

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680046329.5

[51] Int. Cl.
C08L 91/00 (2006.01)
C09D 11/06 (2006.01)
C09D 191/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 101326242A

[22] 申请日 2006.11.3
[21] 申请号 200680046329.5
[30] 优先权
[32] 2005.11.3 [33] US [31] 60/732,711
[86] 国际申请 PCT/CA2006/001799 2006.11.3
[87] 国际公布 WO2007/051302 英 2007.5.10
[85] 进入国家阶段日期 2008.6.10
[71] 申请人 莉莲·彼得森
地址 加拿大马尼托巴
共同申请人 内森·戈拉斯
[72] 发明人 莉莲·彼得森 内森·戈拉斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王 健

权利要求书 7 页 说明书 22 页

[54] 发明名称
高亚麻酸亚麻籽油组合物

[57] 摘要
本发明涉及高 ω 亚麻(亚麻籽)油、具有比标准 α 亚麻酸含量高的天然存在的亚麻(亚麻籽)在更坚固、更抗刮和耐溶剂的工业产物例如醇酸树脂类、环氧化油类、环氧树脂类、油墨类、涂料类例如油漆类、搪瓷、清漆类和膜类、以及抗散裂混凝土防腐剂的制备中的应用。

1. 含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油用于生产选自以下的产物的应用, 即、醇酸树脂、环氧化油、涂料类、油漆类、搪瓷类、清漆类、抗散裂表面混凝土防腐剂类、固化亚麻籽油、马来化亚麻籽油、环氧树脂、油墨和玉米醇溶蛋白膜涂层, 其中所述产物与用常规的亚麻酸亚麻(亚麻籽)油制备的相似产物相比更坚固且干燥更快。

2. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中产物包含含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的反应产物。

3. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中产物是醇酸树脂组合物且该醇酸树脂包含以下物质的反应产物:

a) 约 10 到约 50 摩尔%的脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的油, 基于总的醇酸树脂组合物;

b) 约 1 到约 30 摩尔%的二价醇或二元醇, 基于总的醇酸树脂组合物;

c) 约 10 到约 40 摩尔%的多元醇, 基于总的醇酸树脂组合物;

d) 约 20 到约 40 摩尔%的多元酸, 基于总的醇酸树脂组合物; 以及

e) 1 到约 10 摩尔%的单官能酸, 基于总的醇酸树脂组合物。

4. 根据权利要求 3 所述的应用, 包括:

f) 催化剂, 摩尔%基于 a)、b)、c)、d) 和 e) 总的摩尔数。

5. 根据权利要求 3 所述的应用, 其中脂肪酸为具有总脂肪酸的至少 65%或更高 α 亚麻酸的皂化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

6. 根据权利要求 3 所述的应用, 其中脂肪酸酯是含有总脂肪酸的 65%或更高 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

7. 根据权利要求 3 所述的应用, 其中天然存在的油是含有总脂肪酸的 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

8. 根据权利要求3所述的应用, 其中脂肪酸是具有总脂肪酸的至少65%或更高 α 亚麻酸的皂化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种皂化干性油或选自常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的干性油的混合物。

9. 根据权利要求3所述的应用, 其中脂肪酸酯是含有总脂肪酸的6%或更高 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种酯化干性油或选自常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的其它酯化干性油的混合物。

10. 根据权利要求3所述的应用, 其中天然存在的油是具有总脂肪酸的至少65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和选自常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的另一种天然存在的干性油的混合物。

11. 根据权利要求3所述的应用, 其中二价醇或二元醇是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、双酚A的环氧乙烷加成物、双酚A的环氧丙烷加成物、甘油、三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷、以及它们的混合物的至少一种。

12. 根据权利要求3所述的应用, 其中多元醇是山梨醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、双季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷或1,3,5-三羟甲基苯的至少一种

13. 根据权利要求3所述的应用, 其中多元酸是丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、六氢邻苯二甲酸酐, 脂肪族不饱和二元酸如马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸以及它们的甲酯和乙酯的至少一种。

14. 根据权利要求8所述的应用, 其中脂肪酸在脂肪酸混合物中的比例的范围为相对于99到1%的其它的干性油的从1到99%的具有至

少 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

15. 根据权利要求 9 所述的应用, 其中酯化脂肪酸在酯化脂肪酸混合物中的比例的范围为相对于 99 到 1%的其它酯化干性油的从 1 到 99%的含有 65%或更高 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

16. 根据权利要求 10 所述的应用, 其中天然存在的油在天然存在的油混合物中的比例的范围为相对于 99 到 1%的其它天然存在的干性油的 1 到 99%的含有至少 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

17. 根据权利要求 3 所述的应用, 其中一元酸是乙酸或苯甲酸。

18. 根据权利要求 4 所述的应用, 其中催化剂是钴、锆、钙或锰的盐或胺化合物。

19. 根据权利要求 18 所述的应用, 其中环烷酸钴、环烷酸铅、环烷酸锆、辛酸钴或辛酸锆。

20. 根据权利要求 3 所述的应用, 其中醇酸树脂用硝化纤维素、氨基树脂类、氯化橡胶、酚醛树脂类、乙烯基树脂、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯酯共聚物树脂类、聚硅氧烷、聚酰胺类或聚碳酸酯类的至少一种改性。

21. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中产物是包含脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的油; 酸, 过酸或过氧酸; 和酶环氧化的反应产物的环氧化油。

22. 根据权利要求 21 所述的应用, 其中酸、过酸或过氧酸与脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的油的摩尔比是从 5%到 75%范围的酸相对于油。

23. 根据权利要求 21 所述的应用, 其中脂肪酸是具有至少 65%或更高 α 亚麻酸作为总脂肪酸的百分数的皂化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

24. 根据权利要求 21 所述的应用, 其中脂肪酸酯是含有总脂肪酸的 65%或更高的 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

25. 根据权利要求 21 所述的应用, 其中天然存在的油是含有总脂

肪酸的 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

26. 根据权利要求 21 所述的应用,其中脂肪酸是具有总脂肪酸的至少 65%或更高 α 亚麻酸的皂化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种皂化干性油或选自标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的其它干性油的混合物。

27. 根据权利要求 21 所述的应用,其中脂肪酸酯是含有总脂肪酸的 65%或更高 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种酯化干性油或选自酯化标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的其它干性油的混合物。

28. 根据权利要求 21 所述的应用,其中天然存在的油是具有总脂肪酸的至少 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与选自标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的另一种天然存在的干性油的混合物。

