(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103717094 A
(43)申请公布日 2014.04.09

(21)申请号 201280037363.1
(22)申请日 2012.07.30
(30)优先权数据
1156935 2011.07.28 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/064901 2012.07.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/014298 FR 2013.01.31
(71)申请人 科学发展实验室
地址 法国库伯瓦
(72)发明人 E·梅尔切尔 J·勒格朗 A·索努瓦
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
代理人 程伟 李媛
(51)Int.Cl.
A23L 1/30(2006.01)
A23L 1/302(2006.01)
A61K 8/92(2006.01)
A61Q 17/04(2006.01)
A61Q 19/08(2006.01)
C11B 1/10(2006.01)
C11B 7/00(2006.01)
A61K 36/00(2006.01)
A23L 1/28(2006.01)
A61Q 19/00(2006.01)
A61K 8/97(2006.01)
A61K 8/99(2006.01)
C11B 1/04(2006.01)
C11B 9/02(2006.01)
A61Q 19/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

采用包含5至8个碳原子和1或2个氧原子的溶剂的固/液提取

(57)摘要

本发明涉及一种用于固/液提取包含在至少一种植物固体材料或微生物中的天然提取物的方法，其至少包括下列步骤：通过第一溶剂系统固/液提取至少一种植物固体材料或微生物，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少50体积%的溶剂，所述溶剂选自包含5至8个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的1或2个氧原子的溶剂，回收天然提取物，尤其是包含油或黄油或者由油或黄油组成的天然提取物，特别是富含不皂化物的天然提取物。

CN 103717094 A

1. 用于固 / 液提取包含在至少一种植物固体材料或微生物中的天然提取物的方法，其至少包括下列步骤：

- 通过第一溶剂系统固 / 液提取至少一种植物固体材料或微生物，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 50 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，

- 回收天然提取物，尤其是包含油或黄油的天然提取物，特别是富含不皂化物的天然提取物。

2. 用于获得不皂化物馏分，尤其是全部或部分馏分的方法，其至少包括下列步骤：

- 通过第一溶剂系统固 / 液提取至少一种植物固体材料或微生物，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 50 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，

- 任选地回收富含天然提取物的有机溶剂，

- 通过皂化步骤，将所述天然提取物转化到水 - 醇溶液中，

- 提取水 - 醇溶液，其中通过液 / 液提取从不皂化物馏分中分离脂肪馏分，和

- 回收不皂化物馏分。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述第一溶剂系统具有小于 1 的密度。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法，其特征在于，所述包含 5 至 8 个碳原子和 1 或 2 个氧原子的溶剂选自甲基酮类，尤其是 MIBK，2- 庚酮，丙酸酯类，尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯，丙基醚类，尤其是 DIPE，及其混合物。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 60 体积 %，尤其是至少 75 体积 %，特别是至少 90 体积 %，更特别是至少 95 体积 %，甚至更特别是至少 99 体积 % 的溶剂，所述溶剂包含 5 至 8 个碳原子和 1 或 2 个氧原子。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法，其特征在于，所述第一溶剂系统可以包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 60 体积 %，尤其是至少 75 体积 %，特别是至少 90 体积 %，更特别是至少 95 体积 %，甚至更特别是至少 99 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，特别是选自甲基酮类，尤其是 MIBK，2- 庚酮，丙酸酯类，尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯，和丙基醚类，尤其是 DIPE。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法，其特征在于，所述第一溶剂系统进一步包含 HMDS，有利地其相对于所述第一溶剂系统总体积的含量在 0.1 至 49 体积 % 之间。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法，其特征在于，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量小于或等于 10 体积 %，尤其是小于或等于 5 体积 %，特别是小于或等于 2 体积 %，更特别是小于或等于 1 体积 %，甚至更特别是小于或等于 0.5 体积 %，或者甚至是小于或等于 0.1 体积 % 的 CMR 溶剂，特别是在 UE1，UE2，和 / 或 US CMR 列表中提出的 CMR 溶剂。

9. 根据权利要求 2 至 8 中任一项所述的方法，其特征在于，所述天然提取物向水 - 醇溶液中的转化在第二溶剂系统中进行，所述第二溶剂系统至少包含一种相对于所述第二溶剂系统总体积的含量为至少 10 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自 C2 至 C4 醇类，并且尤其是乙醇，正丙醇，异丙醇，丁醇，特别是正丁醇，MeTHF 及其混合物，所述第二溶剂系统适合于被添加至富含油的有机溶液中，尤其是蒸发的富含油的有机溶液。

10. 根据权利要求 2 至 8 中任一项所述的方法，其特征在于，所述天然提取物向水 - 醇溶液中的转化在第二溶剂系统中进行，所述第二溶剂系统包含至少一种来自于第一溶剂系统的溶剂或者甚至由至少一种来自于第一溶剂系统的溶剂组成。

