

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480007579.9

[51] Int. Cl.

C08G 69/40 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

C08G 69/34 (2006.01)

A61K 8/90 (2006.01)

A61Q 19/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年2月3日

[11] 授权公告号 CN 100586986C

[22] 申请日 2004.2.20

[21] 申请号 200480007579.9

[30] 优先权

[32] 2003.3.20 [33] US [31] 10/395,050

[86] 国际申请 PCT/IB2004/000501 2004.2.20

[87] 国际公布 WO2004/083280 英 2004.9.30

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.20

[73] 专利权人 阿利桑那化学公司

地址 美国佛罗里达

[72] 发明人 马克·S·帕夫林

[56] 参考文献

US4374741 A 1983.2.22

US6492458 B1 2002.12.10

审查员 姜小薇

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 5 页 说明书 55 页

[54] 发明名称

聚酰胺-聚醚嵌段共聚物

[57] 摘要

具有链接内聚醚嵌段和内聚酰胺嵌段的共聚物具有有利的物理性质和溶剂凝胶能力。该共聚物通过包括 1,4-环己烷二羧酸(CHDA)和聚(亚烷基)二胺(PAODA)的反应混合物而制备。任选地,该反应混合物并不包括与胺或羧酸基团反应的单官能化合物,然而,一些这种单官能化合物可以存在。反应混合物中可存在二聚二胺和/或二聚酸。共聚物也可通过包括二聚酸和至少两种包括 PAODA 和具有 2-6 个碳原子的短链脂族二胺(SDA)的反应混合物而制备,其中 a) 反应混合物包括 x 克 PAODA 和 y 克 SDA,且 $x/(x+y)$ 为 0.8-0.98; b) 反应混合物重量为 z 克,且 x/z 至少为 0.25; 和 c) 反应混合物或者不包括共二酸,或者仅包括少量共二酸,其中,若反应混合物包括少量共二酸,则来自共二酸的酸当量贡献了反应混合物中存在的总酸当量的 25% 以下。

1、一种具有 60℃-180℃之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物，其通过反应混合物而形成，该反应混合物包括一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物和一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物，该反应混合物并不包括与胺或羧酸基团反应的单官能化合物，并且所述共聚物的胺值和酸值之和小于 16。

2、权利要求 1 的共聚物，其中所述共聚物的胺值和酸值之和小于 12。

3、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中所述二元胺化合物还包括二聚二胺。

4、一种具有 60℃-180℃之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物，其通过反应混合物而形成，该反应混合物包括一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物、一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物，和一种或多种与羧酸基团反应的单官能化合物，并且所述共聚物的胺值和酸值之和小于 16。

5、权利要求 4 的共聚物，其中所述共聚物的胺值和酸值之和小于 12。

6、一种具有 60℃-180℃之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物，其通过反应混合物而形成，该反应混合物包括一种或多种

包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物、一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物、和一种或多种与胺基团反应的单官能化合物, 并且所述共聚物的胺值和酸值之和小于 16。

7、权利要求 6 的共聚物, 其中所述共聚物的胺值和酸值之和小于 12。

8、权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中该软化点可处于 100°C -140°C 之间。

9、权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中 CHDA 是反应混合物中存在的唯一的二元酸化合物。

10、权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中 CHDA 提供由二元酸化合物所产生的酸当量的至少 45%。

11、权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中所述二元酸化合物还包括聚合脂肪酸。

12、权利要求 11 的共聚物, 其中聚合脂肪酸提供由二元酸化合物所产生的酸性基团当量的 25% 以下。

13、权利要求 1 或 2 的共聚物, 其中所述反应混合物还包括二羟基化合物。

14、权利要求 13 的共聚物，其中所述二羟基化合物是聚(亚烷氧基)二元醇。

15、权利要求 13 的共聚物，其中所述聚(亚烷氧基)二元醇化合物存在于反应混合物中的量为存在于反应混合物中的胺和羟基总当量的 40 eq. % 以下。

16、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中所述反应混合物还包括共二酸。

17、权利要求 16 的共聚物，其中所述共二酸选自己二酸、癸二酸、壬二酸、间苯二酸、十二烷二酸、和 1, 3-环己烷二羧酸。

18、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中 PAODA 是反应混合物中存在的唯一的二元胺化合物。

19、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中 PAODA 提供存在于反应混合物中的二元胺化合物所产生的胺当量的至少 20%。

20、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中 PAODA 包括具有 400-5000 之间分子量的 PAODA 化合物。

21、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中所述二元胺化合物不包括下列通式的二胺： $H_2N-R^2-NH_2$ ，其中 R^2 是 C_2-C_6 烃基。

22、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中所述二元胺化合物包括通式 $H_2N-R^2-NH_2$ 的二胺，其中 R^2 是 C_2-C_6 烃基，然而通式 $H_2N-R^2-NH_2$ 的二胺，其中 R^2 是 C_2-C_6 烃基，提供二元胺化合物所产生的胺当量的 10% 以下。

23、权利要求 1 或 2 的共聚物，其具有 10000-40000 之间的重均分子量，该分子量通过以聚苯乙烯作为参照标准采用凝胶渗透色谱法测得。

24、权利要求 1 或 2 的共聚物，其具有小于 10 的胺值和小于 15 的酸值。

25、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中：

- a) 共聚物具有 $100^{\circ}C-140^{\circ}C$ 之间的软化点；
- b) CHDA 提供由二元酸化合物所产生的酸当量的至少 45%；
- c) 聚合脂肪酸存在于反应混合物中，然而该聚合脂肪酸提供由二元酸化合物所产生的酸性基团当量的 25% 以下；
和
- d) PAODA 提供由二元胺化合物所产生的胺当量的至少 20%。

26、权利要求 1 或 2 的共聚物，其中所述反应混合物包括一种或多种包括聚合脂肪酸的二元酸化合物、和至少两种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 和具有 2-6 个碳原子的短链脂族二胺 (SDA) 的二元胺化合物，其中：

- a) 反应混合物包括 x 克 PAODA 和 y 克 SDA，且 $x/(x+y)$ 为 0.8-0.98；
- b) 反应混合物重量为 z 克，且 x/z 至少为 0.25；和

- c) 反应混合物不包括共二酸, 或者包括少量共二酸, 其中, 若反应混合物包括少量共二酸, 则来自共二酸的酸当量贡献了反应混合物中存在的总酸当量的 25% 以下。

27、一种组合物, 其包括 a) 权利要求 1 或 2 的共聚物, 和 b) 一种化合物, 该化合物是在室温下是纯净形式的液体。

28、权利要求 27 的组合物, 其为凝胶体形式。

29、权利要求 27 的组合物, 其中该化合物包括至少一种选自酯、醚、卤素、碳酸酯和亚砷的化学基团。

30、一种制成品, 其包括权利要求 1 或 2 的共聚物。

31、权利要求 30 的制成品, 其调配为芳香膏、空气清新剂或芳香凝胶体。

32、权利要求 30 的制成品, 其调配为包括至少一种生理上可接受的油的个人护理产品。

33、权利要求 30 的制成品, 其还包括 HLB 值在 4-20 之间的表面活性剂。

34、权利要求 30 的制成品, 其还包括着色剂和香料中的至少一种。

聚酰胺-聚醚嵌段共聚物

技术领域

本发明涉及聚酰胺-聚醚嵌段共聚物以及聚酰胺-聚醚嵌段共聚物作为例如空气清新剂和个人护理品中的液体胶凝剂的用途。

背景技术

在许多商业上重要的组合物中，产品的稠度对于其商业上的成功是至关重要的。一个例子是个人护理品，其通常在载体配方中包括一种或多种活性成分。虽然活性成分决定产品效用的最终性能，但载体配方对于产品商业上的成功是至关重要的，因为其很大程度上决定了产品的稠度。载体或“基体”的流变性在很大程度上决定了消费者运用或使用该产品的方式。很多商业产品和将商业化的产品取决于谓之“胶凝剂”的物质（其具有为了形成成功的产品而修改许多流变性质的能力）的可用性。

产品通常需要成为“凝胶体”，因为它们未受扰动时保持其形状但以剪切力流动。透明胶质载体尤其为研发其中着色剂是活性成分的产品的配方设计师所青睐，例如在润唇膏或口红中，因为透明载体（相对于不透明载体）将最低限度地（若有的话（if at all））干扰着色剂外观。近年来，消费者表明了愈发偏爱透明且无色的个人护理品，例如除臭剂和洗发剂。

专利文献包括了很多对聚酰胺组合物、其制备方法、和其许多用途的描述。以下专利列举 1，4-环己烷二羧酸（CHDA）作为可用于制备聚酰胺的二元酸原材料之一。

美国专利 No. 3950310（Bouboulis 1976）公开了适于用作纤维和铸模化合物的聚酰胺，其通过使二羧酸与环己烷-二（ β -乙胺）反应而制备。虽然其提及该二酸可以是 CHDA，但这并非优选的二元酸。

美国专利 No. 4218351 (Rasmussen 1980) 公开了具有约 58-约 95 摩尔 % 短链二元酸部分的耐冲击、热塑性的聚酰胺的制备。提供一系列可能的二元酸, 其中该列表包括任一 CHDA 异构体。其它用于制备聚酰胺的化合物是 5-30 摩尔 % 二聚酸、和 0.25-12.5 摩尔 % 形成聚酰胺的低聚物, 其可以是聚醚二胺如 JEFFAMINE™ D-2000。据称该聚酰胺很适合用作热熔性粘结剂, 即在不包括有机溶剂的粘结剂配方中。

Meyer 等的美国专利 No. 4223127 (1980) 公开了适用于形成纤维、膜、和模制物体的聚酰胺, 其通过使内酰胺与二羧酸以及二氨基双环己基甲烷反应而制备。所列二羧酸之一是 CHDA。

美国专利 No. 4293668 (Campbell 1981) 公开了用于制备纤维的聚酰胺。该聚酰胺通过 5-甲基-1, 9-壬烷二胺和 CHDA 制得。

美国专利 No. 4398012 (Merrill 等 1983) 公开了用作铸模化合物的共聚酰胺, 其通过使内酰胺、环二羧酸、和环二胺共反应而制得。该二羧酸可以是 CHDA。

美国专利 No. 4471088 (Chiba 等 1984) 公开了用作具有高硬度和卓越的尺寸稳定性的铸模化合物的共聚酰胺。这些共聚酰胺通过使 CHDA 和具有 11-13 个碳原子的二胺反应而制得。

美国专利 No. 4921932 (Tamura 等 1990) 公开了用作铸模化合物的共聚酰胺, 其通过使内酰胺、二聚化脂族二酸、一元羧酸、任选的共二酸 (可以是 CHDA)、和二胺反应而制得。

美国专利 No. 5773558 (Torre 1998) 公开了用作具有高硬度、耐溶剂性、和高耐热性的铸模化合物的共聚酰胺。这些聚酰胺通过使 CHDA 和脂族二胺反应而制得。

以下是公开了作为胶凝剂的特殊聚酰胺的示例性美国专利:

美国专利 No. 3615289 (Avon Products 1971) 公开了适于作为蜡烛燃烧的组合物, 其由混合了链烷醇酰胺和硬脂酸酯的聚合脂肪酸聚酰胺组成。

美国专利 No. 3819342 (Avon Products 1974) 公开了适于作为蜡烛燃烧的组合物, 其由混合了脂肪醇并具有所述“凝胶型结构”的聚

合脂肪酸聚酰胺组成。

美国专利 No. 4552693 (Avon Products 1985) 公开了适于释放香料的组合物, 其由混合了磺酰胺类增塑剂、香料、表面活性剂、和矿物油的聚合脂肪酸聚酰胺组成。该聚酰胺占该产品的 60-65 重量%。

美国专利 No. 5783657 (Union Camp Corporation 1998) 公开了二聚酸基聚酰胺组合物, 其溶于非极性液体例如矿物油中并且当冷却至室温时形成坚固、透明的凝胶体。该组合物的特殊性在于它们需要包括一定量的酯基团并且这些酯必须位于聚合物链末端。

美国专利 No. 5998570 (Union Camp Corporation 1998), “用于在低极性液体中配制透明凝胶体的聚合脂肪酸的酯封端聚酰胺”。

美国专利 No. 5882363 (The Noville Corp. 1999) 公开了适于作为蜡烛燃烧的组合物, 其由约 40-70 重量%的混合了 12-羟基硬脂酸酯的聚酰胺组成。该聚酰胺并未详细描述, 但被描述为“胶凝剂”并选自以下两种: 尼龙三元共聚物 (Dupont Elvamides) 和由二聚酸所制备的那些 (Henkel Corp. VERSAMID™ 树脂或 Union Camp Corp. UNI-REZ™ 树脂)。

美国专利 No. 6111055 (Union Camp Corporation 和 Bush Boake Allen 2000) 所含的公开内容涉及用于制备蜡烛、可燃性物体等的聚酰胺胶凝剂。

美国专利 No. 6268466 (Arizona Chemical Company 2001) 公开了二聚酸聚酰胺, 其可溶于非极性液体如矿物油中并且一旦冷却则形成透明凝胶体。该组合物的特殊性在于需要聚合物链末端为叔酰胺基团。

美国专利 No. 6399713 (Arizona Chemical Company 2002) 公开了聚酰胺凝胶剂 (指定为 PAOPA, 聚(亚烷氧基)封端的聚酰胺), 由二聚酸、乙二胺 (EDA)、聚(氧乙烯/丙烯)二胺、和聚(氧乙烯/丙烯)一元胺组成。

已将二聚二胺描述作为制备某种聚酰胺的成分。例如美国专利 NO. 4018731 (Foster Grant Co. 1977) 公开了耐冲性聚酰胺树脂, 其通

过使氨基酸、内酰胺、二酸和二胺的混合物、和胺-或酸-官能化的二烯聚合物反应制备而得。

美国专利 No. 4018733 (Raychem Corporation 1977) 公开了热熔性粘结剂组合物, 其包括混合了聚酰胺的酸性乙烯聚合物。该聚酰胺优选通过至少 60% 二聚酸和二胺 (选自包括聚醚二胺和二聚二胺的脂族二胺) 制备而得。

尽管某些聚酰胺树脂具有作为用于有机溶剂的胶凝剂的能力, 但是该领域中仍然需要使液体尤其是极性液体凝胶的化合物, 来提供具有多种硬度和强度的凝胶体 (尤其在低浓度的胶凝剂情况下)。本发明旨在满足该需要并提供额外的优势, 如在此更充分所述。

发明内容

本发明提供聚酰胺嵌段共聚物, 其具有显著量的链接内聚醚嵌段和内脂族嵌段, 使得该共聚物具有有利的物理性质和凝胶能力。在一个方面, 本发明的共聚物比现有技术已知的物质具有更高的软化点, 且因而形成的凝胶体比由具有相对较低软化点的胶凝剂形成的凝胶体在高温下更好地保持其形状。另外, 本发明的共聚物通常相对于现有技术公开的胶凝剂在低浓度下更加有效地发生作用。此外, 本发明优选的共聚物比现有技术胶凝剂聚酰胺具有更高的分子量, 使得一旦主体凝胶液体蒸发, 其凝胶体产生坚硬弹性膜。此外, 本发明的共聚物经常产生具有粘弹性特征的凝胶体 (即胶凝剂在一些溶剂尤其是乙二醇醚中可作为“增稠剂”而不是“胶凝剂”), 以及具有更似固体般稠度的柔软和坚硬的凝胶体。

在一个方面, 本发明提供一种聚酰胺-聚醚嵌段共聚物。该共聚物具有 60°C-180°C 之间的软化点。该共聚物通过反应混合物而形成, 其中反应混合物包括一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物和一种或多种包括聚 (亚烷氧基) 二胺 (PAODA) 的二元胺化合物。该反应混合物并不包括与胺或羧酸基团反应的单官能化合物。在一个实施方案中, 该二元胺化合物进一步包括二聚二胺。在另一实

施方案中，该二元酸化合物进一步包括聚合脂肪酸。

在另外一个方面，本发明提供具有 60°C-180°C 之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物。该嵌段共聚物通过反应混合物而形成，该反应混合物包括一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物和一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物。该反应混合物还包括一种或多种与羧酸基团反应的单官能化合物。在一个实施方案中，该二元胺化合物进一步包括二聚二胺。在另一实施方案中，该二元酸化合物进一步包括聚合脂肪酸。

