(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115768819 B
(45)授权公告日 2025.01.03

(21)申请号 202180036938.7
(22)申请日 2021.05.27
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115768819 A
(43)申请公布日 2023.03.07
(30)优先权数据
2020-100176 2020.06.09 JP
2020-150764 2020.09.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/020227 2021.05.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/251162 JA 2021.12.16
(73)专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府
(72)发明人 平野优
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 沈雪
(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
C12P 1/04(2006.01)
C12N 1/00(2006.01)
C12P 7/42(2006.01)
C08J 3/02(2006.01)
B30B 5/06(2006.01)
B30B 5/00(2006.01)
B29C 41/36(2006.01)
B29C 41/26(2006.01)
(56)对比文件
JP 2006168159 A,2006.06.29
WO 2010116681 A1,2010.10.14
审查员 刘长君

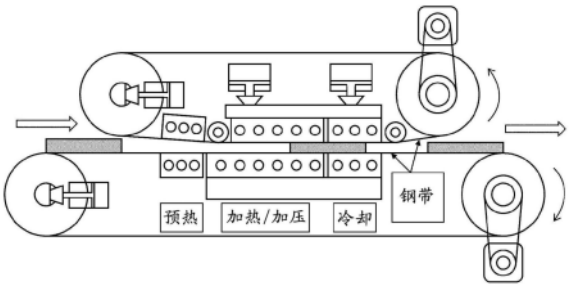
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

聚羟基烷酸酯片的制造方法及其利用

(57)摘要

本发明的目的在于提供能够以简便的操作得到PHA片的制造方法作为代替喷雾干燥的技术。本发明通过提供聚羟基烷酸酯片的制造方法来解决上述课题，该方法包括：(a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及(b)使用热压装置对上述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及加压的工序。



CN 115768819 B

1.一种聚羟基烷酸酯片的制造方法,该方法包括:

(a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及

(b)使用热压装置对所述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及加压的工序。

2.根据权利要求1所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

在所述工序(b)中,所述热压装置的表面温度为80~180℃。

3.根据权利要求1或2所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

在所述工序(a)中进一步包括:进行调整,以使得聚羟基烷酸酯水性悬浮液在受到101/s的剪切速度时的粘度为1~120Pa·s的工序。

4.根据权利要求1或2所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

在所述工序(b)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液的温度为80~180℃。

5.根据权利要求1或2所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法。其中,

所述热压装置为选自转筒式干燥机、带式干燥机、盘式干燥机、加热辊及双带式加压装置中的装置。

6.根据权利要求5所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

所述热压装置为转筒式干燥机,

所述转筒式干燥机的转速为1~15rpm。

7.根据权利要求5所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

所述热压装置为双转筒式干燥机,

将所述双转筒式干燥机中的2个转筒式干燥机的表面温度设定为不同的温度。

8.根据权利要求1或2所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

在所述工序(b)中,热压装置内的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的加热停留时间为10~100秒钟。

9.根据权利要求1或2所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,

在所述工序(a)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液中的聚羟基烷酸酯浓度为20~70重量%。

聚羟基烷酸酯片的制造方法及其利用

技术领域

[0001] 本发明涉及聚羟基烷酸酯片的制造方法及其利用。

背景技术

[0002] 已知聚羟基烷酸酯(以下有时称为“PHA”)具有生物降解性。

[0003] 微生物生成的PHA积蓄于微生物的菌体内,因此,为了以塑料的形式利用PHA,需要从微生物的菌体内对PHA进行分离/纯化的工序。在对PHA进行分离/纯化的工序中。可以在将含PHA微生物的菌体破碎或将PHA以外的生物来源成分溶解后,从得到的水性悬浮液中分离PHA。此时,例如,进行离心分离、过滤、干燥等分离操作。干燥操作使用喷雾干燥机、流化床干燥机等,从操作简便的观点考虑,优选使用喷雾干燥机。

[0004] 目前为止,本发明人等为了防止pH7以下的水性悬浮液中的PHA的凝聚,公开了在将水性悬浮液的pH调整为7以下之前添加聚乙烯醇(PVA)作为分散剂,然后,将得到的pH7以下的水性悬浮液进行喷雾干燥的技术(专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2018/070492号

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 上述的专利文献1的技术虽然优异,但在喷雾干燥中PHA以粉体的形式获得,因此,从PHA的操作性的观点考虑,仍有改进的余地。即,作为代替PHA粉体的材料,希望PHA的块状物(特别是PHA片)。

[0010] 因此,作为代替喷雾干燥的技术,本发明的目的在于提供能够以简便的操作得到PHA片的制造方法。

[0011] 解决课题的方法

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现了以下的新见解而完成了本发明,所述新见解为通过使用热压装置对PHA水性悬浮液进行加热及加压可简便地得到PHA片。

[0013] 因此,本发明的一个方式为一种聚羟基烷酸酯片的制造方法,该方法包括:(a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及(b)使用热压装置对上述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及加压的工序。

[0014] 另外,本发明的一个方式为一种聚羟基烷酸酯片,其包含97重量%以上的聚羟基烷酸酯、且厚度为0.3~10.0mm。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明的一个方式,可以以简便的操作得到PHA片。

附图说明

[0017] 图1是本发明的一个实施方式的双带式加压机的示意图。

[0018] 图2是示出本发明的一实施方式的PHA片制造工序中PHA水性悬浮液的温度行为的示意图。

具体实施方式

[0019] 以下,对本发明的一个实施方式详细地进行说明。需要说明的是,在本说明书中,在没有特别说明的情况下,表示数值范围的“A～B”是指“A以上、且B以下”。另外,本说明书中记载的全部文献以参考文献的形式援引至本说明书中。

[0020] 〔1.本发明内容〕

[0021] 本发明的一个实施方式的聚羟基烷酸酯的制造方法(以下称为“本制造方法”)包括:(a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及(b)使用热压装置对上述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及加压的工序。

[0022] 本发明人认为,在PHA的制造中进行喷雾干燥时存在以下的问题点。例如,在喷雾干燥操作中,由于需要使水性悬浮液中的全部水蒸发,因此需要很多的热能。另外,喷雾干燥操作所使用的喷雾干燥机容易变得巨大,在设备设置面积增大方面存在问题。另外,为了将pH7以下的高浓度的PHA水性悬浮液输送至喷雾干燥机,优选粘度低者,因此,需要在水性悬浮液中添加分散剂,从制造成本、用途方面考虑,分散剂的添加仍有改进的余地。此外,在喷雾干燥中,PHA以粉体的形式得到,因此,从PHA的操作性的观点考虑,也有改进的余地。

[0023] 因此,为了开发能够代替喷雾干燥的技术而进行了深入研究,结果发现,使用热压装置的方法是有效的。具体而言,本发明人首次发现,通过使用热压装置对PHA水性悬浮液进行加热及加压,可以简便地得到PHA片。目前为止尚没有在PHA水性悬浮液的干燥工序中使用热压装置的报告,本发明人所发现的上述见解是令人惊讶的。

