



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

221 749 B1

(21) A bejelentés ügyszám: P 98 02486

(22) A bejelentés napja: 1996. 08. 16.

(30) Elsőbbségi adatok:

60/002,578 1995. 08. 21. US

08/601,316 1996. 02. 16. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 96/13262

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 97/07230

(51) Int. Cl.⁷

C 12 P 7/62

C 08 G 63/89

(40) A közzététel napja: 1999. 03. 01.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2002. 12. 28.

(72) Feltalálók:

Noda, Isao, Fairfield, Ohio (US)

Schechtman, Lee Arnold, Fairfield, Ohio (US)

(73) Szabadalmaz:

The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (US)

(74) Képvisező:

Beliczay László, S. B. G. & K. Szabadalmi
Ügyvivői Iroda, Budapest

(54)

Poli(hidroxi-alkanoát)-ok oldószeres extrakciója biomasszából

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás legalább 80 °C olvadáspontú poli(hidroxi-alkanoát) elválasztására poli(hidroxi-alkanoát)-tartalmú biomasszából, oly módon, hogy a poli(hidroxi-alkanoát)-ot legfeljebb 80 °C-on legalább egy poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel extrahálnak, amely acetone, benzol, butil-acetát, butil-propionát, di-

etil-karbonát, dietil-formamid, dimetil-karbonát, dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid, etil-acetát, etilén-glikol-diacetát, metil-acetát, metil-etil-ke-ton, toluol vagy xilol vagy ezek elegye.

Az eljárás több műveletben is megvalósítható.

HU 221 749 B1

A találmány tárgya eljárás meghatározott komponensek extrahálása biomassza többi komponensei közül. Közelebről a találmány tárgya poli(hidroxi-alkanoát)-ok extrakciója biológiai – mint például a növényt vagy baktériumot tartalmazó – rendszerekből oldószer felhasználásával.

A mindennapi szükségletekre szánt polimereket tipikusan petrokémiai forrásokból, jól ismert szintetikus eljárásokkal állítják elő. Azonban a jelenkori fejlődés eredménye, hogy a technológiákban a mindennapos polimerek új nyersanyagforrásai jelentek meg. Különösen az élő organizmusok felhasználásával történő műgyanták („bioplastic”) előállítását kínálja a fejlődés. Idetartoznak a genetikailag manipulált baktériumok és a haszonnövények, amelyek polimerek, mint például a poli(hidroxi-alkanoát)-ok (PHA) előállítására alakítottak át. Számos baktérium, amely eredetileg is PHA-t termel szintén PHA nyersanyagforrása lehet. (például lásd: Poirier, Y., D. E. Dennis, K. Klomparens és C. Somerville, „Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced on transgenic plants”, *Science*, Vol. 256, pp. 520–523 (1992); az 1995. február 23-án publikált WO 95/05472 szabadalmi bejelentés, az 1993. február 4-én publikált WO 93/02187 szabadalmi bejelentés; E. A. Dawes, ed., NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences Vol. 186, Kluwer Academic Publishers (1990)). A nagyüzemi előállításokban, mint például a mezőgazdasági termelésben, a biomasszahulladékból származó biológiai eredetű műanyag begyűjtése és tisztítása kritikus lépés annak eldöntésére, hogy az ilyen technológiák gyakorlatban megvalósíthatók-e vagy sem.

A polimer lipidek, mint a PHA, elkülönítése a nagyüzemi biológiai forrásokból, mint a mezőgazdasági termés, nem egyszerű feladat. A kis molekulatömegű lipidek extrakciójában elterjedten használt hagyományos elválasztási módszerek nem alkalmasak gyantaizolálási eljárásban. Például egy egyszerű mechanikai préselés nem praktikus, mert eltérően a növényi olajoknak az olajos magokból történő elkülönítésétől, a szilárd gyan-
tákat mechanikai préseléssel nem lehet kisajtolni termé-
nyekből.

A PHA elválasztásának szedimentációs eljárással elvileg lehetségesnek kell lenni. Azonban a PHA részére határeseti oldószerben végzett egyszerű gravitációs (1-G erő) ülepítés valójában teljesen megvalósíthatatlan. Az ülepedés sebessége rendkívül lassú. A szuszpenziós folyadék molekuláival körülvéve a részecskék termikus fluktuációjával kiváltott, a finom PHA-részecskék Brown-mozgásával könnyen megszakadhat ez a lassú ülepedés. Továbbá a nagyon finom PHA-részecskék ülepedéséhez szükséges hosszú idő bakteriális szennyezés és a részecskeszuszpenzió ezt követő biodegradációjának problémáját veti fel.

Az ismert oldószer extrakciós eljárások szintén korlátozottan alkalmasak biomasszából a PHA nagy mennyiségű elválasztására. Baktériumból a PHA extrakciójára egy közönségesen használt oldószer a kloroform. Az ilyen felhasználásra más halogénezett szénhidrogéneket, mint a diklór-metán, diklór-etán és a klór-

propán szintén ismertettek (lásd például Stageman 1985. december 31-én közreadott US 45622445, Sennior, Wright és Alderson 1982. április 13-án közreadott US 4324907, Vanlaudem és Gilain 1982. január 12-én közreadott US 4310684, Vanlaudem és Gilain 1987. november 10-én közreadott US 4705604, Holmes és Wright 1981. szeptember 3-án közreadott EP 036699 és Schmidt, Schiechen, Rehm és Trennert 1986. január 10-én közreadott Ger. 239609 bejelentésszámú szabadalmi leírások). Azonban az ilyen oldószerek potenciálisan veszélyesek az egészségre és a környezetre, ha nem távolítjuk el teljesen a PHA-ból. Ennélfogva nemkívánatos az ilyen, nagy viszkozitású oldatok vagy gélek képződését eredményező oldószerek nagy mennyiségben való használata. További oldószerek extrakciós módszereket ismertetnek az EP-A 355 307 és a WO 93/11656 számú leírások.

Az előzők alapján szükség van egy egyszerű és gazdaságos eljárásra nagyipari biológiai forrásokból biológiai eredetű műanyagok kinyerésére. Egy olyan eljárás előnyös lenne, amely a kapcsolódó árucikkek, mint az olajos magvak esetében az olaj és a liszt, mezőgazdasági előállításának integrális részeként lenne könnyen adaptálható.

