



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104114689 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201280069855. 9

(22) 申请日 2012. 12. 21

(30) 优先权数据

61/579, 961 2011. 12. 23 US

61/615, 832 2012. 03. 26 US

61/616, 356 2012. 03. 27 US

61/671, 066 2012. 07. 12 US

61/691, 210 2012. 08. 20 US

61/701, 530 2012. 09. 14 US

61/728, 807 2012. 11. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071462 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/096891 EN 2013. 06. 27

(71) 申请人 索拉兹米公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 A·哈林 A·耶斯凯莱伊宁

J·基乌鲁 C·莱内 T·利蒂埃

K·纳蒂宁 J·佩雷 S·索萨

J·皮朔基 A·麦基

J·J·切尔诺豪斯

A·R·帕夫洛斯基

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int. Cl.

C12N 1/12(2006. 01)

C08L 101/16(2006. 01)

B01J 20/22(2006. 01)

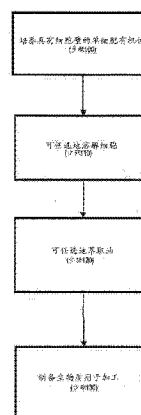
权利要求书10页 说明书79页 附图4页

(54) 发明名称

藻类热塑性塑料、热固性塑料、纸、吸附剂和吸收剂

(57) 摘要

本发明提供了基于生物质的材料以及微藻生物质的有价值的用途,这些用途包括:(i) 将微藻生物质乙酰化,以产生一种在生产热塑性塑料中有用的材料;(ii) 包含微藻生物质的甘油三酯用于生产热塑性塑料的用途;(iii) 将微藻生物质和至少一种类型的植物聚合物进行组合,以产生一种在生产热塑性塑料中有用的材料;(iv) 将微藻生物质阴离子化,以形成一种吸水材料;(v) 将微藻生物质阳离子化并可任选地絮凝,以形成一种吸水材料;(vi) 将阴离子化的微藻生物质进行交联;(vii) 将微藻生物质碳化;以及(viii) 微藻生物质在造纸中的用途。



1. 一种热塑性组合物或热固性组合物,包括来自产油微生物的共价修饰的微生物生物物质与来自异养培养的微生物的非共价修饰的生物物质中的一种或多种,其中该微生物生物物质任选地包括按细胞干重计的从 0.25%至 90%甘油三酯;该热塑性组合物任选地进一步包括一种或多种植物聚合物。

2. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中该微生物是一种产油微生物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中该微生物已被溶解。

4. 根据权利要求 0 至 3 中任一项所述的组合物,其中该生物物质是微藻生物物质。

5. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中该微藻生物物质衍生自具有在 1 微米和 50 微米之间的平均直径的细胞。

6. 根据权利要求 0 或 0 所述的组合物,其中该微藻生物物质包括按细胞干重计的从 0.25%至 20%甘油三酯。

7. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,进一步包括一种或多种植物聚合物。

8. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该共价修饰的微藻生物物质已被疏水基团、亲水基团、阴离子基团或阳离子基团共价修饰。

9. 如权利要求 0 所述的组合物,其中该共价修饰的微藻生物物质是已被选自下组的一种或多种反应修饰的微藻生物物质,该组由以下各项组成:酰化反应、羟基化反应、环氧化反应、异氰化反应和甲硅烷基化反应。

10. 如权利要求 0 所述的组合物,其中该酰化反应是乙酰化。

11. 如权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物物质的多糖被共价修饰。

12. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中经共价修饰的藻类生物物质的特征在于 DS 值为 0.25 至 3。

13. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物物质是未漂白的。

14. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物物质包含少于 5000ppm 呈色化合物。

15. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物物质包含少于 3000ppm 叶绿素。

16. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该生物物质是微藻生物物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。

17. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中这些微藻属于共球藻纲。

18. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中这些微藻属于小球藻属或原藻属。

19. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中这些微藻是桑椹形原藻。

20. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该热塑性组合物进一步包括一种塑化剂。

21. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中该塑化剂选自下组,该组由以下中的一种或多种组成:甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、以及 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯。

22. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物,其中该组合物进一步包括一种表面活性剂。

23. 根据权利要求 0 所述的组合物, 其中该表面活性剂选自下组, 该组由以下各项组成: 单硬脂酸甘油酯、乙氧基化二甲基硅氧烷、聚氧乙烯、氧化丙烯、有机硫酸酯、有机磺酸酯、烷基多糖苷、以及聚烯烃乙二醇。

24. 一种共混组合物, 包括根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的热塑性组合物、以及一种第二热塑性组合物。

25. 根据权利要求 0 所述的共混组合物, 其中该第二热塑性组合物是按质量计以 5% 至 95% 的范围存在的。

26. 根据权利要求 0 所述的共混组合物, 其中该第二热塑性组合物选自下组, 该组由以下各项组成: 聚乳酸、聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚羟基丁酯、聚羟基丁酯-共-戊酸酯、聚羟基链烷酸酯、聚乙烯、极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、以及聚碳酸酯。

27. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的共混组合物, 其中该第二热塑性组合物是生物起源的。

28. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物, 其中该热塑性组合物具有以下特征中的一个或多个: (a) 杨氏模量为 300-3000MPa; (b) 拉伸强度为 5-70MPa; (c) 最大负载时拉伸强度为 5-50MPa; 或 (d) 极限伸长为 1%-400%。

29. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物, 其中该甘油三酯的脂肪酸谱包括至少 60% 的 C18:1; 组合总量为至少 50% 的 C10、C12、和 C14; 或组合总量为至少 70% 的 C16:0 和 C18:1。

30. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物, 其中该微生物物质是不溶于水性溶剂的一个部分, 所述不溶部分是通过将微生物物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。

31. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的组合物, 其中已通过挤出、成型、吹制、涂覆、压延、或旋压形成该组合物。

32. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的热塑性组合物, 其中该组合物是一种薄膜或纤维。

33. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的热塑性组合物, 其中该一种或多种植物聚合物来自下组, 该组由以下各项组成: 柳枝稷、稻秸、甜菜浆、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

34. 一种吸收剂组合物, 包括来自微生物的被亲水部分共价修饰的微生物物质, 并且其中该组合物任选地是交联的。

35. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物, 其中该微生物是一种产油微生物。

36. 根据权利要求 0 或 0 所述的吸收剂组合物, 其中该微生物已被溶解。

37. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物, 其中该微生物是微藻。

38. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物, 其中该微藻细胞具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径。

39. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物, 其中该亲水部分是阴离子型、阳离子型、两性离子型、或中性型。

40. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中该阴离子部分是羧酸根、硫酸根、磺酸根、或磷酸根。

41. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中该阳离子部分是胺或经取代的胺。

42. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中该中性部分是羟基或酰基。

43. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中该阴离子基团是羧酸根基团,并且其中经共价修饰的生物质是通过用羧甲基基团修饰该生物质形成的。

44. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中经修饰的生物质的特征在于 DS 值为 0.25 至 3。

45. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中经共价修饰的生物质包括多糖。

46. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,进一步包括一种交联剂,该交联剂任选地选自下组,该组由以下各项组成:醛、C2-C8 二醛、C2-C9 多元羧酸、表氯醇、二乙烯基砜、乙二胺、二盐酸胍胺、丙烯酸、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚乙二醇、乳酸钠钙、硼酸钠、京尼平、以及硬脂酸钠。

47. 如权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中该二醛是乙二醛。

48. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物包括在一种结构性材料之内。

49. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该微生物生物质的脂肪酸组成包括至少 60% 的 C18:1;组合总量为至少 50% 的 C10、C12、和 C14;或组合总量为至少 70% 的 C16:0 和 C18:1。

50. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该微生物生物质是不溶于水性溶剂的一种生物质部分,所述不溶部分是通过将微生物生物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。

51. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物在液体中吸收其重量的至少 5 倍。

52. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 5 倍。

53. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物在液体中吸收其重量的至少 10 倍。

54. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 10 倍。

55. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物在液体中吸收其重量的至少 20 倍。

56. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 20 倍。

57. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物在液体中吸收其重量的至少 50 倍。

58. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 50 倍。

59. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物在液体中吸收其重量的至少 100 倍。

60. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 100 倍。

61. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该液体是水、盐水、油、尿、或血液。

62. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该生物质是微藻生物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。

63. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中这些微藻属于共球藻纲。

64. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中这些微藻属于小球藻属或原藻属。

65. 根据权利要求 0 所述的组合物,其中这些微藻是桑椹形原藻。

66. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该吸收剂组合物进一步包括一种植物聚合物。

67. 根据权利要求 0 所述的吸收剂组合物,其中该植物聚合物来自下组,该组由以下各项组成:柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、干迷迭香、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

68. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的吸收剂组合物,其中该组合物进一步包括一种第二吸收剂组合物。

69. 如权利要求 0 所述的吸收剂组合物,该第二吸收剂组合物选自下组,该组由以下各项组成:聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、淀粉、淀粉-g-聚丙烯腈、纤维素、羧甲基纤维素、以及羟乙基纤维素。

70. 一种制造吸附性材料的方法,其中该方法包括以下步骤:

a) 从一种微生物制备生物质;

b) 水热地碳化该生物质,从而制造该吸附性材料。

71. 根据权利要求 0 所述的方法,其中该微生物是一种产油微生物。

72. 根据权利要求 0 或 0 所述的方法,其中该微生物已被溶解。

73. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该微生物是微藻。

74. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该微藻生物质是从具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径的微藻细胞制备。

75. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该生物质是微藻生物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。

76. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中这些微藻属于共球藻纲。

77. 根据权利要求 0 所述的方法,其中这些微藻属于小球藻属或原藻属。

78. 根据权利要求 0 所述的方法,其中这些微藻是桑椹形原藻。

79. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中微藻生物质是在一种酸性催化剂的存在下被碳化的。

80. 根据权利要求 0 所述的方法,其中酸性催化剂的量是在 0.01 克至 0.6 克/克微藻生物质的范围内。

81. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该微藻生物物质是通过在水的存在下加热到大约 180℃至 350℃之间从 60 分钟至 180 分钟而被水热地碳化。

82. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该生物物质的脂肪酸组成包括至少 60%的 C18 :1 ;组合总量为至少 50%的 C10、C12、和 C14 ;或组合总量为至少 70%的 C16 :0 和 C18 :1。

83. 根据权利要求 0 至 82 中任一项所述的方法,其中该生物物质是不溶于水性溶剂的一个生物物质部分,所述不溶部分是通过将产油微生物生物物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。

84. 根据权利要求 0 至 83 中任一项所述的方法,其中该吸附性材料进一步包括一种植物聚合物。

85. 根据权利要求 0 所述的方法,其中该植物聚合物来自下组,该组由以下各项组成:柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

86. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,进一步包括回收并且可任选地使用来自该生物物质的一种或多种营养素,其中该营养素选自磷、氮、以及钾的组,并且其中使用是回收该一种或多种营养素以支持另外的微生物细胞的培养或使用该一种或多种营养素作为肥料以支持植物生长。

87. 一种纸产品,包括来自异养培养的微生物的 0.1%至 50%生物物质。

88. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中该微生物是一种产油微生物。

89. 根据权利要求 0 或 0 所述的纸产品,其中该微生物已被溶解。

90. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中该微生物是一种微藻。

91. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中该微藻生物物质衍生自具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径的微藻细胞。

92. 根据权利要求 0 或 0 所述的纸产品,其中该生物物质是微藻生物物质,这些微藻是专性异养生物。

93. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中这些微藻属于共球藻纲。

94. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中这些微藻属于小球藻属或原藻属。

95. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中这些微藻是桑椹形原藻。

96. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中该生物物质是不溶于水性溶剂的一种生物物质部分,所述不溶部分是通过将微藻生物物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。

97. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中甘油三酯已从这些微藻细胞中去除,并且其中从这些细胞中去除的甘油三酯的量是这些微藻细胞的干重的超过 10%。

98. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中已将一种或多种阳离子型助留剂添加到该生物物质中。

99. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中该阳离子型助留剂选自下组,该组由以下各项组成:聚二烯丙基二甲基氯化铵、支链的聚丙烯酰胺、具有超过 50,000 的摩尔质量的聚胺、与乙烯亚胺枝接的经修饰的聚胺、交联聚醚酰胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡咯烷、聚乙烯基咪唑啉、聚乙烯基四氢吡啶、聚(二烷基氨基烷基乙烯基醚)、处于质子化或季铵化形式

的聚(二烷基氨基烷基(甲)丙烯酸酯)、从二羧酸获得的聚酰胺胺、与乙烯亚胺枝接的并与聚乙二醇二氯丙醇醚交联的聚亚烷基聚乙烯亚胺、与表氯醇反应以给出水溶性缩合物的聚酰胺胺、阳离子型淀粉、矾、聚氯化铝、及其组合。

100. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,进一步包括一种絮凝剂。

101. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中生物质的脂肪酸组成包括至少 60% 的 C18 :1 ;组合总量为至少 50% 的 C10、C12、和 C14 ;或组合总量为至少 70% 的 C16 :0 和 C18 :1。

102. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中该生物质是不溶于水性溶剂的一种生物质部分,所述不溶部分是通过将产油微生物生物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。

103. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中已将一种或多种另外的造纸纤维添加到该生物质中。

104. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中该一种或多种另外的造纸纤维选自下组,该组由以下各项组成:棉花、秸秆、亚麻、黄麻大麻、蔗渣、桉树、枫树、桦树、白杨、松树、竹子、人造纤维、聚酯、以及来自回收纸产品的纤维。

105. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的纸产品,其中该产品进一步包括一种植物聚合物。

106. 根据权利要求 0 所述的纸产品,其中该植物聚合物来自下组,该组由以下各项组成:柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

107. 一种制造热塑性组合物或热固性组合物的方法,该方法包括以下步骤:

- a) 从异养培养的微生物中提供生物质;
- b) 酰化该生物质中的多糖,其中该酰化任选地是乙酰化;
- c) 添加塑化剂、加成聚合物、填充剂、或交联剂中的一种或多种
- d) 可任选地添加一种或多种植物聚合物。

108. 根据权利要求 0 所述的方法,其中该微生物是一种产油微生物。

109. 根据权利要求 0 或 0 所述的方法,其中该微生物已被溶解。

110. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该酰化是使用乙酸酐或乙酰氯作为乙酰化剂进行乙酰化。

111. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该加成聚合物是生物可降解的。

112. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该微生物是一种微藻。

113. 根据权利要求 0 所述的方法,其中微藻生物质衍生自具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径的微藻细胞。

114. 根据权利要求 0 或 0 所述的方法,其中该生物质是微藻生物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。

115. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中这些微藻属于共球藻纲。

116. 根据权利要求 0 所述的方法,其中这些微藻属于小球藻属或原藻属。

117. 根据权利要求 0 所述的方法,其中这些微藻是桑椹形原藻。

118. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中甘油三酯已从这些微藻细胞中去

除,并且其中从这些微藻细胞中去除的甘油三酯的量是这些微藻细胞的干重的超过 10%。

119. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该塑化剂选自下组,该组由以下中的一种或多种组成:甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、以及 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯。

120. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该加成聚合物选自下组,该组由以下中的一种或多种组成:聚乳酸、聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚羟基丁酯、聚羟基丁酯-共-戊酸酯、聚羟基链烷酸酯、聚乙烯、极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、以及聚碳酸酯。

121. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该生物质的脂肪酸组成包括至少 60% 的 C18:1;组合总量为至少 50% 的 C10、C12、和 C14;或组合总量为至少 70% 的 C16:0 和 C18:1。

122. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该物质是不溶于水性溶剂的一种物质部分,所述不溶部分是通过将产油微生物物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。

123. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该方法进一步包括通过选自挤出、成型、吹制、涂覆、以及压延的一个或多个步骤形成所述热塑性塑料。

124. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的方法,其中该一种或多种植物聚合物来自下组,该组由以下各项组成:柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

125. 一种用于生产甘油三酯的工艺,包括:(a) 在包括作物衍生的糖的培养基中异养培养微藻细胞,以在这些细胞内产生甘油三酯;(b) 从这些细胞中去除该甘油三酯,以产生一种油和一种残余物质;(c) 水热地碳化该生物质的水溶部分和/或水不溶部分,以产生一种碳化的产物和一种富含营养素的水性溶液;并且(d) 重复该过程,将该富含营养素的水性溶液的营养素回收至步骤(a),以支持对另外的微藻细胞进行培养或在作物种植中使用该富含营养素的水性溶液的营养素。

126. 根据权利要求 0 所述的工艺,其中这些微藻细胞具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径。

127. 根据权利要求 0 或权利要求 0 所述的工艺,其中这些微藻细胞是专性异养生物。

128. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的工艺,其中去除的甘油三酯的量占到这些微藻细胞的干重的超过 10%。

129. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的工艺,其中该物质是在一种酸性催化剂的存在下被碳化的。

130. 根据权利要求 0 至 129 中任一项所述的工艺,其中该物质是通过在水的存在下将其加热到大约 180°C -350°C 之间持续 60 分钟至 180 分钟之间而被水热地碳化。

131. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的工艺,其中该酸性催化剂是以 0.01 至 0.6 克/克生物质的范围包括在该物质中。

132. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的工艺,其中该酸性催化剂选自下组,该组由柠

檬酸和丙烯酸组成。

133. 根据权利要求 0 至 0 中任一项所述的工艺,其中该产油微生物生物质的脂肪酸组成包括至少 60%的 C18 :1 ;组合总量为至少 50%的 C10、C12、和 C14 ;或组合总量为至少 70%的 C16 :0 和 C18 :1。

134. 一种组合物,包括一种可塑性聚合物、一种微藻生物质以及可任选地一种选自以下各项的脂质的共混物:三酰甘油酯、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、以及它们的一个或多个组合,其中该微藻生物质可任选地被共价修饰并是从一种异养产油微藻获得。

135. 如权利要求 134 所述的组合物,其中该微藻生物质是获得自用来自玉米、高粱、甘蔗、甜菜、或糖蜜的糖作为碳源培养的微藻。

136. 如权利要求 134 至 135 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质是从蔗糖上培养的微藻获得。

137. 如权利要求 134 至 136 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质是从拟小球藻属、原藻属、或小球藻属以及与拟小球藻属、原藻属、或小球藻属菌株在 23S rRNA 序列上具有至少 85%核苷酸序列一致性的菌株获得。

138. 如权利要求 134 至 137 中任一项所述的组合物,其中该产油微藻具有以下的脂肪酸谱:至少 60%的 C18 :1 ;或组合总量为至少 50%的 C10、C12、和 C14 ;或组合总量为至少 70%的 C16 :0 和 C18 :1。

139. 如权利要求 134 至 138 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质是从溶解的异养产油微藻获得。

140. 如权利要求 134 至 139 中任一项所述的组合物,其中该脂质构成该组合物的 15%或更少。

141. 如权利要求 134 至 140 中任一项所述的组合物,其中该脂质构成该组合物的 10%或更少。

142. 如权利要求 134 至 141 中任一项所述的组合物,其中该脂质构成该组合物的 5%或更少。

143. 如权利要求 134 至 142 中任一项所述的组合物,其中该脂质构成该组合物的 2%或更少。

144. 如权利要求 134 至 143 中任一项所述的组合物,其中该脂质包括一种脂肪酸盐。

145. 如权利要求 144 所述的组合物,其中该脂肪酸盐是钙或镁盐。

146. 如权利要求 145 所述的组合物,其中该脂肪酸盐是一种钙盐。

147. 如权利要求 134 至 146 中任一项所述的组合物,其中该脂质具有至少 60%的 C18 :1 ;或组合总量为至少 50%的 C10、C12、和 C14 ;或组合总量为至少 70%的 C16 :0 和 C18 :1。

148. 如权利要求 134 至 147 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质构成该组合物的 65% -50%。

149. 如权利要求 134 至 147 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质构成该组合物的 50% -30%。

150. 如权利要求 134 至 147 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质构成该组合物的 40% -20%。

151. 如权利要求 134 至 147 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质构成该组合物

的 30% -10%。

152. 如权利要求 134 至 147 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质构成该组合物的 20% -10%。

153. 如权利要求 134 至 147 中任一项所述的组合物,其中该微藻生物质构成该组合物的 10% -5%。

154. 如权利要求 134 至 153 中任一项所述的组合物,其中该组合物的综合特性的一个或多个与单独的可塑性聚合物的综合特性相比有 25%或更少的不同。

155. 如权利要求 154 所述的组合物,其中这些综合特性中的一个增加 10%或更少。

156. 如权利要求 154 所述的组合物,其中这些综合特性中的一个降低 10%或更少。

157. 如权利要求 154 至 156 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个抗冲击性。

158. 如权利要求 154 至 157 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个拉伸强度。

159. 如权利要求 154 至 158 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个弯曲强度。

160. 如权利要求 154 至 159 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个密封强度。

161. 如权利要求 154 至 160 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个熔体流动指数。

162. 如权利要求 154 至 161 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个玻璃转变温度。

163. 如权利要求 154 至 162 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个密度。

164. 如权利要求 154 至 163 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性中的一个水蒸气转化率。

165. 如权利要求 154 至 164 中任一项所述的组合物,其中这些综合特性选自下组,该组由以下各项组成:水吸收、多孔性、厚度、颜色、亮度、不透明性、光散射、光吸收、以及粗糙度。

166. 如权利要求 134 至 165 中任一项所述的组合物,其中该聚合物是一种热塑性聚合物。

167. 如权利要求 134 至 166 中任一项所述的组合物,其中该聚合物是一种可生物降解的聚合物。

168. 如权利要求 134 至 167 中任一项所述的组合物,其中该聚合物选自下组,该组由以下各项组成:聚乳酸、聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚羟基丁酯、聚羟基丁酯-共-戊酸酯、聚羟基链烷酸酯、聚乙烯、极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、马来酸酐聚乙炔聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、以及聚碳酸酯。

169. 如权利要求 134 至 168 中任一项所述的组合物,进一步包括一种或多种独立地选自下组的塑化剂,该组由以下各项组成:甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙

酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、以及 1,2- 环己烷二羧酸二异壬酯。

170. 如权利要求 134 至 169 中任一项所述的组合物,进一步包括衍生自下组的一种植物聚合物,该组由以下各项组成:柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

171. 如权利要求 134 至 170 中任一项所述的组合物,其中该共价修饰是酰化。

172. 如权利要求 134 至 171 中任一项所述的组合物,其中该共价修饰是乙酰化。

173. 如权利要求 134 至 172 中任一项所述的组合物,其中该生物质被共价连接至该聚合物。

174. 如权利要求 134 至 173 中任一项所述的组合物,其中该聚合物是马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯、或马来酸酐 PLA。

175. 如权利要求 134 至 174 中任一项所述的组合物,其中该生物质具有从 0.1 至 300 微米的粒径。

176. 如权利要求 134 至 175 中任一项所述的组合物,其中该生物质具有大约 5 微米的平均粒径。

177. 一种薄膜,包括如权利要求 134 至 176 中任一项所述的组合物。

178. 一种注射模制品,包括如权利要求 134 至 176 中任一项所述的组合物。

藻类热塑性塑料、热固性塑料、纸、吸附剂和吸收剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请按 35U. S. C. 119(e) 要求 2011 年 12 月 23 日提交的美国临时专利申请号 61/579, 961、2012 年 3 月 26 日提交的美国临时专利申请号 61/615, 832、2012 年 3 月 27 日提交的美国临时专利申请号 61/616, 356、2012 年 7 月 12 日提交的美国临时专利申请号 61/671, 066、2012 年 8 月 20 日提交的美国临时专利申请号 61/691, 210、2012 年 9 月 14 日提交的美国临时专利申请号 61/701, 530、以及 2012 年 11 月 21 日提交的美国临时专利申请号 61/728, 807 的权益。出于所有目的将这些申请的每一篇通过引用以其全文结合在此。

技术领域

[0003] 本发明涉及使用生物质产生的材料, 该生物质包括异养培养的单细胞的细胞壁残余。具体地, 该生物质可用于生产包括塑料、纸、吸附剂、或吸收材料的产品。

[0004] 背景

[0005] 藻类并且尤其微藻(单细胞藻类)在生产用于燃料、化学品、肥皂、以及食品的脂质和脂肪酸方面已经是最近感兴趣的课题。如在 WO 2008/151149 和 WO 2010/063032 中披露的, 可以将某些种类微藻在不使用日光的情况下在固定碳源(例如葡萄糖、蔗糖、甘油或水解的纤维素材料)上进行培养, 以生产如以细胞干重的百分比测量的高产率的脂质。微藻的一些种类是专性异养生物; 它们缺乏使用日光的能力并且因此必须生长在固定的碳源(即不为二氧化碳)上。上述的专利申请还教导, 可以将微藻遗传工程化以允许在蔗糖上生长并改变由该微藻产生的脂肪酸的链长和饱和特性。因此, 可将这些微藻用作生物催化剂以将糖上转为更有价值的产品。其他技术使用自养的藻类、细菌、酵母菌或蓝藻细菌以从糖生产油。

[0006] 概述

[0007] 在一个方面中, 本发明提供热塑性组合物或热固性组合物。在一些实施例中, 这些热塑性组合物或热固性组合物包括来自产油微生物的共价修饰的微生物生物质与来自异养培养的微生物的非共价修饰的生物质中的一种或多种, 其中该微生物生物质任选地包括按细胞干重计的从 0.25% 至 90% 甘油三酯。在一些实施例中, 该微藻生物质包含按细胞干重计从 0.25% 至 20% 的甘油三酯。在一些实施例中, 该甘油三酯的脂肪酸谱包括至少 60% 的 C18:1; 组合总量为至少 50% 的 C10、C12、以及 C14; 或组合总量为至少 70% 的 C16:0 和 C18:1。该热塑性组合物可任选地进一步包括一种或多种植物聚合物。适合的植物聚合物包括例如柳枝稷、稻秸、甜菜浆、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉(canola)、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。在不同的实施例中, 该微生物是产油微生物。在一些实施例中, 该微生物已被溶解。在一些实施例中, 该生物质是微藻生物质。在一些实施例中, 该微藻生物质衍生自具有在 1 微米和 50 微米之间的平均直径的细胞。在不同的实施例中, 该微藻生物质包括一种或多种植物聚合物。在一些实施例中, 该共价修饰的微藻生物质已被疏水基团、亲水基团、阴离子基团或阳离子基团共价修饰。在一些实施例中, 该共价修饰的微藻生物质是

已被选自下组的一种或多种反应修饰的微藻生物物质,该组由以下各项组成:酰化反应、羟基化反应、环氧化反应、异氰化(isocyanization)反应和甲硅烷基化反应。在一个具体实施例中,该酰化反应是乙酰化。在一些实施例中,该微藻生物物质的多糖被共价修饰。在一些实施例中,经共价修饰的藻类生物物质的特征在于取代度(“DS”)值在0.25至3的范围中。在一些实施例中,该微藻生物物质是未漂白的。在不同的实施例中,该微藻生物物质包含少于5000ppm呈色化合物(例如叶绿素)。在不同的实施例中,该微藻生物物质包含小于3000ppm的叶绿素。在一些实施例中,该生物物质是微藻生物物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。在一些实施例中,这些微藻属于共球藻纲。在一些实施例中,这些微藻属于小球藻属或原藻属(*Prototheca*)。在一些实施例中,这些微藻是桑椹形原藻(*Prototheca moriformis*)。在一些实施例中,该热塑性组合物进一步包括一种塑化剂。适合的塑化剂包括例如甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、以及1,2-环己烷二羧酸二异壬酯。在一些实施例中,该组合物进一步包括一种表面活性剂。适合的表面活性剂包括例如单硬脂酸甘油酯、乙氧基化二甲基硅氧烷、聚氧乙烯、氧化丙烯、有机硫酸酯、有机磺酸酯、烷基多糖苷、以及聚烯烃乙二醇。在不同的实施例中,该微生物生物物质是不溶于水性溶剂的一个部分,所述不溶部分是通过将微生物生物物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。在不同的实施例中,该微生物生物物质不溶于水性溶剂。在不同的实施例中,已通过挤出、成型、吹制、涂覆、或压延形成该组合物。在不同的实施例中,该组合物是一种薄膜。

[0008] 在一个另外的方面中,本发明提供了共混组合物。在不同的实施例中,该共混组合物包括如以上和在此所述的一种热塑性组合物、以及一种第二热塑性组合物。在一些实施例中,该第二热塑性组合物是按质量计以5%至95%的范围存在的。适合的第二热塑性组合物包括例如聚乳酸、聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚羟基丁酯、聚羟基丁酯-共-戊酸酯、聚羟基链烷酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、以及聚碳酸酯。在一些实施例中,该第二热塑性组合物是聚乙烯的一种衍生物。在一些实施例中,该第二热塑性组合物是聚丙烯的一种衍生物。在一些实施例中,该第二热塑性组合物是生物起源的。在一些实施例中,该热塑性组合物具有以下特征中的一个或多个:

[0009] (a) 杨氏模量为300-3000MPa;

[0010] (b) 拉伸强度为5-70MPa;

