

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

A61K 7/46

[12] 发明专利申请公开说明书

C10L 5/00 C11B 9/00

C08G 63/44 C08G 69/08

C08G 69/14 C08L 77/08

[21] 申请号 97180088.X

[43]公开日 1999 年 12 月 15 日

[11]公开号 CN 1238678A

[22]申请日 97.10.18 [21]申请号 97180088.X

[30]优先权

[32]96.10.18 [33]US [31]08/743,523

[32]97.9.26 [33]US [31]08/939,034

[86]国际申请 PCT/US97/18821 97.10.18

[87]国际公布 WO98/17243 英 98.4.30

[85]进入国家阶段日期 99.5.26

[71]申请人 友联坎普公司

地址 美国新泽西

共同申请人 布什布克艾伦

[72]发明人 V·伯杰 J·海德尔

V·A·G·威廉斯 C·R·弗里哈特

R·R·戈登 R·C·马克尤恩

M·S·帕威林

[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

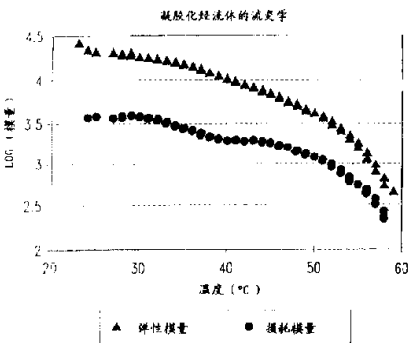
代理人 黄泽雄

权利要求书 7 页 说明书 82 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 酯封端聚酰胺凝胶

[57]摘要

酯封端二聚酸型聚酰胺与溶剂混合形成凝胶。溶剂是易燃性的，烛芯被加入到凝胶中以形成蜡烛。取决于组成，蜡烛可形成自由挺立的柱形，或较好被装入合适容器中。溶剂可以是矿物油。在蜡烛外围设置固体涂层，有利于增强凝胶体的透明度和/或机械稳定性，消除凝胶具有油性触感和接受明显指印的趋势。该酯封端二聚酸型聚酰胺也可与活性成分混合，如香料，色料，拒虫剂，杀虫剂，生物活性成分等，以便为活性成分提供一释放载体。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、包括燃料和固体涂层的易燃性制品，其中涂层包裹燃料的至少一部分。

2、权利要求 1 的制品，进一步包括烛芯，烛芯至少部分地包裹在燃料内。

3、权利要求 1 的制品，其中燃料包括蜡。

4、权利要求 1 的制品，其中燃料包括约 80-99wt%的烃油，和约 1-20wt%的由选自二嵌段共聚物，三嵌段共聚物，星形嵌段共聚物和多嵌段共聚物的至少两种不同聚合物组成的共混物，该组合物包括至少一种二嵌段共聚物和至少一种三嵌段共聚物，其中该二嵌段和三嵌段聚合物包括苯乙烯单体单元和橡胶单体单元的链段。

5、权利要求 1 的制品，其中燃料包括约 70%-约 98wt%的烃油，约 2%-约 30wt%的选自三嵌段共聚物，星形嵌段和多嵌段共聚物的共聚物，和 0-约 10wt%的二嵌段共聚物。

6、权利要求 1 的制品，其中燃料包括凝胶。

7、权利要求 6 的制品，其中凝胶包括凝胶剂和易燃性溶剂。

8、权利要求 7 的制品，其中凝胶具有低于 70 的弯曲值。

9、权利要求 7 的制品，其中溶剂具有闪点在约-15-约 300℃范围内。

10、权利要求 7 的制品，它是蜡烛。

11、权利要求 7 的制品，其中溶剂包括烃油。

12、权利要求 7 的制品，其中凝胶剂选自聚酰胺树脂，酯封端二聚酸型聚酰胺(ETDABP)树脂和嵌段共聚物。

13、权利要求 12 的制品，其中聚酰胺树脂是包括二聚酸和二胺的反应物的反应产物，酯封端二聚酸型聚酰胺树脂是包括二聚酸，二胺和一元醇的反应物的反应产物，以及嵌段共聚物是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

14、权利要求 1 的制品，其中涂层包括选自热塑性聚合物和热固



性聚合物的聚合物。

15、权利要求 14 的制品，其中热塑性聚合物选自聚酰胺树脂，酯封端二聚酸型聚酰胺树脂和苯乙烯-丙烯酸树脂。

16、权利要求 1 的制品，其中涂层是透明的。

17、权利要求 16 的制品，其中制品是透明的。

18、权利要求 1 的制品，进一步包括从香料、拒虫剂、杀虫剂、UV 抑制剂和抗氧化剂中选择的任选组分。

19、权利要求 18 的制品，其中 UV 抑制剂存在于涂层中。

20、权利要求 1 的制品，进一步包括烛芯并呈现蜡烛形式，其中燃料是包括矿物油和凝胶剂的凝胶，凝胶剂包括酯封端二聚酸型聚酰胺，燃料和涂层是透明的。

21、一种包括凝胶的易燃性制品，凝胶包括凝胶剂和易燃性溶剂，凝胶剂包括酯封端二聚酸型聚酰胺 (ETDABP)。

22、权利要求 21 的制品，其中凝胶是透明的。

23、权利要求 21 的制品，其中凝胶具有弯曲值低于 70。

24、权利要求 21 的制品，其中凝胶不显示出凝溢现象。

25、权利要求 21 的制品，它是自由挺立式的。

26、权利要求 21 的制品，它被装入容器中。

27、权利要求 21 的制品，进一步包括烛芯，烛芯至少部分地被凝胶包裹，制品呈现蜡烛的形式。

28、权利要求 27 的蜡烛，其中溶剂包括矿物油。

29、权利要求 21 的制品，其中 ETDABP 占 ETDABP 和溶剂两种总重的 10-95%和溶剂占 5-90%。

30、权利要求 21 的制品，进一步包括从香料、色料、拒虫剂、杀虫剂、抗氧化剂和 UV 抑制剂中选择的至少一种任选组分。

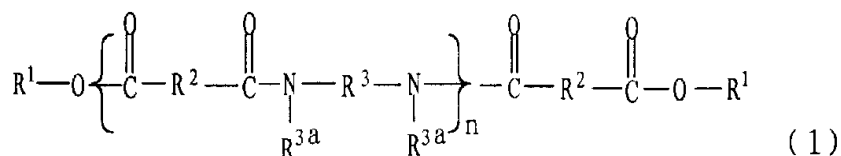
31、权利要求 30 的制品，其中 ETDABP 占 ETDABP、溶剂、香料和色料总重的 30-60%，溶剂占 40-70%，香料占 50%以下和色料占 5%以下。

32、权利要求 30 的制品，其中 ETDABP 占 ETDABP、溶剂、香料和

色料总重的 10-30%，溶剂占 65-80%，香料占 50%以下和色料占 1%以下。

33、权利要求 21 的制品，其中 ETDABP 具有 9:1-1:1 的酰胺:酯比例。

34、权利要求 12 或 21 中任何一项的制品，其中 ETDABP 具有结构式(1)：



其中 n 表示重复单元的数目，以使酯基占酯和酰胺基团总和的 10%-50%；

R^1 在每种情况下独立地选自烷基；

R^2 在每种情况下独立地选自 C_2-C_{42} 烷基，前提条件是 R^2 基团中至少 10%具有 30-42 个碳原子；

R^3 在每种情况下独立地选自除了含有氢原子外还含有至少两个碳原子和任意性地含有一个或多个氧和氮原子的有机基团，

R^{3a} 在每种情况下独立地选自氢， C_{1-10} 烷基和连接于 R^3 或另一个 R^{3a} 的直接化学键，以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 R^3-N-R^{3a} 部分定义的杂环结构的一部分。

35、权利要求 34 的制品，其中

R^1 在每种情况下独立地选自含有至少 4 个碳原子的烷基或链烯基。

R^2 在每种情况下独立地选自 C_4-C_{42} 烷基，前提条件是至少 50%的 R^2 基团具有 30-42 个碳原子；和

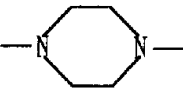
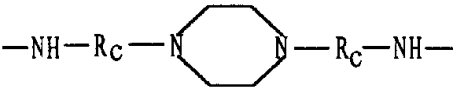
R^{3a} 在每种情况下独立地选自氢， C_{1-10} 烷基和连接于 R^3 或另一个 R^{3a} 的直接化学键，以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 $R^{3a}-N-R^3$ 部分定义的杂环结构的一部分，使至少 50%的 R^{3a} 基团是氢。

36、权利要求 34 的蜡烛，其中酯基占酯和酰胺基团总和的 20%-35%。

37、权利要求 34 的制品，其中 R^1 是 $C_{12}-C_{22}$ 烷基和 R^2 是具有聚合脂肪酸被除去羧酸基的这种结构的 C_{30-42} 烷基。

38、权利要求 34 的制品，其中 R^2 基团中 1% - 50% 是 C_{4-19} 烃基， R^3 是 C_{2-36} 烃基和 R^{3a} 是氢。

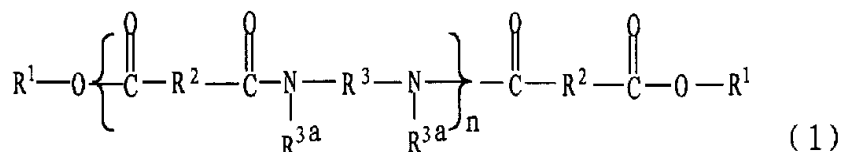
39、权利要求 34 的制品，其中 R^{3a} 是氢和 R^3 基团中至少 1% 是聚氧化烯。

40、权利要求 34 的制品，其中 $-N(R^{3a})-R^3-N(R^{3a})-$ 基团中至少 1% 独立地选自聚亚烷基胺，, 和 , 其中 R_c 是 C_{1-3} 烷基。

41、权利要求 21 的制品，进一步包括覆盖制品的至少一部分的固体涂层。

42、权利要求 41 的制品，其中涂层包括二聚酸型聚酰胺树脂。

43、一种包括闪点约 -15°C - 约 300°C 的易燃性溶剂和结构式 (1) 的酯封端聚酰胺的制品，
结构式 (1):



其中

n 表示一定数目的重复单元以使该酯基占酯和酰胺基团总数的 10%-50%;

R^1 在各种情况下独立地选自含有至少 4 个碳原子的烷基或链烯基;

R^2 在各种情况下独立地选自 C_{4-42} 烃基，前提条件是至少 50% 的 R^2 基团具有 30 - 42 个碳原子;

R^3 在各种情况下独立地选自除了含氢原子外还含有至少两个碳原子，以及任意性地含有一个或多个氧和氮原子的有机基团;

R^{3a} 在各种情况下独立地选自氢， C_{1-10} 烷基和与 R^3 或另一个 R^{3a} 连接的直接键，以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 $R^{3a}-N-R^3$ 部分定义的杂环结构的一部分，使至少 50% 的 R^{3a} 基团是氢。

44、权利要求 43 的制品，进一步包括烛芯。

45、权利要求 43 的制品，其中闪点在约 40℃ - 约 90℃ 范围内。

46、权利要求 43 的制品，进一步包括覆盖制品表面的至少一部分的涂层。

47、权利要求 46 的制品，其中涂层包括二聚酸型聚酰胺。

48、一种易燃性制品，它包括酯封端二聚酸型聚酰胺(ETDABP)和溶剂，溶剂的闪点为约-15℃至约 300℃和酯封端二聚酸衍生聚酰胺是由一种通过 x 当量的来自二酸的羧酸或其反应活性等同物，y 当量的来自二胺的胺和 z 当量的来自一元醇的羟基或其反应活性等同物进行反应的方法来制备的，其中至少约 10%的羧酸当量是来自聚合脂肪酸，和一元醇基本上是用于形成凝胶剂的唯一单官能度反应物，其中 x, y 和 z 中每一个是大于 0。

49、权利要求 48 的制品，进一步含有烛芯。

50、权利要求 48 的制品，其中 $0.9 \leq \{x/(y+z)\} \leq 1.1$ ，和 $0.1 \leq \{x/(y+z)\} \leq 0.7$ 。

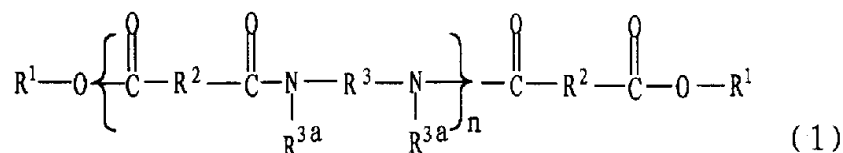
51、权利要求 48 的制品，进一步包括了覆盖其表面的至少一部分的涂层。

52、权利要求 51 的制品，其中涂层包括二聚酸型聚酰胺。

53、权利要求 48 的制品，进一步包括选自香料，拒虫剂，杀虫剂，抗氧化剂和 UV 抑制剂的任选组分。

54、一种可释放活性成分的组合物，该组合物包括酯封端二聚酸型聚酰胺(ETDABP)和活性成分，并具有凝胶的稠度。

55、权利要求 54 的组合物，其中 ETDABP 具有结构式(1)：



其中 n 表示重复单元的数目，以使酯基占酯和酰胺基团总和的 10%-50%；

R¹在每种情况下独立地选自烷基；

R²在每种情况下独立地选自 C₂-C₄₂烷基，前提条件是 R²基团中至



少 10%具有 30-42 个碳原子;

R^3 在每种情况下独立地选自除了含有氢原子外还含有至少两个碳原子和任意性地含有一个或多个氧和氮原子的有机基团,

R^{3a} 在每种情况下独立地选自氢, C_{1-10} 烷基和连接于 R^3 或另一个 R^{3a} 的直接化学键, 以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 R^3-N-R^{3a} 部分定义的杂环结构的一部分。

56、权利要求 54 的组合物, 其中活性成分是香料。

57、权利要求 56 的组合物, 其中香料选自薄荷醇, 水杨酸甲酯和桉树油。

58、权利要求 54 的组合物, 其中活性成分选自杀虫剂和拒虫剂。

59、权利要求 58 的组合物, 其中杀虫剂和拒虫剂选自香茅, N, N-二乙基-3-甲基苯甲酰胺 (DEET), 萜品醇, 亚苄基丙酮, 硼酸, 合成拟除虫菊酯, D-烯炔菊酯。

60、权利要求 54 的组合物, 其中活性成分是防晒剂。

61、权利要求 60 的组合物, 其中防晒剂选自 PAPB, p-甲氧基肉桂酸乙基己基酯, 氧苯酮, 水杨酸 2-乙基己基酯, 水杨酸辛基酯, 和金属氧化物。

62、权利要求 54 的组合物, 其中活性成分是色料。

63、权利要求 54 的组合物, 其中活性成分是生物活性成分。

64、权利要求 63 的组合物, 其中生物活性成分选自抗菌剂, 痒处理剂, 止痒剂, 疣处理剂, 抗生素和局部止痛剂。

65、权利要求 62 的组合物, 其中生物活性成分选自乙酰基水杨酸, 阿昔洛韦, 6-[3-(1-金刚烷基)-4-甲氧基苯基]-2-萘甲酸, 两性霉素 B, 抗坏血酸, 过氧化苯甲酰, 戊酸倍他米松, 氯二甲苯酚, 柠檬酸, 磷酸 氯林肯霉素, 丙酸氯氟美松, 克霉唑, 赛庚啶, 二氯苯胺苯乙酸, 二苯基羟基胺 盐酸盐, 氯苯甲氧咪唑, 红霉素, 雌二醇, 乙醇酸, 甘草亭酸, 氢化可的松, 氢醌, 异丁苯丙酸, 酮康唑, 曲酸, 乳酸, 利多卡因 盐酸盐, 灭滴灵, 咪康唑, 硝酸咪康唑, 羟甲辛吡酮, 5-正辛酰基水杨酸, 对乙酰氨基酚, 普莫卡因 盐酸盐, 黄体酮, 维生

说明书

酯封端聚酰胺凝胶

相关专利申请

本专利申请是待审查 US 申请 No. 08/734, 523 (1996 年 10 月 18 日提交) 的部分继续, 全部引入本文供参考。

本发明技术领域

本发明涉及凝胶化制品, 尤其涉及易燃性制品如蜡烛, 和/或含有活性成分如香料的制品, 其中制品包含外涂层。

本发明的背景

有广泛用途的普通类型的蜡烛由嵌入链烷烃蜡块中的烛芯组成, 而蜡为燃烧的蜡烛提供燃料。链烷烃具有许多适合用于蜡烛的性能。在蜡烛中使用的链烷烃典型地加以高度精制且在室温下是结晶状态。晶体石蜡是天然白色, 和白色链烷烃蜡烛是常见的。色料可加入到这些链烷烃类蜡烛中从而获得基本上任何所需颜色。链烷烃类蜡烛也是硬质并能够成形为自由挺立的柱形结构。该柱形蜡烛, 不管是白色还是彩色, 能够放置在烛台等上, 并且是受欢迎的消费品。链烷烃是不昂贵的原料, 这使它成为蜡烛的经济上有吸引力的成分。也许消费者没有认识到, 链烷烃也是良好的用于制备蜡烛的原料, 因为它满足了蜡烛的相当严格的燃烧要求, 这将在下文中更详细地描述。

然而, 链烷烃类蜡烛具有一个突出的缺点。链烷烃类蜡烛既不透明也不是半透明, 事实上是不透明。蜡烛制造者已经认识到对透明蜡烛, 尤其采用柱形的即硬质和自支持性的透明蜡烛的未满足要求。因此, 文献中描述了制备令人满意的透明柱形蜡烛的各种尝试。

一种方法是将热塑性聚酰胺与溶剂结合, 其中聚酰胺树脂是从二聚酸形成的并用作凝胶剂。这一方法的实例见于, 例如, US 专利 3, 615, 289, 3, 645, 705, 3, 819, 342 和 4, 449, 987 中。由这一方法制造的蜡烛(被称作聚酰胺凝胶蜡烛)具有明显的缺点, 限制了它们的工

业可行性。例如，此类组合物通常不是非常透明的或甚至半透明的，并需要添加“澄清剂”来获得甚至半透明状态（参见，例如，US3,819,342）。还有，该组合物常常并不象所需要的那样硬，并且需要添加剂来提高劲度和硬度，为的是获得甚至短的柱形（参见US3,645,705），或简单地建议用于容器中（参见，例如，US3,819,342）。

用聚酰胺凝胶剂制备的蜡烛的另一显著问题是它们典型地显示出凝溢，该术语是指在凝胶或胶体悬浮液上形成液体。换句话说，常常在聚酰胺凝胶蜡烛的表面上形成溶剂或其它蜡烛添加剂的液滴。凝溢是蜡烛中最不希望有的性能，因为 1) 消费者不想接触湿、油性蜡烛；2) 随着油的散逸，蜡烛变得更加脆性，和 3) 一旦蜡烛被点燃，液体溶剂/添加剂的液滴趋向于快速地燃烧，使蜡烛具有焦烧状外观。

当蜡烛中引入香料时凝溢是特别突出的：通常观察到香料从蜡烛中渗出并且加剧了不稳定燃烧问题（在例如 US3,615,289 中有讨论）。因此，例如，US3,645,805 建议在聚酰胺凝胶蜡烛中只使用少量香料，而 US3,615,289 推荐至多约 2% 的香料。当较高量的香料被引入聚酰胺凝胶蜡烛或以下将要讨论的嵌段共聚物凝胶蜡烛中时，将典型观察到香料从蜡烛基质中分离出来并聚集在蜡烛的顶部。香料的离析会使凝胶化的填充香料的蜡烛遇到燃烧不稳定或闪烁问题，因此这些蜡烛趋向于以“失控”方式燃烧，这在现有技术中还未解决。聚酰胺凝胶蜡烛还趋向于“起霜”，这一术语是指在蜡烛的表面上形成不透明区域。起霜作用会引起蜡烛的显著的美感缺陷（不透明区域），这与透明背道而驰。

事实上凝溢和起霜现象反映出这样一种事实：聚酰胺凝胶蜡烛的各组分相互之间没有充分的相容性来保持均匀的状态。现有技术已经意识到这一问题并试图借助于各种方法来解决它。两种这类方法是溶剂的精心选择（参见 US3,819,342），和/或在蜡烛组合物中包括添加剂，如“抗不稳定燃烧”化合物（参见 US3,615,289）。这些方法仍然没有非常成功地提供为公众所接受的蜡烛。

目前还有与用聚酰胺凝胶剂制备的凝胶蜡烛有关的几个其它问题。一个问题是蜡烛无法具有和/或保持完全无色外观。更具体地说，现已观察到这些凝胶蜡烛随着时间推移和/或燃烧的进行而典型地形成不希望有的黄色调。另一个问题是当向聚酰胺凝胶蜡烛中添加色料时，蜡烛的初始颜色会退去，这可能是由于蜡烛的有机组分和色料之间的反应。同时，聚酰胺凝胶蜡烛常常被观察到形成不可逆交联的结构，这是不希望有的，因为一旦熔化组合物被浇铸成蜡烛形式，当原始蜡烛带有结构缺陷时它不能再熔化和再浇铸。

一般来说，聚酰胺凝胶蜡烛具有严重的缺点，并且没有受到工业上广泛的接受。制备透明凝胶蜡烛的又一个方法是将嵌段共聚物分散到透明油中，其中优选的嵌段共聚物是橡胶。这一方法的公开物见于，例如，US 专利 5,578,089 和 PCT 国际申请 No. PCT/US96/13993。根据 '089 专利，选自二嵌段共聚物，三嵌段共聚物，星形共聚物，多嵌段聚合物和其混合物的至少两种组分可以与烃油一起使用来制备凝胶蜡烛。PCT/US96/13993 也涉及各种嵌段共聚物，优选热塑性橡胶，与矿物油一起使用来形成适合于模塑成蜡烛的凝胶。由这些技术制得的蜡烛旨在克服对于聚酰胺凝胶蜡烛所观察到的许多问题。

然而，'089 专利指出，尽管蜡烛能够在室温下自由挺立，该专利还建议蜡烛优选被装入容器中。'089 专利建议容器是必要的，因为蜡烛本身的凝胶状性质和当加热时其潜在的流动性。嵌段共聚物蜡烛的凝胶状性质类似于以上所讨论的聚酰胺蜡烛的凝胶状性质：尽管“自由挺立”结构可以从这些凝胶中的每一种形成，但这类结构仅仅是在 Jell-O™(众所周知的凝胶化食品)为自由挺立的意义上的那种“自由挺立”。因此，一部分 Jell-O™可以放置在板上并且本身能够在板上方保持一定高度，无需容器包含。在这种意义上，Jell-O™和现有技术凝胶事实上是自由挺立型。然而，消费者希望蜡烛具有自由挺立的柱形结构，尽管此类结构可以从具有 Jell-O™稠度的材料制成，它只能勉强维持柱形结构 - 稍有分流和柱子可能会垮掉。

尽管现有技术尝试着提高凝胶蜡烛的硬度(参见 US3,645,705 中

公开的作为劲度添加剂的甲基酯), 这些尝试无法提供所需硬度或损害其它性能如透明度, 避免凝溢的能力, 和自我保持良好的火焰。例如, 提高凝胶蜡烛的硬度的尝试在采取措施时将会伴随着熔化凝胶的粘度的提高。更粘性的熔化凝胶将趋向于引入和保留更多的气泡。气泡在冷却蜡烛中的存在将引起蜡烛具有半透明性, 而不是所需要的透明外观。

为什么凝胶蜡烛常常被建议装在容器中使用而不是在自由挺立式的另一种理由是当受热时凝胶蜡烛的潜在流动性。因此, 当从嵌段共聚物制备的现有技术凝胶蜡烛被点燃时, 本发明人已观察到熔化凝胶流在蜡烛的侧边并流在支承台上, 这在商业上是不希望有的。本发明人推测这归因于蜡烛材料内部的热转移。因此, 接近凝胶蜡烛的火焰和烛芯的高温将快速和有效地转移到这个蜡烛中, 这样整个表面被加热到其熔点以上, 产生太多的熔化蜡烛。在任何情况下, 凝胶蜡烛所具有的潜在流动性问题能够通过将蜡烛放置在容器中来加以避免, 这是现有技术中常常建议的方法。

由于从模具中分离出凝胶蜡烛的问题, 容器的使用是需要的。在现有技术中用于形成凝胶蜡烛的热塑性聚酰胺常常也可以用作胶粘剂。当熔化和/或与油混合时, 用于形成凝胶蜡烛的嵌段共聚物是非常粘性的橡胶。因此, 现有技术的凝胶蜡烛不易从模具中取出(脱模), 却坚固地保持在模具内而且只能在损坏蜡烛表面外貌的情况下才能取出。损坏外貌将大大地降低蜡烛的透明度, 而它是凝胶蜡烛使用的主要目的。

所以, 尽管人们给予很大的关注, 现有技术中对于透明、自由挺立、硬质和带香味的蜡烛仍然有未满足的诸多方面。本发明提供一种凝胶结构, 它非常适合制备透明蜡烛。还有, 本发明的凝胶结构可引入各种活性成分, 如香料, 它能够在更长时间内从凝胶中散发出来, 因此提供了一种芳香制品如蜡烛或空气清新剂。本发明的这些和其它相关优点将在下面进行讨论。