A találmány tárgya eljárás legalább 80 °C olvadáspontú poli(hidroxi-alkanoát) elválasztására biomasszából, az eljárás a poli(hidroxi-alkanoát) extrahálása legalább 80 °C-on legalább egy PHA-oldó szerrel, amely acetone, benzol, butil-acetát, butil-propionát, dietil-karbonát, dietil-formamid, dimetil-karbonát, dimetil-szulfid, dimetil-formamid, etil-acetát, etilglükol-diacetát, metil-acetát, metil-etil-ke-ton, toluol, xilol vagy ezek egyike.

Egy ilyen eljárás kielégíti egy viszonylag egyszerű és gazdaságos eljárás követelményét a biológiai eredetű műanyagok kinyerésére nagyipari biológiai forrásokból.

Az 1. ábra a találmány egy megvalósításának vázlatát mutatja, amelyben az olaj és a PHA egy lépéses extrakcióját az oldószer sztrippelése követi.

Az 2. ábra a találmány egy megvalósításának vázlatát mutatja, amelyben az olaj és a PHA egy lépéses extrakcióját a PHA-nak egy PHA-kicsapó szerrel elindított kicsapata-sa követi.

Az 3. ábra a találmány egy megvalósításának vázlatát mutatja, amely az olaj és a PHA egymást követő kétlépéses extrakcióját tartalmazza.

A következő lista az alkalmazott kifejezések meghatározását tartalmazza.

„Alkenilcsoport” jelentése egy olyan szénlánc, amely előnyösen C₂–C₂₄, még előnyösebben C₂–C₁₉, és amely lehet egyenes, elágazott vagy ciklusos, előnyösen egyenes vagy elágazott, még előnyösebben egyenes; helyettesített (mono- vagy poli-) vagy helyettesítetlen; és egyszeresen telítetlen (azaz egy kettős vagy hármas kötés van a láncban), vagy többszörösen telítetlen (azaz két vagy több kettős kötés van a láncban, egy

vagy több hármas kötés van a láncban, vagy egy vagy több kettős és egy vagy több hármas kötés van a láncban), előnyösen egyszerűen telítetlen.

„Alkilcsoport” jelentése egy olyan szénlánc, amely előnyösen C_1-C_{24} még előnyösebben C_1-C_{19} és amely lehet egyenes, elágazott vagy ciklusos, előnyösen egyenes vagy elágazott, még előnyösebben egyenes; helyettesített (mono- vagy poli-) vagy helyettesítetlen; és telített.

A „tartalmaz” azt jelenti, hogy más lépéseket vagy más hatóanyagokat is hozzáadhatunk, amelyek nincsenek hatással a végső eredményre.

„Poli(hidroxi-alkanoát)” extrahálása biomasszából” a továbbiakban egy konkrét PHA-nak az extrakcióját jelenti, amelyet csak azt az egy PHA-t előállító biomassza termel, és az extrakció jelenti a PHA egy vagy több típusának az extrakcióját, amikor a biomassza a PHA egy vagy több típusát termeli.

„Poli(hidroxi-alkanoát)” és „PHA” olyan polimert jelent, amely az (a) általános képletű ismétlődő egységeket tartalmazza, ahol R jelentése előnyösen H, alkil- vagy alkenilcsoport; és m értéke 1–4. A poli(hidroxi-alkanoát) és a PHA kifejezés magában foglalja azokat a polimereket is, amelyek egy vagy több különböző ismétlődő egységeket tartalmaznak.

A találmány szerinti eljárással extrahálható PHA-k olvadáspontja („ T_m ”) legalább 80 °C vagy annál nagyobb. Előnyösen, az ilyen PHA-k legalább két véletlenszerűen ismétlődő monomeregységet tartalmaznak, amelyekben az első véletlenszerűen ismétlődő monomeregység a (b) általános képletű és amely képletben R^1 jelentése H, vagy C_1-C_2 alkilcsoport; n értéke 1 vagy 2; a második ismétlődő monomeregység a (c) általános képletű, amely képletben R^2 jelentése C_3-C_{19} alkilcsoport vagy C_3-C_{19} alkenilcsoport; és amelyben a véletlenszerűen ismétlődő monomeregység legalább 50%-a a (b) általános képletű ismétlődő monomeregység. Még előnyösebben a találmány szerinti eljárással extrahálható nagy kristályosságú fokú PHA-k közé tartoznak Noda az US 5942597, 5821299, 5747584, 5685756, 5602227, 6013590, 5990271, 5939467, 5899339, 5780368, 5653930, 6027787 és US Re36548 szabadalmi leírásokban, valamint Shiotani és Kobayashi US 5292860 számú szabadalmi leírásban ismertetett PHA-k.

„Oldószer” olyan anyagot jelent, amely egy másik anyagot (az oldandó anyag) feloldva molekuláris vagy ionos méreteiben képes egy egységesen diszpergált elegyet létrehozni.

„Nem oldószer” (nem oldószer jellegű hígítószer) (nonsolvent) egy olyan anyagot jelent, amely egy másik anyagot nem képes észrevehetően oldani.

„Kicsapószer” olyan anyagot jelent, amely egy másik anyag kicsapódását és/vagy egy oldószer szolvatálóképességét képes előidézni. Míg a kicsapószer nem oldószernek tekintjük, a nem oldószer nem mindig kicsapószer. Például a metanol és a hexán PHA-kicsapó szerek és PHA-t nem oldó szer is, míg az olaj PHA-t nem oldó szer, de nem hatékony PHA-kicsapó szer (noha extrém nagy koncentráció mellett az olaj az oldatból a PHA kicsapódását fogja okozni).

Minden százalékmegjelölés a teljes összetételre vonatkozó mol%-ot jelent, hacsak másként nem állapítjuk meg.

Minden arány tömegarányt jelent, hacsak másként nem állapítjuk meg.

A találmányunkat az alábbiakban ismertetjük részletebben.