[0011] (c) 最大负载时拉伸强度为5-50MPa;和/或

[0012] (d) 极限伸长为1%-400%。

[0013] 在一个相关方面中,本发明提供吸收剂组合物。在不同的实施例中,这些吸收剂组合物包括如以上和在此所述的热塑性组合物或热固性组合物。在不同的实施例中,该吸收剂组合物包括来自微生物的被亲水部分共价修饰的微生物生物物质。在一些实施例中,该吸收剂组合物是交联的。在不同的实施例中,该微生物是产油微生物。在一些实施例中,该微生物已被溶解。在一些实施例中,该微生物是微藻。在一些实施例中,这些微藻细胞具有在大约1微米和大约50微米之间的平均直径。在不同的实施例中,该亲水部分是阴离子型、阳离子型、两性离子型、或中性型。在一些实施例中,该阴离子部分是羧酸根、硫酸根、磺酸根、或磷酸根。在一些实施例中,该阳离子部分是胺或经取代的胺。在一些实施例中,该中

性部分是羟基或酰基。在一个具体实施例中,该阴离子基团是羧酸根基团,并且经共价修饰的生物物质是通过用羧甲基基团修饰该生物物质形成的。在一些实施例中,该经修饰的生物物质的特征在于取代度(“DS”)值为 0.25 至 3。在一些实施例中,该经共价修饰的生物物质包括多糖。在一些实施例中,该吸收剂组合物进一步包括一种交联剂。适合的交联剂包括例如醛、C2-C8 二醛、C2-C9 多元羧酸、表氯醇、二乙烯基砜、乙二胺、二盐酸胍胺、丙烯酸、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚乙二醇、乳酸钠钙、硼酸钠、京尼平、以及硬脂酸钠。在一个具体实施例中,该二醛是乙二醛。在不同的实施例中,该吸收剂组合物包括在一种结构性材料之内。在一些实施例中,该微生物生物物质的脂肪酸组成包括至少 60% 的 C18:1;组合总量为至少 50% 的 C10、C12、和 C14;或组合总量为至少 70% 的 C16:0 和 C18:1。在一些实施例中,该微生物生物物质是不溶于水性溶剂的一个生物物质部分,所述不溶部分是通过将微生物生物物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。在一些实施例中,该微生物生物物质不溶于水性溶剂。在不同的实施例中,该组合物在液体中吸收其重量的至少 5 倍。在一些实施例中,在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 5 倍。在不同的实施例中,该组合物在液体中吸收其重量的至少 10 倍。在一些实施例中,在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 10 倍。在不同的实施例中,该组合物在液体中吸收其重量的至少 20 倍。在一些实施例中,在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 20 倍。在不同的实施例中,该组合物在液体中吸收其重量的至少 50 倍。在一些实施例中,在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 50 倍。在不同的实施例中,该组合物在液体中吸收其重量的至少 100 倍。在一些实施例中,在浸入液体 4 小时之后,该组合物在液体中吸收其重量的至少 100 倍。在不同的实施例中,该液体是水、盐水、油、尿、或血液。在一些实施例中,该生物物质是微藻生物物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。在一些实施例中,这些微藻属于共球藻纲。在一些实施例中,这些微藻属于小球藻属或原藻属 (*Prototheca*)。在具体实施例中,这些微藻是桑椹形原藻 (*Prototheca moriformis*)。在不同的实施例中,该吸收剂组合物进一步包括一种植物聚合物。适合的植物聚合物包括例如柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、干迷迭香、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉 (canola)、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。在一些实施例中,该组合物进一步包括一种第二吸收剂组合物。适合的第二吸收剂组合物包括例如聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、淀粉、淀粉-g-聚丙烯腈、纤维素、羧甲基纤维素、以及羟乙基纤维素。

[0014] 在另一个方面中,本发明提供了制造吸附性材料的方法,其中该方法包括以下步骤:a) 从一种微生物制备生物物质;并且 b) 水热地碳化该生物物质,从而制造该吸附性材料。在不同的实施例中,该微生物是产油微生物。在一些实施例中,该微生物已被溶解。在一些实施例中,该微生物是微藻。在一些实施例中,该微藻生物物质是从具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径的微藻细胞制备的。在一些实施例中,该生物物质是微藻生物物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。在一些实施例中,这些微藻属于共球藻纲。在一些实施例中,这些微藻属于小球藻属或原藻属 (*Prototheca*)。在一些实施例中,这些微藻是桑椹形原藻 (*Prototheca moriformis*)。在一些实施例中,微藻生物物质是在一种酸性催化剂的存在下被碳化的。在不同的实施例中,酸性催化剂的量是在 0.01 克至 0.6 克/克微藻生物物质的范围内。在不同的实施例中,该微藻生物物质是通过在水的存在下加热到大

约 180℃至 350℃之间从 60 分钟至 180 分钟而被水热地碳化。在一些实施例中,该生物质的脂肪酸组成包括至少 60%的 C18 :1 ;组合总量为至少 50%的 C10、C12、和 C14 ;或组合总量为至少 70%的 C16 :0 和 C18 :1。在一些实施例中,该生物质是不溶于水性溶剂的一种生物质部分,所述不溶部分是通过将产油微生物生物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。在一些实施例中,该吸附性材料进一步包括一种植物聚合物。适合的植物聚合物包括例如柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉 (canola)、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。在一些实施例中,该方法进一步包括从该生物质中回收以及可任选地使用一种或多种营养素的步骤。适合的营养素包括例如磷、氮、以及钾。在不同的实施例中,使用是回收该一种或多种营养素以支持另外的微生物细胞的培养或使用该一种或多种营养素作为肥料以支持植物生长。

[0015] 在一个相关方面中,本发明提供纸产品。在不同的实施例中,该纸产品包括如以上和在此所述的热塑性组合物或热固性组合物。在不同的实施例中,该纸产品包括来自异养培养的微生物的 0.1%至 50%生物质。在一些实施例中,该微生物是产油微生物。在一些实施例中,该微生物已被溶解。在一些实施例中,该微生物是微藻。在一些实施例中,该微藻生物质衍生自具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径的微藻细胞。在一些实施例中,该生物质是微藻生物质,这些微藻是专性异养生物。在一些实施例中,这些微藻属于共球藻纲。在一些实施例中,这些微藻属于小球藻属或原藻属 (Prototheca)。在具体实施例中,这些微藻是桑椹形原藻 (Prototheca moriformis)。在一些实施例中,该生物质是不溶于水性溶剂的一个生物质部分,所述不溶部分是通过将微藻生物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。在一些实施例中,该生物质不溶于水性溶剂。在不同的实施例中,该生物质是不溶于水性溶剂的一种生物质部分,所述不溶部分是通过将产油微生物生物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。在一些实施例中,甘油三酯已从这些微藻细胞中去除。例如,在不同的实施例中,从这些细胞中去除的甘油三酯的量是这些微藻细胞的干重的超过 10%。在一些实施例中,已将一种或多种阳离子型助留剂添加到该生物质中。适合的阳离子型助留剂包括例如聚二烯丙基二甲基氯化铵、支链的聚丙烯酰胺、具有超过 50,000 的摩尔质量的聚胺、与乙烯亚胺枝接的经修饰的聚胺,交联聚醚酰胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡咯烷、聚乙烯基咪唑啉、聚乙烯基四氢吡啶 (polyvinyltetrahydropyridine)、聚(二烷基氨基烷基乙烯基醚)、处于质子化或季铵化形式的聚(二烷基氨基烷基(甲)丙烯酸酯) (poly(diakylaminoalkyl(meth)acrylate))、从二羧酸获得的聚酰胺胺、与乙烯亚胺枝接的并与聚乙二醇二氯丙醇醚交联的聚亚烷基聚乙烯亚胺、与表氯醇反应以给出水性缩合物的聚酰胺胺、阳离子型淀粉、矾、聚氯化铝、及其组合。在不同的实施例中,该纸产品进一步包括一种絮凝剂。在不同的实施例中,生物质的脂肪酸组成包括至少 60%的 C18 :1 ;组合总量为至少 50%的 C10、C12、以及 C14 ;或组合总量为至少 70%的 C16 :0 和 C18 :1。在不同的实施例中,已将一种或多种另外的造纸纤维添加到该生物质中。适合的造纸纤维包括例如棉花、秸秆、亚麻、黄麻大麻、蔗渣、桉树、枫树、桦树、白杨、松树、竹子、人造纤维、聚酯、来自回收纸产品的纤维及其混合物。在一些实施例中,该纸产品进一步包括一种植物聚合物。适合的植物聚合物包括例如柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉 (canola)、棉籽、

向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

[0016] 在另一个方面中,本发明提供制造热塑性组合物或热固性组合物的方法。在一些实施例中,方法包括以下步骤:a)从异养培养的微生物中提供生物质;b)酰化生物质中的多糖,其中该酰化任选地是乙酰化;c)添加塑化剂、加成聚合物、填充剂、或交联剂中的一种或多种。在不同的实施例中,该方法进一步包括步骤d)添加一种或多种植物聚合物。适合的植物聚合物包括例如柳枝稷、稻秸、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉(canola)、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。在一些实施例中,该微生物是产油微生物。在一些实施例中,该微生物已被溶解。在一些实施例中,该酰化包括使用乙酸酐或乙酰氯作为乙酰化剂进行乙酰化。在一些实施例中,该加成聚合物是生物可降解的。在一些实施例中,该微生物是微藻。在一些实施例中,微藻生物质衍生自具有在大约1微米和大约50微米之间的平均直径的微藻细胞。在一些实施例中,该生物质是微藻生物质,这些微藻是异养生物,并且可任选地是专性异养生物。在一些实施例中,这些微藻属于共球藻纲。在一些实施例中,这些微藻属于小球藻属或原藻属(*Prototheca*)。在具体实施例中,这些微藻是桑椹形原藻(*Prototheca moriformis*)。在一些实施例中,甘油三酯已从这些微藻细胞中去除,并且其中从这些微藻细胞中去除的甘油三酯的量是这些微藻细胞的干重的超过10%。在一些实施例中,该生物质的脂肪酸组成包括至少60%的C18:1;组合总量为至少50%的C10、C12、和C14;或组合总量为至少70%的C16:0和C18:1。适合的塑化剂包括例如甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、以及1,2-环己烷二羧酸二异壬酯中的一种或多种。适合的加成聚合物包括例如聚乳酸、聚己酸内酯、聚酰胺酯、聚羟基丁酯、聚羟基丁酯-共-戊酸酯、聚羟基链烷酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、以及聚碳酸酯中的一种或多种。在一些实施例中,该生物质不溶于水性溶剂,所述不溶部分是通过将产油微生物生物质中可溶于水性溶剂的组分去除而产生的。在一些实施例中,该生物质是不溶于水性溶剂的一个生物质部分。在一些实施例中,该方法进一步包括以下步骤:通过选自挤出、成型、吹制、涂覆、以及压延的一个或多个步骤形成该热塑性塑料。

[0017] 在一个实施例中,本发明的热固性组合物是通过用一个酚部分、异氰酸酯部分、环氧化物部分、或酰亚胺部分共价修饰生物质制造的。可通过使该生物质与包含反应物的酚在一种酸催化剂(例如硫酸)的存在下发生反应制备酚化生物质。该酚化反应典型地是在50℃至200℃的温度下进行。包含反应物的一种示例性的酚是苯甲醇。可通过使该生物质与包含一个或多个异氰酸酯部分的化合物反应用异氰酸酯部分共价修饰生物质。该反应典型地是在50℃至200℃的温度下进行。包含一个或多个异氰酸酯部分的示例性化合物包括亚甲基联苯二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、以及异氰酸甲酯(MIC)。然后使该经共价修饰的异氰酸酯生物质与一种多元醇发生反应以形成该热固性组合物。可通过使该生物质与包括反应物的过氧化物发生反应对生物质进行共价修饰以包括环氧化物。然后接着将该包含生物质的过氧化物固化以形成该热固性组合物。可通过使该生物质与例如N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)或N-甲基吡咯烷酮(NMP)、均苯四酸二酐(PMDA)、和/或4-4'二氨基二苯醚发生反应来制备包含酰亚胺的共价修饰的生物

质。

[0018] 在某些实施例中,本发明的一个另外的方面包括一种用于生产甘油三酯的工艺,该工艺需要:(a)在包括作物衍生的糖的培养基中异养培养微藻细胞,以在这些细胞内产生甘油三酯;(b)从这些细胞中去除该甘油三酯,以产生一种油和残余生物质;(c)水热地碳化该生物质的水溶部分和/或水不溶部分,以产生碳化的产物和一种富含营养素的水性溶液;并且(d)重复该过程,将该富含营养素的水性溶液的营养素回收步骤(a),以支持对另外的微藻细胞进行培养或在作物种植中使用该富含营养素的水性溶液的营养素。在具体实施例中,这些微藻细胞具有在大约1微米和大约50微米之间的平均直径。在一些实施例中,这些微藻细胞是专性异养生物。在某些实施例中,去除的甘油三酯的量占到这些微藻细胞的干重的超过10%。在某些实施例中,该生物质是在一种酸性催化剂的存在下被碳化的。例如该生物质可通过在水的存在下将其加热到大约180℃-350℃之间持续60分钟至180分钟之间而被水热地碳化。在这类实施例中,酸性催化剂的量可以在0.01克至0.6克/克生物质的范围内。适合的酸性催化剂包括例如柠檬酸和丙烯酸。在某些实施例中,该生物质的脂肪酸组成包括至少60%的C18:1;组合总量为至少50%的C10、C12、和C14;或组合总量为至少70%的C16:0和C18:1。

[0019] 在某些实施例中,提供了一种组合物,该组合物包括一种可塑性聚合物、一种微藻生物质以及可任选地一种选自以下各项的脂质的共混物:三酰甘油酯、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、以及它们的一个或多个组合,其中该微藻生物质可任选地被共价修饰并是从异养产油微藻获得。在某些实施例中,提供了一种组合物,该组合物包括一种可塑性聚合物、一种微藻生物质以及可任选地一种选自以下各项的脂质的共混物:三酰甘油酯、脂肪酸、脂肪酸盐、脂肪酸酯、以及它们的一个或多个组合,其中该微藻生物质可任选地被共价修饰并是从异养产油微藻获得,该产油微藻是一种专性异养生物。

[0020] 在某些实施例中,提供了包括此处提供的组合物的一种薄膜。

[0021] 在某些实施例中,提供了包括此处提供的组合物的一种注射模制品。

[0022] 在一个实施例中,此处提供的组合物不包括植物聚合物。

[0023] 这些以及其他方面和实施例进一步描述于以下的附图和详细说明中。

[0024] 附图简要说明

[0025] 结合参考附图,通过参考以下详细说明,将能更容易理解本发明前述的特征,其中:

[0026] 图1显示了描绘用于预处理与本发明的一些实施例相关的生物质的方法的一个流程图。

[0027] 图2显示了以如在实例5中列举的组合物实施例制备的选择的水热处理的微藻样品的扫描电子显微镜(SEM)形态学。

[0028] 图3显示了以如在实例5中列举的组合物实施例制备的选择的碳样品的傅里叶变换红外线(FTIR)光谱。

[0029] 图4显示了以如在实例7中列举的组合物实施例制备的交联的阴离子化的生物质的电荷密度的图。

[0030] 图5A-B显示了在用如在实例12中列举的组合物实施例中的生物质制造的纸制品上进行的过滤研究的保留的结果。

[0031] 详细说明

[0032] 定义：

[0033] “大约”是指说明值 $\pm 10\%$ 。

[0034] “酰化”是指在具有羟基基团的反应物和具有活化的羰基基团的反应物之间进行而生成酯键的反应。活化的羰基基团包括具有附接到该羰基碳上的一个离去基团（例如卤化物）的酸酐、酯、酸、以及酰基基团。“乙酰化”是指一个产生酯的反应，其中反应物中的一种具有乙酰基 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}-$) 基团。

[0035] “生物质”是由细胞（包括全细胞、全细胞碎片、细胞壁材料）、多糖、甘油三酯、蛋白质、以及其他细胞内或细胞外组分的生长和 / 或繁殖产生的材料。“残余生物质”是指在处理细胞（例如当萃取油时）之后剩余的生物质。在某些实施例中，该生物质包括 $65\% - 50\%$ 、 $50\% - 30\%$ 、 $40\% - 20\%$ 、 $30\% - 10\%$ 、 $20\% - 10\%$ 、以及 $10\% - 5\%$ 的此处提供的组合物。

[0036] “产油微生物生物质”应指衍生自产油微生物的生物质。

[0037] “产油”细胞是能够产生按细胞干重计的至少 20% 脂质的细胞，无论该细胞是处于其野生型形式或是经重组或传统菌株改良的。“产油微生物”或“产油微生物体”是一种微生物，包括产油的微藻。在一些实施例中，该细胞产生按细胞干重计至少 50% 、至少 60% 、至少 70% 、至少 80% 、或至少和 90% 甘油三酯。

[0038] 与此处提供的组合物有关的术语“综合特性”是指该组合物的任何可测量的特性，包括依赖于该组合物的的大小的那些特性。综合特性包括该组合物的物理的、机械的、热的、光学的、阻隔及相关的性能特性。具体特性包括但不限于密度、抗冲击性、拉伸强度、弯曲强度、密封强度、玻璃转变温度、熔点、熔体流动指数、多孔性、厚度、颜色、亮度、不透明性、光散射、光吸收、粗糙度、水蒸气转换率 (water vapor transition rate) 和水吸收。可使用常规方法例如由 ASTM (美国检测与材料协会 (American Society for Testing and Materials)) 国际, TAPPI 标准, 斯堪的纳维亚纸浆、纸和纸板测试委员会 (Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee) (SCAN-C) 以及国际标准化组织 (International Organization for Standardization) (ISO) 公开的那些对综合特性进行测试。在一些实施例中，该组合物的综合特性与单独的可塑性聚合物的综合特性相比有 25% 或更少的不同。在一些实施例中，这些综合特性中的一个增加 10% 或更少。在其他实施例中，这些综合特性中的一个降低 10% 或更少。

[0039] 术语“可塑性聚合物”是指用于在塑料中使用的可塑性合成或半合成聚合物。该可塑性聚合物可以是无定形的或半晶质的，并且包括热塑性和热固性聚合物。在一些实施例中，该可塑性聚合物也是一种可生物降解的聚合物。

[0040] 与生物质衍生材料有关的“热塑性塑料”应指热塑性的或像热塑性的一种材料或组合物，其中在一种塑化剂、高温和 / 或剪切的存在下，它熔化并液化，使它能够在制备传统上由热塑性塑料制造的物品中使用。在一个实施例中，使微生物生物质在一种塑化剂（例如一种已知的热塑性塑料）的存在下经受高温和剪切，以形成热塑性塑料或其共混物。在软化状态中，该热塑性材料可形成一种制成品。通常，首先将该热塑性材料制成球粒、块或其他适宜的大小；这些球粒或块是重软化的，典型地是通过加热并成型成制成品。

[0041] “热固性物”应指一种材料或组合物，通过将热量、辐射（例如紫外线、激光辐射

等)或其他能源应用到该材料或通过化学反应,该材料或组合物固化或硬化为所希望的形状。在固化之前,热固性材料是可塑的并且可被塑造为所希望的形式。一旦被固定,则该热固性材料不能被软化并重塑造为不同的形式。该固定过程通过交联过程转化了该材料。

[0042] 在此使用的“着色分子”或“呈色杂质”是指将颜色赋予给所提取的油的任何化合物。“着色分子”或“呈色杂质”包括例如叶绿素 a、叶绿素 b、番茄红素、生育酚、菜油甾醇、生育三烯酚以及类胡萝卜素,如 β -胡萝卜素、叶黄素、玉米黄质、虾青素。这些分子优选地以不超过 500ppm、不超过 250ppm、不超过 100ppm、不超过 75ppm、或不超过 25ppm 的浓度存在于该微生物生物质或所提取的油中。在其他实施例中,存在于该微生物生物质或所提取的油中的叶绿素的量少于 500mg/kg、少于 100mg/kg、少于 10mg/kg、少于 1mg/kg、少于 0.5mg/kg、少于 0.1mg/kg、少于 0.05mg/kg、或少于 0.01mg/kg。

[0043] “培养”(cultivated)及其变体如“培养”(cultured)和“发酵”是指通过使用选择和/或受控的条件有意地促进一个或多个细胞的生长(在细胞大小、细胞内容物、和/或细胞活性方面增加)和/或繁殖(在细胞数方面增加)。生长和繁殖两者的组合称作“增殖”。选择和/或受控的条件实例包括使用确定成分培养基(具有已知特征如 pH、离子强度、和碳源)、指定的温度、氧张力、二氧化碳水平、和在生物反应器中生长。“培养”不是指微生物在自然界中或以别的方式在没有人类干预下的生长或繁殖;例如,最终变成化石以产生地质原油的微生物的自然生长不是培养。在一些实施例中,微生物例如微藻是在来自玉米、高粱、甘蔗、甜菜、或糖蜜的糖上培养的。在其他实施例中,这些微生物是在蔗糖上培养的。

[0044] “共价修饰的”应指微生物生物质,其中该微生物生物质内的多糖、蛋白质、或甘油三酯在热塑性材料形成之前已被疏水基团、亲水基团、阴离子基团或阳离子基团共价修饰。在热塑性塑料形成过程中,可通过将该微生物生物质暴露于热量、剪切和塑化剂,将该微生物生物质的组分(例如多糖、蛋白质、和/或甘油三酯)进一步共价修饰。

[0045] “脂质”是指脂肪酸和它们的衍生物,包括游离脂肪酸和它们的盐,连同脂肪酸酯。脂肪酸酯包括脂肪酸烷基酯和三酰甘油酯。脂肪酸盐包括钠、钾、镁、以及钙盐。可通过简化符号“碳数:双键的数目”提及脂肪酸。因此 C18:1 是指具有一个双键的 18 碳脂肪酸链。在某些实施例中,此处提供的脂质包括此处提供的塑料以及薄膜组合物的 15%、10%、5%、或 2%或更少。在其他实施例中,该脂质是一种钙盐。仍在其他的实施例中,该脂质具有至少 60%的 C18:1;或组合总量为至少 50%的 C10、C12、和 C14;或组合总量为至少 70%的 C16:0 和 C18:1。

[0046] “脂肪酸谱”是指就链长和/或饱和模式而言,细胞或衍生自细胞的油中的脂肪酸的分布。在这个背景下,饱和模式可以包括饱和酸相对于不饱和酸的量度或者细胞的多种脂肪酸中的双键的位置分布的更为详细的分析。除非另外指明,否则该脂肪酸谱表示为总脂肪酸含量的重量百分比。

[0047] “溶解(lysis)”是将生物有机体的质膜和任选地细胞壁进行破坏,足以释放至少一些细胞内内容物,这通常是通过损害细胞完整性的机械、化学、病毒或渗透机制。“溶解(Lysing)”是进行溶解(lysis)的过程。

[0048] “微藻”是含有叶绿体或质体并且任选地能够进行光合作用的微生物有机体,或能够进行光合作用的原核微生物有机体。微藻包括不能代谢固定碳源作为能量的专性光能自

养生物,以及能够仅以固定碳源为生的异养生物。微藻包括细胞分裂后不久与姊妹细胞分开的单细胞生物,如衣藻属,连同微生物,例如像,团藻属,它是两种不同细胞类型的简单多细胞光合性微生物。微藻包括细胞例如小球藻属、杜氏藻属、以及原藻属。微藻还包括显示出细胞-细胞粘附的其他微生物光合性生物,例如阿格门氏藻属 (*Agmenellum*)、鱼腥藻属、以及桑椹藻属 (*Pyrobotrys*)。微藻还包括专性异养微生物,它们已经丧失进行光合作用的能力,如某些双鞭甲藻属 (*dinoflagellate*) 藻类和原藻属 (*Prototheca*) 种类。在一些实施例中,该微藻是拟小球藻属、原藻属、小球藻属或与拟小球藻属、原藻属、或小球藻属菌株在 23S rRNA 序列上具有至少 85% 核苷酸序列一致性的菌株。特定的核酸序列披露于 WO 2009/126843,将其通过引用以其全文结合于此。在 WO 2009/126843 中的这类序列包括 SEQ ID NO :3-29。

[0049] 与藻类原料有关的术语“糖”是指衍生自天然蔗糖或合成地或半合成地制备的碳水化合物。糖可例如通过萃取(例如蔗糖或甜菜)或通过进一步的化学、酶促处理(例如来自玉米的糖)、和/或通过纤维素材料的解聚而从天然来源衍生。

[0050] 本发明基于以下实现:生物质,特别是在细胞溶解之后剩余的残余生物质,尤其是异养培养的微藻的生物质,是一种有价值的产品,在使用这些细胞作为用于制造脂肪酸或其他高价值产品的生产有机体方面,该生物质的应用赋予了实质性的总体经济优势。的确,得到的经济优势可能大于与细胞壁的溶解有关费用。明智地使用该残余生物质可以弥补由糖和细胞能源到细胞壁合成而不是向着产生所希望的产物的转化造成的该工艺中的效率损失。本发明的实施例还允许在培养微藻中使用的有价值的营养素(包括磷、钾、以及氮)的回收和潜在的再回收利用。这样形成的材料可具有生物可降解的增加了的优势。

[0051] 此外,通过使用单细胞产油微生物生物质例如微藻生物质,获得了具有粒度分布的颗粒(包括多糖和/或蛋白质),该粒度分布被认为是不可获得的或难以从多细胞来源的生物质(例如高等植物或多细胞藻类)获得的。例如含油的桑椹形原藻 (*Prototheca moriformis*) 的细胞可具有大约 10 微米左右的直径的紧凑粒度分布。该微藻生物质的细胞典型地具有在大约 1 微米和大约 50 微米之间的平均直径。在某些情况下,该平均直径在大约 2 微米和 40 微米、3 微米和 30 微米、4 微米和 20 微米或 5 微米和 15 微米之间变化。

[0052] 在溶解和萃取该油之后,包括细胞壁材料的残余生物质可具有相似的紧凑粒度分布。获得的颗粒的大小、油萃取之后剩余的残余油的量、和/或生物质的蛋白质或糖组合物可为此处所述的产品或工艺赋予先前未知的优势。相比之下,对由高等植物产生的纤维的处理可能不能提供相同的粒度分布。在一个实施例中,在溶解和萃取三酰甘油酯之前,该产油微生物生物质具有相似的紧凑粒度分布。

[0053] 在一个实施例中,当将一种聚合物与单细胞的产油微生物生物质例如微藻生物质共混时,热塑性或热固性组合物的比重不会增加或不会显著增加。当将聚合物与生物质共混用于需要轻量组分的特定应用时,低的或未增加的比重是所希望的益处。在一些实施例中,当多达按热塑性聚合物的重量计的 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、或 40% 被替代为单细胞的产油微生物生物质(例如微藻生物质)以形成热塑性或热固性共混物时,热塑性或热固性组合物的比重增加少于 10%、少于 5%、少于 2%、或少于 1%。

[0054] 具体地,用于处理生物质以增加它的价值的以下方法披露于下:(i) 将微藻生物质乙酰化,以产生在生产热塑性塑料中有用的材料;(ii) 包含微藻生物质的甘油三酯用于

生产热塑性塑料的用途；(iii) 将微藻生物质和至少一种类型的植物聚合物进行组合，以产生在生产热塑性塑料中有用的材料；(iv) 将微藻生物质阴离子化，以形成吸水材料；(v) 将微藻生物质阳离子化并可任选地絮凝，以形成吸水材料；(vi) 将阴离子化的微藻生物质进行交联；(vii) 将微藻生物质碳化以及 (viii) 微藻生物质在造纸中的用途。

[0055] 另外，披露了通过这些过程生产的产品和其用途。

[0056] 生物质的生产。

[0057] 对于在此呈现的所有实施例，这些细胞可如在（步骤 100）中披露的异养地生长。尽管这些细胞可以是是个别的植物细胞（即在培养中生长的细胞），但微生物细胞是优选的。如在 WO 2008/151149 和 WO 2010/063032 中所述的，微藻可以异养地生长。这些微藻也可以是专性异养生物。

[0058] 在本发明的不同的实施例中，该生物质是通过选自下组的微生物的发酵制备的，该组由以下各项组成：微藻、产油细菌、产油酵母菌、以及真菌。在不同的实施例中，这些微藻是选自小球藻属、拟小球藻属、或原藻属的一个属的一个物种，或是表 1 中的其他物种中的一种。在不同的实施例中，该产油细菌是红球菌属的一个物种。在不同的实施例中，该产油酵母菌是圆红冬孢酵母菌或表 2 中列出的另一个物种。在不同的实施例中，该真菌是表 3 中列出的一个物种。

[0059] 在不同的实施例中，这些微藻属于小球藻属和原藻属，包括原壳小球藻和桑椹形原藻 (*Prototheca moriformis*)，它们能够积累大量的甘油三酯（例如按细胞干重计的 50% 至 85%）。在本发明的一个实施例中，该微生物属于小球藻属，优选原壳小球藻、椭圆小球藻、极微小球藻、或浮水小球藻。小球藻属是单细胞绿藻的一种属，属于绿藻门。它的形状是球形，直径大约 2 到 10 μm ，并且没有鞭毛。小球藻的一些种是天然异养的。在本发明的一个实施例中，该微生物属于原藻属，属于专性异养生物。

[0060] 表 1. 微藻。

[0061]

