

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 69/34 (2006.01)

A61K 8/88 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510066668.7

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100396713C

[22] 申请日 2000.1.4

[21] 申请号 200510066668.7

分案原申请号 00802548.7

[30] 优先权

[32] 1999.1.4 [33] US [31] 09/225,889

[73] 专利权人 亚利桑那化学品公司

地址 美国佛罗里达州

[72] 发明人 R·C·麦克奎恩 M·S·帕夫林

[56] 参考文献

WO9817243A 1998.4.30

审查员 贺 勇

[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 任宗华

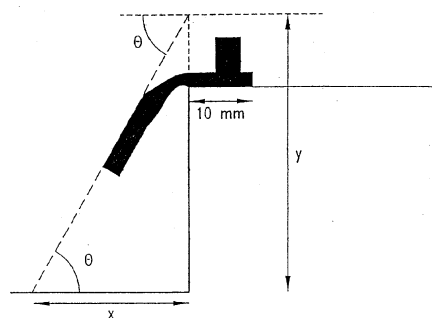
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

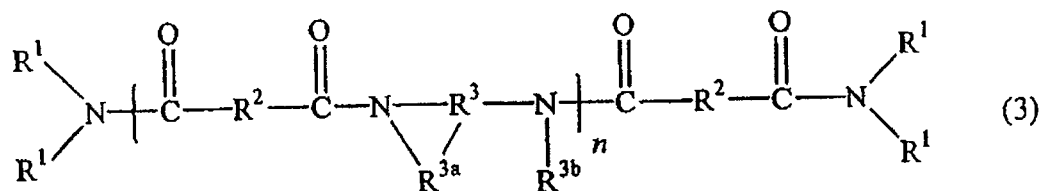
叔酰胺封端的聚酰胺及其应用

[57] 摘要

一种低分子量的叔酰胺封端聚酰胺可以与一种液体烃混合形成具有凝胶稠度的一种透明组合物。该叔酰胺封端聚酰胺可以通过 x 当量二羧酸(其中至少 50% 是聚合脂肪酸)、 y 当量二胺例如乙二胺和 z 当量具有仲胺基团作为唯一反应性官能团的单官能反应物之间的反应来制备。该反应混合物的化学计量优选符合 $0.9 \leq \{x/(y+z)\} \leq 1.1$ 并且 $0.1 \leq \{z/(y+z)\} \leq 0.7$ 。该凝胶含有大约 5-50% 的叔酰胺封端聚酰胺, 余量优选是纯烃。该凝胶可用于复配个人护理用品以及其它制品, 其中某些程度的类凝胶或自支撑稠度是有利的。



1. 一种通式 (3) 的叔酰胺封端聚酰胺树脂,



其中 n 表示重复单元个数,以使端酰胺基团占总酰胺基团的 10% - 50%;

每个 R^1 独立地选自 C_{1-22} 烷基;

每个 R^2 独立地选自 C_{2-42} 烷基;

R^3 为至少含有两个碳原子的有机基团, 或 R^3 还含有一个或多个氧或氮原子; 和

R^{3a} 为 C_{1-10} 烷基,

R^{3b} 为氢或 C_{1-10} 烷基。

2. 权利要求 1 的树脂, 其中通式 $C(=O)N(R^1)(R^1)$ 的端酰胺基团占总酰胺基团的 20% - 35%。

3. 权利要求 1 的树脂, 其中 n 是 1-5 的整数。

4. 权利要求 1 的树脂, 其中 R^2 是具有去掉了羧基的聚合脂肪酸结构的 C_{30-42} 的烃基。

5. 权利要求 1 的树脂, 其中 1% - 50% 的 R^2 是 C_{4-19} 的烷基。

6. 权利要求 1 的树脂, 其中 R^3 是 C_{2-36} 的烷基, R^{3a} 是 C_{1-3} 的烷基。

7. 一种包含低极性液体和权利要求 1 的树脂的组合物。

8. 权利要求7的组合物, 其中低极性液体选自烃和有机酯。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中烃是一种油。

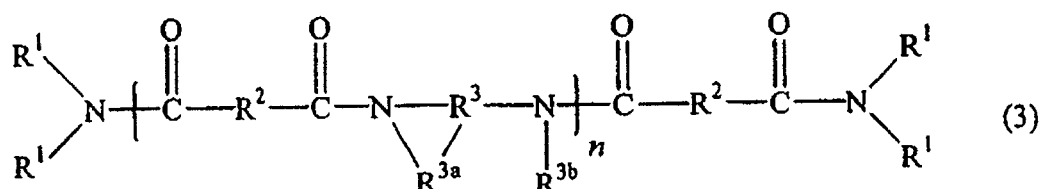
10. 权利要求 8 的组合物, 其中的酯包括结构式 $-C(=O)-O-R^5$, R^5 选自 C_{1-22} 的烷基。

11. 权利要求 7 的组合物, 以树脂和低极性液体总重量计, 含有至少 5wt % - 95wt % 的树脂。

12. 权利要求 8 的组合物, 其中所述有机酯是甘油三酯。

13. 一种制备透明或半透明凝胶的方法, 包括将低极性液体与权利要求 1 的树脂混合。

14. 一种蜡烛, 包含通式 (3) 的叔酰胺封端聚酰胺树脂,



其中 n 表示重复单元个数, 以使端酰胺基团占总酰胺基团的 10% - 50%;