本发明概述

简单地说，本发明提供一种包括燃料和固体涂层的可燃烧制品，其中涂层包围燃料的至少一部分。该制品还包含一烛芯，烛芯至少部分地包裹在燃烧内。该燃烧可以是蜡或凝胶。可在易燃性制品中使用的一种燃料包括约 80-99wt% 的烃油，和约 1-20wt% 的由选自二嵌段共聚物，三嵌段共聚物，星形嵌段共聚物和多嵌段共聚物的至少两种不同聚合物组成的共混物，该组合物包括至少一种二嵌段共聚物和至少一种三嵌段共聚物，其中该二嵌段和三嵌段聚合物包括苯乙烯单体单元和橡胶单体单元的链段。在另一个实施方案中，燃料包括约 70%-约 98wt% 的烃油，约 2%-约 30wt% 的选自三嵌段，星形嵌段和多嵌段共聚物的共聚物，和 0-约 10wt% 的二嵌段共聚物。

优选地，燃料全部是凝胶，而凝胶是从凝胶剂和易燃性溶剂形成的。溶剂优选具有闪点约 -15℃ - 约 300℃。优选的溶剂是烃油，和优选的制品是蜡烛。合适的凝胶剂是一种或多种聚酰胺树脂，酯封端二聚酸型聚酰胺 (ETDABP) 树脂和嵌段共聚物。聚酰胺树脂优选是包括二聚酸和二胺的反应物的反应产物。酯封端二聚酸型聚酰胺树脂优选是包括二聚酸，二胺和一元醇的反应物的反应产物。嵌段共聚物优选是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯或苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

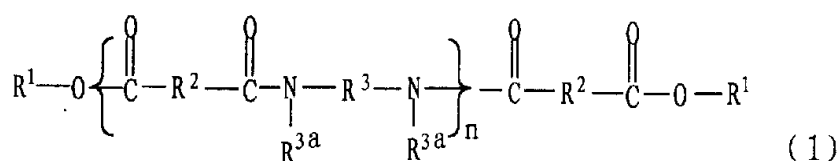
制品上的涂层优选是选自热塑性聚合物和热固性聚合物的聚合物。合适的热塑性聚合物选自聚酰胺树脂，酯封端二聚酸型聚酰胺树脂和苯乙烯-丙烯酸树脂。涂层是优选透明的，事实上燃料也优选是透明的。该制品进一步含有选择性使用的组分，这些组分选自色料，香料，拒虫剂，杀虫剂，UV 抑制剂和抗氧化剂，其中任何这些选用组分可存在于燃料和/或涂层中。

本发明还提供一种从包括凝胶的组分形成的易燃性制品，而凝胶是从包括凝胶剂和易燃性溶剂的组分形成的，凝胶剂包括酯封端二聚酸型聚酰胺 (ETDABP)。在该制品中的凝胶优选具备透明、刚性、无凝溢、和自由挺立诸多性能当中的一种或多种或被装入容器内。优选地，该制品还包括烛芯，该烛芯至少部分地被凝胶包围，其中该制品是蜡烛。蜡烛的溶剂优选包括矿物油。ETDABP 占该优选的制品中 ETDABP

和溶剂两者总重量的 10-95% 和溶剂占 5-90%。

可以存在选自香料, 色料, 拒虫剂, 杀虫剂, 抗氧化剂和/或 UV 抑制剂的选择性使用的组分。在优选的制品中, ETDABP 占该 ETDABP, 溶剂, 香料和色料总重的 30-60%, 溶剂占 40-70%, 香料占 50% 以下和色料占 5% 以下。在另一优选制品中, ETDABP 占该 ETDABP, 溶剂, 香料和色料总重的 10-30%, 溶剂占 65-80%, 香料占 50% 以下和色料占 1% 以下。在优选的 ETDABP 中, 酰胺: 酯比例为 9:1-1:1。

在上述制品中的 ETDABP 优选具有下式 (1):



其中 n 表示重复单元的数目, 以使酯基占酯和酰胺基团总和的 10%-50%;

R^1 在每种情况下独立地选自烷基;

R^2 在每种情况下独立地选自 C_2-C_{42} 烷基, 前提条件是 R^2 基团中至少 10% 具有 30-42 个碳原子;

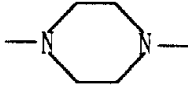
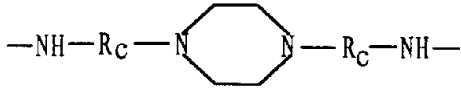
R^3 在每种情况下独立地选自除了含有氢原子外还含有至少两个碳原子和任意性地含有一个或多个氧和氮原子的有机基团;

R^{3a} 在每种情况下独立地选自氢, C_{1-10} 烷基和连接于 R^3 或另一个 R^{3a} 的直接化学键, 以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 $R^{3a}-N-R^{3a}$ 或 R^3-N-R^{3a} 部分定义的杂环结构的一部分。

在优选的实施方案中, 通式 (a) 的 ETDABP 具有的 R^1 在每种情况下独立地选自含有至少 4 个碳原子的烷基或链烯基; R^2 在每种情况下独立地选自 C_4-C_{42} 烷基, 前提条件是 R^2 基团中至少 50% 具有 30-42 个碳原子; 和 R^{3a} 在每种情况下独立地选自氢, C_{1-10} 烷基和连接于 R^3 或另一个 R^{3a} 的直接化学键, 以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 $R^{3a}-N-R^3$ 部分定义的杂环结构的一部分, 从而使得 R^{3a} 基团中至少 50% 是氢。优选地, 酯基占酯和酰胺基团总和的 20%-35%。

在另一个优选实施方案中, 在通式 (1) 中的 R^1 是 $C_{12}-C_{22}$ 烷基和 R^2 是具有聚合脂肪酸被除去羧酸基的这种结构的 C_{30-42} 烷基。在另一个优

选实施方案中， R^2 基团中 1% - 50% 是 C_{4-19} 烷基， R^3 是 C_{2-36} 烷基和 R^{3a} 是氢。在另一个优选实施方案中， R^{3a} 是氢和 R^3 基团中至少 1% 是聚氧化烯。在另一个优选实施方案中， $-N(R^{3a})-R^3-N(R^{3a})-$ 基团中至少 1% 独立

地选自聚亚烷基胺，，和 ，其中 R_c 是 C_{1-3} 烷基。

在另一方面，本发明提供一种制品，它包括闪点约 -15°C - 约 300°C 的易燃性溶剂和以上所定义通式 (1) 的酯封端聚酰胺。这一制品进一步含有烛芯。溶剂的闪点可在约 40°C - 约 90°C 范围内。优选在制品表面的至少一部分上有涂层，其中优选的涂料是二聚酸型聚酰胺。

本发明还提供一种易燃性制品，它包括酯封端二聚酸型聚酰胺 (ETDABP) 和溶剂，溶剂的闪点为约 -15°C 至约 300°C 和酯封端二聚酸衍生聚酰胺是由一种通过 x 当量的来自二酸的羧酸或其反应活性等同物， y 当量的来自二胺的胺和 z 当量的来自一元醇的羟基或其反应活性等同物进行反应的方法来制备的，其中至少约 10% 的羧酸当量是来自聚合脂肪酸，和一元醇基本上是由于形成凝胶的唯一单官能度反应物，其中 x ， y 和 z 中每一个是大于 0。这一制品进一步含有烛芯。在优选的实施方案中， $0.9 \leq \{x/(y+z)\} \leq 1.1$ ，和 $0.1 \leq \{x/(y+z)\} \leq 0.7$ 。与前面所述制品一样，该制品进一步在其表面的至少一部分上含有固体涂层，和/或含有选自色料，香料，拒虫剂，杀虫剂或防腐剂如抗氧化剂和 UV 抑制剂的任选组分。

本发明还提供一种可释放活性成分的组合物，该组合物包括酯封端二聚酸型聚酰胺 (ETDABP) 和活性成分，并具有凝胶的稠度。优选的 ETDABP 具有以上通式 (1)。该组合物可装入容器中，或它可以象柱子一样自由挺立。优选的组合物包括香料作为活性成分，其中合适的香料是薄荷醇，水杨酸甲酯和桉树油中的任何一种。其它合适的活性成分包括杀虫剂，拒虫剂，防晒剂，生物活性成分和色料。该组合物具有在凝胶表面的至少一部分上存在的固体聚合物涂层。优选的组合物是透明的。

ETDABP。例如，二酯可以替代一些或所有的二酸，其中“二酯”是指二酸与含羟基的分子的酯化产物。然而，该二酯优选是从较高挥发性的含羟基的分子制备的，以使得在一元醇和/或二胺（两者在本文中已定义）与二酯反应之后能够容易地从反应器中除去含羟基的分子。较低级烷基的二酯，例如本文中所定义的二酸和 C_{1-4} 一元醇（例如甲醇，乙醇，丙醇和丁醇）的酯化或二酯化产物可用来在本发明的 ETDABP 凝胶剂形成反应中代替一些或所有的二酸。二酸的酰卤同样可代替一些或所有的二酸，然而该物质典型地比较昂贵而且比二酸更难处理，因此二酸是优选的。同样，在用于本发明的 ETDABP 凝胶剂形成反应中使用之前，一元醇可用挥发性酸，例如乙酸加以酯化。尽管此类反应活性等同物可用于该反应中，但它们的存在不是优选的，因为该等同物将不希望有的反应活性基团引入到反应器中。

现在描述用于形成 ETDABP 的优选反应物。

二聚酸（也已知为聚合脂肪酸）是众所周知的商品原料，因此没有必要详细叙述。聚合脂肪酸典型地是在粘土催化剂存在下通过加热长链不饱和脂肪酸例如 C_{18} 单羧酸到约 200-250℃ 以使脂肪酸发生聚合而形成的。聚合产物典型地包括二聚酸，即由脂肪酸的二聚形成的 C_{36} 二羧酸，和三聚酸，即由该脂肪酸三聚形成的 C_{54} 三羧酸。聚合脂肪酸典型地是各种结构的混合物，其中各二聚酸可以是饱和的，不饱和的，环状的，无环的，等等。脂肪酸聚合反应的更详细讨论见于 US 专利 3,157,681 和 Naval Stores Production, Chemistry and Utilization, D.F. Zinkel and J. Russell(eds.), Pulp. Chem. Assoc. Inc., 1989, 23 章。

由于脂肪酸聚合反应典型地形成比三聚酸更多的二聚酸，现有技术中普通技术人员常常将聚合脂肪酸指作二聚酸，即使一些三聚酸，和甚至更高级聚合产物与二聚酸一起混合存在。为了制备 ETDABP，优选的是聚合脂肪酸含有低于约 10wt% 的三聚酸，基于聚合脂肪酸的总重，和二聚酸构成了聚合脂肪酸的至少约 90wt%。更优选地，二聚酸基本上构成了所有的聚合脂肪酸。

用于形成聚合脂肪酸的典型不饱和脂肪酸包括油酸，亚油酸，亚麻酸等等。妥尔油脂肪酸，它是作为木材制纸浆工艺的副产物的含有长链不饱和脂肪酸的混合物，优选用于制备聚合脂肪酸，后者可用于制备 ETDABP。尽管妥尔油脂肪酸是长链脂肪酸的优选来源，聚合脂肪酸另外可通过来自其它来源如大豆或 Canola 的不饱和脂肪酸的聚合反应来制备。可用于形成 ETDABP 的聚合脂肪酸是液体，酸值在约 180 - 约 200 范围内。

聚合脂肪酸可以在用于 ETDABP 形成反应中之前加以氢化。氢化使本发明的凝胶剂具有稍高一些的熔点，以及提供具有较高氧化和色彩稳定性的凝胶剂。氢化聚合脂肪酸还趋向于提供色彩明亮的 ETDABP，并且是用于实施本发明的优选聚合脂肪酸。聚合脂肪酸，二聚酸和其氢化变体可从许多商品供应商获得。例如 Union Camp Corporation (Wayne, NJ) 以它们的 UNIDYME® 商标销售聚合脂肪酸。

二胺反应物具有两个胺基，两者优选是伯胺，并由通式 $\text{HN}(\text{R}^{3a})-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}^{3a})\text{H}$ 表示。 R^{3a} 优选是氢，但可以是烷基或与 R^3 或另一个 R^{3a} 连接在一起形成杂环结构。其中 R^{3a} 不是氢和/或 R^3 不是烃基的二胺被称作辅助二胺。当存在时，辅助二胺的用量优选比二胺少。 R^3 可以是具有至少两个碳原子的烃基，其中碳原子能够以线性、支化或环状方式排列，该基团可以是饱和的或含有不饱和键。因此， R^3 可以是脂族或芳族的。优选的 R^3 烃基具有 2-36 个碳原子，更优选 R^3 烃基具有 2-12 个碳原子，更优选的 R^3 烃基具有 2-6 个碳原子。

可以商购和用于本发明中的具有 R^3 烃基的二胺例子包括，但无限制意义，乙二胺 (EDA)，1,2-二氨基丙烷，1,3-二氨基丙烷，1,4-二氨基丁烷，1,2-二氨基-2-甲基丙烷，1,3-二氨基戊烷，1,5-二氨基戊烷，2,2-二甲基-1,3-丙烷二胺，1,6-己烷二胺 (已知为六亚甲基二胺，HMDA)，2-甲基-1,5-戊烷二胺，1,7-二氨基庚烷，1,8-二氨基辛烷，2,5-二甲基-2,5-己烷二胺，1,9-二氨基壬烷，1,10-二氨基癸烷，1,12-二氨基十二烷，二氨基菲 (所有异构体，包括 9,10)，4,4'-亚甲基双 (环己基胺)，2,7-二氨基苐，苯二胺 (1,2; 1,3 和/或 1,4 异构

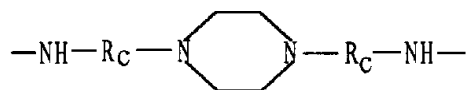
体), 金刚烷二胺, 2, 4, 6-三甲基-1, 3-亚苯基二胺, 1, 3-环己烷双(甲基胺), 1, 8-二氨基-对盖烷, 2, 3, 5, 6-四甲基-1, 4-亚苯基二胺, 二氨基萘(所有异构体, 包括 1, 5; 1, 8; 和 2, 3) 和 4-氨基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶。

合适的芳族二胺(它是指具有两个反应活性、优选伯氨基($-\text{NH}_2$)和至少一个芳族环("Ar")的分子)包括二甲苯二胺和萘二胺(所有异构体)。

二胺的 R^3 基团可含有聚氧化烯基团形式的氧原子, 其中二胺是指辅助二胺。聚氧化烯型辅助二胺的例子包括, 无限制意义, JeffamineTM 二胺, 即购自 Huntsman Chemical, Inc. (Houston, TX) 的聚(氧化烯)二胺, 已知为聚醚二胺。优选的含聚氧化烯的辅助二胺是 Jeffamine® ED 和 D 系列二胺。含醚的基团 R^3 不是优选的, 因为它们趋向于将凝胶剂的熔点降低到不可接受的程度。然而, 从少量聚氧化烯型二胺与主要量的烃二胺形成的混合物非常适合用于本发明中。一般来说, 二胺反应物可以是如以上所述的纯二胺, 或此类二胺的混合物。

二胺的 R^3 基团可含有氮原子, 其中这些氮原子优选是仲或叔氮原子。典型的具有仲氮原子的含氮原子 R^3 基团是聚亚烷基胺, 即含有交替的亚烷基和氨基(即 $-\text{NH}-$ 基团)的基团。亚烷基优选是亚乙基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 和聚亚烷基胺可由结构式 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_m\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 表示, 其中 m 是 1-约 5 中的整数。二亚乙基三胺(DETA)和三亚乙基四胺(TETA)是代表性实例。当二胺除含有仲胺外还含有两个伯胺时, ETDABP 形成反应优选是在较低温度下进行, 以使伯胺(比仲胺更优选)与二酸组分反应。

然而, 在含氮 R^3 基团中的氮原子可以作为叔氮原子存在, 例如它们存在于具有结构式



的杂环中, 其中 R_C 是 C_{1-3} 烷基。双(氨基乙基)-N, N'-哌嗪和双(氨基丙基)-N, N'-哌嗪可用于将这些 R^3 基团引入到 ETDABP 中, 这些是根据本发明的举例性质的辅助二胺。还有, 辅助二胺可具有一个伯胺基团和一个仲胺基(例如, N-乙基亚乙基二胺或 1-(2-氨基乙基)哌嗪)。一般来说, 优选的

是具有仲胺的胺化合物不应以较大的量存在于反应混合物中，因为它们会在酯封端二聚酸型聚酰胺中的引入将趋向于使 ETDABP 具有较差的凝胶性。

一般，二胺反应物具有结构式 $\text{HN}(\text{R}^{3a})-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}^{3a})\text{H}$ ，其中 R^{3a} 优选是氢，但可以是 C_{1-10} 烷基，优选 C_{1-5} 烷基和更优选 C_{1-3} 烷基。还有， R^{3a} 可以与 R^3 或另一个 R^{3a} 连在一起形成杂环结构。例如，当哌嗪用作辅助二胺时，在 $\text{HN}(\text{R}^{3a})-\text{R}^3-\text{N}(\text{R}^{3a})\text{H}$ 结构中的 R^{3a} 基团可连在一起形成亚乙基桥。

一元醇可由结构式 R^1-OH 表示，其中 R^1 是烃基，优选但不是必须地具有至少 4 个碳原子。因此，一元醇也可描述为单羟基醇。 R^1 优选是 C_{1-36} 烃基，更优选 C_{12-24} 烃基，更优选是 C_{16-22} 烃基，进一步优选是 C_{18} 烃基。这里所使用的术语 C_{1-36} 是指具有至少 1 个，但不多于 36 个碳原子的烃基，类似的术语具有类似的意义。烃基的碳原子能够以线性、支化或环状方式排列，基团可以是饱和或不饱和的。然而， R^1 优选是线性的，羟基位于端碳原子上，即一元醇是伯一元醇。因此，1-十二烷醇，1-十四烷醇，1-十六烷醇(鲸醇)，1-十八烷醇(硬脂醇)，1-二十烷醇和 1-二十二烷醇(山萘醇)是制备 ETDABP 用的优选一元醇，其中在括号中的名称是这些一元醇为人们所已知的普通或通俗名称。尽管一元醇是用饱和烷基举例的，但一元醇还可以含链烯基，即在至少两个相邻碳原子之间具有不饱和键的烷基。一种或这些醇的混合物可用于制备 ETDABP 凝胶剂。

适合本发明的另一种一元醇反应物是所谓的 Guerbet 醇。Guerbet 醇具有通式 $\text{H}-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-\text{CH}_2-\text{OH}$ ，其中 R_a 和 R_b 可以相同或不同并优选表示 C_{6-12} 烃基。Guerbet 醇的其它讨论见于例如“药品、化妆品和相关领域中助剂词典”H. P. Fiedler, 第三版, 1989 年, Editio Cantor Aulendorf. 具有 24 个碳原子的 2-十六烷基十八烷醇是用于本发明中的优选 Guerbet 醇。

因为 R^1 是烃基，一元醇是在反应条件下用于制备 ETDABP 的单官能度反应物(如下文所讨论)。此外，在优选的反应条件下， R^1-OH 是用

于形成 ETDABP 的唯一单官能度反应物。因此，可用于制备 ETDABP 的反应物混合物优选不含单羧酸(即含有单个羧酸基团的有机分子)和/或单胺(即含有单个氨基的有机分子)。

然而，任选的反应物可用于制备本发明的 ETDABP 凝胶剂。例如，可以使用除二聚酸以外的二酸(即辅助二酸)。一般来说，ETDABP 形成反应混合物的二酸组分可由结构式 $\text{HOOC-R}^2\text{-COOH}$ 表示，并因此称作二羧酸，二元酸或二元羧酸。一般， R^2 是碳原子能够以线性、支化或环状方式排列的烃基，而且该基团可以是饱和或不饱和的。在本发明的一个实施方案中，二酸仅仅是聚合脂肪酸，如以上所讨论。

在本发明的另一个实施方案中，用于制备 ETDABP 凝胶剂的二酸是聚合脂肪酸和“辅助二酸”的混合物，其中术语辅助二酸指排除聚合脂肪酸的具有结构式 $\text{HOOC-R}^2\text{-COOH}$ 的任何二酸(其中 R^2 如以上定义)。辅助二酸的例子是具有结构式 $\text{HOOC-R}^2\text{-COOH}$ 的所谓“线性”二酸，其中 R^2 是线性 C_{4-12} 烃基，和更优选是线性 C_{6-8} 烃基。适合本发明的线性二酸包括 1,6-己烷二酸(己二酸)，1,7-庚烷二酸(庚二酸)，1,8-辛烷二酸(辛二酸)，1,9-壬烷二酸(壬二酸)，1,10-癸烷二酸(癸二酸)，1,11-十一烷二酸，1,12-十二烷二酸(1,10-癸烷二羧酸)，1,13-十三烷二酸(巴西基酸)和 1,14-十四烷二酸(1,12-十二烷二羧酸)。

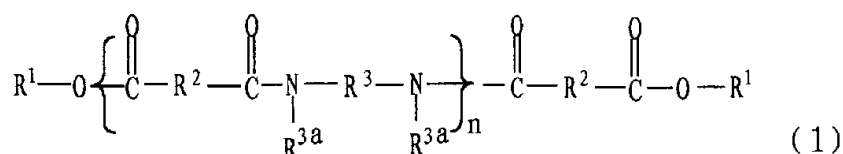
用于制备 ETDABP 凝胶剂另一些辅助二酸实例是丙烯酸或甲基丙烯酸(或其酯，随后进行水解步骤形成酸)和不饱和脂肪酸的反应产物。例如，这一类型的 C_{21} 二酸可通过丙烯酸与 C_{18} 不饱和脂肪酸(例如油酸)反应来制备，其中假设烯-反应发生在反应物之间。举例的 C_{21} 二酸可购自 Westvaco Corporation, Chemical Division, Charleston Heights, 南加州，作为它们的产品编号 1550。

芳族二酸可用作辅助二酸。这里所使用的“芳族二酸”是具有两个羧酸基团($-\text{COOH}$)或其反应活性等同物(例如酰氯($-\text{COCl}$)或酯($-\text{COOR}$))和至少一个芳族环(“Ar”)的分子。苯二甲酸，例如间苯二甲酸和对苯二甲酸是芳族二酸的例子。芳族二酸可含有键合到芳族环上

的脂族碳原子，与 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 中一样。芳族二酸含有两个芳族环，它可通过一个或多个碳键（例如有羧酸取代基的联苯）连接在一起或被稠合（例如有羧酸取代基的萘）。

然而，ETDABP 凝胶剂还含有低于 30 个碳原子的 R^2 基团。例如，本发明的 ETDABP 凝胶剂含有一个或多个具有约 4-19，优选约 4-12 个和更优选约 4-8 个碳原子的 R^2 基团。碳原子可以线性、支化或环状方式排列，以及不饱和键存在于任何两个碳原子之间。因此， R^2 可以是脂族或芳族的。当存在时，这些较低碳原子数的 R^2 基团优选全部由碳和氢形成，即烷基。该低碳原子数的 R^2 基团优选占 R_2 基团的 50% 以下；然而，当存在时，占 R^2 基团总量的约 1%-约 50%，和优选约 5%-约 35%。在每种情况下 R^2 的定义与在任何其它情况下 R^2 的定义保持独立。

本发明的优选凝胶剂，它也是本发明的优选 ETDABP，被称作酯封端聚酰胺，或 ETPA。ETPA 包括具有结构式 (1) 的分子，其中 n ， R^1 ， R^2 和 R^3 是本文中所定义。



因此，本发明涉及部分地由结构式 (1) 的酯封端聚酰胺所形成的凝胶，其中 n 表示一定数目的重复单元以使该酯基占酯和酰胺基团总数的 10%-50%；在各种情况下 R^1 独立地选自含有至少一个碳原子，优选至少 4 个碳原子的烷基或链烯基；在各种情况下 R^2 独立地选自 C_{4-42} 烷基，前提条件是至少 50% 的 R^2 基团具有 30-42 个碳原子；在各种情况下 R^3 独立地选自除了含氢原子外还含有至少两个碳原子，以及任意性地含有一个或多个氧和氮原子的有机基团；在各种情况下 R^{3a} 独立地选自氢， C_{1-10} 烷基和与 R^3 或另一个 R^{3a} 连接的直接键，以使 R^3 和 R^{3a} 都连接的 N 原子是由 $\text{R}^{3a}-\text{N}-\text{R}^3$ 部分定义的杂环结构的一部分，使至少 50% 的 R^{3a} 基团是氢。方便起见， R^1 ， R^2 ， R^3 等在这里被称作“基团”，然而它们同样被称作基团 (R^1) 和双基 (R^2 和 R^3)。

正如从结构式 (1) 所能够看出的，优选的 ETPA 凝胶剂在一系列酰胺基即 $-\text{N}(\text{R}^{3a})\text{C}(=\text{O})-$ 基（它同样写成 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^{3a})-$ 基团）的两端具有