11. 根据权利要求 2 至 10 中任一项所述的方法，其特征在于，所述转化在富含油或黄油的有机溶液的基础上直接进行，所述富含油或黄油的有机溶液尤其包含相对于富含油或黄油的有机溶液总重量的至少 2 重量 %，特别是至少 5 重量 %，或者甚至是至少 10 重量 % 的油或黄油。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述转化在馏分上进行，尤其是部分蒸发的馏分，向其中添加小于 50 重量 % 的其他溶剂，或者甚至不添加其他溶剂。

13. 根据权利要求 2 至 12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述水 - 醇溶液的提取采用第三溶剂系统通过液 / 液提取来进行，所述第三溶剂系统包含全部或部分与第一和 / 或第二溶剂系统中所使用者相同的溶剂。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的方法，其特征在于，所获得的不皂化物选自大豆不皂化物，鳄梨不皂化物，尤其是富含呋喃型馏分的鳄梨不皂化物和 / 或富含甾醇型馏分的鳄梨不皂化物，并且更特别是鳄梨和大豆不皂化物的混合物（ASU）。

15. 不含 UE1，UE2 和 / 或 US CMR 列表中分类的溶剂的油或黄油或不皂化物馏分，所述馏分或所述油或所述黄油适合于通过根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的方法而获得，特别是所述油或馏分通过根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的提取方法而获得。

16. 相对于提取溶剂总体积的含量是 0.1 至 49 体积 % 的 HMDS 在固 / 液提取方法中的用途，有利地是从植物固体材料或微生物中进行固 / 液提取。

采用包含 5 至 8 个碳原子和 1 或 2 个氧原子的溶剂的固 / 液提取

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于从植物固体材料或微生物中固 / 液提取天然提取物(尤其是油或黄油)的方法,所述提取物(尤其是油或黄油)特别地包含高不皂化物含量。

背景技术

[0002] 脂肪物质的不皂化物或不皂化物馏分(fraction)由化合物组成,所述化合物在碱性基质(base alcaline)的持续作用之后仍然不溶于水并且能够被有机溶剂提取。

[0003] 大多数植物油的不皂化物包括主要物质家族。在这些主要家族当中,可能提及的是饱和的或不饱和的烃,脂肪族的或萜类的醇,甾醇,生育酚,类胡萝卜素色素,叶黄素,以及对于某些油的一个或两个特定家族。

[0004] 用于从植物油中获得不皂化物的常规方法旨在提取组成其的全部的或部分的主要家族,允许制备部分或全部的不皂化物馏分。

[0005] 部分或全部的不皂化物馏分尤其追求其药理学属性,化妆品属性和营养学属性。

[0006] 用于获得不皂化物的常规方法尤其包括皂化脂肪的步骤和和采用有机溶剂提取目标产物(不皂化物)的步骤。

[0007] 用于从植物固体材料或微生物中提取油或黄油(特别是富含不皂化物的油或黄油)的最常用的溶剂是脂肪族溶剂(并且特别是己烷)和包含大于 10 个碳原子的脂肪酸酯(并且特别是棕榈酸甲酯,硬脂酸甲酯和癸酸乙酯)。

[0008] 尤其是己烷涉及具有毒性的缺点,尤其是它在 UE1CMR 列表中或者在 UE2CMR 列表中被分类为 3 级 CMR。

[0009] 己烷进一步涉及具有处理危险性的缺点,尤其是由于其理化性质,特别是其闪点(-23.3℃)和 / 或其自燃温度(233.9℃)。

[0010] 脂肪酸酯涉及具有高沸点(一般超过 185℃)的缺点 ;由于需要高温,通过蒸馏将其移除是十分耗能的,可能会损害所提取的不皂化物馏分的质量。

[0011] 最后,就下列方面而言,涉及常规脂肪族溶剂(并且尤其是己烷)的方法可能是不令人满意的 :相对于油或黄油和 / 或相对于所获得的油或黄油中的不皂化物含量的收率,尤其是一种或多种特定的不皂化物馏分的提取率,选择性,简易性,成本,毒性,生态毒性,便利性,步骤数目,尤其是提取和 / 或速度。

[0012] 此外,从经济和环境两方面上讲,用于获得油的方法可能需要使用一定量的与所述方法的可行性不适应的有机溶剂,具有令人不满意的提取步骤的数目和 / 或过于缓慢。

发明内容

[0013] 因此,本发明的目的在于解决上文中提到的全部或部分问题。特别地,本发明的目的在于提供一种方法,其具有更高的总产率,适合于获得具有更高的不皂化物含量或者显示出特定的谱系的油或黄油,该方法更经济,更直接,更环境友好,需要更少量的有机溶剂,

更易于使用，更快速，产生毒性更低的条件，适合于获得油或黄油，尤其是具有高不皂化物含量并且至少相当于(或者甚至优于)现有方法的收率和/或选择性。

[0014] 特别地，需要寻求溶剂，所述溶剂涉及更低毒性，尤其不被分类为CMR物质(尤其是UE2CMR物质)，和/或适合于提取油或黄油，并且收率和/或选择性至少与使用常规的脂肪族溶剂(尤其是己烷)和脂肪酸酯(尤其是硬脂酸甲酯)所获得的收率和选择性相当的。