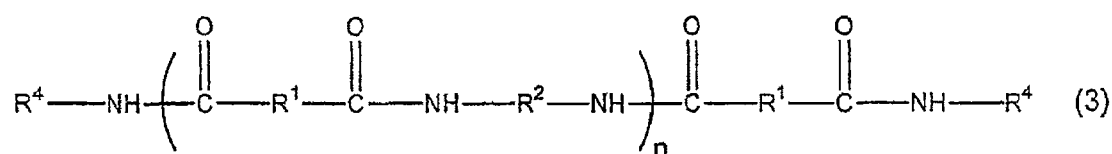
在另外一个方面，本发明提供具有 60°C-180°C 之间的软化点的聚醚嵌段共聚物。该共聚物通过反应混合物形成，该反应混合物包括一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物和一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物。该反应混合物还包括一种或多种与胺基团反应的单官能化合物。在一个实施方案中，该二元胺化合物进一步包括二聚二胺。在另一实施方案中，该二元酸化合物进一步包括聚合脂肪酸。

树脂的软化点可为 60°C-180°C，而任选地该软化点可处于 100°C-140°C 之间。作为另一任选方面，CHDA 可以是存在于上述反应混合物中的唯一的二元酸化合物。作为进一步任选的方面，在每一组上述反应混合物中 CHDA 提供二元酸化合物所产生酸当量中的至少 45%。任选地，当聚合脂肪酸存在于反应混合物中时，该聚合脂肪酸提供二元酸化合物所产生的酸性基团当量中的 25% 以下。在一个任选的实施方案中，该反应混合物可包括二羟基化合物。聚(亚烷氧基)二醇是本发明一个方面中的二羟基化合物，其中任选地，聚(亚烷氧基)二醇化合物存在于反应混合物中的量为小于反应混合物中存在的胺和羟基总当量的 40eq. %。除非另有规定，每一组反应混合物都可包括共二酸 (co-diacid)，此处在一个方面中该共二酸选自己二酸、癸二酸、壬二酸、间苯二酸、十二烷二元酸、和 1, 3-环己烷二羧酸。在一个实施方案中，且除非另有规定，该 PAODA 是反应混合物中存在的唯一的二元胺化合物。当 PAODA 不是反应混合物中存在的唯一的二胺化合

物时，则在一个任选的方法中该 PAODA 提供存在于反应混合物中的二元胺化合物产生的胺当量的至少 20%。任选地，PAODA 包括具有 400-5000 之间分子量的 PAODA 化合物。任选地，存在于反应混合物中的二元胺化合物排除了下列通式的二胺： $H_2N-R^2-NH_2$ ，其中 R^2 是 C_2-C_6 烷基。少量这种二胺可存在于混合物中，以致在一个方面（其中该二胺化合物包括通式为 $H_2N-R^2-NH_2$ 的二胺，其中 R^2 是 C_2-C_6 烷基）中，这些二胺提供二胺化合物所产生的胺当量中的 10% 以下。任选地，本发明共聚物具有 10000-40000 之间的平均分子量，通过以聚苯乙烯作为参照标准采用凝胶渗透色谱法测得。

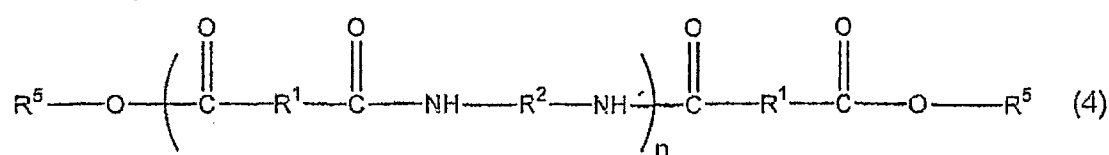
根据本发明可制备的共聚物的一些特殊结构是：

通式 (3) 的化合物：



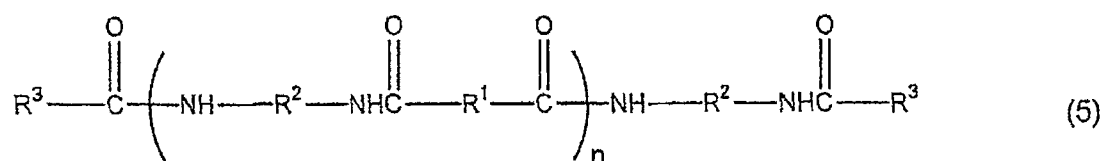
其中，至少出现一次， R^1 是 C_6 碳环基团； R^2 是聚环氧烷部分； R^4 选自具有至少 4 个碳原子的烃基和分子式重量至少为 100 的聚环氧烷部分；和 n 是至少 11 的整数；

通式 (4) 的化合物：



其中，至少出现一次， R^1 是 C_6 碳环基团； R^2 是聚环氧烷部分； R^5 选自具有至少 4 个碳原子的烃基和分子式重量至少为 100 的聚环氧烷部分；和 n 是至少 11 的整数；和

通式 (5) 的化合物：



其中，至少出现一次， R^1 是 C_6 碳环基团； R^2 是聚环氧烷部分； R^3 是具

有至少 2 个碳原子的烃基；和 n 是至少 11 的整数。

在一个方面，本发明的共聚物具有 100°C - 140°C 之间的软化点；其通过反应混合物制备，其中 CHDA 提供二元酸化合物所产生酸当量中的至少 45%；聚合脂肪酸存在于反应混合物中，然而该聚合脂肪酸成分提供二元酸化合物所产生的酸性基团当量中的 25% 以下，且 PAODA 提供二元胺化合物产生的胺当量中的至少 20%。

在另一个方面，本发明提供具有 60°C - 180°C 之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物，其通过反应混合物而形成。反应混合物包括一种或多种包括聚合脂肪酸的二元酸化合物，和至少两种包括聚（亚烷氧基）二胺（PAODA）和具有 2-6 个碳原子的短链脂族二胺（SDA）的二元胺化合物。该反应混合物为 x 克 PAODA 和 y 克 SDA，使得 $x/(x+y)$ 为 0.8-0.98。另外，反应混合物重量 z 克，使得 x/z 至少为 0.25。另外，反应混合物或者不包括共二酸，或者仅包括少量共二酸，其中，若反应混合物包括少量共二酸，则来自共二酸的酸当量贡献了反应混合物中存在的总酸当量的 25% 以下。任选地，共聚物软化点处于 100°C - 140°C 之间；聚合脂肪酸是反应混合物中存在的唯一的二元酸化合物；然而共二酸存在于反应混合物中时，共二酸贡献了反应混合物中存在的总酸当量的 10% 以下；PAODA 和 SDA 一起贡献了反应混合物中至少 95 重量%的二胺化合物；二胺化合物包括具有至少 400g/mol 分子量的聚（亚烷氧基）二胺； x/z 至少为 0.3；和/或 x/z 至少为 0.4。

本发明的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物可用作胶凝剂，也已知可作为构造剂、增稠剂、流变修饰剂、或触变剂。例如在一个方面，该聚酰胺-聚醚共聚物是胶凝剂，用于液体醚例如大豆酸甲酯（methyl soyate）、二醇醚如二丙二醇一甲基醚、羟基取代醚例如乳酸乙酯。在另一方面，该聚酰胺-聚醚共聚物是用于聚酯如己二酸二丁酯的胶凝剂。

本发明还提供组合物，其包括在此所述的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物和化合物或化合物的混合物，此处该化合物或化合物的混合物在室温下是纯净形式（neat form）的液体。这种组合物可以在高温下是液体并且在较低温度（例如室温）下以凝胶形式。该化合物可包括官能团

例如酯、醇、芳香环、醚、卤素、碳酸酯和/或亚砷。

本发明的凝胶体和组合物可形成多种成品。以下对这种成品作更充分地描述，包括个人护理品、脱漆剂、空气清新剂、涂药剂、抛光剂、以及类似物，其为理想的凝胶体或稠化状态。

参照下列详细说明，本发明的这些和其它方面将显而易见。

具体实施方式

本发明涉及聚酰胺-聚醚嵌段共聚物。如在此所用，术语“聚酰胺”指包括了多个酰胺基团即式 -NH-C(=O)- 和/或 -C(=O)-NH- 的基团的大分子，并且术语“聚醚”指包括多个醚基团即式 R-O-R （其中R代表有机（含碳）基团）的大分子。作为一种聚合物的聚酰胺在现有技术中是众所周知的，且通常通过二元胺与二元羧酸（二酸）反应的缩聚合作用制得。如以下讨论，本发明的共聚物同样可通过二元胺与二元酸反应而方便地制得。聚醚作为聚合物的一种也是众所周知的，此处通常可通过烯化氧（如环氧乙烷）与引发基团（如甲醇）的反应而制得一种聚醚。目前，很多聚醚在商业上可获得，其具有选自胺、羟基和羧酸的封端基团。具有两个胺封端基团的聚醚的用途是根据本发明用于将聚醚嵌段引入聚酰胺共聚物。该方法在聚酰胺共聚物内提供聚醚基团嵌段。已发现具有这种结构的共聚物广泛用于许多组合物中，尤其包括用作稠化或使溶剂凝胶的共聚物组合物。

在聚酰胺-聚醚嵌段共聚物中，最邻近的酰胺基团通过亚烷基或聚醚（即聚（亚烷氧基））基团分隔。如在此所用，术语“亚烷基”指只包括 C-C 和 C-H 单键的二价烃自由基（即烃二基），而“烃”指只包括碳和氢原子的任意分子结构范畴。如此所用，术语“聚醚”指二价基，包括多个（即至少两个）醚基团，此处醚基团具有式 R-O-R 且R代表亚烷基以及O代表氧。聚醚基团在此也指聚（亚烷基）氧化物基团。聚醚基的结构可表示为 $(\text{O-R})_n$ ，其中“n”代表O-R基团的重复数。本发明的聚酰胺-聚醚共聚物包括至少一个内聚醚基团，即两个酰胺基团接于聚醚基团两侧。

本发明的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物包括聚醚嵌段，且更具体地，两个酰胺基团接于聚醚嵌段两侧。在本发明的一个方面，聚酰胺-聚醚共聚物的两个酰胺基团也接于 1, 4-取代的环己基二基两侧。已令人惊奇地发现，包含这种特殊基团组合（即环己基二基和聚醚二基均被酰胺基团接于两侧）的共聚物为液体、尤其是极性液体提供有效的胶凝剂。然而，为使得共聚物成为有效胶凝剂，需要能够制备出包含该共聚物和待凝胶溶剂的溶液，当共聚物软化点不太高时可得以实现。根据本发明，本发明的共聚物软化点处于 60°C-180°C 之间。以下将进一步详细讨论，当软化点低于约 60°C 时，共聚物通常给包含共聚物和溶剂的组合物提供极小的稠化或凝胶功能。当软化点高于约 180°C 时，该共聚物熔点如此之高以致很难制备出该共聚物和待凝胶溶剂的溶液。因此，优选的共聚物软化点范围是 60°C-180°C。

可通过使用 1, 4-环己胺二羧酸 (CHDA) 方便地将 1, 4-取代的环己基二基引入该聚酰胺-聚醚共聚物，并可通过使用聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 方便地将聚醚二基引入该聚酰胺-聚醚共聚物。已发现使用 CHDA 作为形成共聚物的混合物的二酸成分比实质上任何其它商业上可获得的二酸产生具有相对更高软化点的聚酰胺-聚醚。也已发现可在聚酰胺-聚醚反应混合物中使用高水平的聚(亚烷氧基)部分 (PAO 部分)，而共聚物仍然保持很高的软化点。因此，这些共聚物与极性溶液相容，且能够用于从极性溶液形成相对坚硬的凝胶体，甚至这种凝胶过程可在高温下保持。

本发明共聚物的进一步令人惊奇的特征是它们不需要特别的端基；即该聚合物不需要由酯基团、叔胺基团、或聚(亚烷氧基)-取代的酰胺进行封端。它们可以具有高分子量，具有作为末端的残余酸基或作为末端的残余胺基。在本发明的一个方面，用于制备聚酰胺-聚醚嵌段共聚物的反应混合物并不包括将与胺或者羧酸基团反应的任何单官能反应物。

因此，在一个方面，本发明提供由反应混合物形成的具有 60°C-180°C 之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物，该反应混合物包括了

一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物和一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物, 其中该反应混合物并不包括单官能反应物, 即、将与羧酸基团或胺基团反应的单官能反应物。

尽管本发明的共聚物不需要任何封端反应, 即使用单官能反应物的反应, 但是在制备这些共聚物时也可使用一定量的封端反应。因此, 在另一方面, 本发明提供具有 60°C-180°C 之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物, 其通过反应混合物而形成, 反应混合物包括一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物和一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物, 其中该反应混合物包括一定量(优选少量)单官能反应物, 即、将与羧酸基团或胺基团反应的单官能反应物。这些单官能反应物在以下详细描述。

因此, 在一个方面, 本发明提供由反应混合物形成的具有 60°C-180°C 之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物, 该反应混合物包括了一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物、一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物、以及一种或多种与羧酸基团反应的单官能化合物。在另一方面, 本发明提供由反应混合物形成的具有 60°C-180°C 之间的软化点的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物, 该反应混合物包括了一种或多种包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 的二元酸化合物、一种或多种包括聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 的二元胺化合物、以及一种或多种与胺基团反应的单官能化合物。如以下的进一步详细讨论, 在额外的方面, 本发明涉及在此所述的共聚物作为有机液体胶凝剂的用途, 且在进一步的方面, 本发明涉及在此所述的共聚物与有机溶剂混合的组合物, 该组合物优选是凝胶组合物, 此处共聚物给溶剂提供结构。

在本发明各种任选方面中, 单官能反应物以“少量”存在于反应混合物中。术语“少量”指以下情况:

- a) 存在于反应混合物中的单官能反应物包括与二酸化合物的酸基反应的单一官能团(酸反应性基团)或者与二胺化合物的胺

- 基反应的单一官能团（胺反应性基团）；
- b) 反应混合物包括：由一元酸（若有的话）和二元酸化合物（酸基）贡献的酸基当量、由一元胺（若有的话）和二元胺化合物（胺基）贡献的胺基当量、和至少一种 i) 选自一元胺和一元醇的酸反应性基团当量和 ii) 选自一元酸化合物的胺反应性基团当量；
- c) 反应混合物特征在于第一比率和第二比率，第一比率为酸反应性基团当量/酸基当量，而第二比率为胺反应性基团当量/胺基当量；和
- d) 此处当第一比率和第二比率总和少于 0.09 时，少量单一官能反应物存在于反应混合物中。

该值 0.09 是根据本发明为了提供少量封端作用而选出的，其是为了给共聚物提供具有良好凝胶性质而被优选。如上所述，当没有封端作用时，该总和为 0.0。在本发明许多额外的方面，该总和为 0.08、0.07、0.06、0.05、0.04、0.03、0.02、和 0.02。

通常，为制备适用于凝胶剂的共聚物，仅需要极少的单官能反应物。在本发明的许多方法中，该单官能反应物占形成共聚物的反应物总重量的 10% 以下，或 9% 以下，或 8% 以下，或 7% 以下，或 6% 以下，或 5% 以下，或 4% 以下，或 3% 以下，或 2% 以下，或 1% 以下，或 0.5% 以下。

在一个方面，本发明的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物由不包括与胺或者羧酸基团反应的单官能化合物的反应混合物形成。为了清楚，需要解释的是这种条件指没有纯粹的、或几乎纯粹的与胺或者羧酸基团反应的单官能化合物被加入到反应混合物中的情况。对于反应混合物不包括与胺或者羧酸基团反应的单官能化合物的说明无意于排除包括作为杂质的少量单官能化合物的反应物的使用。

例如，标准工业级的 PAODA 可能污染了 1 或 2 个百分点的 PAOMA。然而，这种不纯 PAODA 的使用并不能认为是将单官能化合物添加到反应混合物中。

同样，“聚合脂肪酸”被认为是指双功能酸性物质，尽管商业上的聚合脂肪酸可能污染了少量单体脂肪酸和/或一些三聚酸。因为“聚合脂肪酸”包括如此大量的二聚酸，聚合脂肪酸在商业中经常称作“二聚酸”，尽管其通常并非 100% 纯的二聚酸。因此，术语“聚合脂肪酸”和“二聚酸”和“二聚物”在本领域中通常意义相同，且这一惯例运用于此。然而，尽管“二聚酸”或“聚合脂肪酸”（在此这两个术语指相同物质）包括一些单体脂肪酸和/或三聚酸，为了计算当量和重量百分比，仍然将该聚合脂肪酸视为完全由双官能酸性物质组成，只要该双官能酸性物质占组合物总重量的至少 75 重量% 以上。

