

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/58

C08G 63/06 C08G 63/89



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310101218.8

[43] 公开日 2005 年 1 月 19 日

[11] 公开号 CN 1566068A

[22] 申请日 1996. 8. 16

[21] 申请号 200310101218.8

分案原申请号 96196423.5

[30] 优先权

[32] 1995. 8. 21 [33] US [31] 60/002,578

[32] 1996. 2. 16 [33] US [31] 08/601,316

[71] 申请人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 艾萨奥·诺达 李·A·谢克特曼

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 3 页

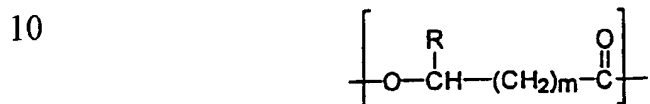
[54] 发明名称 从生物质中溶剂提取多羟基链烷酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从生物质中分离多羟基链烷酸酯的方法，该方法包括用至少一种 PHA 溶剂提取多羟基链烷酸酯，该溶剂选自由以下化合物所组成的一组物质中：丙酮、乙腈、苯、乙酸丁基酯、丙酸丁基酯、 β -丁内酯、 γ -丁内酯、碳酸二乙基酯、二乙基甲酰胺、碳酸二甲基酯、琥珀酸二甲基酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙二醇二乙酸酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、1,4-二噁烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯以及它们的混合物。

ISSN 1008-4274

- 1、一种从包含多羟基链烷酸酯的生物物质中分离多羟基链烷酸酯的方法，其特征在于在 20-80℃ 的温度下，用至少一种 PHA 溶剂提取多羟基链烷酸酯，
- 5 所述的 PHA 溶剂选自：丙酮、苯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、碳酸二乙酯、二乙基甲酰胺、碳酸二甲酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯以及它们的混合物；其中所述的多羟基链烷酸酯的熔化温度是 80℃ 或更高；并且其中该多羟基链烷酸酯包含下面的重复单元：



这里，R 为 H、烷基或链烯基；而且 m 为 1-4。

- 2、权利要求 1 的方法，其中该 PHA 溶剂选自：丙酮、乙酸甲酯、甲苯、
- 15 甲基乙基酮、乙酸乙酯以及它们的混合物。

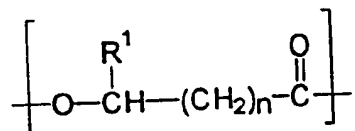
3、权利要求 2 的方法，其中该 PHA 溶剂是丙酮。

4、权利要求 2 的方法，其中该 PHA 溶剂是乙酸乙酯。

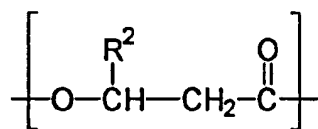
5、权利要求 1 的方法，其中所述的生物物质是植物物料。

6、权利要求 1 的方法，其中所述的生物物质是细菌。

- 20 7、权利要求 5 的方法，其中该多羟基链烷酸酯包括至少两个无规的重复单体单元，其中第一种无规的重复单体单元具有以下结构：



- 25 这里 R¹ 是 H 或 C₁ 到 C₂ 的烷基，n 是 1 或 2；第二种无规的重复单体单元具有以下结构：



- 30 这里 R² 是 C₃ 至 C₁₉ 的烷基或 C₃ 至 C₁₉ 的链烯基；并且其中至少 50% 的无规的重复单体单元，具有第一种无规的重复单体单元的结构。

8、权利要求 5 的方法，其中所述的植物物料还包括油；其中该方法包括：

a) 用 PHA 溶剂处理植物物料；

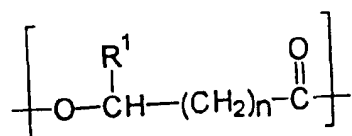
b) 除去不溶性的植物物料，剩下的是溶解于 PHA 溶剂里的多羟基链烷酸酯和油的溶液；

c) 从该溶液中除去 PHA 溶剂，得到多羟基链烷酸酯在油中的沉淀；并且

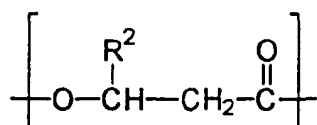
d) 除去所述的油，剩下的就是多羟基链烷酸酯。

9、权利要求 8 的方法，其中的 PHA 溶剂是乙酸乙酯。

10、权利要求 7 的方法，其中所述的多羟基链烷酸酯包括至少两种无规的重复单体单元，其中第一种无规的重复单体单元具有以下结构：



其中 R¹ 是 H 或 C₁ 至 C₂ 的烷基，n 是 1 或 2；第二种无规的重复单体单元具有以下结构：



其中 R² 是 C₃ 至 C₁₉ 的烷基或 C₃ 至 C₁₉ 的链烯基；其中至少 50% 的无规的重复单体单元，具有第一种无规重复单体单元的结构。

11、权利要求 5 的方法，其中所述的植物物料还包括油，其中该方法包括：

a) 用 PHA 溶剂处理该植物物料；

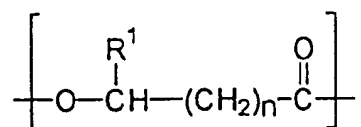
b) 除去不溶性的植物物料，剩下的是溶解于 PHA 溶剂里的多羟基链烷酸酯和油的溶液；

c) 用 PHA 沉淀剂处理该溶液，得到多羟基链烷酸酯的沉淀，所述 PHA 沉淀剂包括二乙基醚、甘油二酯、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、单酸甘油酯、油、甘油三酯、水或它们的混合物；