东方曲壳藻、阿格门氏藻属、透明茧形藻 (*Amphiprora hyaline*)、咖啡形双眉藻 (*Amphora coffeiformis*)、线条咖啡形双眉藻 (*Amphora coffeiformis linea*)、具点咖啡形双眉藻 (*Amphora coffeiformis punctata*)、泰勒咖啡形双眉藻 (*Amphora coffeiformis taylori*)、细弱咖啡形双眉藻 (*Amphora coffeiformis tenuis*)、优美双眉藻 (*Amphora delicatissima*)、头状优美双眉藻 (*Amphora delicatissima capitata*)、双眉藻属 (*Amphora* sp.)、鱼腥藻属 (*Anabaena*)、纤维藻属 (*Ankistrodesmus*)、镰形纤维藻 (*Ankistrodesmus falcatus*)、怡兰德黄金色藻属 (*Boekelovia hooglandii*)、包特氏菌属 (*Borodinella* sp.)、布朗葡萄藻 (*Botryococcus braunii*)、苏台德克斯葡萄藻 (*Botryococcus sudeticus*)、*Bracteococcus aerius*、*Bracteococcus* sp.、*Bracteococcus grandis*、*Bracteococcus cinnabarinus*、*Bracteococcus minor*、*Bracteococcus medionucleatus*、四鞭藻 (*Carteria*)、纤细角毛藻 (*Chaetoceros gracilis*)、牟氏角毛藻 (*Chaetoceros muelleri*)、牟氏角毛藻亚盐变种 (*Chaetoceros muelleri subsalsum*)、角毛藻属 (*Chaetoceros* sp.)、无硝小球藻 (*Chlorella anitrata*)、南极小球藻 (*Chlorella Antarctica*)、黄绿小球藻 (*Chlorella aureoviridis*)、念珠菌小球藻 (*Chlorella candida*)、囊状小球藻 (*Chlorella capsulate*)、干燥小球藻 (*Chlorella desiccata*)、椭圆小球藻 (*Chlorella ellipsoidea*)、浮水小球藻 (*Chlorella emersonii*)、淡褐小球藻 (*Chlorella fusca*)、淡褐小球藻空泡变种 (*Chlorella fusca* var. *vacuolata*)、谷氏小球藻 (*Chlorella glucotropha*)、水溪小球藻 (*Chlorella infusionum*)、水溪小球藻栖海岸变种 (*Chlorella infusionum* var. *actophila*)、水溪小球藻增大变种 (*Chlorella infusionum* var. *auxenophila*)、凯氏小球藻 (*Chlorella kessleri*)、匍扇小球藻 (*Chlorella lobophora*) (菌株 SAG 37.88)、黄

[0062]

绿小球藻 (*Chlorella luteoviridis*)、黄绿小球藻金绿变种 (*Chlorella luteoviridis* var. *aureoviridis*)、黄绿小球藻淡黄变种 (*Chlorella luteoviridis* var. *lutescens*)、红藻小球藻 (*Chlorella miniata*)、类似极微小球藻 (*Chlorella* cf. *minutissima*)、极微小球藻 (*Chlorella minutissima*)、突变小球藻 (*Chlorella mutabilis*)、夜间小球藻 (*Chlorella nocturna*)、*Chlorella ovalis*、巴夫氏小球藻 (*Chlorella parva*)、嗜光小球藻 (*Chlorella photophila*)、普氏小球藻 (*Chlorella pringsheimii*)、原始小球藻 (*Chlorella protothecoides*) (包括以下任一株: UTEX 株 1806、411、264、256、255、250、249、31、29、25)、原始小球藻耐酸变种 (*Chlorella protothecoides* var. *acidicola*)、规则小球藻 (*Chlorella regularis*)、规则小球藻小型变种 (*Chlorella regularis* var. *minima*)、规则小球藻伞状变种 (*Chlorella regularis* var. *umbricata*)、瑞氏小球藻 (*Chlorella reisiigii*)、嗜糖小球藻 (*Chlorella saccharophila*)、嗜糖小球藻捕圆形变种 (*Chlorella saccharophila* var. *ellipsoidea*)、盐生小球藻 (*Chlorella salina*)、简单小球藻 (*Chlorella simplex*)、耐热性小球藻 (*Chlorella sorokiniana*)、小球藻属 (*Chlorella* sp.)、球形小球藻 (*Chlorella sphaerica*)、斯蒂格小球藻 (*Chlorella stigmatophora*)、万尼氏小球藻 (*Chlorella vanniellii*)、普通小球藻 (*Chlorella vulgaris*)、普通小球藻粗皮变型 (*Chlorella vulgaris* f. *tertia*)、普通小球藻自养变种 (*Chlorella vulgaris* var. *autotrophica*)、普通小球藻绿色变种 (*Chlorella vulgaris* var. *viridis*)、普通小球藻普通变种 (*Chlorella vulgaris* var. *vulgaris*)、普通小球藻普通变种粗皮变型 (*Chlorella vulgaris* var. *vulgaris* f. *tertia*)、普通小球藻普通变种绿色变型 (*Chlorella vulgaris* var. *vulgaris* f. *viridis*)、黄色小球藻 (*Chlorella xanthella*)、左氏小球藻 (*Chlorella zofingiensis*)、他伯氏小球藻 (*Chlorella trebouxii*)、普通小球藻、水溪绿球藻 (*Chlorococcum infusionum*)、绿球藻属 (*Chlorococcum* sp.)、绿梭藻属 (*Chlorogonium*)、蓝隐藻属 (*Chroomonas* sp.)、金球藻属 (*Chrysosphaera* sp.)、球形丐板藻属 (*Cricosphaera* sp.)、寇氏隐甲藻 (*Cryptocodinium cohnii*)、隐藻属 (*Cryptomonas* sp.)、隐蔽小环藻 (*Cyclotella cryptica*)、梅尼小环藻 (*Cyclotella meneghiniana*)、小环藻属 (*Cyclotella* sp.)、杜氏藻属 (*Dunaliella* sp.)、拜尔代维勒杜氏藻 (*Dunaliella bardawil*)、双眼杜氏藻 (*Dunaliella bioculata*)、颗粒状杜氏藻 (*Dunaliella granulate*)、海洋杜氏藻 (*Dunaliella maritime*)、微小杜氏藻 (*Dunaliella minuta*)、巴夫杜氏藻 (*Dunaliella parva*)、比雷杜氏藻 (*Dunaliella peircei*)、普林莫杜氏藻 (*Dunaliella primolecta*)、盐

[0063]

生杜氏藻 (*Dunaliella salina*)、陆生杜氏藻 (*Dunaliella terricola*)、特氏杜氏藻 (*Dunaliella tertiolecta*)、绿色杜氏藻 (*Dunaliella viridis*)、特氏杜氏藻 (*Dunaliella tertiolecta*)、绿色独球藻 (*Eremosphaera viridis*)、独球藻属 (*Eremosphaera* sp.)、椭圆藻属 (*Ellipsoidon* sp.)、裸藻属 (*Euglena*)、伏氏藻属 (*Franceia* sp.)、克罗脆杆藻 (*Fragilaria crotonensis*)、脆杆藻属 (*Fragilaria* sp.)、粘球藻属 (*Gleocapsa* sp.)、丝藻属 (*Gloeothamnion* sp.)、膜胞藻属 (*Hymenomonas* sp.)、等鞭金藻球亲种 (*Isochrysis* aff. *galbana*)、球等鞭金藻 (*Isochrysis galbana*)、鳞片藻属 (*Lepocinclis*)、微星藻属 (*Micractinium*)、微星藻属 (*Micractinium*) (UTEX LB 2614)、微小单针藻 (*Monoraphidium minutum*)、单针藻属 (*Monoraphidium* sp.)、微绿球藻属 (*Nannochloris* sp.)、盐生微拟球藻 (*Nannochloropsis salina*)、微拟球藻属 (*Nannochloropsis* sp.)、适意舟形藻 (*Navicula acceptata*)、毕氏舟形藻 (*Navicula biskanterae*)、*Navicula pseudotenelloides*、薄膜舟形藻 (*Navicula pelliculosa*)、嗜腐舟形藻 (*Navicula saprophila*)、舟形藻属 (*Navicula* sp.)、新绿藻 (*Neochloris oleabundans*)、肾鞭藻属 (*Nephrochloris* sp.)、肾藻属 (*Nephroselmis* sp.)、普通菱形藻 (*Nitzschia communis*)、亚历山大菱形藻 (*Nitzschia alexandrina*)、普通菱形藻 (*Nitzschia communis*)、分散菱形藻 (*Nitzschia dissipata*)、碎片菱形藻 (*Nitzschia frustulum*)、汉氏菱形藻 (*Nitzschia hantzschiana*)、平庸菱形藻 (*Nitzschia inconspicua*)、中型菱形藻 (*Nitzschia intermedia*)、小头菱形藻 (*Nitzschia microcephala*)、微小菱形藻 (*Nitzschia pusilla*)、微小菱形藻捕圆变种 (*Nitzschia pusilla elliptica*)、微小菱形藻莫纳变种 (*Nitzschia pusilla monoensis*)、四边菱形藻 (*Nitzschia quadrangular*)、菱形藻属 (*Nitzschia* sp.)、掠鞭藻属 (*Ochromonas* sp.)、小卵胞藻 (*Oocystisparva*)、极小卵胞藻 (*Oocystis pusilla*)、卵胞藻属 (*Oocystis* sp.)、湖泊颤藻 (*Oscillatoria limnetica*)、颤藻属 (*Oscillatoria* sp.)、亚短颤藻 (*Oscillatoria subbrevis*)、拜氏拟小球藻 (*Parachlorella beijerinckii*)、凯氏拟小球藻 (*Parachlorella kessleri*)、嗜酸帕氏藻 (*Pascheria acidophila*)、巴夫藻属 (*Pavlova* sp.)、扁裸藻属 (*Phagus*)、席藻属 (*Phormidium*)、扁藻属 (*Platymonas* sp.)、卡氏颗石藻 (*Pleurochrysis carterae*)、齿状颗石藻 (*Pleurochrysis dentate*)、颗石藻属 (*Pleurochrysis* sp.)、雍滞原藻 (*Prototheca stagnora*)、波多黎各原藻 (*Prototheca portoricensis*)、桑堪形原藻 (*Prototheca moriformis*)、威克海姆原藻 (*Prototheca wickerhamii*)、

[0064]

饶氏原藻 (*Prototheca zopfii*)、水生假小球藻 (*Pseudochlorella aquatica*)、塔胞藻属 (*Pyramimonas* sp.)、桑堪藻属 (*Pyrobotrys*)、囊状金藻 (*Sarcinoid chrysophyte*)、被甲栅藻 (*Scenedesmus armatus*)、*Scenedesmus rubescens*、裂壶藻属 (*Schizochytrium*)、水绵属 (*Spirogyra*)、钝顶螺旋藻 (*Spirulina platensis*)、裂丝藻属 (*Stichococcus* sp.)、聚球藻属 (*Synechococcus* sp.)、四角藻属 (*Tetraedron*)、四月藻属 (*Tetraselmis* sp.)、司西四片藻 (*Tetraselmis suecica*)、威氏海链藻 (*Thalassiosira weissflogii*) 以及 *Viridiella fridericana*。

[0065] 表 2. 产油酵母菌。

[0066]

丘陵假丝酵母 (*Candida apicola*)、假丝酵母属物种 (*Candida* sp.)、弯曲隐球酵母 (*Cryptococcus curvatus*)、*Cryptococcus terricolus*、汉逊德巴利酵母 (*Debaromyces hansenii*)、产脂拟内孢霉 (*Endomycopsis vernalis*)、*Geotrichum carabidarum*、*Geotrichum cucujoidarum*、*Geotrichum histeridarum*、林生地霉 (*Geotrichum silvicola*)、*Geotrichum vulgare*、*Hyphopichia burtonii*、产油油脂酵母 (*Lipomyces lipofer*)、东方油脂酵母 (*Lipomyces orientalis*)、斯达氏油脂酵母 (*Lipomyces starkeyi*)、四孢油脂酵母 (*Lipomyces tetrasporous*)、墨西哥毕赤酵母 (*Pichia mexicana*)、球红冬孢酵母 (*Rhodospiridium sphaerocarpum*)、圆红冬孢酵母 (*Rhodospiridium toruloides*) 橙黄红酵母 (*Rhodotorula aurantiaca*)、*Rhodotorula dairenensis*、流散红酵母 (*Rhodotorula diffluens*)、粘红酵母 (*Rhodotorula glutinus*)、粘红酵母胶粘变种 (*Rhodotorula glutinis* var. *glutinis*)、瘦弱红酵母 (*Rhodotorula gracilis*)、禾本红酵母 (*Rhodotorula graminisii*)、小红酵母 (*Rhodotorula minuta*)、粘质红酵母 (*Rhodotorula mucilaginosa*)、粘质红酵母粘质变种 (*Rhodotorula mucilaginosa* var. *mucilaginosa*)、*Rhodotorula terpenoidalis*、*Rhodotorula toruloides*、*Sporobolomyces alborubescens*、*Starmerella bombicola*、德尔布有孢圆酵母 (*Torulaspora delbrueckii*)、普地有孢圆酵母 (*Torulaspora pretoriensis*)、丝孢酵母 (*Trichosporon behrend*)、芸苔丝孢酵母 (*Trichosporon brassicae*)、*Trichosporon domesticum*、赖巴克丝孢酵母 (*Trichosporon laibachii*)、*Trichosporon loubieri*、*Trichosporon loubieri* var. *loubieri*、圆形丝孢酵母 (*Trichosporon montevidense*)、茁芽丝孢酵母 (*Trichosporon pullulans*)、毛孢子菌属物种 (*Trichosporon* sp.)、*Wickerhamomyces*

[0067]

Canadensis、解脂耶罗维亚酵母 (*Yarrowia lipolytica*) 和 *Zygoascus meyeræ*。

[0068] 表 3. 产油真菌。

[0069]

被孢霉属 (*Mortierella*)、葡萄酒色被孢霉 (*Mortierella vinacea*)、高山被孢霉 (*Mortierella alpine*)、德巴利腐霉 (*Pythium debaryanum*)、卷枝毛霉 (*Mucor circinelloides*)、赭曲霉 (*Aspergillus ochraceus*)、土曲霉 (*Aspergillus terreus*)、淡紫青霉 (*Penicillium lilacinum*)、汉逊酵母属 (*Hansenula*)、毛壳霉属 (*Chaetomium*)、分枝孢子菌属 (*Cladosporium*)、绒枝霉 (*Malbranchea*)、根霉属 (*Rhizopus*)、和腐霉属 (*Pythium*)。

[0070] 可以通过引入一个外源基因将微藻遗传工程化以允许这些细胞利用替代糖和 / 或改变由这些微藻细胞产生的脂肪酸的链长和饱和谱。例如,这些细胞可通过重组引入外源分泌蔗糖转化酶基因使用蔗糖 (例如来自甘蔗、甜菜或棕榈),可通过引入外源酰基 -ACP 硫酯酶和 / 或降低内源酰基 -ACP 硫酯酶活性 (例如敲除或敲低) 改变链长分布,并且可通过引入外源脂肪酸去饱和酶和 / 或降低外源去饱和酶活性 (例如敲除或敲低) 改变饱和谱。

[0071] 在一些实施例中,呈色化合物 (例如类胡萝卜素) 是以不超过 6000ppm、不超过 5000ppm、不超过 4000ppm、不超过 3000ppm、不超过 2000ppm、不超过 1000ppm、500ppm、不超过 250ppm、不超过 100ppm、不超过 75ppm、或不超过 25ppm 的浓度存在于微生物生物质中。呈色化合物包括类胡萝卜素,例如叶黄素、 β 胡萝卜素、玉米黄素、虾青素和叶绿素。在其他实施例中,存在于该微生物生物质中的叶绿素的量是少于 3500ppm、少于 3000ppm、少于 2500ppm、少于 2000ppm、少于 1500ppm、少于 1000ppm、少于 500ppm、少于 400ppm、少于 300ppm、少于 200ppm、少于 100ppm、少于 50ppm、少于 25ppm、少于 10ppm、少于 5ppm、少于 1ppm。存在于该微生物生物质中的叶绿素的量可从例如 0.1ppm 至 3000ppm 变化;这一范围可被前一句中的任意值限制。

[0072] 可任选地,通过使用由异养培养的细胞产生的生物质,所得组合物由于缺乏叶绿素可具有更少颜色,尤其绿颜色。因此,可能需要减少漂白或使用更少量的着色剂来得到具有可接受颜色的物品。颜色特征可根据利用三组分色觉学说的方法通过颜色定量进行分析。在比色法中,这些组分被称为 X-Y-Z 坐标。可替代地或另外,颜色特征可通过使用分光光度法或本领域内已知的其他方法进行定量。

[0073] 当加工成组合物例如热塑性塑料、热固性塑料、吸收剂、吸附剂、或纸时,衍生自微藻或光合培养 (例如在池塘、沼泽、废水处理设施、或光生物反应器中) 的微藻的藻类生物质赋予该组合物以视觉上没有吸引力的绿颜色和 / 或具有难闻的鱼腥或海草味。在特定实施例中,可在黑暗中异养培养该产油微生物。该微生物的细胞可具有少于 2.5%

DHA(二十二碳六烯酸);少于 3000ppm 叶绿素;少于 5000ppm 呈色化合物;和/或缺乏难闻气味。

[0074] 甘油三酯的萃取。

[0075] 在使这些细胞生长之后,可萃取甘油三酯(步骤 110)。在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、WO 2010/120939、以及 WO 2010/138620 中给出了用于油萃取、压榨、以及细胞溶解的方法。通过机械压榨、溶剂(例如己烷)萃取、声处理、或其他适合的方法中的一个或多个萃取油(步骤 120)。机械压榨方法可以任选地包括添加压榨助剂。例如 WO 2010/120939 传授了一种用于使用压榨助剂(其中也称为“膨胀剂”)从微藻中压榨油的装置和方法。添加具纤维的压榨助剂例如大豆壳有助于萃取脂质。步骤 120 是任选的,其中此处披露的方法中的一些可应用于全细胞或具有低量甘油三酯的细胞。然而,在一个优选实施例中,生产并回收甘油三酯,随后利用残余生物质。在生产并回收甘油三酯时,典型地超过细胞干重的 5%被回收为甘油三酯。在某些情况下,超过细胞干重的 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、98%可被回收为甘油三酯。

[0076] 在本发明的一些实施例中,添加压榨助剂或膨胀剂可以是有利的。当在生物质中存在高油含量和低纤维时,通过压榨供给该生物质可导致乳剂。这导致低油产率,因为该油被截留在固体内。在这样的情况下根据本发明的方法提高该产率的一个方式是向该生物质中以膨胀剂的形式添加多糖,该膨胀剂也称为“压榨助剂”(“press aid”或“pressing aid”)。膨胀剂是典型地高纤维植物聚合物添加剂,它通过将微生物生物质的总纤维含量调节到最优范围起作用。微生物生物质例如微藻和类似物典型地具有极少的粗纤维含量。添加高纤维植物聚合物添加剂(以压榨助剂的形式)可帮助将微生物生物质的总纤维含量调节到用于使用螺旋压榨机压榨以制备用于具体应用的生物质的油萃取的最优范围。典型油籽的最优纤维含量可从 10%-20%变化。根据本发明的方法,它可以对调节微生物生物质的纤维含量用于最优油萃取或用于具体应用有所帮助。该生物质中纤维含量的范围可以是与典型油籽的最优纤维含量相同的或相似的范围,尽管每种微生物生物质的最优纤维含量可以比典型油籽的最优纤维含量更低或更高。适合的压榨助剂包括但不限于玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、柳枝稷、稻秸、稻壳、甜菜浆、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂(压榨或溶剂萃取的)饼、卡诺拉(canola)、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、废纸等等。在一些实施例中,由先前的压榨减少的脂质含量所耗费的微生物生物质被用作膨胀剂。因此,当合并到生物质中时,膨胀剂改变了该生物质的生理化学特性以利于更统一地将压力应用到该生物质中的细胞。

[0077] 生物质加工

[0078] 在一些实施例中,在油萃取之后进一步加工该生物质可能是希望的(步骤 130)。例如可以任选地研磨该生物质以进一步减少该生物质的粒度。可通过喷射研磨、锤磨、玻璃珠研磨、珍珠研磨、或其他形式的研碎实现该研磨步骤。在一些实施例中,经研磨的生物质具有从 0.1 至 300 微米的粒度。在一些实施例中,经研磨的生物质具有从 0.1 至 10 微米、1 至 8 微米、2 至 7 微米、或 3 至 6 微米的粒度。在一些实施例中,经研磨的生物质具有少于 10、9、8、7、6、5、4、3、2、或 1 微米的粒度。在一些实施例中,经研磨的生物质具有大约 5 微米的平均粒度。在一些实施例中,经研磨的生物质具有从 10 至 100 微米、100 至 200 微米、200 至

300 微米、300 至 400 微米或 400 至 500 微米的粒度。在一些实施例中,经研磨的生物物质具有从 10 至 30 微米、30 至 50 微米、50 至 70 微米、70 至 90 微米、90 至 110 微米、110 至 150 微米、150 至 300 微米、或 400 至 500 微米的粒度。在一些实施例中,该生物物质具有大于 50、75、100、115、125、150、175、200、225、或 250 微米 (micrometer) 的平均粒度。

[0079] 可对生物物质进行分级 (fractionate) 以富集多糖或回收蛋白质、营养素或其他有价值的组分。分级可包括用一种溶剂 (尤其极性溶剂例如水、乙醇或其他醇、或其混合物) 洗涤,以及离心或过滤以将可溶部分与不溶部分分离。加工步骤可以任选地包括干燥或浓缩以获得用于在本发明的一个或多个实施例中使用的生物物质。可通过滚筒干燥、喷雾干燥、冷冻干燥、烘箱干燥、真空干燥、盘式干燥、箱式干燥,或通过其他方法干燥该材料来实现该干燥步骤。可任选地,可进一步研磨该生物物质以在干燥或浓缩之后减少粒度。

[0080] 生物物质的化学修饰

[0081] 在本发明的一个实施例中,微生物生物物质通过一种或多种化学反应被化学修饰。该修饰可以是共价修饰。例如可通过氧化、乙基化、酯化、卤化、胺化、或氨甲酰化来修饰微生物生物物质。乙基化反应可通过烷基化,用烷基和芳烷基卤化物和硫酸盐进行的烷基化、或用烯化氧进行的烷基化进行。酯化可包括硝化、磷酸化和导致含磷生物物质的其他反应、硫化、磺化、硼化、硅烷基化、酰化、以及黄原胶化 (xanthation)。酰化的非限制性实例可包括乙酰化。氨甲酰化可通过异氰化 (isocyanization)。氧化可通过环氧化。可以用亲水性部分化学地改变生物物质。该亲水性部分可以带负电荷、正电荷、两性电荷或中性电荷。阴离子部分可包括羧酸根、硫酸根、磺酸根、以及磷酸根。阳离子部分可包括胺或取代的胺。中性部分可包括羟基或烷基或芳基基团。在不同的实施例中,该微生物生物物质是被选自下组的一种或多种反应修饰的,该组由以下各项组成:酰化、羟化、环氧化、异氰化、以及硅烷基化。

[0082] 疏水酯化

[0083] 在本发明的一个实施例中,该生物物质是通过添加疏水部分修饰的。例如可通过与具有羧酸基团和疏水部分两者的承载活化羰基的部分反应来修饰生物物质聚合物以包含疏水基团。该反应性分子可具有结构 1 的形式: $R_1(C=O)R_2$ (化合物 1), 其中 R_1 是一个离去基团并且 R_2 是一个疏水基团。该生物物质的亲核基团将共价地结合至 1 的羰基碳。该亲核基团可以是该生物物质中多糖、胞外多糖、蛋白质、或其他生物聚合物的羟基和 / 或胺基基团; 结果是通过酯化和 / 或酰胺化反应该生物物质将被疏水性部分修饰。化合物 1 可以是一种酰基卤 (例如乙酰氯) 或酸酐 (例如乙酸酐)。尽管部分地归因于成本,乙酰化是一个实施例 (即 $R_2 = \text{甲基}$), 生物物质聚合物可被共价修饰以包含更长链酸基团, 其中 R_2 是 2 至 20 碳烷基基团, 优选 2 至 5 碳。结构 1 还可以是活化 C8 至 C20 饱和或不饱和脂肪酸, 例如生物学地产生的那些 (包括产生该生物物质的细胞, 以及进一步包括归因于该生物物质的遗传工程而具有定制链长和 / 或饱和特性的脂肪酸)。

[0084] 作为疏水性修饰的结果, 该生物物质聚合物变得对被水溶解更加耐受。如下所述, 特别发现酯化的生物物质以及乙酰化的微藻生物物质具有有用的热塑性特性并可以有利地合并到有用的物体中, 这些物体包括包装材料、瓶和容器、薄膜、袋、包衣、以及餐具, 包括生物可降解的或可堆肥的物体。由于疏水性修饰, 这些聚合物可被内部塑化; 即需要用于在热塑性材料中使用的外塑化剂更少。

[0085] 用于乙酰化该生物物质的示意性程序改编自美国专利号 3, 795, 670 中给出的用于

生产三乙酸淀粉的方法。将微藻生物质悬浮于乙酸以及一至八当量的乙酸酐的溶液中。添加水性氢氧化钠作为催化剂。将该混合物在 130℃ -140℃ 下加热大约一至十小时。通过冷却和将该冷却的反应混合物倾倒入水中以分离沉淀来从该混合物中纯化乙酰化的生物质，将其进一步用水洗涤直到洗涤水达到中性，并且然后进行干燥。所得乙酰化程度可以处于如通过 DS 值（“取代度”，测量为官能团对比未修饰的主干信号的光谱峰值强度的比率）测量的 1.0 至 3.0、1.5 至 3.0、或 1.6 至 2.5、或 0.25 至 3.0 的范围中，或处于如通过乙酰基基团的裂解和定量而测量的 15% 至 100% 或 20% 至 80% 的范围中。

[0086] 在一个实施例中，使用的生物质可被纯化以去除可溶组分并富集包含组分的不溶蛋白以及多糖。例如在乙酰化之前，可用一种极性溶剂例如乙醇或水将该生物质洗涤一次或多次并进行离心。在一些实施例中，已发现使用在乙酰化之前洗涤的生物质给出了优越的热塑性热特性，如在以下实例中披露的。

[0087] 具有结构 1 的其他化合物可通过相似的程序或本领域中已知的其他程序产生。在一个实施例中，经共价修饰的生物质是生物可降解的或可堆肥的。在一个另外的实施例中，该生物质是生物可降解的或可堆肥的。在一个具体实施例中，根据可堆肥塑料的 ASTM D6400-04 标准规范 (ASTM D6400-04 Standard Specification for Compostable Plastics) 该生物质是可堆肥的。

[0088] 在一个实施例中，该生物质的酯化创造了一种塑化剂，该塑化剂可以完全或部分地替代添加的例如以上列出的那些塑化剂。例如该生物质可包括残余脂质、甘油、或甘油单酯、甘油二酯、以及甘油三酯、或其组合，当被乙酰化或另外被其他具有结构 1 的分子酯化时，它可具有塑化活性。

[0089] 阴离子化

[0090] 对该微藻生物质进行的替代的或另外的修饰是阴离子化。阴离子化是向存在于该生物质中的多糖共价地添加阴离子部分。例如这些多糖可被羧酸根、磺酸根、或磷酸根部分共价修饰。在以下给出的示意性实例中，多糖被羧甲基基团修饰以形成 RCH_2COOH 基团（或相应的阴离子，在合适的碱性 pH 下的 RCH_2COO^- ），其中 R 表示一种多糖，通过羧基基团或胺基基团中的一个或两个连接（如可以是具有葡萄糖胺或其他氨基糖单体的多糖的情况）。该生物质可如上所述制备，包括采用在阴离子化之前或之后纯化不溶生物质部分的步骤。这样形成的阴离子化的聚合物可被用于许多应用中，包括钻探泥浆，作为纸的组分，或作为尿布、卫生或其他个人护理产品中的吸收剂。此外，该生物质在阴离子化之前或之后可被交联以制造交联的阴离子化的聚合材料。在一个特定实施例中，该交联的阴离子化的聚合材料被塑化并形成一种结构性材料，例如生物可降解的花盆。

[0091] 可使用本领域中已知的用于多糖（包括淀粉和纤维素）的阴离子化的方法执行阴离子化。制备微藻生物质如用于上述的酯化反应。在一个实施例中，用一种极性溶剂（例如水或乙醇）洗涤该微藻生物质，留下一个不溶部分。然后在该生物质上执行羧甲基化，并且在一些实施例中进行交联。例如在一种碱（例如氢氧化钠）的存在下使该生物质与氯乙酸反应，如在本领域中执行的用于淀粉的羧甲基化。还可使该生物质与二碱价的羟基酸的一种卤素衍生物反应（例如，如在美国专利号 4,000,127 中传授的）。