将工业级二聚酸（聚合脂肪酸）用作反应混合物成分并不能认为是将单体脂肪酸加入反应混合物，尽管少量单体脂肪酸可能与二聚酸混合。下列工业“二聚物”的规格表说明了与“二聚酸”混合的单体和三聚物标示水平：PRIPOL™1017 二聚物（Unichema）具有 1-3% 单体，75-80% 二聚物和 18-22% 三聚物；PRIPOL™1012 二聚物（Unichema）具有 0.1% 单体，97%（最少）二聚物和 18-22% 三聚物；PRIPOL™1013 二聚物（Unichema）具有 0.1% 单体，93-98% 二聚物和 1%（最多）三聚物，且 2%（最多）的其它物质；PRIPOL™1006 二聚物（Unichema）具有 0.4%（最多）单体，93-98% 二聚物和 2-4%（最多）三聚物；EMPOL™1008 二聚物（Cognis）具有 2-6% 单体，90-98% 二聚物和 1-5% 三聚物；EMPOL™1012 二聚物（Cognis）具有 1-7% 单体，88-95% 二聚物和 1-5% 三聚物；EMPOL™1016 二聚物（Cognis）具有 4% 单体，80% 二聚物和 16% 三聚物。这些百分值是重量百分比形式，基于该工业产品的总重量。根据本发明，在反应混合物中使用这些或其它相似工业级的二聚物并不认为是提供使用与胺或羧酸基体反应的单官能反应物。因此，为了本发明的目的，工业级二聚物所提供的所有酸官能性均认为是来自双官能物质。

再次重申，对于反应混合物不包括与胺或者羧酸基团反应的任何单官能化合物的条件无意于指反应混合物中的每个成分都必须是 100% 纯度并且不能包含甚至是最轻微的痕量的与酸或胺基反应的单官能

化合物。

在另一方面,当其意味着反应混合物并不包括任何封端反应物时,即当没有与酸或胺基反应的单官能反应物存在于反应混合物中时,该反应物应当是很大程度上纯净且没有对反应物进行封端的杂质或该共聚物将不经意地被杂质所封端。因此,聚合脂肪酸应当被认为仅包括双官能酸,只要聚合脂肪酸的双官能酸含量至少为组合物总重量的75重量%。然而优选地,聚合脂肪酸的双官能酸含量为组合物总重量的至少80重量%、或更优选地至少85重量%、或更优选地至少90重量%。

除了聚合脂肪酸的双官能酸含量至少为75重量%之外,来自单体脂肪酸(即具有18个碳原子的脂肪酸)的污染优选小于聚合脂肪酸总重量的约7重量%。优选地,当没有单官能反应物存在于反应混合物中,并将聚合脂肪酸加入该反应混合物时,该聚合脂肪酸包含5重量%以下的单体脂肪酸,且更优选地包含小于或等于3重量%的单体脂肪酸。具有小于或等于3重量%的单体脂肪酸的聚合脂肪酸是商业上可获得的“二聚酸”标准等级。同样对于每一个其它双官能反应物,其优选包括小于7重量%为单官能且与胺或羧酸基团反应的杂质。当该双官能反应物包括超过约10重量%的反应性单官能物质时,则该单官能物质开始对产品共聚物性质产生明显的影响,并且在计算反应物的理想化学定量关系时将考虑这些反应性单官能物质的封端作用。

当聚合脂肪酸是反应混合物成分时,应当考虑与二聚酸相结合的三聚酸含量。三聚酸作为三官能物质,容易引起交联的发生,并且至少在共聚物分子量上比纯二聚酸引起更加快速的增长。因此,与二聚酸混合的三聚酸的量优选最少。然而,具有高三聚酸含量的二聚酸可用于本发明,为了使高分子量聚合物的形成最小化,优选使用一些可与三聚酸反应的单官能反应物例如一元胺或一元醇作为共反应物。具有2-6%单体酸、90-98%二聚酸和1-5%三聚酸的聚合脂肪酸是本发明优选的“二聚物”。

在本发明的一个方面,一元胺存在于反应物中。在一元胺存在于

反应物中的多个方面，来自一元胺的胺当量贡献了存在于反应混合物中总胺当量（即由一元胺、二元胺和任何其它含胺化合物所贡献的胺当量）的10%以下，或9%以下，或8%以下，或7%以下，或6%以下，或5%以下，或4%以下，或3%以下，或2%以下，或1%以下。在一元胺存在于反应物中的多个其它方面，来自一元胺的胺当量贡献了存在于反应混合物中胺反应性基团总当量的10%以下，或9%以下，或8%以下，或7%以下，或6%以下，或5%以下，或4%以下，或3%以下，或2%以下，或1%以下，此处羧酸是一种必然存在于反应混合物中的胺反应性基团。

在本发明的一个方面，一元醇存在于反应物中。在一元醇存在于反应物中的多个其它方面，来自一元醇的羟基当量贡献了存在于反应混合物中醇和胺总当量（即由一元胺、二元胺和任何其它含胺化合物所贡献的胺当量，加上由醇贡献的羟基当量）的10%以下，或9%以下，或8%以下，或7%以下，或6%以下，或5%以下，或4%以下，或3%以下，或2%以下，或1%以下。在一元醇存在于反应物中的多个其它方面，来自一元醇的羟基当量贡献了存在于反应混合物中羟基反应性基团总当量的10%以下，或9%以下，或8%以下，或7%以下，或6%以下，或5%以下，或4%以下，或3%以下，或2%以下，或1%以下，此处羧酸是一种必然存在于反应混合物中的羟基反应性基团。

在一个方面，一元酸存在于反应物中。在一元酸存在于反应物中的多个方面，来自一元酸的酸当量贡献了存在于反应混合物中总酸当量（即由一元酸、二元酸和任何其它含酸化合物所贡献的酸当量）的10%以下，或9%以下，或8%以下，或7%以下，或6%以下，或5%以下，或4%以下，或3%以下，或2%以下，或1%以下。在一元酸存在于反应物中的多个其它方面，来自一元酸的酸当量贡献了存在于反应混合物中酸反应性基团总当量的10%以下，或9%以下，或8%以下，或7%以下，或6%以下，或5%以下，或4%以下，或3%以下，或2%以下，或1%以下，此处胺是一种必然存在于反应混合物中的酸反应性基团。

在反应混合物中可能包括一种以上的单官能反应物。例如，一元胺和一元酸、或一元胺和一元醇、或一元酸和一元醇、或一元酸和一元胺和一元醇。当单官能反应物混合物用于反应混合物中时，则在本发明的多个方面，该单官能反应物总量贡献了存在于反应混合物中反应性当量（即来自任何来源例如二元酸、二元胺、一元酸、一元胺、一元醇的反应性当量）的 10% 以下，或 9% 以下，或 8% 以下，或 7% 以下，或 6% 以下，或 5% 以下，或 4% 以下，或 3% 以下，或 2% 以下，或 1% 以下。

例如，在本发明的一个方面该反应混合物包括一元胺和一元醇。在这种情况下，来自一元醇的羟基当量和来自一元胺的胺当量贡献了存在于反应混合物中总胺当量（即由一元胺、二元胺和任何其它含胺化合物所贡献的胺当量）和总羟基当量（即由醇贡献的羟基当量）之和的 10% 以下，或 9% 以下，或 8% 以下，或 7% 以下，或 6% 以下，或 5% 以下，或 4% 以下，或 3% 以下，或 2% 以下，或 1% 以下。在一元胺和一元醇均包括于该反应混合物的多个其它方面，来自一元醇的羟基当量和来自一元胺的胺当量的总和贡献了存在于反应混合物中总胺反应性基团和醇反应性基团总当量的 10% 以下，或 9% 以下，或 8% 以下，或 7% 以下，或 6% 以下，或 5% 以下，或 4% 以下，或 3% 以下，或 2% 以下，或 1% 以下，此处羧酸是一种必然存在于反应混合物中的胺反应性基团和羟基反应性基团。

以下详细描述特殊的单官能反应物，例如特殊的一元胺、一元醇和一元羧酸。

通常，聚合物由反应混合物制备，此处该反应混合物包含彼此反应形成聚合物的化学物质。如此所用，“反应混合物”指用于形成聚合物的所有化学物质和所有这些化学物质的数量。例如，一种聚合物可通过反应化学物质“a”和“b”，然后向化学物质“a”和“b”的反应产物（为了方便该反应产物可简写为“ab”）中加入化学物质“c”而制备。该反应混合物，如在此所用术语，指化学物质“a”、“b”和“c”的假定混合物，尽管实际上每一种化学物质可能在任意一个时

间段中并非一起存在，因为化学物质“a”和“b”反应形成产品(“ab”)且因此当化学物质“c”加入反应烧瓶时它们并不存在。然而在形成共聚物的过程中可存在溶剂，因为溶剂并未并入共聚物结构之中，溶剂并未包括于术语“反应混合物”内。

在本发明的一个实施方案中，通过包括 1, 4-环己烷二羧酸和聚(亚烷氧基)二胺的反应混合物形成聚酰胺-聚醚共聚物。如此所用，术语 1, 4-环己烷二羧酸和聚(亚烷氧基)二胺既指化学物质本身也指其反应性当量。例如，1, 4-环己烷二羧酸的反应性当量包括相应的盐形式、酰卤化物和短链酯。聚(亚烷氧基)二胺的反应性当量包括相应的盐形式和短链酰胺。化学物质本身或者其反应性当量可用于制备本发明的聚酰胺-聚醚共聚物。

反应混合物的成分应当根据结构和数量进行选择，以提供具有约 60°C-约 180°C 之间软化点的共聚物。如前所述，当聚酰胺-聚醚共聚物的软化点太低时，由聚酰胺和溶剂形成的凝胶体通常不利地柔软，即该凝胶组合物并未展示出充分的凝胶性质，除非冷却至远低于典型的室温。对于大多数目的而言，为使共聚物给共聚物/溶剂组合物提供显著的凝胶性质，通常需要至少 60°C 的软化点。当软化点太高时，很难在溶剂中溶解该共聚物，在此该溶解过程优选通过在溶剂存在的情况下溶化共聚物而实现。因此，优选约 60°C-约 180°C 范围之间的软化点。

在本发明的许多方面中，共聚物软化点至少 65°C、或至少 70°C、或至少 75°C、或至少 80°C、或至少 85°C、或至少 90°C、或至少 95°C、或至少 100°C、或至少 105°C、或至少 110°C、或至少 115°C、或至少 120°C。在许多其它方面，共聚物软化点不超过 170°C、或不超过 160°C、或不超过 150°C、或不超过 140°C、或不超过 130°C。因此，例如本发明提供具有 60°C-180°C 之间软化点的聚酰胺-聚醚共聚物，此处该范围下限可用如上所述 65-120°C 之间的任一值所代替，该范围上限可用如上所述 130-170°C 之间的任一值所代替。在本发明的一个优选方面，该共聚物具有 100-140°C 之间的软化点。

软化点,其也可称为熔点,可通过所谓的“环球”(ring and ball)方法测量,其是 ASTM E28 的主题(www.astm.org, West Conshohocken, PA, USA)。可替换地,可通过使用 Mettler FP80 Central Processor 和采用软化点环的 Mettler FP83 HT Dropping Point Cell 而获得软化点数值。该装置可从 Mettler Laboratories (Hightstown, N.J., USA) 获得。通过使用 Mettler FP83HT 装置或者环球仪可获得在此所述且所报导的熔点值。

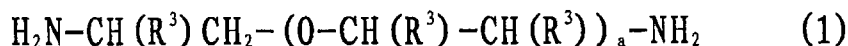
通常,聚酰胺-聚醚共聚物的软化点可如在此所述进行调节,例如通过改变链终止作用的量,此处短链易于具有更低软化点;通过改变用于反应混合物中的 CHDA 数量,此处增加 CHDA 数量会增加聚酰胺软化点;通过改变聚醚的数量,此处增加聚醚数量会降低共聚物软化点;以及通过改变聚醚类型,此处增加该(乙烯氧基)含量相对于(丙烯氧基)含量会降低软化点。随着共聚物软化点增高,愈发难以在已被凝胶化的溶剂中溶解聚酰胺。然而,聚酰胺软化点的升高易于提供对高温愈发稳定的凝胶溶剂/共聚物组合物,即越高软化点的聚酰胺提供在更高温度下保持其凝胶状态的凝胶组合物。尽管不总是如此,但通常希望该凝胶组合物具有改进的高温稳定性。

包含环己基/聚醚的聚酰胺-聚醚共聚物是热塑性的并且既具有约 60°C-180°C 的恰当的低软化点又与有机液体相容,使得一旦在充分的加热和剪切作用存在下混合有机液体和共聚物,则产生了均质混合物,其一旦冷却则是凝胶体形式。现有技术中许多被设计成为耐热性模制化合物的聚酰胺并不适用于胶凝剂,或者因为它们具有很高的熔点,通常超过 200°C,其意味着它们不能与需要凝胶的典型有机液体相混合,或者它们与这些液体完全不相容。

环己烷二羧酸和聚醚二胺都是本领域普通技术人员众所周知的标准工业化学物质。有几个环己烷二羧酸的异构体。例如该二羧酸基团可以围绕环己基环呈 1, 2 (邻位)、1, 3 (间位) 或 1, 4 (对位) 关系。此外,可将两个酸性基团置于环己基环的同一侧(顺式)或相反侧(反式)。在一个优选的实施方案中,CHDA 是从例如 Eastman Chemical

Company (Kingsport, Tenn., USA) 或者 Aldrich Chemical (Milwaukee, Wisc., USA) 获得的 1, 4 - 环己烷二羧酸。

聚(亚烷氧基)二胺(PAODA)的例子包括但不局限于具有下列结构分子式的那些:



其中, 每一次出现的 R^3 都是独立地选自氢和 C_1 - C_4 脂族烃的一价基团, 和

'a' 至多约 100, 优选约 2-约 75, 更优选地约 8-约 50。PAODA 分子量可在很宽范围内变化, 然而当分子量太低时, 则于 PAODA 和 CHDA 之间形成难熔盐, 此时这些难熔盐难以在制备环境中工作。因此, PAODA 分子量优选至少 400g/mol。在许多方面, PAODA 分子量为至少 600 g/mol、或 800 g/mol、或 1000 g/mol、或 1200 g/mol、或 1500 g/mol、或 2000 g/mol。

制备 PAODA 的技术在本领域中公知, 且包括将包含两个羧基基团的引发剂与环氧乙烷和/或单取代的环氧乙烷反应, 随后将所得端羧基转化为胺。在此所用 PAODA 反应物示例是来自 Huntsman Performance Chemicals (Houston, Tex., USA) 的聚(亚烷氧基)胺 JEFFAMINE™ 商品。由具有环氧乙烷和环氧丙烷的双官能引发剂反应, 随后将端羧基转化为胺制得这些 PAODA。示例性的 PAODA 是来自 Huntsman Chemicals (Salt Lake City, Utah, USA) 的 XTJ 和 JEFFAMINE™ D 系列聚(亚烷氧基)二胺, 其具有约 150-4000 之间的平均分子量。如上所述, 优选的 PAODA 是具有至少约 400g/mol 的大概分子量的那些, 例如为 JEFFAMINE™ D-400 和 JEFFAMINE™ D-2000 PAODA。如上所述, 当 PAODA 分子量小于约 400g/mol 时, 对于聚酰胺作为胶凝剂而言, 相应聚酰胺的熔点高得不合需要, 和/或反应物混合物太难熔而不易形成可一起反应而形成聚酰胺的熔融混合物。

在制备具有良好凝胶性能和其它性质的聚酰胺-聚醚共聚物中, CHDA 和 PAODA 的相对数量是重要的。为形成本发明的聚酰胺-聚醚而制备的反应混合物将具有二元胺和二元酸, 且可能具有其它任选存在

