[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61K 8/87 (2006.01)
A61Q 1/06 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780035507.9

[43] 公开日 2009 年 8 月 26 日

[11] 公开号 CN 101516327A

[22] 申请日 2007.9.25
[21] 申请号 200780035507.9
[30] 优先权
[32] 2006. 9.25 [33] US [31] 60/846,991
[86] 国际申请 PCT/US2007/020703 2007.9.25
[87] 国际公布 WO2008/039466 英 2008.4.3
[85] 进入国家阶段日期 2009.3.25
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 H·B·森卡拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张 萍 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 34 页

[54] 发明名称

化妆品组合物

[57] 摘要

本发明涉及化妆品组合物，其含有基于聚三亚甲基醚二醇(“PO3G”)的聚氨酯离聚物和活性化妆品成分的水性纳米分散体。 在特别优选的实施方式中，PO3G 主要来源于从可再生资源获得的单体，使本发明的该实施方式的个人护理产品在其制造、使用和处置方面对环境更友好。

1.化妆品组合物，其包含:

(i) 水性连续相，其中分散有纳米级水分散性聚氨酯和至少一种化妆品添加剂，或

(ii) 固体或半固体连续相，其中分散有水性赋形剂、纳米级水分散性聚氨酯和至少一种化妆品添加剂，

其中所述水分散性聚氨酯是聚氨酯离聚物，其包含具有并入、侧接自和/或封端所述聚合物主链的离子官能团和/或可离子化官能团的聚合物主链，其中所述聚合物主链包含一个或多个衍生自聚三亚甲基醚二醇和多异氰酸酯的反应产物的非离子链段。

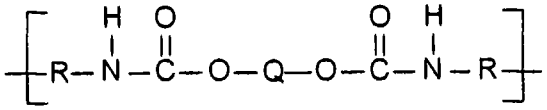
2.权利要求 1 所述的化妆品组合物，其包含其中分散有纳米级水分散性聚氨酯和至少一种化妆品添加剂的水性连续相。

3.权利要求 2 所述的化妆品组合物，其中所述聚氨酯离聚物具有足够的离子官能度，以便使该聚氨酯可分散在水性连续相中。

4.权利要求 2 或 3 所述的化妆品组合物，其是水包油型乳液、悬浮体或凝胶。

5.权利要求 1 所述的化妆品组合物，其包含其中分散有水性赋形剂、纳米级水分散性聚氨酯和至少一种化妆品添加剂的固体或半固体连续相。

6.权利要求 1-5 中任一项所述的化妆品组合物，其中至少约 20 重量%的聚氨酯包含一个或多个通式(I)的非离子链段:



(I)

其中:

各个 R 独立地为二异氰酸酯化合物在除去异氰酸酯基后的残基；以及

Q 为低聚物二醇或聚合物二醇在除去羟基后的残基，其中所述低聚物二醇或聚合物二醇是聚三亚甲基醚二醇。

7.权利要求 1-6 中任一项所述的化妆品组合物，其中所述聚氨酯得自(a)多元醇组分，以多元醇组分的重量为基准计，其包含至少约 40 重量%聚三亚甲基醚二醇；(b)多异氰酸酯组分，其包含二异氰酸酯；和(c)亲水性反应物，

其包含选自以下的化合物：(i)含有离子基团和/或可离子化基团的单异氰酸酯或二异氰酸酯，和(ii)含有离子基团和/或可离子化基团的异氰酸酯反应性成分。

8.权利要求 7 所述的化妆品组合物，其中所述聚氨酯的多元醇组分包含至少约 90 重量%聚三亚甲基醚二醇。

9.权利要求 1-8 中任一项所述的化妆品组合物，其中所述聚三亚甲基醚二醇包含来自具有以下特性的 1,3-丙二醇的三亚甲基醚单元：

(1)在 220 纳米处的紫外吸收小于约 0.200，在 250 纳米处的紫外吸收小于约 0.075，在 275 纳米处的紫外吸收小于约 0.075；和/或

(2) L*a*b* "b*"色值小于约 0.15 (ASTM D6290)，在 270 纳米处的吸光度小于约 0.075 的成分（composition）；和/或