Biomassza

Amely forrásokból a találmány szerinti eljárással kivonjuk a PHA-t magukba foglalják az egysejtű organizmusokat, mint a baktérium vagy gomba és a magasabb rendű organizmusokat mint a növények (esetben gyűjtőnévként „biomassza”-ként nevezzük). Miközben az ilyen biomasszákat nagyon sokféle organizmusok lehetnek, előnyösek a különösen a termelőt érdeklő konkrét PHA termelésére konkrétan tervezett genetikailag manipulált fajták. Ilyen genetikailag manipulált organizmusokat állítanak elő a PHA egy vagy több típusának előállításához szükséges genetikai információ beépítésével. Tipikusan az ilyen genetikai információk olyan baktériumokból származnak, amelyek a természetben PHA-t termelnek.

A találmányban alkalmazható növények közé tartozik bármely a PHA előállítására tervezetten létrehozott növény. Az előnyös növények közé tartoznak a mezőgazdasági termények, mint a gabonaszemek, az olajos magvak és a gumós növények; még előnyösebbek az avokádó, az árpa, a répák, a disznóbab (broad bean), a hajdina (buckwheat), a sárgarépa, a kókuszdió, a copra, a kukorica (maize), a gyapotmag, a tök (gourd), a lencsefélék (lentils), a limabab (lima bean), a köles, a (mung bean), a zab, az olajpálma, a borsó, a földimogyoró, a burgonya, a takarmánytök, a repcemag (canola), a rizs, a cirok (sorghum), a szójabab, a cukorrépa, a cukornád, a napraforgó, az édesburgonya, a dohány, a búza és a jamgumó. Az olyan módosított gyümölcsstermő növények hasznosak a találmány szerinti eljárásban, melyek közé tartoznak, minden korlátozás nélkül, az alma, a sárgabarack, a banán, a kantálupdinnye (cantaloupe), a cseresznye, a szőlő, a savanyú narancs (kumquat), a citrom, a citrus, a narancs, a papaja, az őszibarack, a körte, az ananász, a mandarin (tangerine), a paradicsom és a görögdió. Előnyösen a növényeket genetikailag tervezetten módosították a PHA-termelésre megfelelően a Poirer, Y., D. E. Dennis, K. Klomparens és C. Somerville, „Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plants”, Science, Vol. 256, pp. 520–523 (1992) kiadványban leírtaknak, a Somerville és tsi. 1995. február 23-án közzétett WO 95/05472 számú szabadalmi bejelentésében, valamint a Somerville és tsi. 1993. február 4-én közzétett WO 93/02187 számú szabadalmi bejelentésében leírtaknak. Különösen előnyös növények a PHA-termelésre genetikailag módosított szójabab, burgonya, gabona és kókuszdiónövények; még előnyösebb a szójabab.

A találmányban használható baktériumok közé tartoznak a PHA-termelésre genetikailag tervezetten módosított baktérium, akárcsak az olyan baktérium, amelyik eredetileg is PHA-t termel. Az ilyen baktériu-

mokra említenek példákat az E. A. Dawes, ed., NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences – Vol. 186, „Novel Biodegradable Microbial Polymers” Kluwer Academic Publishers (1990) kiadványban; Shiotani és Kobayashi 1994. március 8-án közreadott US 5292860, a Peoples and Sinskey 1993. október 5-én közreadott US 52504430, a Peoples and Sinskey 1993. szeptember 14-én közreadott US 5245023, a Peoples and Sinskey 1993. július 20-án közreadott US 5229279 számú szabadalmi leírásokban.

Oldószeres extrakció

A találmány tárgya olyan eljárás poli(hidroxi-alkanoát)-ok elválasztására biomassából, amely eljárás tartalmazza a poli(hidroxi-alkanoát) extrahálását legalább egy PHA-oldó szerrel, amelyet a következők közül választunk ki: aceton, benzol, butil-acetát, butil-propionát, dietil-karbonát, dietil-formamid, dimetil-karbonát, dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid, etil-acetát, etilenglikol-diacetát, metil-acetát, metil-etil-keton, toluol, xilol vagy ezek elegyei. Még előnyösebben a PHA-oldó szer aceton vagy etil-acetát; legelőnyösebben aceton.

PHA-kicsapó szert az eljárás bizonyos lépéseiben alkalmazhatunk, hogy a PHA-t kicsapjuk. Az ilyen kicsapószernek az eljárásban való alkalmazását az alábbiakban részletesebben megtárgyaljuk. Az előnyös PHA-kicsapó szerek közé tartozik, nem korlátozó jelleggel, a bután, a dietil-éter, diglicerid, etanol, zsír, heptán, hexán, metanol, monoglicerid, oktán, olaj, pentán, triglicerid, víz vagy ezek keverékei.

A PHA-oldó szert az eljárásban előnyösen megemelt hőmérsékleten használjuk, mert a PHA oldódási sebessége a PHA-oldó szerben magasabb hőmérsékleten lényegesen nagyobb. A PHA kivonását legfeljebb 80 °C-on (jellegzetesen a PHA olvadási hőmérséklete) végezzük, előnyösen 20 °C és 80 °C között; még előnyösebben 45 °C és a PHA-oldó szer forráspontja között; még előnyösebben 50 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten.

Előnyösen a PHA-t tartalmazó szilárd masszát az extrakció ideje alatt keverjük a PHA-oldó szerrel, mint hogy ez szintén gyorsítja a PHA oldódásának sebességét.

A PHA-oldó szer eltávolítása a PHA-t tartalmazó oldatból azt eredményezi, hogy a PHA kristályos szilárd anyagként véglegesen kicsapódik. Az oldószer sztrippelőműveletben, azonban a koncentrált PHA-oldat gyakran képez egy nagyon viszkózus folyadékot vagy néha gél; amelyet rendkívül nehéz feldolgozni. Amennyiben az oldat tartalmaz egy viszonylag kevésbé illékony PHA számára nem oldószer jellegű hígítószer a PHA-oldó szerhez és a PHA-hoz adagolva, a PHA a PHA-oldó szer eltávolítására kicsapódik és a PHA részére nem oldószer jellegű hígítószert szuszpenziót képez.

a. Olaj és PHA egy lépéses extrakciója, amelyet oldószer sztrippelés követ

A találmány egyik megvalósításában az eljárás tartalmaz egy a) lépést, amely PHA-t és olajat tartalmazó (például növényi anyag) biomassza kezelése PHA-oldó szerrel; egy b) lépést, amely az oldhatatlan egyéb

növényi anyag eltávolítása, miáltal visszamarad a PHA-oldó szerben feloldott poli(hidroxi-alkanoát) és olaj oldata; egy c) lépést, amely a PHA-oldó szer eltávolítása az oldatból, miáltal az olajban lévő poli(hidroxi-alkanoát) csapadékát kapjuk; és egy d) lépést, amely az olaj eltávolítása, miáltal visszamarad a poli(hidroxi-alkanoát).