的反应物。该二元胺可以是二元胺混合物，且独立地，该二元酸可以是二元酸混合物。在这些二元胺和/或二元酸为混合物的例子中，二元胺混合物中的二元胺相对量和二元酸混合物中的二元酸相对量可以以当量和/或当量百分比来表征，或可以重量百分比来表征。

如此所用，术语“当量”和“当量百分比”具有本领域所用的标准含义。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数量中的反应性基团的数量，如此一摩尔二羧酸（例如 CHDA）具有两当量羧酸，而一摩尔聚（亚烷氧基）二胺具有两当量胺，且一摩尔一元胺具有一当量胺。

例如，反应混合物中的二元胺成分可以是聚（亚烷氧基）二胺和一种或多种共二胺的混合物。在此情况下，在本发明的多个方面，该二元胺混合物中的聚（亚烷氧基）二胺成分贡献了存在于反应混合物中二元胺的胺当量的至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至少 75%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或至少 95%，余量为共二胺。可替换地，该反应混合物可根据二元胺混合物（例如聚（亚烷氧基）二胺和一种或多种共二胺的混合物）的每个二元胺成分所贡献的重量百分比进行描述。在此情况下，在本发明的多个方面，该二元胺混合物中的聚（亚烷氧基）二胺成分贡献了存在于反应混合物中所有反应性成分总重量的至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%。

此外，或可替换地，反应混合物中的二元酸成分可以是 CHDA 和一种或多种共二酸的混合物。在此情况下，在本发明的多个方面，该二元酸混合物中的 CHDA 成分贡献了存在于反应混合物中二元酸的酸当量的至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至

少 75%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或至少 95%，余量为共二酸。可替换地，该反应混合物可根据二元酸混合物（例如 CHDA 和一种或多种共二酸的混合物）的每个二元酸成分所贡献的重量百分比进行描述。在此情况下，在本发明的多个方面，该二元酸混合物中的 CHDA 成分贡献了充入于反应混合物中所有反应性成分总重量的至少 5%、或至少 10%、或至少 15%、或至少 20%、或至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%。

在本发明的聚酰胺-聚醚共聚物至少部分地由指定二元酸如 CHDA 或二聚酸制备的情况下，用于制备该共聚物的反应混合物可任选地包括共二酸，即不同于所指定的二酸。添加共二酸至形成共聚物的反应混合物的可能原因有 (a) 减少共聚物制备成本，在此将共二酸添加以代替更昂贵的 CHDA 或二聚酸当量数量，(b) 改变共聚物软化点，和 (c) 改变共聚物与溶剂的相容性。

如此所用，共二酸是分子式为 $\text{HOOC-R}^7\text{-COOH}$ 的化合物，其中 R^7 具有不会提供指定二酸的结构，例如不提供 CHDA 或二聚酸（当两者任一都是指定二元酸时）。在一个方面，本发明的聚酰胺包括具有 2-32 个碳原子的 R^7 基团，其在此称作共二酸 R^7 基团。合适的共二酸在两个羧酸基团之间具有直链 C_{4-12} 烷基，还优选具有直链 C_{6-8} 烷基。适用于本发明的直链二酸包括 1, 6-己二酸（肥酸）、1, 7-庚二酸（康二酸）、1, 8-辛二酸（软木酸）、1, 9-壬二酸（杜鹃花酸）、1, 10-癸二酸（癸二酸）、1, 11-十一烷二酸、1, 12-十二烷二酸（1, 10-癸二羧酸）、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）。

用于本发明中的另一个示例性的共二酸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，这种类型的 C21 二酸可通过使丙烯酸和 C18 不饱和脂肪酸（如油酸）反应而形成，此处烯类反应可能出现于反应物之间。一种示例性 C21 二酸可商购自 Westvaco Corporation, Chemical Division, Charleston Heights, S.C., 其产品号 1550。

芳族二酸也可用作共二酸。在此所用的“芳族二酸”指具有两个羧酸基团(-COOH)或其反应性当量(如酰氯(-COCl)或酯(-COOR))和至少一个芳环(“Ar”)的分子。邻苯二甲酸如间苯二甲酸和对苯二甲酸是示例性的芳族二酸。芳族共二酸可包括连接于芳环的脂族碳,如 $\text{HOOC-CH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-COOH}$ 和其类似物。芳族共二酸可包括两个芳族环,它们可通过一个或多个碳键连接到一起,(例如具有羧酸取代的联苯)或通过稠合(例如具有羧酸取代的萘)。

在本发明的多个方面,用于制备该共聚物的反应混合物包括0%共二酸,或当存在的时候共二酸贡献了用于形成共聚物的反应物总重量的至多约5%、或至多约10%、或至多约15%、或至多约20%、或至多约25%、或至多约30%、或至多约35%、或至多约40%、或至多约45%、或至多约50%、或至多约55%、或至多约60%、或至多约65%、或至多约70%。

在本发明的一个方面,与CHDA混合的共二酸可以是聚合脂肪酸,也称之为二聚酸。聚合脂肪酸通常是结构混合物,此处独立的二聚酸可以是饱和的、不饱和的、环形的、无环的,等等。因此,不易获得二聚酸结构的详细特征。然而,可在美国专利 No. 3157681 和 Naval Stores--Production, Chemistry and Utilization, D. F. Zinkel and J. Russell (eds.), Pulp. Chem. Assoc. Inc., 1989, Chapter 23 中发现脂肪酸聚合的详细讨论。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。妥儿油脂肪酸(其是一种包含了作为木材制浆过程副产品获得的长链不饱和脂肪酸的混合物)是适用于本发明的示例性聚合脂肪酸来源。可替换地,聚合脂肪酸可通过来自其它来源例如大豆或菜籽油的不饱和脂肪酸的聚合反应而制备。因此,聚合脂肪酸通常包括30-42个碳原子,且可能描述为具有二聚或三聚酸结构。二聚酸可商购自例如来自 Arizona Chemical (Jacksonville, FL, USA)的 UNIDYME™ 和 SYLVADYME™ 二聚酸、来自 Cognis (Ambler, PA, USA)的 EMPOL™ 二聚酸;和来自 Unichema North America (Chicago, IL, USA)的 PRIPOL™ 二聚酸。

通常，一旦脂肪酸聚合，二聚酸和三聚酸就产生了。为了除去所有或大部分单体脂肪酸种类并且分馏二聚和三聚酸，可对该聚合产物进行蒸馏。然而，将聚合脂肪酸蒸馏至不包括三聚酸和/或无残余单体脂肪酸的程度是很困难并且相当昂贵的。因此，商购而来的“二聚酸”通常包括一些三聚酸和/或单体酸，且对于二聚酸的说明清单通常列举了三聚酸和/或单体酸含量。因此，可用于制备本发明共聚物的“二聚酸”可包括一些三聚酸和/或单体酸。

优选地，二聚酸包括少于约 25 重量% 的三聚酸，且在本发明许多方面中二聚酸包括少于 20 重量%、或少于 15 重量%、或少于 10 重量%、或少于 5 重量% 的三聚酸。还优选地，该二聚酸包括少于约 25 重量% 的残余单体酸，且在本发明许多方面中二聚酸包括少于 20 重量%、或少于 15 重量%、或少于 10 重量%、或少于 5 重量% 的单体脂肪酸。

存在于聚合脂肪酸蒸馏物中的单体脂肪酸、二聚酸和三聚酸的比率可通过气相色谱法根据本领域的公知方法而确定。优选地，存在于用于制备本发明共聚物的反应混合物中的二聚酸的量应使该混合物中少于约 10% 的酸性总当量，或少于约 25% 的该混合物总重量来自二聚酸。

在本发明的一个方面，由包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 和聚(亚烷氧基)二胺的反应混合物形成的共聚物以来自存在于该混合物中的二胺的胺当量来表征。在一个实施方案中，该聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA) 提供来自二胺的胺当量的至少 20%。在另一个实施方案中，该聚(亚烷氧基)二胺提供来自存在于反应混合物中二胺的胺当量的至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至少 75%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或至少 95%、或 100%。

在本发明的另一个方面，由包括 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA) 和聚(亚烷氧基)二胺的反应混合物形成的共聚物以来自存在于该混合

物中的二胺的胺当量来表征并且由具有 2-6 个碳原子的短链脂肪二胺所贡献。如在此所用，短链二胺指包括不超过 6 个碳原子的脂族、环脂族、或芳香族部分；“脂族”指具有无芳香环体系的结构分子部分；“环脂族”指具有环结构的脂族分子部分；且“芳香族”指含有芳香环结构（例如但不局限于苯基或萘基）的分子部分。示例性的短链二胺包括乙二胺、1, 3-二氨基丙烷、1, 4-二氨基丁烷、1, 6-己二胺、哌嗪、1, 2-环己烷二胺、异氟尔酮二胺、和 m-二甲苯二胺。在一个方面，用于制备本发明聚酰胺的短链二胺是异氟尔酮二胺或 m-二甲苯二胺。如下所讨论，二聚二胺并不视为短链二胺。

已发现由于大多数脂族二胺（如乙二胺、己二胺、哌嗪）与 CHDA 在混合时形成难处理的盐，因此在成聚酰胺反应混合物中包括甚至少量的 CHDA 都会限制在组合物中仅包括选定的少数短链二胺。尽管可将少量二胺例如异氟尔酮二胺或 m-二甲苯二胺加入到反应混合物中而不形成难处理的盐，但它们也极大地增加了共聚物的软化点。

因此，短链二胺优选为共聚物的反应混合物的至多约 10（胺当量）%、更优选至多约 5（胺当量）%、且甚至更优选至多约 2（胺当量）%。在一个实施方案中，这种短链二胺提供来自二胺的胺当量的少于 10%，而在另一个实施方案中这些短链二胺提供来自二胺的胺当量的少于 5%，而在另一实施方案中，这些短链二胺没有提供来自二胺的胺当量。

在本发明的一个方面，由包括 1, 4-环己烷二羧酸（CHDA）和聚（亚烷氧基）二胺的反应混合物形成的共聚物以来自存在于该混合物中的二胺的胺当量来表征。在一个实施方案中，该 CHDA 提供来自二酸的酸当量的至少 20%。在相关的实施方案中，该 CHDA 提供来自二元酸的酸当量的至少 25%、或至少 30%、或至少 35%、或至少 40%、或至少 45%、或至少 50%、或至少 55%、或至少 60%、或至少 65%、或至少 70%、或至少 75%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或至少 95%、或 100%。酸当量的余量物质（若存在的话）应当由如上所述的共二酸所提供。

在一个实施方案中，用于形成本发明共聚物的反应混合物以来自二元酸的酸当量来表征，且聚合脂肪酸提供来自二元酸的酸当量的 10% 以下。在相关实施方案中，聚合脂肪酸提供来自二元酸酸当量的 5% 以下、或 0%。

在一个方面，形成共聚物的反应混合物约 1-50 重量% 为 1, 4-环己烷二羧酸（即 CHDA）；更优选地该反应混合物约 2-35 重量% 为 1, 4-环己烷二羧酸；和优选地该反应混合物约 5-25 重量% 为 1, 4-环己烷二羧酸。

在一个方面，本发明的聚酰胺通过反应下列物质而提供：主要部分（>50%，基于当量）的 CHDA，任选的共二酸例如癸二酸，一种或多种聚（亚烷氧基）二元胺、聚合脂族二胺、或这些二胺的混合物，少量（若有的话）任选的共二胺例如异氟尔酮二胺，和用于控制分子量的任选的一元酸、一元醇、或一元胺。

在本发明的一个方面，从包括了 CHDA、PAODA、和二聚二胺的反应混合物制备提供聚酰胺-聚醚嵌段共聚物。二聚二胺衍生自在此所述的二聚酸，此处二聚酸的终端-COOH 基团被-NH₂ 所取代。因此，并非短链二胺，包括约 36 个碳原子且并与 CHDA 混合不形成难处理的盐。也因此是本发明的共聚物成分给共聚物贡献了无定形且脂肪（即无极性）特性。二聚二胺可通过本领域普通技术人员已知的合成方案（参见例如 March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 5th edition, M. B. Smith and J. March, Wiley Interscience, New York, 2001）来制备。二聚二胺可商购自例如来自 Cognis Corporation (Cincinnati, Ohio) 以 VERSAMINE®TM 牌销售的产品。

当在形成聚酰胺的反应混合物中二聚二胺与 CHDA 混合时，则在本发明的多个方面，该二聚二胺占用于形成共聚物的反应物总重量的至多约 5%、或至多约 10%、或至多约 15%、或至多约 20%、或至多约 25%、或至多约 30%、或至多约 35%、或至多约 40%、或至多约 45%、或至多约 50%、或至多约 55%、或至多约 60%。

下列是本发明的一些优选实施方案：

1) 共聚物具有 100℃-140℃之间的软化点。具有这一范围内的软化点的共聚物提供良好凝胶性质的良好平衡且易溶解于大多数需要凝胶的溶剂。

2) CHDA 是存在于反应混合物中唯一的二元酸化合物。这种类型的配方将易于提供相对更高级的熔融共聚物。

3) CHDA 提供二元酸化合物带来的酸当量的至少 45%。当该配方包含少于该量的 CHDA 时，共聚物具有的软化点比在大多数应用中所需的更低。

4) 该二元酸化合物包括二聚酸。二聚酸理想地包括于反应混合物之中，因为其通常降低配方成本，降低软化点且给共聚物提供与极性较小溶剂良好的相容性。

5) 二聚酸提供由二元酸化合物贡献的酸性基团当量的 25% 以下。当二聚酸提供由二元酸化合物贡献的酸性基团当量的 25% 以上时，则组合物必然包含相对较少的 CHDA。减少 CHDA 含量则将软化点降低到通常凝胶大多数溶剂所需的软化点以下。

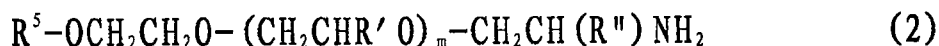
6) 反应混合物不包括单官能反应物。既然没有封端基团用于该反应混合物中，则来自二元酸的酸当量应当约等于（即在约 10% 之内）来自二元胺的胺当量。在此情况下该聚合物的分子量可通过使用比另一种过量的一种反应性基团（酸或胺）来调节。

7) 反应混合物包括单羧酸化合物。该单羧酸化合物将作为封端基团。因为单羧酸使用量小，该单羧酸的分子量并不会极大地影响该共聚物性质。然而，为了方便，优选单羧酸具有约 60-1000g/mol 的分子量。

8) 反应混合物包括一元胺化合物。该一元胺将作为封端基团。因为一元胺使用量小，该一元胺的分子量并不会极大地影响该共聚物性质。然而，为了方便，优选一元胺具有约 70-2100g/mol 的分子量。聚（亚烷氧基）一元胺（PAOMA）是适合的一元胺化合物。然而，当 PAOMA 存在于混合物中时，共聚物的软化点趋于降低。为提高由 PAOMA 制备

的共聚物的软化点，可用共二胺替代一些 PAODA。

示例性的一元胺包括聚(亚烷氧基)一元胺(即 PAOMA)，其具有结构



其中 R^5 优选地为烷基； R' 优选地为 H、 CH_3 、或 C_2H_5 ；且 R'' 优选地为 H 或 CH_3 。可商购的 PAOMA 通常由环氧乙烷和/或环氧丙烷制备且可获得多种环氧丙烷/环氧乙烷基残基比例。PAOMAs 可从例如 Huntsman Chemicals (Houston, TX, USA) 获得，其以 XTJ 和 JEFFAMINE™ M 系列商品名销售。

9) 反应混合物包括一羟基化合物。该一羟基化合物将作为封端基团。因为一羟基化合物使用量小，该一羟基化合物的分子量并不会极大地影响该共聚物性质。然而，为了方便，优选该一羟基化合物具有约 70-1000g/mol 的分子量。聚(亚烷氧基)一羟基化合物是适合的一羟基化合物。然而，当聚(亚烷氧基)一羟基化合物存在于混合物中时，共聚物的软化点趋于降低。为提高由聚(亚烷氧基)一羟基化合物制备的共聚物的软化点，可用共二胺替代一些 PAODA。