酯基，即 $-C(=O)O-$ 基（它同样写成 $-OC(=O)-$ 基团）。字母“n”表示在 ETPA 分子中存在的重复单元的数目，并且是大于 0 的整数。根据本发明，n 可以是 1，在这种情况下 ETPA 含有同样数目的酯和酰胺基，即酯基占 ETPA 分子中酯和酰胺基团两者总和的 50%。优选的 ETPA 凝胶剂具有较低分子量，这样 n 优选是 1-约 10，和更优选 1-约 5。因为 ETPA 分子具有如此低的分子量，它们同样被称作酯封端低聚酰胺。在任何情况下，换种方式考虑，酯基占酯和酰胺基团总和的约 10%-约 50%，优选约 15%-约 40%，和更优选约 20-约 35%。优选的 ETPA 凝胶剂包括具有各种 n 值的通式(1)的 ETPA 分子的混合物。

在结构式(1)中的 R^1 基团是含有至少 1 个和优选至少 4 个碳原子的烷基或链烯基。烷基是优选的，然而，具有 1-3 个和优选 1 个不饱和位的链烯基也是合适的。当 ETPA 分子经制备后其中的 R^1 具有 4 个或 4 个以下碳原子时，ETPA 是纯烃，尤其纯脂族烃的非常差的凝胶剂。因此，且其中 R^1 少于 4 个碳原子的通式(1)的 ETPA 凝胶剂优选用于制备装在容器中的凝胶，而不是自由挺立式的凝胶体。此外，其中 R^1 少于 4 个碳原子的通式(1)的 ETPA 可以与提供更硬结构的凝胶剂一起使用。

然而，现已惊奇地发现，在 R^1 基团中碳原子的数目提高到 4 以上时，和优选具有至少约 10 个碳原子，更优选至少约 12 个碳原子时，则 ETPA 是脂族烃的优选凝胶剂。 R^1 基团中碳原子数的上限不是严格的，然而， R^1 基团优选具有小于或等于约 24 个碳原子，和更优选具有小于或等于 22 个碳原子。具有约 16-22 个碳原子的 R^1 基团是高度优选的。在任何情况下各 R^1 的定义与在任何其它情况下 R^1 的定义保持独立。

通式(1)中的 R^2 基团合适地是含有 4-42 个碳原子的烃基。优选的 R^2 基团含有 30-42 个碳原子（即是 C_{30-42} 基团），和 ETPA 凝胶剂中至少 50% 的 R^2 基团具有 30-42 个碳原子。当从聚合脂肪酸（也已知为二聚酸）制备凝胶剂时，这些 R^2 基团容易引入到 ETPA 中。聚合脂肪酸典型地是各类结构的混合物，其中各二聚酸可以是饱和的，不饱和的，环状

的, 无环的, 等等。因此, R^2 基团的结构详细表征不是太容易。然而, 脂肪酸聚合反应的完备讨论见于, 例如 US 专利 3, 157, 681 和 Naval Stores-Production, Chemistry 和 Utilization, D.F. Zinkel 和 J. Russel(eds.), Pulp. Chem. Assoc. Inc., 1989, 23 章。

用于形成聚合脂肪酸的典型不饱和脂肪酸包括油酸, 亚油酸, 亚麻酸等。妥尔油脂肪酸, 它是作为木材制浆工艺的副产物获得的含有长链不饱和脂肪酸的混合物, 优选用于制备供 ETPA 形成用的聚合脂肪酸。尽管妥尔油脂肪酸是长链脂肪酸的优选来源, 聚合脂肪酸另外可通过来自其它来源, 例如大豆或 Canola 的不饱和脂肪酸的聚合反应来制备。在除去羧酸基团之后, 含有 30-42 个碳原子的 R^2 基团因此被描述为具有二聚或三聚酸的结构(参见下文, 二聚酸的羧酸基团能够经反应形成 ETPA 凝胶剂的酰胺和/或酯基)。

尽管优选的 ETPA 凝胶剂含至少 50% C_{30-42} 基团作为 R^2 基团, 更优选地, R^2 基团的总量是由至少 75% C_{30-42} 基团组成, 和更优选由至少 90% C_{30-42} 基团组成。其中 R^2 全部是 C_{30-42} 的通式(1)的 ETPA 凝胶剂是本发明的优选凝胶剂。

然而, ETPA 凝胶剂还含有低于 30 个碳原子的 R^2 基团。例如, ETPA 凝胶剂可含一个或多个具有约 4-19、优选约 4-12 和更优选约 4-8 个碳原子的 R^2 基团。碳原子能够以线性、支化或环状方式排列, 不饱和键存在于任何两个碳原子之间。因此, R^2 可以是脂族或芳族的。当存在时, 这些低碳原子数的 R^2 基团优选全部由碳和氢组成, 即是烃基。该低碳原子数 R^2 基团优选占 R^2 基团的 50% 以下; 然而, 当存在时, 占 R^2 基团总和的约 1% - 约 50% 和优选约 5% - 约 35%。在各种情况下 R^2 的定义与在任何其它情况下 R^2 的定义保持独立。

在通式(1)中的 $-N(R^{3a})-R^3-N(R^{3a})-$ 基团连接了两个羰基($C=O$)。在本发明的优选实施方案中, 在 ETPA 凝胶剂中所有的 R^{3a} 基团是氢, 这样 R^3 单独连接结构式 $-N(R^{3a})-R^3-N(R^{3a})-$ 中所示的两个氮原子。在这种情况下, R^3 基团含有至少两个碳原子, 和任意性地氧和/或氮原子, 连同为满足碳、氧和氮原子的未满足价态所必要的任何氢原子。在优

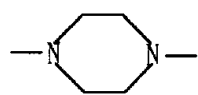
选的实施方案中， R^3 是具有 2-约 36 个碳原子，优选具有 2-约 12 碳原子和更优选具有 2-约 8 个碳原子的烃基。这些碳原子能够以线性、支化或环状方式排列，不饱和键存在于任何两个碳原子之间。因此， R^3 可含有脂族或芳族结构。在各种情况下^{R3}和^{R3a}的定义与在任何其它情况下它们的定义保持独立。

R^3 基团除含有碳和氢原子外还含有氧和/或氮原子。典型的含氧原子的 R^3 基团是聚氧化烯，即具有交替亚烷基和氧原子的基团。事实上，在 R^3 基团中的氧优选以醚基团形式存在。代表性的聚氧化烯包括，无限制意味，聚氧化乙烯，聚氧化丙烯，和环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物(无规、交替或嵌段)。这些含氧的 R^3 基团通过使用 Jeffamine™ 二胺(Huntsman Chemical, Inc., Houston, TX)容易引入到本发明的 ETPA 分子中。这些物质能够以宽范围的分子量获得。尽管一些 R^3 基团可含有氧(至少约 1%)，优选少量(低于 50%)的 R^3 基团含有氧，和更优选低于约 20%的 R^3 基团含有氧。含氧的 R^3 基团的存在趋向于降低 ETPA 的软化点。

当存在时，在 R^3 基团中的氮原子优选作为仲或叔胺存在。典型的具有仲氨基的含氮原子的 R^3 基团是多亚烷基胺，即含交替的亚烷基和氨基的基团，它在有时候被称作多亚烷基多胺。亚烷基优选是低级亚烷基，例如亚甲基，亚乙基(即 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)，亚丙基等。典型的多亚烷基胺可由结构式 $-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_m\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-$ 表示，其中 m 是 1-约 5 中的整数。

然而，在含氮的 R^3 基团中的氮原子可另外作为叔氮原子存在，例如，它们存在于结构式 $-\text{NH}-\text{R}_c-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{R}_c-\text{NH}-$ 的杂环中，其中 R_c 是 C_{1-3} 烷基。

在上述含氮原子的 R^3 基团中， R^{3a} 是氢。然而， R^{3a} 并不限于氢。事实上， R^{3a} 可以是 C_{1-10} 烷基，优选 C_{1-5} 烷基，和更优选 C_{1-3} 烷基。还有， R^3 和 R^{3a} 或两个 R^{3a} 基团一起形成杂环结构，例如哌嗪结构如



在这种情况下，两个 R^{3a} 基团可以看作连接在一起而在两

个氮原子之间形成亚乙基桥，其中 R^3 也可以是亚乙基桥。

ETPA 凝胶剂典型地包括具有通式(1)的 ETPA 分子的混合物，以及在 ETPA 形成反应中形成的副产物。尽管通式(1)的 ETPA 分子可通过使用气相色谱法或蒸馏方法提纯来除去这类副产物，该副产物典型地是最低的量或不损坏凝胶剂的预定性能，因此为了形成合适的 ETPA 凝胶剂，没有必要将它与通式(1)的分子分离。

如本文中所述，醇，胺和羧酸是形成本发明的 ETDABP 和 ETPA 凝胶剂的优选起始原料。这些起始原料优选以化学计量的量和在反应条件下一起反应，使所形成的凝胶剂的酸值低于 25，优选低于 15，和更优选低于 10，尽管胺值优选低于 10，更优选低于 5 和进一步优选低于 1。凝胶剂的软化点优选高于室温，更优选是约 50℃-约 150℃，和进一步优选约 80℃-约 130℃。

在本发明的 ETDABP-和 ETPA-凝胶剂形成反应中，典型地形成其中 $n=0$ 的通式(1)的一些原料，即二酯。该凝胶剂也可以通过按照以上所述方法制备 ETDABP(具有较少或没有 $n=0$ 的原料)，然后在单独的反应中制备通式(1)的二酯(仅仅 $n=0$ ，没有酰胺基团)，然后将这两种原料混合而最终制得。然而，二酯单独是没有用的凝胶剂，因此 ETDABP-和 ETPA-凝胶剂优选含有仅仅少量的二酯，例如低于 10wt% 和更优选甚至更低。

重要的是控制反应物的化学计量当量，为的是制备本发明的 ETPA 凝胶剂。在下面关于反应物化学计量的讨论中，使用了术语“当量”和“百分当量”并且具有现有技术中同样的标准意义。然而，为了有额外的透明度，应该指出的是，当量是指在 1 摩尔量的分子中存在的反应活性基团的数目，这样 1 摩尔的二羧酸(例如癸二酸)具有 2 当量的羧酸，而 1 摩尔的一元醇具有 1 当量的羟基。此外，应该强调的是，二酸仅仅具有两个反应活性基团(都是羧酸)，一元醇仅仅具有一个反应活性基团(羟基)和二胺仅仅具有两个反应活性基团(优选都是伯胺)，和这些优选(虽然不是必要的)唯一在反应混合物中存在的反应活性原料。



在制备 ETPA 凝胶剂时,羧酸的当量基本上等于属于一元醇的羟基和属于二胺的胺基的合并当量。换句话说,如果用于形成 ETPA 凝胶剂的反应混合物具有“x”当量的羧酸,“y”当量的胺和“z”当量的羟基,则 $0.9 \leq \{x/(y+z)\} \leq 1.1$, 和优选地, $\{x/(y+z)\}$ 基本上是 1.0。在这些条件下,基本上所有的羧酸基团与基本上所有的羟基和氨基反应,这样最终的产物含有非常少量的未反应羧酸,羟基或氨基。换句话说,凝胶剂的酸值和胺值各自低于约 25,更优选低于约 15,和进一步优选低于约 10,甚至更优选低于约 5。

当使用辅助二酸来制备 ETPA 凝胶剂时,辅助二酸优选占反应混合物中所存在羧酸的当量的约 50%以下。换种方式表达,辅助二酸占反应混合物中酸当量的 0-50 当量%。优选地,辅助二酸占反应混合物中酸当量的 0-30 当量%和更优选 0-10 当量%。

当使用辅助二胺来制备 ETPA 凝胶剂时,辅助二胺优选占反应混合物中所存在胺的当量的约 50%以下。换种方式说,辅助二胺占反应混合物中的胺当量的 0-50 当量%。优选地,辅助二胺占反应混合物中胺当量的 0-30 当量%和更优选占 0-10 当量%。

为了制备 ETPA 凝胶剂,重要的是控制在凝胶形成反应中使用的羟基和氨基的相对当量。因此,羟基在用于制备凝胶剂的羟基和氨基的总当量中占约 10-70%。换种方式说, $0.1 \leq \{z/(y+z)\} \leq 0.7$, 其中 y 和 z 如以上所定义。在优选的实施方案中, $0.2 \leq \{z/(y+z)\} \leq 0.5$, 而在优选的实施方案中, $0.25 \leq \{z/(y+z)\} \leq 0.4$ 。

反应物的化学计量用量将对 ETDABP 和 ETPA 凝胶剂的组成有显著的影响。例如,用更多量的一元醇制造的 ETDABP 和 ETPA 凝胶剂趋向于具有较低的平均分子量。换句话说,当使用更多的单官能度反应物时,在通式(1)的平均分子中酰胺对的数目将下降。事实上,当使用 70 当量%一元醇时,大部分的在凝胶剂中具有通式(1)的分子将具有仅仅一个或两个酰胺对。另一方面,当使用较少的一元醇时,在 ETDABP 或 ETPA 凝胶剂中的分子的平均分子量将提高。一般,提高 ETDABP 或 ETPA 组分的平均分子量将趋向于提高凝胶剂的熔点和熔体粘度,它趋

向于提供更坚固一些的凝胶剂，当凝胶剂与低极性液体或其它溶剂混合时。

为了制备 ETDABP 凝胶剂，上述反应物(二酸，二胺和一元醇或其反应活性等同物)能够按任何顺序混合。优选地，反应物简单地混合在一起并在一定温度加热一定时间来充分地完成反应，从而形成 ETDABP 凝胶剂。在 ETDABP 凝胶剂的形成过程中，二酸和二胺基团将交替存在而形成所谓的交替共聚物。ETDABP 或 ETPA 任何一种都是嵌段共聚物。这里所使用的术语“完全反应”和“反应平衡”具有大致相同的意义，是指产物凝胶剂进一步加热将不会使产物凝胶剂的性能有任何明显的变化，而最相关的性能是产物凝胶剂与溶剂混合形成透明、坚固凝胶的能力。

因此，ETDABP 凝胶剂可在一步法中形成，其中所有的一元醇，二酸(包括辅助二酸)和二胺(包括辅助二胺)被混合，然后加热到 200-250℃ 保持几个小时，典型地 2-8 小时。由于一种或多种反应物在室温下为固体，可方便地在稍微升高的温度下混合各种成分，然后在将反应混合物加热到足以在一元醇，二酸和二胺之间引起反应的温度之前形成均匀混合物。另外，不是太优选，反应物中的两种可以混合并一起反应，然后将第三种反应物加入，随后加热直至获得所需产物为止。反应进程可方便地通过定期测量反应产物的酸和/或胺值来调控。

作为一个例子，二酸可与二胺反应从而形成聚酰胺，然后，中间体聚酰胺与一元醇反应形成酯封端二聚酸型聚酰胺。或者，二酸与一元醇反应形成二酯，该二酯与二胺反应形成酯封端二聚酸型聚酰胺。因为产物凝胶剂各组分优选处在反应平衡中(因为酰胺基转移和酯基转移反应)，反应物被混合的顺序优选不会影响凝胶剂的性能。

可促进在羧酸和氨基之间的酰胺形成，和/或促进在羧酸和羟基之间的酯形成的任何催化剂能够存在于上述反应混合物中。因此，无机酸如磷酸或锡盐如二丁基锡氧化物可在反应中存在。还有，优选的是从反应混合物中除去水，该水是随着酰胺和酯的形成而形成。优选的是，这通过在反应混合物中保持真空来实现。



本发明的凝胶是从包括凝胶剂和溶剂中至少各一种的组分形成，其中优选的凝胶剂是如上所述的 ETDABP。凝胶经配制后用作蜡烛或其它燃烧目的的制品，在这种情况下溶剂优选是易燃性的。不管凝胶是易燃性或是被燃烧的，它可含有各种活性成分。活性成分是与含活性成分的凝胶周围的环境反应的物质。例如，香料可以是凝胶的活性成分。香料是与 ETDABP 形成凝胶的溶剂或溶剂中的一种。一般，溶剂，但不是必须的，有多个目的，即除了与凝胶剂形成凝胶外，溶剂还具有其它性能而使之成为活性成分。因此，溶剂是凝胶中的重要组分，并将下文描述。一般来说，溶剂优选是非含水的，即它不含任何显著量的水。这是真实的，不管该制品为易燃性(例如蜡烛或燃料)还是含有活性成分。

当根据本发明配制的凝胶将来使含该凝胶的制品燃烧时，溶剂优选是易燃性的。因此，当凝胶是将来用于燃烧目的的制品中的组分时，凝胶优选不含有显著量的水分。用于制备本发明的凝胶的易燃性溶剂典型地具有约 -15°C - 约 300°C 和优选约 -15°C - 约 225°C 的闪点。当制品主要作为燃料源，即用于协助火炉、营火炉、焦炭炉的点火时，则溶剂的闪点优选是在约 -15°C (例如己烷)和约 225°C (例如重质矿物油)之间。优选的闪点是在约 40°C 和约 90°C 之间。当该制品主要用于蜡烛，即主要用于装饰目的和家居应用时，则溶剂的闪点应该是大约 130°C - 约 225°C 之间，和优选约 150°C - 约 200°C 。蜡烛，不只是燃料源，用于缓慢燃烧并可长时间不用观察。为此，相比于燃料源而言，较高闪点一般对于蜡烛来说是优选的，因此，蜡烛燃烧得更加缓慢和安全。

测量闪点的方法是众所周知的。例如，ASTM D-92 和 D-93 提供测定溶剂闪点的方法。ASTM 的目前地址是 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken PA 19428-2959。列举在 ASTM 标准手册，5 节(1996 年版本中的 28-32 页)中的 ASTM D92-90(即试验 D92, 最后修订于 1990)涉及了由所谓 Cleveland Open Cup 方法测量闪点和燃点的试验方法。Cleveland Open Cup 方法特别适合测量具有闪点 79°C 和 79°C 以

上的粘性物质(即具有较高闪点的液体,如矿物油)的闪点。列举在 ASTM 标准手册,5 节(1996 年版本中的 33-46 页)中的 ASTM D93-94 涉及了由 Pensky-Martens Closed Cup Tester 测量闪点的试验方法。Pensky-Martens Closed Cup Tester 可用燃料油,润滑油和其它均质液体进行试验。VWR Scientific Products, 网站 <http://www.vwrrsp.com>, 现销售 Pensky-Martens Closed Cup Tester, Electric Boekel; Pensky-Martens Flash Point Tester, Procision; 和 Tag Closed Cup Flash Tester, Koehler, 其中任何一种都可用于测定本发明所述的闪点。

尽管由以上所列举的技术可测量闪点,还有,许多参考书和产品目录提供了关于溶剂和燃料的闪点信息。例如, Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 提供了数千种化学品的产品目录,而且在该目录中列出了许多可商购化学品的闪点。常常从化学品制造商那里得到的原料数据的安全书(MSDS)典型地提供化学品的闪点信息。

溶剂在室温下为液体或固体,但优选是液体。在室温下为固体的溶剂的例子包括脂肪酸和脂肪醇,如肉桂酸(闪点 $>159^{\circ}\text{C}$)和肉桂醇(闪点 $>145^{\circ}\text{C}$)。溶剂优选在 $10-60^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下为液体。

优选的溶剂是低极性液体,而优选的低极性液体是烃,和优选的烃是油。这里所使用的术语溶剂包括在 $10-60^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下为液体并在与凝胶剂结合后形成凝胶的任何物质。现有技术有时候将溶剂和油按以下方式来区分:当溶剂在人皮肤上摩擦时会脱脂,引起干燥和刺激,然而当油在人皮肤上摩擦时不会发生脱脂。这里所使用的术语溶剂用于包括油类和可凝胶化的其它液体,但并不限于引起人皮肤脱脂的液体。

许多不同的油可在本发明中用作溶剂,包括植物油,动物油和矿物油。然而,优选的油是矿物油,也有时候称作医用油。矿物油是在医学上用作内部润滑剂和用于制造软膏和药膏的高度精炼,无色,无味和无臭的石油(即通过加工石油/原油)。该矿物油是经过高度精炼的:从中除去基本上所有挥发性烃类,并氢化(也称作加氢处理)以除

去基本上所有的不饱和键，例如芳族基团被减少到全饱和类似物的程度。用于制备本发明的凝胶的优选矿物油是所谓的“白色”矿物油，它是水-白色（即无色和透明）并且一般被认为与人皮肤接触时安全的。矿物油还可用于粘度来表征，其中轻质矿物油是不象重质矿物油那样粘稠，这些术语更具体地定义在 U. S. Pharmacopoeia, 22 修订版，899 页（1990）。

任何矿物油都可以在本发明中用作溶剂形成凝胶。矿物油都能够以 USP 和 NF 级购买到。USP 矿物油的粘度在 35cSt - 100cSt 和倾点在 -40℃ 至 -12℃ 范围。NF 轻质矿物油具有较低的粘度，典型为 3-30cSt 和倾点低到 -45℃。矿物油可以是技术级，粘度为 4-90cSt 和倾点在 -12℃ 至 2℃ 范围内。

合适的市购矿物油的例子包括购自 Witco 的 Sonneborn® 和 Carnation® 白油，Exxon 公司的 Isopar® K 和 Isopar® H，以及购自 Penreco 的 Drakeol® 和 Penetec® 白色矿物油。

可在本发明中使用的其它烃溶剂包括较低分子量的烃类，其中包括线性饱和烃，如十四烷，十六烷，十八烷等。环状烃类如十氢萘（DECALIN），燃料级烃，支化链烃类如购自 Permethyl Corporation 的 PERMETHYL 和购自 Exxon Corp. 的 ISOPAR，和烃混合物类如购自 Witco (Greenwich, CT) 的产品 PD-23 也可以用于制备本发明的凝胶。此类烃，尤其饱和烃油是制备本发明凝胶的优选溶剂。

另一类合适低极性液体溶剂是酯，和尤其是脂肪酸的酯。这些酯可以是单官能化酯类（即具有单个酯结构部分）或可以是多官能度酯（即具有一个以上酯基）。合适的酯包括，但不限于， C_{1-24} 一元醇与 C_{1-22} 单羧酸的反应产物，其中碳原子可以线性、支化和/环状方式排列，不饱和键任意性地存在于碳原子之间。优选地，该酯具有至少约 18 个碳原子。例子包括，但不限于，脂肪酸酯如异硬脂酸异丙基酯，肉桂酸正丙基酯，肉桂酸异丙基酯，棕榈酸正丙基酯，棕榈酸异丙基酯，棕榈酸二十六烷基酯，棕榈酸二十八烷基酯，棕榈酸三十烷基酯，棕榈酸三十二烷基酯，棕榈酸三十四烷基酯，硬脂酸二十六烷基酯，硬

脂酸二十八烷基酯，硬脂酸三十烷基酯，硬脂酸三十二烷基酯和硬脂酸三十四烷基酯；水杨酸酯，例如 C_{1-10} 烷基水杨酸酯如水杨酸辛酯，以及苯甲酸酯类，其中包括苯甲酸 $C_{12}-C_{15}$ 烷基酯，苯甲酸异硬脂基酯和苯甲酸苄基酯。

合适的酯包括脂肪酸的甘油和丙二醇酯，包括所谓的聚甘油脂肪酸酯和三酸甘油酯。举例的酯包括，但没有限制意味，丙二醇单月桂酸酯，聚乙二醇(400)单月桂酸酯，蓖麻油，三甘油二异硬脂酸酯和月桂基乳酸酯。因此，溶剂可以具有酯，羟基和醚官能团中的一种以上官能团。例如 C_{10-15} 烷基乳酸酯可用于形成本发明的凝胶。还有，酯化的多元醇如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷与 C_{1-22} 单羧酸的聚合物和/或共聚物也是有用的。 C_{1-22} 单羧酸的碳原子能够以线性、支化和/或环状方式排列，以及不饱和键存在于碳原子之间。优选的酯是醇和脂肪酸的反应产物，其中醇选自 C_{1-10} 单羟基醇， C_{2-10} 二羟基醇和 C_{3-10} 三羟基醇，脂肪酸选自 C_{8-24} 脂肪酸。可市购并在本发明中用作溶剂的两种三酸甘油酯是购自 Huls America of Piscataway, NJ 的 Softigen® (C_{10-18} 甘油三酯)，和购自 Stepan Chemical of Northfield, IL 的 Neobee® M5(液体癸酸/辛酸甘油三酯)。

为了从 ETDABP 或 ETPA 和溶剂制备凝胶，两种组分混合在一起并加热到均匀为止。在约 $80-150^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度足以使凝胶剂完全溶于溶剂中。如果该溶液能够在较低温度下制备，可以使用较低温度。经冷却后，混合物形成本发明的凝胶。

“凝胶”的准确定义不易给出，虽然不是所有的但大多数研究者都了解“凝胶”。一般来说，凝胶是比液体或浆状物更具粘性，当静置时能够保持其形状，即自立式。然而，凝胶不象蜡烛那样硬或坚固。凝胶比蜡状固体更易穿透，而其中“硬”凝胶比“软”凝胶更耐穿透。这里定义的硬质凝胶能够抗外力变形。

Almdale 等人(聚合物凝胶和网络，1 卷，No. 5(1993))列出了将体系定义为凝胶的两种标准：(1) 凝胶由两种或多种组分组成，其中一种是大量存在的液体；和(2) 凝胶是固体或固体状的软物质。这里