Az 1. ábrán példaként bemutatjuk ezt a megvalósítási formát. Ez a megvalósítás egy egyszerű módszert ajánl mind az olaj, mind a PHA extrahálására egy, mindkét komponenst tartalmazó biomasszából. A biomasszát (például olajat és PHA-t tartalmazó szójabab) PHA-oldó szerrel hozzuk érintkezésbe. Ezután leválasztjuk a szilárd biomasszát, majd a PHA-oldó szert közvetlen sztrippeléssel eltávolítjuk az extrahált olajat és PHA-t tartalmazó, előzőekben kapott oldatból. Annak következtében, hogy a PHA-knak 80 °C vagy annál nagyobb T_m-jük (olvadáspontjuk) miatt általában oldhatatlanok olajban, az oldószer eltávolítása olajban lévő PHA-csapadékot eredményez. Az olajat és a PHA-t ezt követően, hagyományos módon például szűréssel szétválasztjuk.

b. Olaj és PHA egy lépéses extrakciója, amelyet egy nem oldószer jellegű hígítószerrel elindított csapadékképzés követ

A találmány másik megvalósítási formájában, az eljárás tartalmaz egy a) lépést, amely a PHA-t és olajat (például növényi anyag) tartalmazó biomassza kezelése a PHA-oldó szerrel; egy b) lépést, amely az oldhatatlan egyéb növényi anyag eltávolítása, miáltal visszamarad a PHA-oldó szerben feloldott poli(hidroxi-alkanoát) és olaj oldata; egy c) lépést, amely az oldat kezelése PHA-kicsapó szerrel, miáltal a poli(hidroxi-alkanoát) csapadéka képződik; egy d) lépést, amely az oldatban feloldott PHA-kicsapó szer és olaj eltávolítása, miáltal poli(hidroxi-alkanoát) marad vissza. Adott esetben a PHA-oldó szert és a PHA-kicsapó szert ezt követően sztrippeléssel eltávolíthatjuk az olajból.

Ezt a megvalósítási formát a 2. ábrán példaként bemutatjuk. Ebben a megvalósítási formában az olajat és PHA-t tartalmazó biomasszát (például szójabab) csak egyszer érintkeztetjük PHA-oldó szerrel, mint például acetonnal, amely jó oldószer mind az olajnak, mind a PHA-nak. Egy PHA-kicsapó szert (például hexán) hozzáadva az olajat és a PHA-t tartalmazó extrakciós oldathoz a PHA csapadékához jutunk. A felülúszó, PHA-oldó szert, PHA-kicsapó szert és olajat tartalmazó elegyet eltávolítva kiterméljük a PHA-t. A PHA-oldó szert és a PHA-kicsapó szert ezután sztrippeléssel eltávolítva a felülúszó oldatból megkapjuk az olajat. A PHA-oldó szert és a PHA-kicsapó szert ezután egymástól elválaszthatjuk és újra felhasználhatjuk.

Az előnyös PHA-kicsapó szerek elegyíthetők a PHA-oldó szerrel. Az előnyös PHA-kicsapó szerek közé tartozik a dietil-éter, diglicerid, etanol, zsír, heptán, hexán, metanol, monoglicerid, olaj, triglicerid, víz vagy ezek keverékei. A még előnyösebb kicsapószer az, amelyek elegyíthetők olajban, mint a dietil-éter, diglicerid, etanol, zsír, heptán, hexán, metanol, mo-

noglicerid, olaj, triglicerid vagy ezek keverékei; még előnyösebb a hexán és a metanol.

c. *Olaj és PHA kétlépéses egymást követő extrakciója*

A találmány egy másik megvalósítása szerinti eljárás tartalmaz egy a) lépést, amely a PHA-t és olajat (például növényi anyag) tartalmazó biomassza kezelése egy, a poli(hidroxi-alkanoát)-ot nem oldó olajoldó szerrel; egy b) lépést, amely az olajoldó szernek és az abban oldott olajnak az eltávolítása, miáltal visszamarad az egyéb, nem oldódó növényi anyag; egy c) lépést, amely az olajoldó szerrel kezelt biomassza (azaz zsírtalanított biomassza) kezelése PHA-oldó szerrel; d) lépést az oldhatatlan növényi anyagok eltávolítására és ezáltal visszamarad a PHA-oldó szer és az abban feloldott PHA; és e) lépést a PHA-oldó szer sztrippeléssel történő eltávolítására, amely következtében visszamarad a PHA.

Ezt a megvalósítási formát a 3. ábrán példaként szemléltetjük. A biomasszát (például szójabab) először egy olajoldó szerrel (például hexán) érintkeztetjük, amely nem oldja a PHA-t. Ennek következtében az első művelet csak az olajos részt távolítja el. Az olajoldó szert ezután sztrippeléssel eltávolítjuk az olajról, hogy a további olajextrahálás ismételtelen fel tudjuk használni. A száraz, zsírtalanított szójababot egy PHA-oldó szerrel érintkeztetjük. A második extrakciós lépés a zsírtalanított szójababból eltávolítja a PHA-t. A PHA-oldó szert sztrippeléssel eltávolítjuk a PHA extrakciós oldatból visszahagyva a szilárd PHA-t.

Az előnyös olajoldó szerek közé tartozik a bután, a dietil-éter, diglicerid, etanol, zsír, heptán, hexán, metanol, monoglicerid, oktán, olaj (eltérő minőségű, mint az extrahált olaj), pentán, triglicerid vagy ezek keverékei. Az előnyös olajoldó szerek illékonyabbak, mint az extrahálendő olaj, hogy megkönnyítse az ezt követő sztrippelését az extrahált olajból. Még előnyösebb olajoldó szer a hexán.

