には、40よりも下の温度で実施される。吸着が完了したときに、吸着材は、濾過によって回収されるかまたはフェルラ酸を回収するためにカラム中で溶離によって再生される。好ましくは、アルコール、特にエタノール、または塩がフェルラ酸を溶離するために使用される。前記フェルラ酸濃縮流れの組成がまた溶離剤の選択を導く。溶離剤が塩であり、そして、その結果として、フェルラ酸が水性分画にある場合、前記水性分画は、フェルラ酸が沈澱するように酸性化される。溶離剤がアルコールである場合、アルコール分画は、フェルラ酸を固体形態で回収するために蒸発させられる。このようにして回収されたフェルラ酸は、それが高純度試薬の使用を要求する様々なプロセスにおいて出発原料としてその後使用されるには不十分である純度を有する。したがって、フェルラ酸は、その純度を高めるために再結晶化工程にかけられる。前記再結晶化工程は有利には水から実施される。 20 30

【0036】

本発明による方法の工程4)に従ったフェルラ酸の結晶化または再結晶化は、フェルラ酸が存在する媒体を冷却するかまたは濃縮することによって実施される。

【0037】

優先的には1~10の温度への、冷却による結晶化は、フェルラ酸結晶の形成をもたらす。フェルラ酸結晶は次に有利には、濾取され、洗浄され、次に乾燥させられる。結晶化は、内部交換器および/またはジャケットでの伝熱流体の循環付き攪拌反応器(晶析装置として知られる)中でなどの、従来用いられている装置中で実施される。結晶性フェルラ酸は有利には、50~100の温度で乾燥させられる。前記乾燥は、例えば、大気圧のもしくは減圧下の接触乾燥機、または空気もしくは不活性ガスを使った対流乾燥機を用いる、当業者に周知の技術によって実施される。フェルラ酸はまた、流動床技術によって乾燥させることができる。結晶化の終わりに得られる、母液および洗浄水は有利には、処理するおよび/または精製するために精製プラントに送られる。 40

【0038】

濃縮による結晶化は一般に、フェルラ酸が存在する水を蒸発させることを含む。この蒸発工程は一般に、真空下に実施される。それは、当業者に周知の慣行に従って実施される 50

。

【0039】

本発明による方法の実施の終わりに、得られる天然フェルラ酸は、一般に95%超、さらに一層好ましくは99%超の、高純度を有する。

【0040】

このようにして得られる高純度フェルラ酸は有利には、微生物、例えばストレプトミセス・セトニイ(*Streptomyces setonii*)菌株の存在下で天然バニリンを生産するためにバイオ発酵プロセスに使用される。フェルラ酸から、そしてそのような菌株の存在下で天然バニリンを生産するためのそのようなプロセスの実施は、欧洲特許第0 761 817号明細書および欧洲特許第0 885 968号明細書に記載され 10 おり、高いバニリン収率をもたらす。本発明の主題はまた、

- 前に記載されたように、少なくとも1種の植物材料の処理によって得られ、多糖類も含有する、水相中に存在するフェルラ酸の抽出と、
- このようにして得られるフェルラ酸の、微生物の存在下でのバイオ発酵プロセスによる天然バニリンへの変換と

を含む、天然バニリンの生産方法である。

【0041】

図1は、特に処理される植物材料のために廃トウモロコシを使った、本発明による方法の好ましい変形、廃トウモロコシ穀粒からフェルラ酸および多糖類を解放するためのアルカリ性煮出による処理、限外濾過による多糖類の分離、および次にナノ濾過によるフェルラ酸の濃縮を統合する全体シーケンスを表す。図1の略図はまた、その後動物飼料に利用される、多糖類を濃縮するためのナノ濾過による限外濾過濃縮液の精製を示す。この略図はまた、本発明による方法の実施において、ナノ濾過工程から生じる精製水性流れをアルカリ性煮出工程にリサイクルすることが有利であることを示す。 20

【0042】

本発明は、以下の実施例によって例示される。

【実施例】

【0043】

実施例1(発明)

廃トウモロコシ穀粒(デンプン工業からの残渣)を、50kg/hの流量で二軸スクリュー押出機(Battendorf-Cincinnatti BEX2-28D)の供給口へ導入する。二軸スクリュー押出機は、供給セクションに加えて6つの区画を含み、100の温度に加熱される。6つの区画は、一連の搬送要素、ブレンディング要素、対圧ねじ山および二軸スクリューの終わりの洗浄域を表す。10重量%での水酸化ナトリウムの溶液を、25kg/hの流量で押出機の第2区画に導入する。洗浄水の流れを、400kg/hの流量で最終区画に導入する。二軸スクリュー押出機を出る、結果として生じるアルカリ性煮出流れを、5m³の貯蔵タンクに回収し、そこでそれを周囲温度に戻す。 30