所述的溶剂包括 Almdale 的液体。Almdale 的“软物质”是否是凝胶能够更准确地通过流变测量来表述。典型，凝胶具有贮能模量 $G'(\omega)$ ，它在高频(大约 1-100 弧度/秒)下显示出更突出的平稳段，和损耗模量 $G''(\omega)$ ，它在平稳段中明显低于贮能模量。更严格地说，术语“凝胶”适用于在低频下 $G'(\omega)$ 值比 $G''(\omega)$ 值高的体系。本发明的许多组合物是符合以上一种或两种定义的凝胶。凝胶是自由挺立式或自立式，其屈服值高于由重力施加的剪切应力。

流变参数如贮能模量 $G'(\omega)$ 能够用平行板流变仪作为角频率的函数来测量。例如，这些参数能够使用 Rheometrics Dynamic Analyzer Model 70，使用 0.5cm 不锈钢板和 2.3mm 样品间隙，在 1%应变和 6.3 弧度/秒下，在 25-85℃ 的温度扫描范围内，进行测定。本发明的凝胶体的流变性能的特征是使用流变仪器和以上所列举条件来进行的。根据实施例 3 中所述方法来制备凝胶。如图 1 中所示，该组合物在室温下弹性模量(G')比损耗模量(G'')高 5-10 倍，因此说明存在凝胶结构。当凝胶被加热时，它能够在至少高达约 50℃ 下保持明显的凝胶状特性。然而，随着凝胶被进一步加热，并达到 ETDABP 凝胶剂的熔点时，损耗模量最终等于贮能模量(即， $\tan\delta$ 等于 1)，组合物散失它的凝胶状特性(在约 65-70℃，基于图 1 中数据的外推结果)。

优选地，溶剂是以上所述的低极性液体，和更优选溶剂是液体烃。液体溶剂含有一种以上的组分，例如烃以及含酯物质。在混合物中，凝胶剂(ETDABP)占凝胶剂和溶剂总重量的 10-95%，和溶剂占 5-90%。优选地，凝胶剂与溶剂混合以使凝胶剂+溶剂混合物中凝胶剂的百分重量是约 5-50%和优选约 10-45%。该凝胶是透明、半透明或不透明的，这取决于凝胶剂和溶剂的精确物质类型以及混合物中凝胶剂的浓度。

在凝胶剂和溶剂的熔化均匀混合物形成之后，让其冷却，因此形成凝胶。凝胶可用作蜡烛或燃料，然而，当凝胶将用于燃烧时，凝胶优选不含太多的水分，即凝胶优选是不含水的。本发明的溶剂优选基本上无水，即，不含水的。

从 ETDABP 或 ETPA 形成的凝胶将会粘附于用于形成凝胶的容器的

侧壁上。在冷却过程中，熔化均匀混合物将发生一定程度的收缩，如果凝胶粘附于容器的侧壁时收缩还会受到妨碍。在这些情况下，在冷却凝胶中形成裂纹，因为收缩凝胶粘附于容器。当需要无裂纹的蜡烛或其它制品时，这些产品可通过将凝胶冷却到刚好高于其凝胶点，然后将冷却的凝胶倾入模具中来制备。以这种方式，最大程度地减少了在模具内发生的冷却和收缩程度，同时还减少开裂。

如果需要，熔化混合物被倾入到模具或罐内，混合物在其中冷却形成蜡烛或燃料。当希望凝胶具有永久外表面时可使用模具。例如，模具可使凝胶表面上具有任何轮廓鲜明的各种设计图案。优选的轮廓鲜明图案是隆起的图案，隆起部优选沿着蜡烛侧边垂直方向延伸(从顶到底)。这些隆起部是需要的，因为它们最大程度地减少了当人们抓取蜡烛时所接触的面积，所以污渍和指甲接触蜡烛表面的机会不太多。

用于获得各种轮廓鲜明表面的模具是在制备链烷烃类蜡烛时所常常使用的，并在现有技术中众所周知。柱形，蜡烛的常见和理想形状，是凝胶的优选形状。立方型和圆柱形是凝胶的其它合适形状。可以在模具内表面上涂敷合适量的脱模剂，为的是有利于从模具上除去凝胶。该脱模剂含有硅或氟碳，购自许多商家，并在现有技术中已知。

另外，熔化混合物被倾入罐或类似容器中，永久地保持凝胶形状。罐可由透明或着色玻璃形成，并可具有任何形状，这取决于制造者的美学感觉。另外，罐可由任何其它不燃烧物质例如金属制造。本发明的 ETDABP 凝胶的有价值特性是它们的透明和无色外观，因此使消费者欣赏这一外观的容器例如透明玻璃或镜面罐是优选的。然而，当凝胶主要用作燃料源时，例如在野营过程中，容器优选是坚固和不易破损。对于这些情况下，容器优选是金属，例如铝等。当制备本发明的非燃烧凝胶时同样的操作程序和考虑因素基本上是相关的，主要作为一种或多种活性成分的载体。

不管熔化混合物冷却在模具或罐中，可在混合物内放置各种装饰性物品以增强其外观。该装饰性物品包括所谓的植物装饰品，制造者



目前将其放置在链烷烃蜡烛的表面下，为的是能够在蜡烛表面上看出叶子或其它形状制品的影子。因为本发明的蜡烛是透明的，该植物装饰品可放置在蜡烛内的任何位置以提供令人感觉舒服的外观。作为另一个例子，着色的链烷烃珠粒，或其它形状的物品，可在熔化混合物的冷却过程中的适宜时间加入该混合物中，这样装饰性物品被悬浮于凝胶中。作为再一个实施例，色料被轻轻地搅拌到透明和正在冷却的熔化混合物中，从而在最终凝胶中看出涡流形图案的着色效果。在熔化混合物的粘度不允许装饰性物品简单地沉入模具或罐底部的时候将植物装饰品、珠粒或其它装饰物品加入到正在冷却的熔化混合物中。该时间取决于装饰性物品的准确物质类型，并且无需特殊的实验就可由熟练人员来测定。

当烛芯位于上述易燃性凝胶之内时，形成了蜡烛。该蜡烛的表面不含有肉眼可看出的气泡、裂纹、碎屑等。蜡烛可以是透明、半透明或不透明的，并且是无色的，白色或任何其它颜色(如果染料或颜料被加入到配方中)。蜡烛优选含有单根烛芯，其中烛芯优选位于蜡烛的中心。另外，蜡烛可以具有多个烛芯。在燃烧时，蜡烛优选燃烧出了亮而平稳的火焰，逐渐形成包围所谓杯形边缘的熔池。

烛芯是可以市购的，具体的烛芯应该部分地根据蜡烛尺寸来选择。优选的烛芯是从由中或长绒棉(晾晒过并没有水分)制造的均匀抗撕裂的棉纱制成。典型地烛芯具有 15-42 根线(plys)。更大的烛芯(更多根线)对于更大的蜡烛来说是优选的。可以使用透明的烛芯，这样整个蜡烛(烛芯+染料和涂层，若存在的话)是透明的。烛芯不含那些损害良好燃烧所必要的内吸效果的污染物。烛芯不应在燃烧之后留下灰尘，而且在燃烧时不释放浓重烟雾。优选的烛芯在离开蜡烛之后具有笔直形态，在燃烧过程中在烛芯顶尖处有轻微的弯曲和形成辉光点。在蜡烛燃烧的同时在优选蜡烛中的烛芯具有中度弯曲，火焰燃烧时没有浓重烟雾。在蜡烛熄灭之后优选的是立即形成轻微的余辉。

烛芯可用蜡或其它有利于或提供所需燃烧性能的添加剂包埋。例如，烛芯可通过使用水或醇溶性染料着色。用于着色烛芯的水或醇溶

根本不需要通过实验。典型地，低于 1wt% (基于凝胶总重量) 的色料量是令人满意的，常常低于 0.5wt% 或低于 0.25wt% 的量是令人满意的。在凝胶形成之前或过程中，色料可与溶剂和凝胶剂混合。

另一种任选的成分是香料。术语“香料”是指具有有所希望有的气味的化学品或化学原料的掺混物。香料典型地由化学品、芳香性化学品或芳香原料的掺混物组成。大量的芳香原料是已知的并在诸如香水、化妆品、皂、洗涤剂等的各种产品中使用。在这些产品中使用的任何芳香原料都能够加入到本发明的凝胶中。Bush Boake Allen of Montvale, 新泽西州销售很多品种的芳香原料，其中一些经测试可用于本发明的凝胶中，如实施例 35 中所示。在实施例 35 中所公开的诸多芳香原料本身是溶剂，具有 -15°C 和 $+300^{\circ}\text{C}$ 之间的闪点。此外，实施例 35 的芳香原料中大部分但不是全部与本发明的凝胶相容。这些芳香原料能够以许多种方式混合进去并使蜡烛和这里所公开的其它组合物产生令人舒适的香味。

在凝胶中存在的香料的量将取决于香料的芳香强度和凝胶散发香料的程度。这一用量可由本技术领域熟练人员在几乎不进行实验或根本不进行实验的情况下容易地测定。等于至少约 0.1wt% (基于组合物的总重量) 的香料的量典型地是为了实现组合物的至少一些香料散发特性所必要的。典型地，低于 50wt% (基于凝胶体的总重量) 的香料量是令人满意的，和常常低于 20wt% 或甚至低于 15wt% 的量是令人满意的。在具有香料的典型凝胶中，香料占凝胶总重量的 1-5wt%。在蜡烛中香料的量取决于其它任选成分的存在。例如，当在蜡烛中存在拒虫剂时，香料浓度典型地是低于凝胶总重量的 30wt% 和优选是 1-5wt%。

在凝胶形成之前的任何时间，香料可与溶剂和凝胶剂混合在一起。然而，由于许多芳香原料是相当挥发性的，优选的是在较低温度而不是在较高浓度下向未凝胶化组合物中添加香料。约 80°C 的温度对于向凝胶中添加香料是合适的。

另一种任选的成分是拒虫剂。合适的拒虫剂包括，无限制意味，

香茅，DEET，萜品醇，和亚苄基丙酮。在典型的凝胶中，拒虫剂占凝胶总重量的约 0.1-20wt%，优选 5-10wt%。当蜡烛含有拒虫剂时，且当蜡烛是柱形时，优选的凝胶剂浓度是 30-60wt%，以及而当蜡烛是非柱形时（即放入罐等容器中），为 20~30wt%。在制备含有拒虫剂的蜡烛时，ETPA 是优选的凝胶剂。

本发明的优选制品含有 30-60% ETDABP，40-70%溶剂，低于 50%香料（但至少有效量，典型地至少约 0.1%）和低于 5%色料（但至少有效量，典型地至少约 0.25%），其中这些百分数值是基于 ETDABP、溶剂、香料和色料的总重量的重量百分数。另一种优选的制品含有 10-30% ETDABP，65-80%溶剂，低于 50%香料（但至少有效量，典型至少约 0.1%）和低于 1%香料（但至少有效量，典型至少约 0.25%），其中这些百分数值是基于 ETDABP、溶剂、香料和色料的总重量的重量百分数。

本发明的一个方面提供凝胶化制品，它本不是易燃性的，但希望含有活性成分。在一个实施方案中，本发明的这一方面提供这样一种凝胶化组合物，它散发或在周围环境中释放凝胶化组合物的一种或多种活性成分。举例的活性成分是芳香原料，杀虫剂，拒虫剂和生物活性成分。在另一个实施方案中，活性成分可以是活性的，与此同时保留在凝胶中。该活性成分的例子包括，但不限于，色料和防晒剂。因此，本发明这一方面是提供空气清新剂，芳香棒，芳香软凝胶，拒虫剂，杀虫剂，彩色传递组合物，防晒剂和其它皮肤用组合物，等等。

优选的活性成分多少有些挥发性，为的是它从凝胶中散发和释放出来。然而，活性成分在制品使用条件下变成挥发性。即，如果制品用于燃烧目的，例如蜡烛或燃料，则活性成分在由燃烧引起的高温环境下变成挥发性，然而当制品没有燃烧时它优选在室温下是没有挥发性的。同样，活性成分散发方式是它首先迁移到凝胶的表面，然后与环境接触。为方便起见，向环境中散发活性成分以具有所需效果的制品统称控制释放组合物。

活性成分可以是芳香原料。合适的芳香原料包括精制香水和普通的芳香原料，其中在实施例 35 中给出了许多合适的芳香原料。现已惊

人地发现，芳香原料可与酯封端二聚酸型聚酰胺(和优选与以上所定义的 ETPA)混合形成一种不仅散发香料而且是均匀的组合物。非均匀的组合物是不希望有的，因为该组合物趋向于具有不稳定的香料释放型式，即它们先是快速释放香料，然后很少或没有香料释放。本发明的含香料的组合物提供了香料的控制释放，即长时间的稳定释放。

还有，在本发明组合物中所有或几乎所有的香料能够从组合物中释放出来。这是非常希望的和理想的，与一些现有技术的组合物相比而言，后者保留一些芳香原料和不再释放到环境中。

当芳香原料是精制香料时，凝胶化组合物优选是棒形，它能够被擦涂到一表面上提供香料释放性物质层。该组合物将在这里称作芳香棒。另外，凝胶化组合物可以是“软凝胶”，它是指具有明胶状稠度的组合物。软凝胶典型地在应力下不会保持其结构，并优选被装入容器等中。软凝胶可涂敷在皮肤上或其它表面上，方法是将手指插入凝胶中和然后将手指上的残余物擦涂在皮肤的另一地方。术语“精制香料”一般是指在精制(例如昂贵)香水中使用的香料。ETDABP 和 ETPA 都适合用于芳香棒和软凝胶中，因为它们不仅与香料和任选成分一起形成象烛棒一样的稠度，ETDABP 和 ETPA 对大多数表面例如人皮肤无害或刺激。

在本发明的典型芳香棒或软凝胶中，精制香料的浓度是组合物的约 1-50wt%，和优选占组合物的约 2-25wt%。ETDABP 或 ETPA 的浓度是组合物的约 5-50wt%，和优选是约 10-20wt%。可存在更多或更少量的这些成分，这取决于烛棒的所需稠度和香料与 ETDABP 或 ETPA 的相容性。

根据本发明，ETDABP 和香料，任意性地与附加溶剂，进行混合而得到适合作为空气清新剂的凝胶结构。该结构的有益方面是它提供了香料从混合物中持续和控制的释放方式。一般来说，当空气清新剂中 ETDABP 的浓度提高时，凝胶结构变得更坚固，并且甚至能采取“棒”型稠度，它被称作非常坚固的凝胶。ETDABP 和香料的混合物能够获得清亮或透明的结构。该透明结构将会增加在商场中摆设的清新剂的美

感和应用领域。

本发明的空气清新剂是从包括酯封端二聚酸型聚酰胺(ETDABP)和香料的组分制得，其中ETPA是优选的ETDABP。典型的本发明空气清新剂含有浓度约5-60wt%的ETDABP，和浓度约1-50wt%的香料，其中这些重量百分数值是基于空气清新剂的总重量。在空气清新剂中存在的ETDABP和香料的量将可以在这些典型范围之外变化，并仍能够提供有用产品。用于制备空气清新剂的ETDABP和香料的精确用量将取决于具体的ETDABP和香料的量，以及所需要的产品稠度和其它性能。

不管在芳香棒、芳香软凝胶或空气清新剂中，芳香原料优选具有低极性。高极性的芳香原料不是优选的，因为它们趋向于仅仅在一定程度上与ETDABP或ETPA凝胶剂相容，因此不能形成具有高芳香原料含量的均匀凝胶。典型地，高香料含量在例如空气清新剂中是需要的，因为空气清新剂潜在地具有较长使用期。含ETDABP或ETPA的空气清新剂典型地在配制后非极性芳香原料的量高于极性芳香原料的量。然而，本发明包括引入了具有宽极性范围的芳香原料(其中包括任何极性的芳香原料的混合物)的空气清新剂。

可引入到本发明凝胶中的另一种活性成分是杀虫化学品。术语“杀虫化学品”包括毒害昆虫和/或对抗昆虫的物质。含杀虫化学品的凝胶优选具有棒或至少坚固凝胶的稠度，下面方便地称作杀虫棒。本发明的杀虫棒用于将杀虫残余物以薄膜形式涂敷在表面上。该残余物被涂敷在橱柜的表面上，例如，为了杀死和/或排斥橱柜内的昆虫。另外，薄膜可以涂敷到皮肤上，从皮肤上排斥昆虫如蚊子。

在本发明的典型杀虫棒中，ETDABP或ETPA含量典型地是棒的约5-60wt%，和优选约10-50wt%。杀虫化学品的含量典型地在0.1-30wt%范围内。在杀虫棒中使用的杀虫化学品的量将取决于杀虫化学品的潜力，以及与ETDABP或ETPA的相容性。合适的杀虫化学品包括硼酸，合成拟除虫菊酯，D-empenethrin和DEET，以及前面所公开的其它杀虫剂。现有技术中已知的其它杀虫化学品也或另外被引入到本发明的凝胶中。

另一种活性成分在保持在本发明的凝胶中的同时起主要作用。这些活性成分的例子包括色料和防晒剂。当活性成分是色料时，则产品用来为表面染上所需颜色，和/或掩藏处在下层和不希望有的颜色。活性剂可以是防晒剂，其中合适的防晒剂包括但不限于 PABA, p-甲氧基肉桂酸乙基己基酯，氧苯酮，水杨酸 2-乙基己基酯，水杨酸辛基酯，和金属氧化物类如氧化锌和氧化钛。氧化锌和氧化钛使光发散，这样较少的光伤害处在下层的皮肤。

另一种活性成分是生物活性化合物。这里所使用的生物活性化合物对生物系统起作用以产生预期的效果。在优选的实施方案中，生物活性化合物被涂敷在人的皮肤上，以对人有所需效果。本发明的 ETDABP 凝胶因此用作将生物活性化合物分配到生物系统中的载体，和/或作为将生物活性化合物保留在其所分配位置上的一种手段，和/或作为生物活性化合物的一个贮备室，提供了生物活性化合物在系统中的控制释放方式。这一类型活性成分在组合物中的引入量将取决于所需效果，而且该量能够容易由本技术领域普通技术人员在不需实验的情况下确定。至少该用量是有效量。典型地，0.1-25wt%和更典型 0.5-10wt%的活性成分是足够的，其中 wt%值是基于组合物的总重量。

生物活性化合物可以是化妆剂/护肤药剂，它对涂敷了主体皮肤的主体产生有益效果。举例的理想结果包括，但不限于，抗菌活性，hemorroid(痔)处理，抗痒处理，疣除掉或减轻，抗生活性，抗皱，和止痛效果。合适的化妆剂/护肤剂包括但不限于，乙酰基水杨酸，阿昔洛韦，6-[3-(1-金刚烷基)-4-甲氧基苯基]-2-萘甲酸，两性霉素 B，抗坏血酸，过氧化苯甲酰，戊酸倍他米松，氯二甲苯酚，柠檬酸，磷酸氯林肯霉素，丙酸氯氟美松，克霉唑，赛庚啶，二氯苯胺苯乙酸，二苯基羟基胺 盐酸盐，氯苯甲氧咪唑，红霉素，雌二醇，乙醇酸，甘草亭酸，氢化可的松，氢醌，异丁苯丙酸，酮康唑，曲酸，乳酸，利多卡因 盐酸盐，灭滴灵，咪康唑，硝酸咪康唑，羟甲辛吡酮，5-正辛酰基水杨酸，对乙酰氨基酚，普莫卡因 盐酸盐，黄体酮，维生素 A 酸，维生素 A 醇，水杨酸，过氧化氢歧化酶，特比萘芬，噻苯吡胺， α -

生育酚，托萜酯，阿利马嗪，1, 8, 10-三丙酰基-9-蒽酮，十一碳烯酸酯和维生素 D。

生物活性剂可用作局部止痛药，局部止痛药的例子包括，但不限于，樟脑油，辣椒胶，薄荷醇，水杨酸甲酯，和水杨酸三乙醇胺盐。生物活性剂可用作抗菌剂，其中抗菌剂的例子包括，但不限于，克霉唑，硝酸咪康唑，脱萜酯和十一碳烯酸酯。消痒剂的例子包括，但不限于，普莫卡因盐酸盐，和二苯基羟基胺盐酸盐。包括在本发明的凝胶中的抗疣化合物的例子是水杨酸。包括在本发明凝胶中的痔处理化合物的例子是氢化可的松。包括在本发明凝胶中的抗生化合物的例子是氯二甲苯酚。

生物活性剂可用作防止和减少对哺乳动物细胞的伤害并提高受伤细胞的回生速率的一种伤口治疗剂，其中伤口治疗剂的例子是(a)和(b)的混合物：(a) 丙酮酸和其药物学上可接受的盐，和(b) 修复细胞膜和哺乳动物细胞回生所需要的饱和与不饱和脂肪酸类的混合物。生物活性剂可以是抗氧化剂，它抑制由氧或过氧化物促进的氧化或耗竭(suppression)反应，抗氧化剂的例子包括，但不限于，维生素 A，维生素 E 和其衍生物。生物活性剂可用作抗痤疮剂。抗痤疮剂的例子包括，但不限于，过氧化苯甲酰和维生素 A 酸。

引入到本发明凝胶中的生物活性成分的量将取决于生物活性成分的效率 and 所需效果。该量可由本技术领域普通技术人员在不需要实验的情况下确定。至少该量应该是有效量。典型地，0.1wt%-25wt% 和更典型 0.2wt%-10wt% 的生物活性成分是不够的。

含有活性成分的本发明凝胶另外可含有任选的成分。任选的成分可有一个或多个目的，如有利于均匀凝胶的形成，增强产品的分配性能，提高产品的美感，增强产品释放活性成分的能力，等。

一种合适的任选成分是色料。色料在空气清新剂中的添加将增强产品的美感。色料在将被涂敷于皮肤或其它表面上的凝胶中的添加能够提供标记物，使表面上凝胶残余物能够看得见。没有色料的优选芳香棒或凝胶是清晰和透明的，虽然本发明的芳香棒或软凝胶可以是不



透明或半透明的。在任何情况下，色料的添加将会增强芳香棒或凝胶的视觉上的美感，以及当棒或凝胶擦涂在表面上时留下残余物。色料可以是染料或颜料，并且优选的是当涂敷在皮肤上时对皮肤无刺激。该色料是现有技术中众所周知的，并用于例如化妆品，如口红和眼影。

当存在时，色料仅仅需要使用少量，例如低于 5wt% 和常常少到 1wt% 或甚至 0.1wt% 的量就足以使凝胶具有所需颜色。如果需要更高强度的着色，凝胶中色料的量可以提高。当需要着色时，色料的存在量应有效地提供所需着色效果。

其它任选组分可用于增强凝胶与活性成分的加工。例如，任选的组分可以促进在 ETDABP 或 ETPA 凝胶剂和活性成分之间形成均匀混合物。还有，任选的组分将典型地影响凝胶的稠度，并使棒或凝胶具有增强的分配性能。例如，挥发性烃的引入被发现会增强凝胶-活性成分混合物的均匀性，以及促进在皮肤上分配一薄层的凝胶，不会伴随也许可能存在的湿残余物。

优选的任选组分是挥发性烃，其中优选的挥发性烃是全部由碳和氢组成的 C_{10-18} 化学品。碳原子能够以线性、支化或环状结构排列，不饱和键可存在于任何两个碳原子之间。合适的挥发性烃包括 $C_{11}-C_{15}$ 链烷烃和异链烷烃化合物，包括其混合物。Exxon 化学公司 (Houston, TX) 以他们的 Isopar® L 和 Isopar® M 商标销售合适的挥发性烃类。

如果有足够的挥发性，任选的组分也可用于从凝胶中输出活性成分并散发到环境中。优选的挥发性任选组分是挥发性烃，然而也可以使用其它挥发性物质如醚和酯。挥发性任选组分的分子量和蒸汽压是在考虑其对抗虫化学品的释放性能的基础上作出选择。随着挥发性任选组分的挥发性的提高，挥发性任选组分将趋向于将更多活性成分输出到凝胶的表面，据此使活性成分更易进入到环境中。优选的挥发性任选组分是挥发性烃，例如 $C_{10}-C_{18}$ 挥发性烃。

当存在时，挥发性任选组分占棒或软凝胶的约 5-90wt%，和优选占大约 10-50wt%。挥发性任选组分在凝胶中的量可以高于或低于这些典型的范围，取决于棒的所需稠度，挥发性任选组分的准确化学组成，

ETDABP 或 ETPA, 和生物活性成分, 和其它任选组分的存在。

另一种合适任选组分是矿物油。矿物油可用于提高棒或软凝胶的出料量。术语“出料量”是指当在典型压力下, 棒或有软凝胶残余物的手指擦涂在表面上时分配到该表面上的残余物的量。因此, 理想的棒或软凝胶应该具有不太少也不太多的出料量。然而, 棒或凝胶的出料量能够典型地通过提高组合物中矿物油的量而得以提高。然而, 如果存在太多的矿物油, 则组合物为残余物提供烦人的油脂触感。矿物油与挥发性烃的混合物可用于为本发明的棒和软凝胶提供所需要的擦净和非油脂触感, 并且是可用本发明的 ETDABP 或 ETPA 加以凝胶化的优选混合物。