每个 R^1 独立地选自 C_{1-22} 烷基;

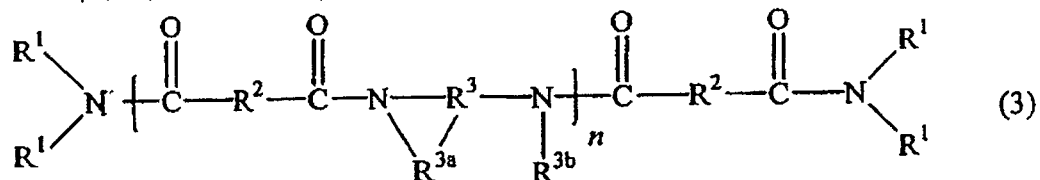
每个 R^2 独立地选自 C_{2-42} 烷基;

R^3 为至少含有两个碳原子的有机基团, 或 R^3 还含有一个或多个氧或氮原子; 和

R^{3a} 为 C_{1-10} 烷基, R^{3b} 为氢或 C_{1-10} 烷基。

15. 权利要求 14 的蜡烛, 还包括一种低极性液体。

16. 一种化妆品, 包含通式 (3) 的叔酰胺封端聚酰胺树脂,



其中 n 表示重复单元个数, 以使端酰胺基团占总酰胺基团的 10% - 50%;

每个 R^1 独立地选自 C_{1-22} 烷基;

每个 R^2 独立地选自 C_{2-42} 烷基;

R^3 为至少含有两个碳原子的有机基团, 或 R^3 还含有一个或多个氧或氮原子; 和

R^{3a} 为 C_{1-10} 烷基, R^{3b} 为氢或 C_{1-10} 烷基。

17. 权利要求 16 的化妆品, 还包括一种低极性液体。

叔酰胺封端的聚酰胺及其应用

本申请是申请日为2000年1月4日、发明名称为“叔酰胺封端的聚酰胺及其应用”的中国专利申请00802548.7的分案申请。

发明的技术领域

本发明通常涉及有机树脂,更具体地说涉及叔酰胺封端的聚酰胺树脂,以及这些树脂作为胶凝剂特别是作为低极性液体例如烃的胶凝剂的应用。

发明背景技术

在多种重要的工业组合物中,产品的稠度对其商业成功是至关重要的。实例之一是个人护理用品,其载体配方中通常含有一种或多种活性组分。尽管活性组分决定产品最终性能,但是载体配方对于产品的商业成功同等关键,这在于其大大地左右了产品的稠度。载体(也称作“基体”)的流变性大大地决定了产品的流动性,而流动性极大地左右了消费者使用产品的方式。

例如,氯醇化铝(aluminum chlorhydrate)、四氯醇化铝铝、与甘氨酸配合的多氯醇化铝铝和与任意三氯醇化物、八氯醇化物和倍半氯醇化物配合的铝铝是除臭剂和止汗剂中通常用作活性组分的金属盐。消费者偏好于使用棒剂型除臭剂。因此,棒剂型除臭剂的载体必需是较硬的物质,蜡状脂肪醇例如硬脂醇通常在这些产品中作载体。另一个实例是,唇膏中的活性成分是着色剂。唇膏不应当比棒状除臭剂硬,但是室温下未触动时还必需保持其形状。业已公知蜡和油的混合物具有非常适合作唇膏载体的稠度。最后一个实例是,洗发液有利地具有大于水的粘度,当洗发液中的活性组分没有足够高的粘度时,洗发液配方中最好是包括某些粘稠的载体物质。

上面实例中可以看出,为了复配一种成功的个人护理用品,其配方者根据具有不同流变性的材料的可得性进行选取。未触动时保持其原形而摩擦时流动的具有类凝胶性的物质通常是个人护理用品所需要的。

对于开发着色剂为活性组分的个人护理用品的配方者来说,透明

(即清澈)载体是理想的,因为透明载体(对比为不透明载体)即使不是完全也只是极其轻微地影响着着色剂的外观。近年来,消费者日益偏好于透明无色的个人护理用品例如除臭剂和洗发液。因此,日益增加一种对透明材料的需求,这种材料应具有各种个人护理用品所需要的流变性,特别是能够赋予配方以类凝胶性。

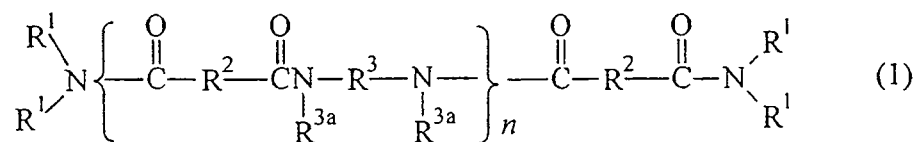
据报道,由聚合脂肪酸和二胺制备的聚酰胺树脂被用作开发个人护理用品配方中的胶凝剂。例如,US3,148,125 涉及一种透明唇膏载体组合物,该组合物由聚酰胺树脂和低级脂肪醇组成并称作“聚酰胺溶剂”。同样,US5,500,209 涉及一种凝胶或棒剂型除臭剂,该组合物含有聚酰胺胶凝剂和包括一元醇或多元醇的溶剂体系。因此,现有技术已经认识到将某些聚酰胺与醇混合并由此形成凝胶。