【0044】

水性のアルカリ性煮出流れを、溶解した多糖類およびフェルラ酸を含有する液相から懸濁液中の残存固形分を分離するためにF10t t w e g(登録商標)型のプレート遠心機を用いて連続的に遠心分離する。フェルラ酸ナトリウムの形態でおおよそ600ppmのフェルラ酸とおおよそ5000ppmの高分子量(3000g/mol超)多糖類とを含有する浄化水性液相がこうして得られる。 40

【0045】

アルカリ性煮出が起源である、そして6.1gのフェルラ酸と多糖類の形態での49gの糖類とを含有する10kgの浄化水性液相を取る。この流れのpHは、pH=11.3に等しい。浄化流れを、硫酸を添加することによってpH=7にし、次に、濃縮液中に残る300,000g/mol超の質量を有する多糖類とフェルラ酸塩形態で透過液中へと通るフェルラ酸とを分離するために50の温度で、TiO₂-Al₂O₃をベースとする一体式支持体と300,000g/molのカットオフ閾値を有するZrO₂-TiO₂を 50

ベースとする活性層とを有する市販のセラミック限外濾過膜 (Kerasep (登録商標) BX 300KD) で処理する。48.5 g の糖類 (多糖類) と 1.1 g のフェルラ酸とを含有する 3 kg の濃縮液が得られる。5 g のフェルラ酸を含有する 7 kg の限外濾過透過液が集められる。透過液を、Alfa Laval NF 99 市販ナノ濾過膜上へ導入する。使用されるナノ濾過膜は、少なくとも 98% の 25 での MgSO₄ 脱塩度の 0.34 m² の表面積を有するポリアミドらせん状膜である。それは、50 の温度で 150 g / モル ~ 300 g / モルのカットオフ閾値を有する。この処理は、精製水の流れに相当する透過液：廃トウモロコシ穀粒のアルカリ性煮出の工程に直接再使用可能な、130 ppm のフェルラ酸を含有する 5.75 kg と、濃縮フェルラ酸流れに相当する濃縮液：4.25 g のフェルラ酸を含有する 1.25 kg とを得ることを可能にする。

【 0 0 4 6 】

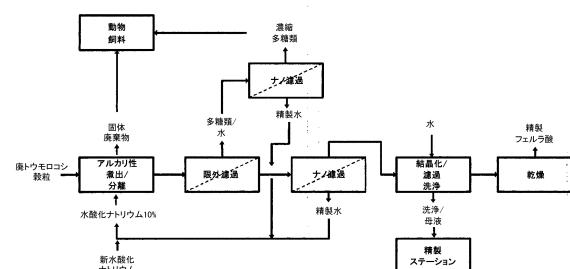
ナノ濾過工程で回収された濃縮液を、フェルラ酸を沈澱させるために硫酸を添加することによって pH = 3 ~ 4 に酸性化し、次に 2 ℃ に冷却する。固体を濾取し、次に水で 3 回洗浄して、乾燥後に、4 g の 9.8 % 純度のフェルラ酸を得る。廃トウモロコシ穀粒のアルカリ性煮出から浄化水相中に含有されるフェルラ酸の抽出の全収率は 65.5 % に等しい。

【 0 0 4 7 】

多糖類を含有する限外濾過濃縮液はまた、およそ 100 ppm のフェルラ酸を含有する精製水の流れに相当する透過液を得るためにナノ濾過によって濃縮することができ、その透過液は、アルカリ性射出工程にリサイクルすることができ、濃縮多糖類の流れに相当する濃縮液は、動物飼料に直接に、またはアルカリ性射出工程後に分離される固体残渣との混合物として利用可能であり得る。

（三）在本办法施行前，已经取得《医疗机构执业许可证》的医疗机构，应当在本办法施行后6个月内，按照本办法的规定，重新申请《医疗机构执业许可证》。

(1)



1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 2 P 7/22 (2006.01) C 1 2 P 7/22

(72)発明者 マリオン, フィリップ
フランス国 エフ-69390 ヴェルネゾン, ルート デュ ピュイ 140

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 中国特許出願公開第1425773(CN, A)
特開昭59-192093(JP, A)
国際公開第2013/018694(WO, A1)
特表2003-526355(JP, A)
特開平11-069990(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 5 1 / 4 8
C 0 7 C 4 7 / 5 8
C 0 7 C 5 1 / 4 3
C 0 7 C 5 1 / 4 7
C 0 7 C 5 9 / 6 4
C 1 2 P 7 / 2 2