(3) 过氧化物成分小于约 10 ppm；和/或

(4) 按气相色谱法测定的总有机杂质（除 1,3-丙二醇以外的有机化合物）的浓度小于约 400 ppm。

10. 权利要求 1-9 中任一项所述的化妆品组合物，其中所述聚三亚甲基醚二醇包含来自生物来源的 1,3-丙二醇的三亚甲基醚单元。

11. 制备化妆品组合物的方法，其包括以下步骤：

将活性化妆品成分混合入包含水相和水分散性聚氨酯离聚物的纳米粒子级聚氨酯的水分散体中，其中所述水分散性聚氨酯离聚物包含具有并入、侧接自和/或封端所述聚合物主链的离子官能团和/或可离子化官能团的聚合物主链，其中所述聚合物主链包含一个或多个衍生自聚三亚甲基醚二醇和多异氰酸酯的反应产物的非离子链段，且其中所述聚氨酯离聚物具有足够的离子官能度，以便使该聚氨酯可分散在水性连续相中，

其中如果所述化妆品组合物是固体或半固体，则该制备方法包括以下的另外步骤：

将固化剂加入所述水分散体中，以形成固体或半固体产品。

12. 权利要求 11 所述的方法，其中所述化妆品组合物如权利要求 1-9 中任一项所述。

化妆品组合物

发明领域

本发明涉及化妆品组合物，其含有基于聚三亚甲基醚二醇("PO3G")的纳米级（nano-sized）聚氨酯离聚物的水分散体。在特别优选的实施方式中，PO3G 主要来源于从可再生资源获得的单体，使本发明的该实施方式的化妆品组合物在其制造、使用和处置方面对环境更友好。

发明背景

可利用大量的化妆产品，其中大多数为溶液、膏、软膏、露（lotion）、凝胶、乳液或固体的形式。这些化妆产品有各种各样的用途，包括例如护肤用品、沐浴及身体护理用品、祛臭剂、护手和护足用品、面部护理品、护发用品、剃须产品、护齿品、盥洗用品和个人润滑用品。在配制产品中的成分通常用作润肤剂、湿润剂、保湿剂、乳化剂、润滑剂、抗菌剂、美容剂、日用香料、流变改进剂等。上述产品中的一些是溶剂基的，而其它是水基的。

最常用的化妆产品含有掺混在递送赋形剂中的活性成分。可在施用部位（在大部分情况在皮肤、头发和/或指甲上）通过化妆品活性成分或通过赋形剂本身获得化妆产品的所需效果。

主要类型的化妆品赋形剂最常见分为以下种类：(a) 溶液；(b)乳液，水包油型和油包水型，包括（例如）露和膏；(c)悬浮体；(d) 凝胶；和(e)固体（包括半固体），包括（例如）棒状产品（stick product）。个人护理和化妆用赋形剂的广泛讨论见于 Handbook of Cosmetic Science and Technology，第二版，M Paye, A. O. Barel 和 H. I. Maibach 编，99-123 页(2005)。

一般地，基于水性聚氨酯分散体的化妆产品为本领域所知。参见例如 US5874072、US5968494、US5972354、US2002/0034558A1 和 US2004/0141942A1。

用于这些个人护理产品的大多数成分是合成的而且是得自石油化学来源。该行业的最新趋势是向消费者提供天然的和减少石油基产品含量的产品。

部分基于得自可再生资源的成分的聚氨酯离聚物的水分散体公开于共同拥有的序列号 11/782098 为美国申请（2007 年 7 月 24 日提交，标题为"基于聚三亚甲基醚的聚氨酯离聚物"（Polytrimethylene Ether-Based

Polyurethane Ionomers））。提及了这些水分散体在个人护理应用中的用途但没有进行举例说明。

仍需要所有的制造商提供减少对环境影响的产品。制造商提供基于可再生资源的产品还具有环境方面的优点。因此对于包含并非得自石油而是来自可再生资源的成分的化妆产品存在着需求。另外，对就其制造方法、它们的使用和处置方面对环境友好的成分和产品存在着需求。