29. 根据权利要求 21 所述的应用,其中酸、过酸或过氧酸,选自间氯过氧化苯甲酸(m-CPBA)、过氧化甲酸、过氧化乙酸、过氧化苯甲酸和过氧化氢。

30. 根据权利要求 21 所述的应用,其中用过氧羟基脂肪酸羟化环氧化酶对高 α 亚麻酸或油的脂肪酸进行环氧化。

31. 根据权利要求 21 所述的应用,其中高 α 亚麻酸油或油的脂肪酸通过空气氧化而被环氧化。

32. 根据权利要求 3 所述的应用,其中醇酸树脂与溶剂、干燥剂和添加剂;染料和干性油混合形成油漆或搪瓷。

33. 根据权利要求 32 所述的应用,其中在从 3 到 45 重量%的范围的浓度下使用醇酸树脂。

34. 根据权利要求 32 所述的应用,其中染料选自二氧化钛、硅酸盐类、氧化锌、碳酸钙、调色剂、氧化铁红、防锈颜料、硬脂酸锌、改性磷酸锌中的一种或更多种。

35. 根据权利要求 32 所述的应用,其中干性油是具有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

36. 根据权利要求 32 所述的应用, 其中干性油是具有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与选自常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的另一种干性油的混合物。

37. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中产物是包含可相容的混合物的清漆, 所述混合物是树脂、含有 65%或更高 α 亚麻酸的天然存在的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和溶剂的混合物。

38. 根据权利要求 37 所述的应用, 其中树脂选自琥珀、硬树脂、松香、醇酸树脂或聚氨酯树脂类。

39. 根据权利要求 37 所述的应用, 其中油是含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与选自标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和脱水蓖麻油的另一种干性油的混合物。

40. 根据权利要求 32 所述的应用, 其中溶剂选自溶剂油、松节油或二甲苯。

41. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中产物是包含高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油、溶剂油和干燥剂的抗散裂表面混凝土防腐剂。

42. 根据权利要求 41 所述的应用, 其中油是具有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与选自标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的另一种干性油的混合物。

43. 根据权利要求 41 所述的应用, 其中干燥剂是钴、锰、铅的盐和环烷酸的一种或更多种。

44. 根据权利要求 41 所述的应用, 其中含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油相对于溶剂油的比例范围是从 90:10 到 20:80。

45. 根据权利要求 44 所述的应用, 其中含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油相对于溶剂油的比例是 50:50。

46. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中产物是由: 高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油; 多价醇; 和树脂合成的固化亚麻籽油。

47. 根据权利要求 46 所述的应用, 其中油是具有至少 65% α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和标准亚麻(亚麻籽)油的混合物。

48. 根据权利要求 46 所述的应用,其中油是具有总脂肪酸的至少 65%或更高 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

49. 根据权利要求 46 所述的应用,其中油是具有至少 65% α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和酯化标准亚麻(亚麻籽)油的混合物。

50. 根据权利要求 46 所述的应用,其中多价醇是丙三醇或季戊四醇。

51. 根据权利要求 46 所述的应用,其中树脂是醇酸树脂或松香。

52. 根据权利要求 1 所述的应用,其中产物是包含高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和马来酸酐的反应产物的马来化亚麻籽油。

53. 根据权利要求 52 所述的应用,其中高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与选自常规的亚麻(亚麻籽)油、大豆油或菜籽油的另一种天然存在的油混合。

54. 根据权利要求 1 所述的应用,其中产物是包含高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油环氧树脂和选自胺类、多官能胺类、聚乙烯胺类、聚酰胺型胺类以及酸酐类的固化剂的反应产物的环氧树脂。

55. 根据权利要求 54 所述的应用,其中高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油环氧树脂是环氧化的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和标准亚麻(亚麻籽)油的环氧化混合物。

56. 根据权利要求 1 所述的应用,其中产物是包含醇酸树脂;颜料;溶剂;和添加剂的反应产物的油墨。

57. 根据权利要求 56 所述的应用,其中醇酸树脂是由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油合成的短、中或长的醇酸树脂。

58. 根据权利要求 56 所述的应用,其中醇酸树脂是由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和选自常规的亚麻(亚麻籽)油或大豆油的另一种天然存在的干性油的混合物合成的短、中或长的醇酸树脂。

59. 根据权利要求 56 所述的应用,其中溶剂来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

60. 根据权利要求 56 所述的应用,其中溶剂来源于高 α 亚麻酸亚

麻(亚麻籽)油和选自常规的亚麻(亚麻籽)油或大豆油的另一种天然存在的干性油的混合物。

61. 根据权利要求1所述的应用, 其中产物是包含用紫外线固化了的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的玉米醇溶蛋白膜涂层。

高亚麻酸亚麻籽油组合物

在先申请信息

本申请要求 2005 年 11 月 3 日提交的美国临时申请 60/732,711 的权益。

本发明的背景

高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油含有由连接在甘油骨架上的三个不饱和脂肪酸侧链组成的甘油三酸酯。该三个不饱和脂肪酸含有非共轭双键。不饱和是指双键存在于脂肪酸链中以及非共轭是指这些双键被至少两个单键分开。在高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油中该三个不饱和脂肪酸侧链主要由 α 亚麻酸 (C18:3, ω 3, 或者 9,12,15-十八碳三烯酸)、亚油酸 (C18:2, 或者 9,12 十八碳二烯酸) 和油酸 (C18:1) 组成。高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油含有 65%或者更高的 α 亚麻酸、不饱和脂肪酸。

非高 α 亚麻酸加拿大亚麻品种的亚麻酸含量根据品种和生长条件在 49-62%范围内变化。种子形成期间的温度和光照周期影响亚麻籽油中的脂肪酸浓度。低温和较长的光照周期提高亚麻酸含量。可以影响亚麻酸含量变化的其它因素是土壤湿度、土壤肥力和疾病的存在。有人指出来自大多数亚麻品种的油具有如下的脂肪酸组成:

通用名称	脂肪酸	百分数
棕榈酸	16:0	4-10
棕榈油酸	16:1	< 0.5
硬脂酸	18:0	2-8
油酸	18:1	10-20
亚油酸	18:2	14-20
α 亚麻酸	18:3	45-65
二十烷酸	20:0	< 0.5
二十烯酸	20:1	< 0.5

种植亚麻籽主要为了它的油，因为其干燥性质而具有许多工业应用。该油的工业应用包括但不限于油漆、涂料、油布、印刷油墨、肥皂、漆皮、砂心油、摩阻材料、胶粘剂的制造，硬质纤维板和纤维板、防护涂料、底层油漆、清漆、大漆、柏油帆布和其它涂布的织物、新闻纸、填缝胶、防水化合物、水泥胶沙(mastic cement)、鞋油、除草剂和杀虫剂载体、用于包括公路和桥梁的混凝土表面的抗散裂和固化剂、回火油和粘层油(bonding oil)的制造。亚麻籽油的工业应用的例子包括但不限于美国专利 5,965,633, 5,693,715, 5,653,789, 3,488,202 以及 4,002,585。