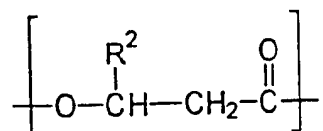
d) 除去所述的 PHA 沉淀剂、PHA 溶剂和溶解于其中的油，剩下的是多羟基链烷酸酯。

12、权利要求 11 的方法，其中所述的多羟基链烷酸酯包括至少两种无

规的重复单体单元, 其中第一种无规的重复单体单元具有以下结构:



- 5 其中 R^1 是 H 或 C_1 至 C_2 的烷基, n 是 1 或 2; 第二种无规的重复单体单元具有以下结构:



- 10 其中 R^2 是 C_3 至 C_{19} 的烷基或 C_3 至 C_{19} 的链烯基; 其中至少 50% 的无规的重复单体单元, 具有第一种无规的重复单体单元的结构。

13、权利要求 11 的方法, 其中所述的 PHA 沉淀剂是二乙基醚、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、油、甘油三酸酯、水或它们的混合物。

14、权利要求 11 的方法, 还包括从油中洗提 PHA 溶剂和 PHA 沉淀剂。

- 15 15、权利要求 5 的方法, 其中所述的植物物料还包括油, 其中该方法包括;

a) 用不溶解多羟基链烷酸酯的油溶剂处理该植物物料;

b) 除去油溶剂和其中溶解的油;

c) 用 PHA 溶剂处理该生物质;

- 20 d) 除去不溶的植物物料, 剩下的是 PHA 溶剂与溶于其中的 PHA 的溶液;
并且

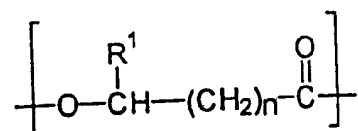
e) 从溶液中洗提 PHA 溶剂, 剩下的是多羟基链烷酸酯。

16、权利要求 15 的方法, 其中所述的 PHA 溶剂是丙酮。

17、权利要求 15 的方法, 其中 PHA 所述的溶剂是乙酸乙酯。

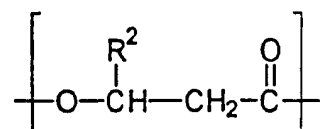
- 25 18、权利要求 15 的方法, 其中所述的油溶剂是丁烷、乙醚、甘油二酯、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、甘油单酯、辛烷、与来自植物物料的油相比不同等级的油、戊烷、甘油三酯或它们的混合物。

19、权利要求 15 的方法, 其中所述的多羟基链烷酸酯包括至少两种无规的重复单体单元, 其中第一种无规的重复单体单元具有以下结构:



其中 R^1 是 H 或 C_1 至 C_2 的烷基, n 是 1 或 2; 第二种无规的重复单体单元具有以下结构:

5



其中 R^2 是 C_3 至 C_{19} 的烷基或 C_3 至 C_{19} 的链烯基; 其中至少 50% 的无规的重复单体单元, 具有第一种无规的重复单体单元的结构。

10

20、由权利要求 1 的方法提取的多羟基链烷酸酯。

21、由权利要求 8 的方法提取的多羟基链烷酸酯。

22、由权利要求 11 的方法提取的多羟基链烷酸酯。

23、由权利要求 15 的方法提取的多羟基链烷酸酯。

从生物质中溶剂提取多羟基
链烷酸酯的方法

5

本申请是申请日为19960816、申请号为96196423.5、发明名称为“从生物质中溶剂提取多羟基链烷酸酯的方法”的发明专利申请的分案申请。

本发明涉及从其它生物质组分中提取特定组分的方法。特别是，本发明涉及从例如植物或细菌的生物体系中通过溶剂提取多羟基链烷酸酯的方法。

- 10 一般，利用已知的合成方法可以从石油化学原料制备商品聚合物。但是，近期技术的进步已经给生产商品聚合物的原料带来新的希望。特别是利用活的生物体包括经遗传控制的细菌和庄稼植物来制备塑性树脂（“生物塑料”），即设计用来制备例如多羟基链烷酸酯(PHA)的聚合物；很多自然中能产生PHA的细菌也是PHA未来的原料。（例如参见：Poirier, Y., D.E. Dennis, K.
- 15 Klomprens and C. Somerville, “polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plants”（用转基因植物制备生物可降解的热塑塑料—多羟基丁酸酯），Science, Vol. 256, pp. 520-523 (1992)；1995年2月23日公开的世界专利申请公开号WO No. 95/05472；1993年2月4日公开的世界专利申请公开号WO No. 93/02187；Novel Biodegradable
- 20 Microbial Polymers (新颖的生物可降解微生物聚合物), E. A. Dawes 等, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences-Vol., 186, Kluwer Academic Publishers (1990)）。在例如农业生产的大批量生产中，从生物质碎片中收获和纯化这样的生物塑料是决定这项技术是否实际可行的关键的一步。

- 25 从例如农业作物的大量生物原料中分离例如PHA的聚合类脂(polymeric lipids)并不是一件轻而易举的事情。广泛用于提取低分子量类脂的常规分离方法在树脂分离法的应用中并不实际。例如，简单的机械压榨不现实，因为不同于从含油种子中分离植物油，经机械压榨法不能把固体塑料从作物中挤压出来。

- 原则上，通过沉积法应该能够分离PHA，但是实际上，在液体悬浮介质
- 30 中的简单的重力(1-G 力)沉降很不现实，因为沉降率极低。另外，这么少的沉降容易被PHA细颗粒的布朗运动破坏，这种布朗运动是由包在PHA颗粒周