[0015] “分类为CMR物质”的溶剂可以是2009年1月15日的2009/2/CE指令的附录的列表中提到的那些溶剂，该第一列表在下文中被称为“UE1CMR列表”，在针对致癌、致突变和有毒的化学品的欧洲监管分类-第31次ATP，2009年中(la Classification européenne réglementaire des produits chimiques cancérogènes,mutagènes et toxiques pour la reproduction-31eATP,2009)列举的那些溶剂，该第二列表在下文中被称为“UE2CMR列表”，和/或在于2009年9月1日由《加州公共卫生部，职业卫生科，加州安全美容方案(California department of public health,occupational health branch,California safe cosmetic program)》联合《2005版加州安全化妆品法(California Safe Cosmetics Act of2005)》成立的《已知或疑似导致癌症或生殖毒性的化学物质(Chemicals known or suspected to cause cancer or reproductive toxicity)》列表中列举的那些溶剂，该第三列表在下文中被称为《US CMR列表》。

[0016] 当在本文中使用表述UE CMR列表时，这意味着UE1CMR列表和/或UE2CMR列表，并且特别是UE2CMR列表。

[0017] 因此，在本发明的范围中所使用的溶剂不含下列溶剂家族和溶剂：

[0018] -某些烷烃，如己烷，庚烷，等等，

[0019] -某些芳族烃，如萘，

[0020] -某些卤化溶剂，尤其是氯化溶剂(1,2-二氯乙烷或DCE，三氯乙烷，二氯甲烷，三氯甲烷(氯仿)，二氯乙烯，四氯化碳，等等)，或1-氯丁烷。

[0021] 特别地，根据本发明的方法的目的可以是提高天然提取物(尤其是油或黄油)的收率和/或包含在该提取物中的不皂化物含量。

[0022] 因此，本发明涉及一种用于固/液提取包含在至少一种植物固体材料或微生物中的天然提取物的方法，尤其是所述天然提取物包含油或黄油或者由油或黄油组成，特别是具有高不皂化物含量，所述方法至少包括下列步骤：

[0023] -通过第一溶剂系统固/液提取至少一种植物固体材料或微生物，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少50体积%的溶剂，所述溶剂选自包含5至8个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的1或2个氧原子的溶剂，

[0024] -回收天然提取物，尤其是包含油或黄油的天然提取物或者由油或黄油组成的天然提取物，特别是富含不皂化物的天然提取物。

[0025] 根据本发明，术语“天然提取物”是指植物的，矿物的或动物的提取物。

[0026] 根据本发明，术语“溶剂系统”是指单一溶剂或溶剂的混合物。

[0027] 术语“微生物”是指任何活的微观有机体，如细菌和/或真菌，尤其是酵母菌和霉菌。

[0028] 典型地，固/液提取通过使至少一种植物固体材料和/或微生物与热的第一溶剂

系统接触来进行。

[0029] 根据一个特定的实施方案，使用索氏提取器进行固 / 液提取。在这种特定情况下，有利地将溶剂加热至回流以进行提取。

[0030] 在回收步骤中，天然提取物可以被回收，尤其是通过溶剂提取，过滤和 / 或结晶被回收。

[0031] 如果第一溶剂系统包含的溶剂或溶剂混合物的含量选自 X% 的列表，这就意味着互补百分比对应于未出现在该列表中的一种或多种有机溶剂。

[0032] 根据一个特定的实施方案，第一溶剂系统不含叔丁基醚(特别是 ETBE 和 / 或 MTBE)或萜烯(特别是柠檬烯和 α - 蒎烯)。

[0033] 特别地，所述包含 5 至 8 个碳原子和 1 或 2 个氧原子的溶剂选自甲基酮类(尤其是甲基异丁基酮或 MIBK，2- 庚酮)，丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯)，丙基醚类(特别是二异丙醚或 DIPE)，环状醚类，及其混合物。

[0034] 这些不同溶剂的 CAS 编号如下：甲基异丁基酮或 MIBK：108-10-1；2- 庚酮：110-43-0；丙酸乙酯：105-37-3；丙酸丁酯：590-01-2；丙酸异戊酯：105-68-0；二异丙醚或 DIPE：108-20-3。

[0035] 根据本发明，术语“高不皂化物含量”是指油或黄油包含至少 1 重量 %，尤其是至少 2 重量 %，并且特别是至少 3 重量 % 的最初存在于固体材料中的不皂化化合物。

[0036] 特别地，根据本发明的方法可以不含涉及第一溶剂系统的络合步骤。

[0037] 第一溶剂系统可以包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 60 体积 %，尤其是至少 75 体积 %，特别是至少 90 体积 %，更特别是至少 95 体积 %，甚至更特别是至少 99 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK，2- 庚酮)，丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯)，丙基醚类(尤其是 DIPE)，及其混合物。

[0038] 特别地，第一溶剂系统由溶剂组成，所述溶剂包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子，特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK，2- 庚酮)，丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯)，丙基醚类(尤其是 DIPE)，或其混合物。