对于天然存在的油来说，为了归类为“干性油”，干燥指数必须超过 70。干性油被定义为随着氧的吸收而硬化成为坚硬的固体膜的油，所述氧或者来自环境（自动氧化）或者通过与例如过酸的化学反应的氧的添加。术语“干燥”不是指水分或者其它溶剂的蒸发，而是指一系列化学反应，其中甘油三酯的脂肪酸侧链被聚合并交联。干性油是油漆和许多清漆的关键组分。一些常用的干性油包括亚麻籽油、桐油和紫苏油。亚麻籽油的“干燥”、硬化或固化是当油聚合形成长的、链状分子时放热反应的结果。该油聚合物交联形成产生固体膜的网络。随着时间的推移，在颜料（例如在油漆中）的官能团和金属离子之间还形成了离子键。

油的干燥指数计算为%亚油酸+2(%亚麻酸)。干燥指数越高，油硬化的越快且得到的膜更坚韧和更坚固。高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的干燥指数是 250 或更高。亚麻籽油优异的干燥性质源于通过脂肪酸链中的非共轭双键的改性而形成交联的能力。交联通过几种方法发生，主要当醇酸的不饱和脂肪酸或油中的活性亚甲基基团被氧化而产生过氧化氢时，其随后降解产生自由基，导致氧化交联。通常通过加入干燥剂例如如钴、锆、钙和锰的各种盐而加快这种氧化交联过程。也发生碳-碳的联结。可以通过使用化学品、即过氧化物、硫化、干燥剂或通过环氧化或者物理方式即光、热、空气、大气氧、UV 辐射或 γ 辐射、采用加热或加热的同时通空气或者其它方法诱导交联。使用具有

高浓度不饱和脂肪酸的干性油如亚麻(亚麻籽)油生成坚固的抗撕裂膜。例如,与其它干性油相比,作为玉米醇溶蛋白膜的生物降解涂层而使用的聚合的亚麻(亚麻籽)油表现出更好的耐水蒸气透过性能、韧性和伸长率而拉伸强度没有降低。

高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油含有高浓度的不饱和脂肪酸,因此每单位重量产生更多的可用于交联和/或聚合的材料。因此,基于交联的油的材料产生更坚韧的、更坚固的最终产物。

亚麻籽油的环氧化是诱导交联的有效方法并且这种膜具有高的拉伸强度、刚性和抗撕裂性能。环氧化用高反应性的环醚或环氧基基团代替不饱和脂肪酸中的双键。在该官能基团中有氧原子键合到两个相邻碳原子上而产生高应变的三面环(three sided ring)。在该环结构上的高应变削弱了碳-氧键使得环易打开而形成其它的更稳定的键。化合物的环氧值是对产物中存在的环氧基团数量的测定,即对环氧化的双键数量的测定。具有65%或更高 α 亚麻酸的环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油具有10.0%或更高的EO值或环氧值。

发明内容

本发明涉及具有65%或更高 α 亚麻酸含量的天然存在的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油在各种有用的工业品如醇酸树脂、环氧化油、涂料如油漆、搪瓷和清漆、抗散裂表面混凝土防腐剂、固化亚麻籽油、马来化(maleinated)亚麻籽油、油墨、环氧树脂、以及玉米醇溶蛋白膜涂层的制备中的应用。由含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的反应产物(其中高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与本文所述的各种化学品反应)组成的所有这些应用中,形成更坚固、更柔韧、更抗刮性、更耐溶剂且干燥更快的产物。

根据本发明的一个方面,提供一种含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油在选自醇酸树脂、环氧化油、涂料、油漆、搪瓷、清漆、抗散裂表面混凝土防腐剂、固化的亚麻籽油、马来化亚

麻籽油、环氧树脂、油墨、以及玉米醇溶蛋白膜涂层的产物的制备中的应用，其中所述产物与用常规的亚麻酸亚麻(亚麻籽)油制备的类似产物相比更坚固且干燥更快。

该产物可以包含含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的反应产物。

该产物可以为含有以下物质的反应产物的醇酸树脂组合物：

a) 约 10 到约 50 摩尔%的脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的油，基于总的醇酸树脂组合物；

b) 约 1 到约 30 摩尔%的二价醇或二元醇，基于总的醇酸树脂组合物；

c) 约 10 到约 40 摩尔%的多元醇，基于总的醇酸树脂组合物；

d) 约 20 到约 40 摩尔%的多元酸，基于总的醇酸树脂组合物；以及

e) 1 到约 10 摩尔%的单官能酸，基于总的醇酸树脂组合物。

任选地，可加入催化剂，摩尔%基于(a)，(b)，(c)，(d)和(e)的总摩尔。

该产物可以是包含脂肪酸、脂肪酸酯或天然存在的油；酸、过酸或过氧酸；以及酶环氧化的反应产物的环氧化油。

该醇酸树脂可以与溶剂、干燥剂和添加剂；颜料和干性油混合形成油漆或搪瓷。在这些实施方案中，可以从 3 到 45 重量%的浓度范围使用醇酸树脂。颜料可以选自二氧化钛、硅酸盐、氧化锌、碳酸钙、调色剂、氧化铁红(red oxide)、防锈颜料、硬脂酸锌、改性磷酸锌的一种或更多种。

该产物可以是包含相容性混合物的清漆，所述混合物是树脂、含有 65%或更高 α 亚麻酸的天然存在的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和溶剂的混合物。该树脂可以选自琥珀、柯巴树脂(copal resin)、松香、醇酸或聚氨酯树脂。该油可以是含有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与另一种选自标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油相对于脱水蓖麻油的干性油的混合物。该溶剂可以选自溶剂油、

松节油或二甲苯。

该产物可以是包含高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油、溶剂油和干燥剂的抗散裂表面混凝土防腐剂。该油可以是具有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与另一种选自标准亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的干性油的混合物。该干燥剂可以是钴、锰、铅盐和环烷酸(napthenic acid)的一种或多种。含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与溶剂油的比例为90:10到20:80, 优选50:50。

该产物可以是由: 高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油; 多价醇; 和树脂合成的固化亚麻籽油。该多价醇可以是甘油或季戊四醇。该树脂可以是醇酸树脂或松香。

该产物可以是包含高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和马来酸酐的反应产物的马来化亚麻籽油。

该产物可以是包含高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油环氧树脂和选自胺类、多官能胺类、聚乙烯胺类、聚酰胺型胺类(polyamidoamines)类的固化剂的反应产物的环氧树脂。

该产物可以是包含醇酸树脂; 颜料; 溶剂; 和添加剂的反应产物的油墨。该醇酸树脂可以由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油合成的短、中或长的醇酸树脂或该醇酸树脂可以由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种选自常规的亚麻(亚麻籽)油或大豆油的天然存在的干性油的混合物而合成的短、中或长的醇酸树脂。该溶剂可以来自高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或来自自由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种选自常规的亚麻(亚麻籽)油或大豆油的天然存在的干性油的混合物。