围的悬浮液体分子的热波动引起的。而且，沉淀如此细的 PHA 颗粒需要延长沉淀时间，这样就产生细菌感染的问题，结果导致悬浮颗粒的生物降解。

对于从农业作物中大量分离 PHA，已知的溶剂提取法也不现实。常用的从细菌中提取 PHA 的溶剂是氯仿。利用其它卤代烃溶剂也有所记载，例如
5 二氯甲烷、二氯乙烷和氯丙烷（例如参见：U.S.4,562,245, Stageman, 1985 年 12 月 31 日出版；US、4,324,907, Senior, Wright 和 Alderson, 1982 年 4 月 13 日出版；U.S. 4,310,684, Vanlautem 和 Gilain, 1982 年 1 月 12 日出版；U.S.4,705,604, Vanlautem 和 Gilain, 1987 年 11 月 10 日出版；EP036699, Holmes 和 Wright, 1981 年 9 月 3 日公开；德国专利申请 239609, Schmidt,
10 Schmiechen, Rehm 和 Trennert, 1986 年 1 月 10 日公开）。但是，这些溶剂对健康和环境都有潜在的危害，结果是人们不愿意大量使用这些溶剂，尤其是在收获地带。

根据上述内容，人们需要一种简单而又经济的从大量生物原料中回收生物塑料的方法。该方法最好易适合成为相关商品农业生产例如含油种子情况
15 下的油和谷物的整体的一部分。

因此，本发明的一个目的是提供一种从生物质中回收生物塑料的方法。

对于本领域的技术人员来说，本发明的上述和其它目的将从阅读以下描述和所附的权利要求中得以清楚地理解。

一种从生物质中分离多羟基链烷酸酯的方法，该方法包括用至少一种
20 PHA 溶液提取多羟基链烷酸酯，该溶剂选自由以下化合物所组成的一组物质：丙酮、乙腈、苯、乙酸丁基酯、丙酸丁基酯、 β -丁内酯、 γ -丁内酯、碳酸二乙基酯、二乙基甲酰胺、碳酸二甲基酯、琥珀酸二甲基酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙二醇二乙酸酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯以及它们的混合物。

25 该方法满足了从大量生物原料中回收生物塑料所要求的相对简单、对环境作用温和以及经济的需要。

图 1 表示的是本发明一个实施方案的示意图，包括油和 PHA 的一步提取、随后的溶剂洗提。

图 2 表示的是本发明一个实施方案的示意图，包括油和 PHA 的一步提
30 取、随后 PHA 沉淀剂引发的 PHA 沉淀步骤。

图 3 表示的是本发明一个实施方案的示意图，包括油和 PHA 的两步连续

提取。

下面是本发明所用的术语的定义。

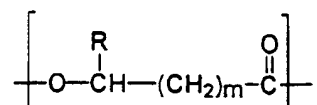
- “链烯基”是指一条含碳链，优选从约 C2 到约 C24，较优选从约 C2 到约 C19；可以是直链、支链或环状的，优选是直链或支链，较优选是直链；
- 5 是取代（一取代或多取代）的或未取代的；是单不饱和的（即在链上有一个双键或三键）；或多不饱和的（即在链上有两个或多个双键，在链上有两个或多个三键，或者在链上有一个或多个双键和一个或多个三键），优选是单不饱和的。

- “烷基”是指一条含碳链，优选从约 C1 到约 C24，较优选从约 C1 到约 C19；可以是直链、支链或环状的，优选是直链或支链，较优选是直链；是取
- 10 代（一取代或多取代）的或未取代的；并且是饱和的。

“包括”是指可以加入不影响最终结果的其它步骤和其它成分。该术语包含了术语“由……组成”和“基本由……组成”。

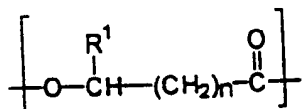
“从生物质中提取多羟基链烷酸酯”是指从产生单一 PHA 的生物质中提取特定 PHA，除此之外还指的是当生物质产生多种 PHA 时提取一种或多种 PHA。

- 15 “多羟基链烷酸酯”和“PHA”是指包括下面重复单元的聚合物：

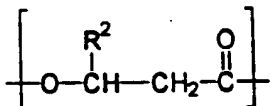


其中 R 优选为 H、烷基或链烯基；m 从约 1 到约 4。术语多羟基链烷酸酯和 PHA 包括含有一个或多个不同重复单元的聚合物。

- 20 能经本发明的方法提取的 PHA 优选的熔化温度（“T_m”）是约 80℃ 或更高。PHA 优选包括至少两个无规重复单体单元，其中第一个无规重复单体单元具有下列结构：



- 25 其中 R¹ 是 H 或 C1 到 C2 的烷基；n 是 1 或 2；第二个无规重复单体单元具有下列结构：



- 其中 R² 是 C3 到 C19 的烷基或 C3 到 C19 的链烯基；其中至少 50% 的无规
- 30 重复单体单元具有第一种无规重复单体单元的结构。更优选的经本发明方法可提取的高结晶度 PHA 的例子包括记载在以下专利文献中的那些物质：1995

年6月6日 Noda 申请的美国申请序号 08/465,046; 1995年4月13日 Noda 申请的美国申请序号 08/422,008; 1995年6月5日 Noda 申请的美国申请序号 08/422,009; 1995年6月6日 Noda 申请的美国申请序号 08/467,373; 1994年1月28日 Noda 申请的美国申请序号 08/188,271; 1995年6月6日 Noda 申请的美国申请序号 08/469,969; 1995年6月7日 Noda 申请的美国申请序号 08/472,353; 1995年6月6日 Noda 申请的美国申请序号 08/469,269; 1994年3月8日出版的 Shiotani 和 Kobayashi 的美国专利 5,292,860。