纯烃由于其透明性和相对便宜而理想地包括在个人护理用品中。市售纯烃也具有多种粘度和等级。然而,纯烃通常不具有载体所需要的流变性即本身不具有类凝胶性。此外,当个人护理用品中需要具有类凝胶稠度时,其配方中含有烃的同时也通常含有醇。醇可能刺激皮肤,因此某些配方中需要排除。

因此,现有技术需要一种能够与纯烃混合形成具有类凝胶性透明材料的物质。本发明在本文中提供了这种材料及其优点。

发明概述

一方面,本发明提供一种通式(1)的叔酰胺封端聚酰胺(ATPA)树脂,



其中 n 表示重复单元个数,以使端酰胺基团(即与 R¹ 直接键接的酰胺基团)占 ATPA 总酰胺基团的 10% - 50%;

每个 R¹ 独立地选自 C₁₋₂₂ 烃基;

每个 R² 独立地选自 C₂₋₄₂ 烃基;

每个 R³ 独立地选自除了氢原子之外至少含有两个碳原子,并且任选

地含有一个或多个氧和氮原子的有机基团；和

每个 R^{3a} 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基和与 R^3 的或另一个 R^{3a} 直接键，以使 R^3 和 R^{3a} 都键接的 N 原子是 $R^{3a}-N-R^3$ 部分定义的杂环结构的一部分。

另一方面，本发明提供下述方法制备的 ATPA 树脂，该方法包括使 x 当量来自二聚酸的羧酸或其反应性等同物、 y 当量来自二胺的胺和 z 当量含仲胺的分子或其反应性等同物反应，其中含仲胺的分子（即一元胺）除了仲胺之外没有反应性官能团，并且基本上是形成 ATPA 树脂的唯一一种单官能反应物，每个 x , y 和 z 大于 0。

另一方面，本发明提供一种包括低极性液体和上述 ATPA 树脂的组合物。

又一方面，本发明提供一种制备凝胶特别是透明或半透明凝胶的方法，该方法包括将低极性液体与上述 ATPA 树脂相结合。

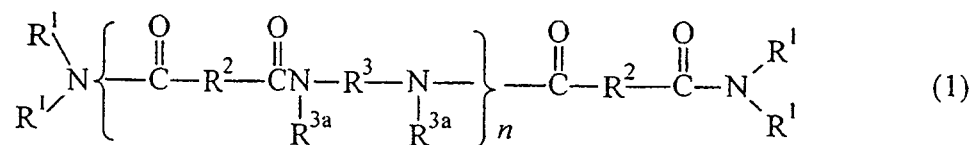
参考下面附图和详细描述，本发明这些方面以及其它方面将变得清楚。

附图的简要说明

图 1 说明了测试凝胶样品硬度的测试草图。

本发明的详细描述

本发明提供含有通式 (1) 的短链聚酰胺的树脂，本文中称作叔酰胺封端的聚酰胺或 ATPA。



通式 (1) 中， n 表示重复单元个数，以使端酰胺基团（即含 R^1 的酰胺基团）占通式 (1) 所示总酰胺基团的 10% - 50%；每个 R^1 独立地选自 C_{1-22} 烃基；每个 R^2 独立地选自 C_{2-42} 烃基，前提条件是至少 50% R^2 基团含有 30 - 42 个碳原子；每个 R^3 独立地选自除了氢原子之外至少含有两个碳原子，并且任选含有一个或多个氧和氮原子的有机基团；和每个 R^{3a} 独立地选自氢、 C_{1-10} 烷基和与 R^3 或另一个 R^{3a} 的直接键，以使 R^3 和 R^{3a} 都键接的 N 原子是 $R^{3a}-N-R^3$ 部分定义的杂环结构的一部分，

以使至少 50 % 的 R^{3a} 基团是氢原子。

优选的是，该树脂组合物还含有 $n=0$ 时通式 (1) 的二酰胺，结果端酰胺基团与包括通式 (1) 树脂的总分子中的酰胺基团总数之比为 0.1-0.7。优选的是，该树脂组合物是在反应平衡条件下得到的。

通式 (1) 中可以看出，ATPA 树脂在系列酰胺基团的两端具有通式 $-C(=O)N(R^1)(R^1)$ 的端酰胺基团。这些端酰胺基团是由仲胺（由于 R^1 是有机基团而不是氢）形成的，因此通式 (1) 中端酰胺基团可能被称作叔酰胺基团。因此，ATPA 树脂被称作叔酰胺封端聚酰胺。

通式 (1) 中 “ n ” 表示 ATPA 分子中重复单元个数，并且是大于 0 的整数。当 ATPA 含有等量的端酰胺和非端酰胺基团时，本发明中的 n 为 1，即端酰胺基团占 ATPA 分子中总酰胺基团的 50 %。优选的 ATPA 树脂具有相对低的分子量，因此 n 优选为 1-10，更优选为 1-5。由于 ATPA 分子具有这样低的分子量，因此它们可以同等地被称作叔酰胺封端的低聚酰胺。任何情况下，端酰胺基团占总酰胺基团的 10 % - 35 %，优选大约 15 % - 40 %，更优选大约 20 % - 35 %。优选的 ATPA 树脂是不同 n 值通式 (1) 表示的 ATPA 分子的混合物。当用聚苯乙烯作校正标准物的凝胶渗透色谱测试时，该 ATPA 树脂的重均分子量小于大约 10,000，通常小于大约 5,000，但大约 500，通常大于 1,000。