A találmány előzőekben ismertetett megvalósításai több meglepő előnye közé tartozik, hogy lehetőség van kristályosítható, magas olvadáspontú (80 °C vagy annál nagyobb) PHA extrahálására halogéntartalmú oldószerek alkalmazása nélkül és az olaj hatékony egyidejű kivonására. A találmány szerint alkalmazott PHA-oldó szerek, mint az acetone és etil-acetát nem drágák, biztonságosak és még megújítható forrásokból is könnyen beszerezhetők. Ezek a PHA-oldó szerek a környezetre is, különösen a föld ózonrétegére sokkal kevésbé veszélyesek mint a halogéntartalmú vegyszerek, amelyeket tipikusan használnak PHA-k kivonására baktériumból.

A viszonylag magas olvadáspontú kristályos polimerekhez megfelelő oldószerek felismerése nem egyszerű feladat. A legtöbb kis molekulatömegű vegyületől és nem kristályosítható amorf polimertől eltérően a kristályos polimerek oldhatóságát nem lehet megjósolni az általában használt egyszerű kritériumokból, mint például a kémiai felépítés hasonlósága vagy a refraktív indexek, dielektromos állandók vagy az oldhatósági paraméterek összehasonlítása. Arra, hogy lehetetlen a kristályos polimerek oldhatóságát megjósolni, jó példa a lineáris polietilén jól ismert oldhatatlansága hexánban, ahol

mindkét vegyület azonos szénhidrogén ismétlődő egységekből épül fel. Hasonlóan, a kristályos alifás poliszterek úgy mint az izotaktikus poli(3-hidroxi-butirát) és a poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-valerát) nem oldódik észrevehetően etil-acetátban vagy acetoneban, annak ellenére, hogy ezen vegyületek kémiai szerkezete bizonyos molekuláris affinitást sugall. Így előre nem látható felismerés, hogy a közepes méretű elágazások kis mennyiségű tartalmazó kristályos PHA könnyen oldódik ilyen oldószerekben valóban meglepő.

További meglepő előnyöket valósítunk meg, amikor a PHA kivonását az olaj kivonásával összekapcsolva hajtjuk végre. Az olaj kezdetben egy elegyíthető koszolvensként szolgál a PHA extrakciójának gyorsítására. Azonban az illékony PHA-oldó szer eltávolítására az olaj később hatékony szuszpenziós közegként viselkedik a PHA-csapadék számára korlátozva a PHA-oldó szer oldóhatását. A koncentrált oldattal összehasonlítva egy nem oldószert jellegű hígítószertben lévő szilárd polimer szuszpenziójának sokkal kisebb látszólagos viszkozitása van, lehetővé téve a kiváló feldolgozhatóságot. A súlyos géjesedési problémák megszüntetése, amelyekkel gyakran találkozunk az oldószerek a koncentrált polimeroldatból történő sztrippelése során, a találmány egy váratlan és jelentős előnye.

A következő példák a továbbiakban ismertetik és demonstrálják az előnyös megvalósításokat a találmány oltalmi körén belül. A példákat kizárólag csak illusztrálás céljából adtuk meg, és nem kívánjuk a találmányunkat elhatárolni számos megvalósítási lehetőségtől anélkül, hogy eltávolodnánk a találmány szellemétől és oltalmi körétől.

1. példa

Extrahálás és az azt követő oldószersztrippelés

Növényi olaj és 7,5% 3-hidroxi-hexanoát ismétlődő egységeket tartalmazó poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-hexanoát) tartalmú 60 g szójababmintát egy egészen kis mennyiségű (kb. 0,1 g) növényi olajat tartalmazó 600 ml acetonnal töltött zárt edénybe tettünk és 55 °C-on 3 órán keresztül kevertettük. Az extrahált olajat és PHA-t tartalmazó acetone oldatot ezután egy dróthálós szűrő segítségével leszivattuk a szójababról. A növényi olajat, poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-hexanoát)-ot és acetone tartalmazó extrakciós oldatot egy gőzfűtésű edénybe tettük az illékony acetone ledesztillálására, amelyet vizes hűtővel gyűjtöttünk össze. Az acetone eltávolítása után a poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-hexanoát) szilárd pelyhes csapadéka jelent meg az olajban, amelyet egy finom szűrő segítségével leszivattunk, kinyerve 7 g növényi olajat. A polimer pelyheket az előzőekben összegyűjtött hideg acetone mostuk eltávolítva az olajmaradékot, majd ezután 6 g kristályos poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-hexanoát)-ot kitermelve megszáritottuk. A mosásra használt acetone, amely ezután kismennyiségű olajat is tartalmazott a továbbiakban felhasználtuk a további olaj és poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-hexanoát) extrahálására.

2. példa

Extrahálás és az azt követő nem oldószeres csapadékképzés

Növényi olaj és 5% 3-hidroxi-oktadekanoát ismétlődő egységeket tartalmazó poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-oktadekanoát) tartalmú 60 g szójababmintát 600 ml acetonnal töltött zárt edénybe tettünk és 55 °C-on 3 órán keresztül kevertettük. Az extrahált olajat és PHA-t tartalmazó acetonos oldatot ezután egy dróthálós szűrő segítségével leszívattuk a szójababról. Ehhez az oldathoz 800 ml hexánt adtunk a poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-oktadekanoát) csapadékképződésének elindítására. A polimer pelyhes csapadékot ezután a felúszó oldattól egy finom szűrő segítségével elválasztottuk és 5 g poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-oktadekanoát) kinyerve megszáritottuk. A növényi olajat, acetont és hexánt tartalmazó oldatot egy gőzfűtésű edénybe tettük az acetont és hexánt illékony elegyének ledesztillálására, amelyet vizes hűtővel gyűjtöttünk össze, hogy később tiszta hexánra és acetonra válasszuk szét. A hexán és acetont eltávolítása után 7 g növényi olajat gyűjtöttünk össze.