“溶剂”是指能够溶解另一种物质(溶质)以形成分子或离子大小水平的均匀分散的混合物(溶液)的物质。

10 “非溶剂”是指不能明显溶解另一种物质的物质。

“沉淀剂”是指能够引发另一种物质沉淀和/或削弱溶剂的溶解能力的物质。尽管沉淀剂也被认为是一种非溶剂,但是非溶剂并不总是沉淀剂。例如,甲醇和己烷是 PHA 沉淀剂和 PHA 非溶剂;相反,油是 PHA 非溶剂,但是它不是很有效的 PHA 沉淀剂(尽管在极高的浓度下,油也将导致 PHA 从溶液中沉淀出)。

15 除非特别指出,本发明所有百分数以全部组合物的摩尔百分数计算(mol %)。

除非特别指出,本发明所有比例都以重量之比计算。

下面详细记载了本发明有关的产品和其制备方法。

20

生物质

通过本发明的方法提取 PHA 的原料包括单细胞生物体例如细菌或真菌和高级的生物体如植物(本发明中,总称作“生物质”)。尽管这些生物质可以是野生的生物体,但优选是那些经遗传控制的有利于培育者而专门设定作为制备特定 PHA 的品种。通过引入制备一种或多种 PHA 所必须的遗传信息而制得这种经遗传控制的生物体。一般,这些遗传信息来自自然产生 PHA 的细菌。

用于本发明的植物包括设定制备 PHA 的任何经遗传设计的植物。优选的植物包括农作物,例如谷物、含油种子和块茎植物;较优选的是:鳄梨、大麦、甜菜、蚕豆、荞麦、胡萝卜、椰子、干椰子仁、玉米、棉籽、瓜类(葫芦)、小扁豆、利马豆、小米、绿豆、燕麦、油棕(oil palm)、豌豆、花生、马铃薯、南瓜、菜籽(例如, canola)、大米、高粱、大豆、制糖甜菜、糖甘蔗、

向日葵、甘薯(sweetpotato)、烟草、小麦和山药(yam)。用于本发明方法的改变遗传的带果实的植物包括但不限于：苹果、杏、香蕉、糙皮甜瓜(cantaloupe)、樱桃、葡萄、金柑、柠檬、莱母酸橙(lime)、橙、番木瓜、桃、梨、菠萝、红桔、番茄和西瓜。优选的植物是为制备 PHA 经遗传设计的，
5 这些方法公开在 Poirier,Y., D.E.Dennis, K. Klomprens and C. Somerville, “Polyhydroxybutyrate,a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plant” (用转基因植物制备生物可降解的热塑塑料-多羟基丁酸酯), Science, Vol.256, pp.520-523(1992); 1995 年 2 月 23 日公开的世界专利申请公开号 95/05472; 1993 年 2 月 4 日公开的世界专利申请公开号 93/02187。特别优选的植物是经遗传设计以制备 PHA 的大豆、马铃薯、玉米和椰子植物；更优选的是大豆。

用于本发明的细菌包括设定以制备 PHA 的经遗传设计的细菌以及自然产生 PHA 的细菌。这些细菌的例子包括公开在以下文件中的那些：Novel Biodegradable Microbial Polymer (新颖的生物可降解微生物聚合物), E. A. Dawes 等, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences-Vol.186, Kluwer Academic Publishers (1990); 1994 年 3 月 8 日出版的 Shiotani 和 Kobayashi 的美国专利 5,292,860; 1993 年 10 月 5 日出版的 Peoples 和 Sinskey 美国专利 5,250,430; 1993 年 9 月 14 日出版的 Peoples 和 Sinskey 的美国专利 5,245,023; 1993 年 7 月 20 日出版的 Peoples 和 Sinskey 的美国专利
15 5,229,279。

溶剂提取

本发明涉及一种从生物质中分离多羟基链烷酸酯的方法，该方法包括用至少一种 PHA 溶剂提取多羟基链烷酸酯，该溶剂选自由以下化合物所组成的一组物质：丙酮、乙腈、苯、乙酸丁基酯、丙酸丁基酯、 β -丁内酯、 γ -丁内酯、碳酸二乙基酯、二乙基甲酰胺、碳酸二甲基酯、琥珀酸二甲基酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙二醇二乙酸酯、乙酸甲酯、甲基乙基酮、1,4-二噁烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯和它们的混合物。优选的 PHA 溶剂是丙酮、乙腈、 γ -丁内酯、1,4-二噁烷、乙酸甲酯、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯或它们的混合物。较优选的 PHA 溶剂是丙酮或乙酸乙酯；更优选的还是丙酮。

也可以在该方法的某些步骤中利用 PHA 沉淀剂以形成 PHA 的沉淀。该方法中这些沉淀剂的用途将在下面更详细地讨论。优选的 PHA 沉淀剂包括但不限于：丁烷、二乙基醚、甘油二酯、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、单酸甘油酯、辛烷、油、戊烷、甘油三酯、水或它们的混合物。

- 5 优选 PHA 溶剂在升高温度下用于该方法中，因为发现在升高温度下 PHA 在 PHA 溶剂中的溶解速度基本上较快。可以在约 20℃ 和 PHA 的熔化温度之间进行 PHA 的提取；较优选是在约 20℃ 和约 80℃ 之间；较优选是在约 45℃ 和 PHA 溶剂的沸点之间；更优选是从约 50℃ 到约 60℃。