通式 (1) 的 R^1 基团是烷基和优选是含有至少为 1，通常至少为 4，优选大于 4 个碳原子例如 8、10、12、14、16、18、20 或 22 个碳原子的烷基或链烯基。烷基是优选的，然而含有 1-3 个，优选 1 个不饱和点的链烯基也是合适的。 R^1 基团中碳原子的上限不是特别关键，然而 R^1 基团优选小于或等于 22 个碳原子。16-22 个碳原子的 R^1 基团是最优选的。每个 R^1 的性质 (identity) 独立于另外 R^1 的性质。

当一元仲胺用作 ATPA 树脂制备中的共反应物时，合适的 R^1 基团可以容易地引进通式 (1) 的分子中。一元仲胺的通式为 $HN(R^1)(R^1)$ ，其中 R^1 定义如上。合适的市售一元仲胺有多种来源，包括 Witco Corporation (Greenwich, CT; <http://www.witco.com>); Akzo Nobel Chemicals, Surface Chemistry (Chicago, IL;

<http://www.akzonobelusa.com>); 和 Aldrich (Milwaukee, WI; <http://www.aldrich.sial.com>)。二牛脂胺(ditallow amine)是优选的仲胺。

通式(1)中适当的 R^2 是含有 2-42 个碳原子, 优选含有 4-42 个碳原子的烃基。更优选的 R^2 含有 30-42 个碳原子(即 C_{30-42} 基), 并且 ATPA 树脂中至少 50% 的 R^2 基优选含有 30-42 个碳原子。当树脂是由聚合脂肪酸(也称为二聚酸)制成的时, 该 R^2 基可以容易地引入 ATPA 中。聚合脂肪酸通常是一种多结构的混合物, 每种二聚酸可以是饱和的, 非饱和的, 环形, 非环形等。因此, 不容易得到 R^2 基团结构的详细特征。然而, 例如可以在 US3, 157, 681 和 D.F. Zinkel 和 J. Russel (eds,) 在“松脂制品-生产、化学和应用 (Naval Stores-Production, Chemistry and Utilization)”, Pulp.Chem. Assoc. Inc., 1989, 第 23 章中得到脂肪酸聚合的详细描述。市售二聚酸, 例如来自 Union Camp Corporation(Wayne, NJ)的 UNIDYME™ 二聚酸; 来自 Henkel Corporation, Emery Oleochemicals Division(Cincinnati, OH)的 EMPOL™ 二聚酸; 来自 Unichema North America(Chicago, IL)的 PRIPOL™ 二聚酸; 和来自 Arizona Chemical, Division of International Paper, (Panama City, FL)的 SYLVADYM™ 二聚酸。

优选的 ATPA 树脂含有至少 50% 的 C_{30-42} 基作为 R^2 基团, 更优选全部 R^2 基含有至少 75% 的 C_{30-42} 基, 甚至更优选含有至少 90% C_{30-42} 基。 R^2 全部是 C_{30-42} 基的通式(1)的 ATPA 树脂是优选的本发明的胶凝剂。

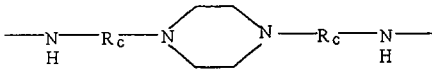
然而, ATPA 树脂还可以含有小于 30 个碳原子的 R^2 基。例如, ATPA 树脂可以含有一个或多个含有 4-19, 优选 4-12, 更优选 4-8 个碳原子的 R^2 基。这些碳原子可以排列成线性, 支化或环形, 并且不饱和度可以存在于任何两个碳原子之间。因此, R^2 可以是脂族的或芳族的。如果存在这样的低碳原子数 R^2 的话, R^2 优选完全由碳和氢组成, 即为烃基。这种低碳原子数 R^2 优选占小于 50% 的 R^2 ; 然而, 如果存在的话, 大约占总 R^2 的 1% - 50%, 优选大约为 5% - 35%。每个 R^2 的性质

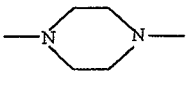
(identity)独立于另外 R^2 的性质。例如,合适的市售共聚二酸为 Aldrich(Milwaukee, WI)。

通式(1)中的 $-N(R^{3a})-R^3-N(R^{3a})-$ 基团连接两个羰基 ($C=O$)。本发明优选实施方案中,ATPA 树脂中所有的 R^{3a} 基团都是氢,因此如通式 $-N(R^{3a})-R^3-N(R^{3a})-$ 所示, R^3 单独地连接在两个氮原子上。此时,除了满足碳、氧和氮原子未满足价数所需要的氢原子之外, R^3 含有至少两个碳原子和任选的氧原子和/或氮原子。一种实施方案中, R^3 为 2-36 个碳原子,优选 2-12 个碳原子,更优选 2-8 个碳原子的烃基。这些碳原子可以排列成线性、支化或环形,并且不饱和度可以存在于任何两个碳原子之间。因此, R^3 可以含有脂族或芳族结构。每个 R^3 和 R^{3a} 的性质(identity)独立于另外 R^3 和 R^{3a} 的性质。

