



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101874085 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 200880117401. 8

C09D 11/101 (2014. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 25

C09D 11/38 (2014. 01)

(30) 优先权数据

60/975, 032 2007. 09. 25 US

(56) 对比文件

US 2381653 , 1945. 08. 07, 全文 .

EP 0015147 A1, 1980. 09. 03, 全文 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 24

US 2003/0187103 A1, 2003. 10. 02, 说明书第
0073-0074、0084-0087、0092-0093 段 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/077679 2008. 09. 25

审查员 李珊珊

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/042770 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 孟山都技术公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 D · A · 莫根斯特恩 V · 马卡迪亚

J · 黑瑟 B · J · 卡拉博塔

J · 埃斯泰普 N · J · 尼辛

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2014. 01)

权利要求书3页 说明书30页

(54) 发明名称

具有高浓度多不饱和脂肪酸的油在塑料和表面涂料中的用途

(57) 摘要

本发明描述了具有高浓度多不饱和脂肪酸的油组合物用于各种应用中,包括用作干性油、用于油墨组合物和涂料组合物中。描述了其中脂肪酸的双键基本环氧化的油组合物和用作各种卤化聚合物组合物的增塑剂和热稳定剂。

1. 一种油墨组合物,所述油墨组合物包含:(i) 颜料和热处理以提高其粘度的油组合物,其中热处理过的油组合物的粘度为 5-24 泊,油组合物在热处理以前包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物;或(ii) 颜料、油组合物和树脂,其中油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,和:

(a) 基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物;

(b) 基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物;

(c) 基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物;或

(d) 基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

2. 权利要求 1 的油墨组合物,其中所述油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

3. 权利要求 2 的油墨组合物,其中具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物包括十八碳四烯酸或其衍生物。

4. 权利要求 1 的油墨组合物,其中所述油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

5. 权利要求 4 的油墨组合物,其中具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物包括十八碳四烯酸或其衍生物。

6. 权利要求 1 的油墨组合物,其中所述油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

7. 权利要求 1 的油墨组合物,其中所述油组合物包含基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

8. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含至少 10、15 或 20 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物。

9. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含至少 25 或 30 重量%至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物。

10. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含基于油墨组合物的总重量 70-94 重量% (i) 的热处理过的油组合物。

11. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含基于油墨组合物的总重量 4-30 重量% (i) 的颜料。

12. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含基于油墨组合物的总重量 30-65 重量% (ii) 的油组合物。

13. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含基于油墨组合物的总重量 5-20 重量% (ii) 的颜料。

14. 权利要求 1-7 中任一项的油墨组合物,所述油墨组合物包含基于油墨组合物的总

重量 15-30 重量% (ii) 的树脂。

15. 一种油组合物,所述组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中将组合物中一种或多种不饱和脂肪酸的双键的总数的至少 50% 环氧化,且其中组合物包含:

(a) 基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物;

(b) 基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物;

(c) 基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物;或

(d) 基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

16. 权利要求 15 的油组合物,所述油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

17. 权利要求 16 的油组合物,其中具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物包括十八碳四烯酸或其衍生物。

18. 权利要求 15 的油组合物,所述油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

19. 权利要求 18 的油组合物,其中具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物包括十八碳四烯酸或其衍生物。

20. 权利要求 15 的油组合物,所述油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

21. 权利要求 15 的油组合物,所述油组合物包含基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

22. 权利要求 15-21 中任一项的组合物,所述组合物具有至少 10、15、20、25 或 30 重量%至少一种多不饱和脂肪酸或其衍生物。

23. 一种卤化聚合物组合物,所述组合物包含卤化聚合物树脂和权利要求 15-22 中任一项的油组合物。

24. 一种油漆组合物,所述油漆组合物包含颜料和干性油,其中干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,和:

(a) 基于干性油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物;

(b) 基于干性油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物;

(c) 基于干性油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或

其衍生物 ;或

(d) 基于干性油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

25. 权利要求 24 的油漆组合物,其中所述干性油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

26. 权利要求 25 的油漆组合物,其中具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物包括十八碳四烯酸或其衍生物。

27. 权利要求 24 的油漆组合物,其中所述干性油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

28. 权利要求 27 的油漆组合物,其中具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物包括十八碳四烯酸或其衍生物。

29. 权利要求 24 的油漆组合物,其中所述干性油组合物包含基于油组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

30. 权利要求 24 的油漆组合物,其中所述干性油组合物包含基于组合物中脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

31. 权利要求 24-30 中任一项的油漆组合物,其中组合物还包含多元醇和增塑剂。

32. 权利要求 24-30 中任一项的油漆组合物,所述油漆组合物具有至少 10、15、20、25 或 30 重量%至少一种多不饱和脂肪酸或其衍生物。

具有高浓度多不饱和脂肪酸的油在塑料和表面涂料中的用途

发明领域

[0001] 本发明涉及用作干性油和用于油墨和其它涂料组合物中的油组合物和用作卤化聚合物的增塑剂和热稳定剂的环氧化油组合物。

[0002] 背景

[0003] 塑化聚氯乙烯的最重要物理特性为柔性和挠曲性。这些物理特性通过将一种或多种用作增塑剂的原料加入 PVC 树脂中以后使 PVC 树脂与它们化合实现。增塑剂为高沸点液体,其不从它们加入的基质中蒸发,而是保持塑料片和膜的柔性。目前,用于工业方法中的大多数 PVC 增塑剂为石油衍生的邻苯二甲酸酯和苯甲酸酯化合物。邻苯二甲酸二辛基酯(DOP) 和邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP) 为常用作 PVC 主增塑剂的石油衍生化合物的实例。

[0004] 当有效作为主增塑剂时,石油衍生的增塑剂受到几个明显限制。除衍生自不可再生来源外,由于价格变动和原油可用性,石油衍生的 PVC 增塑剂通常生产昂贵。此外,怀疑石油衍生的增塑剂如 DOP 破坏人内分泌活动(见 Modern plastics, 1998 年 1 月,第 35 页)。

[0005] 环氧化大豆油(ESO) 可作为稳定剂加入 PVC 配制剂中。ESO 通常被认为是安全的,因此在意欲用于医药和食品应用以及玩具的塑料配制剂中特别有价值。商业上也使用环氧化亚麻子油,但是由于它的较高成本,通常很少使用。尽管一些环氧化植物油作为增塑剂市售,但是在每 100 树脂(phr) 10 份以上的水平 ESO 具有有限的与 PVC 的相容性。

[0006] 干性油为有机液体,当作为薄膜应用时,其易于吸收来自空气中的氧气并聚合以形成相对坚韧的弹性膜。干性油通常为来自可再生来源的天然产物如亚麻子油、桐油、大豆油、妥尔油、脱水蓖麻油等,其作为这种天然油或它们的脂肪酸的组合包含在各种合成树脂中。干燥能力归因于不饱和脂肪酸,尤其是亚油酸和亚麻酸的存在,其通常为甘油酯的形式以及作为它们相应的羧酸。

[0007] 印刷油墨使用载色料作为颜料的载体。载色料需要通过取代颜料表面上的空气而润湿颜料,它也是使颜料到达基底并将其保留在那里,以及大大有助于油墨膜的最终光泽、凝固和各种其它性能的原因。传统上,这种载色料已由溶剂、植物油、树脂(液体和硬质)制得且可包含其它组分如助溶剂、流变改进剂、干燥剂和抗氧化剂。最常用的糊状印刷油墨的载色料已基于石油馏分作为主要溶剂。包含石油馏分作为溶剂的油墨含有不可再生来源且在处理和干燥过程中发出有机蒸气。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明各个方面为油组合物作为干性油,在油墨组合物和涂料中的用途,和环氧化油组合物作为卤化聚合物的增塑剂和热稳定剂的用途。

[0010] 各个方面之一为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自植物。

[0011] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键

的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中热处理过的油组合物衍生自植物。

[0012] 另一方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自非动物来源。

[0013] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中热处理过的油组合物衍生自非动物来源。

[0014] 另一方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自基因改性种子。

[0015] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中热处理过的油组合物衍生自基因改性种子。

[0016] 又一方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自豆油或低芥酸菜子油。

[0017] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中热处理过的油组合物衍生自豆油或低芥酸菜子油。

[0018] 其它方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0019] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0020] 另一方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0021] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0022] 又一方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

[0023] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的

油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

[0024] 其它方面为包含颜料和热处理过的油组合物的油墨组合物,其中油组合物在热处理以前包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

[0025] 优选热处理基本不改变油组合物,使得热处理过的油组合物包含基于热处理过的油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

[0026] 又一方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自植物。

[0027] 又一方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自非动物来源。

[0028] 其它方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自基因改性种子。

[0029] 又一方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自豆油或低芥酸菜子油。

[0030] 其它方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0031] 另一方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0032] 又一方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

[0033] 其它方面为包含颜料、油组合物和树脂的油墨组合物,其中油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

[0034] 另一方面为在其至少一个表面上含有油墨或涂层的印刷基底或包括用油墨或涂料印刷基底的印刷方法,所述油墨或涂料包含油组合物,所述油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少约 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

[0035] 其它方面为在其至少一个表面上含有油墨或涂层的印刷基底或包括用油墨或涂料印刷基底的印刷方法,所述油墨或涂料包含油组合物,所述油组合物包含基于油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少约 0.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物,其中十八碳四烯酸衍生自转基因植物来源。

[0036] 又一方面为在其至少一个表面上含有油墨或涂层的印刷基底或包括用油墨或涂料印刷基底的印刷方法,所述油墨或涂料包含油组合物,所述油组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

[0037] 各个方面之一为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自植物。

[0038] 各个方面的另一个为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自非动物来源。

[0039] 各个方面的又一个为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自基因改性种子。

[0040] 本发明的其它方面为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中油组合物衍生自豆油或低芥酸菜子油。

[0041] 另一方面为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0042] 又一方面为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0043] 其它方面为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

[0044] 本发明的另一方面为包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中组合物中的一种或多种不饱和脂肪酸的双键基本环氧化,且其中组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

[0045] 本发明的又一方面为上述油组合物作为聚氯乙烯的增塑剂的用途。

[0046] 又一方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至

少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中干性油组合物衍生自植物。

[0047] 本发明的又一方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中干性油组合物衍生自非动物来源。

[0048] 其它方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中干性油组合物衍生自基因改性种子。

[0049] 又一方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 0.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,其中干性油组合物衍生自豆油或低芥酸菜子油。

[0050] 另一方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0051] 本发明的又一方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5 重量%至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5 重量%棕榈酸或其衍生物和至少 3.5 重量%亚油酸或其衍生物。

[0052] 另一方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5 重量%十八碳四烯酸或其衍生物。

[0053] 本发明的其它方面为包含颜料和干性油的油漆组合物或涂覆基底的方法,所述方法包括将涂料组合物应用在基底上,其中涂料组合物包含干性油组合物,所述干性油组合物包含至少一种具有 3 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,且其中干性油

组合物包含基于干性油组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20 重量% γ -亚麻酸或其衍生物。