- 在用 PHA 溶剂提取的过程中优选搅拌含有 PHA 的固体物质，因为这促使
10 了 PHA 的溶解速度。

- 从含有 PHA 的溶液中去掉 PHA 溶剂最终生成作为晶态固体的 PHA 沉淀。但是，在洗提溶剂过程中，浓缩的 PHA 溶液经常形成粘度很高的流体或有时甚至形成凝胶，这将极难加工。如果溶液除 PHA 溶剂和 PHA 之外含有相对非挥发的 PHA 非溶剂，去除 PHA 溶剂时 PHA 将沉淀，在 PHA 非溶剂中形成悬浮
15 液。

a、油和 PHA 的一步提取法和随后的溶剂洗提

- 在本发明的一个实施方案中，该方法包括：a) 用 PHA 溶剂处理包含 PHA 和油（例如植物物料）的生物物质；b) 去除不溶性的植物物料，从而余留下溶解于 PHA 溶剂中的多羟基链烷酸酯和油的溶液；c) 从溶液中去掉 PHA 溶剂，从而得到多羟基链烷酸酯在油中沉淀；和 d) 去除油，剩下的就是多羟基链烷酸酯。
20

- 该实施方案以图 1 中的示意图进行说明。该实施方案提供了从含有油和 PHA 的生物物质中提取这些组分的最简单的方法。生物物质（例如含有油和 PHA 的大豆）受 PHA 溶剂的作用。分离固体生物物质之后，PHA 溶剂直接从含有被提取油和 PHA 的所得溶液中洗提掉。因为具有约 80℃ 或更高 T_m 的 PHA 通常不溶于油，所以溶剂的去除会使 PHA 在油中沉淀。随后通过例如过滤的常规方法分离油和 PHA。
25

b、油和 PHA 的一步提取法和随后的非溶剂引发的沉淀

- 在本发明的另一个实施方案中，该方法包括：a) 用 PHA 溶剂处理包含 PHA 和油（例如植物物料）的生物物质；b) 去除不溶性的植物物料，即余留下溶解于 PHA 溶剂中的多羟基链烷酸酯和油的溶液；c) 用 PHA 沉淀剂处理溶液，得到
30

多羟基链烷酸酯的沉淀；d) 去除 PHA 沉淀剂和溶解于其中的油，剩下的就是多羟基链烷酸酯。也可以随后从油中洗提 PHA 溶剂和 PHA 沉淀剂。

该实施方案以图 2 中的示意图进行说明。该实施方案使含有油和 PHA 的生物物质(例如大豆)仅一次受到例如丙酮的 PHA 溶剂的作用，因为它是油和 PHA 5 良好的溶剂。向含有油和 PHA 的提取溶液中添加 PHA 沉淀剂(例如己烷)，产生 PHA 的沉淀。去除包括 PHA 溶剂、PHA 沉淀剂和油的上清液混合物而获得 PHA。接着从上清液溶液中洗提掉 PHA 溶剂和 PHA 沉淀剂而得到油。然后，可以分离 PHA 溶剂和 PHA 沉淀剂并再次使用。

优选的 PHA 沉淀剂可与 PHA 溶剂溶混。优选的 PHA 沉淀剂包括二乙基醚、10 甘油二酯、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、单酸甘油酯、油、甘油三酯、水或它们的混合物。较优选的沉淀剂可与油溶混，例如二乙基醚、甘油二酯、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、单酸甘油酯、油、甘油三酯、水或它们的混合物；更优选是己烷和甲醇。

c、油和 PHA 的两步连续提取法

15 在本发明的另一个实施方案中，该方法包括：a) 用不溶解多羟基链烷酸酯的油溶剂处理包含 PHA 和油(例如植物物料)的生物物质；b) 去除油溶剂和溶解于其中的油，即余留下不溶性的植物物料；c) 用 PHA 溶剂处理以油溶剂处理过的生物物质(即脱脂的生物物质)；d) 去除不溶性的植物物料，剩下的是 PHA 溶剂和溶解于其中的 PHA 的溶液；e) 从溶液中洗提 PHA 溶剂，剩下的是 PHA。

20 该实施方案在图 3 的示意图中进行说明。生物物质(例如大豆)先受不溶解 PHA 的油溶剂(例如己烷)的作用。结果这第一步仅仅提取的是油部分。然后，油溶剂从油中洗提以为进一步的油提取而再次使用。接着，干燥的脱脂大豆受 PHA 溶剂的作用。第二个提取步骤从脱脂大豆中去除了 PHA。随后从 PHA 提取溶液中洗提 PHA 溶剂，剩下的是固体 PHA。

25 优选的油溶剂包括丁烷、二乙基醚、甘油二酸酯、乙醇、脂肪、庚烷、己烷、甲醇、单酸甘油酯、辛烷、油(与被提取的油是不同的等级)、戊烷、甘油三酸酯或它们的混合物。优选的是，油溶剂比被提取的油的挥发性要大些，这样促使其不断从被提取的油中洗提。较优选的油溶剂是己烷。

30 本发明上述实施方案有不少令人惊奇的进步，包括能够不使用含卤元素的溶剂提取可结晶的高熔化温度(约 80℃或更高)的 PHA，并且同时能有效地共提取油。用于本发明的 PHA 溶剂例如丙酮和乙酸乙酯价格不贵，安全又温