[0024] 通过使用热压装置对PHA水性悬浮液进行加热,能够将PHA水性悬浮液中的PHA保持为100℃以上,因此可进行热熔粘,可以推测其结果是可得到PHA片。另外,使用热压装置时,可以通过确保足够的加热、加压而制造厚度的偏差少的均匀的PHA片。

[0025] 这样,根据本制造方法,能够用简便的操作得到PHA片。因此,本制造方法在PHA片的制造上是极其有利的。另外,根据本制造方法,通过形成片,可以制成卷状进行保管,从保管管理的观点考虑也是有利的。

[0026] 另外,根据上述的构成,能够减少塑料垃圾的产生量,由此,能够对例如目标12“确保可持续的消费和生产模式”、目标14“保护和可持续利用海洋和海洋资源以促进可持续发展”等联合国可持续发展目标(SDGs)的实现做出贡献。

[0027] 〔2.PHA的制造方法〕

[0028] 本制造方法是包括下述的工序(a)及工序(b)作为必需工序的方法。

[0029] • 工序(a):制备pH为7以下的PHA水性悬浮液的工序

[0030] • 工序(b):使用热压装置对上述工序(a)中制备的PHA水性悬浮液进行加热及加压的工序

[0031] (工序(a))

[0032] 在本制造方法中的工序(a)中,制备pH为7以下的PHA水性悬浮液。在该水性悬浮液

中,PHA在水性介质中以分散的状态存在。在本说明书中,有时将至少包含PHA的水性悬浮液简称为“PHA水性悬浮液”。

[0033] ＜PHA＞

[0034] 在本说明书中,“PHA”是以羟基烷酸作为单体单元的聚合物的总称。作为构成PHA的羟基烷酸,没有特别限定,可以列举例如:3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、3-羟基丙酸、3-羟基戊酸、3-羟基己酸、3-羟基庚酸、3-羟基辛酸等。这些聚合物可以是均聚合物,也可以是包含2种以上单体单元的共聚物。

[0035] 更具体而言,作为PHA,可以列举例如:聚(3-羟基丁酸酯)(P3HB)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯)(P3HB3HH)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(P3HB3HV)、聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)(P3HB4HB)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基辛酸酯)(P3HB3HO)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基十八烷酸酯)(P3HB3HOD)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基癸酸酯)(P3HB3HD)、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯-co-3-羟基己酸酯)(P3HB3HV3HH)等。其中,从工业上容易生产的观点考虑,优选为P3HB、P3HB3HH、P3HB3HV、P3HB4HB。

[0036] 另外,通过改变重复单元的组成比,熔点、结晶度,作为结果,可以使杨氏模量、耐热性等物性发生变化,而且能够赋予聚丙烯与聚乙烯之间的物性,并且如上所述那样在工业上容易生产,从物性上有用的塑料的观点考虑,更优选为3-羟基丁酸与3-羟基己酸的共聚物、即P3HB3HH。

[0037] 在本发明的一个实施方式中,对于P3HB3HH的重复单元的组成比而言,从柔软性及强度的平衡的观点考虑,3-羟基丁酸酯单元/3-羟基己酸酯单元的组成比优选为80/20～99/1(mol/mol),更优选为83/17～97/3(mol/mol)。3-羟基丁酸酯单元/3-羟基己酸酯单元的组成比为99/1(mol/mol)以下时,可获得足够的柔软性,为80/20(mol/mol)以上时,可获得足够的硬度。在上述P3HB3HH中的3HB单元的含量增多的情况下,得到的PHA(PHA片)的熔融温度增高,其结果是耐热性提高。另外,在上述P3HB3HH中的3HB单元的含量增多的情况下,得到的PHA(PHA片)的结晶化速度加快,其结果是加工性提高。从提高上述PHA(PHA片)的耐热性及加工性的观点考虑,上述P3HB3HH的3HB单元/3HH单元的组成比特别优选为100/0、即为P3HB。

[0038] 在工序(a)中,作为起始原料而使用的PHA水性悬浮液没有特别限定,例如可以通过以下方法得到,所述方法包括:对具有在细胞内生成PHA的能力的微生物进行培养的培养工序、以及在该培养工序之后将PHA以外的物质分解和/或去除的纯化工序。

[0039] 本制造方法可以在工序(a)之前包括得到PHA水性悬浮液的工序(例如,包括上述的培养工序及纯化工序的工序)。该工序中使用的微生物只要是能够在细胞内生成PHA的微生物即可,没有特别限定。例如,可以使用从天然分离得到的微生物、保藏于菌株的保藏机关(例如IFO、ATCC等)的微生物、或者可由它们制备的突变体、转化体等。更具体可以列举例如:贪铜菌(Cupriavidus)属、产碱菌(Alcaligenes)属、罗尔斯通氏菌(Ralstonia)属、假单胞菌(Pseudomonas)属、芽孢杆菌(Bacillus)属、固氮菌(Azotobacter)属、诺卡氏菌(Nocardia)属、气单胞菌(Aeromonas)属的菌等。其中,优选为属于气单胞菌属、产碱菌属、罗尔斯通氏菌属、或贪铜菌属的微生物。特别是更优选为解脂产碱菌(A.lipolytica)、产碱弧菌(A.latus)、豚鼠气单胞菌(A.caviae)、嗜水气单胞菌(A.hydrophila)、杀虫贪铜菌

(C.necator)等的菌株,最优选为杀虫贪铜菌。

[0040] 另外,在微生物原本不具有PHA的生产能力的情况、或PHA的生产量低的情况下,也可以使用向该微生物导入作为目标的PHA的合成酶基因和/或其突变体而得到的转化体。作为这样的转化体的制备所使用的PHA的合成酶基因,没有特别限定,优选为豚鼠气单胞菌来源的PHA合成酶的基因。通过在适当的条件下培养这些微生物,可以得到在菌体内积蓄有PHA的微生物菌体。该微生物菌体的培养方法没有特别限定,例如,可以使用日本特开平05-93049号公报等中记载的方法。

[0041] 通过培养上述微生物而制备的含PHA微生物中大量包含作为杂质的菌体来源成分,因此,通常可以实施用于分解和/或去除PHA以外的杂质的纯化工序。在该纯化工序中,可以应用本领域技术人员能够想到的物理处理、化学处理、生物处理等,没有特别限定,例如,优选应用国际公开第2010/067543号中记载的纯化方法。

[0042] 通过上述的纯化工序,可以大致确定最终产品中残留的杂质量,因此,优选尽量减少这些杂质。当然,根据用途,可以在不损害最终产品的物性的情况下混入杂质,但在医疗用途等需要高纯度的PHA的情况下,优选尽量减少杂质。作为此时的纯化度的指标,可以举出例如,PHA水性悬浮液中的蛋白质量。该蛋白质量优选为单位PHA重量30000ppm以下,更优选为15000ppm以下,进一步优选为10000ppm以下,最优选为7500ppm以下。纯化方式没有特别限定,例如,可以应用上述公知的方法。