[0054] 其它目的和特征将在下文部分明显且部分指出。

[0055] 具体描述

[0056] 高多不饱和脂肪酸 (PUFA) 油具有各种独特特性,使得它们理想地适用作各种组合物中的添加剂。例如环氧化高 PUFA 油可用作增塑剂。它们可特别地用作聚氯乙烯 (PVC) 的增塑剂。另外,高 PUFA 油可在各种涂料,特别是木产品的涂料中用作干性油。另外,高 PUFA 油可用于油墨组合物中。

[0057] 具有高浓度多不饱和脂肪酸的油

[0058] 在本发明的各种实施方案中,使用如下油组合物。这些油组合物可使用以下描述的方法环氧化并可用于所述各种涂料组合物中。

[0059] 在一些各种实施方案中,油组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少约 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物。在此实施方案中,油组合物衍生自基因改性种子。这些基因改性种子包括拟南芥 (*Arabidopsis*)、低芥酸菜子、胡萝卜、椰子、谷物、棉花、亚麻、亚麻仁、玉米、棕榈仁、花生、马铃薯、油菜籽 (rapeseed)、红花、大豆、向日葵和 / 或烟草。

[0060] 另外,本发明涉及包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少约 0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中所述组合物衍生自低芥酸菜子或大豆。

[0061] 在其它各种实施方案中,油组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少约 5.5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物,所述油组合物衍生自植物。

[0062] 本发明还涉及包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少约 5.5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物的油组合物,其中油组合物衍生自非动物来源。

[0063] 也使用包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物和至少 16.5、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多亚油酸或其衍生物的油组合物。

[0064] 在一些实施方案中,使用包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 5.5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、

31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多至少一种具有 4 个或更多个碳碳双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物、小于 14.5、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2 重量%或更少棕榈酸或其衍生物和至少 3.5、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多亚油酸或其衍生物的油组合物。

[0065] 同时,在其它实施方案中,本发明油组合物包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 7.5、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多十八碳四烯酸或其衍生物。

[0066] 在各种实施方案中,使用包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量至少 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 重量%或更多 γ -亚麻酸或其衍生物的油组合物。

[0067] 在其它实施方案中,使用包含基于组合物中的脂肪酸或其衍生物的总重量 4-20 重量% α -亚麻酸、4-20 重量% γ -亚麻酸和 1-40 重量%十八碳四烯酸或其衍生物的油组合物。

[0068] 示例性的具有 3 个或更多个双键的多不饱和脂肪酸或其衍生物为 ALA18:3($n=3$)、CLA(共轭亚油酸)(18:3)、GLA 18:3($n=6$)、十八碳四烯酸(SDA, C18:4)、二十碳四烯酸(ETA)、二十碳五烯酸(EPA; C20:5)、二十二碳五烯酸(DPA; C22:5)、二十二碳六烯酸(DHA)和花生四烯酸(AA; C20:4)。优选上述油组合物的多不饱和脂肪酸或其衍生物包含至少一种 ω -3 或 ω -6 脂肪酸,且优选包含 ω -3 十八碳四烯酸(SDA, C18:4)、 ω -3 二十碳四烯酸(ETA)、 ω -3 二十碳五烯酸(EPA; C20:5)、 ω -3 二十二碳五烯酸(DPA; C22:5)、 ω -3 二十二碳六烯酸(DHA; C22:6) 或 ω -6 花生四烯酸(AA; C20:4)。

[0069] 此部分中上述组合物还可包含 γ -亚麻酸或其衍生物(C- γ 18:3),或 DH- γ -亚麻酸(C-DH- γ 20:3)或其衍生物。

[0070] 另外,本发明所述油组合物可衍生自除黑加仑油、琉璃苣油、蓝蓟油、月见草油、醋栗油、大麻油或红加仑油外的植物油。此外,油的组合物可衍生自除鱼(例如油鲱、沙丁鱼、金枪鱼、鲑鱼、鲭鱼或鲱鱼)、海藻油或其它海产油外的油。产生具有 4 个双键或以上的油的藻类包括金藻、cryptophyte、硅藻(diatoms)和腰鞭毛虫(Behrens 和 Kyle, 1996: J. Food Lipids, 3: 259-272),包括衍生自隐甲藻(Cryptothecodinium cohnii)、菱形藻(Nitzschia sp.)、微绿球藻(Nannochloropsis)、舟形藻(Navicula sp.)、三角褐指藻(Phaedactylum)、紫球藻(Porphyridium)和裂壶藻(Schizochytrium)的油。

[0071] 另外,本发明所述油组合物可衍生自基因改性拟南芥、低芥酸菜子、胡萝卜、椰子、谷物、棉花、亚麻、亚麻仁、玉米、棕榈仁、花生、马铃薯、油菜籽、红花、大豆、向日葵和/或烟草。最后,上述油的组合物可为未共混油。

[0072] 油也可共混(如混合物)或互酯化以产生所需脂肪酸的适当组合,进而得到具有有利碘值(I.V.)或有利不饱和度的组合物。这些组合物可用于增塑剂或用于干性油。这些油共混物可由本发明所列油的组合,由单、二或三甘油酯油,或所需脂肪酸的酯制备。

[0073] 已表明人类可经由 Δ 6-去饱和路径由亚油酸(18:2)得到 γ -亚麻酸(18:3)合成 ω -6 多不饱和脂肪酸。同样相同 Δ 6-去饱和酶可将 α -亚麻酸(18:3)(一种 ω -3 脂

肪酸)转化成十八碳四烯酸(18:4)(保持其 ω -3官能的脂肪酸)。其它脂肪酸延伸和去饱和步骤产生花生四烯酸、二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸。生物合成AA和EPA的替代路径在一些有机体中进行。这里,LA和ALA首先分别具体延伸成二十碳二烯酸(EDA,C20:2 ω 6)和二十碳三烯酸(EtrA,C20:3 ω 3)。随后这些产物的 Δ^8 和 Δ^5 去饱和得到AA和EPA。

[0074] DHA和EPA也可通过聚酮化合物合成酶(PKS)路径由丙二酰基-CoA前体合成。Yazawa, *Lipids*(1996)31, S297-S300。

[0075] 近来的报道证明在拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)中用于多不饱和脂肪酸合成的这些 Δ^8 -去饱和路径的重构,以及通过分别连续转移和表达编码来自等鞭金藻(*Isochrysis galbana*)的 Δ^9 -特定延长活性(IgASE1)(Qi等, *FEBS Lett.* (2002)510,159-165)、来自小眼虫(*Euglena gracilis*)的 Δ^8 -去饱和酶(Eu Δ^8)(Wallis和Browse, *Arch. Biochem. Biophys.* J. (1999)365,307-316)以及来自高山被孢霉(*Mortierella alpina*)的 Δ^5 -去饱和酶(Mort Δ^5)(Michaelson等, *J. Biol. Chem.* (1998)273,19055-19059)的三种基因在转基因植物中AA和EPA的可察觉量的累积(Qi等, *Nature Biotechnol.* (2004)22,739-745)。另外,Abbadì等(*Plant Cell*(2004)16,1-15)已经报道了在转基因烟草(*Nicotiana tabacum*)和亚麻仁(*Linum usitatissimum*)中成功的 ω 3和 ω 6多不饱和脂肪酸的种子特定产生。Pereira等(*Biochem. J.* (2004)378(665-671))报道了在EPA生物合成中涉及的新型 ω -3脂肪酸去饱和酶。来自根据上列报告制备的有机体的提取多不饱和脂肪酸用于本发明。

[0076] 本发明各种油中的一些可从植物组织,包括植物种子组织中提取。可从其分离出多不饱和脂肪酸的植物包括具有天然水平多不饱和脂肪酸的植物以及基因工程化以表达升高水平的多不饱和脂肪酸的植物。具有天然水平多不饱和脂肪酸的植物的实例包括含油种子作物,如低芥酸菜子、红花和亚麻仁,以及例如亚麻、月见草(*Oenothera biennis*)、琉璃苣(*Borago officinalis*)和黑加仑(*Ribes nigrum*)、毛束草(*Trichodesma*)和蓝蓟的植物。已知某些苔藓如小立碗藓(*Physcomitrella patens*)天然产生可提取和纯化的多不饱和脂肪酸。作为其它实例,多不饱和脂肪酸组合物(例如包括十八碳四烯酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、 γ -亚麻酸、花生四烯酸、二高 γ 亚麻酸、二十二碳五烯酸和十八碳四烯酸)可由植物和/或例如利用美国专利号7,241,619;7,211,656;7,189,894;7,070,970;7,045,683;6,858,416;6,677,145;6,683,232;6,635,451;6,566,583;6,459,018;6,432,684;6,355,861;6,075,183;5,977,436;5,972,664;5,968,809;5,959,175;5,689,050;5,614,393;5,552,306;和5,443,974,以及WO 02/26946;WO98/55625;WO96/21022以及美国专利申请序列号2006/0265778;2006/0156435;20040078845;20030163845和20030082754(通过引用将现有参考文献结合在本发明中)的组合物和方法生产的重组植物(例如包括拟南芥、低芥酸菜子、胡萝卜、椰子、玉米、棉花、亚麻、亚麻仁、玉米、棕榈仁、花生、马铃薯、油菜籽、红花、大豆、向日葵、烟草及其混合)中提取。

[0077] 其它油组合物可由真菌中提取。可从其分离出多不饱和脂肪酸的真菌包括具有天然水平多不饱和脂肪酸的真菌以及基因工程化以表达升高水平的多不饱和脂肪酸的真菌。例如具有多不饱和脂肪酸(包括十八碳四烯酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、 γ -亚麻酸、花生四烯酸、二高 γ 亚麻酸、二十二碳五烯酸和十八碳四烯酸)的油可由真菌和/或例如利用美国专利号7,241,619;7,211,656;7,189,894;7,070,970;6,858,416;6,677,145;

6, 635, 451 ;6, 607, 900 ;6, 566, 583 ;6, 432, 684 ;6, 410, 282 ;6, 355, 861 ;6, 280, 982 ;6, 255, 505 ;6, 136, 574 ;5, 972, 664 ;5, 968, 809, 5, 658, 767 ;5, 614, 393 ;5, 376, 541 ;5, 246, 842 ;5, 026, 644 ;4, 871, 666 和 4, 783, 408, 以及 WO 02/26946 ;以及美国专利申请序列号 20040078845 ;20030163845 和 20030082754(通过引用将现有参考文献结合在本发明中) 的组合物和方法生产的重组真菌(包括例如酵母菌 (*Saccharomyces*) (包括中发酵度酿酒酵母 (*S. cerevisiae*) 和卡尔酵母 (*S. carlsbergensis*))、假丝酵母 (*Candida* spp.)、小克银汉霉 (*Cunninghamella* spp.) (包括雅致小克银汉霉 (*C. elegans*)、短刺小克银汉霉 (*C. blakesleeana*) 和刺孢小克银汉霉 (*C. echinulate*))、油脂酵母 (*Lipomyces starkey*)、解脂耶氏酵母 (*Yarrowia lipolytica*)、克鲁维氏酵母 (*Kluyveromyces* spp.)、汉逊酵母 (*Hansenula* spp.)、曲霉 (*Aspergillus* spp.)、青霉 (*Penicillium* spp.)、脉孢霉 (*Neurospora* spp.)、细丝水霉 (*Saprolegnia diclina*)、木霉 (*Trichoderma* spp.)、枝霉 (*Thamnidium elegans*)、毕赤酵母 (*Pichia* spp.)、腐霉菌 (*Pythium* spp.) (包括终极腐霉 (*P. ultimum*)、德巴利腐霉 (*P. debaryanum*)、畸雌腐霉 (*P. irregulare*) 和凋萎腐霉 (*P. insidiosum*)、破囊壶菌 (*Thraustochytrium aureum*) 以及被孢霉 (*Mortierella* spp.) (包括长孢被孢霉 (*M. elongata*)、微小被孢霉 (*M. exigua*)、喜湿被孢霉 (*M. hygrophila*)、拉曼被孢霉 (*M. ramanniana*)、拉曼被孢霉的变种 (*M. ramanniana* var. *angulispora*、*M. ramanniana* var. *nana*)、高山被孢霉 (*M. alpina*)、深黄被孢霉 (*M. isabellina*) 和葡萄酒色被孢霉 (*M. vinacea*))) 中提取。