3. példa

Kétlépéses extrakció

Növényi olaj és 6% 3-hidroxi-oktanoát ismétlődő egységeket tartalmazó poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-oktanoát) tartalmú 60 g szójababmintát 600 ml hexánnal töltött zárt edénybe tettünk és 2 órán keresztül kevertettük. Az extrahált olajat tartalmazó hexános oldatot ezután egy dróthálós szűrő segítségével leszívattuk a szójababról. Az oldatot ezután egy gőzfűtésű edénybe tettük a hexán ledesztillálására, amelyet vizes hűtővel gyűjtöttünk össze további felhasználásra. A zsírmesztett szójababot 600 ml acetonnal töltött zárt edénybe helyeztük és 55 °C-on 3 órán keresztül kevertettük. A PHA-t tartalmazó acetonos oldatot ezután egy dróthálós szűrő segítségével leszívattuk a szójababról. Az oldatot ezután egy gőzfűtésű edénybe tettük az acetont ledesztillálására, amelyet vizes hűtővel gyűjtöttünk össze további felhasználásra. Az acetont eltávolítása után 6 g szilárd poli(3-hidroxi-butirát-ko-3-hidroxi-oktanoát)-kristályt gyűjtöttünk össze.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás legalább 80 °C olvadáspontú poli(hidroxi-alkanoát) elválasztására poli(hidroxi-alkanoát)-tartalmú biomasszából, *azzal jellemezve*, hogy a poli(hidroxi-alkanoát)-ot legfeljebb 80 °C-on legalább egy poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel extraháljuk, amely acetont, benzol, butil-propionát, dietil-karbonát, dietil-formamid, dimetil-karbonát, dimetil-szulfid, dimetil-formamid, etil-acetát, etilén-glikol-diacetát, metil-acetát, metil-etil-keton, toluol vagy xilol vagy ezek elegye.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az extrahált biomassza baktérium- vagy növényi anyag-eredetű.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a biomasszaként olajtartalmú növényi anyagot extrahálunk, és

5 a) a növényi anyagot a poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel kezeljük;

b) eltávolítjuk a nem oldódó növényi anyagot, miáltal poli(hidroxi-alkanoát) és a poli(hidroxi-alkanoát) oldószerben feloldott olaj oldata marad vissza;

10 c) eltávolítjuk a poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel az oldatból az olajban a poli(hidroxi-alkanoát) csapadékát képezve; és

d) eltávolítjuk az olajat, miáltal a poli(hidroxi-alkanoát) marad vissza.

15 4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a biomasszaként olajtartalmú növényi anyagot extrahálunk, és

a) a növényi anyagot poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel kezeljük;

20 b) eltávolítjuk a nem oldódó növényi anyagot, miáltal visszamarad a poli(hidroxi-alkanoát) és a poli(hidroxi-alkanoát) oldószerben feloldódott olaj oldata;

c) az oldatot poli(hidroxi-alkanoát) kicsapószerrel kezelve kicsapjuk a poli(hidroxi-alkanoát)-ot;

25 d) eltávolítjuk a poli(hidroxi-alkanoát) kicsapószerrel, a poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel és az abban feloldódott olajat, miáltal visszamarad a poli(hidroxi-alkanoát);

30 e) a poli(hidroxi-alkanoát)-ot és poli(hidroxi-alkanoát) kicsapószerrel sztrippeléssel eltávolítjuk az oldatból, miáltal visszamarad a poli(hidroxi-alkanoát).

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a biomasszaként olajtartalmú növényi anyagot extrahálunk, és

35 a) a növényi anyagot egy olajoldó szerrel kezeljük, amely nem oldja a poli(hidroxi-alkanoát)-ot;

b) eltávolítjuk az olajoldó szerrel és az abban feloldott olajat;

40 c) a biomasszát poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel kezeljük;

d) eltávolítjuk a nem oldódó növényi anyagot, miáltal visszamarad a poli(hidroxi-alkanoát) oldószer és az abban feloldott poli(hidroxi-alkanoát) oldata;

45 e) a poli(hidroxi-alkanoát) oldószerrel sztrippeléssel eltávolítjuk az oldatból, miáltal visszamarad a poli(hidroxi-alkanoát).

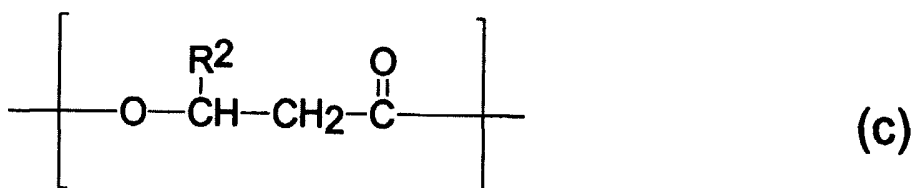
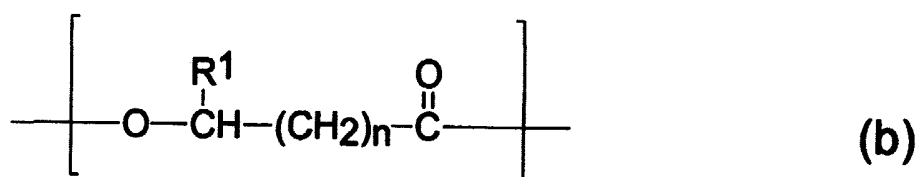
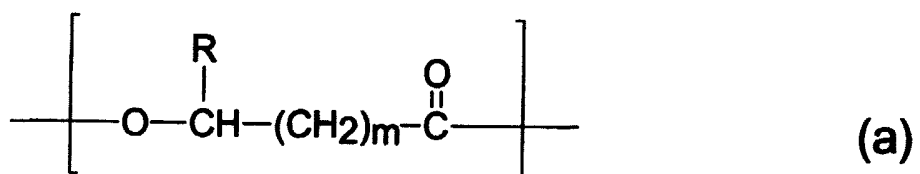
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan poli(hidroxi-alkanoát)-ot különítünk el, amely legalább két véletlenszerűen ismétlődő monomeregységet tartalmaz, amelyekben az első véletlenszerűen ismétlődő monomeregység a (b) általános képletű és amely képletben R^1 jelentése H, vagy C_1-C_2 alkilcsoport; n értéke 1 vagy 2; a második ismétlődő monomeregység a (c) általános képletű, amely képletben R^2 jelentése C_3-C_{19} alkilcsoport vagy C_3-C_{19} alkenilcsoport; és amelyben a véletlenszerűen ismétlődő monomeregység legalább 50%-a a (b) általános képletű ismétlődő monomeregység.