用于提高棒或凝胶的出料量的另一种成分是脂肪酸酯。脂肪酸酯也可用于防止与本发明含脂肪酸酯的凝胶接触的皮肤发生干燥。该脂肪酸酯常常用于皮肤洗剂和类似物中, 并且对于本技术领域那些熟练人员来说是已知的。合适的脂肪酸酯包括 C_{10} - C_{22} 脂肪酸和一元醇或多元醇的酯类。脂肪酸的例子包括, 但不限于, 肉豆蔻酸, 癸二酸, 油酸、棕榈酸等, 一元醇和多元醇的例子包括, 但不限于, C_1 - C_{22} 一元醇, 如甲醇, 2-乙基己醇, 癸醇和十六烷醇, C_2 - C_{22} 二元醇如乙二醇, 聚乙二醇, 新戊基二醇, 和 C_3 - C_{22} 三元醇如甘油。

具有较高碳原子数的烃, 例如角鲨烯或其它肤油, 也可以包括在本发明的棒或软凝胶中, 如果产品是用于接触皮肤的话。肤油可减少当皮肤与活性成分例如在凝胶中存在的抗虫化学品或生物活性成分接触时所引起的任何刺激作用。

本发明的组合物可通过将 ETDABP 与活性成分混合, 在搅拌下加热这些成分直至得到均匀混合物为止而制得。在冷却之后, 混合物将具有凝胶或棒状稠度。以上所述的一种或多种溶剂也可以存在于组合物中。

如果任选的烃组分存在于组合物中, 则制备控制释放组合物的优选方法是在搅拌下加热烃和 ETDABP 或 ETPA 凝胶剂直至得到均匀混合物为止。典型地, 这可在约 80 - 120℃ 范围内的温度下进行。尽管可

以使用更高的温度，但这一温度并不能够获得有利的效果。在形成烃和凝胶剂的熔化均匀混合物之后，在添加活性成分之前将混合物冷却。当活性成分是挥发物时，这一预先冷却步骤是特别优选的，但对于非挥发性活性成分不是太重要。在将活性成分搅拌到组合物中后，组合物冷却而形成凝胶。

ETDABP 与一种或多种溶剂混合，任意性地含有一种或多种附加成分如香料或生物活性成分，可形成透明、硬质和稳定的凝胶。这些凝胶用于形成易燃性物品(例如蜡烛或燃料)，或含有和/或散发活性成分的物品。本发明的凝胶是特别理想的，因为它们显示了透明度、硬度和稳定性中的每一种性能，但不能说是现有技术凝胶所能够达到的。在描述 ETPA 被配制得到本发明的凝胶的各种方式时，提供了一些有关在本发明上下文中透明度、硬度和稳定性各自的讨论。

这里所使用的术语“硬度”是指当受力时凝胶所显示出的弯曲量。更具体地说，通过将圆柱形(或类似形状)的凝胶物质保持在水平方向来测量硬度。在重力下圆柱体在地球方向上发生弯曲的程度用作凝胶硬度的量度。非常硬的凝胶不会弯曲到任何明显的程度，而显示出很少或没有硬度的凝胶将显示出显著的弯曲。

为了使术语“硬质”有定量的意义，设计了下面所述的试验，它提供了以术语“弯曲值”表达的硬度的量度。弯曲值可在最低 0 到最高 90，其中完全硬质物质不会显示出任何弯曲和因此具有 0 的弯曲值，同时非常柔性/软性物质将显示出最高弯曲值并由 90 的弯曲值表示。

试验规程描述在图 5 中。将尺寸为 $57 \times 10 \times 3\text{mm}$ 的凝胶样品放置在平坦的水平表面上，要求样品的 10mm 处在表面上和样品的剩余部分伸出到表面之外并且未受支持而悬空。样品的未受支持部分弯曲向下的程度提供了弯曲值。因此，如果样品没有弯曲向下，则假设弯曲值为 0，因为未受支持部分与样品的受支持部分有 0° 角度差。然而，如果样品的未受支持部分只要未受支持就垂直向下弯曲，则该样品具有 90 的弯曲值，因为未受支持部分与受支持部分的角度差为 90° 。具有

较低弯曲值的物质（相应具有较高硬度的物质）对于蜡烛是最希望有的。

使用这一试验，从 ETPA 和烃油形成的凝胶可具有基本为 0 的弯曲值，而从现有技术的 Kraton® 形成的凝胶具有大约 80 的弯曲值。如果在本发明的主体中需要一定的柔性（即非硬性），这可通过合适地选择凝胶剂和溶剂来实现。因此，本发明提供了一种凝胶（和由其得到的制品），它的弯曲值低于或等于 70，更优选低于或等于 60，进一步优选低于或等于 50，再进一步优选低于或等于 40，以及更优选低于或等于 30，又进一步优选低于或等于 20，更进一步优选低于或等于 10，和再进一步优选低于或等于 5，和最优选等于或基本上等于 0。随着凝胶的弯曲值的提高，从该凝胶制得的蜡烛能够形成自由挺立的柱形，它是最轻（或甚至较重）触碰下不会翻倒。

本发明的 ETPA 凝胶不仅可以配制成硬质的，而且是透明的。其中有各种透明度，从晶体透亮到雾状透明，都可用本发明的凝胶达到。为了提供凝胶的绝对透明度的一些量度，设计了下面的试验。在室温下白色光照射透过给定厚度的凝胶样品，测定光的散射透光率和总透光率。由以下等式计算样品的雾度%： $\% \text{雾度} = (\text{散射透光率} / \text{总透光率}) \times 100$ 。通过将凝胶（或从其制得的产品）熔化并倾入到 50mm 直径模具中来制备样品。以两种厚度制备样品，例如 $5.5 \pm 0.4\text{mm}$ 和 $2.3 \pm 0.2\text{mm}$ 。

使用以下条件在 Hunter Lab Ultrascan Sphere Spectrocolorimeter 来进行透明度的测量：带反射镜，关掉 UV，大的观察区域，照度 D65，和观察角 10° 。以 2.3mm 厚度样品使用这一试验规程，本发明的 ETPA 凝胶具有低于 5 的雾度%，而链烷烃蜡具有 90 以上的雾度%。如果需要，本发明凝胶的雾度%能够通过合适地选择溶剂和凝胶剂来提高。因此，本发明提供了一种凝胶（和由其得到的制品），它具有透明度（由雾度%测量）低于 75，优选低于 50，更优选低于 25，再进一步优选低于 10，和更进一步优选 5 或 5 以下。

本发明的凝胶也是稳定的，它们优选不显示出凝溢现象。正如

McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms(第三版)中所定义,凝溢是由于凝胶发生收缩,液体自发地从凝胶或胶体悬浮液中分离出来。典型,常常观察到凝溢是液体从凝胶中分离,有时候称作“渗出”,在有凝溢的凝胶表面上可以看见湿润。从商业角度考虑,凝溢典型地是不希望有的,和本发明的凝胶最佳和令人惊奇地没有凝溢现象。

本发明的凝胶和从其制得的制品从没有凝溢现象来说是稳定的。因此,当触碰时它们没有油状感觉。此外,当被点燃时,它们很少或没有由于存在凝溢所渗出的易燃性液体的熔池或涂层而趋向于发生火焰跳跃。

如以上所述的 ETDABP 或 ETPA 凝胶(以及以下所述的附加凝胶)可以全部或部分地被固体涂层所包覆。这里所使用的术语“包覆”是指“被覆盖”,这样,至少部分地被涂层包覆的制品具有覆盖至少一些凝胶的涂层。优选的是,该涂层直接与凝胶的外表面接触。当凝胶化制品主要用于燃烧时,可存在涂层或该涂层存在于主要用于散发或含有活性物质的凝胶化制品上。该涂层为凝胶提供一个或多个可能的益处。

例如,当在凝胶上设置涂层时,触碰凝胶时所感觉的任何油状感将会消除。涂层典型地具有非油状感,而实际上接触时典型地感觉干燥。当触碰时没有涂层的凝胶趋向于留下手指印。涂层不易接受指印,因此本发明提供了一种可由消费者反复触碰但不会留下手指印的凝胶,只要凝胶含有以上所述的涂层。

还有,涂层典型地使制品具有一些机械强度,但没有涂层时则机械强度不会存在。凝胶常常有些软,并且在制品的运输和贮存过程中从提高的机械强度受益。

通过使凝胶体具有较硬且非常光滑的表面,涂层还会增强凝胶体的透明度。该涂层能够制成非常光滑并具有高度抛光的外观。甚至当处在下层的凝胶本身是透明的时候,凝胶的表面不会是完全光滑的,这部分归因于典型在凝胶中存在的软度。然而,当将硬的透明涂层设

置在凝胶表面上时，则能够获得非常光滑和无瑕疵的外表面。这一光滑表面使凝胶具有较高的透明度外观。透明涂层还改进了凝胶的外部的折光指数。因此，即使凝胶体不是全部透明，但涂层的增加会改进制品的透明外观。在任何情况下，为了制备本发明的透明蜡烛或其它凝胶化制品，透明涂层的存在是非常需要的。

当凝胶经配制主要用于散发活性物质时，涂层可用于影响活性成分释放并接触环境的速率。例如，涂层可用于抑制活性成分的释放，这样在更长的时间内有少量但仍然有效量的活性成分与环境接触。因此，涂层除了改进凝胶化制品的外观和触感外，还能够控制挥发性香料成分从凝胶中的释放。例如，高度交联的热固性涂层如环氧涂层可用于减慢挥发性香料成分从凝胶化香料释放器具中的释放速率，这将增加该制品的使用寿命。涂层的特性，如化学官能度和自由体积，和涂敷该涂层的方式，包括涂层厚度和所涂敷凝胶的面积，可以加以变化以控制各种香料成分从凝胶化制品中的释放速率。

该涂层优选是透亮和无色或基本上无色。还有，涂层是固体但优选不脆，而且不会太软而使得在涂敷在凝胶化制品上之后容易变形。涂层可含有任选的成分，如色料，香料，UV-抑制剂，抗氧化剂，拒虫剂等。

在优选的实施方案中，涂层包括热塑性聚合物。优选的热塑性聚合物是从二聚酸和二胺，和可能的任选组分形成的聚酰胺树脂。含二聚酸（或二聚酸型）树脂可购自许多商家，包括 Union Camp Corporation, Wayne NJ 的商标 UNI-REZ, 和 Henkel Corporation, Ambler, PA 的商标 MACROMELT。它们基本上以上所述聚合脂肪酸和二胺的反应产物。任选的反应物包括单胺，除聚合脂肪酸以外的二酸，精制的三聚酸，单羧酸，和其它现有技术中所已知的化合物。因为这些聚酰胺已经销售了约 50 年，并在现有技术中是众所周知的，简化了下面有关二聚酸型聚酰胺的叙述。

二聚酸型聚酰胺是以上所定义的二聚酸和二胺的反应产物。术语“二胺”是指具有两个氨基的分子，其中氨基优选都是伯胺（例如乙二

胺，六亚甲基二胺，醚二胺等等)，然而也可以是仲胺(例如哌嗪)。聚酰胺的分子量将部分地取决于在其配方中二聚酸和二胺的相对量。单官能度酸(例如硬脂酸，油酸，异硬脂酸等)或单官能度胺也可用于形成低分子量聚酰胺。二聚酸可被氢化或非氢化，辅助二酸如壬二酸、癸二酸可用于形成聚酰胺。

一般来说，低分子量二聚酸型聚酰胺是优选的涂料组分，更优选是涂料的唯一组分。该低分子量聚酰胺是优选的，因为它们在较低温度下获得低粘度熔化态，与高分子量聚酰胺相比而言。还有，二聚酸型聚酰胺在有机溶剂中的溶解度典型随着聚酰胺分子量的降低而提高。然而，随着分子量的下降，聚酰胺趋向于变得更脆，优选在脆度和熔体粘度/溶解度性能之间获得平衡。Uni-Rez® 2620 聚酰胺树脂(Union Carbide Corporation, Wayne, NJ)在正丙醇中 20-40%固含量下是用于在本发明的凝胶化制品上形成涂层的合适溶液。除正丙醇以外的其它溶剂，例如列举正丁醇或异丙醇两种，也能够使用。该溶液可在室温下或稍高于室温的温度下，例如 30-40℃ 下，涂敷到凝胶体上。

热塑性塑料不必是聚酰胺。另一种合适热塑性塑料是苯乙烯-丙烯酸树脂。该树脂是可以商购的并用于例如墨水和地板抛光剂的应用中。S.C. Johnson of Racine, Wisconsin, Air Products of Allentown, 宾夕法尼亚州以及 Rohm & Haas of Philadelphia, 宾夕法尼亚州是许多苯乙烯-丙烯酸树脂供应商中的三个。再一次，具有较低分子量的树脂是优选的，它允许在低温熔化态下有较低粘度，而且一般在有机溶剂中具有较高的溶解度。

在另一优选实施方案中，涂层包括热固性塑料。然而，热固性塑料需要具有足够长的适用期以使得在涂层固化之前涂料顺利涂敷到凝胶体上。热固性体系可具有双组分体系，即通过混合两种反应活性物质如用聚胺或聚酰胺固化的环氧树脂来固化。此外，热固性塑料是可由水汽固化(例如湿气固化脲烷)或电磁辐射(例如 UV-固化丙烯酸酯或聚酰胺等)固化的单组分体系，命名了特征在于其固化剂的两组优选单组分热固性塑料。

用于形成本发明凝胶化制品的合适涂层的附加聚合物包括，但不限于，聚烯烃，聚二烯烃，聚酰胺，聚氨酯，聚酰亚胺，聚酯，聚酰胺-酰亚胺，聚酯-酰亚胺，聚酯-酰胺，聚酮，聚乙烯醇缩醛，聚乙烯基醚，聚脲，丙烯酸树脂，醇酸树脂，氨基树脂，纤维素，弹性体，环氧树脂，氟聚合物，离聚物，马来树脂，天然树脂，油性树脂清漆，石油树脂，酚醛树脂，松树来源的树脂，Shellac，硅氧烷树脂，苯乙烯树脂，植物油和船用照明油，乙酸乙烯树脂和氯乙烯树脂。

涂层，不管含有热塑性塑料或热固性树脂或聚合物，另外含有一种或多种任选的成分。色料是优选的任选成分。如前面所述被引入到凝胶体中的色料同样包括在涂料组合物中。UV 抑制剂是另一种任选成分。UV 抑制剂可加入到涂料中以使涂层有效地保护整个凝胶体不受 UV 辐射-诱发的降解。

尽管本发明提供了至少部分被固体涂层包覆的 ETDABP 凝胶，本发明还提供从除 ETDABP 以外的凝胶剂制得的带涂层凝胶。合适的凝胶剂在现有技术中是已知的，其代表性例子如下所述。在这些现有技术的凝胶中使用的溶剂也可用作使用 ETDABP 作为凝胶剂制备凝胶的溶剂。此外，根据本发明涂敷的物料不必是凝胶形式，但可以是固体形式，例如蜡。合适的蜡包括链烷烃蜡和聚乙烯蜡。

例如，通过将聚酰胺树脂(凝胶剂)与油(溶剂)混合来制备凝胶，如授权于 Miller 等人的 US 专利 3,645,705 中所述。正如在 Miller 的专利中所述，聚酰胺树脂可以是从二聚的亚油酸与二或多胺的反应得到的长链线性酰胺树脂。聚酰胺树脂典型地具有 6,000-9,000 的分子量(数均或重均)和 48-185℃ 的软化点，并能够在油中产生凝胶结构，当超过聚酰胺在油中的溶解度时。聚酰胺树脂典型占凝胶总重量的约 7-50%。该油可以是天然油，如蓖麻油，花生油，红花油，葵花籽油，棉籽油或鱼肝油，所具有的碘值在 40-135 范围内。油可以是轻质、透明矿物油。通过将各种组分在升高的温度下混合直至获得均匀物料为止，然后将物料冷却得到凝胶体而最终形成了制品。

至多约 15wt% 的甲基酯如蓖麻醇酸甲酯或油酸甲酯加入到组合物

中以改进制品的劲度和硬度。8-，10-或 12-碳伯醇可包括在形成凝胶的组合物中，其中醇用于克服凝胶所具有的油脂状或油状表面特性。醇的重量百分数应该不高于全部物质的约 30%，优选的范围是 10-20%。当根据本发明这一方面的制品在凝胶体的表面的至少一部分上具有涂层，和该涂层部分地为凝胶提供感觉良好、非油脂性表面时，伯醇在该配方中的引入不是必要的。

此外，凝胶可根据 Gunderman 等人在 US 专利 3,819,342 中给出的方法制备。因此，热塑性聚酰胺树脂和溶剂经混合形成凝胶。聚酰胺树脂优选是通过脂族多羧酸与二或多胺的反应所形成。更优选的是二聚亚油酸与二或多胺的反应产物。这些树脂具有 2,000 和 10,000 的平均分子量并被详细描述在 US 专利 2,379,413 和 2,450,940。

Gunderman 等人的溶剂能够在低于 100℃ 的温度下使热塑性聚酰胺树脂溶解并且选自不饱和脂肪酸，不饱和脂肪醇，饱和脂肪醇，脂肪酸与多羟基醇如甘油的酯，以及它们的混合物。特定的合适溶剂包括油醇，亚麻醇，棕榈醇，亚油烯基醇，其混合物。C₆-C₁₄ 醇类，如癸醇，十二烷醇，己醇，庚醇，辛醇，壬醇，和十四烷醇，和/或 C₁₀-C₂₂ 脂肪酸，如蓖麻油酸，亚油酸，油酸，亚麻酸，芥酸，癸烯酸，十二烯酸和棕榈酸可用作溶剂。酯如蓖麻油，椰子油衍生物，丙二醇单月桂酸酯，丙二醇硬脂酸酯，丙二醇肉桂酸酯等都可以使用。

聚酰胺和 Gunderman 等人的溶剂以能够形成凝胶的比例混合。为了有最佳的性能，制品应该含有约 5-35 重量份的热塑性聚酰胺树脂。优选的组合物是使用该范围的树脂与当量的油醇的一种组合物。通过将各种成分在升高温度下混合形成均匀组合物，然后让组合物冷却成凝胶状态而能够容易地形成制品。

另外，凝胶还可根据 Robert Felton 的 US 专利 3,615,289 来制备。因此，凝胶可通过混合 固体聚酰胺树脂，链烷醇胺或链烷醇酰胺，以及一种或多种硬脂酸酯或硬脂酸酯与硬脂酸的混合物 来形成。该组合物包括约 15-35wt% 的聚酰胺树脂，约 20-55wt% 的链烷醇胺或链烷醇酰胺，和约 1-50wt% 的硬脂酸及其酯。Felton 的凝胶能够通过约

100-115℃ 的温度下和在搅拌下加热这些组分直至混合物变透明为止，然后让混合物冷却至凝胶化状态而容易地形成。

Felton 的固体聚酰胺树脂是脂族二羧酸和二胺的可溶性缩合产物，树脂中相邻单体单元的羧基和氨基缩合成酰胺键。该树脂还可以基于分别具有两个以上羧基和氨基的羧酸和胺化合物。该树脂主要由分子量约 2,000-约 10,000 范围内的聚酰胺组成并属于 US 专利 2,450,940 中所列出的类型。链烷醇胺可通过脂肪酸酯和胺的反应制备，其中酯和胺是基本上相同的比例。该化合物是脂肪酸的 1:1 和 2:1(Kritchevsky 型)二乙醇酰胺，比例 1:1 是优选的。脂肪酸的优选链长是约 14-24 个碳原子。硬脂酸的合适酯包括异硬脂酸异丙基酯，硬脂酸丁基酯，硬脂酸十六烷基酯等。

Felton 的凝胶制品可含有具有至少一些游离羧酸基团的聚酰胺树脂，以使聚酰胺树脂具有反应活性。该组合物以相当于组合物的约 5-10wt% 的比例存在，并通过抑制油组分的迁移来防止“发汗”。还可以为凝胶体提供更光滑、亮泽的修饰剂。这一反应活性聚酰胺可以，但不是必须地存在于本发明的制品中，因为在本发明的制品上的涂层获得了制品的所需表面外观和感觉，这与聚酰胺的反应活性无关。

作为又一个例子，凝胶可通过在授权于 Mohamed Elsamaloty 的 US 专利 5,578,089 中给出的方法和反应物来制备。根据 Elsamaloty，凝胶可从烃油(本发明的“溶剂”)和基于合成热塑性橡胶的二嵌段和三嵌段共聚物的共混物制得。烃油可以是化妆品级烃油(天然或合成)并优选是白油。该油可以是链烷烃油，环烷烃油，自然界矿物油等。橡胶共混物是从至少一种二嵌段和至少一种三嵌段共聚物，连同一种或多种自由基共聚物和多嵌段共聚物制得的。购自 Shell Chemical Company 的 Kraton® 橡胶，它包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物，是优选的。该凝胶可通过共混聚合物和油，然后加热共混物到约 50-90℃ 的温度使聚合物溶解在油中来制备。混合可按照任何普通方式进行。冷却后形成凝胶。

在一个实施方案中，凝胶优选由约 80-99wt% 烃油和约 1-20wt% 橡



胶共混物组成，其中橡胶是至少两种不同聚合物的共混物，该聚合物选自二嵌段共聚物，三嵌段共聚物，星形嵌段共聚物和多嵌段共聚物，凝胶包括至少一种二嵌段共聚物和至少一种三嵌段共聚物，其中二嵌段和三嵌段聚合物包括苯乙烯单体单元和橡胶单体单元的链段。在另一个实施方案中，凝胶包括约 70% - 约 98wt% 的烃油，约 2% - 约 30wt% 的选自三嵌段、星形嵌段和多嵌段共聚物的共聚物，和 0 - 约 10wt% 的二嵌段共聚物，例如在国际专利申请 W097/08282 中所述。

正如以上所公开的，现有许多组合物可用于制备包括凝胶剂和溶剂的凝胶体，其中以上公开物仅仅是举例而已。不管如何形成凝胶，不管其组成，本发明的一方面提供包括凝胶体的制品，该凝胶体在其表面的至少一部分上有固体涂层，其中涂层优选包括至少一种热塑性聚合物或热固性聚合物。涂层并不与处在下层的燃料或凝胶具有同样的组成。

该涂层可由各种技术设置在凝胶体上。例如，涂料组合物在室温下为固体但在升高温度下为液体。在这种情况下，涂料组合物可采取熔化状态，然后凝胶体简单地浸入其中，因此将涂层粘附于凝胶体的表面。当涂料组合物可溶于溶剂中时，则可制备涂料组合物的溶液，在例如室温下借助于喷涂或刷涂方法将该溶液涂敷到凝胶体的表面上。另外，凝胶体可浸入涂料组合物溶液中。常规的丙醇是以上讨论的热塑性聚合物的合适溶剂。当没有溶剂的情况下涂敷涂料组合物时，该组合物被称作纯涂料组合物或无溶剂涂料组合物。

当纯涂料组合物被涂敷在凝胶体的表面上时，涂料组合物应该具有高于室温的熔点，因为涂料必须在室温下为固体。然而，涂料组合物的熔点不应过分地高于凝胶体的熔点，因为将凝胶体浸入非常热的涂料组合物中也许会熔化或降解该凝胶体。因此，纯涂料组合物的属性在一定程度上取决于凝胶体的属性。还有，当纯涂料组合物用于形成制品时，熔化涂料组合物的粘度应该足够的低以使凝胶容易浸涂，不会因为涂料组合物的粘弹性而具有太大的阻力。

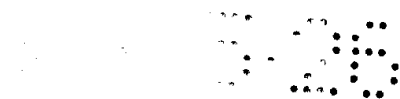
当涂料组合物溶液被涂敷在凝胶体上时，溶剂优选具有足够的挥

发性以使涂层在合理的时间范围内干燥。同时，溶剂的选择将影响涂料组合物润湿凝胶体表面的程度，因此在选择溶剂应考虑这一点。各种溶剂润湿各表面的能力已经进行深入的研究并出版在公开文献中，因此，本技术领域普通人员知道如何根据凝胶体的属性来选择合适的溶剂。一般，含水的溶剂不会趋向于润湿凝胶体，而短链醇，如正丙醇和异丙醇是相当令人满意的。树脂的水分散体可作为涂料溶液来使用，然而，一些润湿增强添加剂如正丙醇典型地必须加入，以便由含水的涂料组合物在凝胶体上形成良好的涂层。

该涂层因此优选直接接触处在下层的凝胶的外表面并至少部分包覆凝胶。当凝胶具有顶，底和一个或多个侧边时，涂层优选覆盖所有凝胶的侧边，和任意性地覆盖顶和底。涂层优选覆盖凝胶的所有侧边，因为这是消费者主要看得见的凝胶部位。涂层应与凝胶的外表面在结构上相吻合，涂层与由涂层所覆盖的所有表面直接接触。如果凝胶具有带图案的外表面，例如浮雕影像或罗纹织构，则涂层准确符合图案的轮廓以使涂层的外表面同样带有(也许不同)该轮廓，或者使直接接触凝胶的涂料部分完全符合凝胶表面的轮廓，但涂层的外表面是光滑的且没有图案。当涂层的外表面是光滑的但凝胶的外表面具有浮雕影像时，涂层应该是透明的以便透过涂层看得见处在下层的浮雕影像。