[0078] 其它油组合物可由微生物中提取。可从其分离出多不饱和脂肪酸的微生物包括具有天然水平多不饱和脂肪酸的微生物以及基因工程化以表达升高水平的多不饱和脂肪酸的微生物。这种微生物包括细菌和蓝细菌。例如具有多不饱和脂肪酸(包括十八碳四烯酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、 γ -亚麻酸、花生四烯酸、二高 γ 亚麻酸、二十二碳五烯酸和十八碳四烯酸) 的油可由微生物和 / 或例如利用美国专利号 7, 189, 894 ;7, 070, 970 ;6, 858, 416 ;6, 677, 145 ;6, 635, 451 ;6, 607, 900 ;6, 566, 583 ;6, 432, 684 ;5, 972, 664 ;5, 614, 393 和 5, 552, 306, 以及 WO 02/26946 ;以及美国专利申请序列号 20040078845 ;20030180898 ;20030163845 和 20030082754(通过引用将现有参考文献结合在本发明中) 的组合物和方法生产的重组微生物(包括例如埃希氏菌、蓝细菌、乳酸杆菌和枯草杆菌) 中提取。

[0079] 另外, 油组合物可由藻类中提取。可从其分离出多不饱和脂肪酸的藻类包括具有天然水平多不饱和脂肪酸的藻类以及基因工程化以表达升高水平的多不饱和脂肪酸的藻类。具有天然水平多不饱和脂肪酸的藻类的实例包括三角褐指藻 (*Phaeodactylum tricornutum*)、隐甲藻 (*Cryptothecodinium cohnii*)、巴夫藻 (*Pavlova*)、等鞭金藻 (*Isochrysis galbana*) 和破囊壶菌 (*Thraustochytrium*)。例如具有多不饱和脂肪酸(包括十八碳四烯酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、 γ -亚麻酸、花生四烯酸、二高 γ 亚麻酸、二十二碳五烯酸和十八碳四烯酸) 的油可由藻类和 / 或例如利用美国专利号 7, 070, 970 ;7, 045, 683 ;6, 986, 323 ;6, 727, 373 ;6, 607, 900 ;6, 566, 583 ;6, 255, 505 ;6, 136, 574 ;5, 972, 664 ;5, 968, 809 ;5, 547, 699 和 5, 407, 957 ;以及美国专利申请序列号 20030180898 和 20030163845(通过引用将现有参考文献结合在本发明中) 的组合物和方法生产的重组藻类中提取。

[0080] 为制备上述油组合物,通常使用如下步骤加工种子油;预备、破裂和脱壳、调节、研磨、成片或压榨、提取、脱胶、精制、漂白和除味。这些步骤中的每一个将在下文中更详细地讨论。此讨论详述各个步骤的目前的商业方法。普通技术人员将了解所述步骤可组合、以不同顺序使用或改进。

[0081] 通常,预备步骤包括最初的种子清洁过程,其除去在种子收获和储存期间聚集的石块、泥土、枝条、幼虫、昆虫、金属碎片和其它碎屑。上述外来物质可通过包含负面影响其化学稳定性的化合物而影响最终种子油的品质。优选地,使用叶绿素含量降低、适当干燥和游离脂肪酸含量降低的成熟未破裂种子。

[0082] 在预备步骤之后,使种子破裂并脱壳。破裂和脱壳可以本领域熟知的多种方式实现。例如,可以用种子破裂机(seed cracker)使种子破裂和脱壳,其机械地使种子破裂并脱去外壳和产生一些碎屑。在破裂后,可以通过脱壳机使外壳和碎屑与种子肉分开。一方面,由于外壳和种子之间的密度差异,脱壳机可以使外壳与种子肉分离;外壳不像种子肉那么致密。例如,抽吸会使外壳与破裂的种子肉分开。脱壳降低粗纤维含量,同时增加被提取的种子肉的蛋白质浓度。任选地,在脱壳后,可以将外壳筛分以回收种子破裂中产生的碎屑。回收后,可以将碎屑加回到调节之前的种子肉中或者可将它们直接加入提取器中。

[0083] 一旦使种子破裂,可以任选地使种子肉的氧气暴露最小化,这将减少油氧化以及改善油品质。此外,本领域技术人员会理解氧气暴露的最小化可以在每一个随后公开的含油种子加工步骤中独立地发生。

[0084] 一旦使种子破裂并脱壳,将它们进行调节以使种子肉在进一步加工之前变柔软。此外,所述调节促进油体的裂开。通过在该阶段获得柔软的种子肉使得成片、磨碎或其它研磨技术方面的进一步加工更容易。通常,使得种子肉除去或添加湿气以达到6-14重量%湿气含量。如果除去湿气,则该过程称作烘烤或干燥,如果加入湿气,则该过程称作蒸煮或回火。通常,用蒸气将种子肉加热至40-90℃,该蒸气根据种子肉的湿气含量的调节方向是干燥的或是湿润的。在一些情形中,在使氧气暴露最小化的条件下或者对于PUFA含量高的种子而言在较低温度下进行调节步骤。

[0085] 一旦使种子肉经过调节,可以将它们研磨成所需的粒度或成片至所需的表面积。在某些情况下,成片或研磨在使氧气暴露最小化的条件下进行。进行成片或研磨以增加种子肉的表面积,以及使得油体裂开,由此促进更有效的提取。许多研磨技术是适宜的而且在本领域中是熟知的。选择研磨方法和磨碎种子的粒度时的考虑因素视该种子的含油量以及所需的种子肉或种子的提取效率而定,但是不限于此。当使种子肉成片时,片体通常约0.1-约0.5mm厚;约0.1-约0.35mm厚;约0.3-约0.5mm厚;或者约0.2-约0.4mm厚。

[0086] 任选地,在研磨种子肉之后,可以将它们压榨。通常,当种子肉的含油量大于该种子的约30重量%时,压榨种子肉。然而,可以压榨具有更高或更低含油量的种子。可以例如在液压机或机械螺杆中压榨种子肉。通常,在输入功后将种子肉加热到小于约55℃。当压榨时,将种子肉中的油压榨通过筛网,收集并进行过滤。经收集的油是初榨油。将来自压榨后的种子肉称作油饼;该油饼含油而且可以进行溶剂提取。

[0087] 在研磨、成片或任选的压榨之后,可以通过使种子肉或油饼与溶剂接触从中提取出油。优选地,在提取步骤中将正己烷或异己烷用作溶剂。通常,使溶剂在与油接触之前脱气。可以本领域熟知的多种方式进行提取。例如,提取可以是间歇或连续的工艺,理想地是

连续的逆流工艺。在连续的逆流工艺中,与种子肉接触的溶剂将油滤取入该溶剂中,进而提供越来越浓的油与溶剂混合物(即溶剂-油),同时使榨渣(marc)(即溶剂-固体)与降低浓度的油与溶剂混合物接触。在提取后,以本领域熟知的方式从油与溶剂混合物中除去溶剂。例如,可以将蒸馏、旋转蒸发或升膜蒸发器和汽提机用于除去溶剂。在除去溶剂后,如果粗制油仍然含有残留溶剂,可以将它在约 95℃和约 60mmHg 的降低压力下加热。

[0088] 上述经加工的粗制油包含可水合的和不可水合的磷脂。因此,通过加水以及根据磷脂浓度加热至约 40-约 75℃大约 5-60 分钟,使该粗制油脱胶以除去可水合的磷脂。任选地,可以加入磷酸和/或柠檬酸以将不可水合的磷脂转化成可水合的磷脂。磷酸和柠檬酸形成金属络合物,这降低与磷脂(金属络合的磷脂是不可水合的)结合的金属离子的浓度,因而将不可水合的磷脂转化成可水合的磷脂。任选地,在与水一起加热后,可以使该粗制油和水混合物离心分离以将油和水分开,接着除去含有可水合磷脂的水层。通常,如果在脱胶步骤中加入磷酸和/或柠檬酸,则使用约 1-约 5 重量%,优选约 1-约 2 重量%,更优选约 1.5-约 2 重量%。任选地通过在使其与油接触之前使水和磷酸脱气而进行该工艺步骤以除去氧气,进而使氧化最小化,从而使油质量最大化。

[0089] 此外,粗制油包含游离脂肪酸(FFA),其可以通过化学(如苛性碱)精制步骤除去。当 FFA 与碱性物质(如苛性碱)反应时,它们形成能够提取进入水溶液中的羧酸盐或皂类。因而,将粗制油加热至约 40-约 75℃以及在搅拌下加入 NaOH 并进行反应约 10-45 分钟。接着停止搅拌,继续加热,除去水层,处理中和的油以除去皂类。通过水洗油直至水层为中性 pH 为止,或者通过用二氧化硅或离子交换材料处理中和的油对所述油进行处理。在约 95℃和约 10mmHg 下干燥该油。在一些情形中,在将苛性碱溶液与油接触之前对其进行脱气。

[0090] 作为选择,除通过化学精制从油中除去 FFA 外,可以通过物理精制除去 FFA。例如,在除味期间可以物理精制该油。进行物理精制时,通过在低压和相对较高的温度下进行的真空蒸馏从油中除去 FFA。通常,FFA 具有比甘油三酯更低的分子量,因而 FFA 通常具有较低的沸点,以及基于该沸点差异和借助于用作共沸物或载气以从除味器中吹扫出挥发物的氮气或蒸汽汽提,可以使其从甘油三酯中分离。

[0091] 通常,当进行物理精制而不是化学精制时,改变油加工条件以达到相似的成品规格。例如,当在脱胶步骤中使用酸性水溶液时,由于较高浓度的不可水合的磷脂(其否则可以在化学精制步骤中除去),可能需要更高浓度的酸(例如,至多约 100%的更高浓度,优选约 50-约 100%的更高浓度)。另外,使用更大量的漂白材料(例如,至多约 100%的更大量,优选约 50-约 100%的更大量)。

[0092] 在漂白之前,可以将柠檬酸(50 重量%溶液)以约 0.01-约 5 重量%的浓度加入到经脱胶的油和/或经化学精制的油中。然后可以在约 35-约 65℃的温度和约 1-约 760mmHg 的压力下加热该混合物约 5-约 60 分钟。