10) 权利要求 1 的共聚物，其中反应混合物进一步包括二羟基化合物。该二羟基化合物可用于代替等量的二胺化合物，基于当量。该二羟基化合物(也可称之为二醇)可以是短链二醇，例如通式 HO-R-OH 的化合物，此处 R 是 C_2 - C_8 亚烷基或亚环烷基(如乙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇)，或者其可以是聚醚二醇，即通式 HO-R-OH 的化合物，此处 R 是 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-$ (n 是 1-约 500) 且亚乙基(即 CH_2CH_2) 可一次或多次被亚丙基(即 $CH_2CH(CH_3)$) 置换。聚醚二醇可商购自很多来源。一种易获得的聚醚二醇已知为 Aldrich 销售的 PEG，即聚乙二醇。当聚醚二醇存在于反应混合物中时，该聚醚二醇优选地贡献了二醇和二胺反应物总量的不超过 40(当量)%。

11) 反应混合物进一步包括共二酸。该共二酸通常用于降低配方成本且降低共聚物软化点。示例性的共二酸包括己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、和 1,3-环己烷二羧酸。

12) PAODA 是存在于反应混合物中唯一的二元胺化合物。

13) PAODA 提供反应混合物中二元胺产生的胺当量中的至少 20%。

14) PAODA 包括具有 400-5000 之间分子量的 PAODA 化合物。具有约 400 以下分子量的 PAODA 化合物易于与 CHDA 形成难处理的盐,且因此在此在反应混合物中除去或者以极小量使用。然而,JEFFAMINE D-400,其具有约 440 的分子量,并不会引起难处理盐形成的问题。

15) 存在于反应混合物中的二元胺化合物排除了下列通式的二胺: $H_2N-R^2-NH_2$, 其中 R^2 是 C_2-C_6 烃基。极短链二元胺易于与 CHDA 形成难处理的盐,且因此优选从反应混合物中省略。若存在的话,优选以少量使用,因此它们提供二胺化合物所产生的胺当量中的 10% 以下。

16) 共聚物具有 10000-40000 之间的重均分子量,通过以聚苯乙烯作为参照标准采用凝胶渗透色谱法测得。

17) 共聚物具有大于 30000 的重均分子量,通过以聚苯乙烯作为参照标准采用凝胶渗透色谱法测得。

18) 二元胺化合物包括二聚二胺。为使得混合物具有由 CHDA 贡献的高酸当量,以及一些脂肪特性来提高极性较小的溶剂的凝胶性质,二聚二胺是一种优良的反应混合物添加剂。

19) 共聚物具有低酸值和胺值,此处低酸值或胺值小于 20、或小于 18、或小于 16、或小于 14、或小于 12、或小于 10、或小于 8、或小于 6、或小于 5、或小于 4、或小于 3、或小于 2。在示例性的实施方案中,至少一种共聚物的酸值或胺值小于 20、或小于 18、或小于 16、或小于 14、或小于 12、或小于 10、或小于 8、或小于 6、或小于 5、或小于 4、或小于 3、或小于 2。在另一示例性实施方案中,共聚物的酸值和胺值均小于 20、或小于 18、或小于 16、或小于 14、或小于 12、或小于 10、或小于 8、或小于 6、或小于 5、或小于 4、或小于 3、或小于 2。例如,本发明提供胺值小于 10 且酸值小于 15 的共聚物。

在本发明的多个方面,可结合从 1) -19) 的任意两个或多个优选特征来描述本发明的共聚物。例如(且仅用于阐述性目的)可以提及的是特征 3) 可与特征 1)、或特征 2)、或特征 4)、或特征 5)、

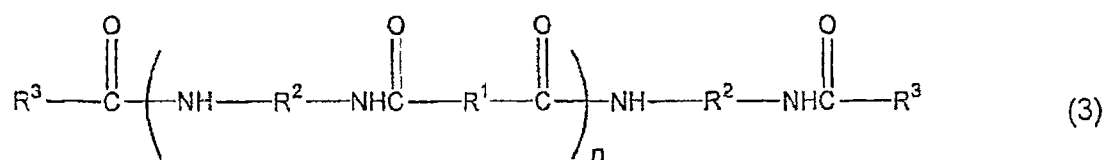
或特征 6)、或特征 7)、或特征 8)、或特征 9)、或特征 10)、或特征 11)、或特征 12)、或特征 13)、或特征 14)、或特征 15)、或特征 16)、或特征 17)、或特征 18)、或特征 19) 相结合。同样, 特征 5) 可与特征 1)、或特征 2)、或特征 3)、或特征 4)、或特征 6)、或特征 7)、或特征 8)、或特征 9)、或特征 10)、或特征 11)、或特征 12)、或特征 13)、或特征 14)、或特征 15)、或特征 16)、或特征 17)、或特征 18)、或特征 19) 相结合。同样, 特征 13) 可与特征 1)、或特征 2)、或特征 3)、或特征 4)、或特征 5)、或特征 6)、或特征 7)、或特征 8)、或特征 9)、或特征 10)、或特征 11)、或特征 12)、或特征 14)、或特征 15)、或特征 16)、或特征 17)、或特征 18)、或特征 19) 相结合。同样, 特征 18) 可与特征 1)、或特征 2)、或特征 3)、或特征 4)、或特征 5)、或特征 6)、或特征 7)、或特征 8)、或特征 9)、或特征 10)、或特征 11)、或特征 12)、或特征 13)、或特征 14)、或特征 15)、或特征 16)、或特征 17)、或特征 19) 相结合。

在此可结合两个以上的所述特征来表征本发明的共聚物。例如, 在一个方面, 本发明提供具有 100°C-140°C 之间软化点的共聚物; 此处 CHDA 提供二元酸化合物产生的酸当量中的至少 45%; 尽管二聚酸存在于反应混合物中, 但是二聚酸提供二元酸化合物产生的酸性基团当量中的 25% 以下; 且 PAODA 提供二元胺化合物产生的胺当量的至少 20%。

本发明共聚物包含至少一种聚醚(即聚亚烷氧基)嵌段、且至少一种聚酰胺嵌段(此处该聚酰胺嵌段可能但不必须包括聚醚基团)。聚醚嵌段优选通过反应性聚醚(即具有一个或者两个反应性封端基团如胺、酸或醇)的方式而引入。已发现聚醚和聚酰胺嵌段的共同存在对于共聚物作为凝胶剂而言是及其有效的结合。通常, 在本发明的一个方面, 优选聚醚基团(也称之为聚亚烷氧基(PAO)基团)构成共聚物重量的约 30-60 重量%。换言之, 在本发明一个方面, 将聚醚基团引入共聚物的反应物构成反应物总重量的 30-60%。在一个方面, 用

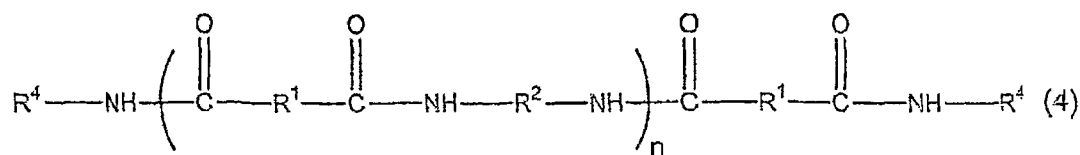
于将聚醚基团引入共聚物的反应物选自 PAO-MA (一元胺封端聚醚)、PAO-DA (二元胺封端聚醚, 即 PAO 的两个终端均是胺基)、PAO-COOH (羧酸封端聚醚)、PAO-OH (羟基封端聚醚)、HO-PAO-OH (二羟基封端聚醚, 即 PAO 的两个终端均是羟基)。在相关方面, 该聚醚基团构成用于形成共聚物的反应物总重量的约 40-50 重量%。在一个优选实施方案中, 该 PAO 基团通过一元胺和二元胺封端的聚亚烷氧基引入共聚物。在另一优选实施方案, 至少一些 PAO-DA 是用于将聚醚基团引入共聚物。在另一优选实施方案中, 该 PAO-DA 具有 1000-3000、更优选 1500-2500 的分子量。

如上所述, 一元羧酸可作为反应混合物成分之一而存在。在这种情况下, 本发明的共聚物可描述为包括通式 (3) 的大分子:



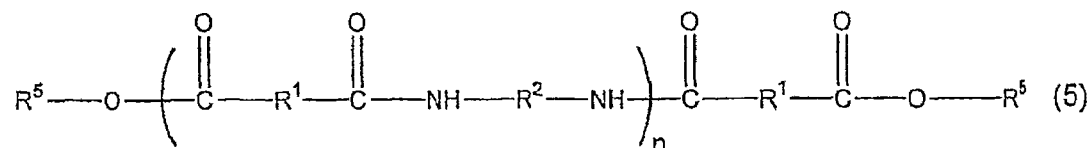
其中, 至少出现一次, R^1 是衍生自 CHDA 的 C_6 碳环基团; R^2 是衍生自 PAODA 的聚环氧烷部分; R^3 是具有至少 2 个碳原子的烃基; 和 n 是至少 11 的整数。通过确定 n 是至少 11 的整数, 本发明涉及相对高分子量的共聚物, 例如具有通式 (1) 的大分子且分子量超过 30000 的共聚物。

如上所述, 一元胺可作为反应混合物成分之一而存在。在此情况下, 本发明共聚物可描述为包括通式 (4) 的大分子:



其中, 至少出现一次, R^1 是衍生自 CHDA 的 C_6 碳环基团; R^2 是衍生自 PAODA 的聚环氧烷部分; R^4 选自具有至少 4 个碳原子的烃基和分子式量至少为 100 的聚环氧烷部分; 和 n 是至少 11 的整数。通过确定 n 是至少 11 的整数, 本发明涉及相对高分子量的共聚物, 例如具有通式 (1) 的大分子且分子量超过 30000 的共聚物。

如上所述，一羟基化合物（在此也称作一元醇）可作为反应混合物成分之一而存在。在此情况下，本发明共聚物可描述为包括通式（5）的大分子：



其中，至少出现一次， R^1 是衍生自 CHDA 的 C_6 碳环基团； R^2 是衍生自 PAODA 的聚环氧烷部分； R^5 选自具有至少 4 个碳原子的烃基和分子式量至少为 100 的聚环氧烷部分；和 n 是至少 11 的整数。通过确定 n 是至少 11 的整数，本发明涉及相对高分子量共聚物，例如具有通式（1）的大分子且分子量超过 30000 的共聚物。

在本发明的另一方面，提供聚酰胺-聚醚嵌段共聚物，必需由二聚酸和聚（亚烷氧基）二胺（或其反应性等价物）制备，两者均如上所述，但并非必须由 CHDA 制备。在该方面，本发明提供由包括二聚酸、聚（亚烷氧基）二胺、和短链脂族二胺（SDA）的反应混合物形成的共聚物。在该方面，反应混合物将包括一定量（“x 克”，为了方便而言）的聚（亚烷氧基）二胺和一定量（“y 克”，为了方便而言）的短链脂族二胺。相对于 PAODA 和 SDA 的总和，该 PAODA 应以主要重量比例存在，且更优选地， $x/(x+y)$ 约 0.8-0.98。此外该 PAODA 将贡献总反应混合物重量的显著量。例如若反应混合物具有总重量（“z 克”，为了方便而言），则 PAODA 贡献该重量的至少 25%，即 $x/z > 0.25$ 。在相关方面， x/z 为至少 0.3、或至少 0.35、或至少 0.4、或至少 0.45、或至少 0.5。此外，反应混合物或者不包括共二酸，或者包括少量共二酸，其中，若反应混合物包括少量共二酸，则来自共二酸的酸当量贡献了来自二聚酸和共二酸总酸当量的 25% 以下。尽管其的确易于增加共聚物的软化点，但共二酸在该配方中并非特别合乎需要，因为其存在易于增加共聚物的结晶度，且因此降低了共聚物的良好凝胶性质。

上述对含 CHDA 共聚物的 PAODA 的讨论同样适用于那些不一定包括 CHDA 的含 PAODA 共聚物。例如，在一个方面，共聚物具有 100°C-140

℃之间的软化点。在另一方面，二聚酸是存在于反应混合物中唯一的二酸。在另一个方面，其中共二酸存在于反应混合物中，该共二酸贡献了来自二聚酸和共二酸的总酸当量的10%以下。在另一方面，PAODA和SDA一起构成存在于反应混合物中的二胺化合物的至少95重量%。在另一方面，反应混合物包括分子量至少为400g/mol的聚(亚烷氧基)二胺。在另一方面，共二酸不存在于反应混合物中。在其它方面，PAODA为聚(亚烷氧基)二胺和短链脂族二胺的重量的约80-98%；且聚(亚烷氧基)二胺残基为聚合物总重量的至少20%、或至少30%、或至少40%、或至少50%。

如上的简单描述，在本发明任一的聚酰胺-聚醚共聚物中，用于形成共聚物的反应混合物可包括一些单官能反应物，其主要用于调节共聚物的分子量且减少共聚物的酸值和胺值。在一个实施方案中，这种单官能反应物是选自一元羧酸、一元胺和一元醇。术语“一元羧酸”指具有单一羧酸基团的有机分子，即具有结构-COOH的单一基团。术语“一元胺”指具有单一胺基团的有机分子，此处胺基团可以是伯胺或仲胺。术语“一元醇”指具有单一羟基(-OH)基团的有机分子。

示例性的单官能反应物是具有结构R-COOH的一元羧酸，其中R是聚醚、烷基、烯基、或炔基。另一个示例性的单官能反应物是结构R-NH₂的一元胺。如此所用，“烷基”指仅包括单键的一价烃基基团，而“烯基”和“炔基”是分别包括至少一个C=C双键和一个C≡C叁键的一价烃基基团。反应混合物中一元羧酸或一元胺的存在用于抑制所得聚酰胺链的进一步延长，因此防止共聚物分子量变得过大。

用于本发明的示例性一元羧酸包括但不限于短链脂族羧酸、饱和脂肪酸(例如其中R为烷基)和不饱和脂肪酸(例如其中R为烯基或炔基)。特定的示例性短链脂族羧酸包括但不限于乙酸、丙酸和丁酸，而示例性饱和脂肪酸包括但不限于戊酸、己酸、辛酸、十二烷酸、十四烷酸、十六酸、十八酸、异十八酸、二十酸、二十二酸、二十四酸、二十六酸、和廿九烷酸，且示例性不饱和脂肪酸包括但不限于己烯酸(caproleic)、十六烯酸(palmitoleic)、油酸、异

油酸、eladic、巴西烯酸 (brassicic)、芥子酸、和二十四单烯酸。在本发明多个额外的方面，该一元羧酸占用于形成本发明共聚物的反应混合物的至多约 20 重量%，更优选地至多约 10 重量%、且甚至更优选地至多约 5 重量%。

示例性的一元醇是如上所述的一元胺，其中用羟基替代终端胺基，和如上所述的一元羧酸，其中终端羧酸基团还原为伯醇基团。

当单官能反应物存在于形成聚酰胺的反应混合物中时，该单官能反应物的数量根据优选的产品聚酰胺分子量而选择。随着反应混合物中单官能反应物数量的增加，分子量减少。在多个方面，单官能反应物贡献了形成聚酰胺反应混合物中形成聚酰胺的反应物总重量的少于 5%、或少于 10%、或少于 15%、或少于 20%、或少于 25%、或少于 30%、或少于 40%、或少于 50%。在一个方面，单官能反应物是一元胺，而在另一方面单官能反应物是一元酸，而在另一方面单官能反应物是一元羧酸。在另一方面，反应混合物包括聚醚一元胺。

在本发明的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物中，形成聚酰胺的反应混合物中包括显著水平的 PAODA，或者换言之，包括位于两个氨基之间的聚醚官能度，使得这些共聚物在广泛的有机液体中形成清晰溶液和/或清晰凝胶体。用于形成共聚物的反应混合物并不包括太少的 PAODA，这是合乎需要的。太少的 PAODA 导致的坚硬共聚物具有高软化点，但是使有机溶液凝胶的能力很差。在极端情况下，共聚物完全不与有机液体相容，且当被加热时将不溶于有机液体中。尽管通常优选共聚物具有高水平的 PAODA，但是对于一些有机液体的凝胶，共聚物有可能包括太多的 PAODA 且具有很低或不具有凝胶能力。在此极端情况下，该共聚物在有机液体中很容易溶解，但是聚酰胺分子是如此溶剂化以致凝胶体不能形成。为了根据本发明的最优凝胶性能特性，共聚物优选由具有约 25-80 重量%、更优选 30-60 重量% PAODA 的反应混合物来制备。