[0092] 在一个实施例中，羧甲基化是根据美国专利号 7,932,378 和 / 或美国专利号 7,662,953 的传授下高一致性地执行的。

[0093] 可进一步加工化学修饰的生物物质以有利于配制、合并、或与其他材料共混以生产纸、吸收剂、或热塑性组合物。加工步骤例如干燥和研磨可以以一种方式改变经化学修饰的生物物质的粒度、颗粒形态、表面面积、或其他特性,这种方式使得能够或改善该生物物质用材料来生产纸、吸收剂、或热塑性组合物的用途。加工步骤例如干燥和研磨可以以一种方式改变经化学修饰的生物物质的粒度、颗粒形态、表面面积、或其他特性,这种方式用加工的经化学修饰的生物物质改善了生产的纸、吸收剂、或热塑性组合物的机械或物理性能。例如可通过冷冻干燥方法干燥经羧甲基化的、交联的微藻生物物质以生产具有改善的水和盐水吸收能力(如通过真空烘箱干燥方法干燥的相同的经羧甲基化的、交联的微藻生物物质)的吸收剂组合物。参见实例 20 和 22。

[0094] 热塑性塑料和热固性塑料中微藻生物物质的一般使用

[0095] 生物物质或共价修饰的生物物质可与其他塑化材料化合以产生易塑造的热塑性材料。例如,该生物物质或共价修饰的生物物质可与以下各项中的一种或多种化合:甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、或 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯。可任选地,塑化剂是可生物降解的。

[0096] 此外,该生物物质或共价修饰的生物物质可与一种另外的热塑性聚合物材料(可任选地一种可生物降解的或可堆肥的聚合物)进行共混。例如该聚合材料可以是一种聚酯,例如聚乳酸(PLA)及其共聚物、聚己酸内酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸丁二酯-己二酸酯、可堆肥的或不可堆肥的脂肪族-芳香族聚酯、聚酰胺酯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、或聚羟基烷酸酯(包括聚羟基丁酯和聚羟基丁酸酯-共-戊酸酯)、基于脂肪族聚酯的聚氨酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚(乙烯)乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、淀粉或纤维素酯(包括乙酸酯、乙酸酯-丁酸酯、以及乙酸酯-丙酸酯),或以上中任意的组合。参见美国专利号 5,939,467。在一些实施例中,该热塑性聚合物材料与马来酸酐接枝。这类材料包括马来酸酐接枝的聚乳酸、马来酸酐接枝的聚乙烯、以及马来酸酐接枝的聚丙烯。该另外的热塑性材料可以按任何有用的量,包括按质量计的 10%至 90%、20%至 70%、30%至 60%、40%-50%、10%-20%、或 20%-30%的范围存在。

[0097] 在该组合物中可应用脂肪族-芳香族共聚酯,例如通过任何已知的技术产生的那些,该技术包括多元醇连同脂肪族的和芳香族的二羧酸、酯、或其酸酐的缩聚作用。多元醇可以是取代的或未取代的,线性的或分枝的。该芳香族二羧酸可以是取代的或未取代的,线性的或分枝的。在一个具体实施例中,与 PLA 或 PLA 共聚物共混可增加由该共混物制造的熔化加工的产物的有用的温度范围。例如包括 PLA 和乙酰化的微藻生物物质的一种组合物可用作热饮料纸杯的内衬。

[0098] 经化学修饰的产油微生物,优选经化学修饰的微藻也可增加共混物中 PLA 的延展性、拉伸应力下的断裂伸长度、或变形温度。例如包括 PLA 和乙酰化的微藻生物物质的一种组合物可用于电缆、电线、或管道的衬里。

[0099] 不同等级的 PLA 适合于不同的应用或加工条件。适合于与本发明的微藻生物物质使用的 PLA 等级的非限制性实例包括蔡琪沃克(NatureWorks)2002D、2003D、3001D、3051D、3052D、3251D、3801X、4032D、4042D、4043D、4050D、4060D、6060D、6201D、6201D、6204D、6251D、6252D、6302D、6350D、6400D、6752D、7000D、7001D、7032D、8052D、8251D、以及 8302D。

[0100] 在一个实施例中,该生物物质或共价修饰的生物物质与一种塑化剂和一种第二聚合物或一种塑化的第二聚合物化合。

[0101] 可通过添加纤维进一步增加用生物物质或共价修饰的生物物质(单独或化合的/共混的)制造的热塑性组合物的强度。纤维可任选地是可生物降解的,例如可从纤维素的或木本植物材料获得。还可通过添加天然硅酸盐纤维或滑石或其他矿物填料改善硬度(模量)。在一个实施例中,选择使用的纤维、纤维含量以及加工温度以获得 680-6100MPa 的杨氏模量和 8-46MPa 的拉伸强度。

[0102] 在一个实施例中,这些纤维存在于衍生了经共价修饰的生物物质的生物物质中。该纤维可来自用作压榨助料的植物聚合物,该压榨助料用于从细胞中萃取脂质或其他有价值的材料。例如 WO 2010/120939 传授了一种用于从微藻中使用压榨助料(其中也称为“膨胀剂”)压榨油的装置和方法。添加具纤维的压榨助料例如大豆壳有助于萃取脂质。然后使这些压榨助料与该生物物质保持混合并可进一步均匀化以将这些压榨助料破裂为更小的纤维实体,当加工为如前所述的热塑性塑料时,这些纤维实体将赋予形成的热塑性物品以另外的特性。在一个实施例中,该压榨助料是以按重量计 0.1% 至 30% 的浓度存在于该生物物质或经共价修饰的生物物质中。在乙酰化处理的情况下,这一程序还可乙酰化该压榨助料的纤维,进一步改善内部塑化。

[0103] 该微生物生物物质、经共价修饰的生物物质、或共混的组合物还可进一步与一种交联剂和/或惰性填料(例如钙或锆盐、木质素、硅酸盐、或铝酸盐)共混。交联剂的非限制性实例包括丙烯酸酯、酰胺、酰亚胺、酸酐、异氰酸酯、硅烷、钛酸酯、马来酸酐、过氧化物、表氯醇、三烯丙基异氰尿酸酯、环氧官能产品,例如由 BASF 供应的在商标名 **Joncryl®** 下的,连同离子型交联剂,包括由 DuPont 提供的 **Surlyn®**。交联可以任选地通过暴露于紫外线波长实现。

[0104] 该微生物生物物质、经共价修饰的生物物质、或共混的组合物还可进一步与表面活性剂共混。如此处所述的,一种表面活性剂是影响液体的表面张力的一种化合物,例如洗涤剂或润湿剂。适合于与本发明的实施例使用的表面活性剂的非限制性实例包括单硬脂酸甘油酯、乙氧基化二甲基硅氧烷、聚氧乙烯、氧化丙烯、有机硫酸酯、有机磺酸酯、烷基多糖苷、以及聚烯烃乙二醇。

[0105] 该微生物生物物质、经共价修饰的生物物质、或共混的组合物还可进一步与抗氧化剂共混。适合于与本发明的实施例一起使用的抗氧化剂的非限制性实例是例如由科聚亚(Chemtura)供应的在商标名 **ANOX®**、**ULTRANOX®**、**ALKNOX®**、以及 **NAUGARD®** 下的那些,连同由 BASF 供应的在商标名 **Iragfos®** 下的那些。在一个实施例中,向包括微生物生物物质的一种热塑性共混物中添加一种或多种抗氧化剂可增加该组合物的操作温度。在一个另外的实施例中,向包括微生物生物物质的一种热塑性共混物中添加一种或多种抗氧化剂可降低该热塑性组合物的暗化。

[0106] 该微生物生物物质、经共价修饰的生物物质、或共混的组合物还可进一步与一种弹性体共混。

[0107] 在一个实施例中,通过将一种或多种热塑性聚合物与微生物生物物质或经共价修饰

的生物物质共混制备的热塑性组合物的比重不会增加或不会显著增加。低的或未增加的比重对于需要轻量组分的应用（例如汽车构件和用于电子设备的外壳）是希望的益处。在一些实施例中，当多达按热塑性聚合物的重量计的 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、或 50% 被替代为单细胞的产油微生物生物物质（例如微藻生物物质）以形成共混物时，热塑性或热固性组合物的比重增加少于 10%、少于 5%、少于 2%、或少于 1%。

[0108] 使用热塑性组合物可将物品熔化加工。例如物品可被注射模制、压缩模制、吹制模制、热成形、涂覆到纸上、轮转模制、熔凝模制、或通过流延薄膜或吹塑薄膜方法制造。物品可被用于层压或焙干涂层中。物品可被旋压，例如通过熔化旋压、旋转-喷射旋压、电旋压、环锭旋压或通过本领域中已知的其他方法。

[0109] 根据以下标准中的一个或多个，用该生物物质制造的生物物质和组合物或物品可以是可生物降解的或可堆肥的：ASTM D6400-04、ASTM D7071-05、ASTM D5988-03、ASTM D5511-11、ASTM D6954-04、ASTM 7475-11、ISO 1485502:2007、ISO 14853:2005、ISO 14855-1:2005。

[0110] 热特性。乙酰化的生物物质或其共混物的玻璃转变温度可以是 50℃ 以上、60℃ 以上、75℃ 以上、100℃ 以上、或 140℃ 以上（尤其对于乙酰化的经洗涤的生物物质）。在损失 10% 重量处的降解温度可以是 230℃ 以上，优选 250℃ 以上，并且优选 300℃ 以上。在乙酰化的经洗涤的藻类的情况下，该降解温度可以是大约 290℃、大约 305℃、或大约 315℃。

[0111] 所得可塑材料可具有以下特性中的一个或多个：

[0112] (a) 杨氏模量为 300-3000MPa、200-3500MPa、2500-3000MPa、或 300-2800MPa；

[0113] (b) 拉伸强度为 5-70MPa、5-90MPa、10-85MPa、或 20-60MPa；

[0114] (c) 最大负载时拉伸强度为 5 至 100MPa、5-50MPa、10-90MPa、或 20-90MPa；

[0115] (d) 极限伸长率为 1%-400%、1%-300%、或 2%-250%；

[0116] (e) 薄膜的撕裂强度为 2-10N/mm，更典型地为 2-8N/mm；

[0117] (f) 比重为 0.8 至 1.5g/cm³、0.9 至 1.35g/cm³、或 0.95 至 1.25 g/cm³；

[0118] (g) 悬臂梁缺口冲击 (notched izod impact) 为 10-530J/m、10-400J/m、15-350J/M、或 16-300J/m；和 / 或

[0119] (h) 非悬臂梁缺口冲击 (un-notched izod impact) 为 1-30(ft-lb)/in、1.5-10(ft-lb)/in、或 3-20(ft-lb)/in。

[0120] 在一个实施例中，将异养产油微藻进行培养，然后用压榨助剂进行压榨以去除油，并将所得的包含压榨助剂纤维的生物物质与以下各项中的一种或多种化合以产生一种热塑性塑料：塑化剂、表面活性剂、阻燃剂、抗氧化剂、增容剂、弹性体、以及第二聚合物。在一个另外的实施例中，将异养产油微藻进行培养，用压榨助剂进行压榨以去除油，将所得的包含压榨助剂纤维的生物物质进行共价修饰，并将经共价修饰的生物物质与以下各项中的一种或多种化合以产生一种热塑性塑料：塑化剂、表面活性剂、阻燃剂、抗氧化剂、弹性体、增容剂、以及第二聚合物。

[0121] 更一般地，本发明的一个实施例以如下为特点：培养产油微藻、可任选地使用一种压榨助剂从这些微藻中获得油、均质化该生物物质并从该生物物质中生产一种塑料。该塑料生产步骤可使用在此披露的技术或本领域中已知的那些。

[0122] 包含微藻生物物质的甘油三酯的使用

[0123] 在本发明的一个另外的实施例中,该生物质包括某一百分比的甘油三酯。

[0124] 不执行该生物质加工方法中的可任选的甘油三酯回收步骤,或部分地执行它。当部分执行它时,回收的甘油三酯的量少于按细胞干重计的该生物质的 2.5%。在某些情况下,回收的甘油三酯的量少于按细胞干重的 0.25%、0.5%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、60%、70%、80%、或 90%。

[0125] 然后可将包含甘油三酯的生物质与其他塑化材料(以上列出的实例)化合以产生热塑性材料。与乙酰化的生物质一样,可将包含甘油三酯的生物质与一种或多种另外的热塑性聚合物材料(可任选地一种可生物降解的或可堆肥的聚合物)进行共混。可通过添加纤维(可任选地是可生物降解的,例如可从纤维素的或木本植物材料获得的)进一步增加酯化的生物质(单独的或化合的/共混的)的强度。

[0126] 生物质与植物共聚物的组合

[0127] 在本发明的另一个实施例中,将该生物质与至少一种类型的植物聚合物组合以提供一种共混物。然后可将该共混物与其他塑化材料化合以产生易塑造的热塑性材料。

[0128] 在该共混物中使用的植物聚合物是可再生的聚合材料,例如蛋白质或淀粉。该植物聚合物典型地是以从大约 10 个重量百分比至 50 个重量百分比变化的重量百分比存在于该共混物中。这样的聚合物典型地包括至少 50% 蛋白质。基于蛋白质的植物聚合物包括(不限于)来自以下的水不溶性部分:玉米、麸质、麦麸、玉米蛋白、卡诺拉(canola)、向日葵、高粱、大豆、及其组合。基于淀粉的植物聚合物包括(不限于)来自以下的部分:玉米、糯玉米、小麦、高粱、水稻、糯稻、马铃薯、木薯、甘薯、竹芋、西谷椰子木髓、及其组合。在不同的实施例中,该一种或多种植物聚合物来自下组,该组由以下各项组成:柳枝稷、稻秸、甜菜浆、玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、甘蔗蔗渣、大豆壳、干迷迭香、纤维素、玉米秸秆、来自大豆的脱脂饼、卡诺拉(canola)、棉籽、向日葵、麻风树籽、纸浆、以及废纸。

[0129] 可与该共混物化合的塑化材料的实例包括以下各项中的一种或多种:甘油、山梨糖醇、三乙酸甘油酯、柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯、乙酰柠檬酸三辛酯、柠檬酸三己酯、丁酰柠檬酸三己酯、柠檬酸三甲酯、烷基磺酸苯酯、或 1,2-环己烷二羧酸二异壬酯。塑化剂可以是可生物降解的。

[0130] 可将该共混物和塑化剂组合物进一步与热塑性聚合物材料(可任选地可生物降解的或可堆肥的聚合物)共混。例如该聚合材料可以是一种聚酯,例如聚乳酸(PLA)及其共聚物、聚己酸内酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸丁二酯-己二酸酯、可堆肥的或不可堆肥的脂肪族-芳香族聚酯、聚酰胺酯、聚乙烯、极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、或聚羟基烷酸酯(包括聚羟基丁酯和聚羟基丁酸酯-共-戊酸酯)、基于脂肪族聚酯的聚氨酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、淀粉或纤维素酯(包括乙酸酯、乙酸酯-丁酸酯、以及乙酸酯-丙酸酯),或以上中任意的组合。参见美国专利号 5,939,467。该另外的热塑性材料可以按任何有用的量,包括按质量计的 10%至 90%、20%至 70%、30%至 60%、40%-50%、10%-20%、或 20%-30%的范围存在。在一个具体实施例中,与 PLA 共混可增加由该共混物制造的熔化加工的产物的有用的温度范围。例如,包括 PLA 的薄膜、该共混物和塑化剂可被用作热饮料纸杯的内衬。该共混物和塑化剂组合物也可增加共混物中 PLA 的延展性、拉伸应力下的断裂伸长度、或变形温度。

[0131] 传统上衍生自基于石油的原料的热塑性聚合物可以任选地是使用通过可再生方法获得的组分分子合成的。例如“绿色”聚乙烯可衍生自糖的微生物转化。类似地,其他共聚物可包括通过基于生物的丁醇的脱水获得的丁烯,该丁醇是通过糖的发酵产生。生物质的气化还可产生聚乙烯或聚丙烯。

[0132] 在一个另外的实施例中,将微藻生物质与高密度聚乙烯 (HDPE) 共混可增加由该共混物制造的熔化加工的产物的有用的温度范围。例如包括 HDPE 和微藻生物质的一种模制组合物可被用作塑料燃油箱或其他化学耐受的容器。该修饰的或未修饰的微藻生物质可以按任何有用的量,包括按质量计的 2% 至 60%、5% 至 40%、10% 至 39%、40% -49%、10% -20%、或 20% -30% 的范围存在。

[0133] 在一个实施例中,将该生物质和植物聚合物共混物与一种塑化剂和一种第二聚合物或一种塑化的第二聚合物化合。与酯化的生物质一样,可通过添加纤维(可任选地是可生物降解的,例如可从纤维素的或木本植物材料获得的)增加该共混物的强度。该共混的组合物还可与一种交联剂和/或惰性填料(例如钙或铅盐、木质素、硅酸盐、或铝酸盐)组合。

[0134] 如下所述,微藻生物质已显示具有有用的热塑特性,并可有利地合并到有用的物体中,这些物体包括可生物降解的或可堆肥的物体,例如包装材料,瓶和容器,薄膜,标签,粘性标签,袋,包衣,餐具,玩具,用于例如刮胡刀、剪刀、炊具、和工具等物品的把手,鞋、行李和背包的组件,用于眼镜和太阳镜的框架,用于电缆和电线的套外罩,用于电子设备例如电脑、手机、相机、打印机、复印机、音响和时钟的外壳元件,连同汽车、飞机和铁路零件,包括用于客运车辆内饰的物体。

[0135] 藻类的阴离子化。

[0136] 对该微藻生物质进行的替代的或另外的修饰是阴离子化。阴离子化是向存在于该生物质中的多糖共价地添加阴离子部分。例如多糖可被羧酸根、磺酸根、或磷酸根部分共价修饰。在以下给出的示意性实例中,多糖被羧甲基基团修饰以形成 RCH_2COOH 基团(或相应的阴离子,在合适的碱性 pH 下的 RCH_2COO^-),其中 R 表示一种多糖,通过羧基基团或胺基基团中的一个或两个连接(如可以是具有葡萄糖胺或其他氨基糖单体的多糖的情况)。该生物质可如上所述制备,包括采用在阴离子化之前或之后纯化不溶生物质部分的步骤。这样形成的阴离子化的聚合物可被用于许多应用中,包括钻探泥浆,作为纸的组分,或作为尿布、卫生或其他个人护理产品中的吸收剂。此外,该生物质在阴离子化之前或之后可被交联以制造交联的阴离子化的聚合材料。在一个特定实施例中,该交联的阴离子化的聚合材料被塑化并形成一种结构性材料,例如生物可降解的花盆。

[0137] 可使用本领域中已知的用于多糖(包括淀粉和纤维素)的阴离子化的方法执行阴离子化。制备微藻生物质如用于上述的酯化反应。在一个实施例中,用一种极性溶剂(例如水或乙醇)洗涤该微藻生物质,留下一个不溶部分。然后在该生物质上执行羧甲基化,并且在一些实施例中进行交联。例如在一种碱(例如氢氧化钠)的存在下使该生物质与氯乙酸反应,如在本领域中执行的用于淀粉的羧甲基化。还可使该生物质与二碱价的羟基酸的一种卤素衍生物反应(例如,如在美国专利号 4,000,127 中传授的)。

[0138] 在一个实施例中,羧甲基化是根据美国专利号 7,932,378 和/或美国专利号 7,662,953 的传授下高一致性地执行的。

[0139] 在一个实施例中,羧甲基化的程度是 0.5 至 3.0、0.5 至 2.0、0.5 至 1.5、或 0.25 至 3。结果,该材料可良好倾向于吸收水。例如吸收的程度可以是按重量计的 100%至 4000%、100% -3000%、100% -2000%、500% -3000%、或 500% -2000%。在不同的实施例中,该吸收剂组合物可以吸收它处于液体的重量的至少 5 倍,例如至少 10 倍、至少 20 倍、至少 50 倍、至少 100 倍、至少 200 倍、或更多倍。然后可将羧甲基化的微藻生物质用于不同的应用中,包括用于油田钻井液。

[0140] 被阴离子化的微藻生物质可被塑化并形成物体。例如,可将该被阴离子化的生物质用水和 / 或甘油配制为塑化剂,随后加热并成型。可将该被阴离子化和塑化的生物质压缩或注射模制。

[0141] 可任选地,在羧甲基化步骤之前、之后或同时将该生物质进行交联。用于交联的一个方法是与乙二醛发生反应。

[0142] 用于在本发明的实施例中使用的适合的交联剂包括醛、C2-C8 二醛、乙二醛、C2-C9 多元羧酸、马来酸酐、表氯醇、二乙烯基砜、乙二胺、二盐酸胍胺、丙烯酸、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚乙二醇、乳酸钠钙、硼酸钠、京尼平、以及硬脂酸钠。可通过本领域中已知的其他方法(包括暴露于紫外线波长)实现交联。还参见披露了用于阴离子化和 / 或交联的方法的美国专利号 2,639,239、3,723,413、3,345,358、4,689,408、6,765,042、以及 7,485,719。

[0143] 交联的、阴离子化的微藻生物质可被塑化并形成物体。例如,可将该交联的、阴离子化的生物质用水和 / 或甘油配制为塑化剂,随后加热并成型。可将该交联的、阴离子化和塑化的生物质压缩或注射模制。

[0144] 可任选地,可将用或不用另外的植物聚合物制备的以及可任选地未修饰的、交联的、和 / 或共价修饰的生物质与一种或多种另外的吸收剂聚合物(例如聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、淀粉、淀粉-g-聚丙烯腈、纤维素、羧甲基纤维素、以及羟乙基纤维素)组合,以产生一种吸收剂组合物。共价修饰的微生物生物质可用在吸收剂应用中,用于吸收、保留或去除液体,例如水、盐水、油、尿、或血液或其任意组合。

[0145] 如下所述,微藻生物质已显示具有有用的吸收剂特性并可被有利地合并到有用的物体中,这些有用的物体包括可生物降解的或可堆肥的物体,例如尿布、湿巾、卫生产品、过滤器、堤坝和包装材料。

[0146] 阳离子型助留剂与藻类的使用。

[0147] 阳离子型助留剂的使用涉及向该生物质中添加一种或多种阳离子型助留剂(例如聚丙烯酰胺)。阳离子型助留剂的使用通过架桥机理引起悬浮颗粒的聚集,当制造纸产品时,被用于增加该微藻生物质的保留。这在生产薄纸产品中是尤其有用的,其中该微藻生物质(可任选地絮凝的)和阳离子型助留剂在一个典型薄纸生产方法中与常规的造纸纤维组合。

[0148] 可与该微藻生物质组合的阳离子型助留剂的实例包括以下中的一种或多种:聚二烯丙基二甲基氯化铵、支链的聚丙烯酰胺、具有超过 50,000 的摩尔质量的聚胺、与乙烯亚胺枝接的经修饰的聚胺,交联聚醚酰胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡咯烷、聚乙烯基咪唑啉、聚乙烯基四氢吡啶(polyvinyltetrahydropyrine)、聚(二烷基氨基烷基乙烯基醚)、处于质子化或季铵化形式的聚(二烷基氨基烷基(甲)丙烯酸酯)(poly(diakylaminoalkyl(meth)acrylate))、从二羧酸获得的聚酰胺胺、与乙烯亚胺枝接

的并与聚乙二醇二氯丙醇醚交联的聚亚烷基聚乙烯亚胺、与表氯醇反应以给出水溶性缩合物的聚酰胺胺、阳离子型淀粉、矾、聚氯化铝、及其组合。

[0149] 其中该微藻生物质是絮凝的,该絮凝剂可选自淀粉、经修饰的淀粉(例如阳离子型或两性淀粉)、纤维素醚(例如羧甲基纤维素(CMC))及其衍生物、海藻酸盐、纤维素酯、烯酮二聚体、琥珀酸或酸酐聚合物、天然树胶和树脂(尤其甘露半乳聚糖(mannogalactans),例如瓜尔豆胶或槐树豆胶)以及相应的经修饰的(例如阳离子型或两性)天然树胶和树脂(例如经修饰的瓜尔豆胶)、蛋白质(例如阳离子型蛋白质)(例如大豆蛋白、聚(乙烯醇)、聚(乙酸乙烯酯)(例如部分水解的聚(乙酸乙烯酯)))。

[0150] 可被用来制造该薄纸产品的一种技术涉及一种湿部库存系统(wet-end stock system)。参见美国专利号 6,027,611。典型地使用一种阳离子絮凝剂(例如 1 至 5 个重量百分比)以使这样一个系统中的微藻絮凝。在该湿部库存系统储物箱和流浆箱之间的任意点添加该助留剂,典型地以 0.1 至 1.5 磅/公吨干纤维添加。

[0151] 藻类的水热碳化(“HTC”)。

[0152] 对于该微藻生物质或其部分的另一个用途是碳化以产生阳离子化的材料。该碳化的材料可用作一种吸附剂。首先,该微藻生物质起始材料是根据以上提及的程序中的一种制备的。可任选地,通过用一种极性溶剂(例如水或醇)洗涤该微藻生物质来分离该微藻生物质的不溶部分。在一个实施例中,该起始材料包括一种酸性碳化催化剂,例如柠檬酸或丙烯酸。当包括时,这些材料充当碳化催化剂并可为最终的碳化的材料提供羧基基团,在众多好处中,这可增加该碳化材料结合金属的倾向。

[0153] 然后,在水以及可任选地一种酸性催化剂的存在下,通过加热至大约 180°C -350°C 之间持续任何充分的时间段,以及可任选地在 180°C -300°C 之间持续 60 至 180 分钟之间以影响碳化而将该起始材料水热地碳化。碳化微藻生物质可产生具有大的表面面积的高度结构化的材料。

[0154] 在一个实施例中,以 0.01 至 0.6 克以及可任选地 0.03 至 0.4g/克微藻生物质(以干重计)的范围添加该酸性催化剂。

[0155] 以此方式产生的材料可用作一种吸附性材料(用于空气、水、化学品、或其他物质的纯化)、用作燃料、或用作生物炭以提高农业生产率。吸附剂通过将污染物从待纯化的物质中吸附到碳化的微藻生物质的基质中而纯化物质(包括有机分子和金属或金属离子)。可将例如包含重金属污染物(例如钡、镉、汞、铅或任何其他金属污染物)的废弃物溶剂(例如水)流通过使该废水接触本发明的碳化微藻生物质进行纯化。将该废水的金属阳离子吸附到碳化的微藻生物质中,并且该金属阳离子的浓度在该废水中降低。类似地,可用碳化的微藻生物质净化任何其他阳离子,例如 NH_4^+ 、 $\text{Fe}^{(+2, +3, \text{或} +4)}$ 、 $\text{Cu}^{(+2 \text{ 或} +3)}$ 、 As^{+3} 或任何其他阳离子。可将净化的水进行回收或排出到下水道系统中。

[0156] 这些微藻可包含氮(N)、磷(P)和/或钾(K),它们在肥料中是至关重要的元素。从水相中回收这些元素可进一步提高该工艺的经济性。水热碳化滤液的元素分析显示来自这些微藻的磷和钾几乎全部富集到水相中,而显著量的氮保留在固相或气相中。在一个实施例中,收集碳化的材料并回收该反应的水相或气相中的营养素。可将这些营养素添加至培养基中以生产更多微藻和/或可将其用作农业肥料,包括施肥到产糖作物,然后从这些产糖作物中获得糖并将糖用以饲养这些微藻。不论哪种情况,生产微藻的工艺和来自这些

微藻的高价值产品可能需要更低水平的营养素,具体是磷和钾。因此,这些元素可被视为催化了糖原料向微藻产品例如脂质的转化。碳化之后剩余的水和气相被发现是有效营养素的丰富来源。

[0157] 在一个实施例中,以如下的方式从微藻中萃取微藻甘油三酯,该方式使得残余甘油三酯留在该生物质中(例如通过机械压榨藻类)。然后通过 HTC 在以下条件下将该残余生物质碳化,其中甘油三酯保持原样或水解为脂肪酸。然后回收这些脂肪酸或甘油三酯。例如,可用己烷、二乙醚、二噁烷、异丙醚、四氢呋喃、乙醇、甲醇、氯仿、二氯甲烷、或溶剂的混合物萃取脂肪酸或甘油三酯。

[0158] 微藻生物质在纸中的一般使用。

[0159] 除了用于生产薄纸产品之外,一般地该微藻生物质或其部分可用作纸生产中的含纤维的或填充材料。该微藻生物质的使用可代替更昂贵的纸浆并可对所得的纸具有有益影响,例如增加湿强度。

[0160] 可添加微藻生物质(在有或没有膨胀剂的情况下制备的)以代替更多的其他造纸纤维。造纸纤维可包含任何天然或合成纤维素纤维,包括但不限于非木质的纤维(例如棉、竹、蕉麻、红麻、印度草、亚麻、针茅草、秸秆、大麻、黄麻大麻、蔗渣、马利筋绒纤维、以及菠萝叶)和木质或纸浆纤维例如从落叶性和针叶树或的那些,包括软木纤维(例如北方和南方软木硫酸盐纤维)以及硬木纤维例如桉树、枫树、桦树、以及山杨。纸浆纤维可以按高产率或低产率形式来制备,并可以按任何已知的方法,包括硫酸盐浆、亚硫酸盐、高产率制浆方法和其他已知的制浆方法来制浆。造纸纤维可以是合成纤维,例如人造丝、聚烯烃纤维、聚酯纤维、双组分皮芯纤维、或多组分粘合纤维。其他造纸纤维可包括损纸或回收纤维以及高产率纤维。造纸纤维可包括(不限制)通过以下制浆工艺生产的那些:例如漂白化学热磨机械浆(BCTMP)、化学热磨机械浆(CTMP)、压力/压力热机械浆(PTMP)、热机械浆(TMP)、热机械化学浆(TMCP)、高产率亚硫酸盐浆、以及高产率硫酸盐浆。

[0161] 如下所述,微藻生物质已显示当合并到纸应用中时具有有用的特性并可以有利地用于纸组合物中,包括可生物降解的或可堆肥的纸产品,例如薄纸、厕纸、纸巾、餐巾纸、包装纸、卡纸板、纸箱包装、包肉纸(butcher paper)、蜡纸、报纸、轻型纸(bulk paper)、书写纸、信封、以及管材。

[0162] 实例

[0163] 实例 1. 微藻生物质的湿法分级。

[0164] 为了湿法分级,将干燥、溶解的桑椹形原藻微藻生物质(5.4kg)(已从其中萃取油)以大约 3% 的浓度悬浮于蒸馏水中,并在钢槽中升温至 50℃。处理时间是间或搅拌下 2 小时。之后,将该溶液供给(180-200L/h)到离心机(阿法拉伐(Alfa Laval))以分离不溶和可溶部分。将不溶部分(27.5kg 湿重)进一步喷雾干燥至 2.6kg(藻类干生物质的 48%)的最终干燥产量。将可溶部分(大约 100 升)用具有 5kDa 的膜截值和 4m² 的总表面积 of 密理博(Millipore)超滤单元浓缩。收集保留物(聚合部分,大约 24L)和部分渗透物(低 MW 组分)。

[0165] 实例 2. 桑椹形原藻微藻生物质的乙酰化。

[0166] 桑椹形原藻生物质的乙酰化是如在 US 3,795,670 中所述执行的。乙酰化是对于未洗涤的生物质和在实例 1 中获得的不溶部分执行的。将溶解的和脱脂的微藻生物质

悬浮于乙酸和几当量的酸酐的混合物中。添加水性氢氧化钠作为催化剂。将该混合物在 130℃ -140℃ 下加热几小时。通过将冷却的反应混合物倾倒入水中并分离沉淀物执行纯化。将该沉淀物进一步用水洗涤直至中性。将该产物风干。通过乙酰基基团的裂解和通过滴定法进行的对释放的乙酸的定量来评价修饰之前和之后的乙酰基含量。因为该微藻物质是多糖、蛋白质以及小分子组分的异质混合物,所以根据该材料的乙酰基含量(%-m)而不是 DS 来评价乙酰化程度。制备了三批次的乙酰化的藻类(表 4)。当使用不具有小分子水溶性材料的‘洗涤的’藻类而不是未洗涤的藻类时,可达到更高程度的乙酰化。在两种情况下,该藻类原料包含脂质残余物(如通过染色荧光显微镜检术确定的)。

[0167] 表 4.