在制备根据本发明的包括在表面上有涂层的凝胶的制品时，最方便的是首先形成凝胶，然后将涂料涂敷到凝胶的表面上。另一种情况，首先制得固体涂层，然后将熔化凝胶倾入到固体涂层内。例如，用于形成固体涂层的物质被涂敷到模具的内表面上，然后将凝胶剂和溶剂的熔化混合物倾入到内衬涂层的模具中。如果固体涂层具有足够的结构完整性，则可以形成所需形状，凝胶剂和溶剂的熔化混合物被倾入其中。

本发明的凝胶体，在其上面有或没有涂层，可用于工业产品如燃料(sterno, 蜡烛, 发光器)。例如，用 ETDABP 凝胶剂加以凝胶化的烃可在例如野营和长途旅途中使用的烘烤装置中用作热源。该组合物在倾斜时不会流动，因此与从流动性物质制得的类似产品相比更安全



和干净。当产品没有涂层时，凝胶剂优选是 ETDABP，和最优选是 ETPA 凝胶剂。

本发明的易燃性制品可以包括或不包括涂层。在一些情况下，固体涂层的存在是希望的，因为有利于增强制品的机械强度，而增强的机械强度是易燃性制品的运输和贮存过程中所必需的。还有，固体涂层基本上消除了蜡烛上的任何油性感和指印，有效地减少了凝溢，因为涂层有效地保持住了因凝溢而可能从凝胶体中渗出的任何油。固体涂层另外还可以含有一种或多种香料，拒虫剂，UV 抑制剂和抗氧化剂。同时，固体涂层可含有图案，例如浮雕影像，这会增加带涂层的制品的美感。

ETDABP 凝胶剂可被引入到以上所列举的工业产品中，方法是将 ETDABP 凝胶剂与该产品的其它组分混合。典型地，ETDABP 凝胶剂以相对于组合物的约 1% - 约 50% 的浓度存在，基于组合物的总重量。常见的是优化在组合物中所存在的 ETDABP 凝胶剂的量，事实上该量将根据具体的产品和产品的所需稠度来变化。一般，若在配方中使用更多的凝胶剂，则凝胶体显示出更明显的凝胶特性。

下面的实施例用于说明本发明但不应该认为限制本发明的范围。

在下面的实施例中，软化点是使用 Mettler Instrument Corporation 的 Model FP83HT Dropping Point Cell 测量的，加热速率是 1.5 °C/min。粘度测量是使用 Brookfield Engineering Laboratories, Inc. 的 Model RVTD Digital Viscometer，并以厘泊 (cp) 记录。凝胶透明度和硬度都可定量判断。

在后面的合成实施例中，除非另有说明，化学品全部是从商品供应商那里获得的试剂级产品，这些商家包括 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) 等。Unidyme® 14 聚合脂肪酸是从 Union Camp Corp., Wayne, NJ 得到的二聚酸。Empol® 1008 聚合脂肪酸是从 Henkel Corporation, Ambler, PA 获得的二聚酸。Pripol™ 1008 聚合脂肪酸是从 Unichema North America, Chicago, IL 获得的二聚酸。Harchemex® (Union Camp Co., Wayne NJ) 醇是 C₁₄/C₁₆ 线性醇的

60/40 掺混物。这里所使用的“BBA”表示位于 Montvale, 新泽西州的公司 Bush Boake Allen。

实施例

实施例 1

从 C₁₄-C₁₆ 线性醇得到 ETPA

这一实施例表明, 使用由链长为 14-16 个碳原子的线性醇的掺混物合成的 ETPA 能够制造透明、软凝胶。

示于表 1 中的各组分和其用量被加入到反应器中并在氮气气氛中在 200-220℃ 下加热 2 小时。所得到的 ETPA 具有软化点 68.5℃ 和在 130℃ 下具有 44 厘泊的粘度, 总结在表 2 中。

表 1

用于形成线性 C14/C16 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Unidyme® 14	100	65.6
六亚甲基二胺	50	6.5
Harchemex ®	50	27.8

该 ETPA 与十四烷 (20wt% ETPA/80wt% 十四烷) 混合, 然后加热, 直至 ETPA 溶解于十四烷中。在冷却至室温后, 溶液形成软的透明凝胶, 总结于表 2。

实施例 2

从 C₂₂ 线性醇得到 ETPA

这一实施例表明, 使用从链长为 22 个碳原子的线性醇合成的 ETPA 能够制备透明软凝胶。

用于制备 ETPA 的起始原料列于表 3 中, 所制备 ETPA 的性能给出在表 2 中。凝胶剂和凝胶是按照实施例 1 中所述方法制备的。

表 3

用于形成线性 C₂₂ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Pripol™ 1009	100	56.6
六亚甲基二胺	40	4.6
二十二醇	60	38.8

实施例 3

从 C₁₈ 线性醇得到 ETPA

这一实施例表明,使用由链长为 18 个碳原子的线性醇合成的 ETPA 能够制得透明软凝胶。

使用表 4 中所列出的反应物,通过在室温下将二酸和醇加入到反应器中,在氮气下将混合物加热至 80℃,添加二胺,加热至 220℃,在 220℃下保持 1 小时,最终在真空(8-10 毫巴)和在 220℃下保持 2 小时而制得 ETPA。正如表 2 中所列出的结果,ETPA 具有软化点 85.7℃和在 190℃下的粘度为 27 厘泊。

表 4

用于形成线性 C₁₈ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	71.9
乙二胺	65	4.8
硬脂醇	35	23.3

凝胶是根据实施例 1 中描述的方法从该 ETPA 制得。如表 2 中所表征,凝胶是透明和硬的。

第二种凝胶是从这一 ETPA 形成的,方法是通过混合 60wt% ETPA 与 40wt%矿物油,将混合物加热至均匀,然后冷却至室温形成凝胶体。凝胶体是透明且有些软,熔点为 95℃。将烛芯放入凝胶体中形成蜡烛。在燃烧后,蜡烛具有火焰高度 0.5 英寸,熔池尺寸为 1.5 英寸(熔池尺寸是在烛芯进入凝胶体的地方所存在的熔化蜡烛的熔池的直径),并显示出一些焦化迹象和燃烧过的区域显示出轻微的变色。

第三种凝胶是从 45 份 ETPA, 50 份 矿物油(购自 Penreco 公司的 Drakeol® 7)和 5 份 香料(购自 Bush Boake Allen of Montvale, N. J. 的产品编号 564-24392)。该凝胶是用 0.001%浓度的 Pylakrome Red(Pylam Products, Tempe AZ)在矿物油中的溶液着色, 得到具有优异稠度的结晶的透明蜡烛。

第四种凝胶是从 45 份 ETPA, 49.7 份矿物油, 5 份香料(购自 Bush Boake Allen of Montvale, N. J 的产品编号 564-24392)和 0.3 份 Lumi Nova® G300C(United Mineral & Clay Corp., Lyndhurst, N. J.)形成的。然后加入烛芯。产品是稍显半透明的蜡烛, 在太阳光下放置 1 小时后, 在黑暗处发射辉光达至少 1 小时。蜡烛具有优异的稠度, 足以使其本身坚实地保持锥形蜡烛形状。

实施例 4

从 C₂₄ 支化链醇得到 ETPA

这一实施例表明, 使用由链长为 24 个碳原子的支化醇合成的 ETPA 能够制得透明硬凝胶。

使用表 5 中所列反应物, 根据实施例 3 中所描述的方法合成 ETPA。所得到的 ETPA 凝胶剂具有软化点 85.2℃和在 190℃下粘度 20 厘泊。

表 5

用于形成支化 C₂₄ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	64.7
乙二胺	60	4.0
异二十四烷醇	40	31.3

根据实施例 1 中所述方法从该 ETPA 制得凝胶。如表 2 中所总结的, 凝胶是透明和硬的。

实施例 5

从 C₁₀ 线性醇得到 ETPA

这一实施例表明, 当使用从链长为 10 个碳原子的线性醇制得的



ETPA 时, 在十四烷中形成了不透明凝胶。

使用表 6 中所列出的反应物, 按照实施例 3 中所述方法合成 ETPA。如表 2 中所总结的, ETPA 具有软化点 93.2℃和在 190℃下粘度为 29 厘泊。

表 6

用于形成线性 C₁₀ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	79.5
乙二胺	65	5.4
正癸醇	35	15.1

根据实施例 1 中方法将这一 ETPA 与十四烷混合形成凝胶。凝胶是不透明的且是硬的, 如表 2 中所总结。

实施例 6

具有中度 C₄ 线性醇封端率的 ETPA

该实施例表明, 当使用由链长为 4 个碳原子的线性醇制得的 ETPA 时, 在十四烷中形成了不透明凝胶。

一个例外情况, 使用表 7 中所列反应物, 按照实施例 3 中所述的方式合成 ETPA。然而, 在这一实施例中, 在真空阶段之前将过量的丁醇加入到配方中, 从而将酸值减少至 10-15。如表 2 中所列, 凝胶具有软化点 86.3℃和在 190℃下粘度为 35 厘泊。

表 7

用于形成线性 C₄ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	86.5
乙二胺	65	5.8
正丁醇	35	7.7

按照实施例 1 中所述, 从该 ETPA 制得凝胶。凝胶是不透明和软的, 显示出不希望有的凝溢(即十四烷从凝胶中“渗出”)。

实施例 7

具有高 C_4 线性醇封端率的 ETPA

这一实施例表明,当使用较高浓度(50eq%)的由链长为 4 个碳原子的线性醇制得的 ETPA 时,在十四烷中形成了透明凝胶。

再一次在真空阶段之前使用过量的丁醇,以将酸值降低到 10-15,按照实施例 6 中所述方法合成 ETPA。用于形成该 ETPA 的反应物列于表 8 中。ETPA 产品具有软化点 77.2℃和在 190℃下粘度 15 厘泊。

表 8

用于形成线性 C_4 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	84.8
乙二胺	50	4.4
正丁醇	50	10.8

根据实施例 1 中所述方法,用该 ETPA 制得凝胶。凝胶是透明和硬的(参见表 2)。

实施例 8

具有低 C_{18} 线性醇封端率的 ETPA

该实施例表明,对于在 ETPA 中使用的醇浓度的有一个下限,但仍然获得透明的凝胶。低于该下限,在十四烷中形成了不透明凝胶。

使用表 9 中列出的反应物,根据实施例 3 中的方法合成了 ETPA。ETPA 具有软化点 90.4℃和在 190℃下粘度为 47 厘泊。

表 9

用于形成线性 C_{18} 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	76.4
乙二胺	75	5.9
硬脂醇	25	17.7

根据实施例 1 中列出的方法将该 ETPA 形成凝胶。该凝胶是硬的但不透明,如表 2 中所总结。

通过混合 40 份的 ETPA 与 60 份的矿物油制得第二种凝胶。这两种

成分被加热直至均匀为止，然后冷却。在冷却过程中，烛芯被加入到凝胶体中，以形成蜡烛。凝胶体是透明和硬的，熔点为 110℃。在燃烧后，火焰高度是 0.5 英寸，熔池尺寸(如实施例 3 中所定义)是 1.25 英寸。有轻度的焦化，但少于实施例 3 的蜡烛所观察到的量。在燃烧过的区域中没有变色。

实施例 9

具有非常高 C₂₄ 支化链醇封端率的 ETPA

该实施例表明，对用于形成 ETPA 的醇浓度的有一个上限，但仍然获得硬的凝胶。高于该上限，在十四烷中形成了非常软的透明凝胶。

使用表 10 中列出的反应物，根据实施例 1 中的方法合成了 ETPA。ETPA 是非常柔软的，具有低于室温的熔点。ETPA 在 130℃ 下粘度为 20.5 厘泊。

表 10

用于形成支化 C₂₄ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	100	51.5
六亚甲基二胺	30	3.1
异二十四醇	70	45.4

按照实施例 1 中所述从该 ETPA 制备凝胶。该凝胶是透明的但非常柔软，如表 2 中总结。

实施例 10

从辅助二酸和 C₁₈ 线性醇制得 ETPA

该实施例表明，辅助二酸能够加入到 ETPA 配方中以便在保持透明度的同时提高凝胶硬度。

按照实施例 3 中所述合成 ETPA，在加热之前投入辅助二酸。表 11 中所列的反应物用于形成 ETPA。产物具有软化点 133.5℃ 和在 190℃ 下粘度为 26 厘泊。

表 11

用于形成具有 10%癸二酸的线性 C₁₈ 醇封端聚酰胺的反应物

反应物	%当量	wt%
Empol® 1008	90	67.8
癸二酸	10	2.7
乙二胺	65	5.1
硬脂醇	35	24.4

使用实施例 1 中的方法, 从该 ETPA 形成凝胶。凝胶是透明和硬的, 如表 2 中所述。

表 2

从各种醇的尺寸和浓度制得的 ETPA 的物理性能和凝胶性能。

Ex. No.	醇链形	醇浓度 (%eq)	软化点 (°C)	粘度 (cP)	在十四烷中的 20wt%ETPA
7	4(线性)	50	77.2	15@ 190°C	透明硬凝胶
6	4(线性)	35	86.3	35@190°C	不透明软凝胶, 凝溢
5	10(线性)	35	93.2	29@190°C	不透明硬凝胶
1	14, 16(线性)	50	68.5	44@130°C	透明软凝胶
3	18(线性)	35	85.7	27@190°C	透明硬凝胶
8	18(线性)	25	90.4	47@190°C	不透明硬凝胶
10	18(+10% 癸二酸)	35	133.5	26@190°C	透明硬凝胶
2	22(线性)	60	73.1	36.5@130°C	透明软凝胶
9	24(支化)	70	≈RT	20.5@130°C	透明、非常软的凝胶
4	24(支化)	40	85.2	20@190°C	透明硬凝胶

实施例 11

醇链长度对凝胶透明度的影响。

这一实施例表明, 用于制备酯封端聚酰胺的醇的链长将对于从聚酰胺制得的凝胶的透明度具有影响作用。该实施例进一步表明, 在烃介质中凝胶剂的浓度将影响凝胶的透明度。

实施例 6 (C_4 线性醇), 实施例 5 (C_{10} 线性醇) 和实施例 3 (C_{18} 线性醇) 的酯封端聚酰胺以 10-30wt% 的浓度溶于热十四烷中, 基于 ETPA 和十四烷的总重。通过冷却, 所得到的凝胶被评价透明度, 结果列于表 12 中。

表 12

作为凝胶剂浓度和用于制备凝胶剂的醇的链长的函数的凝胶透明度

实施例	醇 链长	wt% 凝胶剂, 在十四烷 + 凝胶剂混合物中			
		10	15	20	30
6	C_4	不透明	不透明	不透明	不透明
5	C_{10}	不透明	不透明	不透明	半透明
3	C_{18}	不透明	透明	透明	透明

表 12 中的数据表明, 在 10wt% 固体的情况下没有哪一种 ETPA 形成透明的凝胶。在使用十四烷的 15wt% 和 20wt% 凝胶剂下, 仅仅硬脂醇封端聚酰胺形成透明凝胶。

实施例 12

烃对凝胶硬度和透明度的影响

当实施例 11 的 ETPA 用于在十氢萘中形成凝胶时, 凝胶显示了改进的透明度, 但趋向于更软。在实施例 11 中描述的透明度性能一般是可以再现的, 当用异辛烷或用 PD23 (购自 Witco, Corp., Greenwich, CT 的烃掺混物) 替代十四烷时。在异辛烷中, 凝胶趋向于比使用十氢萘时更硬, 然而比使用十四烷时更软。

实施例 13

用于使烃溶剂凝胶化的 ETPA 组合物。

该实施例显示了 ETPA 如何用于生产在 PD 23 烃中的透明硬凝胶, 其中 PD 23 是由 Witco (Greenwich, CT) 制得的一种在 40°C 下粘度为 2.6cSt 和闪点为 230°F 的石油馏出液。PD 23 烃用于家用产品中, 如家具抛光剂, 居家用清洗剂, 液体蜡烛和洗手剂。

从根据实施例 3 制得的 ETPA 制备凝胶。通过将 PD-23 中的 20wt%

ETPA 加热直至 ETPA 溶解为止而制备凝胶。溶液被冷却，形成透明、硬的凝胶。

实施例 14

用 Klearol 烃形成 ETPA 凝胶

这一实施例显示了按照实施例 3 中制备的 ETPA 如何用于使低粘度、白色矿物油凝胶。所使用的矿物油是 Klearol® (Witco Corp., Greenwich, CT)，它在 40℃ 下具有粘度 7-10cSt 和闪点 310 °F。Klearol® 矿物油可用于个人护理产品中，如清洁剂，洗手剂，服装修补剂，口红和护发品。当用 ETPA 以 20% 固体量凝胶化时，凝胶是透明和硬的。

实施例 15

用 Kaydol 烃得到 ETPA 凝胶

这一实施例显示了按照实施例 3 中所制备的 ETPA 能够用于形成高粘度、白色矿物油。所使用的矿物油是 Kaydol®，它在 40℃ 下具有粘度 64-70cSt，闪点 430°F 并购自 Witco Corp.。Kaydol® 矿物油用于油浴，防晒黑油，保湿膏，和基础修补材料。当用 ETPA 以 30% 固体量加以凝胶化时，凝胶是透明和硬的。

实施例 16

用单官能团酯溶剂形成 ETPA 凝胶

这一实施例显示了按照实施例 3 中所制备的 ETPA 如何用于使单官能度酯凝胶化。酯是由 Fintex (Elmwood Park, NJ) 制造的称作 Finsolv® TN 的苯甲酸 C₁₂-C₁₅ 烷基酯。当用 ETPA 以 10% 固体量凝胶化时，凝胶是透明和硬的。

实施例 17

用单官能团酯溶剂形成 ETPA 凝胶

这一实施例显示了按照实施例 3 中所制备的 ETPA 如何用于单官能团酯的凝胶化。该酯是异硬脂酸异丙基酯 (Unimate IPIS, 由 Union Camp, Wayne, NJ 制造)。当用 ETPA 以 20% 固体量凝胶化时，凝胶是透明和硬的。

实施例 18

用多官能度酯溶剂形成 ETPA 凝胶

本实施例显示了多官能度酯能够用实施例 3 中所制备的 ETPA 加以凝胶化。该酯是蓖麻油。当与 ETPA 以 20% 固体量混合时，形成了透明的硬凝胶。

实施例 19

用萘烯烃溶剂形成 ETPA 凝胶

该实施例显示了萘烯烃溶剂能够用 ETPA 凝胶化。使用实施例 8 的方法制备 ETPA。所得 ETPA 与苾烯在 20% 固体量下混合得到透明、坚实凝胶。

实施例 20

对比实施例

在该对比实施例中，通过首先从 Empol 1008 氢化二聚体 (Henkel Corp. Ambler, PA) 和 EDA 合成聚酰胺制得 ETPA，得到了胺值为 3 和软化点为 115℃ 的聚酰胺。100g 该聚酰胺在氮气气氛下与 66g Empol 1008 在 230℃ 下加热 50 分钟。该混合物被冷却至 110℃ 和添加 30g 乙醇和 2ml HCl。混合物在回流条件下加热，温度达到 230℃。定期检查酸值，添加乙醇 (在 110℃ 下) 直至酸值低于 30 为止。在 230℃ 下，对混合物保持真空 0.5 小时，倾出 ETPA。所得到的 ETPA 具有酸值 25 和软化点 80℃。

ETPA 与十四烷以 20% 固体量混合，并加热到 ETPA 溶解。在冷却后，形成了显示出凝溢现象的不透明软凝胶。

实施例 21

对比实施例

该对比实施例重复实施例 20，然而在较低温度下进行酯化。在实施例 20 中所述的聚酰胺 (软化点 = 115℃) 在回流下与 Empol 1008 在 230℃ 下按照与实施例 20 中同样的比例一起加热 50 分钟。该混合物然后被冷却至 25℃，按照与实施例 20 中相同的比例添加乙醇和 HCl。混合物在回流条件下在 80-85℃ 下加热 8 小时，在 100℃ 和氮气气流下

除去多余的乙醇。所得到的产物具有酸值 17 和软化点 83℃。这一物质以 20%的固体水平在十四烷中加热到溶解。在冷却混合物后，形成了显示出凝溢现象的不透明软凝胶。

实施例 22

对比实施例

这一对比实施例显示了在实施例 21 中制得的 ETPA 能够增稠亚麻子油 - 醇酸清漆的一个组分。在实施例 21 制得的 ETPA 以 10%固体水平在亚麻子油中加热到溶解。冷却后，形成了不透明的、增稠的产物。

实施例 23

该实施例显示了根据本发明方法制造的 ETPA 能够增稠亚麻子油。在实施例 3 中制得的 ETPA 以 10%固体水平在亚麻子油中加热至溶解为止。冷却后形成了不透明的、增稠的产品。

实施例 24

该实施例显示了 ETPA 能够用于使具有活性成分的油类混合物凝胶化。10g 的按照实施例 8 中所制备的 ETPA 在 15g 水杨酸甲酯，4g 甲醇(活性成分)和 21g KAYDOL(白色矿物油)中加热到 ETPA 溶解为止。当冷却溶液时，形成透明、坚实的凝胶。

实施例 25

蜡烛制品

该实施例说明了 ETPA 凝胶剂能够用于制造透明蜡烛。通过混合 60 份 Drakeol® 7 矿物油(购自 Penreco, Pennzoil Products Company, Karns City, PA 的分公司)和 40 份在实施例 8 中制得的 ETPA，然后将混合物加热至 110℃直至获得透明、看起来均匀的溶液为止而最终制得蜡烛。将热混合物倾入含有烛芯的浅盘中。冷却后形成了透明、自由挺立的蜡烛。该蜡烛在被点燃时不会散发烟雾，在燃烧后没有观察到变色。

在整个本说明书中，当凝胶剂或反应混合物被描述包括特定的组分或物质时，本发明人一般认为凝胶剂或反应混合物另外基本上或完全由列举的组分或物质组成。因此，在整个本公开物中，本发明的任

何所述组合物(凝胶剂或反应混合物)基本上或完全由所列举的组分或物质组成。

本技术领域那些熟练人员将会认识到,在不脱离本发明范围的前提下能够对上述实施方案进行一些变化。所以,应该理解的是本发明并不限于这里所公开的具体的实施方案,而是要包括在由权利要求书所定义的本发明精神和范围内的任何改进。

实施例 26

透明柱形蜡烛的制备

根据实施例 1 的操作程序来制备组成和性能如表 13 中所示的 ETPA。

表 13

ETPA 的组成和性能

ETPA 参数	
组成(wt%)	76% 二聚酸(Empol™ 1008), 6%乙二胺, 18%硬脂醇(Alfol™ 18)
加德纳色度	1-3
软化点(℃)	93-98
粘度 160℃ (cPs)	110-160
酸/胺值	14-10 / < 1

该 ETPA(表 13 中)用于制备具有表 14 中所示组成的蜡烛。通过将所述成分(香料除外)混合然后在 100-110℃下在搅拌下于烧杯中加热来制备蜡烛。在 ETPA 溶解后,溶液被冷却至 80℃,添加香料。溶液然后被倾入到含有烛芯的双件式塑料模具中。在冷却后,去掉模具得到透明的、自由挺立的蜡烛。

表 14

ETPA 型蜡烛的组成

成分	Wt%	供应商
ETPA	40.00	Union Camp (Wayne, NJ)
矿物油 (Drakeol® 7)	54.85	Penreco (Houston, TX)
Pylakrome™ Red (1%, 在矿物油中)	0.10	Pylam Products (Tempe, AZ)
D & C Violet #2 (0.1%, 在矿物油中)	0.05	Pylam Products (Tempe, AZ)
香料	5.00	BBA (Montvale, NJ)

评价表 14 的蜡烛，发现具有下表 15 中所列的特性。

表 15

ETPA 型蜡烛的燃烧性能

性能	
颜色 (浅黄色 1-10 深黄色)	2-3
透明度 (透明 1-10 不透明)	2-3
发烟 (当点燃时/燃烧过程中/燃烧后)	无
火焰的强度 (初始/1h/2h/4h/6h)	明亮
火焰颜色 (初始/1h/2h/4h/6h)	亮黄色
火焰高度 (初始/1h/2h/4h/6h)	1 英寸
熔池的尺寸, 直径 (1h/2h/4h/6h)	1.25/1.25/1.25/1.5 英寸
熔池的颜色 (1h/2h/4h/6h)	良好/良好/稍显黄色/稍显黄色
重量损失 (1h/2h/4h/6h)	3/7/13/20%

实施例 27

蜡烛制备的对比实施例

现有蜡烛技术的两个实例与 ETPA 型透明蜡烛进行比较。表 16 列出了 ETPA 型蜡烛与 Geahlene™ (Penreco, Houston, TX) 型蜡烛和链烷烃型蜡烛的性能和特性。Geahlene® 含有 Kraton® 橡胶。ETPA 蜡

烛是自由挺立和透明的。相反，Geahlene®型蜡烛是透明但不是自由挺立式的，链烷烃型蜡烛是自由挺立式的，但是不透明的。还有，就发烟和火焰高度而言，ETPA 蜡烛的燃烧特性优于 Geahlene™ 蜡烛，但就重量损失而言优于链烷烃蜡烛(寿命)。