作为本发明共聚物的示例性制备方案，将反应成分注入装配有热电偶探头、氮气入口和磁力搅拌棒的反应烧瓶。烧瓶具有导入水分分

离器并离去通风橱背面的蒸汽出口。用铝箔或者绝缘纤维玻璃垫覆盖烧瓶，且在缓和的氮气流下将反应混合物加热至约 220℃（以不定期的发泡所提供的速率）。然后增加氮气流速帮助水分去除，且反应混合物在该温度下保持约 6 小时。在大多数情况下，这些条件产生具有令人满意的酸值和胺值（通常均小于 15）的共聚物。随后将反应物冷却至室温且排除，提供适用于液体胶凝剂的共聚物。

上述的单罐方法可能是制备少量本发明共聚物的最简单方法。然而，尤其是当两种以上反应物用于制备共聚物时，或制备大量共聚物时，可将这些反应物计量注入反应容器而不是在反应开始一次性加入。可对反应容器装夹套以通过热油加热。容器也可装配发动机驱动的桨板搅拌器，且优选地配置使得其能够被抽气从而帮助去除水。

本发明的聚酰胺-聚醚共聚物尤其适用于凝胶剂，也已知适用于流变改良剂。即，聚酰胺-聚醚和液体的结合产生了凝胶体的形成。在对本发明聚酰胺-聚醚共聚物的凝胶能力的典型分析中，在用铝箔封盖之前将约 0.6 克共聚物和约 3.4 克液体注入试管。将试管在约 115℃ 下置于炉中且保温约 1 小时。然后将试管取出，当其仍然热的时候在漩涡搅拌机上简短地搅拌以保证共聚物与溶剂的良好接触，且返回至炉。在额外保温约 1 小时之后，将管取出并冷却至室温。在该处理之后包含并未充分溶解的共聚物的管置于约 10℃ 的温热炉中，且重复该程序直到共聚物充分溶解。随后将样品从炉中取出并冷却。随后如下评估经冷却的共聚物溶液的凝胶质量：

“凝胶体”：当倒置且强烈震荡时溶液不流动或滑移；

“胶质物”：溶液滑移，或震荡时破裂；

“浆料”：柔软、朦胧至相当浑浊且不均一的混合物，当倒置时滑移或流动；

“两相”：热时溶解，但一旦冷却则分离为浑浊/朦胧相；

“不相容的”：当共聚物热的时候不溶解，形成分离的固体顶层；

“可溶的”：溶液清晰且流动。

共聚物溶液的清晰度可表征如下：

“完全透明”：此处该术语是不解自明的；

“朦胧”：当穿过溶液看的时候溶液并不清晰但印字可读，此处修饰语包括“非常”、“轻微”和“非常轻微”，且

“浑浊”：根本无法从溶液看过去，此处修饰语包括“非常”、“轻微”和“非常轻微”。

在本发明的一个方面中，聚酰胺-聚醚共聚物是用于乳酸乙酯的胶凝剂，即当共聚物和乳酸乙酯按如上所述结合时形成凝胶体。换言之，遵照以上所列规程，在室温下所得混合物是“凝胶体”。在另一方面，聚酰胺-聚醚共聚物是用于己二酸二丁酯的胶凝剂。

因此，本发明提供一种混合物，包括在此所述的聚酰胺-聚醚共聚物和化合物或化合物的混合物，此处该化合物或混合物是室温下纯净形式的液体。这种组合物通常在高温下为液体，且在室温下通常为凝胶体。在一个方面，化合物具有官能团，即该化合物不仅仅是烃。在多个方面，该官能团是酯、或醚、或卤素、或碳酸、或亚砷。可凝胶的混合物可包括两种、三种或许多种这些化合物和官能团。可通过本发明的聚酰胺-聚醚共聚物凝胶的具体化合物和化合物种类描述如下，然而，应当认识到的是在此所述共聚物能够使广泛的有机液体和有机液体混合物凝胶。

在一个方面，适于通过本发明聚酰胺-聚醚共聚物凝胶的有机液体本身是极性的。如此处所用，“有机”指含有至少一个碳原子的化学成分。极性液体是展示了感应正和负电的主要结构部分的一种液体（例如甲醇），而非极性液体是一种其中分子结构缺乏具有感应正和负电的区域的液体（例如四氯化碳）。适用于通过本发明共聚物凝胶的示例性有机液体包括但不限于：醇例如乙醇和丙二醇；汽提溶剂例如二甲基亚砷（即 DMSO）、N-甲基吡咯烷酮（即 NMP），多种萘烯和多种酮；环氧树脂如 EPON™828（Resolution Performance Products, Houston, TX）；和可聚合单体包括丙烯酸烷基酯、聚丙烯酸酯和聚苯乙烯树脂溶液。

含酯化合物是另一种适用于通过本发明共聚物凝胶的液体种类。

一种含酯化合物包括结构式 $-C(=O)-O-$ ，且优选包括结构式 $-C(=O)-O-R^6$ ，此处 R^6 是选自 C_{1-22} 烃基。这种酯可以是单官能酯（即具有单酯部分）或是多官能酯（即具有一个以上酯基团）。合适的酯包括但不限于：具有 C_{1-22} 一元羧酸与 C_{1-24} 一元醇的反应产物，此处碳原子可以直链、支链和/或环形方式排列，且在碳原子之间可任意存在不饱和。优选地，酯具有至少约 18 个碳原子。例子包括但不限于脂肪酸酯例如油酸甲酯、亚油酸甲酯和包含油酸甲酯和亚油酸甲酯的混合物例如大豆酸甲酯或其它植物油甲酯、异硬脂酸异丙基酯、十四酸正丙基酯、十四酸异丙基酯、十六酸正丙基酯和十六酸异丙基酯。其它合适的酯包括烷基苯甲酸酯例如 FINNSOLV™ EB 和 FINNSOL™ TN、水杨酸烷基酯例如水杨酸甲酯（也称为鹿蹄草油）、邻苯二甲酸酯例如邻苯二甲酸二辛酯、脂肪酸的甘油和丙二醇酯例如所谓的聚甘油脂肪酸酯（例如适用于化妆品配方中的酯如单硬脂酸甘油酯和甘油三酸酯）。

聚（亚烷氧基）酯是另一种适用于通过本发明共聚物凝胶的液体种类。合适的聚（亚烷氧基）酯包括但不限于聚乙二醇、聚丙二醇、DOWANOL™ EPH 乙二醇单苯基醚和 DOWANOL™ DPM 二丙二醇单甲基醚（可从 Dow Chemical, Midland, Mich. USA 获得）；表面活性剂例如 TERGITOL m NP-4 和 TRITON™ X-100（均可从 Union Carbide 获得）、SURFONIC™ 40、SURFONIC™ DNP-100 和 SURFONIC™ N-60（均可获自 Huntsman Chemicals, Houston, Tex.），和聚氧乙烯单月桂酸酯（由 Lonza, Inc., Fair Lawn, N.J. 以 GLYCOSPERSE™ L20 销售）。尤其适合的是用于制备化妆品且具有大于 4 并小于 20（优选 6-16）的 HLB 数的表面活性剂。这种表面活性剂在本领域中是众所周知的。

在进一步的方面，本发明提供多种制成品，其包括在此所述的聚酰胺聚醚共聚物。例如，本发明的一个方面提供凝胶物品，其包括活性成分。在一个实施方案中，发明的该方面提供一种凝胶组合物，其发射或以别的方式使一种或多种凝胶组合物中的活性成分能为其周围环境所获得。示例性的活性成分是芳香物质、杀虫剂、驱虫剂和生物

活性成分。在另一个实施方案中，活性成分在保持于凝胶体中时可以是活性的。这种活性成分的例子包括但不局限于着色剂和防晒剂。因此，本发明的该方面提供空气清新剂、芳香膏、芳香软凝胶、杀虫剂、杀虫剂、颜色传送组合物、防晒剂和其它皮肤学组合物等。

在一个方面，为了从凝胶体上发射和释放，活性成分在某种程度上是挥发性的。然而，活性成分在用作物品的条件下可变为挥发性的。例如，活性成分可采用迁移至凝胶体表面且然后与环境接触的方式释放。为了方便，将为具有理想效果释放活性成分到环境中的物品在此统称为控制释放组合物。

在一个方面，活性成分是芳香物质，合适的芳香物质包括精香料 (fine fragrance) 和日用香料。因为几乎所有的芳香物质至少是中度极性有机液体，具有官能团例如醇、醚、酮和酯，因此本领域普通技术人员已知的大量合适芳香物质可通过本发明共聚物而凝胶。本发明的含香组合物能够控制香料的形状和释放，即给固体凝胶形式的香料提供持续长时间的香味的稳定释放。当芳香物质是精香料时，该凝胶组合物优选为膏状形式，其可摩擦到表面以提供一层释放香味的物质。这种组合物在此将称作芳香膏。可替换地，凝胶组合物可以是“软凝胶”，其表示一种凝胶状稠度的组合物。软凝胶通常在压力下并不保持其结构，且因此优选包含于瓶或类似物中。可将一个指头浸入凝胶体然后从指头上将残余物刮抹到另一皮肤区域上，从而将软凝胶应用到皮肤上。术语“精香料”通常指用于精密（例如昂贵的）香料中的香料。可替换地，凝胶组合物可以是具有吸引人或有用形状的物体，其在香味释放时保持其形状或轻微收缩。例如组合物在此将称作空气清新剂，因为其适用于使房间、壁橱、汽车或其它封闭空间散发香味或“使其新鲜”。

在本发明的一个典型的芳香膏、空气清新剂或者软凝胶中，精香料存在于组合物中的浓度在约 1-70 重量%之内，且优选构成组合物的约 2-25 重量%。共聚物通常的存在量为约 5-50 重量%浓度范围之内，且优选以 10-20 重量%范围内存在。这些成分可存在更多或更少量，

取决于该膏的稠度和香料与共聚物的相容性。通常，随着聚酰胺-聚醚嵌段共聚物在芳香膏、空气清新剂或者软凝胶（且它们均可采用“膏”型稠度，其指非常坚固、甚至自立式的凝胶体）中浓度的增加，凝胶体结构更加坚固。聚酰胺-聚醚嵌段共聚物和香料的结合可提供清晰或透明的结构。这种透明结构可增加芳香膏、空气清新剂或者软凝胶美学外观和应用区域。

本发明的上述物品由包括了在此所述的聚酰胺-聚醚嵌段共聚物的成分制备。典型的发明空气清新剂、芳香膏或芳香凝胶包括约 5-60 重量% 浓度范围的聚酰胺-聚醚共聚物和约 1-70 浓度范围的香料，此处这些重量百分值是基于一物品总重量。在空气清新剂中，聚酰胺-聚醚共聚物与香料的量可变化超出这些典型范围，且仍提供有用的产品。用于制备物品的聚酰胺-聚醚共聚物与香料的精确量取决于特定的聚酰胺-聚醚共聚物质量。通常，在例如空气清新剂中需要高香料含量，因为这种空气清新剂潜在地具有更长的有用寿命。有利的是在物品中包括着色剂（通常为染料）来呈现吸引人的外观。着色剂水平通常低（基于重量），为 0.05% - 2%。

可并入本发明凝胶体中的另一种活性成分是防虫化学物质。术语“防虫化学物质”意图包括对昆虫有毒的、抗性的或吸引性的物质。该包括防虫化学物质的凝胶体优选具有膏、或至少牢固凝胶体的稠度，且在此为了方便将其称为昆虫膏。本发明的昆虫膏可用于以薄膜形式将防虫残余物提供到表面。这种残余物可置于橱柜表面，例如用于从橱柜杀死和/或赶走昆虫。可替换地，可将薄膜应用于皮肤来赶走昆虫，例如从皮肤赶走蚊子。

在本发明的典型昆虫膏中，聚酰胺-聚醚共聚物成分为膏的约 5-60 重量%，且优选约 10-50 重量%。防虫化学物质含量通常为 0.1-30 重量%。用于昆虫膏中的防虫化学物质的量取决于防虫化学物质的效力，以及其与聚酰胺-聚醚共聚物的相容性。合适的防虫化学物质包括硼酸、合成除虫菊酯、D-烯炔菊酯（empenthrin）和 DEET。其它本领域已知的防虫化学物质也可并入或替换地并入发明的凝胶体中。这样

的一种化学物质称为信息素。这种物质可影响昆虫行为且因此用于控制其种群。例如信息素可将昆虫吸引到其不会产生破坏或可被捕获的区域。

下列是可包含于含本发明聚酰胺-聚醚共聚物的配方中的化学物质列表, 此处化学物质释放到环境中将影响昆虫行为: 乙酸 E 或 Z-13-十八碳烯基酯、E 或 Z-11-十六碳烯醛 (hexadecenal)、E 或 Z-9-十六碳烯醛、十六碳醛、乙酸 E 或 Z-11-十六碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-9-十六碳烯基酯、E 或 Z-11-十四碳烯醛 (tetradecenal)、E 或 Z-9-十四碳烯醛、十四碳烯醛、乙酸 E 或 Z-11-十四碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-9-十四碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-7-十四碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-5-十四碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-4-十三碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-9-十二碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-8-十二碳烯基酯、乙酸 E 或 Z-5-十二碳烯基酯、乙酸十二碳烯基酯、乙酸 11-十二碳烯基酯、乙酸十二烷基酯、乙酸 E 或 Z-7-癸烯基酯、乙酸 E 或 Z-5-癸烯基酯、乙酸 E 或 Z-3-癸烯基酯、乙酸 Z 或 E, Z 或 E-3, 13-十八碳二烯基酯、乙酸 Z 或 E, Z 或 E-2, 13-十八碳二烯基酯、乙酸 Z, Z 或 E-7, 11-十六碳二烯基酯、乙酸 Z, E9, 12-十四碳二烯基酯、乙酸 E, E-8, 10-十二碳二烯基酯、Z, E6, 8-二十一碳二烯-11-酮、E, E7, 9-二十一碳二烯-11-酮、Z-6-二十一碳烯-11-酮、7, 8-环氧-2-甲基十八烷、2-甲基-7-十八烯、7, 8-环氧基十八烷、Z, Z, Z-1, 3, 6, 9-十九碳四烯、5, 11-二甲基十七烷、2, 5-二甲基十七烷、6-乙基-2, 3-二氢-2-甲基-4H-吡喃-4-酮、茉莉酮酸甲基酯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、异松油烯、萜二烯、3-萜烯、p-戊花烯、庚烷、巴豆酸乙基酯、香叶烯、茨烯、茨酮、桉树脑、 α -萜澄茄苦素、烯丙基苯甲醚、十一醛、壬醛、庚醛、E-2-己烯醛、E-3-己烯醛、己醛、马鞭草烯、马鞭草烯酮、马鞭草烯醇、3-甲基-2-环己烯酮、3-甲基-3-环己烯酮、frontalin、外和内 brevicomin、lineatin、multistriatin、chalcogran、7-甲基-1, 6-氧杂螺环(4.5-癸烷, 4, 8-二甲基-4(E)、8(E)-癸二烯内酯、11-甲基-3(Z)-十一碳烯内酯、Z-3-十二碳烯-11-内酯、Z, Z-3, 6-十二碳烯-11-内酯、Z-5-十四碳烯-13-内酯、