该产物可以是包含用紫外光固化的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的玉米醇溶蛋白膜涂层。

优选实施方案的描述

除非另外定义, 本文使用的所有科技术语具有本发明所属领域的技术人员通常理解的意义。尽管在实践或本发明的中可以使用任何与

那些在此描述的类似或相当的方法和材料，现在描述优选的方法和材料。所有在此后提及的公开内容均为引入本文以供参考。

术语“高亚麻酸亚麻籽油”和“高亚麻酸亚麻籽油”以及“高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油”在本文中可以互换使用并指例如未改性的或天然的油，即从亚麻籽提取后未被化学、酶或其它地改性来提高其 α 亚麻酸的含量，来源于具有总脂肪酸的至少65%的 α 亚麻酸的亚麻籽，或者是65-95%的 α 亚麻酸，65-94%的 α 亚麻酸，65-93%的 α 亚麻酸，65-92%的 α 亚麻酸，65-91%的 α 亚麻酸，65-90%的 α 亚麻酸，65-89%的 α 亚麻酸，65-88%的 α 亚麻酸，65-87%的 α 亚麻酸，65-86%的 α 亚麻酸，65-85%的 α 亚麻酸，65-84%的 α 亚麻酸，65-83%的 α 亚麻酸，65-82%的 α 亚麻酸，65-81%的 α 亚麻酸，65-80%的 α 亚麻酸，65-79%的 α 亚麻酸，65-78%的 α 亚麻酸，65-77%的 α 亚麻酸，65-76%的 α 亚麻酸，65-75%的 α 亚麻酸，65-74%的 α 亚麻酸，65-73%的 α 亚麻酸，65-72%的 α 亚麻酸，65-71%的 α 亚麻酸，65-70%的 α 亚麻酸，65-69%的 α 亚麻酸，65-68%的 α 亚麻酸，65-67%的 α 亚麻酸，65-66%的 α 亚麻酸，67-95%的 α 亚麻酸，67-94%的 α 亚麻酸，67-93%的 α 亚麻酸，67-92%的 α 亚麻酸，67-91%的 α 亚麻酸，67-90%的 α 亚麻酸，67-89%的 α 亚麻酸，67-88%的 α 亚麻酸，67-87%的 α 亚麻酸，67-86%的 α 亚麻酸，67-85%的 α 亚麻酸，67-84%的 α 亚麻酸，67-83%的 α 亚麻酸，67-82%的 α 亚麻酸，67-81%的 α 亚麻酸，67-80%的 α 亚麻酸，67-79%的 α 亚麻酸，67-78%的 α 亚麻酸，67-77%的 α 亚麻酸，67-76%的 α 亚麻酸，67-75%的 α 亚麻酸，67-74%的 α 亚麻酸，67-73%的 α 亚麻酸，67-72%的 α 亚麻酸，67-71%的 α 亚麻酸，67-70%的 α 亚麻酸，67-69%的 α 亚麻酸，67-68%的 α 亚麻酸，70-95%的 α 亚麻酸，70-94%的 α 亚麻酸，70-93%的 α 亚麻酸，70-92%的 α 亚麻酸，70-91%的 α 亚麻酸，70-90%的 α 亚麻酸，70-89%的 α 亚麻酸，70-88%的 α 亚麻酸，70-87%的 α 亚麻酸，70-86%的 α 亚麻酸，70-85%的 α 亚麻酸，70-84%的 α 亚麻酸，70-83%的 α 亚麻酸，70-82%的 α 亚麻酸，70-81%的 α 亚麻酸，70-80%的 α 亚麻酸，70-79%的 α 亚麻酸，70-78%的 α 亚麻酸，70-77%

的 α 亚麻酸, 70-76%的 α 亚麻酸, 70-75%的 α 亚麻酸, 70-74%的 α 亚麻酸, 70-73%的 α 亚麻酸, 70-72%的 α 亚麻酸, 或者 70-71%的 α 亚麻酸。

如本文所述具有大于 65%的 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油是通过对高 α 亚麻酸亚麻籽进行冷压而不使用溶剂类或者己烷类制备的。这种全天然方法是将高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)压碎来制备油。如本文所述, 高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油天然地含有高 α 亚麻酸含量。具有高于 65%的 α 亚麻酸含量的高 α 亚麻酸亚麻籽是精心植物育种和田间选择的结果, 其描述于美国专利 6,870,077 和 PCT 申请 W003/064576 并在此引作参考。正如本领域技术人员的评价, 美国专利 6,870,077 和 PCT 申请 W003/064576 所述的品种, 如其中所述可以用其它亚麻品种进行繁殖以产生具有其它所希望的特性的新的高 α 亚麻酸品种。

术语“低亚麻酸亚麻(亚麻籽)油”和“常规的亚麻(亚麻籽)油”和“标准亚麻(亚麻籽)油”和“非高亚麻酸(亚麻籽)”油在本文中可以用互换使用并指来源于具有小于 65%的 α 亚麻酸的亚麻籽的油。

在一些实施方案中可使用的油具有如下特征: 70 到 90% C18:3 的 α 亚麻酸, 约 217 到约 308 的碘值, 约 10.0 到约 15%的环氧值以及 0.92g/ml 的密度。该碘值或者碘数量是对脂肪酸的饱和度即单位重量油中的碳-碳双键的总数量的测量, 和对与 100 克油相结合的碘克数的测量。

以上描述了大多数亚麻品种的脂肪酸组成, 然而高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油脂肪酸组成可以是:

通用名称	脂肪酸	百分数
棕榈酸	16:0	3-6
棕榈油酸	16:1	< 0.5
硬脂酸	18:0	2-6
油酸	18:1	3-14
亚油酸	18:2	3-12
α 亚麻酸	18:3 (n-3)	68-88
二十烷酸	20:0	< 0.5
二十烯酸	20:1	< 0.5

如上所讨论的，高亚麻酸亚麻具有高于 65%、例如 65-90% 的亚麻酸含量。这种高亚麻酸亚麻品种已经在美国专利 6,870,077 和 PCT 申请 W003/064576 中有描述。

本文所描述的是在不同的反应中使用具有 65% 或 67% 或 70% 或更高水平的亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油来制备许多可使用的产物，包括后述的醇酸类、环氧树脂类、油毡、油墨类和涂料类。

醇酸类

通常，醇酸树脂被定义为多元醇类和多元酸类的反应产物。第一种涂料粘合剂是甘油和邻苯二甲酸酐(甘酐树脂类)的反应产物，但是它们太脆。用脂肪酸类和油类对甘酐树脂类的改性提高醇酸树脂的强度。(参见 Surface Coatings)。