[0093] 对经脱胶的油和/或经化学精制的油进行吸附处理(如漂白)以除去过氧化物、氧化产物、磷脂、角衣片(keratinoid)、chlorophylloid、有色体(colorbody)、金属以及在苛性钠精制步骤或其它加工步骤中形成的剩余皂类。漂白处理包括将经脱胶的油或经化学精制的油在约 0.1-约 200mmHg 的真空下加热并加入适于除去上述物质的漂白材料(例如中性土(通常称作天然粘土或漂白土)、酸活化土、活化粘土和硅酸盐)和助滤剂,随之将该混合物加热到约 75-125℃并将漂白材料与经脱胶的油和/或经化学精制的油接触约 5-50 分

钟。可能有利的是使漂白材料在其接触所述经精制的油之前脱气。所用漂白材料的量是约 0.25- 约 3 重量%，优选约 0.25- 约 1.5 重量%，更优选约 0.5- 约 1 重量%。加热后，对漂白油或者精制、漂白油进行过滤和除味。

[0094] 将漂白油或者精制、漂白油进行除味以除去具有强烈气味和味道的化合物以及剩余游离脂肪酸。通过在升高的温度下热漂白可以进一步减轻油的颜色。可以通过多种技术进行除味，包括间歇和连续的除味单元如间歇搅拌釜反应器、降膜蒸发器、刮膜蒸发器、填充塔除味器、塔板型除味器和回路反应器。通常，优选连续的除味工艺。通常，除味条件在约 160- 约 270℃和约 0.002- 约 1.4kPa 下进行。对于连续工艺，特别是在具有用于油横穿连续塔板的连续除味器中，优选在约 170- 约 265℃的温度下至多 2 小时的停留时间；在约 240- 约 250℃的温度下至多约 30 分钟的停留时间。除味条件可以使用载气以除去挥发性化合物（例如蒸汽、氮气、氩气或不会降低所述油的稳定性或品质的任何其它气体）。

[0095] 此外，当采用物理精制而不是化学精制时，在除味步骤中除去更大量的 FFA，以及改变除味器条件以促进游离脂肪酸的除去。例如，将温度提高约 25℃；可以在约 165- 约 300℃的温度下将油除味。特别地，可以在约 250- 约 280℃或者约 175- 约 205℃的温度下将油除味。另外，所述油在除味器中的保留时间增加至多约 100%。例如，保留时间可以小于约 1、5、10、30、60、90、100、110、120、130、150、180、210 或 240 分钟。另外，可以将除味器压力降低至小于约 3×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、 5×10^{-3} 、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 或 0.1kPa。除味步骤产生经精制、漂白和除味的（RBD）油。

[0096] 任选地，可以通过部分氢化和 / 或通过添加稳定剂或者通过最大限度地减小帮助保持油稳定性和品质的微量组分的除去或降解稳定 RBD 油。部分氢化通过减少包含在所述油中的脂肪酸的双键数目以及从而降低该油的化学反应性而使油稳定。然而，部分氢化会增加不希望的反式脂肪酸的浓度。

[0097] 稳定剂一般用于截取氧化过程中形成的自由基。稳定剂截取自由基由于可氧化更多脂肪酸单元的高度反应性的自由基的浓度降低而减缓油的氧化，该自由基变成更稳定的自由基或者重排变成稳定的分子。

[0098] 对于各个上述步骤，任选每一步中使对氧气的暴露最小化，任选地使对热的暴露最小化，任选地使对 UV 光的暴露最小化以及任选地在加工之前、期间或之后向种子肉或种子油中加入稳定剂。用于制备本发明油的这些和其它工艺改进在 2005 年 11 月 4 日提交的题为“油组合物的制备方法”的美国专利申请序列号 11/267,810 中得到描述和举例说明，通过引用将其作为整体结合到本文中。

[0099] 增塑剂 / 热稳定剂

[0100] 增塑剂为塑料中的添加剂，其将这些塑料软化以提供所需的柔性。增塑剂通过将其本身嵌入聚合物链之间，将它们隔开（增加“自由体积”），并因此显著降低塑料的玻璃化转变温度并使它更软而起作用。对于塑料如聚氯乙烯（PVC），加入的增塑剂越多，它的冷挠曲温度将越低。

[0101] 塑化的 PVC 和未塑化的 PVC 用于各种应用。基本未塑化的 PVC，通常称作硬质 PVC，用于管道工程、输送管和其中需要对化学物质具有高抗性的类似应用。塑化 PVC 广泛用于大量应用，包括膜、薄片、电缆覆盖物、模制品、固定产品、输送带、玩具和软管。塑化 PVC 还用作皮革的替代品且可用作衣服和各种家具的纤维。

[0102] 由于在通常的挤出工艺温度下, PVC 聚合物发生盐酸从不稳定 β 氢原子缓慢消去, 在 PVC 配制剂中需要热稳定剂。这导致形成独立的双键, 其后快速烯丙基活化的脱卤化氢导致深色共轭多烯的形成。如果不控制, 此分解为自催化的。

[0103] 增塑剂和热稳定剂水平根据份/100 树脂或 phr 量化。用于各种应用的典型配制剂在增塑剂手册 (Handbook of Plasticizers) (George Wypych 编辑, ChemTec Publishing, 2004) 中给出。例如, 用于地板应用的基础欧洲顶涂料配制剂包含 44phr 增塑剂和 2.4phr 环氧化大豆油以及锡稳定剂 (第 421 页)。对于需要更高柔性的应用, 将更高水平的增塑剂结合到配制剂中。例如对于柔性医药产品如 IV 管道和血袋, Wypych 列出了包含 120phr 增塑剂 (偏苯三酸三 2-乙基己基酯) 和 5phr 环氧化豆油以及其它微量组分的配制剂。

[0104] 未改性植物油与聚氯乙烯树脂非常不相容。然而, 植物油的某些改性衍生物如环氧化大豆油与 PVC 树脂相容且提供石油基增塑剂的替代品。此外, 植物油衍生自可再生来源即植物, 且不可能产生对与其组成中需要增塑剂的产品接触的人的生理扰乱或其它伤害的可能性。

[0105] 环氧化大豆油在高浓度具有与 PVC 树脂基质的弱相容性。通常, 如果环氧化大豆油超过总组合物的 5-15%, 则环氧化大豆油与 PVC 树脂不相容。由于主增塑剂通常显示为 PVC 基质的至多 50%, 必须改性有用的油以显著改善它与 PVC 树脂的相容性, 同时保持油的有利热稳定性。

[0106] 由于几个原因将本发明油组合物环氧化。首先, 通常植物油的脂肪酸酯最低程度地与 PVC 树脂相容 (即最低程度地可溶)。然而, 当将它们的长链脂肪酸基团环氧化时, 这些化合物变得与 PVC 相容。在本发明中, 通过基本完全酯化和基本完全环氧化提高油组合物与 PVC 树脂的相容性导致此材料在 PVC 树脂或基质中的低迁移和渗出速率。

[0107] 环氧化油组合物增塑剂的其它原因为环氧化物官能显著有助于 PVC 基质的热稳定性。市售环氧化大豆油通常以约 2-5% 的浓度用于 PVC 树脂中, 且在 PVC 基质中与认为是主热稳定剂的某些金属盐或有机稳定剂 (通常为苯) 组合用作助热稳定剂。在目前的工业配制剂中, 各种邻苯二甲酸酯化合物用作主增塑剂, 但不有助于热稳定性, 然而由于它的热稳定功能而仅包含通常的环氧化大豆油。

[0108] 可通过通常在惰性气氛中使油与甲酸和过氧化氢在酸树脂的存在下结合将上述油组合物环氧化。油中脂肪酸的双键的环氧化随时间进行, 优选反应一完成, 油组合物中的双键就基本环氧化。

[0109] 本发明提供油组合物, 所述油组合物通常单独用作主增塑剂以及实现作为主增塑剂和热稳定剂的双重作用。在可选择的实施方案中, 可加入金属盐以进一步增强热稳定性。当本发明植物油或大豆油衍生的增塑剂以 PVC 基质重量的 15% 以上, 优选 20% 以上, 最优选约 30% 以上的浓度与 PVC 树脂共混时, 这些材料为有效的主增塑剂和热稳定剂。本发明增塑剂的上限为 PVC 基质重量的约 150%。由于这些材料提供的高环氧化物浓度, 与金属皂类组合的这些材料高度有效地作为热稳定剂。通常所述材料可不与金属盐组合使用且仍为有效的热稳定剂。

[0110] 除上述增塑剂外, 本发明塑化聚氯乙烯数值的组合物可根据需要与各种添加剂配制。例如, 有助于改善性能如热稳定性、润滑性、耐候性等的添加剂由如下例示: 作为稳定剂的金属皂类如硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸铅、硬脂酸钡、硬脂酸镉等, 硫酸三铅、亚磷酸二

铅,有机锡化合物如二月桂酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、硫醇二正辛基锡、硫醇二甲基锡等,作为润滑剂的酯如硬脂酸丁酯,脂族酸酰胺如亚乙基双硬脂酰胺,高级脂肪酸如硬脂酸和聚乙烯蜡,填料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、防雾剂、颜料、染料、交联助剂等。

[0111] 如本发明所用术语“聚氯乙烯”(PVC)意欲涵盖本领域普通技术人员已知的那些氯乙烯均聚物和共聚物树脂。通常而言,意欲涵盖氯乙烯的共聚物(含有单体如乙酸乙烯酯、丙烯、乙烯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯和其它烯属不饱和单体)。如本发明所用术语“聚氯乙烯”意欲涵盖本领域普通技术人员已知的那些氯乙烯均聚物和共聚物树脂。通常而言,意欲涵盖氯乙烯共聚物(含有至多约 20% 单体如乙酸乙烯酯、丙烯、乙烯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯和其它烯属不饱和单体)。

[0112] 干性油

[0113] 干性油为在曝露于空气下一段时间以后硬化成坚韧固体膜的油。尽管称为干性油,但所述油不通过水或其它溶剂的蒸发硬化,而是通过其中从环境中吸收氧气的化学反应(自氧化)硬化。干性油为油漆和许多清漆的关键组分。一些常用干性油包括亚麻子油、桐油、罂粟子油、紫苏子油和核桃油。

[0114] 油的“干燥”、硬化或更适当地固化为自氧化形式的放热反应的结果。在此过程中,氧气将烃链氧化,进而引发一系列化学反应。因此,油聚合,交联,且在相邻分子之间形成键,进而产生聚合物网络。在概念上,此网络借助各个无规互锁的股熔合成块,或在清漆和油漆的情况下熔合成固体膜而形成。随着时间过去,此网络可发生进一步改变。网络中的某些官能团离子化,且网络从由非极性共价键保持在一起的体系转变为由这些官能团与存在于颜料中的金属离子之间的离子力控制的体系。