R^3 基团除了碳原子和氢原子之外还含有氧和/或氮原子。典型的含氧 R^3 基团是聚环氧烷,即含有交替亚烷基和氧原子的基团。的确, R^3 基团的氧化优选以醚基的形式出现。代表性的而非限定性的聚环氧烷包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物(可以是无规共聚、交替共聚或嵌段共聚)。这种氧化 R^3 基团通过使用 JEFFAMINE™ 二胺(Huntsman Chemical, Inc., Houston, TX)可以容易地引入 ATPA 树脂中。这些材料可以是多种分子量,而任何分子量的二胺都可以用于制备本发明的树脂。尽管某些 R^3 可以含有氧原子(至少大约 1%),但是优选少量(小于 50%) R^3 含有氧原子,更优选小于大约 20% 的 R^3 含有氧原子。含氧 R^3 基团的存在将降低 ATPA 树脂的软化点。

如果 R^3 基团中存在氮原子的话,优选以仲胺或叔胺的形式存在。典型的含仲胺基团的含氮 R^3 基团是聚亚烷基胺,即含有交替亚烷基和胺基的基团,有时也称作聚亚烷基多元胺。亚烷基优选为低级亚烷基,例如亚甲基、亚乙基(即 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、亚丙基等。典型的聚亚烷基胺可以用通式 $-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_m\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-$ 表示,其中 m 是 1-5 的整数。

然而,含氮 R^3 中氮原子可以交替地以叔氮原子形式存在,例如它们可以存在于通式  表示的杂环中,其中 R_6 是 C_1 的亚烷基。

上述含氮 R^3 中, R^{3a} 是氢。然而, R^{3a} 不仅仅是氢。事实上, R^{3a} 可以是 C_{1-10} 烷基, 优选 C_{1-5} 烷基, 更优选 C_{1-3} 烷基。另外, R^3 和 R^{3a} 或者两个 R^{3a} 可以共同形成杂环结构, 例如哌嗪结构例如 。此时, 两个 R^{3a} 可以看作是连在一起形成两个氮原子之间的亚乙基桥, 而 R^3 也是一个亚乙基桥。例如, 其它适当的市售二胺购自 Aldrich (Milwaukee, WI)。

例如, 除了 ATPA 制备反应中形成的副产物之外, 通常 ATPA 树脂包括通式 (1) 的 ATPA 分子的混合物。尽管通式 (1) 的 ATPA 分子可以采用例如色谱或蒸馏分离副产物, 但是副产物通常少量存在于树脂中或赋予树脂 (当该树脂作为胶凝剂时) 所需的性能, 因此为形成合适的 ATPA 树脂不需要从通式 (1) 的分子中分离。

如本文所述, 胺和羧酸是优选的形成本发明 ATPA 树脂的起始物。这些起始物优选以化学计量量开始反应, 并且反应条件下使得到的 ATPA 树脂的酸值小于 25, 优选小于 15, 更优选小于 10, 而胺值 (amine number) 优选小于 10, 更优选小于 5, 甚至更优选小于 1。ATPA 树脂的软化点优选大于室温, 更优选大约 $50^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$, 甚至更优选大约 $80^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$ 。

为了制备本发明的 ATPA 树脂, 控制反应物的化学计量是重要的。下面关于反应物化学计量的探讨中, 将使用术语“当量”和“百分当量”, 并将具有本技术领域标准含义。然而, 为了额外澄清, 应当说明的是, 当量指存在于分子的摩尔质量中的反应性基团的数量, 一摩尔二羧酸 (例如癸二酸) 具有两当量羧酸, 而一摩尔一元胺具有一当量胺。此外, 应当强调的是, 制备 ATPA 树脂中, 二酸仅具有两个反应性基团 (两个羧酸), 一元胺仅具有一个反应性基团 (仲胺基团) 并且二胺仅具有两个反应性基团 (优选两个伯胺), 这些仅仅是反应混合物中优选的但不是必需的反应物。

当制备 ATPA 树脂中使用共二酸 (co-diacid) 时, 反应混合物中共二酸优选贡献不超过约 50% 当量的羧酸。另一种说明方式是, 反应混合物中共二酸贡献 0 - 50 百分当量的酸当量。优选的是, 反应混合物中

共二酸贡献 0 - 30 百分当量，更优选贡献 0 - 10 百分当量的酸当量。

反应物的化学计量对 ATPA 树脂的组成具有显著影响。例如，增加一元仲胺数量制成的 ATPA 树脂将倾向于降低（数均和重均）分子量。换句话说，由于使用更多的单官能团反应物，通式（1）的平均分子中酰胺对的数量将降低。另一方面，由于使用少量一元胺，ATPA 树脂中平均分子量将增加。通常，ATPA 平均分子量的增加将倾向于增加树脂的熔点和熔体粘度。当高熔点 ATPA 与溶剂混合形成凝胶时，该凝胶将倾向于比低熔点 ATPA 形成的凝胶具有更大的稠度。

为了制备 ATPA 树脂，上述反应物（二酸、一元胺和二胺，或其反应性等同物）可以任何顺序混合。优选的是，将反应物简单地混合并加热到足以基本上完成反应的温度，由此形成 ATPA 树脂。形成 ATPA 树脂过程中，二酸和二胺基团将交替形成交替共聚物。ATPA 不是嵌段共聚物。本文中使用的术语“完全反应”和“反应平衡”基本上具有相同的含意，胶凝剂制品的进一步加热不能对树脂的酸值或胺值产生明显的变化。