Z, Z-5, 8-十四碳烯-13-内酯、Z-14-甲基-8-十六碳烯醛、4-8-二甲基癸醛、 γ -己内酯、乙酸己酯、乙酸 E-2-己烯基酯、丁酸丁基-2-甲基酯、己酸丙基酯、丙酸己基酯、己酸丁基酯、丁酸己基酯、丁酸丁基酯、丁酸 E-丁烯基酯、Z-9-二十三碳烯、甲基丁香酚、 α -紫罗酮、4-(对羟基苯基)-2-丁酮乙酸酯、E- β -法呢烯、荆芥内酯、乙酸 3-甲基-6-异丙烯基-9-癸烯基酯、乙酸 Z-3-甲基-6-异丙烯基-3, 9-癸二烯基酯、丙酸 E 或 Z-3, 7-二甲基-2, 7-十八碳二烯基酯、2, 6-二甲基-1, 5-庚二烯-3-醇乙酸酯、Z-2, 2-二甲基-3-异丙烯基环丁烷甲醇乙酸酯、乙酸 E-6-异丙基-3, 9-二甲基-5, 8-癸二烯基酯、Z-5-(1-癸烯基)二氢-2(3H)-咪喃酮、丙酸 2-苯乙基酯、丙酸 3-亚甲基-7-甲基-7-癸烯基酯、3, 11-二甲基-2-二十九烷酮、8-亚甲基-5-(1-甲基乙基)螺环(11-氧杂二辛环) 8.1.0-十一碳烯-2, 2-环氧-3-酮、2-propylthietane、3-丙基-1, 2-二硫戊环、3, 3-二甲基-1, 2-二硫戊环、2, 2-dimethylthietane、E 或 Z-2, 4, 5-三甲基噻唑啉、2-仲丁基-2-噻唑啉、和异戊烯基甲基硫化物。特定的信息素包括下列：8-甲基-2-癸基-丙酸酯、14-甲基-1-十八碳烯、9-二十三碳烯、乙酸十三碳烯基酯、乙酸十基酯、乙酸十六碳烯基酯、乙酸十六碳二烯基酯、乙酸十六碳三烯基酯、乙酸十八碳烯基酯、乙酸十二碳二烯基酯、乙酸十八碳二烯基酯、Z, E-9, 12-十四碳二烯-1-醇、十六碳烯醛、十八碳烯醛、苯乙酮、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、香草醛，或选自咖啡、茴香和肉桂香的香料。

可包含于本发明制成品中的其他活性成分主要在维持于凝胶体之内时发生作用。这种活性成分的例子包括着色剂和防晒剂。当活性成分为着色剂时，则该产品可用于将所需染色提供于表面，且/或隐藏下部和合需要的染色。活性成分可以是防晒剂，此处合适的防晒剂包括但不限于 PABA、乙基己基 p-甲氧基肉桂酸酯、羟苯甲酮、2-乙基己基水杨酸酯、水杨酸辛基酯、和金属氧化物例如氧化锌和氧化钛。氧化锌和氧化钛散射光线使得较少的光撞击下部皮肤。

另一种可包含于本发明制成品中的活性成分是生物活性化合物。

如此所用，生物活性化合物作用于生物体系以产生所需结果。在一个优选的实施方案中，可将生物活性化合物应用于人类皮肤，从而对人产生所需效果。本发明的凝胶体因此能够作为将生物活性化合物输送至生物体系的载体，和/或作为将生物活性化合物保持在其被输送的位置的方式，和/或作为提供将生物活性化合物控制释放到体系的生物活性化合物贮库。掺入到组合物中的该类型活性成分的量取决于所需效果，且这种数量可由本领域普通熟练人员轻易确定而无需过多试验。在最少情况下，该数量应当为有效量。通常 0.1-25 重量% 且更通常地 0.5-10 重量% 的活性成分是足够的，此处重量% 值基于组合物总重量。

生物活性化合物可以是化妆品/皮肤试剂，当其应用到主体皮肤上时对主体产生所需效果。示例性的所需效果包括但不限于：抗真菌活性、痔疮处理、抗瘙痒处理、疣去除或减少、抗生活性、防皱、和止痛效果。合适的化妆品/皮肤试剂包括但不限于：乙酰水杨酸、阿昔洛韦、6-(3-(1-金刚烷基)-4-甲氧基苯基)-2-萘酸、两性霉素 B、抗坏血酸、过氧化苯甲酰、戊酸倍他米松、氯二甲酚、柠檬酸、磷酸可林霉素、丙酸氯倍他松、克霉唑、二苯环庚啶、双氯酚酸、盐酸苯那君 (diphenylhydramine)、益康唑、红霉素、雌二醇、乙醇酸、甘草次酸、氢化可的松、对苯二酚、布洛芬、酮康唑、曲酸、乳酸、盐酸利多卡因、甲硝唑、咪康唑、硝酸咪康唑、吡啶酮乙醇胺盐 (octopirox)、5-n-辛酰基水杨酸、对乙酰氨基酚、盐酸普莫卡因、孕酮、视黄酸、视黄醇、水杨酸、超氧歧化酶、特比萘酚、西那利定、生育酚、托萘酯、阿利马嗪、1, 8, 10-三丙酰基-9-蒎酮、十一烯酸盐、和维生素 D。

生物活性剂可用作局部止痛剂，此处示例性的局部止痛剂包括但不限于樟脑、辣椒胶、薄荷醇、水杨酸甲酯、和水杨酸三乙醇胺。生物剂可用作抗真菌剂，此处示例性的抗真菌剂包括但不限于：克霉唑、硝酸咪康唑、托萘酯、和十一烯酸盐。示例性的抗瘙痒剂包括但不限于：盐酸普莫卡因和盐酸苯那君。含于本发明凝胶体中的示例性抗疣化合物是水杨酸。含于本发明凝胶体中的示例性痔疮治疗化

合物是氯化可的松。含于本发明凝胶体中的示例性抗生素化合物是氯二甲酚。

生物活性剂可用作疗伤辅剂用于防止和减少对哺乳动物细胞的伤害且增加受伤的哺乳动物细胞的复原速率，此处示例性疗伤辅剂是下列组合：a) 丙酮酸和其药物上可接受的盐，和 b) 修复细胞膜和哺乳动物细胞复原所需的饱和与不饱和脂肪酸的混合物。生物活性剂可以是抗氧化剂，其抑制由氧或过氧化物促进的氧化或抑制反应，此处示例性抗氧化剂包括但不局限于：维生素 A、维生素 B 及其衍生物。生物活性剂可用作抗痤疮剂。示例性的抗痤疮剂包括但不局限于：苯甲酰过氧化物和维生素 A 酸。

包括于本发明凝胶体中的生物活性成分的量取决于生物活性成分的效力和所需效果。这一数量可由本领域普通熟练人员确定而勿需过多试验。在最少情况下，该数量应当为有效量。通常 0.1-25 重量% 且更通常地 0.5-10 重量% 的活性成分是足够的。

包含本发明的聚酰胺-聚醚共聚物的制成品可以是个人护理产品，此处示例性的个人护理产品包括但不局限于：眼部化妆品（睫毛膏、眼影）、指甲抛光剂、脸部磨沙膏、唇膏、粉底化妆品、美容化妆品、以及婴儿油、化妆品去除剂、沐浴油、皮肤加湿剂、防晒产品、唇油、无水洁手剂、药物油膏、种族护发产品、香水、古龙香水、和栓剂。

此外，本发明的包含聚酰胺聚醚共聚物的凝胶体也可用于日用品例如汽车上腊剂/抛光剂、蜡烛、家具抛光剂、金属清洁/抛光剂、日用清洁剂、脱漆剂和杀虫剂载体。

本发明的包含聚酰胺聚醚共聚物的凝胶体也可用于工业品例如燃料（sterno、打火剂、启火剂）、抽水马桶环、润滑剂/油脂、钢缆润滑剂、接头和电缆填充剂、助焊剂、抛光化合物、蜡笔和标记剂、铸模粘土、防锈剂、印刷墨、漆、防护性/可去除涂料、和喷墨。

制备这种物质的配方在本领域中是众所周知的。例如美国专利 3615289 和 3645705 描述了蜡烛配方。美国专利 3148125 和 5538718 描述了唇膏配方和其它化妆品膏。美国专利 4275054、4937069、

5069897、5102656 和 5500209 均描述了除臭剂和/或止汗剂配方。

本发明包含活性成分的凝胶体可额外地包括任选成分。该任选成分可用于一种或多种目的，例如帮助均质凝胶体的形成，改善产品输送性质、增加产品美学外观、提高产品释放活性成分的能力，等等。

一种适合的任选成分是着色剂。将着色剂添加至将应用到皮肤或其它表面的凝胶体中将提供标记，使得凝胶体残余物在表面上可见。优选的缺乏着色剂的芳香膏或凝胶体是清洗和透明的，尽管本发明的芳香膏或软凝胶体可能是模糊或半透明的。在任意情况下，添加着色剂可改善芳香膏或软凝胶体的视觉外观，且当膏或凝胶体从表面摩擦通过时提供该残留物。着色剂可以是染料或色素，且优选地是当凝胶体用于皮肤时对皮肤无刺激性。这种着色剂在本领域中是众所周知的，且用于例如化妆品（例如唇膏和眼影）。

若存在，着色剂通常仅需要少量，例如少于 5 重量%且经常小到 1 重量%或甚至 0.1 重量%即足以给凝胶体赋予所需着色。若需要更强烈的着色，则凝胶体中的着色剂数量可以增加。当需要着色时，着色剂应当以有效量存在以提供所需着色。

其它任选的成分可用于改善具有活性成分的凝胶体处理过程。例如，任选的成分可促进聚酰胺-聚醚共聚物胶凝剂和活性成分之间的均质混合物的形成。此外，任选的成分通常影响凝胶体的稠度，且能够用于给膏或凝胶体赋予改善的传输性质。例如，在一些情况下并入挥发性烃或醇可改善凝胶体-活性成分组合物的均一性，以及促进凝胶体薄层至皮肤的传送，没有在其它情况下可能存在的湿润附随残留物。

本发明的共聚物可用于制备适用于蜡或抛光剂的凝胶组合物，且本发明提供使用本发明共聚物将光泽外观赋予底物的方法。制备这种组合物的细节和这种组合物的用途可在文献 No. PCOM000009045D 中发现，该文献可通过 www.ip.com 获得，此处本发明共聚物可替代（或结合于）该文献所公开的胶凝剂。基本上，通过利用胶凝剂成分，使用本发明共聚物可制备出蜡和抛光剂组合物，其给应用底物赋予了极好的光泽、杰出的耐擦伤性/防水性、和最小积垢性。这些组合物展示了

对于当前汽车成品市场中常用的聚氨酯面漆的粘性。令人惊奇地，具有这些性质的组合物可很简单地产生，需要仅包括 2 或 3 个成分的配方，且除了加热和简单的搅拌发动机以外勿需任何设备来制备外观均一、且稠度为凝胶体状、乳脂状或糊状的组合物。因此这些组合物易于制备且为家具、汽车和其它底材提供优秀的上蜡剂和抛光剂。这些组合物优选在外观上均一，在稠度上为凝胶体状、乳脂状或膏状，且易于应用到底物表面。糊状形式的组合物可包括脂族溶剂，而为了液体/乳脂用途可制备乳剂形式的组合物。为了形成极好的膜和为发展高光泽产生平滑（光滑）表面，胶凝体优选具有非晶体结构（透明）。可为中间物使用 UV 稳定和非 UV 稳定系统来获得持久的膜完整性。共聚物给组合物提供在极端的室温和湿度下良好的水解稳定性。该蜡可证实卓越的水成珠性/排斥性。

本发明的共聚物可用于制备适用于点火液体的凝胶组合物，且本发明既提供这种凝胶组合物又提供使用这种组合物作为点火液体的方法。制备这种组合物的细节和这种组合物的用途可在文献 No. IPCOM000010393D 中发现，该文献可通过 www.ip.com 获得，此处本发明共聚物可替代（或结合于）该文献所公开的胶凝剂。点火液体可以是非常有效的点火方式。然而这些液体的低粘度会阻止实际和安全的应用。这些液体的凝胶化是克服这些缺点的好方式。当前已存在基于乙醇的体系并且是高度成功的。然而，在生产和消费者水平的应用上，乙醇的低闪点仍然是关注点。通过使用本发明共聚物胶凝剂，本发明提供用于制备基于具有更高且更安全闪点的矿物油凝胶点火系统。

本发明的共聚物可用于制备凝胶的强化纤维塑料和凝胶涂层。制备这种组合物的细节和这种组合物的用途可在文献 No. IPCOM000007401D 中发现，该文献可通过 www.ip.com 获得，此处本发明共聚物可替代（或结合于）该文献所公开的胶凝剂。因此提供适于构造强化纤维塑料和凝胶涂层的凝胶基体液体组合物，其包括基体液体和本发明共聚物，该液体是一种或多种可聚合单体、不饱和聚酯树

脂、固化催化剂和任选成分例如溶剂和惰性填料和有机聚酰胺胶凝剂的混合物。通过缓慢加热和/或高剪切混合可将本发明共聚物轻易地掺入基体液体组合物，从而形成（当其冷却时）均质、可剪切变稀薄（shear-thinnable）的凝胶，具有触变性质，其防止液体从纤维基体的分离或凝胶层下垂。

本发明的共聚物可用于制备适于从涂覆表面上除去涂层的凝胶组合物。制备这种组合物的细节和这种组合物的用途可在文献 No. IPCOM000005738D 中发现，该文献可通过 www.ip.com 获得，此处本发明共聚物可替代（或结合于）该文献所公开的胶凝剂。简单地叙述一下，可通过用凝胶有机溶剂处理经涂覆的底物而将有机涂层从其基底上除去，此处凝胶剂是（或包括）本发明共聚物。例如，通过将涂料与凝胶组合物（由松节油或其它有机溶剂结合本发明共聚物制备）接触的过程，涂料可从金属、木材等剥离。涂层溶解到凝胶体和/或来自凝胶体的溶剂能够扩散到涂层和底材之间，因此使涂层溶解和/或变松，从而去除凝胶体的过程也去除了一些或所有的涂层。可能需要多次使用凝胶有机溶剂来彻底除去涂层。当涂覆表面垂直定位的时候凝胶体是尤其有利的，因为该凝胶体将不会流下涂覆表面，且因此凝胶体将保持与表面接触所需时间。

本发明制成品可如下制备：混合在此所述的聚酰胺-聚醚共聚物与合适的液体和活性成分，且搅拌加热这些物质，直到得到均匀混合物。一旦冷却之后，该混合物将呈现凝胶或膏状稠度。

本发明通过下列实施例更详细地阐述，除非另外说明，化学物质是试剂级，且来自商业供应机构例如 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, USA)。DOWANOL™ 乙二醇醚来自 Dow Chemical Co. (Midland, MI, USA)。DBE 是“二价酸酯”，许多己二酸、戊二酸和琥珀酸的精炼二甲基酯的混合物中的任一种。DBE™ 二酯，以及 Dytek®A 二胺都来自 DuPont (Wilmington, DE, USA)。EMPOL™1008 二酸来自 Henkel Corporation (Ambler, PA, USA)。EMROX™ 1144 壬二酸和 VERSAMINE® 胺化合物来自 Cognis Corporation (Cincinnati OH, USA)。

XTJ 胺化合物, JEFFAMINE®D 系列二胺和 M 系列一元胺来自 Huntsman Performance Chemicals (Houston, TX, USA)。

实施例

实施例 1

将这些酸注入 500ml 烧瓶: 4.02g (1.8 重量%/4.2eq.%) 异硬脂酸、23.05g (10.3 重量%/75.5eq.%) CHDA、和 20.66g (9.3 重量%/20.2eq.%) EMPOL™1008 二酸。这些胺也注入该烧瓶: 69.08g (31.0 重量%/68.4eq.%) VERSAMINE™551 二聚二胺和 106.1g (47.6 重量%/29.9eq.%) JEFFAMINE™ D-2000 与少量 25% 次磷酸水溶液 (约 0.5mL)。在强烈的氮气流体搅拌的情况下该反应混合物用约 2 小时加热至 220°C 且在该温度下保持额外的 4 小时, 然后倒出。产品共聚物清澈, 具有淡黄色、不胶粘、有弹性、且具有 2.3 的酸值、0.6 的胺值、和 139.0°C 的软化点。在此处所述的筛选凝胶测试中 (15% 固体), 该共聚物在聚 (丙二醇) (分子量 425)、二甲基亚砜、乳酸乙酯、DOWANOL™ EPH、乙酸 2-乙基己基酯、大豆酸甲酯、和二价酯 (己二酸二甲酯) 中形成清澈、牢固的凝胶体。

实施例 2

将下列物质注入 250ml 烧瓶: 60.0g (50.8 重量%/100.0eq.%) 酸) EMPOL™1008 二酸、53.1g (44.9 重量%/24.3eq.%) 胺) JEFFAMINE™ D-2000、和 5.1g (4.3 重量%/81.5eq.%) 胺) 乙二胺与少量 25% 的次磷酸水溶液 (约 0.5mL)。在强烈的氮气流体搅拌的情况下该反应混合物用约 2 小时加热至 220°C 且在该温度下保持额外的 4 小时, 然后倒出。产品共聚物清澈, 几乎没有淡黄色、不胶粘、有弹性、且具有 1.6 的酸值、2.1 的胺值、和 107.2°C 的软化点。在此处所述的筛选凝胶测试中 (15% 固体), 该共聚物在聚 (丙二醇) (mol. wt. 425)、丙酸乙氧基乙基酯、乳酸乙酯 (软)、DOWANOL™ EPH、乙酸 2-乙基己基酯、二甲苯、大豆酸甲酯、十六烷酸异丙基酯、d-萘二烯中形成清澈、固定的凝胶体, 且在 DBE 中形成轻度朦胧的凝胶体。

实施例 3-8 和 1C

具有 PAODA 的环己烷二羧基共聚物

这些实施例描述了聚酰胺-聚醚共聚物的制备，其包括了 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA)、二聚二胺和聚(亚烷氧基)二胺 (PAODA)，遵照实施例 1 和 2 的程序和其所得物理性质。共聚物根据表 1 所示的重量百分比制备。所得产品冷却至室温，且评估表 1 所列出的物理性质，实施例 1C 是在没有聚醚嵌段的情况下制备的聚酰胺对比实施例。

表 1
具有 PAODA 的环己烷二羧酸基聚酰胺-聚醚共聚物的组成和物理性质

成分	配方 (重量百分比)						
	Ex. 1C	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
CHDA	10.7	16.1	14.5	7.3	17.0	9.0	12.4
癸二酸	12.2	--	痕量	--	--	--	--
己二酸	--	--	9.7	11.7	--	18.0	--
VERSAMINE™551 二聚二胺	73.6	45.5	35.5	68.4	37.0	45.0	26.9
D-2000*PAODA	--	35.7	--	10.0	46.0	--	
XTJ-502*	-	-	-	-	-	-	60.0
D-400*PAODA	--	--	37.9	--	--	--	--
D-230*PAODA	--	--	--	--	--	25.0	--
异硬脂酸	3.5	2.7	2.4	2.7	--	3.0	1.0
性质							
酸#	1.0	0.6	6.8	n. d.**	12.4	4.5	2.0
胺#	4.3	1.7	0.9	n. d.	0	3.9	2.3
软化点 (°C)	126.2	168.5	107.2	n. d.	168.7	123.8	167.1
粘性	无	无	无	无	无	无	无
硬度	硬	硬	硬	硬	硬	非常硬	硬
弹性	有	有	有	有	有	有一些	有

* JEFFAMINE™D 系列, 来自 Huntsman Chemicals.