[0115] 植物油由脂肪酸的甘油酯组成,所述脂肪酸为具有端羧基的长烃链。在油自氧化中,氧气通常在烯丙属氢(与双键相邻的碳原子上的氢)的位置上侵袭烃链。这产生自由基,具有不成对电子的物质,这使得它具有高反应性。接着发生一系列加成反应。每个步骤产生其它自由基,其然后参与进一步聚合。当自由基碰撞时,所述过程最后终止,它们的不成对电子结合形成新键。聚合阶段进行几天至几星期,且使得膜干燥能触摸。

[0116] 由于本发明油组合物高度不饱和,它们可用作干性油。通常,这些油以至多 100 重量%的浓度用于涂料组合物(例如油漆、清漆等)中。在各种配制剂中,涂料组合物可包含低浓度的颜料和其它添加剂。在那些配制剂中,干性油的浓度将因此降低。

[0117] 在各个实施方案中,将干性油煮沸,其加热油,同时鼓氧气以通过预氧化油加速干燥过程。也可加入氧化催化剂,通常为金属环烷酸盐以促进固化。

[0118] 在标准测试条件下,上述油组合物甚至不煮沸也表现良好。另外,通过加入 0.08% 钴(作为环烷酸钴),未煮沸的 20% 十八碳四烯酸豆油组合物在与市售用钴和锰促进的煮沸亚麻子油相近的时间内干燥。

[0119] 这些干性油可用作醇酸油漆的组分。醇酸(聚酯)油漆为本领域熟知,且例如由 Belder 等在美国专利号 4,299,742 中教导。这些醇酸油漆可包含例如:(1) 45-85 重量%干性油组分,或不饱和脂肪酸组分,例如在上述油组合物中发现的脂肪酸,(2) 10-30 重量%多元醇如丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等,(3) 10-25 重量%多羧酸,例如邻苯二甲酸或酐、马来酸或酐等,(4) 环氧烷,如果需要水基油漆,和(5) 适合的乳化剂和溶剂。

[0120] 当高度不饱和干性油参与与其它乙烯属单体的自由基均聚或共聚时,形成有用的

涂料、油墨、密封剂或粘合剂。取决于意欲的用途,聚合可在溶剂不存在下(本体)、在溶液或含水乳液中进行。因此,例如如果包含上述高度不饱和干性油的液体组合物为原地聚合并固化的无溶剂油墨时,将优选本体聚合。本体聚合的又一应用为在无溶剂涂料、密封剂或粘合剂配制剂中作为活性稀释剂。用高度不饱和干性油制备的乳液共聚物用于许多应用中,包括油漆、油墨、密封剂和粘合剂。这些体系中高度不饱和干性油的存在赋予在环境条件下氧化固化的能力,以提供对溶剂和水的抗性以及降低的临界成膜温度。

[0121] 油墨组合物和印刷制品

[0122] 本发明的一个方面涉及包含本发明所述油组合物的油墨或涂料组合物。适于各种印刷应用包括报纸的油墨可使用本发明所述油组合物配制,但需要提高油的粘度。可加入各种烃树脂以提高粘度。或者,可将油热处理(或“稠化”)以通过使油的双键反应使不饱和和脂肪酸低聚而提高粘度。

[0123] 油墨组合物的实施方案可含有稠化的油且包含树脂以提高粘度,油墨组合物包含基于油墨组合物的总重量约 30- 约 65 重量%油组合物。此油墨组合物还可包含基于油墨组合物的总重量约 5- 约 30 重量%颜料。另外,此油墨组合物还可包含基于油墨组合物的总重量约 15- 约 30 重量%烃树脂。在一些情况下,由于它比通常的商业豆油干燥更快,在此类油墨配制剂中优选 SDA 豆油。

[0124] 除上述油组合物组分外,油墨组合物还可包含常规印刷油墨组合物的通常组分,例如颜料、染料、表面活性剂、蜡、粘合剂、增稠剂、稳定剂、交联剂和本领域已知的其它添加剂。特别地,组合物可包含树脂。树脂有助于印刷油墨的粘性、膜完整性和内聚性能。通常的印刷油墨树脂为松香衍生的树脂,特别是松香和改性松香的酯、合成松香改性的烃树脂、环化橡胶、衍生自 Gilsonite 的树脂及其组合。如技术人员所理解,用于印刷油墨组合物中的具体树脂的选择将基于所需最终产品如印刷材料的所需性能进行。

[0125] 本发明印刷油墨载色料的树脂为衍生自松香的那些,特别是松香的脂,更特别为酚改性的松香的酯、松香加合物的酯和二聚松香的酯,最特别是酚改性的松香的酯。所有这些树脂为市售的,例如酚改性的松香的酯以商标 PENTALYN 802A(Hercules Inc.)、KRUMBHAAR K-2300(Lawter International, Inc.) 和 SETALIN F-340(Akzo Coatings Inc.) 可得。松香加合物的酯以商标 PENTALYN G、PENTALYN X 和 PENTREX 816(所有来自 Hercules Inc.) 以及 KRUMBHAAR K-333(Lawter International, Inc.) 可得,而二聚松香的酯以商标 PENTALYN K(Hercules Inc.) 可得。

[0126] 油墨组合物还可包含流变改进剂如胶凝剂以帮助降低印刷油墨的起雾性能并有助于加速凝固印刷油墨以及控制油墨的流动性能。这种胶凝剂通常为铝的有机金属化合物或聚酰胺树脂。油墨组合物的优选胶凝剂为铝的有机金属化合物,特别是铝皂类、铝醇盐或氧基丙烯酸铝(oxyaluminumacylate),最优选氧基丙烯酸铝如氧基辛酸铝。当在油墨组合物中使用胶凝剂时,组合物理想地在惰性气氛下制备,将胶凝剂用溶剂预先稀释并将预先稀释的胶凝剂缓慢加入油墨组合物的其它组分中。

[0127] 当油墨组合物包含热处理过的油时,油墨组合物包含基于油墨组合物的总重量约 70- 约 94 重量%热处理过的油组合物。此油墨组合物还包含基于油墨组合物的总重量约 4- 约 30 重量%颜料。由热稠化过的油配制的油墨的制备和所需性能由 Erhan 和 Bagby 描述于美国专利 5,122,188 中。可通过在约 300- 约 335℃ 的温度下加热将油组合物加热处

理。如在实施例中所所述,使用包含约 20 重量%十八碳四烯酸的油组合物能使热稠化在比使用常规豆油更少的时间和/或在更低的温度下实现,进而产生颜色更浅的产物。在黑色油墨的情况下,炭黑(例如来自 Cobot Corp. 的 Elftex 炭黑)可用作颜料且可将至多约 1 重量%稳定剂(优选 BHT(丁基化羟基甲苯))加入油墨组合物中。根据 Erhan 和 Bagby,黑色胶印新闻墨的粘度为约 13-约 24 泊,对于黑色凸版印刷油墨为约 5-约 12 泊。当颜料浓度降低时,应提高印刷油墨载色料的粘度以保持可接受的油墨粘性和粘度。胶印油墨的粘性值为约 3.5-约 4.8g-m,对于凸版印刷油墨为约 2.6-约 3.4g-m。在一些情况下,由于它比常规豆油更快速地(或在更低的温度下)提高粘度,在这种油墨中优选 SDA 豆油(高度不饱和油)。

[0128] 可将稳定剂加入油墨组合物中以延缓自氧化以防止载色料和印刷油墨过早起皮。

[0129] 可加入一种或多种干燥催化剂以帮助油墨组合物氧化干燥。这种干燥催化剂优选为具有良好油溶性的金属羧酸盐或醇盐,特别是钴和锰金属化合物。金属干燥催化剂为市售的。优选的催化剂为溶于油容性溶剂中的钴和锰化合物的混合物,例如 Octa Soligen 36,由 Borchers, Langenfeld,德国可得的包含 10%金属(3.75% Co+6.25% Mn)的金属醇盐的矿物油溶液。

[0130] 本发明所述油墨组合物可以常规方式通过将本发明所述组分混合以形成均匀混合物而制备。特别地,当油组合物和颜料为油墨组合物的主要组分时,将油组合物和颜料一起混合并将各种任选添加剂(如干燥催化剂、胶凝剂等)加入混合物中并充分混合。当油组合物、树脂和颜料为油墨组合物的主要组分时,可将油组合物和树脂混合并加热至树脂的软化点。一旦树脂与油组合物完全混合,就可搅拌加入颜料。

[0131] 包含 SDA 的油墨组合物适用于各种印刷方法如石版印刷、胶版印刷、凹版、胶印凹版、凸版印刷、苯胺印刷、喷墨、递纸印刷或凹板印刷。优选本发明所述油墨组合物用于胶版印刷。

[0132] 使用油墨组合物的印刷方法还可包括本领域已知的固化方法。此固化方法可包括加热印刷油墨膜。此固化或加热还可包括辐射固化,例如 UV 辐射、电子束照射等。油墨组合物还可另外包含光引发剂。光引发剂由 Leach 和 Pierce 描述于第 643-650 页上。通常的光引发剂为二苯甲酮、苯偶姻或苯乙酮的衍生物。

[0133] 用于印刷方法或印刷制品的基底可为纤维素基底。在其它情况下,基底可为聚合物膜。当基底为纤维素基底时,它可由纸制成,它可含有再循环纤维,它可为织造或非织造基底。在某些情况下,印刷基底为新闻纸。

[0134] 在各种印刷方法和印刷制品的一些中,印刷可包括在基底上沉积不连续膜。当基底上存在不连续膜时,膜可产生半色调图像。在其它情况下,印刷还可包括将多种油墨或涂料应用在基底上。这些多种油墨或涂料可含有多种颜色。所述多种油墨或涂料还可含有至少一种有色油墨和至少一种套印清漆。在某些情况下,印刷方法或印刷制品具有套印清漆。

[0135] 在各种情况下,油墨组合物可为 EB 固化油墨、混合油墨、UV 固化油墨、热固油墨或冷固油墨。优选油墨组合物为新闻纸油墨。这些种类的油墨组合物描述于美国专利号 5,178,673、6,200,372、6,646,025、5,552,467 和 6,730,153;美国公开申请号 2006/0079607、2007/0289488、2007/0275258 和 2007/0263060;和 W006/042038 中。热固油墨和配制剂在印刷油墨手册(The Printing Ink Manual),第 5 版,R.H. Leach 和

R. J. Pierce 编辑, Springer, Dordrecht, 荷兰, 2007, 第 390-431 页中讨论。

[0136] 油墨组合物可用于制备糊状印刷油墨, 所述印刷油墨通过氧化作用固化, 然后干燥。当将这种油墨印刷在多孔基底如纤维素基底(例如纸)上时, 当溶剂通过毛细作用透过基底时发生固化, 进而将固体, 特别是树脂和颜料留在基底表面上。油墨膜然后通过存在于油墨组合物组分中的可氧化基团的氧化而干燥。这种可氧化基团包括不饱和键如碳-碳双键和碳-氧双键(醛和酮)以及羧酸基团和羟基。

[0137] 定义

[0138] 当油的脂肪酸的双键总数的至少 50%、70%、75%、80%、85%、90%、95% 或更多环氧化时, 油组合物基本环氧化。优选当双键总数的至少 75% 环氧化时, 油基本环氧化。