[0039] 第一溶剂系统可以包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 60 体积 %，尤其是至少 75 体积 %，特别是至少 90 体积 %，更特别是至少 95 体积 %，甚至更特别是至少 99 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK，2- 庚酮)，丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯)，丙基醚类(尤其是 DIPE)，或其混合物。

[0040] 根据一个可选择的实施方案，第一溶剂系统由溶剂组成，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK，2- 庚酮)，丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯)，和丙基醚类(尤其是 DIPE)。

[0041] 根据一个特定的实施方案，第一溶剂系统具有小于 1(并且尤其是小于或等于 0.9)的密度。

[0042] 有利地，根据本发明，第一溶剂系统进一步包含相对于所述第一溶剂系统总体积

的含量典型地在 0.1 至 49 体积 % 之间的六甲基二硅氧烷(HMDS)。

[0043] HMDS 的 CAS 编号为 107-46-0。

[0044] 根据一个特定的实施方案,第一溶剂系统可以包含 :

[0045] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 50 体积 % 的溶剂,所述溶剂选自包含至少 5 个碳原子(特别是 5 至 8 个碳原子)和以醚官能团,或酮官能团,或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂,和

[0046] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量范围尤其是 0.1 至 49 体积 %,更特别是 0.5 至 30 体积 %,或者甚至是 1 至 20 体积 %,并且更特别是 5 至 10 体积 % 的 HMDS。

[0047] 第一溶剂系统可以包含 :

[0048] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 60 体积 %,尤其是至少 75 体积 %,特别是至少 90 体积 %,更特别是至少 95 体积 % 的溶剂,所述溶剂选自包含至少 5 个碳原子(或者甚至 5 至 8 个碳原子)和以醚官能团,或酮官能团,或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂,特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK,2- 庚酮),丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯,丙酸正丁酯,丙酸异戊酯),丙基醚类(尤其是 DIPE),及其混合物,和

[0049] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量范围尤其是 0.1 至 40 体积 %,更特别是 0.5 至 25 体积 %,或者甚至是 1 至 20 体积 %,并且更特别是 5 至 10 体积 % 的 HMDS。

[0050] 特别地,第一溶剂系统由下列成分组成 :

[0051] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量有利地为至少 50 体积 % 的溶剂,所述溶剂包含至少 5 个碳原子(或者甚至 5 至 8 个碳原子)和以醚官能团,或酮官能团,或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子,特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK,2- 庚酮),丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯,丙酸正丁酯,丙酸异戊酯),丙基醚类(尤其是 DIPE),及其混合物,和

[0052] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量范围尤其是 0.1 至 49 体积 %,更特别是 0.5 至 30 体积 %,或者甚至是 1 至 20 体积 %,并且更特别是 5 至 10 体积 % 的 HMDS。

[0053] 第一溶剂系统可以包含 :

[0054] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 60 体积 %,尤其是至少 75 体积 %,特别是至少 90 体积 %,更特别是至少 95 体积 %,甚至更特别是至少 99 体积 % 的溶剂,所述溶剂选自包含至少 5 个碳原子(或者甚至 5 至 8 个碳原子)和以醚酯官能团,或酮酯官能团,或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂,特别是选自甲基酮类(特别是 MIBK,2- 庚酮),丙酸酯类(特别是丙酸乙酯,丙酸正丁酯,丙酸异戊酯),丙基醚类(特别是 DIPE),和

[0055] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量范围尤其是 0.1 至 40 体积 %,更特别是 0.5 至 25 体积 %,或者甚至是 1 至 20 体积 %,并且更特别是 5 至 10 体积 % 的 HMDS。

[0056] 根据一个可选择的实施方案,第一溶剂系统由下列成分组成 :

[0057] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量有利地为至少 50 体积 % 的溶剂,所述溶剂包含至少 5 个碳原子(或者甚至 5 至 8 个碳原子)和以醚官能团,或酮官能团,或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子,特别是选自甲基酮类(尤其是 MIBK,2- 庚酮),丙酸酯类(尤其是丙酸乙酯,丙酸正丁酯,丙酸异戊酯),和丙基醚类(特别是 DIPE),和

[0058] - 相对于所述第一溶剂系统总体积的含量范围尤其是 0.1 至 49 体积 %,更特别是 0.5 至 25 体积 %,或者甚至是 1 至 20 体积 %,并且更特别是 5 至 10 体积 % 的 HMDS。

[0059] 根据一个特定的实施方案,第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的

含量小于或等于 10 体积 %，尤其是小于或等于 5 体积 %，特别是小于或等于 2 体积 %，更特别是小于或等于 1 体积 %，甚至更特别是小于或等于 0.5 体积 %，或者甚至是小于或等于 0.1 体积 % 的 CMR 溶剂，特别是在 UE1，UE2 和 / 或 US CMR 列表中提出的 CMR 溶剂。