[0168]

批次	起始材料	原料的量 (g)	产物的产率 (g)	乙酰基含量%-m
对照 (未处理)	未修饰的生物物质	-	-	10
1	未修饰的生物物质	50	51	38
2	实例1的洗涤	100	大约100	45

[0169]

	的生物物质不溶部分			
3	实例1的洗涤的生物物质不溶部分	600	785	42

[0170] 实例 3. 乙酰化的生物物质的热特性

[0171] 执行实例 2 的不同乙酰化样品和对照样品的差示扫描量热法 (DSC) 测量。归因于该藻类组分(脂质、蛋白质、多糖)的几个重叠热转化 (overlapping thermal transition),未发现针对藻类或实例 2 的‘洗涤的’藻类原料的清楚的玻璃转变温度。在乙酰化的藻类中, T_g 是大约 60℃。针对乙酰化的‘洗涤的’藻类发现 140℃ 的更高 T_g 。针对乙酰化的‘洗涤的’藻类,与 PLA 相比玻璃转变温度明显更高,并且因此乙酰化的藻类与 PLA 的共混增加了 PLA 产品的温度范围。归因于 PLA 的相对低的玻璃转变温度,例如 PLA 杯不能容纳热液体,并且许多研究聚焦在耐热 PLA 的开发上。

[0172] 藻类的热稳定性随着乙酰化增加,并且可通过去除小分子组分(通过在乙酰化之前洗涤藻类)而进一步增加。 T_{deg} 是这样的温度,在该温度下存在指定温度下该材料 10% 重量的损失。

[0173] 表 5.

[0174]

样品	T _g (°C)	T _{deg} (°C, 在重量损失 10%时)
海藻生物物质	未分辨	225
乙酰化的海藻生物物质	大约 60 (未高度分辨)	260
洗涤的藻类生物物质 (不溶部分)	未分辨	260
乙酰化的洗涤的藻类生物物质	140	315

[0175] 实例 4. 乙酰化的海藻生物物质的加工和强度特性。

[0176] 首先将乙酰化的藻类与柠檬酸三乙酯 (TEC) (用作外塑化剂) 化合以形成均质和热塑性材料。另外, 将乙酰化的藻类与聚乳酸 (PLA) 和 TEC 共混。在用双螺杆混料机注射模制之前, 在 190°C 下执行化合。为了评价机械特性, 在 180°C 下通过注射模制制备拉伸测试条。根据 ISO 527 标准测试拉伸强度特性。

[0177] 表 6. 基于藻类的复合材料的拉伸强度特性。

[0178]

	共混比例, %			杨氏模量, MPa	最大负载时拉伸应力, MPa	最大负载时拉伸张力, %
	乙酰化的藻类	TEC	PLA			
PLA ref	-	-	100	2 600	85.6	3.9
乙酰化的藻类	83	17	-	-	0.2	0.2
乙酰化的藻类 + PLA	33	17	50	-	6.5	132.7
乙酰化的‘洗涤的’藻类 + PLA (小规模)	23	17	60	830	18.8	3.3
乙酰化的‘洗涤的’藻类 + PLA (针对德莫 (Demo) 材料的大规模)	27	13	60	1 600	13.5	3.1

[0179] 乙酰化的藻类是热塑性的并且可容易地塑造, 与 TEC 形成均质的且良好分散的材料系统 (表 6)。乙酰化的藻类与 PLA 的共混物比单独的乙酰化的藻类具有更好的强度特性。

[0180] 当针对不具有小分子、易溶材料的洗涤的藻类执行乙酰化时, 达到了更好的强度特性。发现 13% 的更低的 TEC 含量增加了模量和强度。杨氏模量是对弹性材料的刚度的测量, 在此情况下它是最高。该测试条在拉伸测试 (当达到 60% 轴向张力时中断) 中不能断裂。

[0181] 实例 5. 海藻生物物质的水热化。

[0182] 表 7. 在藻类的水热碳化中的加工条件

[0183]

实验	温度 (°C)	时间 (min)	一致性 (g/100 ml)	添加剂
SOL-101	180	60	20	CA
SOL-102	180	60	20	AA
SOL-103	180	180	20	CA
SOL-104	180	180	20	AA
SOL-105	180	180	10	CA
SOL-106	180	180	10	AA
SOL-107	200	60	20	CA
SOL-108	200	60	20	AA
SOL-109	200	180	20	CA
SOL-110	200	180	20	AA
SOL-111	200	180	10	CA
SOL-112	200	180	10	AA
SOL-113	300	180	20	CA (½)
SOL-114	300	180	20	-
SOL-115	220	180	20	-

[0184] (*CA = 柠檬酸, AA = 丙烯酸)

[0185] 从 SOL-101 至 SOL-112 的实验是在具有六个体积为 500ml 的分离的可密封钢制反应器的旋转式反应器中执行。在加热之前,将干燥的藻类原料在 100ml 水中剧烈搅拌并添加到该反应器中。然后将该反应器加热到目标温度,其中将它保持到预定时间。在该反应之后,将样品进行冷却并过滤,并收集水相用于进一步分析。用工业用乙醇 (technical ethanol) 和水洗涤固体含碳部分,随后在 105°C 下干燥过夜。

[0186] 将产生的碳用电子显微镜显像,并确定产率、吸附特性和氧:碳 (O : C) 比率。另外,确定水相的氮 (N)、磷 (P) 以及钾 (K) 含量以计算这些营养素在液相中的回收。HTC 碳化的总体结果概述在下表中。

[0187] 表 8. HTC 碳化结果概述。

[0188]

	质量产 率, %按 藻类 ¹	碳产率, %按 原料中的碳 ²	MB 吸附, mg/g ³	水相中元素的回 收, %			O/C ⁴
				N	K	P	
SOL-101	18	33	7.7	17.6	87.5	86.1	0.09
SOL-102	16	30	9.1	-	-	-	0.11

[0189]

SOL-103	31	57	15.3	29.7	92.2	90.2	0.14
SOL-104	29	54	8.3	39.9	93.8	86.1	0.14
SOL-105	22	41	6.1	41.9	90.6	82.0	0.16
SOL-106	19	35	11.1	-	-	-	0.12
SOL-107	27	50	4.8	37.2	95.3	90.2	0.14
SOL-108	28	52	5.6	-	-	-	0.15
SOL-109	33	61	9.9	31.8	98.4	90.2	0.12
SOL-110	31	57	9.0	-	-	-	0.11
SOL-111	29	54	10.1	-	-	-	0.09
SOL-112	27	50	8.2	-	-	-	0.11
SOL-113	21	39	0.1	-	-	-	0.04
SOL-114	19	35	1.7	-	-	-	0.02
SOL-115	30	55	7.1	-	-	-	0.04

[0190] ¹ 最大理论产率是按微藻原料的大约 65w%。

[0191] ² 碳在原料和碳产品中的含量分别被估计为 46% 和 85%。

[0192] ³ 商业活性碳的参考值是 135mg/g。

[0193] ⁴ 质量比率基于 EDS 测量。

[0194] 藻类的水热处理导致颗粒碳化材料的形成, 并且它的颜色从棕色向黑色变化。高度碳化导致更黑的产物, 表明更完全的碳化, 这也被 O :C 分析 (上表) 支持。获得这些碳的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。在大部分样品中, 形成了具有几微米直径的球形颗粒。图 2 呈现了碳样品 SOL-107 (左)、SOL-109 (中) 以及 SOL-115 (右) 的 SEM 图像。所有图像中的比例尺都是 10 μ m。

[0195] 除球形颗粒之外, 该碳化的藻类还包括其他类型的形态区域, 并且某些样品不包含任何球形颗粒 (样品 SOL-115)。

[0196] 在碳化中, 原料中的碳保留在固相中, 而氧含量显著降低。该藻类原料由碳水化合物 (~ 60%)、蛋白质 (6% -9%)、残余油 (8% -12%) 以及无机物 (6%) 组成, 并且基于这些组分的碳含量的一般知识, 该藻类原料的碳含量被估计为 45%。碳产物的产率是按干燥藻类计的 16% -33%, 并且由于 HTC 碳典型地具有约 85% 的碳, 所以该工艺的碳产率是 30% -60%。

[0197] 通过使用亚甲基蓝 (MB) 吸附测试确定将该碳产物作为吸附剂的适用性。这是评价活性碳的吸附能力的良好建立的模型物质。产生的碳的 MB 吸附能力是高达 15mg/g。

[0198] 针对选择的样品使用傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱术确定官能团的存在。该技术对极性 (例如 C = O) 键尤其灵敏, 并且因此可容易地检测羰基和羧酸官能度。下图中的所选择的 HTC 碳的 FTIR 光谱说明, 在用或不用酸性催化剂 (SOL-113、SOL-114 以及 SOL-115) 情况下, 在高温下碳化的样品类似于常规的活性碳。有趣地是, 与其他样品或商业活性碳相比, 在酸性催化剂 (柠檬酸或丙烯酸) 的存在下, 在 200°C 碳化的样品具有显著更高数量的羧酸基团。丙烯酸比柠檬酸产生甚至更高量的这些基团。羧酸基团的存在扩大了这些碳颗粒在新的应用 (例如金属吸附剂) 中的适用性。这些官能性被认为增强了这些颗粒的水分散性, 并且它们能够吸附某些金属离子, 例如例如 Pd、Cd、Hg、或 Pb。图 3 显示所选择的碳样品与商业活性碳相比的 FTIR 光谱。为了说明性目的, 该光谱是偏离的。

[0199] 该藻类原料包含一些氮(N)、磷(P)和钾(K),它们在肥料中是至关重要的元素。从水相中回收这些元素可进一步提高该HTC工艺的经济性。这些滤液的元素分析说明藻类的磷和钾几乎全部富集到水相中,而显著量的氮保留在固(或气)相中。水相中磷和钾的接近定量检测使它们的回收具有吸引力。

[0200] 实例6:使用微藻生物质进行的纸的生产

[0201] 在纸应用中测试了更便宜的藻类对纸浆的代替,并且评价了对一些基本的纸技术特性(强度、亮度、蓬松性、吸收)的影响。在造纸的水性条件下,藻类的有限溶解度可以是影响藻类的适用性的关键因子。因此,还调查了使用如上述产生的水不溶性和水溶性聚合部分的技术潜力。获得的结果如下表所示。

[0202] 在初次试验中,5%这样的藻类被用在30g/m²薄的手抄纸(从漂白的桉树硫酸盐纸浆制备的)中以模拟作为潜在的最终产品的薄纸。用藻类以相对低的5%替代纸浆,未检测到对纸技术特性的显著影响。观察到亮度和水吸收(基于毛细升高)的一些降低,但强度特性保持在相同水平。在这一情况下未使用助留剂(“RA”)。

[0203] 为了更好地评价藻类对强度特性的影响,使用60g/m²手抄纸测试20%的更高的藻类填充。在这一情况下,添加0.02%基于PAM的助留剂(珀可(Percol),BASF)。还评价了水不溶性和水溶性聚合藻类组分对纸技术特性的影响。

[0204] 表9. 藻类对漂白的桉树硫酸盐纸浆的纸技术特性的影响。

[0205]

	Euca Ref	5%藻 类	Euca Ref	Euca Ref + RA	20%藻 类 + RA	20%可溶 性聚合 fr. + RA	20%不 溶性部 分
克重, g/m ²	33.1	32.3	63.3	63	63.8	63.4	62.9
膨胀厚度, μm	52.9	51.1	93.2	94.0	92.6	94.0	88.9
表观蓬松密度, kg/m ³	625	633	680	670	689	674	708
蓬松度, cm ³ /g	1.60	1.58	1.47	1.49	1.45	1.48	1.41
ISO-亮度, %	86.3	80.9	87.3	86.5	69.0	87.1	68.7
拉伸强度, kN/m	1.63	1.69	3.5	3.55	3.61	3.47	3.6
拉伸指数, Nm/g	49.4	52.2	55.3	56.3	56.6	54.7	57.2
伸展, %	2.7	2.9	3.2	3.2	3.3	3.1	3.5
拉伸能量吸收, J/m ²	31.5	34.8	81.2	82.0	86.8	78.7	89.9
TEA指数, J/g	0.953	1.08	1.28	1.3	1.36	1.24	1.43
拉伸刚度, kN/m	198	195	409	401	400	407	383
拉伸刚度指数, kNm/g	5.99	6.04	6.46	6.37	6.27	6.42	6.09

[0206]

弹性模量, N/mm ² (按膨胀厚度)	3743	3824	4389	4269	4321	4332	4309
浸入水中的拉伸强度, kN/m	0.055	0.057	0.117	0.120	0.142	0.128	0.134
水吸收为毛细升高 - 克莱姆 (Klemm) 方法, mm	61	31	48	41	23	29	22

[0207] Ref = 30 和 60g/m² 来自精制的桉树硫酸盐纸浆的手抄纸, RA = 0.02% 基于 PAM 的助留剂 (珀可)。

[0208] 在亮度和吸收 (为毛细上升) 降低之外, 用藻类对桉树浆进行的 20% 的替换没有检测到纸技术特性的退化。实际上, 观察到了湿强度的轻微提高。这种提高在所有研究部分中是一致的。对于薄纸, 这将是一种重要的特性。当使用可溶部分时, 纸的亮度未降低。

[0209] 实例 7: 微生物生物质的阴离子化。

[0210] 对已从其中萃取了大部分甘油三酯的桑椹形原藻生物质执行阴离子化。通过高一致性地 (高达 92%) 将微藻生物质羧甲基化 (CM) 而引入阴离子。在阴离子化之后, 将该反应产物在乙醇 / 水中进行洗涤, 并确定取代度 (DS) 和电荷密度。

[0211] 通常将淀粉和纤维素阴离子化进行至 DS 为 1。在该工作中, 假定藻类原料中多糖含量为 ~ 60%, 将目标 DS 设置为低于或高于 1 (DS < 1, DS > 1)。通过羧甲基化引入到藻类多糖中的阴离子化基团是根据闾 (Hong) 等人, Zellst. Pap (1978) 通过电位滴定确定的。对 CM- 藻类给出的 'DS' 值基于以下假设: 藻类的多糖含量是 100%。事实并非如此, 并且报道的 DS 值是表示不同样品的修饰水平中的区别而不是多糖的真实 DS。

[0212] 表 10. 关于执行的阴离子化和达到的饱和度 (DS) 的信息。

[0213]

	途径1	途径2	途径3
--	-----	-----	-----

[0214]

起始材料	藻类	藻类	交联的藻类5%	交联的藻类10%	‘洗涤的藻类’	‘洗涤的藻类’
目标DS	<1	>1	<1	<1	<1	>1
达到DS*	0.5	1.3	n.d.	n.d.	0.5	0.8
电荷密度, meq/g**	-2.8	-5.7	-1.0	-0.4	-2.8	-3.9
编码	CM 藻类 DS 0.5	CM- 藻类 DS 1.3	5% Gly, CM DS 0.6	10% Gly, CM DS 0.6	阴离子化的‘洗涤的’藻类 DS 0.6	阴离子化的‘洗涤的’藻类 DS 1.3

[0215] n. d. = 未测出,

[0216] 如通过获得的电荷密度水平显示的,CM 修饰是成功的。原始的微藻和‘洗涤的’高分子量不溶部分的比较显示,该藻类的阴离子电荷大部分起源于小分子易溶材料。对于‘洗涤的藻类’来说,达到了相同的阴离子化程度(在较低的目标 DS 水平),但该阴离子电荷还可能更有效地分布到不溶的高分子量聚合物中。当使用‘洗涤的藻类’时,更高 DS 水平的阴离子化效率更低。

[0217] 在阴离子化和交联阶段之后该材料的电荷密度示于图 4 中。最终产品的电荷密度以 meq/g 记录。使用 Mutek 滴定法以聚-DADMAC 测量。

[0218] 通过将材料浸渍在水中并在干燥之前和之后对湿材料进行称重,将获得的材料的水吸收能力测量为体重增加。计算吸收率为((湿重-干重)/干重)×100%。当交联随后对洗涤的或未洗涤的微藻进行阴离子化时,获得了大约 1400%的水吸收,而吸收的发生经大约 4 小时。太高水平的交联水平在所有情况下降低了水吸收。

[0219] 实例 8:包含甘油三酯的生物质的使用

[0220] 使用 10% -50% 甘油作为塑化剂以及可任选地一种表面活性剂(例如 Excel P40S)挤出异养培养的微藻(其中去除了少于 50%的甘油三酯)。使用一种挤出机(例如 Thermo Prism™ USLAB 16 双螺杆挤出机(热电集团(Thermo Electron Corporation),斯通(Stone),英格兰)完成该处理。该 Thermo Prism™ USLAB 16 双螺杆挤出机具有十一个区:0 区是給料区,其中来自給料机(例如可从 K-特隆北美(Tron North America),皮特曼(Pitman),N. J. 获得的給料机)的材料被接收并被运送至 1、2 等区直至 9 区。这些区是该双螺杆的捏合段,并且 10 区是位于该挤出机的末端的一个模具。沿着 1 区至 9 区,温度系统地增加。在一个温度设置中,温度设置从 1 区至 9 区为 80℃、90℃、115℃、125℃、125℃、125℃、122℃、120℃和 115℃。模具温度为 110℃。螺杆转速为 150rpm。在与 2% Excel P-40S 混合之后,以 1.6lb/hr 进料该生物质。使用齿轮泵(波定电力公司(Bodine Electric Company),格兰德岛,N. Y.)将甘油泵入 1 区。当形成股时,通过运送带(Bondie 电力公司,芝加哥,伊利诺伊州)将其冷却。

[0221] 实例 9. 生物质与植物共聚物的组合

[0222] 在这一实例中,用桑椹形原藻或原壳小球藻共处理天然玉米淀粉。使用 Thermo Prism™ USLAB 16 双螺杆挤出机(热电集团,斯通,英格兰)执行热塑处理条件。使用一个 K-特隆进料机(K-特隆北美,皮特曼,N. J.)将生物质、玉米淀粉和表面活性剂(比率从 69/29/2 至 29/69/2 变化)的混合物进料到挤出机 0 区,并使用齿轮泵(波定电力公司,格兰德岛, N. Y.)将甘油以该混合物的 28%泵入 1 区。将来自该模具的股进行切割以形成球粒并储存于塑料袋中。

[0223] 将以上球粒和 90% PP SV954 的混合物与 5% 反式珍珠薰衣草(trans pearl lavender)进行干混以便用于制造注射模制品。用于加热带 1 至 3 的处理温度谱分别是 145℃、148℃、以及 150℃。喷嘴温度是 153℃,并且模具温度设置为 80° F。当该模具关闭时,开始注射模制循环。在这一点,该螺杆向前移动并通过喷嘴注射树脂的混合物并注射到铸道中。该材料填充该模具(浇道、浇口以及型腔)。在填装期过程中,在维持一个保持温度时向该型腔中填装另外的材料以补偿材料收缩。在该螺杆向后逆时针旋转时,将该材料在该模具中冷却并固化,熔化该塑料用于下一注射。开启该模具并以 40 秒的循环时间喷出这些零件。当该模具又一次关闭时,开始下一循环。

[0224] 实例 10. 微生物生物质的阴离子化。

[0225] 制备常规造纸纤维和微藻生物质的共混物。使用可商购自菲布里亚(Fibria),圣保罗(Sao Paulo),巴西)的桉树硬木纤维。一般地,根据法林顿(Farrington)的美国专利号 5,607,551 制造单片的、三层的、未织造的全干燥的薄底纸。

[0226] 将 65 磅(基于烘箱干燥)的桉树硬木硫酸盐浆纤维以 3%的一致性分散于制浆机中持续 25 分钟,之后以等份转移至两个成浆池中,并稀释为 1%的一致性。经 5 分钟的时间段添加呈干粉状的微藻生物质以避免聚集,并允许其在该成浆池中分散持续另外 5 分钟,之后添加淀粉。使用了来自国民淀粉化学(National Starch and Chemical)的可用作 30%活性水性溶液的雷德蒙(Redibond®) 2038A。待添加的淀粉的合适的量是由每个成浆池中的桉树的量确定的。将合适量的淀粉称量出,并用水稀释为 1%活性溶液,之后添加到成浆池中。在该微藻生物质之后添加淀粉。在将该储备溶液送到该流浆箱中之前,允许该纤维浆料混合 5 分钟。

[0227] 将 40 磅(基于烘箱干燥)的北方软木硫酸盐浆纤维以 3%的一致性分散于制浆机中持续 25 分钟,之后转移至一个第二成浆池中,并稀释为 1%的一致性。在制浆之后和转移至该成浆池之前可将该软木纤维进行精炼。

[0228] 在形成之前,将每个储备进一步稀释为大约 0.1%一致性并转移至 3 层流浆箱中以此方式来提供一种层状板,该层状板包括 65%桉树和 35% NSWK,其中外层包括桉树/微藻生物质共混物并且内层包括 NSWK 纤维。在高剪切搅拌下,通过向 80 升水中添加 80 克 Praestol 120L(可从阿诗兰化学(Ashland Chemical)获得)制备中等分子量阳离子型助留剂 Praestol 120L 的一种溶液。随着该稀释浆悬浮液以按纤维的重量计的从大约 0.035%至 0.040%的比率行进到该流浆箱,在每个桉树浆流的风扇式泵的外侧按顺序添加该稀释溶液。

[0229] 将形成的网状物非压缩地除水并紧急转移至转移织物上,该转移织物以比形成织物慢大约 25%的速度行进。然后将该网状物转移至全干燥的织物,干燥并压延。逐个确定

该内层和外层的基础重量以确保维持了 32.5/35/32.5 的层裂。

[0230] 实例 11 :用产油微藻生物质和豆壳制备的热塑性组合物

[0231] 这个实例说明了使用共价修饰的微藻生物质以生产具有改善的伸长特性的热塑性组合物。然后将异养条件(例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些)下培养的桑椹形原藻(UTEX 1435)进行干燥,然后进行机械压榨以萃取油,其中添加按干重计 30%大豆壳作为压榨助料。所得的具有大豆壳植物聚合物的微藻生物质保留 9%残余油。将该生物质进行研磨然后如在实例 2 中的并如在 US 3,795,670 中所述的进行乙酰化。乙酰化的 DS 是 2.5。将乙酰化的微藻生物质与大豆壳聚合物、柠檬酸三乙酯(TEC)、以及 PLA 以表 11 中所示的重量百分比进行干混合。在干混合之后,以布拉班德(Brabender)塑度计 PL 2100-6 熔化混合机对该共混物进行化合和挤出。以刀磨研磨机制备热塑性颗粒。为了评价机械特性,通过注射模制备拉伸测试条。根据 ISO 527 标准测试拉伸强度特性。来自这些测试的数据示于表 11 中。

[0232] 表 11. 基于微藻的热塑性材料的拉伸强度特性

[0233]

样品	具有大豆壳聚合物的微藻生物质(重量%)	TEC (重量%)	PLA 等级	PLA (重量%)	最大强度 MPa	最大伸长%
1	55	5	3051D	40	2.8	150
2	33	7	3051D	60	6	180
3	43	7	3051D	50	10	55
4	37	13	2002D	50	5	65
5	27	13	2002D	60	5.5	200
6	27	13	3051D	60	6	220
7	37	13	3051D	50	4.5	60
8	0	0	3051D	100	85.6	3.9

[0234] 具有大豆壳聚合物的乙酰化的微藻生物质是热塑性的并且可易于压榨。以高达 55%生物质含量制备热塑性组合物。如在表 11 中所示的,用乙酰化的生物质制备的 PLA 共混物显示改善的伸长特性。该样品响应于拉伸负载的伸长从 3.9%(对于纯的 PLA)增至高达 220%(在包括乙酰化的微藻生物质的样品中)(参见样品 8 对比 6)。

[0235] 实例 12 :纸制品中微藻生物质的保留

[0236] 将造纸纤维、助留剂、用大豆壳膨胀剂对桑椹形原藻(UTEX 1435)进行的机械压榨制备的微藻生物质、以及大豆壳聚合物的不同共混物进行组合,并在如实例 6 中所述的纸应用中进行加工。针对三个类型的投入测试生物材料的总保留:1) 仅大豆壳聚合物,2) 实例 11 中所述的生物质,是以添加按干重计的 30%大豆壳制备的未分级的微藻生物质,以及 3) 以添加按干重计的 30%大豆壳制备的微藻生物质的、基于溶剂的分级之后剩余的不溶性部分。在后者的生物质的情况下,不溶部分是根据实例 1 中所述的加工步骤制备的。用指定的微藻生物质或大豆壳聚合物取代 10%、20%、或 40%指定的纸浆。

[0237] 针对每个样品,投入材料与不同造纸纤维和助留剂组合的重量百分比示于表 12 中。通过过滤研究评价生物材料的总保留(以百分比指示)。这些结果示于图 4 中,其中单

独数据点是以对应于表 12 中列出的样品编号识别的。不同纸浆和未用微藻生物质或大豆壳聚合物制备的助留剂的保留值也示于图 4 中。CPAM 是指阳离子聚丙烯酰胺聚合物助留剂。MP 是指修饰的聚胺助留剂。

[0238] 表 12. 在纸制品的过滤研究中评价样品。

[0239]

纸纤维	助留剂	未添加微藻生物质, 未添加大豆壳聚合物	具有按干重计30%大豆壳聚合物的微藻生物质					
			大豆壳聚合物		未分级		不溶性部分	
			10%	20%	20%	40%	20%	40%
桉树硫酸盐纸浆	CPAM + MP	样品1			样品5	样品9	样品13	样品17
桉树硫酸盐纸浆	淀粉	样品2			样品6	样品10	样品14	样品18
化学热机械浆	CPAM + MP	样品3	样品21	样品22	样品7	样品11	样品15	样品19
化学热机械浆	淀粉	样品4			样品8	样品12	样品16	样品20

[0240] 如在图 4 中所示的, 根据纸浆和助留剂的特定组合, 针对未用微藻生物质和未用大豆壳聚合物制备的纸应用的生物材料的总保留是在大约 94% 和大约 99% 之间。用 20% 未分级的包含大豆壳聚合物的微藻生物质制备的样品的特征在于保留值为大约 91% 至大约 97%, 而用 40% 未分级的包含大豆壳聚合物的微藻生物质制备的样品的特征在于保留值为大约 87% 至大约 94%。用包含大豆壳聚合物的微藻生物质的不溶部分制备的样品的特征在于在 20% 合并时保留值从大约 84% 略微降低至大约 94% 并且在 40% 合并时从大约 71% 略微降低至大约 84%。CPAM 比淀粉提供更好的保留, 并且桉树硫酸盐纸浆比 CTMP 的保留更好。用化学热机械浆 CPAM、MP、以及大豆壳制备的样品 21 和 22 在 10% 和 20% 合并时显示大约 96% 的高保留值。