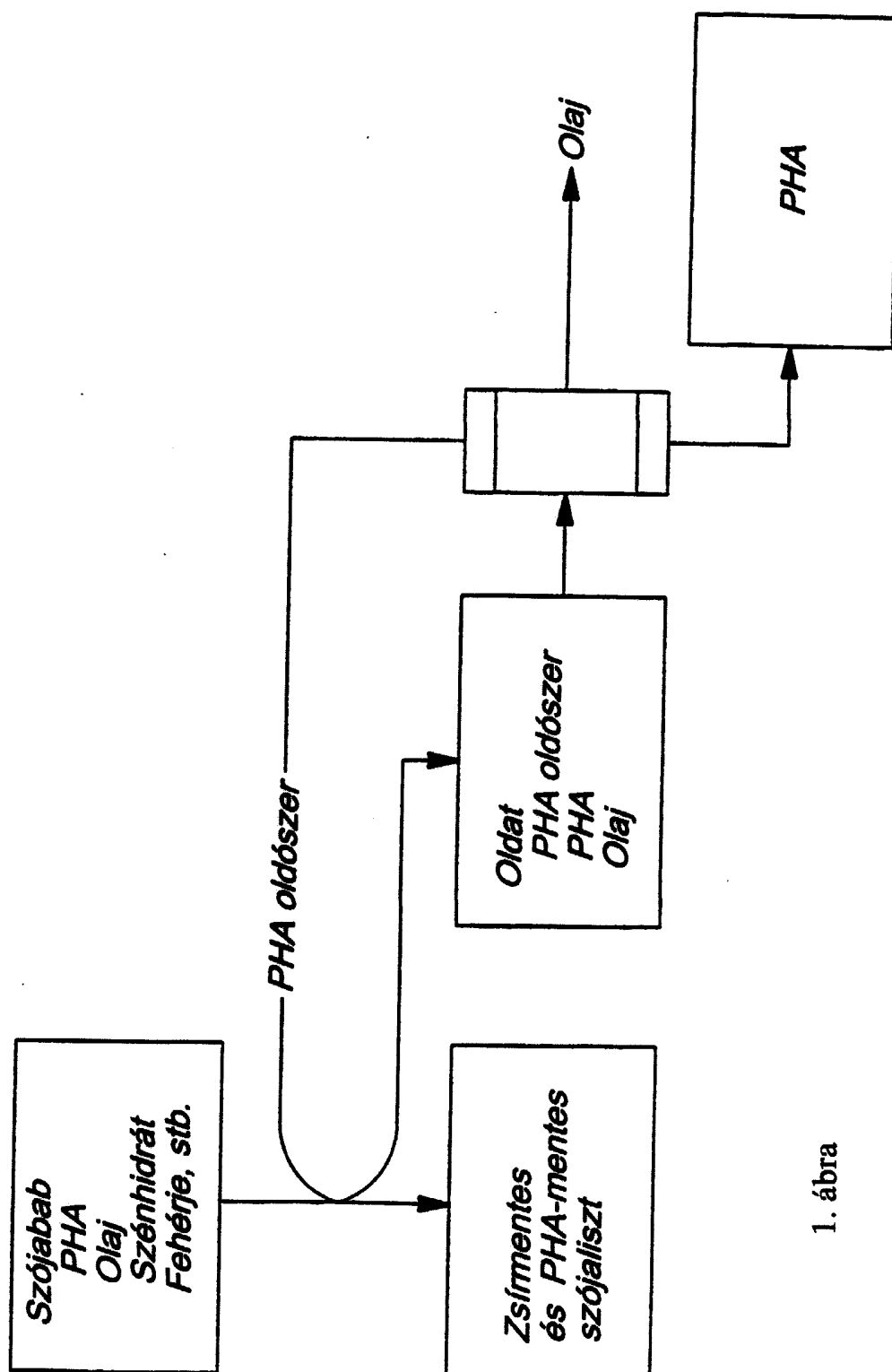
7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a PHA-oldó szerként acetont vagy etil-acetátot használunk.

8. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a poli(hidroxi-alkanoát) kicsapószerként dietil-étert, etanolt, zsírt, heptánt, hexánt, metanolt, olajat, trigliceridet, vizet vagy elegyüket használjuk.