[0060] 甚至更特别地，第一溶剂系统不含在 UE1，UE2 和 / 或 US CMR 列表中提出的溶剂，并且更特别是己烷和二氯乙烷。

[0061] 在第一溶剂系统中使用的溶剂具有至少 90%，尤其是至少 95%，特别是至少 98%，更特别是至少 99%，或者甚至是至少 99.5% 的纯度。

[0062] 本发明还涉及一种用于获得不皂化物馏分，尤其是全部或部分馏分的方法，其至少包括下列步骤：

[0063] - 通过第一溶剂系统固 / 液提取至少一种植物固体材料或微生物，所述第一溶剂系统包含相对于所述第一溶剂系统总体积的含量为至少 50 体积 % 的溶剂，所述溶剂选自包含 5 至 8 个碳原子和以醚官能团，或酮官能团，或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子的溶剂，特别是选自甲基酮类（尤其是 MIBK，2- 庚酮），丙酸酯类（尤其是丙酸乙酯，丙酸正丁酯，丙酸异戊酯），丙基醚类（特别是 DIPE），及其混合物，

[0064] - 有利地回收富含油或黄油的天然提取物，特别是以富含油或黄油的有机溶剂的形式存在，或者甚至回收油或黄油，尤其是富含不皂化物的所述天然提取物，

[0065] - 通过皂化步骤，将所述油或所述黄油转化到水 - 醇溶液中，

[0066] - 提取水 - 醇溶液，其中通过液 / 液提取从不皂化物馏分中分离脂肪馏分，和

[0067] - 回收不皂化物馏分，尤其是部分或全部馏分。

[0068] 根据本发明，术语“全部馏分”是指所述馏分包含形成不皂化物的物质的所有家族，所述不皂化物包含在所考虑的植物油或黄油或微生物中。

[0069] 根据本发明，术语“部分馏分”是指所述馏分包含形成不皂化物的物质的至少一个家族，所述不皂化物包含在所考虑的植物油或黄油或微生物中。

[0070] 按照用于固 / 液提取植物提取物的方法来定义第一溶剂系统。

[0071] 特别有利地，根据本发明的固 / 液提取溶剂包含 5 至 8 个碳原子，并因此具有短碳链，因而其优点在于充分亲油，以便提取包含在其内的油和 / 或黄油以及不皂化物馏分，以及适合于随后容易于从所获得的提取物中被分离。

[0072] 所述天然提取物（尤其是所述油或所述黄油）向水 - 醇溶液中的转化可以在常规溶剂体系中进行。

[0073] 根据一个特定的可选择的实施方案，所述天然提取物（尤其是所述油或所述黄油）向水 - 醇溶液中的转化可以在第二溶剂系统中进行，所述第二溶剂系统包含至少一种来自于第一溶剂系统的溶剂或者甚至由至少一种来自于第一溶剂系统的溶剂组成。

[0074] 更特别地，所述转化可以无需所述天然提取物（尤其是油或黄油）的完全纯化而进行。特别地，所述转化在富含所述天然提取物的有机溶液（尤其是富含油或黄油的有机溶液）的基础上直接进行，所述富含油或黄油的有机溶液尤其是包含相对于富含油或黄油的有机溶液总重量的至少 2 重量 %，特别是至少 5 重量 %，或者甚至是至少 10 重量 % 的油或黄油。

[0075] 根据第一个可选择的实施方案，所述转化在馏分上进行，尤其是部分蒸发的馏分，向其中添加小于 50 重量 % 的其他溶剂，或者甚至不添加其他溶剂。

[0076] 根据另一个可选择的实施方案，至少 10% 的至少一种其他溶剂（如 C2 至 C4 醇类，尤其是乙醇，正丙醇，异丙醇，丁醇，特别是正丁醇，甲基四氢呋喃（MeTHF）及其混合物）可以被添加至富含油或黄油的有机溶液中，尤其是蒸发的富含油或黄油的有机溶液。

[0077] 当水 - 醇溶液通过液 / 液提取被提取时，可以采用与第一溶剂系统的定义方式相同的第三溶剂系统来进行。特别地，该第三溶剂系统包含与第一和 / 或第二溶剂系统中所使用者相同的溶剂或者由与第一和 / 或第二溶剂系统中所使用者相同的溶剂组成。

[0078] 作为通用规则，根据本发明的固 / 液提取方法可能会更经济，更直接，更环境友好，需要更少量的有机溶剂，更易于使用，更快速，产生毒性更低的条件，适合于获得油或黄油，尤其是具有高不皂化物含量并且具有至少相当于（或者甚至优于）现有方法的收率和 / 或选择性。

[0079] 皂化和不皂化物提取部分尤其可以根据 EP1246633 中描述的方法来进行。

[0080] 在本发明的方法中使用的植物固体材料或微生物可以获得自大豆，油菜，玉米，向日葵，芝麻，羽扇豆，棉花，椰子，橄榄，鳄梨，可可，雾冰草，乳木果，棕榈仁，花生，椰子核，亚麻籽，蓖麻，葡萄籽，葫芦籽，黑加仑籽，甜瓜籽，番茄籽，南瓜籽，杏仁，榛子，核桃，月见草，琉璃苣，红花，亚麻荠，罂粟，巨型藻，微型藻（如红球藻（Haematococcus），杜氏藻（Dunaliella），螺旋藻（Spirulina），小球藻（Chorella）），和 / 或微生物，尤其是海洋，淡水或陆地中的微生物，特别是酵母菌，霉菌，并且更特别是细菌，及其混合物。