[0241] 实例 13: 用产油微藻生物质和不同聚合物制备的热塑性组合物

[0242] 这个实例说明了使用微藻生物质以生产具有不同热塑性聚合物的热塑性共混物。将桑椹形原藻 (UTEX 1435) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些) 下进行培养, 干燥, 然后进行机械压榨或暴露于己烷溶剂以萃取油。通过改变加工和萃取条件获得表 13 中列出的四种不同的微藻生物质制品 (A-D)。特别指出, 将按干重计 15% 添加的大豆壳用作压榨助料。微藻生物质制品 D 是从如在实例 1 中所述的制品 B 的湿法分级 (wet fractionation) 获得的不溶部分。

[0243] 表 13. 用于化合热塑性组合物的微藻生物质制品

[0244]

微藻生物质 制品	油含量	萃取方法	豆壳%添加	分级
A	<2%	己烷	0	未分级
B	7.2%	机械的	15	未分级
C	<2%	机械的, 己烷	15	未分级
D	<5%	机械的	15	不溶的

[0245] 将微藻生物质制品 A-D 与指定的聚乳酸、线性低密度聚乙烯、或高密度聚乙烯聚合物以表 14 中所示的重量百分比进行干混合。在干混合之后, 以 26mm 共转双螺杆挤出机对共混物进行化合和挤出。以刀磨研磨机制备热塑性颗粒。为了评价机械特性和热特性, 通过注射模制制备测试条。根据 ISO 527 和 ASTM D638 标准测试室温拉伸特性。以 0.20 英寸 / 分钟的标准速度测试组合物 13-1 到 13-8 以及 13-17 到 13-24。以 0.20 英寸 / 分钟的速度测试组合物 13-9 到 13-16。以伸长计测量伸长。在室温下, 根据 ISO 180 和 ASTM D256 (悬臂梁缺口) 和 ASTM D4812 (非悬臂梁缺口) 执行悬臂梁冲击测试。使用的摆锤重量是以磅 (lb) 给出的。根据 ASTM D790 和 ISO 178 标准执行室温弯曲测试。根据 ASTM D792、ASTM D4883、ASTM D1505、以及 ISO 1183 测量热塑性组合物的比重。对该热塑性组合物执行差示扫描量热法以了解玻璃转变 (T_g) 和熔化温度 (T_m)。其中评估时指出了标准差, 缩写为 'SD'。使用 LAB 三维颜色标度以分光光度计对热塑性组合物和微藻生物质制品进行颜色分析。来自这些测试的数据示于表 15、16、17、18、19、以及 20 中。

[0246] 表 14. 包括微藻和不同聚合物的热塑性组合物

[0247]

热塑性组合物	微藻生物质制品	微藻生物质%重量	聚合物	等级/来源	聚合物%重量
13-1	A	20	PLA	2003D/ 蔡琪沃克	80
13-2	B	20			80
13-3	C	20			80
13-4	D	20			80
13-5	A	40			60
13-6	B	40			60
13-7	C	40			60
13-8	D	40			60
13-9	A	20	LLDPE	1001.59/ 埃克森化工	80
13-10	B	20			80
13-11	C	20			80
13-12	D	20			80
13-13	A	40			60
13-14	B	40			60
13-15	C	40			60
13-16	D	40			60
13-17	A	20	HDPE	6007/ 雪佛龙菲利普斯化工	80
13-18	B	20			80
13-19	C	20			80
13-20	D	20			80
13-21	A	40			60
13-22	B	40			60
13-23	C	40			60
13-24	D	40			60

[0248]

[0249] 表 15. 包括微藻和不同聚合物的热塑性组合物的弯曲强度和弯曲模量

[0250]

热塑性组合物	弯曲强度 (psi)	标准差	弯曲模量 (psi)	标准差
13-1	10800	200	500000	4970
13-2	9570	131	497000	3700
13-3	11300	206	536000	15500
13-4	10300	118	513000	11100
13-5	7180	134	494000	9440
13-6	6490	178	498000	7980
13-7	7830	163	639000	5380
13-8	7750	62	567000	4500
13-9	1600	21	51500	1280
13-10	1410	9	42300	1530
13-11	1500	21	46200	1340
13-12	1470	14	44600	1490
13-13	1620	21	86000	2080
13-14	1370	9	53200	2270
13-15	1550	21	71100	3450
13-16	1420	19	60100	3340
13-17	4640	46	204000	2260
13-18	4300	114	191000	7100
13-19	4730	23	214000	5490
13-20	4350	88	189000	5870
13-21	3930	26	273000	6210
13-22	3640	33	220000	2520
13-23	4210	29	270000	1960
13-24	4060	80	242000	4910

[0251] 表 16. 包括微藻和不同聚合物的热塑性组合物的拉伸强度、伸长、以及拉伸模量

[0252]

热塑性组合物	拉伸强度 (psi)	标准差	伸长%	标准差	拉伸模量 (psi)	标准差
13-1	5120	107	1.43	0.07	545000	10000
13-2	4310	111	1.27	0.03	577000	27400
13-3	5360	122	1.63	0.11	580000	14300

[0253]

13-4	4640	74	1.51	0.05	548000	12900
13-5	3020	61	1.07	0.05	601000	20100
13-6	2540	40	1.25	0.07	561000	39000
13-7	3620	441	1.14	0.15	677000	40000
13-8	3390	44	1.18	0.04	627000	18100
13-9	1290	5	55.78	7.72	59000	5450
13-10	1230	8	65.25	2.42	48900	6520
13-11	1260	13	56.92	8.46	59100	13300
13-12	1270	11	40.62	7.23	59000	7030
13-13	974	42	34.73	11.33	100000	17100
13-14	989	14	39.17	5.95	53300	14000
13-15	1010	14	35.8	5.1	74000	168000
13-16	987	10	33.12	3.54	69200	3720
13-17	2800	20	10.93	0.94	236000	7260
13-18	2650	15	12.22	0.86	194000	2080
13-19	2790	34	10.12	1.54	217000	8360
13-20	2750	11	11.12	0.13	221000	4810
13-21	2040	10	9.5	1.32	294000	6140
13-22	2080	15	12.07	0.86	229000	7680
13-23	2170	13	9.53	0.27	295000	16900
13-24	2100	13	10.36	1.45	253000	12800

[0254] 表 17. 包括微藻和不同聚合物的热塑性组合物的悬臂梁缺口冲击测量

[0255]

热塑性 组合物	完全断裂			铰链式断裂			部分断裂			未断裂		
	ft-lb)/i n	SD	重量	ft-lb)/i n	SD	重量	ft-lb)/i n	SD	重量	ft-lb)/i n	SD	重量
13-1	0.55	0.03	5									
13-2	0.44	0	5									
13-3	0.45	0.02	5									
13-4	0.5	0.3	5									
13-5	0.53	0.04	5									
13-6	0.53	0.02	5									
13-7	0.5	0.06	5									
13-8	0.51	0.04	5									
13-9										7.48	0.2 8	30
13-10							5.66	0.49	30	5.72	n.a.	30
13-11							5.94	0.47	30			
13-12				4.68	n.a.	1 0	6.01	0.28	10			
13-13							5.41	0.2	30			
13-14							4.34	0.33	30			

[0256]

13-15							4.56	0.19	30			
13-16				3.93	0.45	1 0						
13-17				1.52	0.04	5						
13-18				1.91	0.06	5						
13-19				1.6	0.06	5						
13-20				1.82	0.06	1 0						
13-21				1.09	0.03	5						
13-22				1.39	0.09	5						
13-23				1.09	0.06	5						
13-24				1.28	0.08	1 0						

[0257] 表 18. 包括微藻和不同聚合物的热塑性组合物的非悬臂梁缺口冲击测量

[0258]

热塑性 组合物	完全断裂			铰链式断裂			部分断裂			未断裂		
	(ft-lb)/i n	SD	重量	(ft-lb)/i n	SD	重量	(ft-lb)/in	SD	重量	(ft-lb)/in	SD	重量
13-1	2.97	0.50	10									
13-2	2.37	0.16	10									
13-3	1.83	0.45	10									
13-4	2.65	0.17	10									
13-5	2.86	0.74	10									
13-6	1.73	0.15	10									
13-7	1.40	0.21	10									
13-8	1.49	0.11	10									
13-9										8.76	0.56	30
13-10										7.59	0.60	30
13-11										10.57	1.23	30
13-12										9.66	0.56	30
13-13										10.51	0.69	30
13-14										7.46	0.77	30
13-15										9.98	1.05	30
13-16				9.95	n.a	30	9.41	1.00	30			
13-17							21.32	1.29	30	20.08	4.87	30
13-18							13.29	0.89	30			
13-19							9.75	1.53	30			
13-20				8.33	1.66	10						
13-21							6.08	1.06	30			
13-22							5.85	0.95	30			
13-23							3.95	0.56	30			
13-24				2.85	0.73	10						

[0259] 表 19. 包括微藻和不同聚合物的热塑性组合物的比重、玻璃转变温度、以及熔化温度

[0260]

g/cm ³	标准差	Tg°C	Tm°C
1.29	0.01	59.8	155.50
1.27	0.00	59	151.10
1.29	0.00	59	151.10
1.28	0.01	57.8	153.40
1.30	0.00	56.3	153.20
1.31	0.00	59	152.30
1.32	0.00	57.7	150.50
1.31	0.00	58.4	153.60
0.98	0.00		137.50
0.99	0.00		123.80
0.99	0.00		124.40
0.99	0.00		125.30
1.06	0.01		124.00
1.06	0.01		n. a
1.06	0.00		123.90
1.05	0.01		125.00
1.02	0.00		139.70
1.02	0.00		137.90
1.02	0.00		136.80
1.02	0.00		127.30
1.10	0.00		136.30

1.08	0.00		137.60
1.10	0.00		138.70
1.09	0.00		138.20

[0261] 表 20. 包括微藻和不同聚合物的微藻生物质制品和热塑性组合物的颜色标度结果

[0262]

样品	亮度至暗度标度 (0 = 黑色, 100 = 白色)	红色/品红和绿色标度。(负值表示绿色而正值表明品红。)	黄色和蓝色标度。(负值表示蓝色而正值表明黄色。)
13-1	29.02	7.61	13.00
13-2	25.96	7.73	12.19
13-3	30.51	8.91	15.36
13-4	33.81	9.15	16.28
13-5	28.33	8.23	14.36
13-6	27.08	8.63	14.48
13-7	31.65	9.38	17.88
13-8	34.84	9.74	18.61
13-9	35.07	6.65	13.55
13-10	33.64	7.96	14.23
13-11	33.49	6.70	12.04
13-12	37.04	7.78	14.27
13-13	31.94	8.42	15.23
13-14	29.12	8.07	13.69
13-15	26.47	7.37	11.81
13-16	35.50	8.66	16.34
13-17	37.61	6.64	12.48
13-18	40.37	8.49	15.99
13-19	38.33	7.28	13.24
13-20	45.21	7.33	14.09
13-21	32.55	8.35	13.84
13-22	37.70	9.03	17.11
13-23	33.98	8.85	16.30
13-24	38.55	9.28	18.95
B	47.23	11.96	29.97
A	91.50	-0.50	12.30
C	62.86	7.26	21.88
D	42.58	9.92	24.17

[0263]

[0264] 实例 14 :微藻生物质

[0265] 根据实例 1 和 13 的方法制备表 21 中的微藻生物质,并将这些微藻生物质根据指定的方法进一步进行研磨以降低粒度。

[0266] 表 21. 微藻生物质

[0267]

样品	%油	萃取方法	研磨	豆壳重量%	分级
21A	8	机械的	喷射研磨	0	未分级
21B	8	机械的	喷射研磨	0	可溶
21C	8	机械的	喷射研磨	0	不溶的
21D	9.2	机械的	喷射研磨	30	未分级
21E	9.2	机械的	喷射研磨	30	不溶的
21F	9.2	机械的	玻珠研磨	30	可溶的
21G	< 2	己烷	玻珠研磨	0	未分级
21H	7.2	机械的	锤磨	15	未分级

[0268]

21I	7.2	机械的	锤磨	15	不溶的
21J	7.2	机械的	锤磨	15	可溶的
21K	< 2	机械的, 己烷	锤磨	15	未分级
21M	< 5	机械的	锤磨	15	不溶的

[0269] 实例 15 :用产油微藻生物质和线性低密度聚乙烯制备的热塑性组合物

[0270] 通过将来自实例 14 的微藻生物质与和马来酸酐 (MAPE) 枝接的线性低密度聚乙烯和衍生自甘蔗的线性低密度聚乙烯进行化合制备热塑性组合物,并根据实例 13 进行测试。使挤出的净球粒或挤出的包含生物质的球粒经历注射模制或薄膜浇铸挤出,每个程序使用单螺杆挤出机。热塑性组合物的特性示于表 22-28 中。

[0271] 表 22. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的注射模制热塑性组合物的机械特性

[0272]

样品	%生物质	拉伸强度 (psi)	SD	伸 长 (%)	SD	拉伸模量 (psi)	SD
净样品	0	1060	10	19.05	0.95	28400	1840
21G	10	1020	15	16.70	1.46	40300	1560
21G	20	946	10	17.03	1.88	55300	4740
21G	40	784	9	8.58	1.07	96200	5890
21G	5	1040	4	17.68	2.529	33600	1960
21G	10	1010	29	16.37	1.77	41100	2080
21G	20	975	9	14.41	1.98	63100	5870
21G-5% MAPE	5	1150	7	15.426	1.578	40200	1770
21G-5% MAPE	10	1170	16	15.8	2.11	43900	1690
21G-5% MAPE	20	1180	17	13.64	1.84	60500	3140

[0273] SD = 标准差

[0274] 表 23. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的注射模制热塑性组合物的非悬臂梁缺口冲击测量

[0275]

样品	%生物质	非悬臂梁缺口平均值 (ft-lb)/in	SD(ft-lb)/in
净样品	0	7.096	0.97854177
21G	10	8.4384	0.43170453
21G	20	10.017	1.66312176
21G	40	9.6526	0.34175693
21G	5	7.722	0.85165427
21G	10	9.1138	1.16461526
21G	20	10.5128	1.44671272
21G-5% MAPE	5	10.7414	1.95894814
21G-5% MAPE	10	10.3316	1.3426259
21G-5% MAPE	20	9.8782	0.20163755

[0276] 表 24. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的注射模制热塑性组合物的比重

[0277]

样品	%生物质	比重	SD
净样品	0	0.91542322	0.00095123
21G	10	0.94520858	0.00284078
21G	20	0.97728974	0.00389216
21G	40	1.05576018	0.00294048
21G	5	0.93938658	0.00102364
21G	10	0.9446832	0.00255672
21G	20	0.98280905	0.00099968
21G-5% MAPE	5	0.93511599	0.00055696
21G-5% MAPE	10	0.95060032	0.00068594
21G-5% MAPE	20	0.98264282	0.00119576

[0278] 表 25. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的注射模制热塑性组合物的水吸收特性

[0279]

样品	%生物质	%在 24 小时处的重量改变	%在 48 小时处的重量改变	%在 72 小时处的重量改变	%在 144 小时处的重量改变	%在 168 小时处的重量改变
净样品	0	0.06273037	0.09410663			0.31364629
21G	10	0.28006394	0.32551847			0.95381097

[0280]

21G	20	0.59580141	-0.6804024			1.78157869
21G	40	4.41792046	6.15454301			11.8731583
21G	5	0.17654166	0.25329353	0.26097755	0.58336719	0.47591812
21G	10	0.22627196	0.39979783	0.54311674	0.95024803	0.82215527
21G	20	0.42061027	0.60193859	0.72528172	1.45039289	1.39956247
21G -5% MA PE	5	0.1459117	0.27650486	0.28414643	0.56064421	0.49147732
21G -5% MA PE	10	0.2265981	0.46072226	0.54380669	1.03472218	0.86105293
21G -5% MA PE	20	0.3419628	0.56023081	0.69118617	1.28070886	1.18605775

[0281] 表 26. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的热塑性球粒的熔体流动指数

[0282]

样品	%生物质	MFI g/10min	SD
净样品	0	2.5	0.2
21G	10	2.6	0
21G	20	2.4	0.1
21G	40	2	0.2
21G	5	2.6	0
21G	10	2.6	0
21G	20	2.3	0.1
21G-5% MAPE	5	1.7	0
21G-5% MAPE	10	1.75	0.1
21G-5% MAPE	20	1.3	0

[0283] 表 27. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的热塑性薄膜的样品指数和密封强度

[0284]

样品	%生物质	样品厚度	密封强度峰值荷载 lbf	SD
净样品	0	2mil	3.91	0.29
21G	10	4mil	5.46	1.16
21G	20	10mil	4.04	1.68
21G	40	11mil	9.22	0.72
21G	5	2mil	5.65	0.18
21G	10	3.5mil	4.94	0.51
21G-5% MAPE	5	2mil	3.7	0.38
21G-5% MAPE	20	2mil	3.37	0.31

[0285]

[0286] 表 28. 通过将生物质与 LLDPE 或 MAPE (与马来酸酐聚乙烯枝接的 LLDPE) 进行化合而制备的薄膜的带拉伸峰值荷载测量

[0287]

样品	%生物质	带拉伸峰值荷载 (lb)	SD
净样品	0	2.65	0.3
21G	10	4.25	0.11
21G	20	10.89	0.17
21G	40	0.68	0.68
21G	5	3.52	0.06
21G	10	4.17	0.38
21G-5% MAPE	5	2.62	0.06
21G-5% MAPE	20	2.57	0.06

[0288] 实例 16 :乙酰化

[0289] 将 20.8kg 的来自实例 14 的表 21 中的样品 21H(20.0kg 为干物质) 放置到罗地格 (Lödige) 多用途反应器中。在将该物质进行搅拌时, 将 3.04kgNaOH 50% (w/w) 从上盖倾倒。在约 45 分钟之后, 启动泵送乙酸酐 (62.4kg)。在 15 分钟内完成添加。关闭反应器盖并启动水蒸气加热。在约 45 分钟之后, 达到约 125℃的目标温度, 该温度引起乙酸非常温和地蒸馏。在约 125℃将反应器保持运行 6 小时。允许混合物冷却 < 100℃。归因于样品

的粘性,将大约 70L 水放入该反应器中,并且将所得混合物泵送到用 500L 水填充的 1000L IBC(中型散装容器)容器中,以用于进一步的净化。允许混合物沉积过夜。将水连同悬浮泥泵送到该产物之上。用约 700L 水洗涤,重复两次。将半干的产物铲入罗地格反应器中并干燥 26 小时直至固体含量达到约 95%。产量:14.16kg

[0290] 实例 17:近似分析

[0291] 根据 ACOC 国际官方方法 (Official Methods of ACOC International) (AOAC) 对干燥的桑椹形原藻 (UTEX 1435) 生物质的样品进行近似分析。该压滤饼样品是通过用挤出机机械地压榨这些微藻以获得基本上脱油的生物质而制备的。对该生物质的水溶部分和不溶部分之间进行的分级是如在实例 1 中所述进行制备。特别指出,按干重计添加的大豆壳被用作压榨助料。进行酸水解以评估总脂肪含量(脂质/油)。用重量分析法确定湿度。通过坩埚燃烧和分析无机灰分确定灰分含量。通过每个生物质样品的燃烧释放的氮的量确定粗蛋白质。取脂肪、水分、灰分和粗蛋白的上述已知值,并且从 100 中减去其总和,由差值计算碳水化合物含量。

[0292] 表 29. 生物质的百分比水分、蛋白质、脂肪、灰分和碳水化合物

[0293]

样品	水分	蛋白质	脂肪	灰分	碳水化合物	描述
大豆壳	8.77	10.2	3.09	4.2	73.71	大豆壳
21A	4.59	9.2	8.47	5.9	71.83	压滤饼/0%大豆壳
21A	4.56	9	10.8	5.7	70.02	压滤饼/0%大豆壳
21A	1.62	13.7	6.14	3.7	74.85	压滤饼/0%大豆壳/水不溶部分
21A	4.65	3.84	7.74	8.8	75	压滤饼/0%大豆壳/水溶性部分
21D	5.19	11.8	12.2	5.3	65.51	压滤饼/30%大豆壳
21D	3.72	11.5	7.8	5.3	71.7	压滤饼/15%大豆壳
21D	2.44	12.2	2.48	5.6	77.3	压滤饼/15%大豆壳/通过己烷萃取进一步脱油
21D	8.21	10.9	2.65	5.6	72.69	0%大豆壳/滚筒干燥并玻璃珠研磨/样品未经历机械压榨并且替代地通过溶剂萃取萃取油

[0294] 实例 18:水分析

[0295] 使用表 23 中指定的塑料树脂制备注射模制的热塑性组合物 (PLA = 聚乳酸, LLDPE = 线性低密度聚乙烯, HDPE = 高密度聚乙烯), 并将其浸没于水中至一周持续指定时间段。确定重量的改变(表 30), 并测量它们的拉伸特性(表 31)。

[0296] 表 30. 在浸水之后重量改变的分析

[0297]

树脂	树脂等级	样品	部分	%材料	%在 24 小时处的重量改变	%在 48 小时处的重量改变	%在 72 小时处的重量改变	%在 96 小时处的重量改变	%在 168 小时处的重量改变
PLA	NW 2003D	21 G	全部	20	1.01986719	1.51664824	1.92462287	2.29310261	3.24065833
PLA	NW 2003D	21 H	全部	20	1.04788643	1.63410997	1.99757398	2.41679226	3.41555468
PLA	NW 2003D	21 K	全部	20	4.11472004	6.30722313	7.95480863	9.44390822	12.2853439
PLA	NW 2003D	21 M	不溶的	20	1.01035639	1.53026084	1.77881123	2.09602192	2.88076086
PLA	NW 2003D	21 G	全部	40	4.37563085	6.59067985	8.15913026	9.57705772	12.0353921
PLA	NW 2003D	21 H	全部	40	3.69844948	5.7422732	7.4001369	10.0326976	12.3420603
PLA	NW 2003D	21 K	全部	40	4.46308662	6.89853872	8.79728604	8.8475127	14.5344663
PLA	NW 2003D	21 M	不溶的	40	2.91524575	4.20106825	5.05828632	6.16759827	8.40218801
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 G	全部	20	0.25129	0.37248702	0.43973349	0.58786957	0.59233053
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 H	全部	20	0.2975805	0.35965065	0.39072582	0.48424901	0.652853
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 K	全部	20	0.28428936	0.35533712	0.31984728	0.63969931	0.58192507

[0298]

树脂	树脂等级	样品	部分	%材料	%在 24 小时处的重量改变	%在 48 小时处的重量改变	%在 72 小时处的重量改变	%在 96 小时处的重量改变	%在 168 小时处的重量改变
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 M	不溶的	20	0.33924 673	0.52670 611	0.52224 501	0.69632 588	0.76773 452
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 G	全部	40	3.35584 646	4.91163 551	6.04381 784	6.87860 634	9.25308 945
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 H	全部	40	1.25808 628	1.58788 64	1.92585 738	2.35334 057	2.98849 991
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 K	全部	40	1.44914 798	2.01727 977	2.37845 159	2.93427 957	3.78669 161
LLD PE	ExxonM 1001.59	21 M	不溶的	40	1.15316 871	1.55788 99	1.73786 778	2.15097 527	2.51075 13
HDP E	马勒克斯 (Marlex) 6007	21 G	全部	20	0.12650 887	0.22240 99	0.32714 256	0.48416 162	0.52777 455
HDP E	马勒克斯 6007	21 H	全部	20	0.29925 647	0.39467 545	0.42939 038	0.66356 12	0.69821 628
HDP E	马勒克斯 6007	21 K	全部	20	0.15968 293	0.25460 121	0.29354 408	0.29790 484	0.43166 709
HDP E	马勒克斯 6007	21 M	不溶的	20	0.28308 334	0.35279 793	0.48354 952	0.63165 537	0.58804 411
HDP E	马勒克斯 6007	21 G	全部	40	3.20267 778	5.31937 341	7.16467 624	9.04928 824	11.9489 419
HDP E	马勒克斯 6007	21 H	全部	40	1.64096 994	2.86170 397	3.94231 223	5.25107 859	8.46099 253
HDP E	马勒克斯 6007	21 K	全部	40	1.44982 461	2.39143 538	3.35274 715	4.51099 417	7.33190 359

[0299]

树脂	树脂等级	样品	部分	%材料	%在 24 小时处的重量改变	%在 48 小时处的重量改变	%在 72 小时处的重量改变	%在 96 小时处的重量改变	%在 168 小时处的重量改变
HDP E	马勒克斯 6007	21 M	不溶的	40	1.33638 154	1.95251 399	2.44467 556	3.18883 728	4.90930 638

[0300] 表 31. 浸水对机械特性的影响的分析

[0301]

树脂	树脂等级	样品	部分	%材料	拉伸强度 (psi)	SD	伸长 (%)	SD	拉伸模量 (psi)	SD
PLA	NW 2003D	21G	全部	20	4200	168	1.71	0.07	419000	17700
PLA	NW 2003D	21H	全部	20	3470	134	1.99	0.28	421000	16000
PLA	NW 2003D	21K	全部	20	2730	120 0	2.67	0.89	330000	11000 0
PLA	NW 2003D	21M	不溶的	20	4000	133	1.54	0.06	488000	10800
PLA	NW 2003D	21G	全部	40	2340	39	13.47	2.10	223000	7280
PLA	NW 2003D	21H	全部	40	1810	32	7.58	1.20	221000	6350
PLA	NW 2003D	21K	全部	40	2010	74	3.34	0.41	244000	4530
PLA	NW 2003D	21M	不溶的	40	2460	48	2.40	0.31	440000	29600
LLD PE	Exxon M 1001.59	21G	全部	20	1190	16	22.22	3.18	51600	2370
LLD PE	Exxon M 1001.59	21H	全部	20	1120	18	26.88	1.64	43000	2310
LLD PE	Exxon M 1001.59	21K	全部	20	1150	26	24.33	8.18	48300	1990

[0302]

树脂	树脂等级	样品	部分	%材料	拉伸强度 (psi)	SD	伸长 (%)	SD	拉伸模量 (psi)	SD
LLD PE	Exxon M 1001.59	21M	不溶的	20	1170	28	22.28	5.62	52600	3650
LLD PE	Exxon M 1001.59	21G	全部	40	839	11	21.44	2.64	43300	3520
LLD PE	Exxon M 1001.59	21H	全部	40	937	18	21.25	2.77	52500	2610
LLD PE	Exxon M 1001.59	21K	全部	40	944	27	21.42	2.47	62300	9380
LLD PE	Exxon M 1001.59	21M	不溶的	40	876	18	16.00	0.41	59700	4500
HDP E	马勒克斯 6007	21G	全部	20	2950	33	11.40	1.00	234000	10500
HDP E	马勒克斯 6007	21H	全部	20	2860	51	12.97	1.95	224000	11000
HDP E	马勒克斯 6007	21K	全部	20	2900	58	11.20	2.06	242000	15300
HDP E	马勒克斯 6007	21M	不溶的	20	2760	44	11.49	0.36	223000	7630
HDP E	马勒克斯 6007	21G	全部	40	1830	19	17.99	1.07	86500	4750
HDP E	马勒克斯 6007	21H	全部	40	2030	16	15.01	0.68	136000	3650
HDP E	马勒克斯 6007	21K	全部	40	2160	8	11.14	0.58	196000	4560
HDP E	马勒克斯 6007	21M	不溶的	40	2140	23	10.18	0.92	238000	2640

[0303] 实例 19 :用桉树纤维和微藻生物质制备的手抄纸 (hand sheet)

[0304] 通过静态形成制备包含微藻生物质和不同量的阳离子型聚合助留剂的桉树纤维手抄纸。使用的微藻生物质是通过机械压榨桑椹形原藻 (UTEX 1435) 与大豆壳膨胀剂产生。在一些纸配制品中,使用了通过生物质的湿法分级 (根据实例 1) 获得的不溶性聚合部分。在使用中,阳离子聚丙烯酰胺 (cPAM) 是从阿诗兰有限公司 (Ashland Inc.) 获得。根据 SCAN-C 或 ISO 标准评价该静态形成的手抄纸的物理的、技术的、以及阻隔特性。数据示

于表 33-36 中。除非另外指明,报告的值是从对每次形成的十份不同手抄纸进行的测量中记录的平均值和标准差。

[0305] 表 32 :桉树手抄纸的配方

[0306]

配制品	%桉树纤维	%微藻生物物质	微藻生物物质部分	助留剂	保留浓度
HS1	100	0		cPAM	2 kg/tn
HS2	80	20	全部	cPAM	2 kg/tn
HS3	80	20	不溶的	cPAM	2 kg/tn
HS4	80	20	不溶的	无	0
HS5	80	20	全部	无	0
HS6	100	0		cPAM	200 g/tn
HS7	80	20	全部	cPAM	200 g/tn
HS8	80	20	不溶的	cPAM	200 g/tn