因此，ATPA 树脂可以在一步法中制备，其中所有的二酸（包括共二酸）、一元仲胺和二胺混合，然后加热到大约 180 - 250℃ 几个小时，通常 2 - 8 个小时。当温度更低时，通常需要更长的反应时间来实现完全反应。当反应温度太高时，反应物和/或产品将会发生不受欢迎的热致降解。由于室温下一种或多种反应物是固体，因此便于将每种组分在稍微高的温度下混合，然后在将反应混合物加热到足以使二酸、一元胺和二胺之间发生反应的温度之前形成均相混合物。另外，尽管不是太优选，可以将两种反应物混合并一起反应，然后加入第三种反应物，随后加热直到得到所需要的制品。反应过程通常通过周期地测试反应混合物中的酸值和/或胺值来方便地监控。

实施例之一中，二聚酸可以同二胺反应形成聚酰胺，然后该中间体聚酰胺可以同一元胺反应形成叔酰胺封端的二聚酸基聚酰胺。或者，二聚酸可以同一元胺反应由此形成二酰胺，该二酰胺可以同二胺反应由此形成叔酰胺封端的二聚酸基聚酰胺。由于 ATPA 树脂的组分优选是处于

反应平衡（由于转酰氨基作用），因此反应物的混合顺序通常不影响凝胶剂的性能。

上述反应混合物中可以使用任何能够加速羧酸和胺基团之间形成酰胺的催化剂。因此，无机酸例如磷酸或锡盐例如二丁锡氧化物可以存在于反应中。另外，优选从反应混合物中除去酰胺形成过程中形成的水。该反应优选在反应混合物中保持真空的条件下完成，或者在反应混合物的上方缓缓通过惰性气体（例如氮气）的蒸汽流来完成。

本发明的 ATPA 树脂可以用于使溶剂（该术语“溶剂”包括溶剂的混合物）增稠和/或成胶。本文中使用的术语溶剂包括 10 - 60℃ 下为液体并且与 ATPA 树脂混合形成凝胶的任何物质。除非另有说明，本文中使用的术语溶剂用于包括可以通过 ATPA 成胶的油和其它液体。

ATPA 树脂和溶剂的混合具有类凝胶稠度。通常，具有类凝胶性的材料在未触动时保持其原形而摩擦时会流动。无论硬的还是软的凝胶都可以由 ATPA 制成，其中“硬”凝胶具有硬的结构并且非常不易变形，而“软”凝胶或发生某些变形，但不是特别严重的变形。从 Jell-0® 甜食的制备中可以看出“软”凝胶的说明，该甜食是 Kraft Foods Inc. (Philip Morris Companies Inc. 的分公司，Northfield IL) 的知名食品。当根据包装说明制作时，Jell-0® 甜食与水混合形成相当软的凝胶。

该溶剂室温下可以是液体或固体，但优选是液体。室温下为固体的溶剂的实例包括脂肪酸和脂肪醇，例如肉豆蔻酸（闪点 > 159℃）和肉豆蔻醇（闪点 > 143℃）。优选的溶剂是低极性，低极性溶剂的实例包括烃和有机酯。该溶剂可以包括少量助溶剂例如醇（例如丙二醇）。

优选的溶剂是烃，该烃可以是脂族的也可以是芳族的。优选的烃溶剂是油，其中无机油是优选的油。本发明有用的而非限定性的无机油包括变压器油、锭子油、电缆绝缘油和机油。一个实施方案中，无机油是食品级无机油。合适的市售无机油的实例包括来自 Witco Corp. (Greenwich, CT) 的 SONNEBORN™ 和 CARNATION™ 白油；来自 Exxon CORP. (Houston TX) 的 ISOPART™ K 和 ISOPART™ H；来自

Penreco(Karns City, PA)的PENETECK™ 白矿物油。

可以用于本发明的其它烃溶剂包括相对低分子量的烃,包括线性饱和烃例如十四烷、十六烷、十八烷等。环状烃例如十氢化萘(DECALIN™)、燃料级烃、支链烃例如 Permethyl Corp. 的 PERMETHYL™和 Exxon Corp. (Houston TX)的 ISOPAR™; 和烃混合物例如 Witco Corp. (Greenwich, CT)的产品 PD-23™都可以用于制备本发明的凝胶。这些烃,特别是饱和烃油是制备本发明凝胶的优选溶剂。芳香烃例如甲苯或二甲苯也可以用作本发明凝胶的溶剂。

另一种适用溶剂是酯。一种酯应当含有结构式 $-C(=O)-O-$, 优选含有结构式 $-C(=O)-O-R^5$, 其中 R^5 选自 C_{1-22} 的烃基。本文中的烃基完全由碳和氢组成。这些酯可以是单官能酯(即一个酯基)也可以是多官能酯(即多于一个酯基)。合适的酯包括但非限定性地为 C_{1-24} 的一元醇与 C_{1-22} 的一元羧酸的反应产物, 其中的碳原子可以排列成线性、支化和/或环形, 任选两个碳原子之间可以存在不饱和度。优选的酯至少有18个碳原子。其实例包括但非限定性地为脂肪酸酯例如异硬脂酸异丙酯、肉豆蔻酸正丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸正丙酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸二十六酯、棕榈酸二十八酯、棕榈酸二十三酯、棕榈酸三十酯、棕榈酸三十四酯、硬脂酸二十六酯、硬脂酸二十八酯、和硬脂酸二十三酯。其它合适的酯包括脂肪酸的甘油酯和丙二醇酯, 包括称作聚甘油脂肪酸酯和甘油三酯。