表 16

ETPA 蜡烛与 Geahlene 和链烷烃型蜡烛的对比

性能	ETPA	Geahlene™	链烷烃
透明度	透明	透明	不透明
自由挺立	是	不是	是
发烟(当点燃时/燃烧过程中/燃烧后)	没有	没有	一些
火焰强度(初始/1h/6h)	明亮	低	非常明亮
火焰高度(初始/1h/6h)	1 英寸	0.25 英寸	1.5 英寸
熔池颜色(1h/6h)	良好/浅褐色	良好/浅黄色	良好
重量损失 (1h/2h/4h/6h)	3/7/13/20%	2/4/8/13%	7/14/30/43%

实施例 28

透明非柱形蜡烛的制备

使用实施例 26 中所列的方法，用实施例 26 的 ETPA(表 13)制备蜡烛，只是将热的 ETPA/油溶液倾入到含有烛芯的玻璃罐中。蜡烛具有表 17 中所列出的组成。

表 17
透明非柱形蜡烛组成

成分	Wt%	供应商
ETPA(参见表 1)	30.00	Union Camp(Wayne, NJ)
矿物油 (Drakeol® 7)	64.85	Penreco(Houston, TX)
Pylakrome™ Red (1%, 在矿物油中)	0.10	Pylam Products(Tempe, AZ)
D & C Violet #2 (0.1%, 在矿物油中)	0.05	Pylam Products(Tempe, AZ)
香料	5.00	BBA(Montvale, NJ)

实施例 29

有拒虫剂的透明柱形蜡烛

通过使用实施例 26(表 13)的 ETPA 来制备具有拒虫剂(香茅)的透明柱形蜡烛, 具有表 18 中所示组成。该蜡烛是根据实施例 26 中的操作程序来制备的。

表 18
具有拒虫剂的透明柱形蜡烛的组成

成分	wt%	供应商
ETPA(参见表 13)	40.00	Union Camp(Wayne, NJ)
矿物油 (Drakeol® 7)	46.00	Penreco(Houston, TX)
香茅油	10.0	BBA(Montvale, NJ)
香料	4.00	BBA(Montvale, NJ)

实施例 30

具有拒虫剂的透明非柱形蜡烛

通过使用实施例 26 的 ETPA(表 13)来制备具有拒虫剂(香茅)的透明非柱形蜡烛, 它具有表 19 中所示组成。根据实施例 26 的操作程序制备该蜡烛。

表 19

具有拒虫剂的透明非柱形蜡烛的组成

成分	wt%	供应商
ETPA(参见表 13)	30.00	Union Camp(Wayne, NJ)
矿物油(Drakeol® 7)	63.00	Penreco(Houston, TX)
香茅油	5.0	BBA(Montvale, NJ)
香料	2.00	BBA(Montvale, NJ)

实施例 31

透明凝胶体

使用实施例 26 的 ETPA(表 13)制备透明凝胶体,它具有表 20 中所示组成。根据实施例 26 的操作程序制备该凝胶体。

表 20

透明凝胶体的组成

成分	wt%	供应商
ETPA(参见表 13)	2.00	Union Camp(Wayne, NJ)
矿物油(Isoparl™ K)	96.00	Exxon(Houston, TX)
香料	2.00	BBA(Montvale, NJ)

实施例 32

蜡烛组成对透明度和发烟的影响

通过使用表 13 中所示的 ETPA 组成,按照实施例 28 中所述制备蜡烛。蜡烛组成是 15wt%ETPA, 65wt% Drakeol® 7, 10wt%香料 564-27587(Bush Boake Allen, Montvale, NJ)和 10wt% 如下表 21 中所示的功能添加剂。

表 21 示出了具有各种的功能添加剂(如该表中所示)的蜡烛的分析结果。蜡烛是基于透明度和发烟的情况来评价,其中发烟是以 1-10 的标准来表征,其中“1”表示没有发烟和“10”表示浓重烟雾。

表 21

添加剂相对发烟和透明度的影响

功能添加剂	透明度	发烟
硬脂酸	不透明	2
硬脂醇	不透明	2
肉桂酸	透明	2
肉桂醇	透明	8
Softigen® (Huls) C ₁₀ -C ₁₈ 三酸甘油酯	雾状	10
Neobee® M5 (Stepan) 癸酸/辛酸甘油三酯	雾状	4
Drakeol® 7	不透明	10

该数据显示了肉桂醇改进了透明度，但对防止发烟的作用低(与 Drakeol® 7 比较)。数据还表明，硬脂酸和一些三酸甘油酯改进了发烟性能，但在透明度上改进不多(再次与 Drakeol® 7 比较)。肉桂酸被显示改进了发烟性能和透明度，与 Drakeol® 7 相比。

实施例 33

显示出少量发烟的透明蜡烛

按照实施例 28 中所述制备蜡烛，使用表 13 中所示的 ETPA 组成。蜡烛组成是 15wt%ETPA，60wt% Drakeol® 7，10wt%香料 564-27587(Bush Boake Allen, Montvale, NJ)和 5wt% 肉桂酸。蜡烛是透明的并且显示出很少的发烟或根本没有发烟。

实施例 34

烛芯尺寸对发烟的影响

通过使用表 13 中所示的 ETPA 组成，按照实施例 28 中所述制备蜡烛。蜡烛组成是 15wt% ETPA，70wt% Drakeol® 7，10wt% 香料 564-27587(Bush Boake Allen, Montvale, NJ)和 5wt% 肉桂酸。

表 22 给出了当使用各种尺寸烛芯，按照上述方法制备蜡烛时所获得的数据，正如表 22 中所示，较大的烛芯是更优选的，为的是最大程度地减少蜡烛的发烟。

表 22
烛芯尺寸对发烟性能的影响

烛芯尺寸	发烟性能
小烛芯 (<24 股)	烟雾
24 股	烟雾
30 股	非常少的烟雾
较大烛芯 (>30 股)	没有烟雾

实施例 35

香料与矿物油的相容性

以 5%和 10%浓度制得 150 种的各种芳香原料和矿物油的掺混物。该掺混物具有表 23 中所示的特性，其中 1 = 透明，2 = 稍显雾状，3 = 浑浊状，4 = 不溶。

然后从表 23 中所示的芳香原料的每一种制备凝胶，其中凝胶含有 45wt% ETPA(表 13)，50wt% Drakeol® 7 矿物油，和 5wt% 香料。绝大部分的凝胶是透明的且没有显示出凝溢现象。然而，对于在原料名称后面有双星符号 “**” 的、表 23 中所列出的那些芳香原料，或者在凝胶中观察到一些雾状，和/或凝胶显示凝溢。

表 23 香料与矿物油的相容性

物质编号*	物质名称*	5%	10%
160003A	Abbalide IPM	1	1
100320A	Adoxal(五福花醛) NP	1	1
100440A	醇 C-08	1	1
100480A	醇 C-10	1	1
100500A	十一烷醇 C-11	1	1
100580A	醛 C-08	1	1
100620A	醛 C-10	1	1
100640A	十一碳烯醛 C- 11	1	1
100680A	月桂醛 C- 12	1	1
100700A	醛 C-12 MNA	1	1
100840A	烯丙基 戊基甘醇酸酯	1	1
100860A	己酸烯丙基酯	1	1
100900A	环己基 烯丙基 丙酸酯	1	1
100920A	庚酸烯丙基酯	1	1
100960A	烯丙基 紫罗酮 Extra	1	1
100060A	苯氧基乙酸烯丙基酯	1	4
101064A	Amber Core(琥珀核)	1	1
101300A	乙酸戊基酯 Primary	1	1
101578A	水杨酸戊基酯	1	1
101920A	茴香醛**	3	4
101960A	乙酸茴香酯	1-2	3
102045A	Anther	1	1
110015A	Bacdanol	1	1
110480A	乙酸苧基酯**	1	1
110515A	苧基醇**	3	4
110550A	苯甲酸苧基酯	1	1
110600A	异丁酸苧基酯	1	1

物质编号*	物质名称*	5%	10%
110720A	丙酸苄基酯	1	1
110738A	水杨酸苄基酯	1	1
111111A	Boisvelone	1	1
111555A	丁酸丁基酯	1	1
1111615A	丁基肉桂醛	1	1
111785A	异戊酸丁基酯**	2	3
120410A	Carbitol	3	4
120060A	樟脑粉 10%/20% IPM	1	1
120815A	Cedarleaf Oil American	2	3
120920A	Cedrenol	1	1
120960A	乙酸柏木酯液体	1	1
121700A	肉桂醇	3	4
121740A	肉桂醛	4	4
121900A	乙酸肉桂酯	2	2
122018A	Cistulate(箱形藻酸盐)	1	1
122060A	Citral(柠檬醛) CP	2	3
122100A	Citralva	1	1
122320A	香茅烯 内酯	1	1
122356A	香茅醇 750	1	1
122410A	乙酸香茅酯 A	1	1
123320A	香豆素 10%BB	1	1
123440A	甲苯基 甲基醚, 对位	1	1
123680A	仙客来 醛	1	1
123725A	环香茅烯 乙酸酯	1	1
123754A	水杨酸环己基酯	1	1
130007A	二氢大马酮 Alpha	1	1
130280A	丙二酸二乙基酯	4	4
130405A	二氢 丁子香酚	1	1
130420A	二氢 月桂烯醇	1	1
130428A	乙酸二氢 月桂烯基酯	1	1

物质编号*	物质名称*	5%	10%
130418A	二氢里哪醇	1	1
130435A	二氢茛品醇	1	1
130560A	二甲基苄基 原基 乙酸酯	1	1
130580A	二甲基苄基 原基 丁酸酯	2	3
130700A	二甲基硫醚**	1	1
130720A	Dimetol	1	1
130958A	二氢大马酮 10	4	4
140220A	乙酰乙酸乙基酯	4	4
140480A	肉桂酸乙酯	1	1
140840A	异戊酸乙酯	1	1
140660A	乙基麦芽酚 10% BB	2	3
100760A	乙基 甲基 苄基缩水甘油酸酯	4	4
140795A	藏花酸乙酯(Ethyl Safranate)**	3	3
140860A	乙基 香草醛 10% BB**	1	1-2
140680A	2-甲基丁酸乙酯	1	1
140880A	巴西酸亚乙基酯	1	1
140920A	桉叶油素	1	1
140980A	丁子香酚	3	3
141146A	Exolide	1	1
150002A	合成金合欢醇	1	1
150023A	乙酸苧基酯	1	1
150025A	苧基 醇	1	1
150168A	Firbalsam(加拿大香脂) Oliffac abs. 10%/20% IPM	3	3-4
150200A	Fir Needle Oil Siberian	1	1
150322A	Florosa/Florol	1	1
150560A	乙酸乙基甲基二噁茂烷酯	1	1
150570A	Fruitate(水果酸酯)	1	1
160310A	Geraniol(香茅醇) 8020	1	1
160515A	乙酸香叶基酯	1	1
161170A	Gyrane	1	2

物质编号*	物质名称*	5%	10%
170060A	Hedione(二氢茉莉酮酸甲酯)	1	1
170080A	Helional	3	3
170100A	Heliotropine(天芥菜精) 10%/20% IPM	1	1
170228A	Herboxane	1	1
170240A	Hercolyn(氯化香甲酯)	1	1
170380A	Hexenol(己烯醇), CIS-3	1	1
170420A	乙酸己烯基酯, CIS-3	1	1
170442A	异丁酸己烯基酯, CIS-3	1	1
170520A	水杨酸己烯基酯, CIS-3	1	1
170600A	乙酸己烯基酯 Alpha	1	1
170620A	己烯基 肉桂 醛	1	1
170660A	水杨酸己基酯**	1	1
170680A	己二醇	4	4
170940A	羟基香茅醛 Pure 55	3	3
171100A	羟基苯基丁酮 10% BB	3	4
180040A	吡啶 10%/20% IPM**	1	1
180120A	精制紫罗酮 Alpha (800 UC)	1	1
101380A	正丁酸异戊基酯	1	1
111140A	Isoborneol(异冰片醇) 10%/20% IPM	1	1
111180A	乙酸异冰片酯	1	1
111215A	异冰片基 环己醇 10%/20% IPM	1	1
123720A	Isocyclocitral(异环柠檬醛)	1	1
250072A	Isopar M	1	1
251840A	肉豆蔻酸异丙基酯	1	1
190323A	Jasmopyrane	1	1
210352A	Lavandin Oil(杂种薰衣草油) Grosso Pure	4	4
211240A	Lilestralis 里哪醇	1	1
211580A	Linalool (里哪醇)氧化物	1	1
211520A	合成里哪醇	1	1
211620A	合成乙酸里哪醇酯	1	1

物质编号*	物质名称*	5%	10%
211920A	Lyrar(新铃兰醛)	2	2
220050A	Magnol**(木兰醇)	1	1
220055A	Majantol	1	1
220089A	Malusate(海棠酸酯)	1	1
220190A	Manzanate	1	1
220305A	Melusat	1	1
220504A	甲氧基 Melonal	1	1
220520A	甲氧基香茅醛	1	1
220600A	邻氯基苯甲酸甲酯	1	1
220660A	苯甲酸甲酯	1	1
220720A	甲基 佳威粉(Chavicol)	1	1
220740A	肉桂酸甲酯 10%/20% IPM	1	1
221076A	甲基紫罗酮 Gamma Supreme (600 UC)	1	1
220860A	甲基丁子香酚	1	1
221300A	水杨酸甲酯	1	1
100780A	Nonalactone Gamma	1	1
111081A	八氢香豆素	1	2
240812A	蒸馏过的桔黄色 蒎烯	1	1
241120A	Osyrol(沙针醇)	1	1
250707A	Peranat	1	1
250892A	Phenoxanol	1	1
250900A	苯氧基乙醇	3	4
250920A	异丁酸苯氧基乙基酯	1	1
250940A	苯基乙醛	4	4
251020A	苯基乙基乙酸酯	1	1
251068A	苯基乙基 醇	3	4
251320A	苯基丙基醇	3	4
251739A	Precyclmone B	1	1
251740A	乙酸异戊二烯基酯	1	1
270460A	Rosalva	1	1

物质编号*	物质名称*	5%	10%
280720A	Stemone	1	1
251280A	Styralyl Acetate	1	1
290320A	Terpineol(萜品醇) Alpha	1	1
290320A	乙酸萜品酯	1	1
290448A	Tetrahydro Alllo Ocimenol	1	1
290500A	四氢 月桂烯醇	1	1
290840A	Tetralide 10%/20% IPM**	1	1
230602A	三甲基 己基 乙酸酯 3-5-5	1	1
291060A	Triplal	1	1
291149A	Ultravanil	4	4
300007A	十一烷酸内酯 Gamma	1	1
300011A	Undecvertol	1	1
310340A	香草醛 10% BB	3	4
370160U	Veilex #1	1	1
370140U	Veilex #2	1	1
370130U	Veilex #3	1	1
310480A	Verdox	1	1
310500A	Verdyl Acetate	1	1
310505A	Verdyl Propionate	1	1
310620A	Vertenex	1	1
310655A	Vertocinth	1	1
310660A	Vertofix Coeur	1	1

* 芳香原料是从 Bush Boake Allen (BBA), Montvale, NJ 获得的并用物质编号和由 BBA 使用的名称表示。

在表 23 中由双星符号代表的 11 种芳香原料当中, 4 种与矿物油不相容, 其它 7 种以 5%和 10%浓度相容。这说明与矿物油相容的一些原料不与 ETPA 相容。也有与矿物油不相容的原料但却在 ETPA 凝胶配

方中相容，这说明这些原料可被 ETPA 溶解。该结果表明，为了使芳香组分与 ETPA 凝胶配方不相容，该芳香原料必须在矿物油和 ETPA 在凝胶配方中的相对浓度下与矿物油和 ETPA 两种原料都不相容。

实施例 36

通过混合 45wt% 按照实施例 3 中制备的 ETPA，35wt% Isopar® M (Exxon Chemicals, Houston, TX) 和 20wt% 香料 564-2432 (BBA, Montvale NJ) 来制备空气清新剂。通过添加 0.1% 的 Pylaklor® 蓝 (Pylam Products, Tempe AZ) 溶于矿物油中的 0.2% 溶液来使空气清新剂着色。结果得到结晶性透明硬凝胶，它的坚固程度足以在没有硬容器的情况下自由挺立并保持其形状。

实施例 37

A. 含有 ETPA 的本发明空气清新剂

通过加热 20wt% 的按照实施例 3 中制得的 ETPA 和 80wt% 苈烯形成均匀的混合物来制备凝胶。在冷却后，将 6g (仍处在熔化状态) 凝胶倾入到铝盘中，然后加以覆盖，直至凝胶冷却至室温为止。在达到室温之后，盘+凝胶被称重，然后定期再称重以测定因苈烯的挥发所引起的重量损失的时间依赖性。作为时间函数的百分重量损失示于图 2 中，其中百分重量损失是根据在 6g 凝胶中香料的初始量来计算的。

B. 含有聚酰胺的对比空气清新剂

通过加热 70wt% Uni-Rez® 2652 粘合剂级聚酰胺树脂 (Union Camp, Wayne, NJ) 和 30wt% 苈烯形成均匀混合来制备凝胶。该凝胶具有比在 A 部分中用 ETPA 制得的凝胶更低的苈烯浓度，因为当将附加的苈烯加入到 Uni-Rez® 2652 聚酰胺中时，聚酰胺没有留在溶液中。在冷却的同时，6g (仍处在熔化状态) 凝胶被倾入到铝盘中，然后加以覆盖，直至凝胶冷却至室温为止。在达到室温之后，盘+凝胶被称重，然后定期再称重以测定因苈烯的挥发所引起的重量损失的时间依赖性。作为时间函数的百分重量损失示于图 2 中，其中百分重量损失是根据在 6g 凝胶中香料的初始量来计算的。

C. 对照

在以上 A 和 B 部分中使用的铝盘中加入 4.8g 苾烯。作为时间函数的百分重量损失(基于苾烯的初始重量)被描绘在图 2 中。

图 2 表明, 苾烯从苾烯/ETPA 凝胶中释放的速率大约与苾烯从纯苾烯中蒸发的速率相同。同样, 图 2 显示, 基本上所有原来在苾烯/ETPA 凝胶中存在的苾烯都已释放出来。相反, 苾烯以较缓慢速率从苾烯/Uni-Rez® 聚酰胺中释放出来, 并且甚至在 20 天之后仅仅不完全释放。

实施例 38

重复实施例 37 中所述的试验, 变化是苾烯用不同的芳香原料即乙酸己基酯代替。重量损失数据示于图 3 中, 基本上重复了对于苾烯所观察到的结果。因此, 乙酸己基酯缓慢和不完全地从 Uni-Rez® 2652 聚酰胺树脂中释放出来, 但快速和完全地从 ETPA 中释放。

实施例 39

A. 通过混合 15wt% 的实施例 8 的 ETPA, 和 45wt% Isopar® M(C₁₃-C₁₄ 异链烷烃, Exxon, Houston, TX), 然后加热混合物到 100 °C 来制备空气清新剂组合物。然后添加 20wt% Isopar® L(C₁₁-C₁₃ 异链烷烃, Exxon, Houston, TX) 和 20wt% 香料 524-27901 (BBA, Montvale, NJ), 其中 wt% 值是基于组合物的总重量。组合物被搅拌直至它变均匀为止, 在冷却之前, 148.26g 熔化凝胶被倾入到重 71.12g 的容器中, 用重量 4.59g 的盖子密封。将容器放入重量 79.92g 的套中, 这样整个制品的初始重量是 303.69g。定期再称重制品, 重量损失除以初始重量(乘以 100)的结果作为时间函数描绘在图 4 中。

B. 通过混合 15wt% 的实施例 8 的 ETPA 聚合物, 和 65wt% Isopar® M(C₁₃-C₁₄ 异链烷烃, Exxon, Houston, TX), 然后加热混合物到 100 °C 来制备空气清新剂组合物。然后添加 20wt% 香料 524-27901 (BBA, Montvale, NJ), 其中 wt% 值是基于组合物的总重量。组合物被搅拌到变均匀为止, 在冷却之前, 将约 150g 熔化凝胶倾入到容器中形成制品。制品被定期称重, 重量损失除以初始重量(乘以 100)作为时间函数描绘在图 4 中。

实施例 40

通过混合 63wt% 在实施例 8 中制得的 ETPA 树脂和 25.6wt% Isopar® M(C₁₃-C₁₄ 异链烷烃, Exxon, Houston, TX), 然后在搅拌下将该混合物加热至 100℃ 直至均匀为止, 来制备空气清新剂。温度降低至 90℃, 然后添加 10wt% 香料 321-28856(BBA, Montvale, NJ), 1wt% D&C 黄 #10 和 0.4wt% D&C 绿#5 染料(Pylam Products, Tempe AZ)。在混合至均匀后, 混合物被倾入到星形模具中。在凝胶几乎完全凝固之后, 用 20wt% Uni-Rez 2620 聚酰胺树脂(Union Camp, Wayne NJ)溶于正丙醇中的混合物进行涂敷。

实施例 41

通过混合 63wt% 在实施例 8 中制得的 ETPA 树脂和 26.8wt% Isopar® M(C₁₃-C₁₄ 异链烷烃, Exxon, Houston, TX), 然后在搅拌下将该混合物加热至 100℃ 直至均匀为止, 来制备空气清新剂。温度降低至 90℃, 然后添加 10wt% 香料 522-28855(BBA, Montvale, NJ), 和 0.2wt% Pylakrome 红(Pylam Products, Tempe AZ)。在混合至均匀后, 混合物被倾入到心脏形模具中。在凝胶几乎完全凝固之后, 用 20wt% Uni-Rez 2620 聚酰胺树脂(Union Camp, Wayne NJ)溶于正丙醇中的混合物进行涂敷。

实施例 42

通过混合 40wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 45wt% Drakeol® 7 矿物油(购自 Penreco, Pennzoil Products Company, Karns City, PA 的分公司), 将混合物加热至均匀(约 100℃)和然后添加 15wt% 香料 141-27669(BBA, Montvale, NJ)来制备芳香棒。冷却后, 组合物具有晶体-透明外观, 具有相当坚实的棒状稠度。在涂敷到皮肤上后, 残余物多少有油性感觉。同时, 使用合适的力量涂敷到皮肤上的物质的量多少低于所需量, 即 出料 太缓慢。

实施例 43

通过混合 30wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 55wt% Drakeol® 7 矿物油, 将混合物加热至均匀(约 100℃)和然后添加 15wt% 香料

141-27669 (BBA, Montvale, NJ) 来制备芳香棒。冷却后, 组合物具有晶体-透明外观, 具有棒状稠度, 但不象实施例 42 的棒那样坚硬。在涂敷到皮肤上后, 残余物多少有油性感觉, 但出料情况十分优异。

实施例 44

通过混合 20wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 65wt% Drakeol® 7 矿物油, 将混合物加热至均匀 (约 100℃) 和然后添加 15wt% 香料 141-27669 (BBA, Montvale, NJ) 来制备芳香凝胶。芳香凝胶具有明胶的稠度, 然而, 当手指浸入凝胶中时, 凝胶稍熔化并在指甲上留下残余物。该产物适合放入容器中。在涂敷到皮肤上后, 残余物有油性感。

实施例 45

通过混合 20wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 65wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀 (约 100℃) 和然后添加 15wt% 香料 141-27669 (BBA, Montvale, NJ) 来制备芳香凝胶。芳香凝胶具有明胶的稠度, 然而, 当手指浸入凝胶中时, 凝胶稍熔化并在指甲上留下残余物。该产物适合放入容器中。在涂敷到皮肤上后, 残余物不具有油性感。

实施例 46

通过混合 30wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 55wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀 (约 100℃) 和然后添加 15wt% 香料 141-27669 (BBA, Montvale, NJ) 来制备芳香棒。在冷却后, 组合物具有晶体透明外观, 具有硬的、棒状的稠度, 它不象实施例 42 的棒那样硬。在涂敷到皮肤上后, 残余物快速干燥并不具有油性感。同时, 出料率是优异的且该组合物是晶体透明的。

实施例 47

通过混合 20wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 55wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀 (约 100℃) 和然后添加 25wt% 香料 040-27273 (BBA, Montvale, NJ) 来制备芳香软凝胶。凝胶在约 35℃ 下固化形成了显示出凝溢现象的软组合物。

实施例 48

通过混合 30wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 45wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀(约 100℃)和然后添加 25wt% 香料 040-27016(BBA, Montvale, NJ)来制备芳香软凝胶。凝胶在约 45℃ 下固化形成了具有所需坚实稠度的棒, 它不显示出凝溢现象且几乎是晶体透明。

实施例 49

通过混合 30wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 45wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀(约 100℃)和然后添加 25wt% 香料 040-27016(BBA, Montvale, NJ)来制备芳香软凝胶。凝胶在约 45℃ 下固化形成了具有所需坚实稠度的棒, 它不显示出凝溢现象, 几乎透明且具有良好的出料率。

实施例 50

通过混合 30wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 45wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀(约 100℃)和然后添加 25wt% 香料 640-22203(BBA, Montvale, NJ)来制备芳香软凝胶。凝胶在约 45℃ 下固化形成了具有所需坚实稠度的棒, 雾状。该软凝胶使用不同于实施例 49 的软凝胶所使用的香料, 这说明香料的选择在决定制备出透明的还是雾状的凝胶上是重要的。