[0307] 表 33 :具有和不具有微藻生物质的桉树纤维手抄纸的纸物理特性。

[0308]

配制品	基础重量 (g/m ²)		厚度 (μm)		密度 (kg/m ³)		蓬松度 (cm ³ /g)	
	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
HS1	59.61	0.33	87.34	1.40	682.67	9.72	1.47	0.02
HS2	66.92	0.32	129.16	1.99	518.20	7.55	1.93	0.03
HS3	71.63	0.50	132.70	3.22	540.06	11.20	1.85	0.04
HS4	59.93	0.43	125.38	2.97	478.17	11.02	2.09	0.05
HS5	60.40	0.36	139.34	2.53	434.20	7.06	2.30	0.04
HS6	59.81	0.45	88.22	0.71	677.63	5.24	1.48	0.01
HS7	60.02	0.34	139.74	3.77	429.76	11.53	2.33	0.06
HS8	60.41	0.30	122.40	2.29	493.67	8.38	2.03	0.03

[0309] 表 34 :具有和不具有微藻生物质的桉树纤维手抄纸的纸技术特性。

[0310]

		HS1	HS2	HS3	HS4	HS5	HS6	HS7	HS8
拉伸强度 (N/m)	平均值	3240	2800	3430	3170	2640	3820	2530	3090
	标准差	85.7	172	146	132	156	128	137	91.4
拉伸指数 (N m/g)	平均值	54.3	41.9	47.8	52.9	43.7	64	42.2	51.4
	标准差	1.44	2.56	2.03	2.2	2.59	2.14	2.29	1.52
断裂能量 (J/m ²)	平均值	85.7	62.1	89.4	88	63.1	108	55.6	82.9
	标准差	7.77	12.8	11.6	12.7	12.3	8.72	8.42	4.05
断裂能量指数 (m J/g)	平均值	1.44	0.928	1.25	1.47	1.04	1.8	0.925	1.38
	标准差	0.13	0.191	0.162	0.213	0.203	0.146	0.14	0.067
断裂伸	平均值	3.79	3.07	3.64	3.90	3.36	4.01	3.06	3.77

[0311]

长率%	标准差	0.30	0.45	0.32	0.42	0.48	0.22	0.32	0.15
弹性模量 E (N/mm ²)	平均值	4080	2660	2850	2620	2100	4430	2100	2630
	标准差	160	70.3	64.4	90.4	105	138	65.4	112
宽度 (mm)		15	15	15	15	15	15	15	15
广度 (Breadth) (mm)		0.087	0.129	0.133	0.125	0.139	0.088 2	0.14	0.122

[0312] 用已定义的应用到该纸张的表面的气压并用已定义的测量面积 (10cm²) 执行本特森 (Bendtsen) 孔隙度测量。从该手抄纸的底部 (线面) 和上表面测量透气度。示于表 35 中的这些值是五份不同的手抄纸的测量的平均值和标准差。

[0313] 表 35 : 具有和不具有微藻生物质的桉树纤维手抄纸的纸阻隔特性。

[0314]

配制品	手抄纸表面	透气度 ml/min (10 cm ²)	
		平均值	标准差
HS1	底部	874.8	23.97
HS1	上部	876.4	25.77
HS2	底部	674	27.64

[0315]

HS2	上部	671.6	27.29
HS3	底部	526.2	11.92
HS3	上部	527	14.09
HS4	底部	191.6	11.91
HS4	上部	192.6	10.78
HS5	底部	498.8	42.35
HS5	上部	497.8	43.51
HS6	底部	398.4	21.70
HS6	上部	397.4	19.55
HS7	底部	561.4	33.21
HS7	上部	556.8	35.97
HS8	底部	324.4	9.10
HS8	上部	322	9.43

[0316] 从该手抄纸的底部（线面）和上表面两者测量本特森（Bendtsen）粗糙度。示于表 36 中的这些值是五份不同的手抄纸的测量的平均值和标准差。

[0317] 表 36 :具有和不具有微藻生物质的桉树纤维手抄纸的纸物理特性。

[0318]

配制品	手抄纸表面	补偿粗糙度, ml/min	
		平均值	标准差
HS1	底部	146.2	14.99
HS1	上部	778.35	82.48
HS2	底部	351.52	45.86
HS3	底部	324.72	66.67
HS4	底部	223	53.31
HS5	底部	448.12	74.62
HS6	底部	75	4.61
HS7	底部	554.35	151.40
HS8	底部	254	39.49

[0319] 从该手抄纸的底部（线面）和上表面两者评价颜色特性、亮度、不透明度、光散射系数、以及光吸收系数。呈现于表 37 中的是 $L^*a^*b^*$ 值, 根据 ISO 5361 针对表 32 中所述的手抄纸测量。 L^* 是感观的明度的一个量度。 L^* 的标度是 0-100。 a^* 是对红色 / 绿色轴的色度的一个量度。 b^* 是对黄色 / 蓝色轴的色度的一个量度。 10° 是针对这些测量的视角。表 38 提供了表 32 中所述的手抄纸的亮度、不透明度、光散射系数、以及光吸收系数。

[0320] 表 37. 用和未用微藻生物质制备的手抄纸的颜色特性

[0321]

配制品	手抄纸表面	L* C/2		a* C/2		b* C/2	
		平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差
HS1	底部	96.21	0.03	0.98	0.02	4.44	0.06
HS1	上部	96.3	0.02	0.98	0.03	4.39	0.06
HS2	底部	87.7	0.06	0.78	0.02	10.21	0.10
HS2	上部	87.6	0.06	0.81	0.02	10.4	0.12
HS3	底部	82.9	0.05	1.60	0.01	13.2	0.05
HS3	上部	83.0	0.06	1.59	0.03	13.1	0.06
HS4	底部	79.8	0.05	2.24	0.03	15.6	0.08
HS4	上部	81.1	0.08	2.01	0.04	13.1	0.12
HS5	底部	84.5	0.14	1.38	0.05	13.2	0.20
HS5	上部	84.9	0.13	1.41	0.04	12.2	0.19
HS6	底部	96.7	0.02	0.89	0.01	4.4	0.02
HS6	上部	96.7	0.01	0.89	0.01	4.31	0.02
HS7	底部	83.9	0.12	1.57	0.03	13.22	0.13
HS7	上部	84.2	0.14	1.60	0.03	12.4	0.16
HS8	底部	80.6	0.07	2.06	0.03	14.8	0.04
HS8	上部	81.3	0.08	1.93	0.03	13.4	0.12

[0322] 表 38. 用和未用微藻生物质制备的手抄纸的特性

[0323]

配制品	手抄	亮度		不透明度		散射系数		吸收系数	
		平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差

[0324]

	纸表面								
HS1	底部	84.42	0.15	74.81	0.36	35.86	0.56	0.18	0
HS1	上部	84.6	0.13	75.1	0.65	36.4	1.02	0.18	0.00
HS2	底部	59.9	0.23	89.1	0.31	35.0	0.57	1.99	0.03
HS2	上部	59.5	0.22	89.2	0.29	35.1	0.53	2.03	0.03
HS3	底部	48.7	0.12	93.3	0.22	31.6	0.44	3.69	0.05
HS3	上部	48.9	0.12	93.3	0.15	31.7	0.30	3.65	0.03
HS4	底部	41.8	0.12	90.5	0.11	27.6	0.16	4.69	0.03
HS4	上部	45.9	0.20	90.4	0.31	29.4	0.46	4.27	0.07
HS5	底部	51.3	0.41	88.2	0.32	31.3	0.46	2.96	0.04
HS5	上部	52.9	0.38	88.5	0.36	32.4	0.55	2.89	0.05
HS6	底部	85.6	0.03	74.7	0.37	36.9	0.59	0.14	0.00
HS6	上部	85.7	0.05	75.0	0.32	37.5	0.54	0.14	0.00
HS7	底部	50.3	0.29	88.2	0.13	30.5	0.18	3.11	0.02
HS7	上部	51.5	0.40	88.2	0.18	30.9	0.26	3.02	0.03
HS8	底部	43.7	0.11	91.0	0.24	29.5	0.37	4.58	0.06
HS8	上部	46.0	0.23	91.0	0.34	30.7	0.55	4.35	0.08

[0325] 实例 20 :用微藻生物质制备的吸收剂材料

[0326] 这个实例说明了从微藻生物质产生的吸收剂材料的生产和测试。使桑椹形原藻 (UTEX 1435) 微藻生物质的不同制品经历阴离子化和交联。在所有情况下,羧甲基化被选作

阴离子化的形式并且乙二醛是使用的交联剂。使用罗地格反应器用乙二醛执行交联。如在实施例 7 中所述执行干燥羧甲基化。将材料用烘箱干燥器进行干燥。评估的变量包括羧甲基化取代度、使用的乙二醛的量、以及这两种化学反应执行的顺序（首先阴离子化随后交联，或首先交联随后阴离子化）。另外的变量包括对该微生物生物质进行脱油的处理条件，以及是否将该微藻生物质进行水分级（water-fractionate）。如在实例 7 中所述的，测量该吸收剂材料的水吸收能力和电荷密度。通过将材料浸渍在 0.9% NaCl 溶液中持续指定的时间，然后在干燥之前和之后对该湿材料进行称重，而将盐水吸收能力测量为增重。计算吸收能力为 $((\text{湿重} - \text{干重}) / \text{干重}) \times 100\%$ 。

[0327] 表 39 呈现了从桑椹形原藻 (UTEX 1435) 微藻生物质制备的不同吸收剂材料的吸收能力和电荷密度。在样品 AB1-AB14 中使用的生物质是通过机械压榨（未用大豆壳膨胀剂）产生的。N.m. 表示值未测定。对于表 39，“全部”是指未分级的、压榨的、研磨的生物质。“不溶的”是指不溶于水的压榨的和分级的研磨的生物质。

[0328] 表 39：用微藻生物质制备的吸收剂材料的水吸收能力和电荷密度。

[0329]

样品	部分	交联顺序	%使用的交联剂	CM DS	电 荷 密 度 (meq /g)	指定时间后的水吸收能力 (小时)			
						0.17	1	4	24
AB1	全部	第二	10	0.5	0	40	180	210	210

[0330]

AB2	全部	第二	15	0.5	-0.4	20	120	200	205
AB3	全部	第二	10	1.3	-1.3	140	410	490	560
AB4	全部	第二	20	1.3	-0.8	205	220	260	380
AB5	不溶的	第二	10	0.6	n.m.	410	980	820	810
AB6	不溶的	第二	10	1.3	n.m.	590	1230	1380	1370
AB7	全部	第一	5	0.6	-1	200	1235	1250	1410
AB8	全部	第一	10	0.6	-2.4	360	900	970	1060
AB9	不溶的	第一	5	0.3	n.m.	n.m.	n.m.	1060	n.m.
AB10	不溶的	第一	2	0.3	n.m.	n.m.	n.m.	1310	n.m.
AB11	不溶的	第一	7	0.3	n.m.	n.m.	n.m.	1050	n.m.
AB12	不溶的	第一	5	0.6	n.m.	n.m.	n.m.	1380	n.m.
AB13	不溶的	第一	2	0.6	n.m.	n.m.	n.m.	1010	n.m.
AB14	不溶的	第一	7	0.6	n.m.	n.m.	n.m.	1410	n.m.

[0331] 表 40 提供了用微藻生物质制备的 8 种吸收剂材料样品的配制细节,该微藻生物质是通过用按重量计以 15%添加的大豆壳纤维进行机械压榨产生的。对于样品 AB1-AB14,该吸收剂材料 AB15-AB22 与乙二醛交联并被羧甲基化。表 41 呈现了这些样品的水吸收能力。表 42 呈现了样品 AB17、AB21、以及 AB22 的盐水吸收能力。针对每个样品,示出了对三个技术重复的测量。对于表 40,“全部”是指未分级的、压榨的、研磨的生物质。“不溶的”是指不溶于水的压榨的、研磨的、以及分级的生物质。

[0332] 表 40 :用大豆壳纤维机械压榨出的微藻生物质制备的吸收剂材料的配方

[0333]

样品	部分	交联顺	%交联剂	CM DS
----	----	-----	------	-------

[0334]

		序		
AB15	全部	第二	2	0.3
AB16	全部	第二	5	0.3
AB17	不溶的	第二	2	0.3
AB18	不溶的	第二	5	0.3
AB19	全部	第二	2	0.6
AB20	全部	第二	5	0.6
AB21	不溶的	第二	2	0.6
AB22	不溶的	第二	5	0.6

[0335] 表 41 :样品 AB15-AB22 的水吸收能力

[0336]

	指定时间后的水吸收能力 (min)								
样品	15			60			240		
AB15	604	606	767	836	907	845	804	967	939
AB16	671	733	729	701	806	794	1201	1122	1171
AB17	653	664	703	851	931	896	1187	1197	1261
AB18	729	718	651	836	821	841	1204	1087	1211
AB19	530	577	555	727	702	810	849	912	953
AB20	590	684	617	772	851	795	1004	1067	975
AB21	773	740	715	1012	853	908	1367	1329	1349
AB22	607	701	720	1092	1043	1016	1258	1277	1309

[0337] 表 42 :样品 AB15-AB22 的盐水吸收能力

[0338]

	指定时间后的盐水吸收能力 (min)								
样品	15			60			240		
AB17	516	488	504	635	607	680	771	795	754
AB21	614	509	583	7.5	645	695	851	788	812
AB22	468	475	484	628	733	592	801	774	788

[0339] 实例 21 :包含乙酰化的微藻生物物质的热塑性组合物

[0340] 这个实例说明了使用共价修饰的微藻生物物质以生产热塑性组合物。将桑椹形原藻 (UTEX 1435) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些) 下进行培养。在培养过程中, 将这些微藻干燥, 然后进行机械压榨以萃取油, 将按干重计以 15% 添加的大豆壳作为压榨助料。具有大豆壳植物聚合物的所得的微藻生物物质保留 7.2% 残余油。然后将该生物物质碾压至 300 微米的最终平均粒度。然后将该生物物质分为两部分。将一部分 (“未分级的生物物质”) 如在实例 2 中的进行乙酰化。乙酰化的 DS 是 2.3。如在实例 1 中所述的使另一部分经历基于水的分级, 然后如在实例 2 中的进行乙酰化。乙酰化的 DS 是 2.1。

[0341] 表 43 提供了用乙酰化的未分级的包含大豆壳的微藻生物质制备的热塑性材料的基于重量的配方。除非另外指明,在这些制品中使用了萘琪沃克 (NatureWorks) 3051D PLA。MAH-g-2002D 是指马来酸酐接枝的 PLA。柠檬酸三乙酯包括在一些样品的制品中。对于每个样品,指定的材料是干混合的。以布拉班德塑度计 PL 2100-6 熔化混合机对共混物进行化合和挤出。以刀磨研磨机制备热塑性颗粒。以哈克 (Haake) 微量喷射注塑机产生拉伸测试条。根据 ISO 标准测试拉伸强度和沙尔皮冲击强度特性。来自这些测试的结果示于表 44 中。

[0342] 表 43. 用 PLA 和未分级的乙酰化的微藻生物质制备的热塑性材料的配方

[0343]

样品	PLA 树脂	重量 % 乙酰化 的 生 物 质	重 量 % PLA 树脂	重 量 % TEC
21-1	萘琪沃克 3051D	0	100	0
21-2		35	60	5
21-3		33	60	7
21-4		30	60	10
21-5		27	60	13
21-6		20	80	0
21-7		40	60	0
21-8		60	40	0
21-9		0	91.7	8.3
21-10		0	88.3	11.7
21-11		0	78.3	21.7
21-12		35	60	5
21-13	萘琪沃克 3051D/MAH-	35	60	5

[0344]

	g-2002D			
21-14	萘琪沃克 3051D	40	60	0
21-15	萘琪沃克 3051D/MAH-g-2002D	40	60	0

[0345] 表 44. 用 PLA 和未分级的乙酰化的微藻生物质制备的热塑性材料的特性

[0346]

样品	最大拉伸强度 (MPa)	最大拉伸强度 (MPa) 标准差	拉伸模量 (GPa)	拉伸模量 (GPa) 标准差	最大伸长 (%)	最大伸长 (%) 标准差	冲击强度 (kJ/m ²)	冲击强度 (kJ/m ²) 标准差
21-1	60.2	0.8	3.6	0.2	4.8	1.2	15	1.6
21-2	35.0	0.5	3.8	0.53	2.1	0.7	n.d.	n.d.
21-3	33.0	n.d.	3.3	0.29	1.7	0.2	n.d.	n.d.
21-4	21.6	1.4	1.8	0.23	92	n.d.	n.d.	n.d.
21-5	9.9	n.d.	0.6	n.d.	200	n.d.	n.d.	n.d.
21-6	45.7	1.4	3.7	0.29	2.4	0.5	n.d.	n.d.
21-7	36.5	1.1	3.4	0.19	1.7	0.2	n.d.	n.d.
21-8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21-9	47.5	1.4	2.9	0.53	5.7	1.6	n.d.	n.d.
21-10	35.7	3.4	2.1	0.47	180	n.d.	n.d.	n.d.
21-11	6.2	n.d.	0.01	n.d.	180	n.d.	n.d.	n.d.
21-12	31.9	0.3	3.4	0.15	1.2	0.1	5.9	0.7
21-13	29.6	0.2	3.2	0.06	1.2	0	3.7	1.0
21-14	30.8	2.4	3.4	0.11	1.1	0.2	4.4	0.8
21-15	31.7	0.2	3.4	0.17	1.2	0.1	4.3	0.6

[0347] 表 45 提供了用未分级的乙酰化的包含大豆壳的微藻生物质或水不溶的分级的乙酰化的包含大豆壳的微藻生物质制备的热塑性材料的基于重量的配方。除非另外指明,在这些制品中使用了蔡琪沃克 3051D PLA。MAH-g-2002D 是指马来酸酐接枝的 PLA。柠檬酸三乙酯包括在一些样品的制品中。对于每个样品,以贝尔斯托夫 (Berstorff) 双螺杆挤出机对共混物执行化合和挤出。以恩格尔 (Engel) 模塑机通过注射模制产生拉伸测试条。根据 ISO 标准测试拉伸、沙尔皮冲击强度、以及热变形特性。来自这些测试的结果示于表 46 中。

[0348] 表 45. 用 PLA 和乙酰化的微藻生物质制备的热塑性材料的配方

[0349]

样品	PLA 树脂	藻类生物质部分	重量% 乙酰化的 生物质	重量% PLA 树脂	重量% TEC
21-16	蔡琪沃克 3051D	无	0	100	0
21-17		未分级	19	80	1
21-18		未分级	38	60	2
21-19		未分级	57	40	3
21-20		未分级	76	20	4
21-21	蔡琪沃克 3051D/MAH-g- 2002D	未分级	38	60	2
21-22	蔡琪沃克 3051D	未分级	20	80	0
21-23		未分级	40	60	0
21-24		未分级	60	40	0
21-25	蔡琪沃克 3051D/MAH-g- 2002D	未分级	40	60	0
21-26	蔡琪沃克 3051D	未分级	40	60	0
21-27		未分级	38	60	2
21-28		未分级	38	60	2
21-29		水不溶性	20	80	0
21-30		水不溶性	50	50	0
21-31		水不溶性	80	20	0
21-32		无	0	100	0
21-33		未分级	80	20	0

[0350] 表 46. 用 PLA 和乙酰化的微藻生物质制备的热塑性材料的配制品
[0351]

样品	最大 拉伸 强度 (MP A)	最大 拉伸 强度 (MP A) 标准 差	拉伸 模量 (GP A)	拉伸 模量 (GP A) 标准 差	最大伸 长 (%)	最大伸 长标准 差	冲击 强度 (kJ/ m2)	冲击 强度 (kJ/ m2) 标准 差	HD T (1 .8 Mp a, °C)
21-16	60.2	0.8	3.60	0.20	4.8	1.2	15	1.6	53
21-17	43.0	0.4	3.50	0.10	2.6	0.1	9.4	1.1	49
21-18	32.0	1.6	3.40	0.34	1.3	0.1	5.9	0.8	46
21-19	27.1	0.5	3.50	0.26	1.0	0	4.1	0.7	n.d.
21-20	21.2	0.6	3.00	0.10	0.8	0	2.3	0.3	n.d.
21-21	33.0	0.3	3.60	0.16	1.4	0.1	5.83	0.71	46
21-22	42.9	0.3	3.56	0.01	2.5	0.2	9.01	0.97	50
21-23	33.2	0.2	3.43	0.15	1.3	0.1	5.79	1.06	49
21-24	28.2	0.6	3.30	0.10	1.1	0.1	3.55	0.81	n.d.
21-25	32.2	0.0	3.34	0.12	1.3	0.1	4.82	0.22	49
21-26	33.3	0.1	3.16	0.05	1.4	0.1	5.35	0.59	n.d.
21-27	33.7	0.2	3.21	0.04	1.5	0	6.6	0.06	n.d.
21-28	33.0	0.4	3.06	0.05	1.5	0.2	6.19	0.73	n.d.
21-29	45.5	0.1	3.42	0.08	2.0	1	9.56	0.88	n.d.
21-30	33.9	0.3	3.50	0.08	1.3	0	4.96	0.15	n.d.
21-31	21.8	1.0	3.51	0.05	0.7	0	2.57	0.16	n.d.
21-32	63.0	0.4	3.29	0.08	3.3	0.4	16.59	1.62	n.d.
21-33	20.3	0.6	3.21	0.09	0.7	0	2.04	0.37	n.d.

[0352] 实例 22 :用衍生自产油微藻的生物质制备的吸收剂材料

[0353] 这个实例说明了由从产油微藻制备的生物质产生的吸收剂材料的生产 and 测试。将桑椹形原藻 (UTEX 1435) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO

2011/150411 中所述的那些) 下进行培养。在培养过程中, 将微藻干燥, 然后进行机械压榨以萃取油, 将按干重计以 15% 添加的大豆壳作为压榨助料。所得的具有大豆壳植物聚合物的微藻生物质保留 7.2% 残余油。然后将该生物质碾压至 300 微米的最终平均粒度, 并如在实例 1 中所述的进行水分级。使该生物质的不溶性部分经历阴离子化和交联。使用罗地格反应器用乙二醛执行交联。如在实施例 7 中所述的执行干燥羧甲基化。将交联的、羧甲基化的生物质用冷冻干燥器进行干燥。如在实例 20 中所述的, 测量所得吸收剂材料的水吸收能力和盐水吸收能力。结果呈现于表 47 和 48 中。

[0354] 表 47. 水吸收能力

[0355]

部分	交联顺序	%交联剂	CM DS	15 分钟之后的水吸收能力	60 分钟之后的水吸收能力
不溶的	第二	2	0.6	17.57	17.56
不溶的	第二	2	0.6	18.88	18.20

[0356] 表 48. 盐水吸收能力

[0357]

部分	交联顺序	%交联剂	CM DS	15 分钟之后的盐水吸收能力	60 分钟之后的盐水吸收能力
不溶的	第二	2	0.6	12.30	12.00
不溶的	第二	2	0.6	12.20	12.00

[0358] 实例 23 : 用原壳小球藻微藻生物质制备的热塑性组合物

[0359] 这个实例说明了使用从异养培养的原壳小球藻制备的生物质以生产热塑性组合物。将原壳小球藻 (UTEX 250) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些) 下进行培养。在培养之后, 将这些微藻以及液体培养基进行巴氏消毒然后离心以去除液体。将这些微藻用玻珠研磨机研磨, 用喷雾干燥器干燥, 然后暴露于己烷以去除油。所得微藻生物质保留少于 2% 的残余油。根据显示的基于重量的配方, 将该生物质与表 49 中列出的三种不同热塑性树脂分别进行化合。将这三个样品在 26mm 共转双螺杆挤出机上进行化合, 其中将树脂进料在进料喉管中并且将微藻生物质侧充实在下游中。以恩格尔 85 注塑机产生注射模制拉伸和弯曲测试条。根据 ASTM 标准测试机械的、物理的、以及水吸收特性。来自这些测试的结果示于表 50 中。

[0360] 表 49. 用原壳小球藻生物质制备的热塑性组合物的配方

[0361]

样品	树脂	树脂等级	Wt% 微藻生物质	Wt% 树脂
49-1	PLA	蔡琪沃克 3051D	40	60
49-2	LLDPE	ExxonM 1001.59	40	60
49-3	HDPE	马勒克斯 6007	40	60

[0362] 表 50. 用原壳小球藻生物质制备的热塑性组合物的机械的、物理的、以及水吸收特性。

[0363]

		样品		
		49-1	49-2	49-3
拉伸强度 (psi)	平均值	2440	962	2380
	标准差	24.4	45	28.7
伸长 (%)	平均值	0.94	14.5	8.35
	标准差	0.04	9.93	0.31

[0364]

拉伸模量 (psi)	平均值	484000	45000	222000
	标准差	34000	4370	14300
弯曲强度 (psi)	平均值	5680	1460	3950
	标准差	80.6	43.2	80
弯曲模量 (psi)	平均值	432000	56600	187000
	标准差	9600	7370	5640
悬臂梁缺口完全断裂 (ft-lb/in)	平均值	0.5		
	标准差	0.02		
悬臂梁缺口铰接断裂 (ft-lb/in)	平均值		6.03	
	标准差		0.66	
悬臂梁缺口部分断裂 (ft-lb/in)	平均值			1.38
	标准差			0.08
非悬臂梁缺口完全断裂 (ft-lb/in)	平均值	1.82		
	标准差	0.2		
非悬臂梁缺口铰接断裂 (ft-lb/in)	平均值		8.49	
	标准差		1.37	
非悬臂梁缺口未断裂 (ft-lb/in)	平均值			6.16
	标准差			0.55
比重	平均值	1.3	1.04	1.08
	标准差	0	0.02	0
%在 24 小时处的重量改变	平均值	3.78	1.7	2.23
%在 48 小时处的重量改变	平均值	5.47	2.38	3.71
%在 72 小时处的重量改变	平均值	6.72	3.1	4.98
%在 96 小时处的重量改变	平均值	7.83	3.76	5.97
%在 168 小时处的重量改变	平均值	10.15	5.23	8.44

[0365]

颜色标度 L*	平均值	48.6	44.6	46.7
	标准差	0.35	0.85	0.24
颜色标度 a*	平均值	9.67	7.45	8.13
	标准差	0.07	0.26	0.05
颜色标度 b*	平均值	22.5	18.6	19.2
	标准差	0.09	0.2	0.14

[0366] 实例 24:来自产油微藻的生物质和抗氧化剂在热塑性组合物的生产中的使用

[0367] 这个实例说明了使用抗氧化剂和从异养培养的桑椹形原藻制备的生物质以生产热塑性组合物。将桑椹形原藻 (UTEX 1435) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些) 下进行培养。在培养过程中,将这些微藻干燥,然后进行机械压榨以萃取油,将按干重计以 15%添加的大豆壳作为压榨助料。所得的具有大豆壳植物聚合物的微藻生物质保留 7.2%残余油。然后将该生物质研磨至 400 微米的最终平均粒度,然后根据针对每个样品显示的基于重量的配方用表 51 中列出的两种不同的热塑性树脂和不同的抗氧化剂分别化合。微藻生物质以按重量计 30%包括在每个制品中。使用 26mm 共转双螺杆挤出机加热至 180℃,将树脂和抗氧化剂进料在进料喉管中并且将微藻生物质侧充实在下游中来产生化合物。“NW 2003D”是指蔡琪沃克 2003D PLA,“BK SLL218”是指布拉斯科 (Braskem) 线性低密度聚乙烯 SLL218。

[0368] 在化合之后,将每种材料的热塑性组合物的一半注射模制到测试条中。根据 ASTM 标准,评价这些样品 (称为“途径 1 模制品”) 的机械和物理测试。结果呈现在表 52 中。将来自第一次挤出的化合物的剩余的一半通过双螺杆挤出机处理第二次。对于该第二挤出,将该挤出机加热至 210℃。将来自该第二挤出的化合物注射模制至测试条中,称为“途径 2 模制品”。根据 ASTM 标准,评价这些样品的机械和物理测试。结果呈现在表 53 中。

[0369] 表 51. 用微藻生物质制备的热塑性组合物的配方

[0370]

				Wt%抗氧化剂			
样品	树脂	树脂等级	Wt % 树脂	Irgano x 1010	Irganox 1098	Irgafos 168	Ultra nox
51-1	PLA	NW 2003D	70	0	0	0	0
51-2	PLA	NW 2003D	69.5	0.5	0	0	0
51-3	PLA	NW 2003D	69.5	0	0.5	0	0
51-4	PLA	NW 2003D	69.5	0	0	0.5	0
51-5	PLA	NW 2003D	69.5	0	0	0	0.5
51-6	PLA	NW 2003D	69.5	0.25	0	0.25	0
51-7	PLA	NW 2003D	69.5		0.25	0.25	0
51-8	PLA	NW 2003D	69.5	0.25	0	0	0.25
51-9	PLA	NW 2003D	69.5	0	0.25	0	0.25
51-10	LLD PE	BK SLL218	70	0	0	0	0
51-11	LLD PE	BK SLL218	69.5	0.5	0	0	0
51-12	LLD PE	BK SLL218	69.5	0	0.5	0	0
51-13	LLD PE	BK SLL218	69.5	0	0	0.5	0
51-14	LLD PE	BK SLL218	69.5	0	0	0	0.5
51-15	LLD PE	BK SLL218	69.5	0.25	0	0.25	0
51-16	LLD PE	BK SLL218	69.5	0	0.25	0.25	0
51-17	LLD PE	BK SLL218	69.5	0.25	0	0	0.25
51-18	LLD PE	BK SLL218	69.5	0	0.25	0	0.25