优选的溶剂是上述低极性液体, 更优选的溶剂是液体烃。该液体可以含有多于一种组分例如烃以及含酯的物质。混合物中胶凝剂(ATPA)通常占胶凝剂和溶剂总重量的10-95%, 溶剂通常占5-90%。优选, 胶凝剂与溶剂混合, 使胶凝剂的重量占胶凝剂和溶剂混合物总重量的大约5-50%, 优选大约10-45%。这种凝胶根据胶凝剂和溶剂的精确性能以及混合物中胶凝剂的含量的不同可以是透明的、半透明的或不透明的。

由溶剂和ATPA树脂制备凝胶时, 将两种组分混合并加热成均相。通常大约80-150℃的温度范围足以使ATPA完全溶解在溶剂中。如果

可以在更低的温度下制备溶液的话就可以使用更低的温度。冷却时该混合物形成本发明的凝胶组合物。冷却熔融组合物之前可以向该熔融组合物加入任选的组分，并分散和/或溶解形成均相组合物。

本发明一个实施方案中，ATPA 树脂与一种或多种溶剂混合形成硬凝胶。本文中使用的术语“硬度”是指施加力时凝胶表现出的变形量。更具体地说，硬度可以通过水平方向上固定凝胶材料柱（或类似形状）来测试。重力作用下该柱弯向地面的程度被用作凝胶硬度的测试值。非常硬的凝胶将不会发生任何明显弯曲，而不太硬或不硬的凝胶将表现出明显弯曲。

为了赋予“硬度”以量化概念，设计出下面的测试方法，它用“变形值”表示硬度测量值。变形值可以由最小的 0 到最大的 90，绝对硬的材料不会发生任何变形，因此变形值为 0，而非常柔性/软的材料将表现出最大变形，变形值定为 90。

图 1 画出了测试草图。将 $57 \times 10 \times 3\text{mm}$ 的凝胶样品放置在水平面上，使 10mm 的样品放置在平面上，剩余部分伸出平面的边缘并处于悬空状态。样品悬空部分向下的弯曲程度为变形值。因此，如果样品一点也不向下弯曲，变形值定为 0，这是由于悬空部分与受支撑部分之间的角度为 0° 。然而，如果悬空部分一旦悬空就向下垂直弯曲，那么由于悬空部分与样品受支撑部分之间的角度为 90° ，因此样品的变形值为 90。材料的变形值越小，材料的硬度越高。

本发明的含 ATPA 凝胶的变形值小于或等于 70，更优选小于或等于 60，甚至更优选小于或等于 50，以致更优选小于或等于 40，而更优选小于或等于 30，甚至更优选小于或等于 20，进一步更优选小于或等于 10，甚至更优选小于或等于 5，最优选或等于或大致等于 0。

另一个实施方案中，本发明的 ATPA 凝胶也可以复配成透明凝胶。本发明的凝胶可以达到从清澈透明到浑浊之间的多种透明度。为了测试凝胶的绝对透明度设计了下面的测试方法。室温下，一束白光照过给定厚度的凝胶样品，分别测试光的漫射透光率和总透光率。样品的浊度百分比用下面等式计算：浊度 % = (漫射透光率/总透光率) $\times 100$ 。该样

品是通过熔融凝胶（或它们制成的制品）并将该熔体倒入直径 50mm 模具中而制备。该样品可以制成两种厚度，例如 $5.5 \pm 0.4\text{mm}$ 和 $2.3 \pm 0.2\text{mm}$ 。

清澈度的测试是使用下述设定的 Hunter Lab Ultrascan Sphere 分光光度计进行的：使用镜面、UV 关（UV off）、大视角、照明度 D65 和观察角 10° 。按照该约定 2.3mm 厚样品中，本发明的 ATPA 凝胶的浊度 % 小于 75，而石蜡的浊度 % 大于 90。如果需要，可以通过合适的选择溶剂和胶凝剂而使本发明凝胶的浊度 % 增加。因此，本发明提供的凝胶（和由其制成的制品）透明度（以浊度 % 表示）小于 75，优选小于 50，更优选小于 25，甚至更优选小于 10，以致更优选为 5 或更小。

一个实施方案中，本发明的 ATPA 凝胶也是稳定的，不发生脱水收缩。按照“McGraw-Hill 科学和技术用语字典（Dictionary of Scientific and Technical Terms）”（第三版）中所定义，脱水收缩是由于凝胶的收缩而发生的液体从凝胶或胶体悬浮液中同时分离的现象。通常，观察到的脱水收缩是液体从凝胶中分离，有时称作“洩水(bleeding)”，也就是可以从发生脱水收缩的凝胶表面观察到湿润。从商业角度看，脱水收缩通常是不好的性能，本发明的凝胶理想地并出人意料地不发生脱水收缩。一个实施方案中，本发明的凝胶以及其制成的制品从不发生脱水收缩的意义上是稳定的。因此，当加工时没有油腻的感觉。