[0043] 需要说明的是,构成本制造方法中的PHA水性悬浮液的溶剂(“溶剂”也称为“水性介质”)可以是水、或水与有机溶剂的混合溶剂。另外,在该混合溶剂中,作为与水具有相溶性的有机溶剂的浓度,只要为待使用的有机溶剂在水中的溶解度以下即可,没有特别限定。另外,作为与水具有相溶性的有机溶剂,没有特别限定,可以列举例如:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇等醇类;丙酮、甲乙酮等酮类;四氢呋喃、二噁烷等醚类;乙腈、丙腈等腈类;二甲基甲酰胺、乙酰胺等酰胺类;二甲基亚砜、吡啶、哌啶等。其中,从易于去除的观点考虑,优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃、二噁烷、乙腈、丙腈等。另外,从容易获得的观点考虑,更优选为甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、丙酮等。此外,特别优选为甲醇、乙醇、丙酮。需要说明的是,构成PHA水性悬浮液的水性介质在不损害本发明的本质的情况下,可以包含其它溶剂、菌体来源的成分、纯化时所产生的化合物等。

[0044] 在构成本制造方法的PHA水性悬浮液的水性介质中优选包含水。水性介质中的水的含量优选为5重量%以上,更优选为10重量%以上,进一步优选为30重量%以上,特别优选为50重量%以上。

[0045] <其它>

[0046] 在本制造方法的工序(a)中,作为起始原料而使用的PHA水性悬浮液通常经过上述的纯化工序,从而具有超过7的pH值。因此,通过本制造方法的工序(a)将上述PHA水性悬浮液的pH调整至7以下。该调整方法没有特别限定,例如,可以举出添加酸的方法等。酸没有特别限定,可以是有机酸、无机酸中的任意酸,无论是否具有挥发性。更具体而言,作为酸,可以使用例如硫酸、盐酸、磷酸、乙酸等。

[0047] 对于上述调整工序中进行调整的PHA水性悬浮液的pH的上限,从减少将PHA加热熔融时的着色、确保加热时和/或干燥时的分子量的稳定性的观点考虑,为7以下,优选为5以

下,更优选为4以下。另外,对于pH的下限,从容器的耐酸性的观点考虑,优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上。通过将PHA水性悬浮液的pH设为7以下,能够得到加热熔融时的着色减少、加热时和/或干燥时的分子量降低得到了抑制的PHA。

[0048] 通过本制造方法的工序(a)得到的PHA水性悬浮液中的PHA的浓度从干燥应用的方面考虑在经济上是有利的,为了提高生产性,例如为20重量%以上、优选为22.5重量%以上、更优选为25重量%以上、进一步优选为27.5重量%以上、特别优选为30重量%以上、尤其优选为32.5重量%以上、尤其进一步优选为35重量%以上、尤其更优选为37.5重量%以上。另外,关于PHA的浓度的上限,由于达到最密填充,可能无法确保足够的流动性,因此例如为70重量%以下、优选为65重量%以下、更优选为60重量%以下。调整PHA的浓度的方法没有特别限定,可以举出添加水性介质、去除水性介质的一部分(例如,通过在离心分离后去除上清等)等方法。PHA的浓度的调整可以在工序(a)的任意阶段实施,也可以在工序(a)之前的阶段实施。

[0049] 在本发明的一个实施方式中,本制造方法在工序(a)中制备的水性悬浮液中的聚羟基烷酸酯的浓度为20~70重量%。

[0050] 在本发明的一个实施方式中,对于通过本制造方法的工序(a)得到的PHA水性悬浮液中的PHA的体积中值粒径(以下简称为“PHA的体积中值粒径”)而言,例如,从可实现优异的流动性的观点考虑,优选为0.5~5μm、更优选为1~4.5μm、进一步优选为1~4μm。PHA的体积中值粒径可以使用HORIBA制激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-950进行测定。

[0051] 在本发明的一个实施方式中,对于通过本制造方法的工序(a)得到的PHA水性悬浮液的粘度而言,受到10 1/s的剪切速度时的粘度优选为1~120Pa·s、更优选为2~100Pa·s、进一步优选为3~80Pa·s。在PHA水性悬浮液的粘度为上述范围时,在后述的工序(b)中,能够通过热压装置进行加压。另外,在PHA水性悬浮液的粘度为上述范围时,可实现优异的堆积性。PHA水性悬浮液的粘度可以使用Anton Paar公司制的MCR302进行测定。

[0052] (工序(b))

[0053] 在本制造方法中的工序(b)中,使用热压装置对工序(a)中制备的PHA水性悬浮液进行加热及加压。换言之,本制造方法中的工序(b)是使用热压装置对工序(a)中制备的PHA水性悬浮液进行加热及加压而成型为片状的PHA的工序。在本制造方法中的工序(b)中,通过在热压装置的表面对PHA水性悬浮液进行加热及加压,PHA水性悬浮液中的PHA发生热熔粘,其结果是可得到PHA片。

[0054] 在本说明书中,“热压装置”是指为了对对象物(例如,PHA水性悬浮液)进行加热及加压而使用的装置,只要是能够通过加热及加压而使PHA水性悬浮液中的PHA热熔粘来制造PHA片的装置即可,没有特别限定。

[0055] 上述热压装置的方式没有特别限定,例如,可以为间歇式、半间歇式、连续式中的任一种。即,在本发明的一个实施方式中,工序(b)可以是通过间歇方式使用热压装置将工序(a)中制备的PHA水性悬浮液加热及加压而成型为长方形的片状的PHA的工序。另外,在本发明的一个实施方式中,工序(b)可以是通过连续方式使用热压装置将工序(a)中制备的PHA水性悬浮液加热及加压而成型为长条的片状的PHA的工序。

[0056] 作为热压装置,可以列举例如:转筒式干燥机、带式干燥机、盘式干燥机、加热辊、双带式加压机(例如,双带式热压机)、热压机、双转筒式干燥机等。在使用带式干燥机的情

况下,例如,可以示例出通过模头等将PHA水性悬浮液流延于带式干燥机上进行加热及加压的方法。另外,在使用转筒式干燥机的情况下,例如,可以示例出将PHA水性悬浮液供给至转筒并进行加热的方法。其中,从热效率、迅速性、连续操作性优异的观点考虑,优选为转筒式干燥机、双带式加压机。作为转筒式干燥机,可以列举例如:单转筒式干燥机、双转筒式干燥机、双(twin)转筒式干燥机等,可以优选使用双转筒式干燥机。在使用双转筒式干燥机的情况下,可以举出将PHA水性悬浮液供给至2个转筒之间并在该2个转筒之间将PHA水性悬浮液加热的工序。另外,在使用双带式加压机的情况下,可以举出将PHA水性悬浮液供给至2个带之间并在该2个带之间将PHA水性悬浮液加热的工序。

[0057] 热压装置可以是(1)以加热为主要目的并附加地进行加压的装置,也可以是(2)能够一边进行对象的加热一边进行期望时间加压的装置。作为上述(1)的装置,可以举出例如双转筒式干燥机。另外,作为上述(2)的装置,可以举出例如双带式加压机。以下,作为热压装置的一例,举出双转筒式干燥机及双带式加压机进行说明。