**n. d., 未确定

实施例 2C 和 10-15

具有 PAODA 的环己烷二羧酸基聚酰胺凝胶剂

这些实施例描述了包含有 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA)、二聚二胺和聚 (亚烷氧基) 二胺 (PAODA) 的聚酰胺-聚醚共聚物与多种液体

溶剂混合物形成凝胶体的能力。为测试凝胶效率，在用铝箔封盖之前将约 0.6g 共聚物和约 3.4g 液体注入试管。将试管置于约 115℃的炉中且保温约 1 小时。然后将试管取出，当其仍然热的时候在漩涡搅拌机上简短地搅拌以保证共聚物与溶剂的良好接触，且返回至炉。在额外保温约 1 小时之后，将管取出并冷却至室温。在该处理之后包含并未充分溶解的共聚物的管置于约 10℃的温热炉中，且重复该程序直到共聚物充分溶解。随后将样品从炉中取出并冷却。

随后按如下评估经冷却的共聚物溶液的凝胶质量：“凝胶体”指当倒置且强烈震荡时液体并不流动或滑移；“胶质物”指当震荡时滑移或破裂的液体；“浆料”指柔软、朦胧至相当浑浊且不均一的混合物，此处当倒置时浆料滑移或流动；“两相”：在热溶剂中溶解，但一旦冷却则从溶剂分离形成两个浑浊/朦胧相的共聚物；“不相容的”指在热溶剂中不溶解，而是形成分离的固体顶层的共聚物；“可溶的”指共聚物和溶剂的混合物形成清晰且流动的溶液。

共聚物溶液的清晰度可表征如下：“完全透明”指能够很容易地从溶液看穿，且该溶液是完全透明的；“朦胧”：当穿过溶液看的时候溶液并不清晰但印字（新闻用纸）可读，此处修饰语包括“非常”、“轻微”和“非常轻微”，且“浑浊”指根本无法从溶液看过去，此处修饰语包括“非常”、“轻微”和“非常轻微”。

使用这些准则，填充有共聚物和液体的试管和所得混合物用表 2 所示结果表征。对比例以实施例序号之后的“C”表示。

表 2
对具有 PAODA 的环己烷二羧酸基聚酰胺的凝胶测试结果总结

实施例	2C	9	10	11	12	13	14
实施例	#1C	#5	#7	#3	#4	#6	#8
共二酸	癸二酸	己二酸	己二酸	无	己二酸	无	无
PAODA*	无	D-2000	D-230	D-2000	D-400	D-2000	XTJ-502
总 PAO 重量%	0.0	10.0	25.0	35.7	37.9	46.0	60.0
测试液体							
DMSO	-	-	-	-	-	-	凝胶体
DOWANOL™ EPH	两相	两相	可溶的	轻微朦胧 的凝胶体	可溶的	n. d.	n. d.
N-甲基吡 咯烷酮	两相	两相	可溶的	轻微朦胧 的凝胶体	可溶的	凝胶体	凝胶体
DOWANOL™ DPM	两相	浑浊的 凝胶体	朦胧的 凝胶体	轻微朦胧 的凝胶体	胶质物	凝胶体	凝胶体
乳酸乙酯	n. d.	两相	朦胧的 凝胶体	--	可溶的	凝胶体	凝胶体
己二酸二 丁酯	两相	不相容	两相	朦胧的凝 胶体	朦胧的 凝胶体	凝胶体	n. d.
2-乙基己 基乙酸酯	n. d.	n. d.	n. d.		n. d.	凝胶体	朦胧的凝 胶体

* JEFFAMINE™D 系列，来自 Huntsman Chemicals。

实施例 15-18

基于二聚酸的共聚物

这些实施例描述了包含有二聚酸和聚(亚烷氧基)二胺的聚酰胺-聚醚共聚物的制备及其所得物理性质。这些共聚物是根据实施例 1 的程序制备。组成和物理性质示于表 3 中。

表 3

基于二聚酸的聚酰胺共聚物的组成和物理性质

成分	配方 (重量百分比)			
	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18
EMPOL™1008 二聚酸#	62.3	62.1	59.4	54.4
EMROX™ 1144 壬二酸#	--	--	2.3	--
D-2000PAODA*	30.0	---	29.9	39.6
XTJ-520PAODA*	--	30.1	--	--
乙二胺	5.7	5.8	6.3	4.6
异硬脂酸	2.0	2.0	2.1	1.5
性质				
酸#	11.7	8.2	7.1	5.5
胺#	1.3	0.6	1.1	0.5
滴点/软化点 (°C)	104.0	105.3	147.9	100.5
粘性	无	无	无	无
硬度	略微柔软	硬	硬	硬
弹性	有	有	有	有
清晰度	明亮	浅黄	浅黄	非常明亮

EMPOL™和 EMOROL™是 Cognis Corp., Cincinnati, OH 商标。

*来自 Huntsman Chemicals 的聚醚二胺产品。

实施例 19-22

基于二聚酸的聚酰胺胶凝剂

这些实施例描述了包含有二聚酸和聚(亚烷氧基)二胺的聚酰胺-聚醚共聚物与多种溶剂混合物形成凝胶体的能力。这些溶剂/共聚物混合物如实施例 10-15 中所述进行制备和表征。结果总结于表 4。

表 4
对基于二聚酸的聚酰胺的凝胶试验结果的总结

实施例	19	20	21	22
实施例	15	17	18	16
重量%	30.0	29.9	39.6	30.0
PAODA	D-2000	D-2000	D-2000	XTJ-502
溶剂:	产品混合物外观			
DOWANOL™ BPH	凝胶体	--	--	--
N-甲基吡咯烷酮	凝胶体	轻微朦胧的凝胶体	弱凝胶体	凝胶体
二甲苯	凝胶体	--	弱凝胶体	--
DOWANOL™ DPM	凝胶体	凝胶体	凝胶体	轻微朦胧的凝胶体
乳酸乙酯	轻微朦胧的凝胶体	轻微朦胧的凝胶体	凝胶体	轻微朦胧的凝胶体
己二酸二丁酯	浆料	浑浊凝胶体	朦胧凝胶体	轻微朦胧的凝胶体
丙酸乙氧基乙酯	--	--	凝胶体	--
二氯乙烷	--	--	凝胶体	--
乙酸乙基己基酯	--	轻微朦胧的凝胶体	凝胶体	两相

--指没有执行试验或没有使用物质

实施例 23

包括二聚酸的环己烷二羧酸基聚酰胺-聚醚胶凝剂

聚酰胺-聚醚共聚物根据实施例 1 的程序制备,使用表 5 所示的反应物重量百分比。所得共聚物是弹性、浅黄色、轻微柔软、清澈的共聚物,具有 132.8℃的软化点、5.2 的酸值和 2.1 的胺值。

根据实施例 10-15 所示程序将该聚酰胺-聚醚共聚物与溶剂混合

并保温，然后当与下列三种溶剂任一结合时确定该共聚物形成了牢固凝胶体：二甲基亚砷、DOWANOL™ DPM 二丙二醇单甲基醚（Dow, Midland, MI, USA）、或乳酸乙酯。

表 5: 聚酰胺-聚醚共聚物组成

成分	重量百分比
1, 4-环己烷二羧酸	16.4
EMPOL™1008 二聚酸	11.0
丙酸	0.8
VERSAMINE™551 二聚二胺	31.6
HUNTSMAN™ XT-500 聚（亚烷氧基）二胺	40.2

实施例 24

包括聚（亚丁烷氧基）二胺的二聚酸基聚酰胺-聚醚胶凝剂

聚酰胺-聚醚共聚物根据实施例 1 的程序制备，使用表 6 所示的反应物重量百分比。所得共聚物是弹性、颜色极浅、轻微柔软、清澈的共聚物，具有 100.1℃ 的软化点、9.4 的酸值和 1.9 的胺值。

根据实施例 10-15 所示程序将该聚酰胺-聚醚共聚物与溶剂混合并保温，然后当与下列液体任一结合时确定该共聚物形成了牢固凝胶体：丙酸乙氧基乙酯、DOWANOL™ DPM 二丙二醇单甲基醚（Dow, Midland, MI, USA）、二甲苯、2-乙基己基乳酸酯、d-苌烯、和大豆酸甲酯。

表 6: 聚酰胺-聚醚共聚物组成

成分	重量百分比
EMPOL™1008 二聚酸	51.1
乙二胺	4.0
HUNTSMAN™ XT-523 聚（亚丁烷氧基）二胺	44.9

实施例 25

芳香膏

首先加热 11.62g 实施例 1 的共聚物、15.99g 聚丙二醇(MW=425)、和 10.00g 己二酸二甲酯(来自 Dupont, Wilmington, DE, USA 的 DBE-6™ 二价酸)的混合物至 140℃, 且在搅拌的情况下保持在该温度约 20 分钟, 由此制备出凝胶体基体。将该基体冷却至 110℃, 在该温度下其仍然是液体。向该液体迅速加入 10.80g (22.3 重量%) 香料、即 “Country Comfort” (来自 Firmenich; Plainsboro, NJ, USA; www.firmenich.com, 产品号 446151), 此时温度下降到 82℃。在所有香料加入之后, 将液体倒入(同时仍旧温热) 2”长 × 1/2”直径的圆筒状膏模并使其彻底冷却。按照需要将凝胶膏压出容器并涂抹到皮肤上。

实施例 26

防虫膏

将下列物质注入 250ml 烧瓶: 46.4g (46.4 重量%/100.0eq. % 酸) EMPOL™1008 二酸 (Cognis Corp., Cincinnati, OH, USA)、50.0g (50.0 重量%/26eq. % 胺) JEFFAMINE™ D-2000 (Huntsman Chemicals, Salt Lake City, UT, USA)、和 3.6g (3.6 重量%/74eq. % 胺) 乙二胺 (Aldrich, Milwaukee, WI., USA) 与少量 25% 的次磷酸水溶液 (约 0.5mL)。在强烈的氮气流体搅拌的情况下该反应混合物用约 2 小时加热至 220℃ 且在该温度下保持额外的 4 小时, 然后倒出。产品共聚物清澈, 几乎没有淡黄色、不胶粘, 尽管有些软, 且具有 2.2 的酸值、2.1 的胺值、和 103.5℃ 的软化点。在此处所述的筛选凝胶测试中 (15% 固体), 该共聚物在 DMSO、聚(丙二醇) (分子量 425)、NMP、乳酸乙酯 (软)、乙酸 2-乙基己基酯 (轻微朦胧)、二甲苯 (软)、和碳酸丙烯酯 (轻微朦胧) 中形成清澈的凝胶体。

加热该共聚物和二乙基-m-甲苯胺 (DEET) 至约 130℃ 且与其它表 7 中所示的皮肤友好性载体成分 (除了 d-苧烯 (桔子油)) 搅拌, 在组分都形成透明、均质的混合物之后, 将该混合物冷却至约 100℃ 且

添加 d-苾烯，当其为液体且温热时将混合物倒入 2''长 × 1/2''直径的圆筒状膏模并使其彻底冷却。按照需要将凝胶膏压出容器并涂抹到皮肤上。然而，未使用但伸出容器的凝胶体量保持其形状。

表 7: 防虫剂膏组成

成分	重量 (g)	重量 (%)
DEET	1.83	11.14
Ex. 43 共聚物	4.21	25.64
聚丙二醇, MW=425	5.50	33.50
2-辛基十二烷醇	2.07	12.61
甘油	1.11	6.76
d-苾烯	1.70	10.35
总重量	16.42	100

实施例 27

包括用二羟基醇制备的共聚物的化妆品去除胶凝剂

将下列物质注入 250ml 烧瓶: 20.0g (17.7 重量% / 100.0eq. % 酸)
 1, 4-环己烷二羧酸 (CHDA, Eastman Chemical, Kingsport, TN, USA)、
 10.0g (8.8 重量% / 21.5eq. % 的酸反应性物) 聚乙二醇 (MW400,
 Aldrich, Milwaukee, WI, USA)、42.0g (46.0 重量% / 18.1eq. % 的酸
 反应性物) JEFFAMINE™ D-2000 (Huntsman Chemicals, Salt Lake City,
 UT, USA)、42.0g (36.3 重量% / 60.9eq. % 的酸反应性物) VERSAMINE™
 551 二聚二胺 (Cognis Corp., Cincinnati, OH, USA)、与少量 25% 的次
 磷酸水溶液 (约 0.5mL)。在强烈的氮气流体搅拌的情况下该反应混
 合物用约 2 小时加热至 220℃ 且在该温度下保持额外的 4 小时, 然后
 倒出。产品共聚物清澈, 浅黄色、无粘性、有弹性、且具有 3.0 的酸
 值、接近于 0 的胺值、和 136.4℃ 的软化点。在此处所述的筛选凝胶
 测试中 (15% 固体), 该共聚物在 DBE、聚(丙二醇) (分子量 425)、
 丙酸乙氧基乙基酯、乳酸乙酯、和乙酸 2-乙基己基酯中形成牢固的清

澈凝胶体,且在大豆酸甲酯中形成朦胧凝胶体。加热该共聚物(1.00g)并搅拌直到与 SURONIC™ L24-5 表面活性剂(HLB=10.6)和十四烷异酸丙基酯(4.75g, 39.4%)均匀混合,冷却至约 100℃并与蓖麻油(1.44g, 11.9%)和香料(来自 IFF, New York NY, USA 的“Foliage”, 0.21g, 1.7%)混合。当为液体且温热时将混合物倒入模具中并使其彻底冷却。很容易通过擦拭在皮肤上铺开并容易用水洗去。

在本说明书中所参考的所有以上美国专利、美国专利申请公开、美国专利申请、外国专利、外国专利申请和非专利公开和/或在申请数据清单中所列均在此作为参考全文引入。

根据上述将理解到尽管在此为了阐述的目的描述了本发明特定的实施方案,但是可在不背离本发明精神和范围的情况下作出许多改变。因此,除了所附权利要求以外,本发明并不受限。