醇酸类通常是由四种方法合成(参见 Surface Coatings)：

1. 醇的羟基基团和羧基基团直接形成酯键
2. 酯交换反应如醇解或酸解。醇解是二醇酯和醇之间的反应。酸解是羧酸酯和二醇酯之间的相互交换。

3. 二醇或其它多官能羟基化合物与酸酐如邻苯二甲酸酐的反应

4. 作为 Schotten-Baumann 反应而知的酰氯与二醇或双酚的反应

醇酸树脂可以被合成为具有各种油度。油度被定义为每 100 g 制备的醇酸所使用的油的克数。为了说明目的，在此描述了具有 60% 高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的长油醇酸树脂和具有 45% 高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的中油醇酸树脂。来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的短、中和长醇酸树脂处于本发明范围内。可以用任何油度的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油合成醇酸树脂。用高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油合成的醇酸树脂比用常规的亚麻(亚麻籽)油合成的醇酸树脂更硬且更耐溶剂，因为高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油具有更高 α 亚麻酸含量并因此每单位油具有更多的可用于交联的双键。例如，具有 60% 的含有 65% 或更高 α 亚麻酸含量的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的长油醇酸与具有 60% 的常规的亚麻(亚麻籽)油的长油醇酸相比，产生质量更好的膜，更坚固、更硬、更抗刮和耐溶剂的膜。

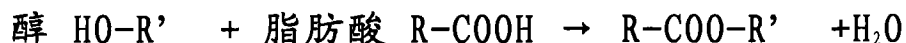
在本发明的实施方案中，合成了一种醇酸树脂，其作为约 10 到 50 摩尔%的基于醇酸树脂的全部组成的脂肪酸、脂肪酸酯，或者具有约 10 到 40 摩尔%多元醇、约 20 到 40 摩尔%的多元酸、0 到约 10 摩尔%的单官能酸的天然存在的油，和催化剂的反应产物。

该天然存在的油是高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或者高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种天然存在的干性油例如但不限于桐油、桉油、紫苏油、常规的亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和大豆油的混合物。有各种原因使用高 α 亚麻酸油和另一种干性油的混合物。其它天然存在的油如桐油具有不同于高 α 亚麻酸油的性质。桐油含有更多的反应性的共轭双键。可以加入桐油以提高交联。另一个考虑因素是成本。不同油的价格根据供应和市场需求而波动。用一种干性油部分代替另一种在成本上更有效。高 α 亚麻酸相对于其它干性油的比例从 99%高 α 亚麻酸油:1%其它油到 1%高 α 亚麻酸油:99%其它油的范围。用较高浓度的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油制备的醇酸树脂由于更多数量的交联而更坚固、更柔韧且更耐溶剂。例如可以使用 500 ml 精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和 500 ml 精炼的常规的亚麻(亚麻籽)油的混合物，或者 750 ml 精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和 250 ml 精炼的常规的(亚麻籽)油的混合物。用于不同应用的组分的不同比例导致最终产物的不同质量。高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油相对于常规的亚麻(亚麻籽)油的含量越高，由于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的较高 α 亚麻酸含量以及在干燥过程中形成更多数量的交联，因此最终产物越坚固、越硬并且更抗刮和耐溶剂。

该天然存在的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油含有由附于甘油骨架上的三个不饱和脂肪酸侧链组成的甘油三酯。当甘油被除去，则生成游离的脂肪酸。该脂肪酸通过皂化来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油，通过此方法，甘油三酯与碱如氢氧化钠或者氢氧化钾反应生成甘油和脂肪酸盐或通过脂肪酸酯键水解生成“肥皂”。

该脂肪酸酯来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油中的脂肪酸与醇的反应。脂肪酸和醇生成酯和水。当除去甘油骨架且每个游离脂肪酸通

过羧基基团键合到另一个 R 基团时生成脂肪酸酯。例如：



在醇酸树脂组合物的一些实施方案中，多元醇包含山梨醇、1, 2, 3, 6-己四醇、1, 4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、双季戊四醇、三季戊四醇、1, 2, 4-丁三醇、1, 2, 5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1, 2, 4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷以及 1, 3, 5-三羟甲基苯的至少一种。

在醇酸树脂组合物的一些实施方案中，多元酸包含脂肪族二元酸如丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸 (pimeric acid)、辛二酸、壬二酸、癸二酸和六氢邻苯二甲酸酐，脂肪族不饱和二元酸如马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸和柠康酸，芳香族二元酸如邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸以及它们的甲酯和乙酯的至少一种。

在醇酸树脂组合物的一些实施方案中，任选的干燥剂催化剂包含但不限于环烷酸钴，环烷酸铅、环烷酸镉、辛酸钴、辛酸镉、胺化合物类、或其它合适的钴、镉、钙和锰的盐。该任选的干燥剂催化剂大大降低了由于交联而导致的干燥时间。然而，对环境敏感的应用如无过敏原结构 (allergen free construction) 可以优选限制干燥剂的使用。由于自氧化，没有干燥剂的干燥或交联随着时间而发生，但这种情况经过非常长的周期 (天) 才发生。

在本发明的范围内，来源于高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油的醇酸树脂可以用至少一种但是不限于硝化纤维素、氨基树脂类、氯化橡胶、酚醛树脂类、乙烯基树脂、丙烯酸类树脂 (acrylic)、醋酸乙烯酯共聚物树脂类、聚硅氧烷、聚酰胺类和聚碳酸酯类进行改性。

环氧化油和环氧树脂

环氧化干性油如环氧化高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油是石油化学品衍生的增塑剂的替代物。如上所述，天然存在的高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油含有由附于甘油骨架上的三个不饱和脂肪酸侧链组成的甘油三

酯。该脂肪酸侧链主要是 α 亚麻酸。甘油三酯的环氧化可以通过混合精炼油与过酸来完成，其中酸、过酸或过氧酸是但不限于间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)、过氧甲酸、过氧乙酸、过氧苯甲酸和过氧化氢中的一种。为对油进行环氧化、即对脂肪酸链中的碳-碳双键加氧，需要这些过酸的一种作为最初的氧源、即这些过酸将氧加到双键上。甘油三酯的环氧化还可以通过空气氧化这种非常慢的方法或者采用过氧羟基脂肪酸羟化环氧化酶(peroxygenase)酶法的这种更加环境友好的方法来实现。通过这些方法的任何一种，环氧化在脂肪酸侧链的双键位置处产生3元氧环。环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的环氧值是至少10.0。环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的高环氧值表明有更多的可用于交联的活性位置。因此，用环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油合成的产物因为有更多的被环氧化的长链脂肪酸残基而会更坚固。环氧化增加了在脂肪酸链中的C-C双键的反应性。是这些位置形成了“交联”、即一种脂肪酸链通过形成醚键C-O-C而键合到另一种脂肪酸链上。

环氧树脂由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油环氧树脂和固化剂例如但不限于胺类、多官能胺类、聚乙烯胺类、聚酰胺型胺类和酸酐的反应产物形成。