实施例 51

通过混合 30wt% 在实施例 3 中制备的 ETPA 和 55wt% Isopar® M 链烷烃, 将混合物加热至均匀(约 100℃)和然后添加 15wt% 香料 141-27669(BBA, Montvale, NJ)来制备芳香软凝胶。凝胶在约 50-55℃ 下固化形成了具有所需坚实稠度且在皮肤上有优异的擦净性能的棒。棒是透明的。

实施例 52

通过混合 45wt% 在实施例 3 中制得的 ETPA 树脂与 39.5wt% Isopar® M(Exxon, Houston, TX), 15wt% DEET(Morflex, Greensboro, N.C.), 0.5wt% 香料 564-24392(BBA, Montvale, NJ), 和 0.5wt% 的 Pylakrome 蓝(Pylam Products, Tempe AZ)在矿物油中

的 0.2wt% 溶液，来制备拒虫棒。这些成分被升至较高的温度(约 100℃)，然后搅拌至得到均匀混合物为止。冷却后，组合物具有棒状稠度的透明外观，它能够被擦涂到皮肤或其它表面上以形成具有拒虫性能的薄膜。

实施例 53

通过混合 45wt% 在实施例 3 中制得的 ETPA 与 53wt% Isopar® M(Exxon, Houston, TX), 1wt% Prallethrin 90%(Mclaughlin Gormley King Company, Minneapolis, MN), 和 1wt% 香料 564-24392 (BBA, Montvale, NJ) 来制备杀虫棒。这些成分被升至较高的温度(约 100℃)，然后搅拌至得到均匀混合物为止。冷却后，组合物具有棒状稠度的透明外观，它能够被擦涂到表面(如地板或碗柜)上以形成具有杀虫性能的薄膜。

实施例 54

防晒组合物

在 250mL 烧杯中装入 4.0g 二甲基氨基苯甲酸辛基酯(CAS Registry No. 21245-02-3), 8.0g 水杨酸辛酯, 6.0g PD-23 烃油(Witco), 4.0g 肉豆蔻酸异丙基酯(Union Camp Corp., Unimate trademark) 和 11.10g 酯封端聚酰胺(ETPA)。混合物被加热至 90℃ 直至达到均匀为止。冷却后，形成了透明坚实的含防晒剂的凝胶。

该凝胶与 3.0g cyclomethicone(硅油 345)和 8.0g Klearol 矿物油混合，混合物被加热至 90℃ 形成均匀的液体。冷却后，形成了透明坚实的凝胶。

该凝胶与附加的 1g cyclomethicone, 3 滴 potpourri 香料, 和 15.0g Klearol 油混合。混合物被加热至约 94℃ 形成均匀液体，冷却后形成透明坚实的凝胶。33.1g 该透明坚实凝胶与 3.0g cyclomethicone 和 9.0g Klearol 油混合，加热至均匀，然后冷却。产物稍显雾状，在皮肤上具有良好的滑动性和良好的触感。其组成是 55.4% 烃油, 11.5% 硅油, 13.6% ETPA, 14.7% 防晒剂和 4.9% 肉豆蔻酸异丙基酯。



实施例 55

防晒组合物

在烧瓶内加入 30.0g Klearol 油, 6.0g cyclomethicone, 14.0g 异硬脂酸异丙基酯和 10.6g ETPA, 总投料量 60g. 该混合物被加热至均匀, 然后冷却形成凝胶。将 50g 一份的该凝胶与 11.5g 氧化锌混合, 混合物加热, 当流化时非常快速地搅拌(在掺混机中搅动)。冷却后, 保持凝胶稠度。该凝胶被加热和添加附加的 12.0g 氧化锌。在加热后, 进行掺混和冷却, 产物保持其凝胶稠度。添加另一部分的氧化锌, 这一次为 20.0g, 在加热后, 进行掺混和冷却, 产物含有 47% 氧化锌和 53% 载体基质, 并具有良好的凝胶状稠度。

实施例 56

带涂层的凝胶体

凝胶是从 45wt% 实施例 3 的 ETPA, 50wt% 矿物油(Penreco 公司的 Drakeol® 7)和 5wt% 香料(购自 Bush Boake Allen of Montvale, NJ, 产品编号 564-24392)。将烛芯插入, 同时加以冷却, 得到具有优异稠度的晶体透明蜡烛。

按照表 24 中所列涂敷蜡烛, 其中涂料组成列于栏 1 中。Uni-Rez® 2620 和 2970 聚酰胺树脂, Uni-Rez® R-100 松香酯和 Micromid® 321 聚酰胺水分散体是从 Union Camp Corporation, Wayne, NJ 获得。Epolene® C-16 是购自 Eastman Chemicals 的聚乙烯蜡。E-1498 是购自 Exxon Chemicals 的烃树脂。在表 24 中, “X35-659-22”是按照与实施例 1 中所述类似的方式, 从 70.14 份 Empol® 1008 氯化二聚体, 19.76 份硬脂酸, 0.12 份 壬二酸, 9.02 份乙二胺和 0.95 份六亚甲基二胺制得的。

将蜡烛浸入表 24 的栏 1 中所述涂料组合物的每一种中, 对于纯熔化树脂来说在 140℃ 下或对于溶液型涂料组合物来说在室温下。各涂层可根据透明度、硬度和涂层是否很好地粘附于蜡烛来定量地表征。

表 24

在凝胶体上使用的涂层和其性能

涂料体系	透明度	硬度	评价
X35-659-22(纯净)	透明	良好	涂层良好
Uni-Rez® 2970(纯净)	透明	发脆	涂层良好
Epolene® C-16(纯净)	雾状	软	没有粘附
E-1498(纯净)	透明	发脆	涂层良好
Uni-Rez® R-100(纯净)	透明	发脆	涂层良好
在正丙醇中 20wt% Uni-Rez 2620(溶液)	透明	良好	涂层良好
在正丙醇中 10wt% X35-659-22(溶液)	透明	良好	涂层良好
Micromid® 321	雾状	良好	涂层稍差
Micromid® 321+10wt% 正丙醇	雾状	良好	涂层良好

实施例 57

透明度测量

透明度试验在于：在室温下将白色光照射穿过给定厚度的样品并测定样品的散射透光率和总透光率。样品的雾度%由下式计算：

$$\% \text{雾度} = (\text{散射透光率} / \text{总透光率}) \times 100$$

通过将待评价的物质熔化和将熔体倾入到 50mm 直径模具中制得样品。样品被制成两种厚度， $5.5 \pm 0.4\text{mm}$ 和 $2.3 \pm 0.2\text{mm}$ 。按照这种方式评价表 25 中所给出的组合物。

表 25

用于透明度测量的凝胶和蜡

样品	制造商
链烷烃蜡 (CAS 8002-74-2)	Aldrich Chemical (Milwaukee, WI)
蜂蜡碎料	Mangelsen's (Omaha, NE)
蜡晶体 (Frosty White #51212)	Distlefink Designs (Newton, NJ)
在 Drakeol 7 中的 50% ETPA X35-879-48 ¹ (Penreco)	Union Camp (Wayne, NJ)
在 Drakeol 7 ² 中的 20% Kraton® G1650 (Shell)	Penzoil (Houston, TX)

1. 实施例 26 的 ETPA

2. W097/08282 的实施例 2

透明度测量是使用下列参数, 在 Hunter Lab Ultrascan Sphere Spectrocolorimeter 上进行的: 带反射镜; UV 关闭; 大的观察区域; 照度 D65; 观察角 10°; 和对于总透光率进行标准化校正。

以上所制备的样品的雾度%值给出在表 26 中。在传统蜡烛中使用的标准蜡(链烷烃)具有大于 93%的雾度, 与样品厚度无关。Kraton® 样品具有非常低的雾度值(<15%), 其中较厚的样品具有较大的雾度值。较厚的 Kraton® 样品似乎在样品中夹带大量的气泡, 它们可轻微地提高雾度。ETPA 样品具有比 Kraton® 样品(<43%)更高的雾度值, 似乎与厚度有关。然而, ETPA 样品的表面有污迹。当从较厚样品上除去污迹时, 雾度值将从大约 43%降低至约 5%。所以, ETPA 样品的透明度与具有污染表面的样品非常相关。



表 26
凝胶和蜡的透明度测量

样品	厚度 (mm)	%雾度
链烷烃蜡	2.1	94.2
链烷烃蜡	5.0	93.3
蜂蜡	2.2	93.6
蜂蜡	5.2	93.2
蜡晶体	2.5	94.3
蜡晶体	5.3	94.2
Kraton®	2.1	14.5
Kraton®	5.8	9.0
ETPA	2.3	27.2
ETPA	6.0	42.9
ETPA (除去污迹)	6.0	4.7

实施例 58

硬度测量

硬度试验在于测量由给定尺寸的样品在室温下的重力所引起的弯曲量。如表 25 中定义的 Kraton® 和 ETPA 树脂的样品被浇铸成 $57 \times 10 \times 3$ mm 样品。这些样品用重物固定在水平表面上，如图 5 中所示测量弯曲角。通过测量 x 和 y ，使用下式来计算弯曲角 (θ)：

$$\theta = \arctan (x/y)$$

其中 $\theta = 0^\circ$ 被定义为没有弯曲和 $\theta = 90^\circ$ 被定义为最大弯曲。

Kraton® 和 ETPA 树脂样品的所观察弯曲角给出在表 27 中。Kraton® 样品弯曲大约 80° ，而 ETPA 凝胶样品没有看出弯曲。

表 27
两种凝胶的弯曲角

样品	$\theta (^\circ)$
Kraton®	79 ± 3
ETPA	~ 0



本技术领域那些熟练人员将会认识到，在不脱离本发明宽的概念的前提下能够对上述实施方案作一些变化。所以，应该理解的是本发明并不限于这里所公开的特殊实施方案，但希望覆盖由权利要求所定义的本发明的精神和范围的所有改进。

说明书附图

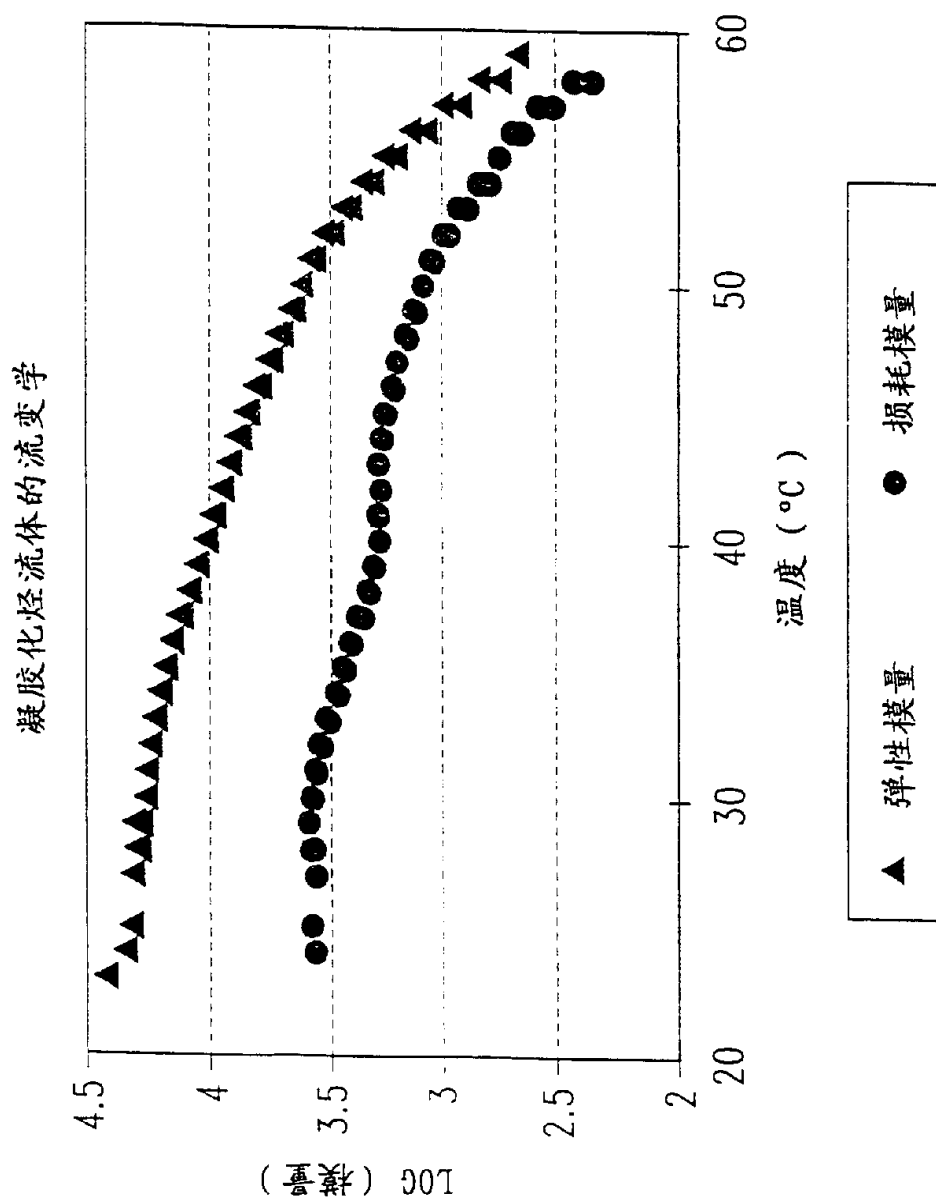


图 1

99-03-05

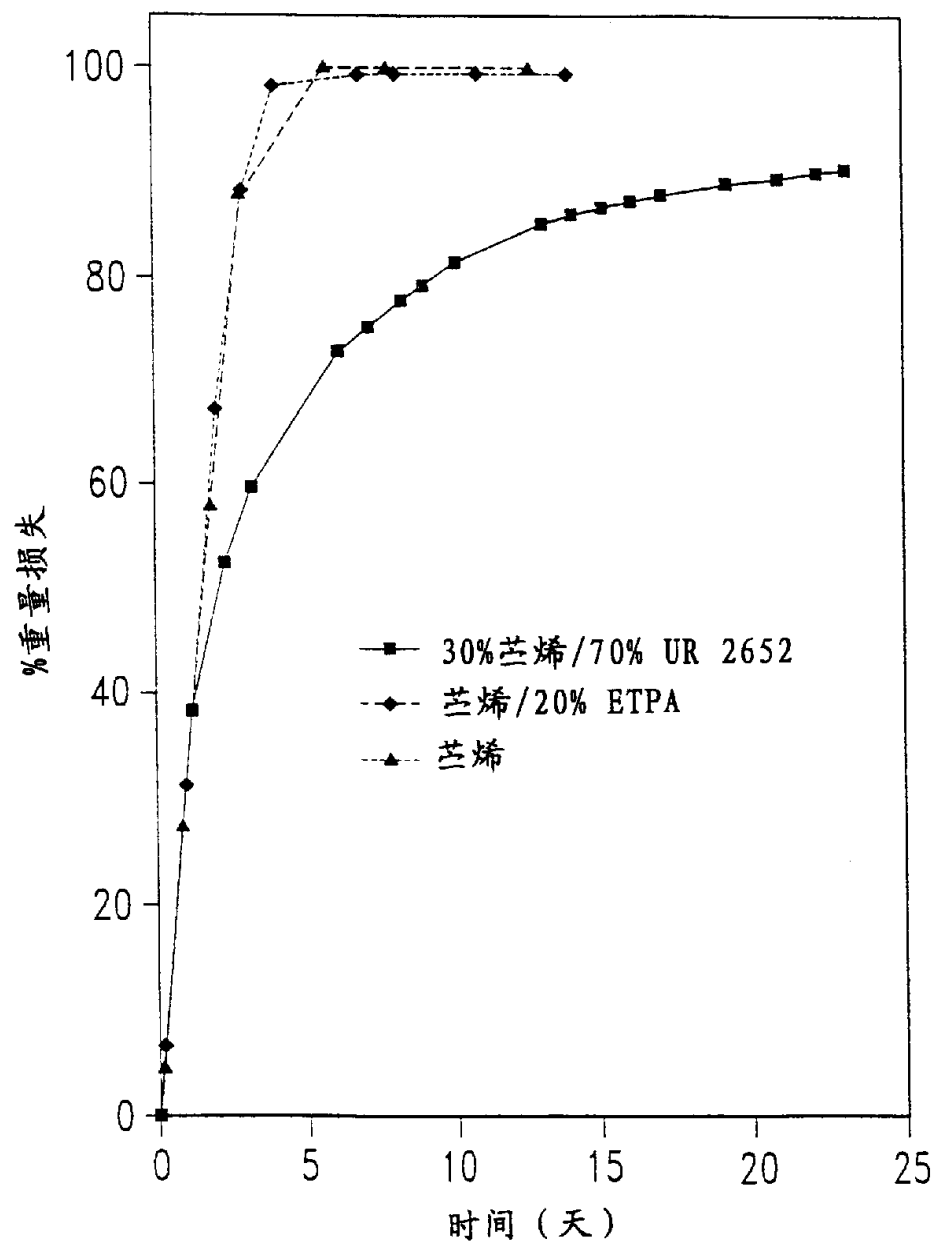


图 2

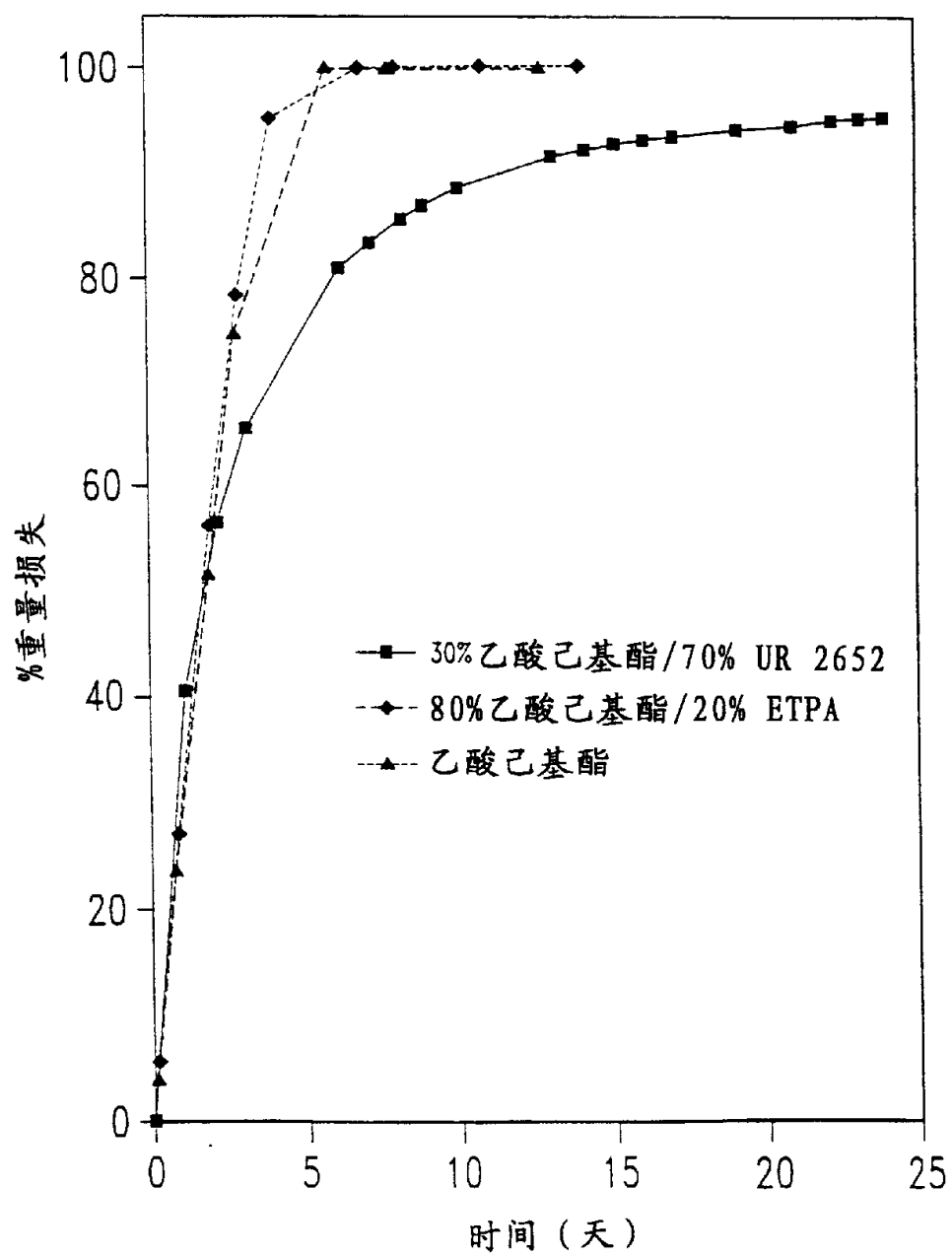


图 3

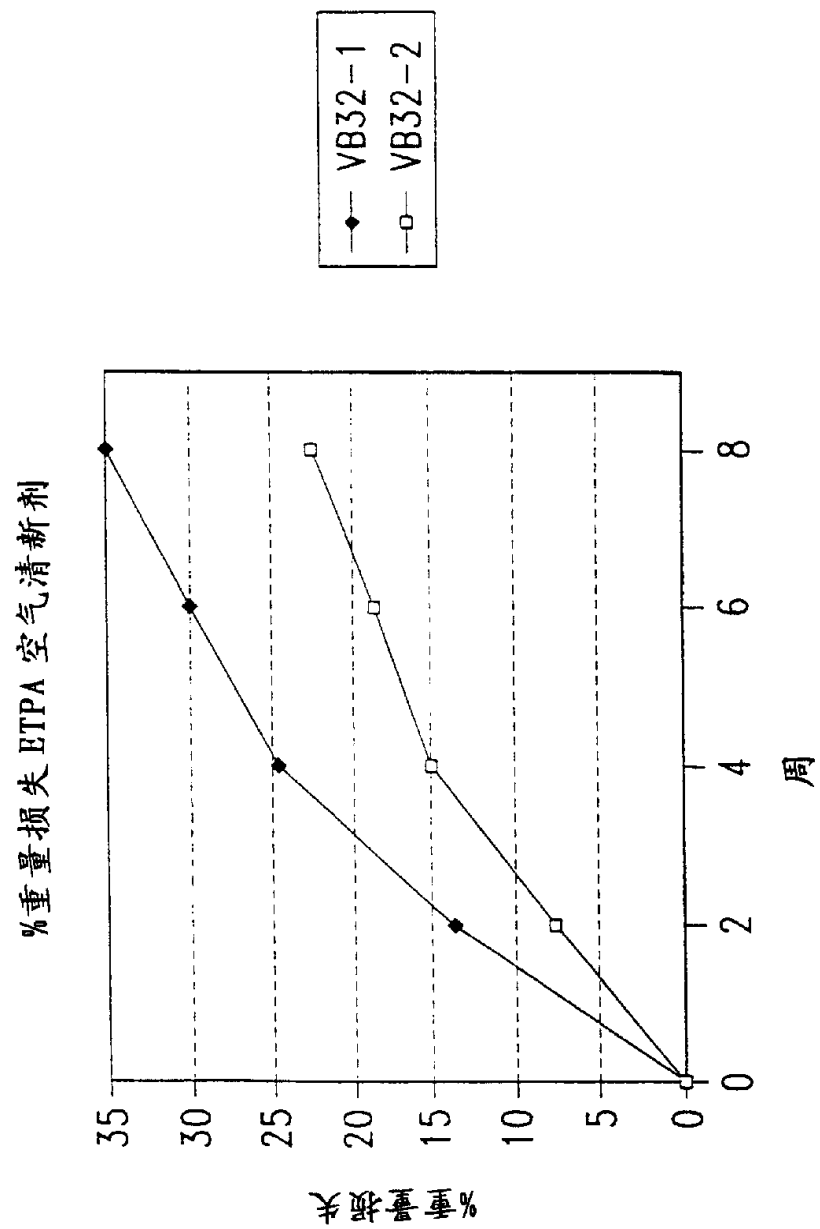


图 4

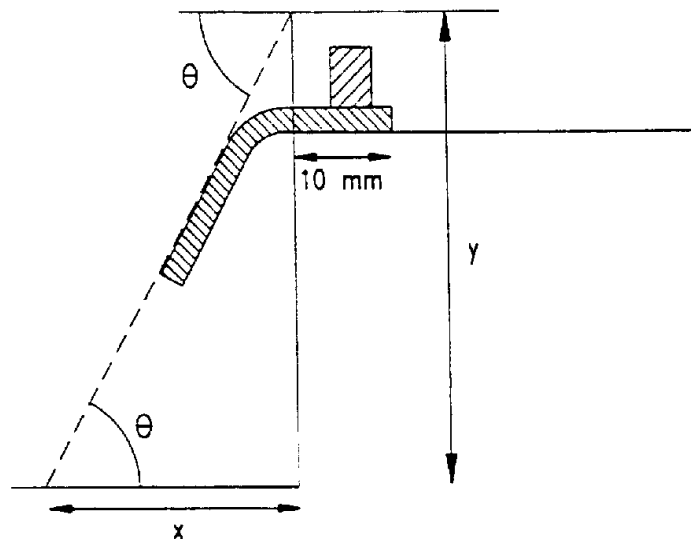


图 5