[0058] <双转筒式干燥机>

[0059] 在双转筒式干燥机中,使用2个转筒将PHA水性悬浮液加热。在PHA水性悬浮液通过2个转筒之间时,通过2个转筒附加地对该PHA水性悬浮液进行加压。

[0060] 在本发明的一个实施方式中,热压装置的表面温度例如为80~180℃、优选为80~170℃、更优选为85~160℃、特别优选为90~155℃。热压装置的表面温度为上述范围内时,PHA水性悬浮液中的PHA的热熔粘进行,可以得到具有一定厚度的PHA片。

[0061] 在本发明的一个实施方式中,在热压装置为双转筒式干燥机的情况下,双转筒式干燥机中的2个转筒式干燥机的表面温度可以设定为相同温度,也可以设定为不同温度。在将2个转筒式干燥机的表面温度设定为不同温度的情况下,由被投入双转筒式干燥机的PHA水性悬浮液制成的PHA片贴附于更高温度一侧的转筒式干燥机,因此具有易于回收的优点。

[0062] 在本发明的一个实施方式中,在热压装置为双转筒式干燥机的情况下,可以适当设定2个转筒的间隙。例如,优选为0.10~1.0mm、更优选为0.12~0.8mm、进一步优选为0.14~0.6mm。可以通过间隙的大小来控制得到的PHA片的膜厚。

[0063] 在本发明的一个实施方式中,在热压装置为转筒式干燥机的情况下,转筒式干燥机的转速例如为1.0~15rpm、优选为1.2~12rpm、更优选为1.5~10rpm。转筒式干燥机的转速为上述范围内时,PHA水性悬浮液中的PHA的热熔粘进行,可以得到具有一定厚度的PHA片。

[0064] 在本发明的一个实施方式中,PHA水性悬浮液的加热也可以通过加压蒸气进行。加压蒸气的蒸气压只要使热压装置的表面温度达到上述范围(即,80~180℃)即可,没有特别限定,例如为0.05~0.8Mpa、优选为0.06~0.7Mpa、更优选为0.07~0.6Mpa。

[0065] 在本制造方法中,得到的PHA片的含水率没有特别限定,例如为5~45重量%、优选为6~42.5重量%、更优选为7~40重量%。本PHA片的含水率可以通过实施例中记载的方法测定。作为调整含水率的方法,例如,在使用双转筒式干燥机作为热压装置的情况下,转筒间隙宽者能够提高含水率。

[0066] 在本发明的一个实施方式中,在本制造方法中得到的PHA片的含水率高的情况下,可以在工序(b)之后包括将得到的PHA片进一步干燥的工序(例如,进行减压干燥的工序等)。

[0067] ＜双带式加压机＞

[0068] 作为本发明的一实施方式中的热压装置,以双带式加压机作为一例使用图1进行说明。需要说明的是,本制造方法中使用的热压装置当然并不限定于图1所示的双带式加压机。另外,使用图2对本制造方法的PHA片制造工序中的PHA水性悬浮液的温度行为进行说明。

[0069] 在图1中,从双带式加压机的左侧投入的PHA水性悬浮液经过预加热工序、加热/加压工序、以及冷却工序而进行片成型,从该双带式加压机的右侧排出。即,在使用热压装置的情况下,工序(b)可以包括预加热工序、加热/加压工序、以及冷却工序。PHA水性悬浮液在上述加热/加压工序中水分蒸发,进行PHA的热熔粘,由此形成PHA片。双带式加压机内的PHA水性悬浮液的运送通过该双带式加压机所具备的钢带进行。

[0070] 这里,对于PHA水性悬浮的温度行为而言,如图2所示,经过预热工序转移至加热/加压工序,但在加热/加压工序中,此前上升的PHA水性悬浮液的温度暂时降低,温度成为基本恒定的稳定状态(图2中,表示为“区域k”),然后,温度再次上升。可以推测,这是由于随着PHA水性悬浮液中的水分蒸发,由于汽化热而使温度暂时降低,直至水分蒸发结束为止温度成为基本恒定的稳定状态,然后,由于PHA的热熔粘,温度上升。其结果,在加热/加压工序中,在上述区域k的前后形成2个温度峰,表现出由本制造方法所带来的PHA水性悬浮液的特征性的温度行为。

[0071] 在本发明的一个实施方式中,加热/加压工序的PHA水性悬浮液的温度例如为100～180℃、优选为105～175℃、更优选为110～170℃。加热/加压工序的PHA水性悬浮液的温度例如可以通过将热电偶等投入PHA水性悬浮液中而测定。在PHA水性悬浮液的温度为上述范围内时,易于PHA的重结晶,可以形成片状的PHA。特别是使温度过高时,难以进行PHA的重结晶,其结果是难以形成PHA片。需要说明的是,在本说明书中。“PHA水性悬浮液的温度”是指“加热/加压工序的最高到达温度”。即,在图2中,“PHA水性悬浮液的温度”是指右侧的峰温度。

[0072] 加热/加压工序的热压装置加热部的表面温度只要是能够达到上述加热/加压工序中PHA水性悬浮液温度的温度即可,没有特别限定。在本发明的一个实施方式中,热压装置加热部的表面温度例如为135～210℃、优选为140～208℃、更优选为145～205℃。热压装置加热部的表面温度为上述范围内时,PHA水性悬浮液中的PHA的热熔粘进行,可以得到具有一定厚度的PHA片。

[0073] 在本发明的一个实施方式中,加热/加压工序的加压压力例如为1.5～15N/cm^2、优选为2～10N/cm^2、更优选为3～8N/cm^2。加压压力为上述范围内时,PHA水性悬浮液中的PHA的热熔粘进行,可以得到具有一定厚度的PHA片。另外,加压压力为10N/cm^2以下时,可将PHA水性悬浮液中的水分排出,制造的PHA片中不易产生气泡。

[0074] 在本发明的一个实施方式中,加热/加压工序的PHA水性悬浮液的加热停留时间例如为10～100秒钟、优选为15～90秒钟、更优选为20～80秒钟。需要说明的是,在本说明书中,“加热停留时间”是指在上述加热/加压工序中进行加热及加压这两者的时间。

[0075] 在本发明的一个实施方式中,如图1所示,可以在加热/加压工序前对PHA水性悬浮液进行预加热。热压装置预加热部的表面温度例如为135～210℃、优选为140～208℃、更优选为145～205℃。热压装置预加热部的表面温度为上述范围内时,PHA水性悬浮液中的PHA

的热熔粘进行,可以得到具有一定厚度的PHA片。

[0076] 在本发明的一个实施方式中,预加热停留时间例如为5～100秒钟、优选为10～90秒钟、更优选为15～80秒钟。需要说明的是,在本说明书中,“预加热停留时间”是指上述预加热工序中进行加热的时间。

[0077] 在本发明的一个实施方式中,如图1所示,可以将在带间加压后的PHA片进行冷却。由此,可促进PHA片中的PHA的重结晶。将PHA片冷却的温度及时间可以适当设定。