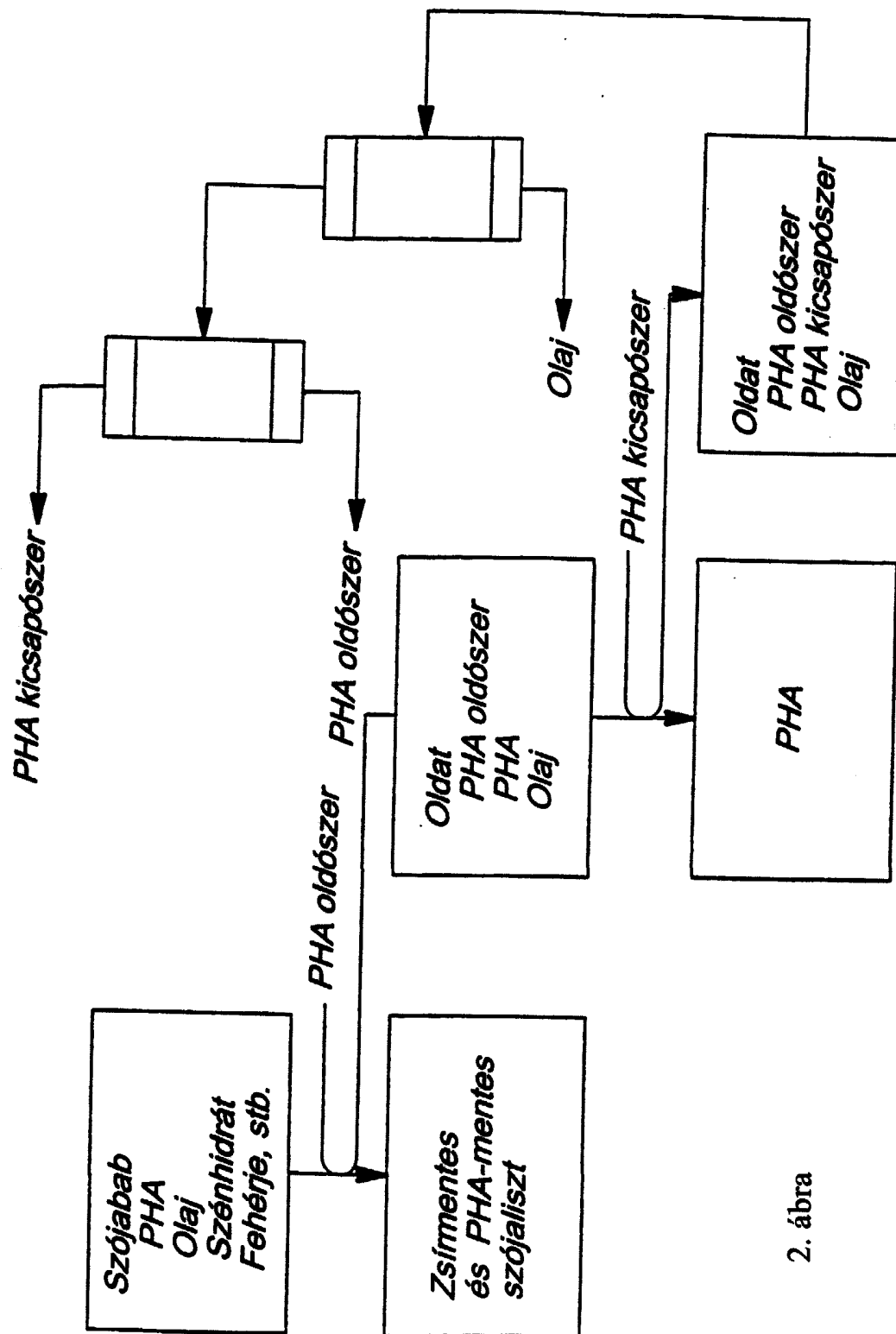
9. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, 5
hogy az olajoldó szerként butánt, dietil-étert, diglicer-

det, etanolt, zsírt, heptánt, hexánt, metanolt, monogliceridet, oktánt, a növényi anyagból származó olajtól eltérő minőségű olajat, pentánt, trigliceridet vagy ezek elegyét használjuk.

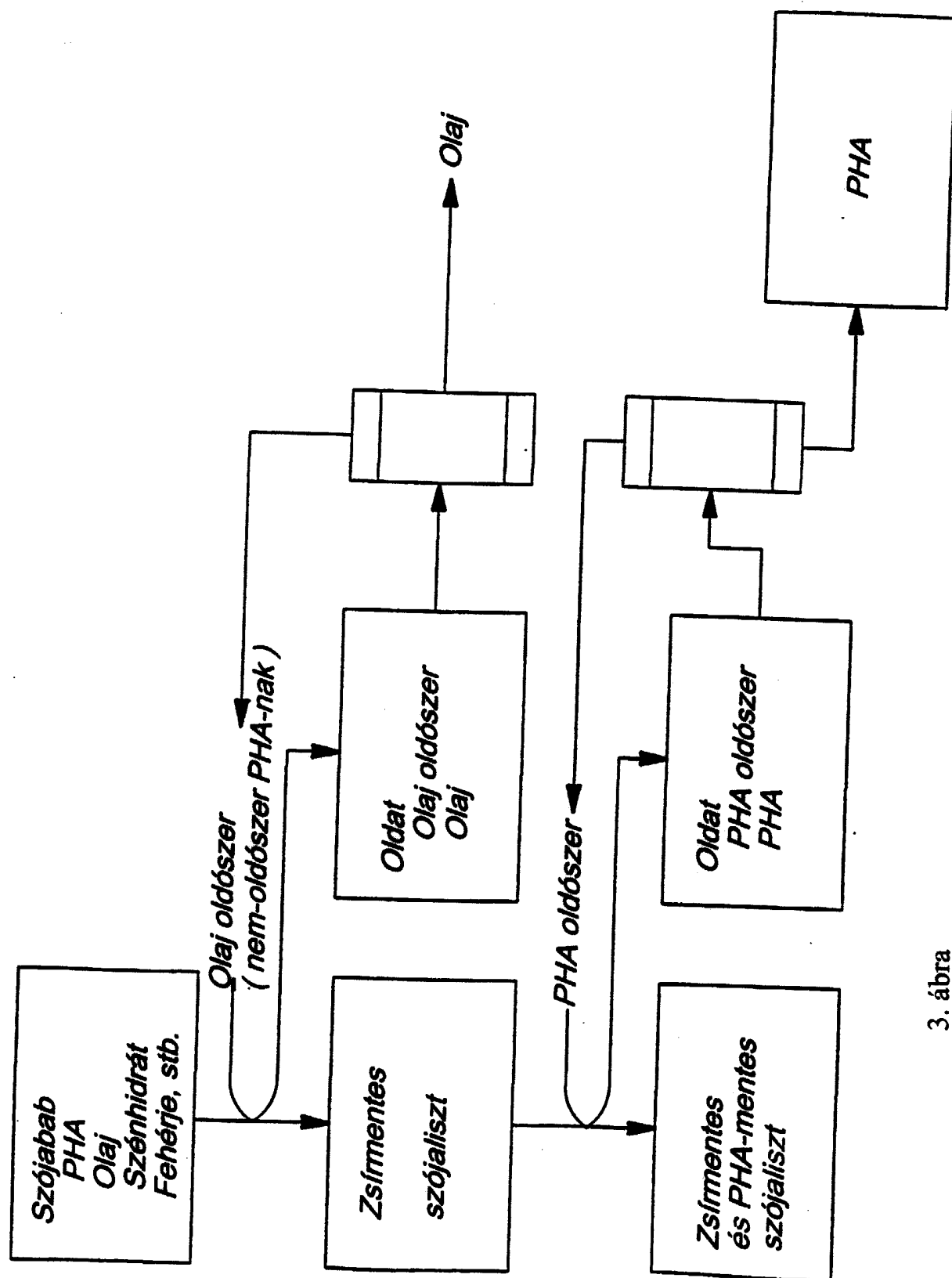




1. ábra



2. ábra



3. ábra