在环氧树脂组合物的一些实施方案中，高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油环氧树脂是环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另外一种天然存在的油如常规的亚麻(亚麻籽)油的环氧化混合物。用于不同应用的组分的不同百分数会导致最终产物的不同质量。

环氧树脂对许多不同的材料例如但不限于聚合物、木材、金属、玻璃、聚乙烯、聚丙烯、沙子、硅、混凝土和天然纤维具有非常高的粘附力。该高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油环氧树脂与用常规的亚麻(亚麻籽)油制备的环氧树脂相比也具有高的粘附力、撕裂强度和表面硬度。具有65%或更高亚麻酸环氧树脂的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油也显示最高180℃的热稳定性。

在本发明的实施方案中，提供了一种铝环氧树脂，该铝环氧树脂是一种用于铝层合的两部分环氧树脂组分。组分 A 是一种由高 α 亚麻酸亚麻（亚麻籽）油合成的环氧树脂，组分 B 是聚碳氢酸（polycarbonacids）的混合物。在一些实施方案中，1-3 份的组分 A 与 0.5-2 份的组分 B 混合。可以对组分 B 进行改性以和硬化铝一起使用。用于不同应用的组分不同百分数导致最终产物铝的不同质量。在一些实施方案中，该比例可以是 4 份环氧树脂相对于 1 份硬化剂。没有挥发性有机化合物释放，因此这是一种环境友好产物。

在本发明的实施方案中，提供了一种碳纤维，这种碳纤维是用来将碳纤维与碳纤维或碳纤维与铝或碳纤维与玻璃进行粘合的两部分环氧树脂组分。组分 A 由采用高 α 亚麻酸亚麻（亚麻籽）油合成的环氧树脂组成，而组分 B 是聚碳氢酸的混合物。该环氧树脂是用于玻璃/玻璃和玻璃/丙烯酸化合物类、和膜/膜化合物类的粘合剂，上述玻璃/丙烯酸化合物类用于玻璃纤维层合体类、聚合物类、镶花地板类，上述膜/膜化合物类用于食品应用。

在本发明的实施方案中提供玻璃纤维环氧树脂，该玻璃纤维环氧树脂是用于玻璃纤维的层合体的两部分环氧树脂化合物。组分 A 来自高 α 亚麻酸亚麻（亚麻籽）油的环氧树脂组成，而组分 B 是聚碳氢酸的混合物。用于不同应用的组分不同百分数导致最终产物玻璃纤维的不同质量，由于在不同玻璃纤维基的纤维上覆盖而对于不同玻璃纤维类型具有不同的百分数。

在本发明的另一个实施方案中，提供了玻璃/丙烯酸环氧树脂，其是用于玻璃/玻璃、玻璃/丙烯酸化合物类和玻璃-玻璃纤维层合体的两部分环氧树脂组分。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种环境友好的“绿色”胶，其是两部分环氧树脂，用于如家庭、农业和光工业行业的金属、木材、塑料类、聚乙烯和铝的通常的粘合应用。“绿色”胶可以用或不用填料层合。用于不同应用的组分不同百分数导致最终产物的不同质量。如上所讨论的，该胶是“绿色的”或环境友好的，原因在于

没有或极少的挥发性化合物释放。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种用来粘合聚乙烯塑料类和铝的聚乙烯/铝环氧树脂。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种用来生产聚合物混凝土的聚合物混凝土环氧树脂。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种环境友好的食品覆膜 (food film cover)，其是用于膜/膜化合物类如食品包装和胶囊的外包衣的两部分环氧树脂。

天然存在的油是高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油或高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油和另一种天然存在的干性油例如但不限于桐油、桉油、常规的亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油和大豆油的混合物。例如，可以使用 500 ml 精炼的高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油和 500 ml 精炼的常规的亚麻 (亚麻籽) 油的混合物，或者 750 ml 精炼的高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油和 250 ml 精炼的常规的亚麻 (亚麻籽) 油的混合物。用于不同应用的组分的不同比例导致最终产物的不同质量。

该天然存在的高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油含有由附于甘油骨架上的三个不饱和脂肪酸侧链组成的甘油三酯。当除去甘油时生成游离脂肪酸。该脂肪酸通过皂化反应从高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油衍生而来，通过这个方法甘油三酯与碱如氢氧化钠或氢氧化钾反应生成甘油和脂肪酸盐或通过脂肪酸酯键的水解生成“肥皂”。

该脂肪酸酯是高 α 亚麻酸亚麻 (亚麻籽) 油中的脂肪酸通过与醇反应衍生来的。脂肪酸和醇生成酯和水。当除去甘油骨架且每个游离脂肪酸通过羧基键合到另一个 R 基团时生成脂肪酸酯。例如：



在环氧化油组合物的一些实施方案中，如上所述的油、脂肪酸或脂肪酸酯与过酸或者过氧酸反应，所述酸或过氧酸是不限于间氯过氧苯甲酸 (m-CPBA)、过氧甲酸、过氧乙酸、过氧苯甲酸和过氧化氢的一种。

涂料：油漆、清漆、着色剂、搪瓷

油漆和搪瓷可以由醇酸树脂类、溶剂类、干燥剂类、添加剂类、颜料类和干性油合成。如本文所述来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的醇酸树脂形成油漆组分的3到45%。该油漆或搪瓷的特征由树脂、干性油和颜料类的特征决定。基于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油醇酸树脂的油漆与常规的亚麻(亚麻籽)油树脂的相比，因为每单位油的交联提高，因此更耐溶剂和更抗刮性。

如上所述的涂料组合物，其中，醇酸树脂是来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的短、中、长的醇酸树脂。

涂料组合物，其中颜料类是但不限于二氧化钛、硅酸盐类、氧化锌、碳酸钙、调色剂、氧化铁红、防锈颜料、硬脂酸锌、改性磷酸锌等的一种或多种。

在涂料组合物的一些实施方案中，如上所述干性油是具有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

在涂料组合物的其它实施方案中，如上所述干性油是具有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种干性油例如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油的混合物。

清漆要求是具有高不饱和度的天然存在的油如亚麻籽油、桐油、桉油和脱氢蓖麻油。高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与常规的亚麻籽油相比，由于每单位油较高的 α 亚麻酸含量和因此具有更多的不饱和键，因此具有更高的碘值。

在清漆组合物的一些实施方案中，该清漆由可相容混合物组成，该混合物是树脂、天然存在的含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和溶剂的混合物。

在清漆组合物的其它实施方案中，树脂是但不限于琥珀、珂巴树脂、松香、醇酸或聚氨酯树脂的一种。

在清漆组合物的另外其它实施方案中，天然存在的油可以是含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种或其它干性油例如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和脱