[0078] 在本发明的一个实施方式中,在热压装置为双带式加压机的情况下,可以适当设定2个带的间隙。例如,优选为1～15mm、更优选为1.5～10mm、进一步优选为2～5mm。可以通过间隙的大小来控制得到的PHA片的膜厚。

[0079] 在本发明的一个实施方式中,在热压装置为双带式加压机的情况下,带速度例如为0.1～10m、优选为0.2～5m、更优选为0.25～4m。带速度为上述范围内时,PHA水性悬浮液中的PHA的热熔粘进行,可以得到具有一定厚度的PHA片。需要说明的是,可以通过适当设定带速度来控制加热停留时间及预加热停留时间。

[0080] 在本发明的一个实施方式中,本制造方法可以在工序(b)之后根据目的而包括任意的工序。作为这样的工序,没有特别限定,可以列举例如:印刷工序、蒸镀工序、层压工序、制袋工序、破碎工序等。另外,也可以在工序(b)之后包括PHA片的运送工序。在该情况下,可以得到具有期望长度的长条状的PHA片。

[0081] 〔3.聚羟基烷酸酯片〕

[0082] 对于本发明的一个实施方式的聚羟基烷酸酯片(以下称为“本PHA片”)而言,在将片总体设为100重量%时,包含97重量%以上的PHA,且厚度为0.3～10.0mm。本PHA片中的PHA的含量是指以除去了水的固体成分作为基准的含量(即,固体成分浓度)。换言之,固体成分浓度100重量%是水全部蒸发后的状态。

[0083] 在本发明的一个实施方式中,本PHA片包含97重量%以上的PHA、优选包含98重量%以上、更优选包含99重量%以上、进一步优选包含100重量%。在本发明的一个实施方式中,本PHA片优选仅由PHA形成。本制造方法是代替喷雾干燥的方法,因此能够避免喷雾干燥所需要的各种成分的添加,可以得到纯度更高的PHA。例如,在食品用途、医疗用途等要求高清洁性的情况下,本PHA片优选不含有分散剂等。

[0084] 在本发明的一个实施方式中,本PHA片的厚度为0.3～10.0mm、优选为0.32～9.0mm、更优选为0.34～8.0mm。在本发明的一个实施方式中,在使用转筒式干燥机、带式干燥机、盘式干燥机、加热辊的情况下,本PHA片的厚度例如为0.3～3.0mm、优选为0.32～2.5mm、更优选为0.34～2.0mm。在本发明的一个实施方式中,在使用双带式加压机(例如,双带式热压机)、热压机、双转筒式干燥机的情况下,本PHA片的厚度例如为1.0～10.0mm、优选为1.2～9.0mm、更优选为1.4～8.0mm。例如,在使用双转筒式干燥机的情况下,本PHA片的厚度例如可以通过调整双转筒式干燥机中的2个转筒式干燥机间的空隙(间隙)来控制。另外,例如,在使用双钢带热压机的情况下,本PHA片的厚度例如可以通过调整双钢带热压机中的2个带间的空隙(间隙)来控制。需要说明的是,本PHA片的厚度可通过实施例中记载的方法测定。

[0085] 在本发明的一个实施方式中,本PHA片的厚度优选均匀。本PHA片的厚度的均匀性可以通过测定本PHA片中的多个部位的厚度并计算出片厚度标准偏差和/或变异系数来进

行评价。片厚度标准偏差及变异系数的值越低,可以评价为本PHA片的厚度越均匀。需要说明的是,变异系数是通过将片厚度标准偏差除以片厚度平均值而计算出的值。

[0086] 在本发明的一个实施方式中,片厚度标准偏差例如为0.2以下、优选为0.18以下、更优选为0.15以下。下限值没有特别限定,例如为0.005以上。另外,在本发明的一个实施方式中,变异系数例如为0.100以下、优选为0.090以下、更优选为0.080以下。下限值没有特别限定,例如为0.001以上。需要说明的是,本PHA片不仅包括厚度均匀的片,也包括PHA粉末凝聚的厚度不均匀的块状物。另外,本PHA片可以为开了孔(例如,网眼状)的片。

[0087] 在本发明的一个实施方式中,本PHA片的含水率引用上述上述内容。

[0088] 如上述所述,本PHA片是PHA的初级粒子热熔粘而得到的。在本发明的一个实施方式中,本PHA片例如是PHA的初级粒子的体积中值粒径(以下称为“初级粒径”)为0.5～6μm的PHA热熔粘而成的,优选是初级粒径为0.5～5μm的PHA热熔粘而成的,更优选是初级粒径为0.5～4μm的PHA热熔粘而成的。

[0089] 需要说明的是,本PHA片也允许包含本制造方法的过程中所产生或未被去除的各种成分。

[0090] 本PHA片可以在农业、渔业、林业、园艺、医学、卫生品、衣料、非衣料、包装、汽车、建材、其它领域中用于各种用途。

[0091] 本发明并不限定于上述的实施方式,可以在权利要求所示的范围进行各种变更,将不同的实施方式中分别公开的技术方式适当组合而得到的实施方式也包含于本发明的技术范围。

[0092] 即,本发明的一个实施方式为以下方式。

[0093] ＜1＞一种聚羟基烷酸酯片的制造方法,该方法包括:

[0094] (a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及

[0095] (b)使用热压装置对上述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及加压的工序。

[0096] ＜2＞根据＜1＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(b)中,上述热压装置的表面温度为80～180℃。

[0097] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(a)中进一步包括:进行调整,以使得聚羟基烷酸酯水性悬浮液在受到10 1/s的剪切速度时的粘度为1～120Pa·s的工序。

[0098] ＜4＞根据＜1＞～＜3＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(b)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液的温度为80～180℃。

[0099] ＜5＞根据＜1＞～＜4＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述热压装置为选自转筒式干燥机、带式干燥机、盘式干燥机、加热辊及双带式加压装置中的装置。

[0100] ＜6＞根据＜5＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述热压装置为转筒式干燥机,

[0101] 上述转筒式干燥机的转速为1～15rpm。

[0102] ＜7＞根据＜5＞或＜6＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述热压装置为双转筒式干燥机,

[0103] 将上述双转筒式干燥机中的2个转筒式干燥机的表面温度设定为不同的温度。

[0104] ＜8＞根据＜1＞～＜7＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(b)中,热压装置内的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的加热停留时间为10～100秒钟。

[0105] ＜9＞根据＜1＞～＜8＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(a)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液中的聚羟基烷酸酯浓度为20～70重量%。

[0106] ＜10＞一种聚羟基烷酸酯片,其包含97重量%以上的聚羟基烷酸酯、且厚度为0.3～10.0mm。

[0107] 另外,本发明的另一个实施方式为以下方式。

[0108] ＜1＞一种聚羟基烷酸酯片的制造方法,该方法包括:

[0109] (a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及

[0110] (b)使用加热装置对所述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热的工序。

[0111] ＜2＞根据＜1＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(b)中,加热装置的表面温度为80～170℃。