尽管并不需要，但是本发明的 ATPA 凝胶基本上是透明的。当透明时，凝胶可以与着色剂（以及其它组分）混合制成唇膏或其它化妆品，而该凝胶并不影响着色剂外观或使着色剂外观变色。该 ATPA 凝胶可以与铝锆盐以及其它组分形成无色腋下除臭剂/止汗剂，该产品目前是非常流行的。本发明的凝胶也可以用于其它个人护理用品中，例如化妆品例如眼霜、唇膏、底霜、外霜、以及儿童护肤液、化妆洗净剂（make-up removers）、浴油、润肤液、防晒用品、润唇膏、防水护手液、药膏、护发用品、香水、古龙香水和栓。

另外，ATPA 凝胶可以用作家居制品例如汽车蜡/抛光剂、蜡烛、家

具抛光剂、金属清洁剂/抛光剂、家居清洁剂、涂料清除剂和杀虫剂载体。

ATPA 凝胶也可以用于工业产品例如燃料 (sterno、lighters)、抽水马桶环、润滑剂油脂、钢缆润滑剂、接头和电缆填料、焊剂、抛光化合物、蜡笔和标记笔、模型制作粘土、防锈剂、印刷油墨、涂料、保护涂料/可去涂料和喷墨打印油墨。例如，本发明 ATPA 树脂成胶的烃可以用作例如野营和远足时使用的烹调用具中的热源。这种组合物倾斜时不会流出，因此比流动材料制成的类似产品更安全和清洁。

复配制成这些材料在现有技术中来说是公知的。例如，US3,615,289 和 3,645,705 描述了蜡烛的配方。US3,148,125 和 5,538,718 描述了唇膏和其它化妆品棒剂的配方。US4,275,054, 4,937,069, 5,069,897, 5,102,656 和 5,500,209 分别描述了除臭剂和/或止汗剂的配方。

本发明的 ATPA 树脂可以通过将其与产品的其它组分混合而混入诸如上述产品等工业产品中。这些工业品中，ATPA 树脂通常大约占组合物总重量的 1% - 50%。优化组合物中 ATPA 树脂的量是一种常规做法，并且该量确实是可以根据具体产品和所需要的稠度而进行改变。通常，配方中使用越多的 ATPA 树脂，产品将具有更明显的凝胶性，并形成更硬的凝胶。

下面将通过说明而非限定性的方式给出实施例。

实施例

下面的实施例中，软化点是使用来自 Mettler Instruments, Mettler-Toledo International, Inc(CH-8606 Greifensee, Switzerland; <http://www.mt.com>) 的 Model FP83HT Dropping Point Cell，加热速率为 1.5°C/min 下测定的。现有技术中业已公知测试酸值和胺值的技术，本文中不再描述。例如，参见美国测试和材料协会(West Conshohocken, PA; <http://www.astm.org>) 的 ASTM D - 465 (1982)。

实施例 1 叔酰胺封端聚酰胺 (ATPA)

按照表 1 中设定的反应物和相对用量制成几个 ATPA 样品（标为 ATPA A, B 和 C）。表 1 中“DTA”是二牛脂胺的缩写，“EDA”是乙二胺的缩写，“SA”是硬脂胺的缩写，PD-23™是石油馏出物，这些都购自 Witco Corporation (Greenwich, CT; <http://www.witco.com>)。表 1 中还给出 ATPA 所选择的性能，包括酸值、胺值、软化点（“S.P.”）和以 20wt% 的固含量混和在 PD-23™石油馏出物中的外观（“外观”）。

制备 ATPA 时，EDA/DTA 当量比为 60/40 时得到一种材料（ATPA A），该材料在 PD-23™馏出物（20% 固含量）中形成清澈硬凝胶。增加该比例到 75/25（见 ATPA B）和 80/20（见 ATPA C）将降低 ATPA 在 PD-23™石油馏出物中的溶解度，得到不透明的硬凝胶。

表 1 叔酰胺封端聚酰胺的性能

ATPA	组合物（当量%）	酸值	胺值	S. P. (°C)	外观
A	100 % EMPOL™1008 60 % EDA, 40 % DTA	20.8	25.1	82.2	清澈、硬凝胶
B	100 % EMPOL™1008 75 % EDA, 25 % DTA	11.3	10.9	101.9	不透明、硬凝胶
C	100 % EMPOL™1008 80 % EDA, 20 % DTA	10.3	8.0	146.9	不透明、硬凝胶

对比实施例 1 仲酰胺封端聚酰胺

该对比实施例中，按照与 ATPA A（见实施例 1 中的 60/40）中二胺/一元胺相同的比例制备聚酰胺来确定用一元伯胺封端得到的聚酰胺是否会使烃成胶。该材料“对比 A”不溶于 PD-23™石油馏出物。

表 2 伯胺封端聚酰胺的性能

树脂	组合物（当量%）	酸值	胺值	S. P. (°C)	外观
对比 A	100 % EMPOL™1008 60 % EDA, 40 % SA	5.5	0.9	-	两相

本说明书中提到的所有出版物和专利申请都被引用在本文中供参考，这同每个出版物或专利申请特别地和单独地被引用作参考所达到的

效果一样。

本领域技术人员应当知道，在不偏离本发明构思的前提下可以对上述实施方案进行改变。因此，应当理解的是，本发明并无限定为所述的具体实施方案，但是所有改变应当包括在后面权利要求所限定的本发明的精神和范围之内。