[0139] 已详细描述本发明, 明显的是在不偏离所附权利要求定义的本发明范围的情况下, 改进和变化形式是可能的。

实施例

[0140] 提供如下非限定性实施例进一步阐明本发明。

[0141] 实施例 1: 富含 γ 亚麻酸 (GLA) 的低芥酸菜子油的环氧化

[0142] 进行通过甲酸和酸性形式的离子交换树脂催化的富含 γ 亚麻酸 (GLA) 的低芥酸菜子油的环氧化。低芥酸菜子油由适合的低芥酸菜子提取并使用上述条件加工。进行 4 个类似反应。环氧值根据 AOCS Official Method Cd9-57 (1997 年再通过) 通过在乙酸中用 HBr 滴定测定。

[0143] GLA 低芥酸菜子油的脂肪酸组成如下。

[0144] C14:0 = 0.07%

[0145] C16:0 = 4.71%

[0146] C16:1 = 0.21%

[0147] C18:0 = 3.57

[0148] C18:1 = 29.7%

[0149] C18:2 = 25.41%

[0150] C18:3n6 = 30.64%

[0151] C18:3n3 = 1.3%

[0152] C20:0 = 1.1%

[0153] C20:1 = 0.9%

[0154] C22:0 = 0.5%

[0155] 如下程序描述操作 B, 但所有 4 个操作以相同方式进行, 不同之处在于反应时间和催化剂水平的微小改变。这些改变和产生的油的环氧浓度列在表中。在两个操作中, 环氧值在过夜运行之后测定。在反应的第一阶段, 将 Dowex C-211H⁺ 形式, 16-50 目球珠 (J. T. Baker, 湿, 如收到) 在 Buchner 漏斗中用去离子水冲洗并在 80°C 下在 24" Hg 真空下用氮气吹扫干燥过夜。将 125.4g GLA 低芥酸菜子油、5.0g 88% 甲酸 (Fisher Scientific)、74g 50% H₂O₂ (1.4 当量) 和 12.0g 干树脂珠加入 250mL 装有搅拌子的夹套烧杯中。当在氮气气氛下搅拌混合物过夜时, 将冷却剂 (30°C) 循环。在 25 分钟内温度达到 32°C。在搅拌 15 小时以后, 温度为 31°C, 在粗烧结的 Buchner 漏斗中过滤橙色反应混合物, 然后与 30g

NaCl 在 200ml 水中的溶液一起加入分液漏斗中。摇动烧瓶, 排出含水层, 除将少量离心用于环氧值分析外, 使油层返回夹套烧杯中。

[0156] 在反应的第二阶段中, 使树脂催化剂与环氧化油一起返回夹套烧杯且将 35℃ 冷却剂循环。加入 50% H_2O_2 (37g, 0.7 当量) 和 88% 甲酸 (5.0g) 并将混合物在氮气气氛下磁力搅拌。温度在 25 分钟以后达到最高点 38.5℃, 在 1.5 小时以后降至 37℃, 在 4 小时以后降至 36℃。在 35.7℃ 的温度下 6 小时以后, 粘度看起来提高且颜色褪去。此时, 将反应混合物过滤至含有 $30\text{gNa}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 200ml 水中的溶液的吸滤瓶中。使用分液漏斗分离含水层, 并将无色油相放在 4000rpm 的离心机上 20 分钟。

[0157]

操作	所用油 (g)	回收的油 (g)	甲酸(g 第一阶段 /g 第二阶段)	树脂 (g)	操作时间 (小时)	环氧值(过夜/最终)
A	122.1	100.6	5/5	12	17, 3.5	--/7.45%
B	125.4	98.7	5/5	12	15, 6	--/7.71%
C	128.7	103.9	6/5	15	14.5, 6.5	6.65%/7.80%
D*	126.1	112.6	5/7	12	14.5, 4	6.20%/7.66%

[0158] *备注: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 250ml 水中的量由 30g 提高至 40g 以中和在第二阶段中提高的甲酸。

[0159] 实施例 2: 富含十八碳四烯酸 (SDA) 的豆油的环氧化

[0160] 实施例 1 的程序用于将包含 11% SDA (十八碳四烯酸) 的 SDA 豆油环氧化。所用油的组成和反应条件与得到的环氧值一起在下表中给出。

[0161]	脂肪酸组成(FAC, %)	
	C14:0(肉豆蔻酸)	0.10
	C16:0(棕榈酸)	12.07
	C16:1(反十六烷酸)**	0.01
	C16:1 n7(棕榈油酸)	0.11
	C17:0(十七烷酸)	--

[0162]

C18:0(硬脂酸)	4.19
C18:1(反十八碳烯酸)	0.07
C18:1 n9(油酸)	17.92
C18:1(十八碳烯酸)	1.46
C18:2(反十八碳二烯酸)	0.13
C18:2 n6(亚油酸)	35.21
C18:3(反十八碳三烯酸)	0.40
C18:3 n6(γ 亚麻酸)	4.91
C18:3 n3(α 亚麻酸)	10.13
C18:4(反十八碳四烯酸)	0.28
C18:4 n3(十八碳四烯酸)	11.43
C20:0(花生酸)	0.41
C20:1 n9(二十碳烯酸)	0.36
C20:2 n6(二十碳二烯酸)	0.00
C22:0(山嵛酸)	0.35
C24:0(二十四烷酸)	0.13
其它	0.35
合计	100.0

[0163]

颜色(5.25'')**	1.4Y 0.0R
叶绿素, ppm	0.0
柠檬酸, ppm	<10

生育酚(ppm)	
α	151
γ	683
δ	102
合计	936

[0164]

操作	所用油 (g)	回收的 油(g)	甲酸(g 阶段/g 阶段)	第一 第二 脂 (g)	T(°C)	操作时间 (小时)	环氧值(过夜/最 终)
A	127.2	108.0	6/5	12	30/35	17, 3.5	7.15%/7.92%
B	131.7	95.6	5/5	10	30/35	16, 5.7	6.00%/7.95%
C	126.1	115.0	6/5	12	30/30	24/3.0	7.81%/8.02%
D*	125.9	107.4	6/5	12	30/30	21/4.0	7.47%/7.75%
E*	129.0	129.5	6/5	12	30/30	25/4.2	--/7.98%

[0165] *在操作 D 的第一阶段以后取出约 6g 环氧化油以测定环氧水平,但稍后将其加入操作 E 的第二阶段中。

[0166] 实施例 3:具有 30%十八碳四烯酸(SDA)的基因改性豆油的环氧化

[0167] 将豆油通过与实施例 1 相同的程序环氧化。50% H₂O₂ 的用量在第一步中稍微提高至 85g,在第二步中提高至 40g。其它条件在下表中给出,所述表还表明实现了 9%的环氧水平,满足环氧化亚麻子油的商业规格。

[0168] 油的组成如下。

[0169]

脂肪酸组成 (FAC, %)	
C14:0(肉豆蔻酸)	0.07
C16:0(棕榈酸)	12.4
C16:1(反十六烷酸)	0.01
C16:1n7(棕榈油酸)	0.12
C17:0(十七烷酸)	0.13
C18:0(硬脂酸)	4.14
C18:1(反十八碳烯酸)	0.07
C18:1n9(油酸)	14.6
C18:1(十八碳烯酸)	1.34
C18:2(反十八碳二烯酸)	0.12
C18:2n6(亚油酸)	18.5
C18:3(反十八碳三烯酸)	0.3
C18:3n6(γ 亚麻酸)	7.29
C18:3n3(α 亚麻酸)	10.5
C18:4(反十八碳四烯酸)	0.35
C18:4n3(十八碳四烯酸)	28.7
C20:0(花生酸)	0.37
C20:1n9(二十碳烯酸)	0.26

C20:2n6(二十碳二烯酸)	0.04
C22:0(山萘酸)	0.32
C22:1(芥酸)	—
C24:0(二十四烷酸)	0.05
其它	0.37
合计	100.1

[0170]

操作	所用油(g)	H ₂ O ₂ (g)	回收的油	甲酸(g 第一阶)	树脂	温度 (°C)	操作 时间	环氧值(过 夜/	颜色
----	--------	-----------------------------------	------	--------------	----	------------	----------	-------------	----

[0171]

			(g)	段/g 第 二阶段)	(g)		(小时)	最终)	
A	126.1	85/40	103.8	7/5	12	28-30/30	18, 2.5	8.85%/ 9.09%	浅黄 色
B	115.9	80/40	106.0	6/5	10	25-27/30	22, 1.5	8.83%/ 9.23%	浅橙 色
C	123.1	80/40	109.6	6/5	10	25/30	18, 2.9	8.05%/ 8.94%	浅橙 色
D	119.6	80/40	108.3	6/5	10	25-27/30	17, 4	8.12%/ 9.14%	浅黄 色
E	116.3	80/40	100.2	7/5	10	25-27/30	18, 4.8	--/9.01%	浅黄 色

[0172] 实施例4:聚氯乙烯配制剂

[0173] 将聚氯乙烯树脂与环氧化植物油和用于制备塑料膜的配制剂的其它组分混合。下表给出了配制剂以及使用邻苯二甲酸二异辛基酯(DOP)的对照配制剂。

[0174] 具有环氧化植物油的配制剂

[0175]

功能	所用材料	质量(g)	负载(phr)
PVC 树脂	GEON 471 树脂	200	100
增塑剂	无		
氧化稳定剂	Ackrostab BZ-5043	6	3
热稳定剂/润滑剂	硬脂酸钙	4	2
环氧化 SDA 豆油	来自实施例2的样品	80, 120, 200	40, 60, 100

[0176] 具有邻苯二甲酸二辛基酯 (DOP) 的配制剂

[0177]

功能	所用材料	质量(g)	负载(phr)
PVC 树脂	GEON 471 树脂	200	100
增塑剂	DOP	80, 120, 200	40, 60, 100
氧化稳定剂	Akrostat BZ-5043	6	3
热稳定剂/润滑剂	硬脂酸钙	4	2

[0178] 配制剂组分的来源如下:PVC树脂:GEON 471,来自PolyOneCorporation of Avon Lake Ohio的通用树脂;邻苯二甲酸二辛基酯(邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯),Spectrum Chemical, Gardena, CA,产品D1049;硬脂酸钙:Spectrum Chemical, Gardena, CA,产品C1131(描述为钙与由食用来源得到的固体有机酸的混合物的化合物,且主要由可变比例的硬脂酸钙与棕榈酸钙组成);和氧化稳定剂:Akrostat BZ-5043,Akzo Nobel,New Brunswick,NJ。

[0179] 膜使用40、60和100phr负载的如前述实施例中制备的环氧化GLA低芥酸菜子油和SDA豆油制备。用于配制剂的来自实施例1的GLA低芥酸菜子油母料的环氧值为7.74%。测得来自实施例2的环氧化SDA豆油的母料具有7.82%的环氧值。将PVC树脂与硬脂酸钙预混合。将液体成分、环氧化油、Akrostat BZ-5043与邻苯二甲酸二辛基酯在单独的瓶中组合。将固体和液体保持在84℃的炉中并恰在加入混合机中以前取出。