氢蓖麻油的混合物。

在清漆组合物的一些实施方案中，所述溶剂是但不限于溶剂油、松节油和二甲苯的一种。

抗散裂表面混凝土防腐剂

亚麻籽油基的化合物可以保护暴露于因雨、盐水、风、冻融周期以及应用的化学品和除冰盐而风化的混凝土表面。亚麻籽油是一种天然的防水剂并穿透混凝土表面通过形成防水膜来防止崩解。由于在高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油中的较高 α 亚麻酸含量而产生的另外的交联，因此具有65%或更高 α 亚麻酸含量的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油通过形成更坚固、更耐溶剂、更耐风化的膜而在现有的混凝土防腐剂上有所改进。

该混凝土防腐剂的一些实施方案中，该混凝土防腐剂由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油、高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油基醇酸、溶剂油和干燥剂组成。

在该混凝土防腐剂组合物的另外其它实施方案中，干性油是具有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或者是具有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种干性油例如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)油、桐油、桉油、紫苏油和大豆油的混合物。用于不同应用的组分的不同比例会生成不同质量的最终产物。

在该混凝土防腐剂组合物的一些实施方案中，使用本文所述的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油基的醇酸。

在该混凝土防腐剂组合物的一些实施方案中，干燥剂是但不限于钴、锰、锆、铅盐或环烷酸的一种或多种。

在该混凝土防腐剂组合物的一些实施方案中，含有65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油相对于溶剂油的比例范围从90:10到20:80，优选50:50的混合物。用于不同应用的组分的不同比例会导致最终产物的不同质量。

固化亚麻籽油或氧化亚麻油

固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油是和木粉或软木屑和粗麻布、织物或帆布背衬 (canvas backing) 以及可能的颜料一起的油毡地板覆盖物的一种组分。固化亚麻籽油、氧化亚麻油、油毡胶粘剂或 Bedford 胶粘剂是由氧化的亚麻籽油和其它物质合成的, 形成稠混合物 (thick mixture)。用于取代亚麻籽基油毡的更便宜的聚氯乙烯很普遍。然而, PVC 油毡向空气中释放挥发性有机组分。因此, 基于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的油毡代表环境友好且改进的产物。具有 65%或更高 α 亚麻酸含量的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油形成比由常规的亚麻(亚麻籽)油产生的油毡和氧化亚麻油更坚固、更柔韧、更抗刮性、更耐溶剂且更耐用的氧化亚麻油和油毡。高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油每单位油含有更多的 α 亚麻酸。因此有更多的可用于交联的不饱和碳-碳双键。这产生了更坚固、更抗刮性、更耐溶剂的氧化亚麻油。

在该固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油的一些实施方案中, 固化亚麻籽油由含有 65%或更高 α 亚麻酸含量的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油、多价醇和树脂合成。

在该固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油组合物的一些实施方案中, 油是具有总脂肪酸含量的至少 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油、或是具有至少 65% α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种天然存在的干性油如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)油或具有总脂肪酸含量的至少 65%或更高 α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的混合物、或者是具有至少 65% α 亚麻酸的酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种酯化天然存在的干性油如但不限于酯化常规的亚麻(亚麻籽)油的混合物。本发明优选的实施方案是酯化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

在该固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油组合物的一些实施方案中, 多价醇是但不限于丙三醇或季戊四醇中的一种或多种。

在该固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油组合物的一些实施方案中，树脂是但不限于醇酸树脂或松香的一种。

在该固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油组合物的另外其它实施方案中，高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油混合物相对于树脂的重量比是60到90%的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油混合物和40到10%的树脂。在优选的实施方案中，高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油包含总混合物的50重量%以及树脂包含总混合物的50重量%。

马来化亚麻籽油

马来化亚麻籽油可用作酸酐-官能的固化剂(Warth等, 1997)。因为每单位油有更多数量的可用于和马来酸酐反应的不饱和键，因此高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油比常规的亚麻(亚麻籽)油优选。因此有更多的可用于在聚合物网络中形成交联的位置。

在该马来化亚麻籽油组合物的一些实施方案中，该马来化亚麻籽油是具有65%或更高 α 亚麻酸含量的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油或高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与另一种天然存在的油如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)油、大豆油或芥花籽油的混合物和马来酸酐的反应产物。

油墨

在植物油基的油墨中，高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油醇酸树脂类具有作为粘合的树脂粘合剂的应用，所述粘合剂将油墨粘合到表面上。高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油也是溶剂和改善油墨颜料转移和表面流平的添加剂。由于与常规的亚麻(亚麻籽)油相比，每单位油更高的 α 亚麻酸含量和更大的形成交联的能力，因此高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油醇酸树脂与表面形成坚固的粘合键。

在如本文所述的油墨中，油墨是颜料、添加剂、溶剂和短、中或长的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油醇酸树脂的反应产物或来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种干性油如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)

油或大豆油的混合物的醇酸树脂、颜料、添加剂和溶剂的反应产物。

在该油墨组合物的一些实施方案中，该溶剂来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

该油墨组合物，其中溶剂来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和另一种天然存在的干性油如但不限于常规的亚麻(亚麻籽)油或大豆油、如 50%高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和 50%常规的亚麻(亚麻籽)油的混合物。用于不同应用的不同组分的不同比例会生成不同质量的产物。

玉米醇溶蛋白膜涂层

玉米醇溶蛋白膜是来源于玉米胚乳的可生物的降解塑料膜。在本发明的涂层的实施方案中，这种具有高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油(其随后用紫外光固化)的膜会增强这种膜，改善抗撕裂强度，提高耐溶剂性能，改进抗刮性。这些改进的特征是高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的较高 α 亚麻酸含量的结果，所述的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与常规的亚麻(亚麻籽)油相比，每单位油具有更多用于交联的位置。

现在通过实施例对本发明进行说明，需要注意的是这些实施例是用于举例说明的目的而不是必要的限定。

实施例 1:

由具有 65%或更高 α 亚麻酸的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油制备醇酸树脂。

由Polar Foods公司的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油制备醇酸树脂。对该高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油进行碱炼以除去游离脂肪酸、磷脂和矿物质。所有精炼反应都在氮气喷雾下进行。将1 L高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油加入到4颈圆底烧瓶中。加入500 ml蒸馏水。对该混合物进行搅拌并加热到80℃。将该混合物转移到分液漏斗并排去下层。剩余的混合物再返回到圆底烧瓶中。加入800 ml的1M的NaOH。对该混合物搅拌并排去底层。重复水洗涤。加入13.8 g活性炭。搅拌该混合物并加热到100℃保持30分钟。对混合物进行真空过滤以除去活性炭。