和, 且容易得到, 甚至来自可回收的原料。同时还认为, 与用于从细菌中提取 PHA 典型的含卤素的化合物相比, 这样的 PHA 溶剂对环境远构不成危害, 尤其不会破坏地球的臭氧层。

发现作为具有很高熔化温度的结晶聚合物的合适的溶剂不是一件简单的事情。不同于很低分子量的化合物和不能结晶的非晶形聚合物, 晶体聚合物的溶解度不能从通常使用的简单标准中进行预测, 这些简单标准是例如化学结构的相似性或折射率的配合、介电常数或溶解参数。当这两种化合物是由相同的碳氢重复单元组成的时候, 不能预测晶体聚合物的溶解度的一个好的例子是已知链状聚乙烯在己烷中的不溶性。同样地, 尽管这些化合物的化学结构可以表明一定的分子亲和力, 但是象全同立构的聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)的结晶脂族聚酯都不明显溶于乙酸乙酯或丙酮中。因此, 偶然发现含有少量中等大小分支的晶体 PHA 能这么容易地溶解于这些溶剂中确实很令人惊讶。

当提取 PHA 连同提取油时, 发现了另一个令人惊奇的好处。开始油是用作可溶混的共溶剂以促进 PHA 的提取, 但是, 去除了挥发性的 PHA 溶剂时油因其有限的溶解能力后来变成了为沉淀 PHA 有效的悬浮介质。与浓缩的溶液相比, 一般, 在流体非溶剂中的聚合固体悬浮液具有很低的表现粘度, 从而具备较高的可操作性。从浓缩的聚合物溶液洗提溶剂的过程中, 消除了经常要遇到的严重的凝胶问题, 这也是本发明另外的意外的和显著的特点。

下面的实施例进一步描述和说明在本发明范围内的优选的实施方案。为了说明的目的, 这里给出这些实施例, 但并不是对本发明的限制, 因为其中的很多变化可能不会脱离本发明的精神和范围。

实施例 1

25 提取和随后的溶剂洗提法

在一个装有 600ml 含很少量(约 0.1g)植物油的丙酮的密封容器中, 放入 60 g 含有植物油和聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)的大豆样品, 其中聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)含有 7.5% 的 3-羟基己酸酯的重复单元; 在 55℃ 下搅拌 3 小时。然后, 用线网过滤器从大豆中沥出含有被提取的油和 PHA 的丙酮溶液。将含有植物油、聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)和丙酮的提取溶液放入一个蒸汽加热的锅中, 蒸出掉挥发性的丙酮, 丙酮经水冷冷凝

器收集。去除丙酮后,在剩余的油中出现聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)的固体片,这时用细网过滤器经沥去得到 7g 纯的植物油。在经冷凝器收集前,用冷的丙酮清洗聚合物片,去除残留夹带的油,然后干燥得到 6g 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)的晶态固体。现含有少量油的用于清洗的丙酮进一步用于对油和聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基己酸酯)的提取。

实施例 2

提取和随后的非溶剂沉淀法

在一个装有 600ml 丙酮的密封容器内放入 60g 含有植物油和聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基十八烷酸酯)的大豆样品,其中聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基十八烷酸酯)含有 5% 的 3-羟基十八烷酸酯的重复单元;在 55℃ 下搅拌 3 小时。然后,用线网过滤器从大豆中沥除含有提取油和 PHA 的丙酮溶液。向该溶液中加入 800ml 的己烷以引发聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基十八烷酸酯)的沉淀。用细网过滤器从上清液溶液中分离聚合物片,干燥得到 5g 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基十八烷酸酯)。将含有植物油、丙酮和己烷的上清液溶液放入一个蒸汽加热的锅中,蒸出掉己烷和丙酮的挥发性混合物,它们经水冷冷凝器收集以进一步分离得到纯的己烷和丙酮。除去己烷和丙酮后,收集得到 7g 的植物油。

20 实施例 3

两步提取法

在 600ml 己烷中,放入 60g 含有植物油和聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基辛酸酯)的大豆样品,其中聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基辛酸酯)含有 6% 的 3-羟基辛酸酯的重复单元;搅拌 2 小时。然后,用线网过滤器从大豆中沥出含有被提取油的己烷溶液。将该溶液放入一个蒸汽加热的锅中,蒸出掉己烷,己烷经水冷冷凝器收集以再次利用。去除己烷后,收集得到 6g 植物油。然后,将脱脂的大豆放入一个装有 600ml 丙酮的密封容器中,在 55℃ 下搅拌 3 小时。用线网过滤器从大豆中沥除含有 PHA 的丙酮溶液。将该溶液放入一个蒸汽加热的锅中,蒸出掉丙酮,丙酮经水冷冷凝器收集以进一步利用。去除丙酮后,收集得到 6g 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基辛酸酯)的固态晶体。