[0112] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述加热装置为选自转筒式干燥机、带式干燥机、盘式干燥机及加热辊中的装置。

[0113] ＜4＞根据＜1＞～＜3＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述加热装置为转筒式干燥机,

[0114] 上述转筒式干燥机的转速为1～15rpm。

[0115] ＜5＞根据＜1＞～＜4＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述加热装置为双转筒式干燥机,

[0116] 将上述双转筒式干燥机中的2个转筒式干燥机的表面温度设定为不同的温度。

[0117] ＜6＞根据＜1＞～＜5＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(a)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液中的聚羟基烷酸酯浓度为20～70重量%。

[0118] ＜7＞一种聚羟基烷酸酯片,其包含97重量%以上的聚羟基烷酸酯、且厚度为0.3～3.0mm。

[0119] 此外,本发明的另一个实施方式为以下方式。

[0120] ＜1＞一种聚羟基烷酸酯片的制造方法,该方法包括:

[0121] (a)制备pH为7以下的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的工序、以及

[0122] (b)使用热压装置对上述工序(a)中制备的聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热的工序。

[0123] ＜2＞根据＜1＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(a)中进一步包括:将施加10 1/s的剪切速度时的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的粘度调整为1～120Pa·s的工序。

[0124] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(b)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液的温度为100～180℃。

[0125] ＜4＞根据＜1＞～＜3＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(b)中,热压装置内的聚羟基烷酸酯水性悬浮液的加热停留时间为10～100秒钟。

[0126] ＜5＞根据＜1＞～＜4＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,上述

热压装置为双带式加压装置。

[0127] ＜6＞根据＜1＞～＜5＞中任一项所述的聚羟基烷酸酯片的制造方法,其中,在上述工序(a)中,聚羟基烷酸酯水性悬浮液中的聚羟基烷酸酯浓度为30～70重量％。

[0128] ＜7＞一种聚羟基烷酸酯片,其包含97重量％以上的聚羟基烷酸酯、且厚度为1.0～10.0mm。

[0129] 实施例

[0130] 以下,基于实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明并不限定于这些实施例。需要说明的是,在实施例中,作为“PHA”,使用了“P3HB3HH”,可以将“PHA”替换为“P3HB3HH”。

[0131] 〔测定及评价方法〕

[0132] 按照以下的方法进行了实施例中的测定及评价。

[0133] (含水率)

[0134] 使用株式会社A&D制的加热干燥式水分计ML-50测定了片含水率。在加热温度130℃下实施,基于片重量的变化测定了含水率。

[0135] (片的厚度)

[0136] 使用数显卡尺测定得到的片的10个部位的厚度,将其平均值作为片厚度。

[0137] 〔实施例1〕

[0138] (菌体培养液的制备)

[0139] 将国际公开第2008/010296号的〔0049〕段中记载的富养罗尔斯通氏菌(Ralstonia eutropha)KNK-005株用该文献的〔0050〕～〔0053〕段中记载的方法进行培养,得到了包含含有PHA的菌体的菌体培养液。需要说明的是,富养罗尔斯通氏菌现在被分类为杀虫贪铜菌。PHA的重复单元的组成比(3HB单元/3HH单元的组成比)为92/8～99/1(mol/mol)。

[0140] (灭菌处理)

[0141] 将上述得到的菌体培养液在内温60～80℃下加热/搅拌处理20分钟,进行了灭菌处理。

[0142] (高压破碎处理)

[0143] 向上述得到的完成灭菌的菌体培养液中添加0.2重量％的十二烷基硫酸钠。进一步添加了氢氧化钠水溶液,使得pH达到11.0后,在50℃下保温1小时。然后,使用高压破碎机(高压均化器型号PA2K型、Niro Soavi公司制)以450～550kgf/cm^2的压力进行了高压破碎。

[0144] (纯化处理)

[0145] 向上述得到的高压破碎后的破碎液添加了等量的蒸馏水。将其离心分离后,去除上清,进行了2倍浓缩。向该浓缩的PHA的水性悬浮液添加与去除的上清等量的氢氧化钠水溶液(pH11.0),进行离心分离。接着,去除上清后再次添加水而使其悬浮,添加0.2重量％的十二烷基硫酸钠和PHA的1/100重量的蛋白酶(Esperase、Novozymes公司制),在pH 10.0下保持于50℃的状态下搅拌2小时。然后,通过离心分离去除上清,进行了4倍浓缩。进一步添加水,由此调整为PHA浓度达到53.5重量％。

[0146] (使用了转筒式干燥机的PHA片成型)

[0147] 在上述得到的PHA水性悬浮液中添加硫酸,将pH调整为3.0。将得到的浆料投入双转筒型转筒式干燥机(Katsuragi Industry公司制、D0405型、表面积1.25m^2),以转筒间隙0.2～0.3mm、转筒转速2rpm、两转筒表面温度134℃(蒸气压0.3Mpa)成型为PHA片。得到的

PHA片的含水率为17.6重量%。在50℃下干燥过夜后,测定了片的厚度,结果为0.93mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0148] 〔实施例2〕

[0149] 将转筒间隙设为0.15～0.2mm,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为7.4重量%,干燥后的片的厚度为0.62mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0150] 〔实施例3〕

[0151] 将转筒转速设为3rpm,除此以外,通过与实施例2相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为10.7重量%,干燥后的所得片的厚度为0.38mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0152] 〔实施例4〕

[0153] 将转筒转速设为4rpm,除此以外,通过与实施例2相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为13.6重量%,干燥后所得片的厚度为0.55mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0154] 〔实施例5〕

[0155] 将转筒转速设为5rpm,将单侧的转筒表面温度设为134℃(蒸气压0.3Mpa),将另一单侧的表面温度设为107℃(蒸气压0.13Mpa),除此以外,通过与实施例1相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为24.2重量%,干燥后所得片的厚度为0.40mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0156] 〔实施例6〕

[0157] 将转筒转速设为4rpm,将转筒间隙设为0.3～0.4mm,将单侧的转筒表面温度设为144℃(蒸气压0.4Mpa),将另一单侧的表面温度设为107℃(蒸气压0.13Mpa),除此以外,通过与实施例1相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为32.3重量%,干燥后所得片的厚度为0.61mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0158] 〔实施例7〕

[0159] 将转筒转速设为5rpm,将单侧的转筒表面温度设为152℃(蒸气压0.5Mpa),将另一侧的表面温度设为107℃(蒸气压0.13Mpa),除此以外,通过与实施例6相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为27.9重量%,干燥后所得片的厚度为0.68mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0160] 〔实施例8〕

[0161] 将转筒转速设为6rpm,除此以外,通过与实施例7相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为32.0重量%,干燥后所得片的厚度为0.66mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0162] 〔实施例9〕

[0163] 将PHA的重复单元的组成比(3-羟基丁酸酯单元/3-羟基己酸酯单元的组成比)设为80/20～91/9(mol/mol),将PHA水性悬浮液的pH调整为4.0,除此以外,通过与实施例2相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为7.4重量%,干燥后所得片的厚度为0.47mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0164] 〔实施例10〕