[0081] 典型地，所获得的不皂化物馏分的含量范围在鳄梨油中是 2 至 10%，在椰子油中是大约 0.5%，在大豆油中是大约 1% 并且在橄榄油中是大约 1%。

[0082] 本领域技术人员知道用于提取植物油或黄油或微生物的不皂化物馏分的方法并且知道如何将其应用于根据本发明的不皂化物的转化，提取和 / 或回收部分。

[0083] 在有关该部分的现有技术中，可以特别提及的是用于制备鳄梨油不皂化物的方法，如专利 FR2678632 中所描述和要求保护的。

[0084] 以这样的方式，在油的提取和皂化之前，鳄梨油不皂化物可以由预先热处理的果实制备，如专利 FR2678632 中所描述的。

[0085] 该热处理由果实（优选新鲜果实）在至少 4 个小时内（有利地至少 10 个小时内，优选在大约 24 个小时至大约 48 个小时之间），优选于至少大约 80℃（并且优选于大约 80 至大约 120℃之间）的温度下的受控干燥组成。

[0086] 还可以提及的是用于制备大豆油不皂化物的方法，从大豆油不皂化物的浓缩物中获得。

[0087] 按照专利申请 FR2762512 中对于羽扇豆油（但适用于大豆油）所描述的方法，可以通过分子蒸馏来制备所述不皂化物的浓缩物。

[0088] 在该方法中，大豆油在离心型或刮膜型分子蒸馏器中，在大约 210 至 250℃之间的温度下和 0.01 至 0.001 毫米汞柱（或 0.13 至 1.3Pa）的高真空下被蒸馏。

[0089] 所获得的馏出物具有含量在 5 至 40 体积 % 之间的不皂化物并因此构成大豆不皂化物的浓缩物。

[0090] 然后，采用极性介质（尤其是醇性介质，优选乙醇，正丙醇，异丙醇，丁醇（特别是正丁醇），甲基四氢呋喃（MeTHF），或其混合物）中的碱如草碱或苏打来皂化浓缩物，并且通过第三溶剂系统使其经历一次或多次提取。

[0091] 随后，优选将所获得的提取液离心，过滤，然后用水洗涤，以消除碱的残留痕迹。

[0092] 将提取溶剂彻底蒸发以回收不皂化物。还明显能够设想本领域技术人员已知的额外操作，如除臭步骤。

[0093] 最后，在其皂化之前，通过分离在浓缩物中回收的不皂化物的大部分成分，天然提取物（尤其是油或黄油）可以预先富集不皂化物。可以使用各种方法：冷冻结晶，液/液提取或分子蒸馏。

[0094] 不皂化物的油或黄油的初始浓度能够减少待皂化的天然提取物（尤其是油或黄油）的体积。

[0095] 分子蒸馏是特别优选的，优选在大约 180 至大约 230℃之间的温度下，通过将压力维持在 10^{-3} 至 10^{-2}mm Hg 之间并且优选 10^{-3}mm Hg 的区域来进行。

[0096] 馏出物的不皂化物的浓度可以达到相对于总重量的 60 重量 %。

[0097] 更特别地，本发明涉及一种如本说明书所描述的方法，其中所获得的不皂化物选自大豆不皂化物（有利地富含甾醇，生育酚和/或角鲨烯），鳄梨不皂化物，尤其是富含呋喃型馏分的鳄梨不皂化物和/或富含甾醇型馏分的鳄梨不皂化物和/或富含三羟基化的化合物的鳄梨不皂化物。

[0098] 本发明进一步涉及一种油或黄油，其不含 UE1CMR 列表，UE2CMR 列表和/或 US CMR 列表中分类的溶剂，特别是通过根据本发明的方法适合于获得（或直接获得）所述油或所述黄油。

[0099] 本发明进一步涉及一种不皂化物馏分，尤其是部分或全部馏分，其不含 UE1，UE2 和/或 US CMR 列表中分类的溶剂，特别是通过根据本发明的方法可以获得所述馏分。

[0100] 本发明进一步涉及该馏分，该天然提取物，该黄油或该油在制备组合物（尤其是药物组合物，营养组合物和/或化妆品组合物）或营养补充剂中的用途。

[0101] 本发明还涉及一种不皂化物馏分（特别是部分或全部馏分），油或黄油，其不含 UE1，UE2 和/或 US CMR 列表中分类的溶剂，如上文所描述，其用作人类或动物使用的药物，医疗器械，皮肤病试剂，化妆品试剂，或营养品，有利地用于预防和/或治疗结缔组织疾病如关节病，关节疾病如骨关节病，牙周疾病如牙龈炎或牙周炎，或者甚至用于预防和/或治疗真皮组织或皮下组织疾病如皮肤老化，妊娠纹和橘皮纹，或者表皮屏障疾病如皮肤炎症，特异性湿疹以及刺激性和/或炎症性皮炎。