上述提到的所有出版的专利和专利申请的公开内容都在此引入作为参

考。

应该知道，本发明所描述的实施例和实施方案仅为说明之目的，各种变化和改变对本领域的技术人员来说都将得到暗示，它们都包括在该申请的精神和范围以及所附的权利要求中。

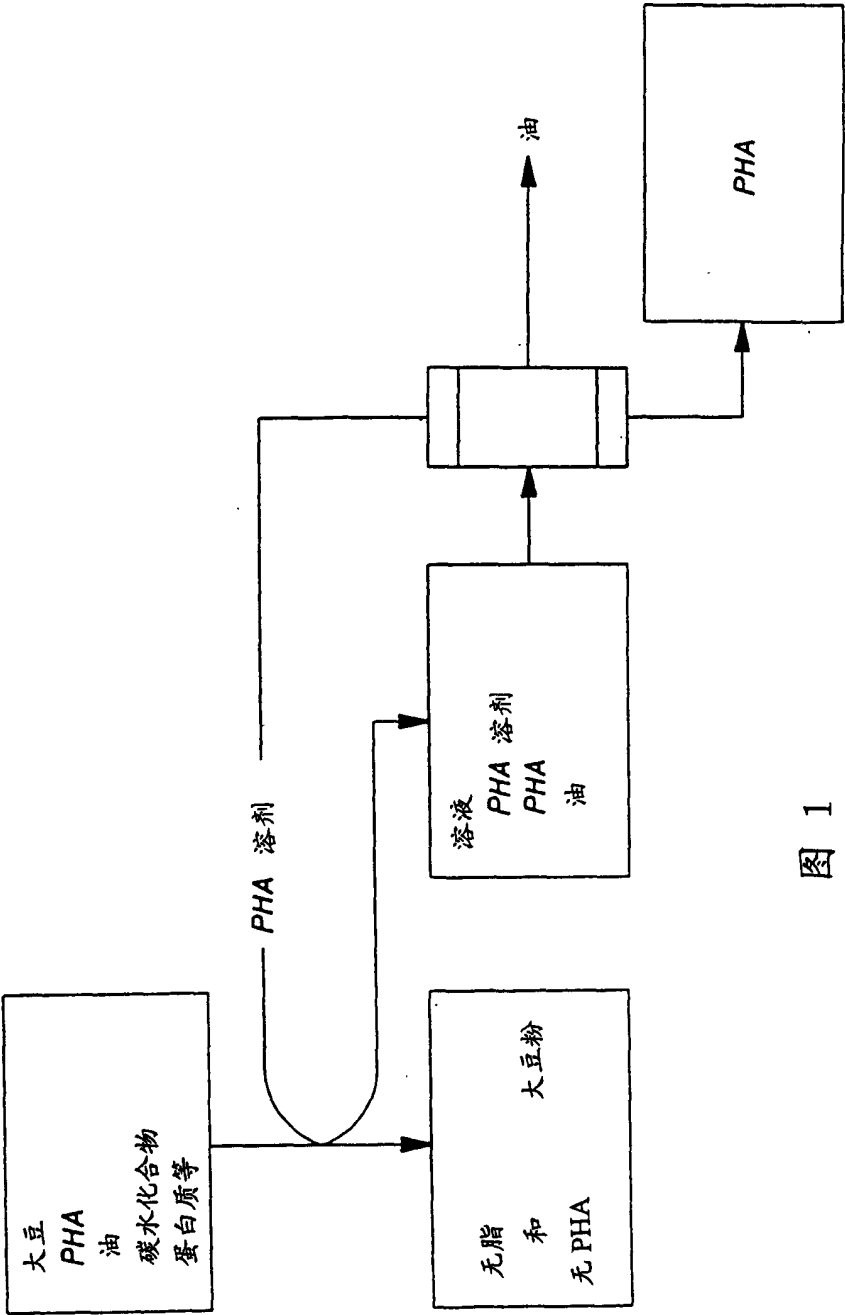


图 1

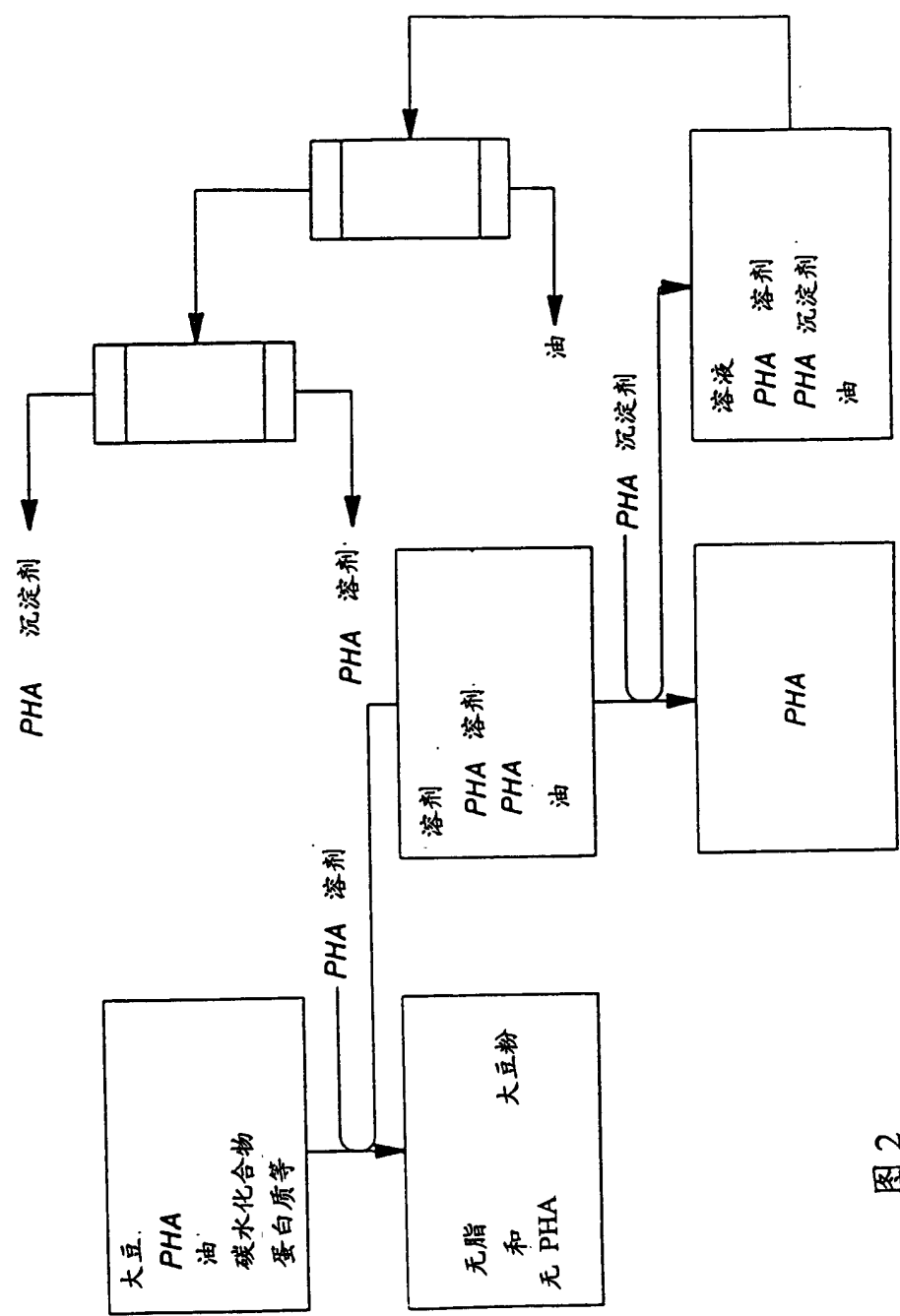


图 2

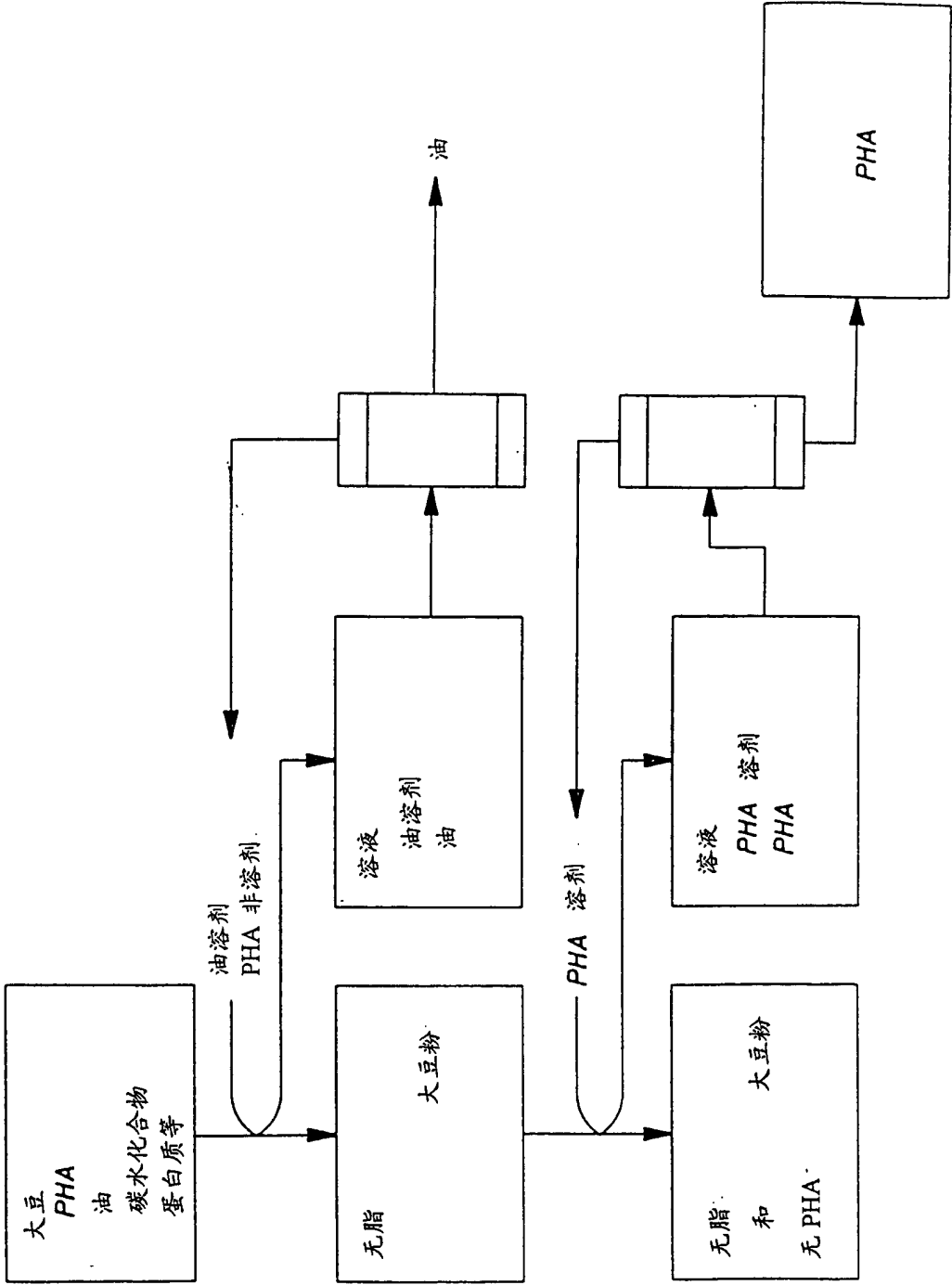


图 3