[0180] 混合在装配有夹套混合室和扭矩计的Readco 1夸脱曲拐式搅拌机中进行。通过循环91℃乙二醇与水的混合物加热夹套。用Yokogawa数据采集模块记录扭矩和室温度。共混在80℃的温度下在混合室内部进行。加入200g PVC树脂与4.0g硬脂酸钙的混合物并在40rpm下搅拌几分钟以使温度平衡。然后一次性加入所有液体并继续混合10-14分钟。在液体加入以后,扭矩提高,然后稳定。当吸收液体时,看到树脂变软,其中较高增塑剂水平导致提高的松软。

[0181] 实施例5:塑料膜

[0182] 将实施例4制备的共混粉末(40g)均匀涂布在内部尺寸为5平方英寸的304不锈钢相框模具上。将顶部正方形放在顶部并将模具插入170℃定点加热的Carver液压机中。在应用45klpbs压力以前,将模具保持在压机上约1分钟直至它触摸非常热。块温度(Block temperature)在此点下降,然后开始再次上升。压制期间平均温度为约160℃。从压机中排出几克粉末,但膜总是填充模具。

[0183] 实施例6:塑料膜的机械性能

[0184] 提供实施例5制备的膜的机械性能。狗骨式冲模用于从膜的透明、塑化部分中剪切出样品。狗骨为6.5cm长,且经其大部分长度的宽度为1cm,在中间变窄至0.121英寸(3.07mm)。窄部分的确切尺寸用测微计测量。使用Sintech 1/G拉伸测试仪测量塑化膜的机械性能。每个膜在环境温度下测试两次。除邻苯二甲酸二辛基酯对照以及实施例1和2中所述环氧化GLA和SDA油外,配制衍生自相同11%SDA油但仅具有7.1%环氧值的其它油并以相同方式测试。下表给出测试两次的塑料的模量和断裂伸长。

[0185] 100phr 增塑剂

[0186]

增塑剂	模量(psi)	%断裂应变
邻苯二甲酸二异辛基酯	946, 974	345, 162
7.1%环氧值环氧化 SDA 豆油	1303, 1108	242, 275
7.8%环氧值环氧化 SDA 豆油	1126, 1168	268, 290
环氧化 GLA 低芥酸菜子油 7.7%环氧值	1229, 1244	224, 313

[0187] 60phr 增塑剂

[0188]

增塑剂	模量(psi)	%断裂应变
邻苯二甲酸二异辛基酯	2290, 2015	293, 235
7.1%环氧值环氧化 SDA 豆油	3682, 3295	135, 196
7.8%环氧值环氧化 SDA 豆油	5754, 5397	185, 189
环氧化 GLA 低芥酸菜子油 7.7%环氧值	5976, 5415	139, 199

[0189] 实施例 7 :SDA 豆油作为干性油

[0190] ASTM 方法 D 1640-95 用于将 20% SDA 豆油与常规豆油和亚麻子油进行比较。该方法由将油的薄膜涂布在载玻片上构成,将载玻片在室温和室内光下通风。实验在衬有织物的罩中进行,这是由于与室内光不同,罩中的荧光是连续亮着的。文献建议使用任选通过加入 1,10-菲咯啉增强的环烷酸钴引发剂(6%,如收到),油中最终钴浓度为约 0.1 重量%。见 W. H. Canty, G. K. Wheeler 和 R. R. Myers, Ind. Eng. Chem., 1960, 52, 67-70。环烷酸钴由 Alfa Aesar, 货号 40387 得到。

[0191] 测试如下油:(1)Wesson 植物油,未掺杂的;(2)来自新瓶中的 Parks 煮沸亚麻子油(标签显示存在新癸酸和 2-乙基己酸钴和锰);和(3)20% SDA 豆油。20% SDA 豆油由种子中提取并在上述条件下加工,且具有如下脂肪酸组成。

[0192]	C16(棕榈酸)	12.7
[0193]	C18(硬脂酸)	3.755
[0194]	C18:1n9(油酸)+C18:1n7	16.685
[0195]	C18:2n6(亚油酸)	30.045
[0196]	C18:3n6(γ -亚麻酸)	5.535
[0197]	C18:3n3(α -亚麻酸)	11.28
[0198]	C18:4n3(十八碳四烯酸)	19.225

[0199] 制备三种油的几个载玻片。18 小时以后,三个亚麻子油载玻片是干燥的。制备亚麻子油的又三个载玻片。第二组亚麻子油样品的结果为:

[0200] 具有 Co 和 Mn 的亚麻子油

[0201]

时间(小时)	膜 1	膜 2	膜 3
2	未干燥	未干燥	未干燥
4	未干燥	未干燥	未干燥
6	未干燥	未干燥	未干燥
8	未干燥	干燥	未干燥
24	干燥	干燥	干燥

[0202] 未掺杂的 SDA 油

[0203]

时间(天)	膜 1	膜 2	膜 3	膜 4	膜 5
1	未干燥	几乎干燥	未干燥	未干燥	几乎干燥
2	几乎干燥	几乎干燥	几乎干燥	几乎干燥	几乎干燥
3	一些压痕	无压痕	一些压痕	轻微压痕	无压痕
5	干燥	干燥	轻微压痕	干燥	干燥

[0204] 没有 Wesson 豆油样品在 4 天以后干燥,但是,令人惊讶的是在 7 天以后一个样品几乎干燥。另外,通过将 0.0213g 在矿物油精中的 Alfa Aesar 环烷酸钴用 SDA 豆油稀释至 1.6657g 制备 0.08 重量% Co SDA 豆油,进而提供 0.77% Co 溶液。混合物明显为紫色。用 SDA 豆油进一步稀释提供 0.04%和 0.02%溶液。制备每种混合物的三个载玻片。

[0205] 掺杂有环烷酸钴的 SDA 豆油的干载玻片数(在 3 个当中)

[0206]

时间(天)	0.02% Co	0.04% Co	0.08% Co
1	1-轻微干燥	1-几乎干燥	1-干燥
	2-轻微干燥	2-几乎干燥	2-干燥
	3-轻微干燥	3-几乎干燥	3-干燥
2	1-干燥*	1-完全干燥	1-完全干燥
	2-干燥*	2-完全干燥	2-完全干燥
	3-干燥*	3-完全干燥	3-完全干燥

[0207] *比 0.04%和 0.08% Co SDA 稍微更软。

[0208] 掺杂有钴的 20% SDA 豆油在与商业亚麻子油产品相近的时间内干燥,甚至在不煮沸的情况下。没有观察到颜色,这建议 SDA 豆油可用于配制商业上可行的干性油。

[0209] 实施例 8:热处理过的 SDA 豆油和商业豆油

[0210] 在外部颈上将 500mL 3 颈烧瓶装配与氮气室和真空连接的旋塞适配器。加入 Wesson 豆油(208g)和搅拌子,并用热电偶穿透的隔膜密封中心颈。将烧瓶放在磁力搅拌器顶部的加热罩上,用玻璃棉绝缘,并开始加热(搅拌)且定点为 330℃。在加热期间抽空烧瓶两次并然后用氮气填充。然后将真空管线与旋塞断开,将其打开,并使氮气的稳定料流在实验期间通过烧瓶的顶部空间。

[0211] 甚至在已“稳定”以后,温度在 300-340℃之间变动。周期性地取出样品以测试粘度。油的颜色保持为浅色且存在着通过旋塞排出的稳定蒸气料流。

[0212]

时间(分钟)	温度(°C)	备注
0	25	加热
30	219	
39	300	
45	332	样品 1
90	220	警报启动(Alarm tripped)
105	320	样品 2
150	325	样品 3
210	321	样品 4
250	332	样品 5
280	225	样品 6, 停止

[0213] 第二个实验使用相同程序和 240g Wesson 豆油进行。由于控制器没有起作用,初始温度为 41°C,但在安装运行的控制器以后,继续加热。在 2 小时时,(样品 2) 颜色开始明显变暗。样品 6 为暗褐色。

[0214]

时间(分钟)	温度(°C)	备注
0	41	安装新的控制器
40	333	样品 1
90	334	样品 2
120	328	样品 3
180	330	样品 4
215	332	样品 5
250	333	样品 6, 停止

[0215] 利用 250g 20 重量% SDA 豆油使用 300°C 的定点重复上述实验程序。20 重量% SDA 豆油为精制、漂白并除味的油。热处理过的 SDA 豆油的颜色比在 330°C 下稠化的 Wesson 油浅得多(浅黄色)。

[0216]

时间(分钟)	温度(°C)	备注
0	27	加热
19	200	
35	301	样品 1
60	299	样品 2
90	301	样品 3
135	297	样品 4
180	300	样品 5
240	300	样品 6, 停止
285	295	反应结束, 收集产物

[0217]

[0218] 实施例 9 :热处理过的油的粘度

[0219] 在 Brookfield D-II 数字粘度计上测量来自实施例 8 的第二种 Wesson 豆油和 SDA 豆油的粘度。所有粘度在室温下使用转子 18 测量。新闻墨载色料所需的粘度为约 500- 约 1250cP (厘泊)。20 重量% SDA 油和 Wesson 油在约 3- 约 5 小时内达到此粘度范围,但与 Wesson 油相比,20 重量% SDA 油在更低的温度下达到所需粘度且具有更浅的颜色。

[0220] 热处理过的油样品的粘度 (以厘泊表示)

样品编号	处理过的 Wesson 油		处理过的 SDA 油	
	处理时间 (分钟)	粘度 (转子速度)	处理时间 (分钟)	粘度 (转子速度)
未处理过的油	---	51(30)	---	41(30)
1	40	55(30)	35	44(30)
2	90	117(12)	60	78(30)
3	120	242(6)	90	141(12)
4	180	658(3)	135	265(6)
5	215	1120(1.5)	180	455(6)
6	---	---	240	825(3)
最终产物	250	1640(1.5)	295	1220(1.5)

[0222] 实施例 10 :热处理过的 20 重量% SDA 豆油和商业豆油

[0223] 使用实施例 8 的程序测量 20 重量% SDA 豆油和商业豆油的变色。将 Wesson 豆油 (250g) 加入干净的 500mL 三颈烧瓶中。一个颈与连接在真空管线上的旋塞适配器相连,另一个与氮气源相连,所述氮气源可用阀切断。中间的颈用 1/8"K 型热电偶穿透的隔膜密封,所述热电偶与温度控制器相连。将烧瓶放在磁力搅拌器顶部的加热罩上并用玻璃棉绝缘。加热,同时将温度控制器设为 330°C。

[0224] 在加热期间,重复将烧瓶抽空并用氮气填充。除取出样品外,反应在真空下进行。为了取样,在取样以前建立氮气流并切断真空约 1 分钟,以在烧瓶中产生正压。然后简单除去真空旋塞适配器并使用玻璃 Pasteur 移液管取出油的样品。然后将旋塞适配器复位,将烧瓶抽空并用氮气填充。在活动氮气下继续反应总计 245 分钟。

[0225] Wesson 豆油的处理

[0226]

时间(分钟)	温度(°C)	备注
10	100	
16	150	
30	250	
39	300	
49	336	样品 1
90	330	样品 2
138	328	样品 3
180	328	样品 4
210	335	样品 5
245	324	样品 6, 停止