[0102] 本发明进一步涉及一种组合物（尤其是营养组合物，化妆品组合物或药物组合物）或营养补充剂，其包含天然提取物、油、黄油或来自于至少一种天然提取物、植物油或黄油或微生物的不皂化馏分，所述提取物、油、黄油或馏分不含 UE1，UE2 和/或 US CMR 列表中分类的溶剂，和/或通过根据本发明的方法适合于获得或者直接获得所述提取物、油、黄油或馏分，并且所述组合物任选地包含赋形剂，特别是化妆品学上，营养学上或药学上可接受的赋形剂。

[0103] 根据一个特定的实施方案，本发明涉及一种组合物（尤其是营养组合物，化妆品组合物或药物组合物）或营养补充剂，其包含至少一种不皂化物（尤其是大豆不皂化物，鳄梨不皂化物，更特别是富含呋喃型馏分的鳄梨不皂化物和/或富含甾醇型馏分的鳄梨不皂化物），通过根据本发明的方法适合于获得或者直接获得所述不皂化物。

[0104] 药物组合物，营养组合物或营养补充剂可以旨在预防和/或治疗结缔组织疾病

(尤其是关节病),牙周疾病,皮肤老化和/或皮肤炎症。

[0105] 根据本发明的药物组合物或化妆品组合物可以旨在预防和/或治疗表皮组织,真皮组织和/或皮下组织的皮肤疾病。

[0106] 根据本发明,术语"不含 UE1,UE2 和/或 US CMR 列表中分类的溶剂"是指 UE1,UE2 和/或 US CMR 列表中分类的溶剂的总含量小于 10ppm,尤其是小于 5ppm,特别是小于 2ppm,或者甚至是小于 1ppm。

[0107] 本发明进一步涉及一种美容处理方法,其中根据本发明的化妆品组合物被局部应用。

[0108] 本发明还涉及一种通过根据本发明的方法获得或适合于获得的植物提取物,油,黄油或来自于植物油或黄油或微生物的不皂化物,其用作药物,特别是用于治疗或预防结缔组织疾病(并且尤其是关节病)的药物。

[0109] 根据其他另一个方面,本发明涉及相对于提取溶剂或提取系统总体积的含量范围是 0.1 至 49 体积 %(典型地是 0.1 至 45 体积 %)的 HMDS 在固/液提取方法(尤其是不皂化物的固/液提取方法)中的用途,有利地是从植物固体材料或微生物中进行固/液提取方法。

[0110] HMDS 可以以相对于溶剂总体积的含量范围是 0.5 至 25 体积 %,或者甚至是 1 至 20 体积 %,并且更特别是 5 至 10 体积 % 的形式存在。

[0111] 特别地,所述方法包含溶剂系统,所述溶剂系统包含:

[0112] -至少一种溶剂,其包含至少 5 个碳原子(或者甚至 5 至 8 个碳原子)和以醚,酮或酯官能团的形式存在的 1 或 2 个氧原子,特别是至少一种溶剂,其选自

[0113] ○甲基酮类,尤其是 MIBK,2- 庚酮,

[0114] ○丙酸酯类,尤其是丙酸乙酯,丙酸正丁酯,丙酸异戊酯,

[0115] ○丙基醚类,尤其是 DIPE,

[0116] ○其混合物,或

[0117] -至少一种溶剂,其选自

[0118] ○氟化芳族溶剂,尤其是三氟甲苯(BTF)和六氟苯(BHF),

[0119] ○叔丁基醚,尤其是 2- 乙氧基 -2- 甲基丙烷,又称为乙基叔丁基醚(ETBE),和 2- 甲氧基 -2- 甲基丙烷,又称为甲基叔丁基醚(MTBE),

[0120] ○包含至少一个硅原子的溶剂,尤其是六甲基二硅氧烷(HMDS)和四甲基硅烷(TMS),

[0121] ○甲基四氢呋喃(MeTHF),和

[0122] ○它们的混合物,或

[0123] -上述溶剂的混合物。

[0124] 这些溶剂的含量可以如上文所描述。

[0125] 这些不同溶剂的 CAS 编号如下:BTF:98-08-8;BHF:392-56-3;ETBE:637-92-3;MTBE:1634-04-4;TMS:75-76-3;和 MeTHF:96-47-9。