[0165] 将转筒转速设为3rpm,除此以外,通过与实施例9相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为7.5重量%,干燥后所得片的厚度为0.52mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0166] 〔实施例11〕

[0167] 将转筒转速设为4rpm,除此以外,通过与实施例9相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为8.7重量%,干燥后所得片的厚度为0.52mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0168] 〔实施例12〕

[0169] 将转筒转速设为2rpm,将转筒间隙设为0.2~0.3mm,除此以外,通过与实施例9相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为8.6重量%,干燥后所得片的厚度为0.58mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0170] 〔实施例13〕

[0171] 将转筒转速设为6rpm,除此以外,通过与实施例12相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为23.1重量%,干燥后所得片的厚度为0.62mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0172] 〔实施例14〕

[0173] 将转筒间隙设为0.3~0.4mm,除此以外,通过与实施例13相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为26.6重量%,干燥后所得片的厚度为0.66mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0174] 〔实施例15〕

[0175] 在纯化处理中将PHA浓度调整为30.0重量%,将两转筒蒸气压设为0.08Mpa,除此以外,通过与实施例13相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为37.4重量%,干燥后所得片的厚度为0.55mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0176] 〔实施例16〕

[0177] 将转筒间隙设为0.3~0.4mm,除此以外,通过与实施例15相同的方法得到了PHA片。片成型后的含水率为33.9重量%,干燥后所得片的厚度为0.62mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0178]

[表1]

	pH	转筒间隙 [mm]	转筒转速 [rpm]	转筒表面温度 [℃]		蒸气压 [Mpa]		含水率 [重量%]	片厚度 [mm]
实施例1	3	0.2-0.3	2	134		0.3		17.6	0.93
实施例2	3	0.15-0.2	2	134		0.3		7.4	0.62
实施例3	3	0.15-0.2	3	134		0.3		10.7	0.38
实施例4	3	0.15-0.2	4	134		0.3		13.6	0.55
实施例5	3	0.2-0.3	5	107	134	0.13	0.3	24.2	0.40
实施例6	3	0.3-0.4	4	107	144	0.13	0.4	32.3	0.61
实施例7	3	0.3-0.4	5	107	152	0.13	0.5	27.9	0.68
实施例8	3	0.3-0.4	6	107	152	0.13	0.5	32	0.66
实施例9	4	0.15-0.2	2	134		0.3		7.4	0.47
实施例10	4	0.15-0.2	3	134		0.3		7.5	0.52
实施例11	4	0.15-0.2	4	134		0.3		8.7	0.52
实施例12	4	0.2-0.3	2	134		0.3		8.6	0.58
实施例13	4	0.2-0.3	6	134		0.3		23.1	0.62
实施例14	4	0.3-0.4	6	134		0.3		26.6	0.66
实施例15	4	0.2-0.3	6	94		0.08		37.4	0.55
实施例16	4	0.3-0.4	6	94		0.08		33.9	0.62

[0179] [结果]

[0180] 根据实施例1～4可知,通过使用热压装置对聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及

加压,可得到具有一定厚度的PHA片。

[0181] 另外,根据实施例5～8可知,在将双转筒式干燥机中的2个转筒式干燥机的表面温度设定为不同的温度的情况下,也能够得到具有一定厚度的PHA片。

[0182] 此外,根据实施例9～16可知,即使改变PHA的组成,也能够得到具有一定厚度的PHA片。

[0183] 〔实施例17〕

[0184] (菌体培养液的制备)

[0185] 按照国际公开第2010/067543号中记载的方法进行培养,得到了包含含有PHA的菌体的菌体培养液。需要说明的是,富养罗尔斯通氏菌现在被分类为杀虫贪铜菌。上述菌体所含有的PHA的重复单元的组成比(3HB单元/3HH单元的组成比)为92/8～99/1(mol/mol)。

[0186] (使用了双钢带热压机的PHA片成型)

[0187] 通过与实施例1相同的方法进行(灭菌处理)～(纯化处理),得到了PHA浓度为50.0重量%的PHA水性悬浮液。在得到的PHA水性悬浮液中添加硫酸,将pH调整为3.5。PHA水性悬浮液在受到10 1/s的剪切速度时的粘度为9.1Pa·s。将得到的PHA水性悬浮液投入图1所示的双钢带热压机(DYMCO公司制),设为带间隙3mm、带速度0.3m/分、预加热带温度170℃、加压时的压力4.9N/cm^2、加压时的加热带温度170℃、冷却带温度35℃。需要说明的是,加热停留时间为60秒钟,预加热停留时间为32秒钟。形成为片状的PHA的片厚度为1.7mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0188] 需要说明的是,双带式热压机内中的PHA水性悬浮液的温度通过将热电偶投入PHA水性悬浮液中而测定。

[0189] 〔实施例18〕

[0190] 将加压时的加热带温度设为150℃,除此以外,通过与实施例17相同的方法得到了PHA片。PHA的片厚度为1.8mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0191] 〔实施例19〕

[0192] 将预加热带温度设为150℃,除此以外,通过与实施例18相同的方法得到了PHA片。PHA的片厚度为1.8mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0193] 〔实施例20〕

[0194] 将预加热带温度设为200℃,将带速度设为0.6m/分,除此以外,通过与实施例17相同的方法得到了PHA片。PHA的片厚度为1.7mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0195] 〔实施例21〕

[0196] 将加压时的加热带温度设为180℃,除此以外,通过与实施例20相同的方法得到了PHA片。PHA的片厚度为1.6mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0197] 〔实施例22〕

[0198] 使用了PHA的重复单元的组成比(3HB单元/3HH单元的组成比)为80/20～91/9(mol/mol)、且受到10 1/s的剪切速度时的粘度为13.4Pa·s的PHA水性悬浮液,除此以外,通过与实施例20相同的方法得到了PHA片。PHA的片厚度为2.2mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0199] 〔实施例23〕

[0200] 将带间隙设为5mm,除此以外,通过与实施例22相同的方法得到了PHA片。PHA的片厚度为3.4mm。得到的PHA片的聚羟基烷酸酯的固体成分浓度为100重量%。

[0201] 〔比较例1〕

[0202] 直至纯化处理,通过与实施例22相同的方法得到了PHA水性悬浮液。将得到的PHA水性悬浮液在箱型干燥机中以60℃干燥2天,从而将PHA粉体化。将PHA粉体投入双钢带热压机,除此以外,通过与实施例22相同的方法对粉体进行加热加压。PHA的热熔粘不充分,未形成片状,成为粉体。

[0203] 〔比较例2〕

[0204] 直至纯化处理,通过与实施例22相同的方法得到了PHA水性悬浮液。将得到的PHA水性悬浮液5g加入直径5cm的SUS制容器,用油浴(ADVANTEC公司制、TBX183SB)以110℃进行加热。虽然PHA水性悬浮液的水分蒸发,但未形成片状,成为粉体。

[0205] [结果]

[0206] 将实施例17～23及比较例1、2的具体制造条件示于表2。

[0207]

[表2]