为除去残余的水,向混合物中加入 15 g 无水 NaSO_4 过夜。将油通过硅藻土真空过滤。由高 α 亚麻酸亚麻油合成长和中油醇酸。中油醇酸含有 75 g 高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油, 36.3 g 丙三醇, 63.05 g 邻苯二甲酸酐。长油醇酸含有 250 g 精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油, 68.1 g 丙三醇, 112.2 g 邻苯二甲酸酐。将该精炼的高 α 亚麻酸油和丙三醇一起加入到 4 颈圆底烧瓶中,在氩气下搅拌并加热到 120°C 。加入 0.2 g 氢氧化锂一水合物作为催化剂。升高温度并在 240°C 保持一个小时直到溶液溶解在 3 份乙醇中。从热源移出该混合物并加入邻苯二甲酸酐。当温度降到 100°C 时,加入 100 ml 二甲苯作为溶剂。将温度升高到 210°C 并由 Dean Stark 分水器除去过量的水。每小时测定混合物的酸值。对混合物进行蒸煮直到酸值降低到低于 10, 大约 3 小时。“纯”醇酸样品是混合的石脑油作为溶剂和干燥剂(1.5%钴、3.6%锆和 1.2%钙)。

试验:

将醇酸树脂膜浇铸在铝板上并在 150°C 下干燥。经 1 小时干燥后膜不发粘。膜的平均厚度从 11.5 到 13.4 μm 。如通过铅笔硬度测试 (ASTM D3363) 所决定的,如下所述,中和长的高 α 亚麻酸醇酸树脂比常规的亚麻酸醇酸树脂硬。中和长的高 α 亚麻酸醇酸树脂的硬度相等,为标准名称的 F 级。长度较长的常规的亚麻酸油醇酸比长度中等的常规的亚麻酸油醇酸稍微硬(分别为 B 和 2B)。高 α 亚麻酸醇酸(在标准设计中是 5B)通过了交叉阴影线粘附试验 (cross hatch adhesion test) (ASTM D3359)。中和长的高 α 亚麻酸醇酸在 MEK double rub 试验 (ASTM D4752) 中表现很好。中和长的高 α 亚麻酸醇酸都比常规的中和长的油度醇酸更耐溶剂。使用高达 300 double rub 来确定何时醇酸开始从基质上溶解。高 α 亚麻酸长油醇酸超过了试验的极限、即在 300 double rub 后膜表面没有变化。经 250 double rub 后高 α 亚麻酸中油醇酸膜表面开始溶解。常规的亚麻酸长和中等长度油醇酸膜表面分别 130 和 154 double rub 后开始溶解。高 α 亚麻酸长和中油膜超过了强度 (ASTM G14, ASTM D2794) 和柔韧性 (ASTM D522) 试验

的极限。高 α 亚麻酸长和中油膜在锥形心轴柔韧性试验上具有大于32%的伸长率。高 α 亚麻酸长和中油膜在大于40 inch-lbs的直接冲击下或在大于40 inch-lbs的反冲击下不破裂。

该高 α 亚麻酸比常规的亚麻籽油膜更坚固、更柔韧。

实施例 2

环氧化高 α 亚麻酸亚麻籽油的制备

在本发明的实施方案中，通过在回流下对精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和60%过苯甲酸或过乙酸加热，如在Motawie所描述的方法(Motawie, A.M. et al, 1995, Journal of Applied Polymer Science Vol 55, 1725-1732)中那样，合成环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油。

实施例 3

使用高 α 亚麻酸长油醇酸制备防锈搪瓷

在本发明的实施方案中，通过将38%的高 α 亚麻酸长油醇酸与25%的二氧化钛、3%的硅酸盐类和34%的溶剂类、干燥剂类和添加剂类混合而合成防锈搪瓷。该使用高 α 亚麻酸长油醇酸的防锈搪瓷可以用在金属表面上以防止风化和锈蚀。

实施例 4

使用高 α 亚麻酸中油醇酸制备木材着色剂

在本发明的实施方案中，通过将17%高 α 亚麻酸中油醇酸与15%二氧化钛、45%硅酸盐类和23%溶剂类、干燥剂类和添加剂类混合而合成木材着色剂。由于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油中的较高 α 亚麻酸含量和因此在干燥过程中发生更多数量的交联，因此由高 α 亚麻酸中油醇酸生产的木材着色剂会更抗刮性且更耐溶剂。

实施例 5

使用高 α 亚麻酸长油醇酸制备木器漆(wood finish)

在本发明的实施方案中，通过将 27%的高 α 亚麻酸长油醇酸与 9%精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和 64%的溶剂、干燥剂和添加剂混合而合成木器漆。由于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油中的较高 α 亚麻酸含量和因此在干燥过程发生的更多数量的交联，因此由高 α 亚麻酸长油醇酸生产的该木器漆会更抗刮性且更耐溶剂。

实施例 6

使用高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油制备清漆

在本发明的实施方案中，通过在 300℃下对精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和高 α 亚麻酸长油醇酸树脂蒸煮 30 分钟而合成清漆。用松节油稀释该混合物。将该清漆施用于磨砂的木材表面上并通过紫外光固化。

实施例 7

抗散裂混凝土防腐剂的制备

在本发明的实施方案中，通过将 30%高 α 亚麻酸中油醇酸与 20%高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油和 50%溶剂油混合而合成抗散裂混凝土防腐剂。

实施例 8

固化亚麻籽油的制备

在本发明的实施方案中，将如上所述的来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的长油醇酸树脂和市售获得的松香，在 1:1 的混合物中，加热到 125℃保持 3 小时，然后冷却到室温并以本领域已知的习惯方式处理成油毡，作为上述的反应产物而合成固化亚麻籽油、油毡胶粘剂、Bedford 胶粘剂或氧化亚麻油。

实施例 9

马来化高 α 亚麻酸亚麻籽油的制备

在本发明的实施方案中,使用自适应法(adapted method)(Warth et al, 1997, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 249(1997)79-92),在氮气气氛下将200 g 精炼的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油中加热到200℃,逐滴加入40 g 马来酸酐,且蒸煮7小时,从而合成了马来化亚麻籽油。

实施例 10

高 α 亚麻酸环氧树脂的制备

在本发明的实施方案中,基于环氧化高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油与硬化剂按3:1的比例混合而合成环氧树脂。

实施例 11

在本发明的实施方案中,基于如上所述的来源于高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的中油度醇酸与作为颜料的碳黑混合,溶解于作为溶剂的高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油而合成油墨。

实施例 12

在本发明的实施方案中,采用自适应法(Wang, Q and Padua, G. W. Properties of Zein Films Coated with Drying Oils. 2005 J. Agric. Food Chem. 53: 3444-3448)合成由高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的玉米醇溶蛋白膜涂层。因为高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油的较高 α 亚麻酸含量(其每单位油产生更多的交联),因此用高 α 亚麻酸亚麻(亚麻籽)油涂覆的玉米醇溶蛋白膜比用常规的亚麻籽油涂覆的玉米醇溶蛋白膜更坚固且更柔韧。

尽管上述已经描述了本发明的优选实施方案,但是可以认识并理解到可以进行各种修改且所附的权利要求是为了覆盖所有的这些修改,这些修改落入到本发明的精神和范围内。