[0227] 然后使用如实施例 8 所述程序在 330°C 下热处理 20 重量% SDA 豆油。

[0228] 在 330°C 下处理 SDA 豆油

[0229]

时间(分钟)	温度(°C)	备注
0	26	加热
10	100	
20	200	
35	300	
40	329	样品 1
70	329	样品 2
100	333	样品 3
125	328	样品 4
150	333	样品 5
170		停止, 最终产物

[0230] 20 重量% SDA 热处理过的油在颜色上比热处理过的 Wesson 豆油显著更浅, 进而确认了 SDA 豆油用于稠化油的优点。然而, 颜色比实施例 8 中在 300°C 下热处理过的 20 重量% SDA 豆油稍微更暗, 但热处理至可接受的粘度更快。

[0231] 用 Brookfield 粘度计测量在 330°C 下热处理过的豆油的粘度。

[0232] 在 330°C 下热处理过的 Wesson 和 SDA 豆油的粘度

[0233]

样品编号	热处理过的 Wesson 油		热处理过的 SDA 油	
	处 理 时 间(分钟)	粘度 (锭子速度)	处 理 时 间(分钟)	粘度 (锭子速度)
未处理过的油	---	51(30)	---	41(30)
1	49	63(12)	40	64(12)
2	90	122(12)	70	440(3)
3	138	363(6)	100	1210(0.3)
4	180	845(3)	125	2860(0.3)
5	210	1330(1.5)	150	3770(0.3)
最终产物	245	3390(0.6)	170	5680(3- 锭子 34)

[0234] 除最终 SDA 产物使用锭子 34 外,所有粘度在室温下利用锭子 18 测量。

[0235] 实施例 11 :新闻墨

[0236] 使用 SDA 和常规 (Wesson) 豆油,由如下配制剂制备包含 12 重量%蓝色颜料的新闻墨。配制程序描述于实施例 13 中。

[0237] 29 % Apollo Colors Phthalo Blue G Flush Color,42 % 颜 料 (Apollo ColorsInc., Rockdale, IL)

[0238] 26% LX-2600 树脂 (Neville Chemical, Pittsburgh, PA)

[0239] 45% SDA 或常规豆油

[0240] 此配制剂包含 12.2 重量%颜料且具有如下量的 SDA 豆油和常规豆油。

[0241]

用作稀释剂的豆油	%, 油墨中的常规豆油	%, 油墨中的 SDA 豆油
SDA 豆油	16.9%	45.0%
常规豆油	61.8%	0%

[0242] 预期 SDA 豆油油墨的干燥性能将比常规豆油的干燥性能更好。

[0243] 实施例 12 :包含干燥催化剂的油墨配制剂

[0244] 油干燥可通过加入干燥催化剂增强 ;这些催化剂通常为羧酸钴和锰。干燥催化剂用于热固油墨中。金属化合物可催化油墨载色料中的双键交联热固油墨和配制剂在印刷油墨手册 (The Printing Ink Manual), 第 5 版, R. H. Leach 和 R. J. Pierce 编辑, Springer, Dordrecht, 荷兰, 2007, 第 390-431 页中讨论。

[0245] SDA 豆油代替亚麻子醇酸树脂,由于它以比在常规亚麻子醇酸树脂油墨配制剂中更高的浓度存在,预期提供更理想的性能。加入树脂 (NevilleLX-2600) 以提供粘度。油墨配制剂的其它组分为 MPP-620 微粉化聚乙烯 (由 Micro Powders Inc., Tarrytown, 纽约可得)、在矿物油精中的 30% 2- 乙基己酸钴 (作为 6% Cobalt Hex Chem 由 OMG, Cleveland, Ohio 可得)、和在矿物油精中的 40% 2- 乙基己酸锰 (作为 6% Manganese Hex Chem 由 OMG,

Cleveland, Ohio 可得)。制备所得配制剂如下。

[0246] 29.0% Soya Blue Flush Color

[0247] 26.0% LX-2600 树脂

[0248] 2.0% MPP-620 微粉化聚乙烯

[0249] 0.6% 6% Cobalt Hex-Chem(0.03% Co)

[0250] 0.9% 6% Manganese Hex-Chem(0.06% Mn)

[0251] 41.5% SDA 豆油 (20 重量% SDA)

[0252] 实施例 13A :商业豆油新闻墨

[0253] 将 Wesson 豆油 (203.9g) 和 117.9g Neville LX-2600 树脂加入 1 升烧杯中。将烧杯用加热带和玻璃棉绝缘材料包裹,并用顶部搅拌器搅拌混合物,同时加热。用插入液体中的温度计监控温度。搅拌混合物,在空气中开放,同时向加热带供应功率 45 分钟,使得温度至 140℃。由于它是树脂的软化点,选择所述温度。降低加热,温度降至 135℃,继续搅拌另外 75 分钟以确保树脂完全溶解(似乎在 45 分钟时完全溶解)。

[0254] 称取 Apollo Colors Phthalo Blue G Flush Color,42 % 颜料,代码 BS-2734(131.8g)并在连续搅拌下于 30 分钟内分批加入。然后提高搅拌速率,并在将油墨转移至 1 夸脱瓶中以前在约 120℃ 的温度下继续搅拌 80 分钟。

[0255] 将油墨放置过夜,然后在 70℃ 炉中、20in. Hg(67.7 千帕斯卡)真空和用氮气吹扫下再加热,接着转移至 Waring 工业混合机中。在共混 15 分钟以后,将油墨转移至新的 1 夸脱瓶中并返回至炉中。

[0256] 实施例 13B :20 重量% SDA 豆油新闻墨

[0257] 然后使用 20 重量% SDA 豆油通过与实施例 13A 基本相同的程序制备相同配制剂。其为精制、漂白并除味的 SDA 豆油。将此油 (203.9g) 和 117.9g Neville LX-2600 树脂加入 1 升烧杯中。将烧杯用加热带和玻璃棉绝缘材料包裹并用顶部搅拌器搅拌混合物,同时用加热带加热。用氮气吹扫顶部空间。

[0258] 在 140℃ 的温度下 77 分钟以后,树脂软化并与豆油完全共混。称取 Apollo Colors Phthalo Blue G Flush Color,42% 颜料,代码 BS-2734(131.8g)并在 10 分钟内分批加入,同时继续搅拌。然后提高搅拌速率至能无泼溅地实现的最高水平,同时继续加热并用氮气吹扫顶部空间。在搅拌 1 小时以后,将油墨倒入已用氮气吹扫的 Waring 工业混合机的容器中。将油墨共混 15 分钟,然后转移至 1 夸脱瓶中。将瓶放在干燥箱的前室中,温和抽空,然后用氩气填充。由于油墨打嗝 (burp),回收约 150g 油墨。

[0259] 根据此配制剂以较小规模 and 不同加入顺序制备更多油墨。Phthalo blueflush(66.8g)与 103.4g 20 重量% SDA 豆油在用加热带和绝缘材料包裹的 1 升烧杯中组合。在氮气气氛下温和搅拌混合物 105 分钟。加热使温度达到 120℃,但大部分底色保持未消散。提高搅拌并将混合物加热至 145℃,树脂变软。在 5 分钟内逐渐加入 Neville LX-2600 树脂 (59.8g) 以防止树脂在搅拌器桨叶上结块。

[0260] 继续搅拌和加热另外 20 分钟。然后将油墨倒入已用氮气吹扫的 Waring 工业混合机的容器中。将油墨共混 15 分钟,然后转移至 1 夸脱瓶中。

[0261] 实施例 13C :20 重量% SDA 豆油热固油墨

[0262] 类似于实施例 13A 和 13B 所述新闻墨制备热固油墨配制剂,但在配制过程结束时

加入钴和锰干燥催化剂。在早期阶段与树脂一起加入微粉化聚乙烯。将与实施例 13A 和 13B 中所用相同的所用 20 重量% SDA 豆油 (188.0g)、9.07g MPP-620 微粉化聚乙烯和 117.9g Neville LX-2600 树脂加入 1 升烧杯中。在氮气和 140℃ 的温度下搅拌混合物。

[0263] 在 6 分钟内分批加入 Apollo Colors Phthalo Blue G Flush Color, 42% 颜料, 代码 BS-2734 (131.8g), 同时继续搅拌。在氮气吹扫下以不允许泼溅的最大搅拌速率搅拌混合物, 同时继续加热 75 分钟。加入 Manganese HexChem (4.08g) 和 2.72g Cobalt Hex Chem 并在将其转移至工业 Waring 混合机中以前搅拌混合物另外 5 分钟。混合机容器已用氮气吹扫。

[0264] 在共混 20 分钟以后, 将油墨转移至 1 夸脱瓶中。用氮气吹扫顶部空间并将瓶盖上。由于它在氮气下共混且看起来没有气泡, 不试图将此油墨脱气。

[0265] 实施例 14 : 可 UV 固化的套印清漆

[0266] 可 UV 固化的套印清漆包含铝胶凝剂以提高粘度。使用作为在异丙基辛酸酯中的溶液以名称 “**Manalox**[®] 730” 由 FedChem (Bethlehem, PA) 出售的基于辛酸的商业氧基丙烯酸铝制备清漆。铝含量为 8.5 重量%。加入水和 2-乙基己酸引发胶凝。

[0267] 配制剂还结合有预聚物、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Alfa Aesar)。二苯甲酮和 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯的包用作光敏剂。

[0268]	成分	量
	Manalox 730	6.0%
	2-乙基己酸	5.6%
	水	1.1%
	20 重量% SDA 或常规豆油	48.3%
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	30.0%
	二苯甲酮	6.0%
	4-二甲基氨基苯甲酸乙酯	3.0%

[0269] 以 500g 规模使用 20 重量% SDA 豆油制备配制剂。使用常规 (Wesson) 豆油制备对照配制剂。程序如下。

[0270] 对于扩大至 500g, 选择 Manalox 730 的浓度以提供所需粘度。豆油 (SDA 或常规)、丙烯酸酯、二苯甲酮、Manalox 730 和氨基苯甲酸酯在装配有搅拌子的 500mL 圆底烧瓶中组合, 并在 50℃ 油浴中搅拌直至二苯甲酮溶解。将水和 2-乙基己酸加入放在磁力搅拌盘上的未加热瓶中。加入热油 / 丙烯酸酯混合物, 开动搅拌器并搅拌混合物 1 分钟。立即取出搅拌子 (用磁铁), 将混合物静置, 并在室温下不搅拌地胶凝。

[0271] 所得凝胶几乎无色且具有轻微气味。基于常规豆油的配制剂的粘度为 292 泊。

[0272] 当介绍本发明要素或其优选的实施方案时, 冠词 “一种 / 一个 (a 或 an)”、“该 (the)” 和 “所述” 意欲指存在一个或多个要素。术语 “包含”、“包括” 和 “具有” 意欲为包括的且指除所列要素外可存在其它要素。

[0273] 由上可见实现了本发明几个目的且得到其它有利的结果。

[0274] 由于在不偏离本发明范围的情况下可在以上颗粒和方法中进行各种改变, 因此应将包含在以上描述中和显示在附图中的所有方式解释为示例性而非限定性的。