[0126] 提取溶剂中 HMDS 的存在可以适合于精炼所获得的不皂化物的谱系,提高一种或多种馏分的提取率和/或提取的总收率。

[0127] HMDS 尤其可以适合于调节溶剂系统的提取能力。以这样的方式,在提取溶剂中存

在的HMDS可以适合于提高油的收率和/或适合于提高该油中的不皂化物含量，精炼所获得的不皂化物的谱系和/或一种或多种馏分的提取率。

[0128] 此外，在溶剂系统中以如上文所定义的含量存在的HMDS可以适合于减少溶剂的消耗和/或提取时间。

[0129] 以这种方式，HMDS可以用作提高提取收率的试剂，提高天然提取物的不皂化物含量的试剂和/或加速剂。

[0130] 当然，在本说明书中公开的不同特征可以被组合在一起。

[0131] 通过说明本发明的实施例，下面的实验已被进行。

具体实施方式

[0132] 实施例

[0133] 在所有的实施例中，使用己烷进行参考实验。

[0134] 实施例1：使用干燥鳄梨的提取

[0135] 采用己烷(参考)并且采用下列溶剂：2-庚酮，MIBK和丙酸乙酯进行干燥鳄梨的提取。

[0136] 将干燥鳄梨研磨并引入到纤维素小柱(cartouche)中(30至40g)。在索氏型装置(BUCHI B-811)中进行提取。然后，平行地运行四组提取，各自对应20个提取/虹吸周期。一旦提取已经完成，就蒸发提取溶剂并称量脱溶剂残余物。然后，比较重量收率。结果示于表1中。

[0137] 表1

[0138]

提取溶剂	重量提取收率（% m/m）	天然提取物的不皂化物含量（% m/m）	天然提取物的不皂化物含量的增加（%）
己烷	58.0	4.12	0
2-庚酮	58.4	4.20	+1.9
MIBK	58.4	4.49	+9.0
丙酸乙酯	58.5	4.51	+9.5

[0139] 重量提取收率等于：

[0140] R=100×(提取物重量/所使用的固体材料的重量)

[0141] 通过气相色谱法来计算天然提取物的不皂化物含量。

[0142] 天然提取物的不皂化物含量的增加计算如下：

[0143] A=100×(采用溶剂S所获得的天然提取物的不皂化物含量-采用己烷所获得的天然提取物的不皂化物含量)/采用己烷所获得的天然提取物的不皂化物含量。

[0144] 这些结果表明，根据本发明的溶剂具有的提取收率等于或者甚至优于己烷的提取收率。在任何情况下，所获得的天然提取物的不皂化物含量均大于采用己烷所获得的参考天然提取物的不皂化物含量，增加范围为1.9至9.5%。

[0145] 实施例2：研磨的羽扇豆外壳的提取

[0146] 根据实施例 1 中的方法并且采用下列溶剂 :2- 庚酮,MIBK,丙酸乙酯和异丙基醚进行研磨的羽扇豆外壳的提取。结果示于表 2 中。

[0147] 表 2

[0148]

提取溶剂	重量提取收率（% m/m）	重量提取收率的增加（% m/m）	天然提取物的不皂化物含量（% m/m）	每 100g 固体材料的不皂化物的提取率（%）
己烷	0.93	0	29.1	0.27
2-庚酮	1.43	53.8	18.2	0.26
MIBK	1.17	25.8	25.3	0.30
丙酸乙酯	1.03	10.8	34.0	0.35
异丙基醚	0.99	6.5	19.4	0.19

[0149] 重量提取收率等于 :

[0150] R=100×(提取物重量 / 所使用的固体材料的重量)

[0151] 重量提取收率的增加计算如下 :

[0152] A' =100×(采用溶剂 S 所获得的重量提取收率 - 采用己烷所获得的重量提取收率)/ 采用己烷所获得的重量提取收率

[0153] 通过气相色谱法来计算天然提取物的不皂化物含量。

[0154] 每 100g 固体材料的不皂化物的提取率计算如下 :

[0155] T=(重量提取收率 x 不皂化物含量)/100。

[0156] 这些结果表明,相比于己烷的重量提取收率,根据本发明的溶剂适合于提高重量提取收率。重量提取收率的增加范围为采用 DIPE 的 6.5% 至采用 2- 庚酮的 53.8%。

[0157] 除了 DIPE 以外,每 100g 所使用的固体材料的不皂化物的提取率等于或大于采用己烷所获得的提取率。

[0158] 实施例 3 :使用羽扇豆籽粕的提取

[0159] 采用己烷(参考)并且采用 MIBK 进行羽扇豆籽粕的提取。

[0160] 将 60g 的羽扇豆籽粕引入到纤维素小柱中。在索氏型装置(BUCHI B-811)中进行提取。然后,平行地运行四组提取,每种溶剂两组 ;各自对应 20 个提取 / 虹吸周期。一旦提取已经完成,就蒸发提取溶剂并称量脱溶剂残余物。然后,比较重量收率。然后分析油的不皂化物组成。平均结果示于表 3 中。

[0161] 表 3

[0162]

提取溶剂	重量提取收率（% m/m）	天然提取物的类胡萝卜素含量（mg/100g 油）	天然提取物的类胡萝卜素含量的增加（%）
己烷	12.5%	24.9	0
MIBK	13.0%	37.8	+51.8%

[0163] MIBK（非 CMR 溶剂）适合于将油的提取收率增加了 0.5%。除了较低的毒性以外，MIBK 提供了将针对特定的不皂化物馏分(类胡萝卜素)的提取率提高了将近 52 重量 % 的优势，突出了该家族的化合物在提取步骤的过程中的低降解。