[0371] 表 52. 途径 1 模制品的机械和物理特性

[0372]

	拉伸强度 (psi)		伸长 (%)		拉伸模量 (psi)				
样 品	平 均 值	标 准 差	平均值	标 准 差	平均值	标 准 差	L*	a*	b*
51-1	3080	38	1.26	0.2	573000	15600	39.73	10.69	22.27
51-2	3020	40	1.2	0.03	558000	21500	37.22	11.05	21.55
51-3	2910	18	1.16	0.08	553000	11500	37.23	11.38	22.08
51-4	2900	35	1.35	0.12	563000	12500	38.67	10.92	22.62
51-5	3080	32	1.41	0.21	556000	19200	36.86	11.12	21.9
51-6	3140	27	1.31	0.08	539000	17800	37.11	11.1	22.05
51-7	3090	26	1.35	0.13	553000	7920	38.29	11.09	22.37
51-8	3130	15	1.36	0.09	544000	7380	37.07	11.33	22.13
51-9	3060	60	1.32	0.06	557000	21000	38.99	11.1	22.3
51-10	975	17	23.06	2.71	50000	4640	36.38	8.91	16.03
51-11	979	18	24.51	3.49	44900	5970	35.66	9.17	16.08
51-12	967	11	24.2	2.43	54200	3840	37.99	9	16.16
51-13	943	9	29.21	6.3	51400	5840	36.49	9.14	16.58
51-14	953	17	26.18	1.37	48000	4110	36.78	9.22	16.43
51-15	1010	9	28.5	5.82	48800	4890	36.05	9.16	16.33
51-16	1020	5	26.58	5.01	52900	3860	36.37	9.32	16.61
51-17	1010	15	26.57	5.16	46400	5050	35.59	9.05	15.94
51-18	990	12	27.84	4.02	52300	6310	35.82	9.31	16.45

[0373] 表 53. 途径 2 模制品的机械和物理特性

[0374]

	拉伸强度 (psi)		伸长 (%)		拉伸模量 (psi)				
样品	平均值	标准差	平均值	标准差	平均值	标准差	L*	a*	b*
51-1	3030	71	1.21	0.09	542000	12400	26.84	7.89	13.04
51-2	2870	85	1.19	0.15	522000	27200	20.52	4.47	6.49
51-3	3130	22	1.33	0.08	547000	13000	27.16	7.68	12.66
51-4	3040	11	2.93	0.6	560000	14200	29.48	8.97	15.67
51-5	3060	23	1.89	0.41	559000	18400	30.21	9.08	15.75
51-6	3140	24	1.34	0.27	555000	14000	29.74	9.19	15.4
51-7	3030	32	2.05	0.42	562000	32400	28.84	8.96	14.57
51-8	3130	14	1.6	0.66	545000	14200	28.89	9.06	14.34
51-9	3040	8	2.15	0.22	537000	12100	29.21	8.83	14.14
51-10	1000	8	28.86	6.29	48400	4640	25.62	5.34	7.57
51-11	970	22	26.83	4.96	36900	3310	26.28	5.17	7.55
51-12	966	10	24.39	4.4	41600	7490	26.41	5.44	7.74
51-13	961	12	32.97	9.27	52500	5160	26.97	5.65	8.42
51-14	978	13	19.93	3.41	42200	6790	26.97	6.11	8.73
51-15	975	16	25.01	5.02	41000	5590	25.69	6.05	8.54
51-16	969	11	26.16	5.56	47500	6540	25.75	6.12	8.77
51-17	955	9	27.82	5.08	39100	2520	25.99	6.12	8.78
51-18	952	27	25.96	6.03	45000	4660	24.95	6.34	8.71

[0375] 实例 25 :用来自产油微藻的共价修饰的生物质制备的热塑性组合物

[0376] 这个实例说明了使用共价修饰的微藻生物质以生产具有改善的特性的热塑性组合物。将桑椹形原藻 (UTEX 1435) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO 2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些) 下进行培养。在培养过程中,将微藻干燥,然后用按干重计以 15%添加的大豆壳作为压榨助料进行机械压榨以萃取油。然后将通过此工艺产生的微藻生物质直接用于化合热塑性组合物 (生物质 54A),或根据实例 16 中所述的程序进行乙酰化 (生物质 54-B) 然后用于化合热塑性组合物。乙酰化的 DS 是 2.3。根据显示的基于重量的配方用表 54 中列出的不同的热塑性树脂将四个样品 (54A-1、54A-2、54B-1、54B-2) 化合。在 26mm 共转双螺杆挤出机进行化合,其中将树脂进料在进料喉管中并且将微藻生物质侧充实在下游中。以恩格尔 85 注塑机产生注射模制拉伸和弯曲测试条。根据 ASTM 标准

测试机械的、物理的、以及水吸收特性。来自这些测试的结果示于表 55 中。

[0377] 表 54. 用桑椹形原藻 (UTEX 1435) 微藻生物质制备的热塑性组合物的配方

[0378]

微藻生物 质	样品	树脂	树脂等级	Wt%微藻 生物质	Wt% 树 脂
54A	54A-1	LLDPE	ExxonM 1001.59	40	60
54A	54A-2	HDPE	马勒克斯 6007	40	60
54B	54B-1	LLDPE	ExxonM 1001.59	40	60
54B	54B-2	HDPE	马勒克斯 6007	40	60

[0379] 表 55. 用微藻生物质制备的热塑性组合物的机械的、物理的、以及水吸收特性。

[0380]

		样品			
特性		54A-1	54A-2	54B-1	54B-2
拉伸强度 (psi)	平均值	989	2080	880	1990
	标准差	14	15	13	64
伸 长 (%)	平均值	39.17	12.07	94.36	6.72
	标准差	5.95	0.86	6.38	0.77

[0381]

拉伸模量 (psi)	平均值	53300	229000	84100	273000
	标准差	14000	7680	5730	12200
弯曲强度 (psi)	平均值	1370	3640	1580	4150
	标准差	19	33	16	221
弯曲模量 (psi)	平均值	53200	220000	79900	220000
	标准差	2270	2520	2760	13700
悬臂梁缺 口铰接断 裂 ((ft- lb)/in)	平均值		1.39	3.72	0.80
	标准差		0.09	0.61	0.03
悬臂梁缺 口部分断 裂 ((ft- lb)/in)	平均值	4.34		2.95	
	标准差	0.33			
非悬臂梁 缺口完全 断 裂 ((ft- lb)/in)	平均值				2.35
	标准差				0.42
非悬臂梁 缺口铰接 断 裂 ((ft- lb)/in)	平均值				1.76
	标准差				0.00
非悬臂梁 缺口部分 断 裂 ((ft- lb)/in)	平均值		5.85	9.68	
	标准差		0.95	1.81	
非悬臂梁 缺口未断 裂 ((ft- lb)/in)	平均值	7.46		11.22	
	标准差	0.77		1.44	
比重	平均值	1.06	1.08	1.03	1.06

[0382]

	标准差	0.01	0.00	0.00	0.00
% 在 24 小时处的重量改变	平均值	1.26	1.64	0.70	0.50
% 在 48 小时处的重量改变	平均值	1.59	2.86	0.92	0.46
% 在 72 小时处的重量改变	平均值	1.93	3.94	1.15	0.51
% 在 96 小时处的重量改变	平均值	2.35	5.25	1.37	0.71
% 在 168 小时处的重量改变	平均值	2.99	8.46	1.66	0.80
颜色标度 L*	平均值	29.12	37.7	29.49	25.58
	标准差			0.48	0.28
颜色标度 a*	平均值	8.07	9.03	4.07	3.7
	标准差			0.05	0.02
颜色标度 b*	平均值	13.69	17.11	8.45	6.21
	标准差			0.1	0.05

[0383] 如在表 55 中所示,相对于包括未修饰的微藻生物物质的热塑性组合物,制备包括乙酰化的微藻的热塑性组合物的影响是在比重上的降低和在水摄取上的降低。浸入水中 24 小时之后,LLDPE-乙酰化的生物物质组合物中的水摄取降低近 45% 而 HDPE-乙酰化的生物物质组合物中的水摄取降低近 70%。浸入水中 168 小时之后,LLDPE-乙酰化的生物物质组合物中的水摄取降低近 45% 而 HDPE-乙酰化的生物物质组合物中的水摄取降低近 90%。对于包括 LLDPE 的材料来说,相对于用未修饰的微藻生物物质制备的热塑性组合物,用乙酰化的微藻生物物质制备热塑性组合物的影响是在伸长、拉伸模量、弯曲强度、以及弯曲模量上提高但是在拉伸和冲击强度上降低。对于包括 HDPE 的材料来说,相对于用未修饰的微藻生物物质制备的热塑性组合物,用乙酰化的微藻生物物质制备热塑性组合物的影响是在拉伸模量和弯曲强度上提高但是在拉伸强度、冲击强度、以及伸长上降低。

[0384] 这个实例证明将乙酰化的微藻生物物质成功用以提高用微藻生物物质制备的热塑性组合物的特定机械和物理特性。

[0385] 实例 26 :包括微藻生物物质的具有提高的冲击强度的热塑性组合物

[0386] 这个实例说明了使用从产油微藻制备的生物物质以生产具有提高的冲击强度的热塑性组合物。将桑椹形原藻 (UTEX 1435) 在异养条件 (例如在 WO 2008/151149、WO

2010/063032、以及 WO 2011/150411 中所述的那些) 下进行培养,干燥,然后进行机械压榨以萃取油。通过改变加工、萃取和研磨条件获得三种不同的微藻生物质制品 (56A、56B、以及 56C)。以表 56 中指定的干重百分比添加在萃取工艺中用作压榨助料的大豆壳。该藻类生物质样品的其他特征列于表 56 中。将这些生物质制品研磨至不同的最终平均粒度,然后根据表 57 中所示的针对每个样品的基于重量的配方将其与聚丙烯共聚物 (ExxonMobil PP7033N)、马来酸酐接枝的聚丙烯、抗氧化剂、以及弹性体进行化合。在 26mm 共转双螺杆挤出机进行化合,其中将树脂进料在进料喉管中并且将微藻生物质侧充实在下游中。以恩格尔 85 注塑机产生注射模制拉伸和弯曲测试条。根据 ASTM 标准测试该组合物的机械和物理特性。来自这些测试的结果示于表 58 中。

[0387] 表 56. 用于化合热塑性组合物的微藻生物质制品

[0388]

微藻生物质制品	% 残余油含量	Wt 大豆壳 % 添加	研磨方法	平均粒度 (微米)
56A	9	15	锤磨	300

[0389]

56B	7.2	15	锤磨, 喷射研磨	5
56C	9	30	喷射研磨	40

[0390] 表 57. 包括微藻生物质制品的热塑性组合物的配方

[0391]

样品	微藻生物质制品	Wt% 微藻生物质	Wt% ExxonMobil PP7033N	Wt% MAP P	Wt% Anox 20	Wt% Engage 8003
57-1	56A	15	72.75	2	0.25	10
57-2	56A	25	62.75	2	0.25	10
57-3	56B	15	72.75	2	0.25	10
57-4	56B	20	67.75	2	0.25	10
57-5	56B	25	62.75	2	0.25	10
57-6	56B	30	57.75	2	0.25	10
57-7	56C	15	72.75	2	0.25	10
57-8	56C	20	67.75	2	0.25	10
57-9	56C	25	62.75	2	0.25	10
57-10	56C	30	57.75	2	0.25	10

[0392] 表 58. 包含微藻生物质的热塑性组合物的机械和物理特性

[0393]

		微藻生物质制品									
		56A			56B				56C		
		样品									
特性		57-1	57-2	57-3	57-4	57-5	57-6	57-7	57-8	57-9	57-10
拉伸强度 (psi)	平均值	2180	2020	2310	2330	2180	2150	2140	2060	1800	1810
	标准差	28	14	33	19	38	31	20	24	12	15
伸 长 (%)	平均值	8.12	7.1	7.45	7.09	6.55	5.84	8.29	8.43	5.73	6.98
	标准差	0.83	0.36	0.5	0.75	0.79	0.8	1.03	1.22	0.18	0.8
拉伸模量 (psi)	平均值	157000	171000	163000	176000	177000	186000	156000	160000	173000	168000
	标准差	2150	2250	6010	3060	2340	3990	3510	6930	1880	3640
弯曲强	平均	4130	4130	4190	4220	4190	4170	4000	4020	3840	377

[0394]

度 (psi)	值										0
	标准差	64	34	113	73	80	96	157	61	58	64
弯曲模量 (psi)	平均值	147000	169000	145000	153000	161000	166000	140000	154000	176000	166000
	标准差	3600	4760	6690	5180	3810	6700	13400	4440	1740	6590
悬臂梁缺口铰接断裂 (ft-lb/in)	平均值	2.58	1.51	1.88	1.57	1.27	1.15	2.86	2.66	2.24	2.45
	标准差	0.21	0.08	0.18	0.15	0.08	0.06	0.28	0.41	0.27	0.24
非悬臂梁缺口完全断裂 (ft-lb/in)	平均值						4.28				
	标准差						0.47				
非悬臂梁缺口铰接断裂 (ft-lb/in)	平均值	9.97	6.34	10.57	8.85	6.61	5.49	11.42	10.56	6.79	7.32
	标准差	0.83	0.69	2.26	1.06	0.76	0.22	1.38	1.23	1.36	0.97
比重	平均值	0.93	0.95	0.94	0.96	0.97	0.99	0.92	0.93	0.95	0.95
	标准差	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0

[0395] 如在表 58 中所示的,不同的微藻生物质制品与不同的热塑性组合物机械特性相关。热塑性组合物中包含制品 56C 导致相对于包含 56A 或 56B 的制品的提高了冲击强度。在所有组合物中,存在随着包含的微藻生物质的重量百分比更大则冲击强度降低的趋势。评价的这三种制品中,随着添加到该热塑性组合物中的微藻生物质的增加,56C 导致的冲击强度的降低最少。

[0396] 可将该申请中提出的不同实施例和方面彼此结合。所述的实施例和方面仅旨在示例,并且许多变化以及修改对于本领域的普通技术人员来说应该是清楚的。所有这类变化和修改旨在处于本发明的范围之内。

[0397] 不论先前是否明确结合,在此所引用的所有参考文献(包括专利、专利申请和出版物)均通过引用以其全文特此结合。出于描述和披露可以与本发明一起使用的试剂、方法学和构思的目的,引用本文中所提到的出版物。本文中任何内容均不得解释为承认这些参考文献相对本文所述发明是现有技术。

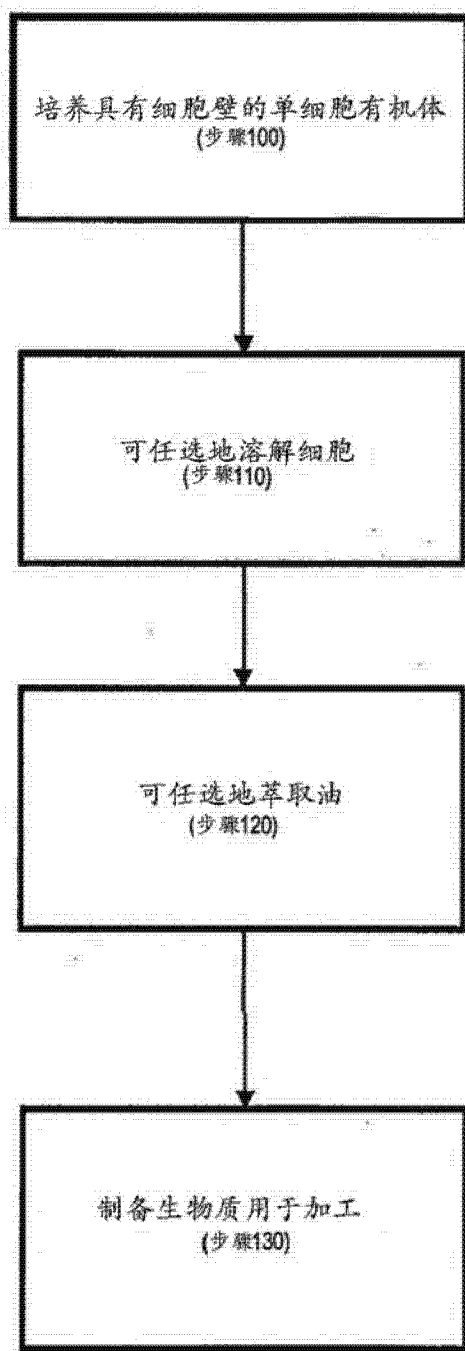


图 1

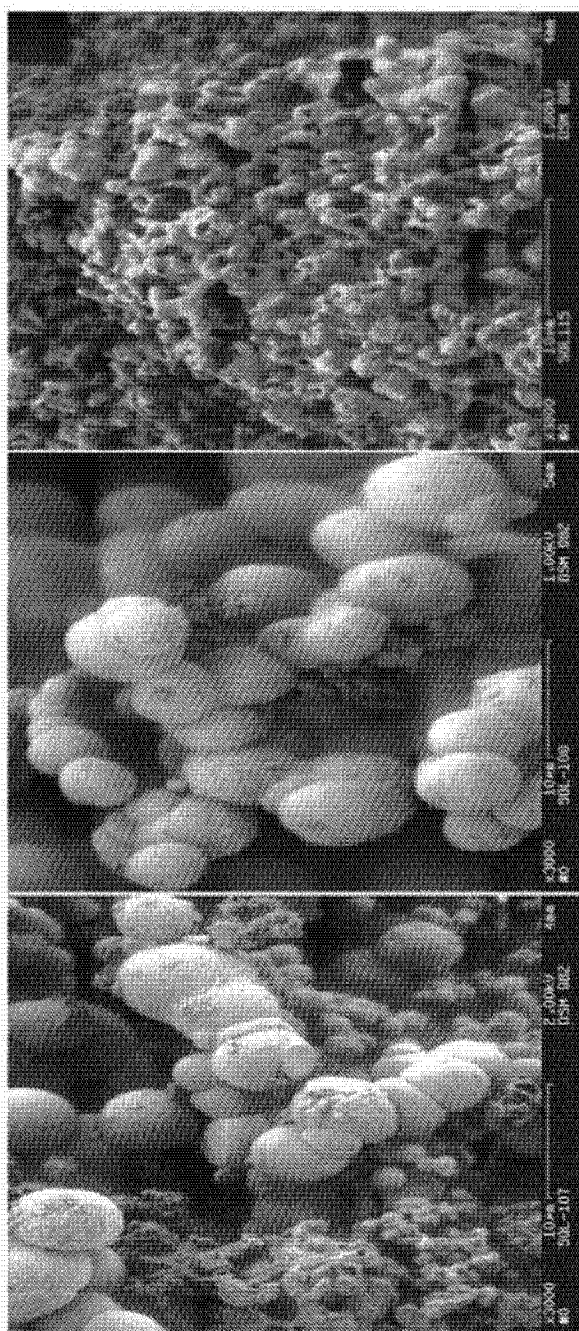


图 2

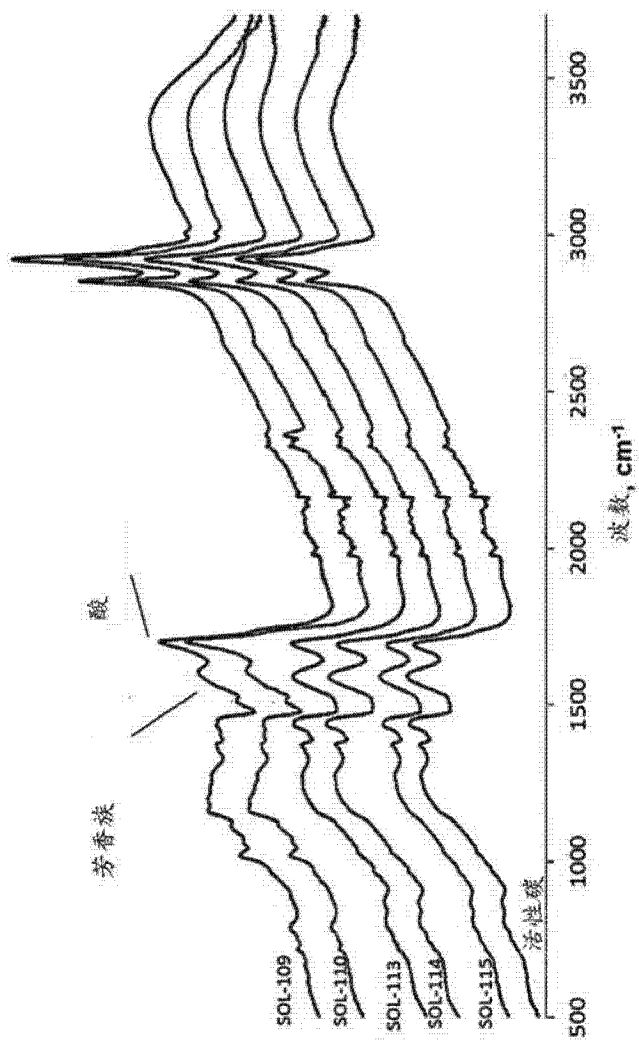


图 3

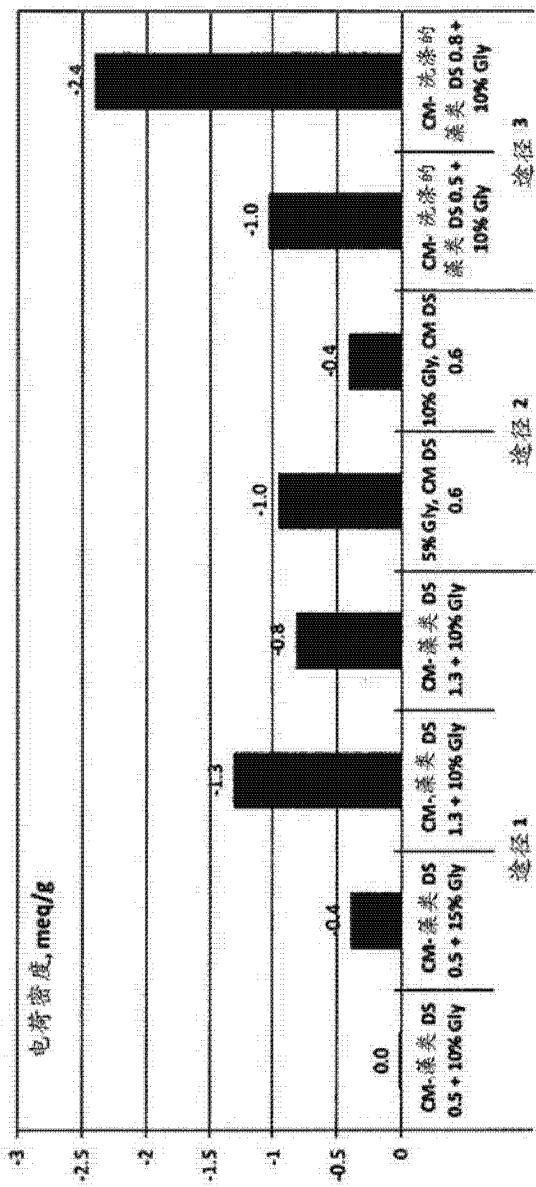


图 4

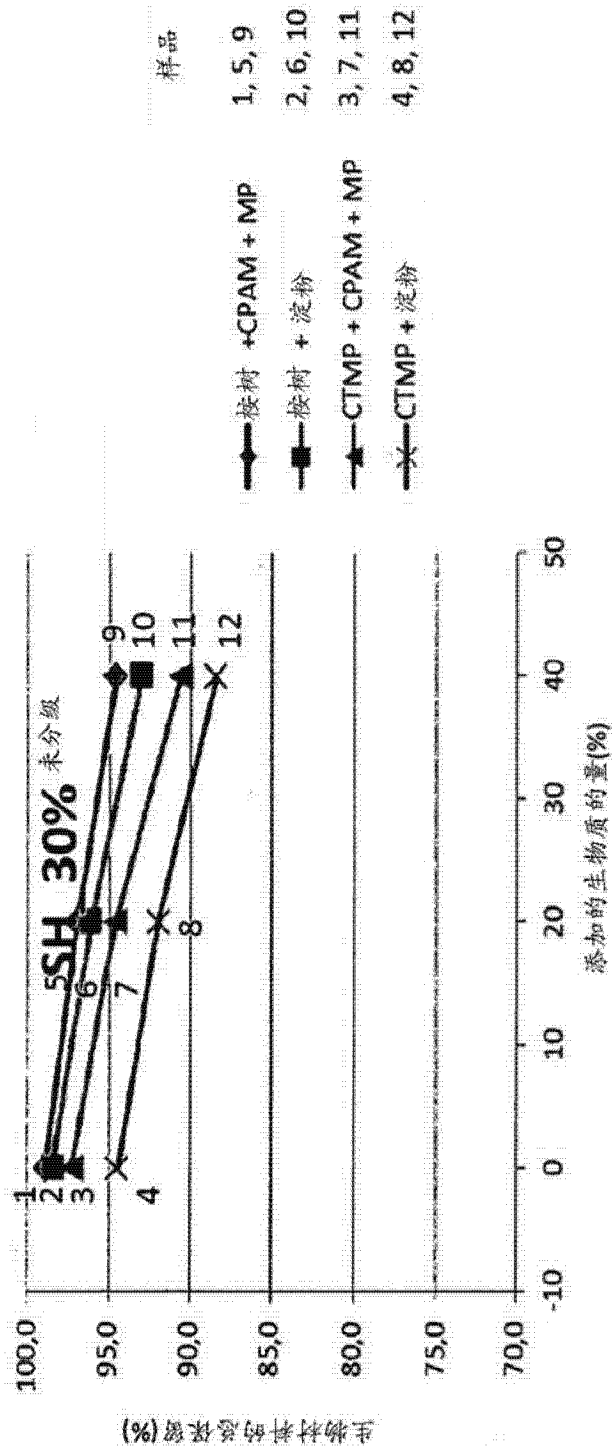


图 5A

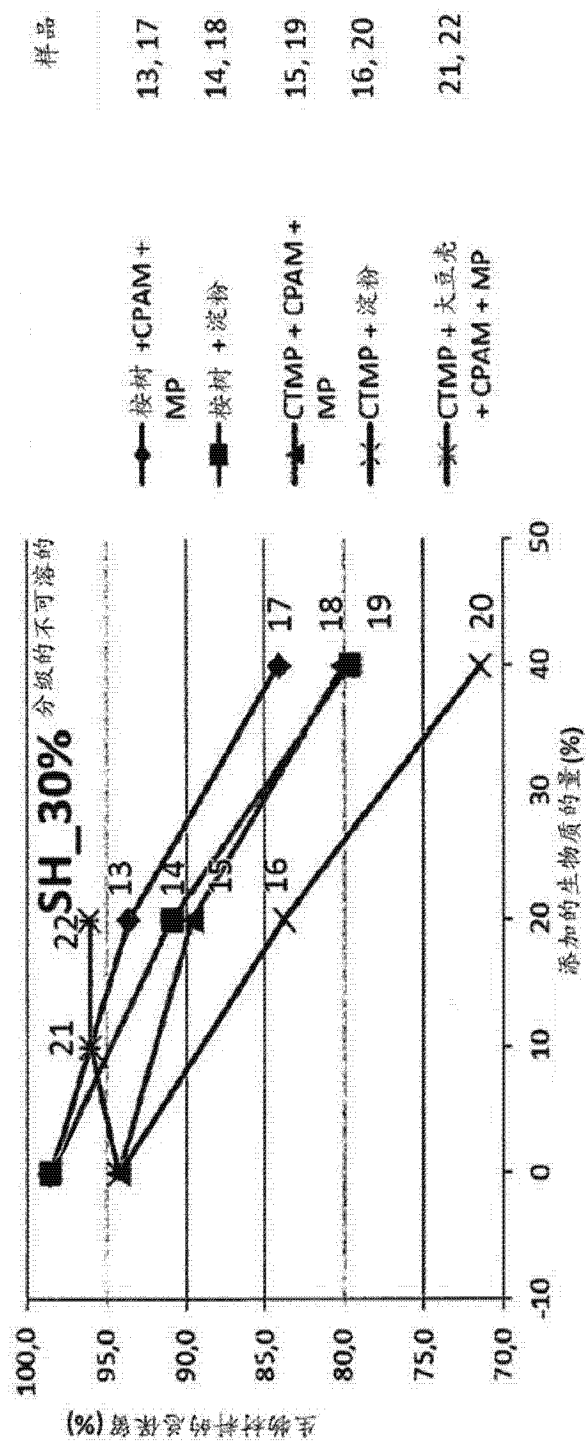


图 5B