	3HB/3HH [mol/mol]	粘度 [Pa·S]	预加热带温度 [℃]	加热带温度 [℃]	冷却带温度	加压 [N/cm²]	带间隙 [mm]	带速度 [m/min]	加热停留时间 [秒]	PHA水性悬浮液的温度 (最高到达温度) [℃]
实施例17	92／8～99／1	9.1	170	170	35	4.9	3	0.3	60	155
实施例18	92／8～99／1	9.1	170	150	35	4.9	3	0.3	60	117
实施例19	92／8～99／1	9.1	170	150	35	4.9	3	0.3	60	115
实施例20	92／8～99／1	9.1	170	170	35	4.9	3	0.6	60	123
实施例21	92／8～99／1	9.1	170	180	35	4.9	3	0.6	60	117
实施例22	80／20～91／9	9.1	170	170	35	4.9	3	0.6	60	143
实施例23	80／20～91／9	9.1	170	170	35	4.9	5	0.6	60	111
比较例1	80／20～91／9	9.1	170	170	35	4.9	3	0.6	60	-
比较例2	92／8～99／1	9.1	170	110	35	0	-	-	-	-

[0208] 对于得到的PHA,将对片厚度平均值、片厚度标准偏差及变异系数进行评价的结果示于表3。

[0209] [表3]

[0210]

	形状	片厚度平均值 [mm]	片厚度标准偏差 [mm]	变异系数
实施例17	片	1.73	0.07	0.043
实施例18	片	1.85	0.02	0.011
实施例19	片	1.93	0.03	0.015
实施例20	片	1.70	0.02	0.013
实施例21	片	1.60	0.03	0.022
实施例22	片	2.00	0.11	0.053
实施例23	片	3.53	0.12	0.034
比较例1	粉体	-	-	-
比较例2	粉体	-	-	-

[0211] 根据表2及3的实施例17～23可知,通过使用热压装置对聚羟基烷酸酯水性悬浮液进行加热及加压,可得到具有一定厚度的PHA片。另外,根据实施例17～23和比较例1可知,如果不对PHA水性悬浮液进行加热及加压,则无法形成片状。可以推测,这是由于在投入PHA粉体的情况下,与带式压机加热部的接触差,未被充分加热。此外,根据比较例2,在未对PHA水性悬浮液进行加压而仅进行了加热的情况下,也无法形成片状。因此可知,为了得到PHA片,需要对PHA水性悬浮液进行加热及加压这两者。而且,根据实施例22、23还可知,可以通过带间隙来控制得到的PHA片的厚度。

[0212] 以上表明,通过本制造方法,可以通过简便的操作制造具有一定厚度的PHA片。

[0213] 工业实用性

[0214] 本制造方法能够以简便的操作制造PHA片,因此可以有利地用于PHA片的制造。另外,通过本制造方法得到的PHA片可以适宜地用于农业、渔业、林业、园艺、医学、卫生用品、衣料、非衣料、包装、汽车、建材、其它领域。

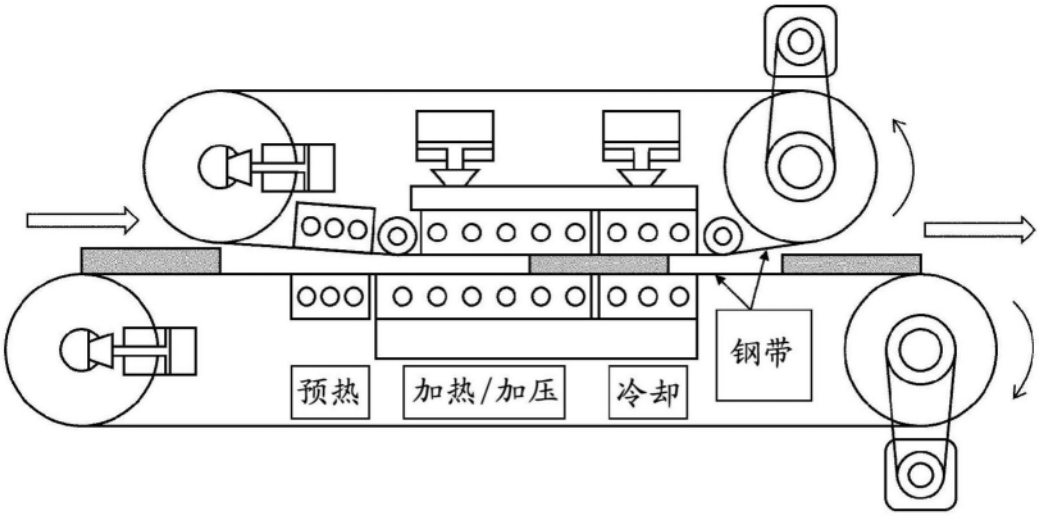


图1

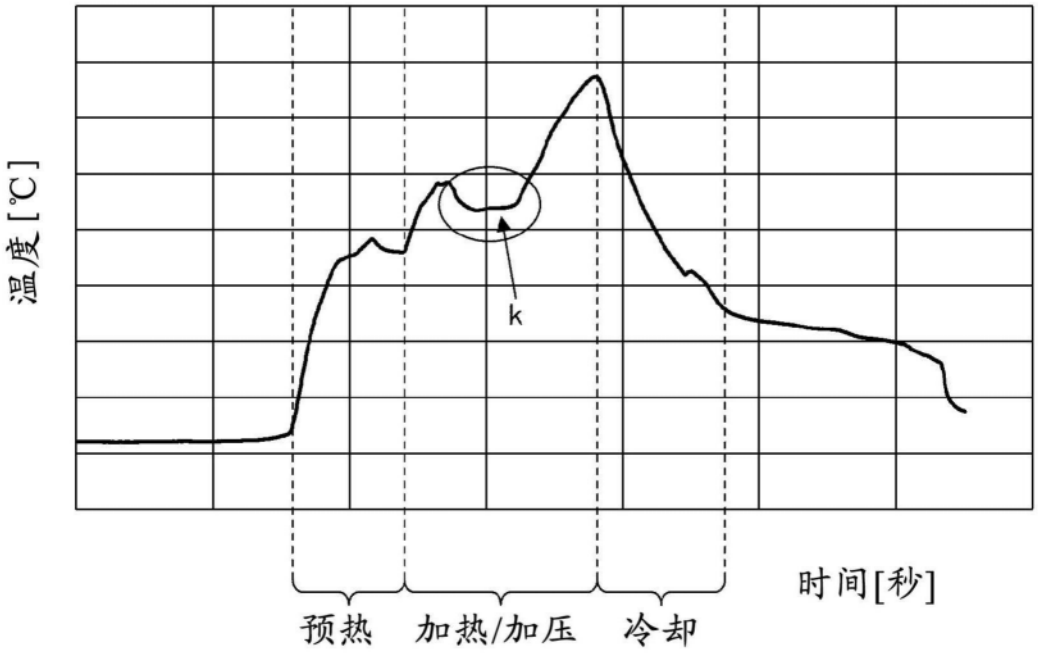


图2