发明概述

在第一方面，本发明涉及化妆品组合物，其包含水性连续相，该相中分散有纳米级水分散性聚氨酯和至少一种化妆品添加剂，其中所述水分散性聚氨酯是聚氨酯离聚物，该离聚物包含具有并入（incorporated into）、侧接自（pendant from）和/或封端所述聚合物主链的离子官能团和/或可离子化官能团的聚合物主链，其中所述聚合物主链包含一个或多个衍生自聚三亚甲基醚二醇（("PO3G")和多异氰酸酯的反应产物的非离子链段。优选地，聚氨酯离聚物具有足够的离子官能度，以便使该聚氨酯可分散于水性连续相中。优选地，所有的成分（聚氨酯、活性化妆品成分和任选的添加剂）基本上均匀且稳定地分散遍布于水性连续相中，及/或例如通过低能量混合（如用手摇动）可容易地基本均匀地再分散。

在第二方面，本发明涉及化妆品组合物，其包含固体或半固体连续相，该相中分散有水性赋形剂、纳米级水分散性聚氨酯和至少一种化妆品添加剂，其中水分散性聚氨酯是聚氨酯离聚物，该离聚物包含具有并入、侧接自和/或封端所述聚合物主链的离子官能团和/或可离子化官能团的聚合物主链，其中所述聚合物主链包含一个或多个衍生自 PO3G 和多异氰酸酯的反应产物的非离子链段。优选地，聚氨酯离聚物具有足够的离子官能度，以便使该聚氨酯可分散于水性赋形剂中。优选地，所有的成分（水性赋形剂、聚氨酯、活性化妆品成分和任选的添加剂）基本上均匀且稳定地分散遍布于连续相中。

根据本发明的组合物中的所有成分应是药学上可接受的。

在优选的实施方式中，该聚氨酯是成膜聚氨酯。

在本发明的特别优选的实施方式中，用于聚氨酯的 PO3G 主要从生物来

源的单体（如1,3-丙二醇）制备。

根据本发明的第一方面的化妆品组合物典型地通过将活性化妆品成分（和其它的任选添加剂）混合入纳米粒子级（nanoparticle-sized）聚氨酯离聚物的水分散体中来制备。在优选的实施方式中，当活性化妆品成分既不溶于也不可分散在连续相中时，聚氨酯离聚物充当该成分的分散剂/乳化剂。

根据本发明的第二方面的化妆品组合物典型地通过以下方式制备：将活性化妆品成分（和其它的任选添加剂）混合入纳米粒子级聚氨酯离聚物的水分散体中，然后加入固化剂（如胶凝剂），以形成固体或半固体产品。

根据本发明的第一方面的化妆品组合物在环境温度(如25°C)下可流动，包括例如可涂刷的透明高光亮唇膏产品、美发乳和护肤露、香波、指甲抛光剂、护发定型产品（如用作气溶胶型用品）等。

根据本发明的第二方面的化妆品组合物包括例如，唇膏、凝胶、祛臭棒等。虽然无意在环境温度（如25°C ）下可流动，但是一经将这些组合物施用于较温暖的表面（如皮肤，唇和指甲），它们可能变成可流动的/可铺展的。

本领域普通技术人员在阅读下面的详细说明后将更容易地理解本发明的这些和其它的特征和优点。

优选实施方式详述

在所有情况下，如果没有另外的说明，本文提到的所有的出版物、专利申请、专利和其它参考文献都通过引用并入本文，如同其完全陈述。

除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员所一般理解的含义相同的含义。在发生冲突的情况下，以本说明书（包括定义）为准。

除非特意说明，以大写字母表示商标。

除非另有说明，所有百分数、份数、比率等均以重量计。

当以范围、优选范围或一列上优选限值和下限优选值给出量、浓度、或其它值或参数时，应将其理解为具体揭示了由任一对任何上限值或优选值与任何下限值或优选值所形成的所有范围，而与这些范围是否单独揭示无关。除非另有说明，当本文列举数值范围时，该范围有意包括其端点和在该范围

内的所有整数和分数。当定义范围时，本发明的范围无意受到所列举的具体数值的限制。

当术语“约”用于描述数值或范围的端点时，应将该揭示理解为包括所提到的具体数值或端点。

本文中所用的术语“包含”“含有”“包括”“含”“具有”“有”或其任何其它变化形式有意涵盖非排他性包括。例如，包含一系列要素的工艺、方法、制品或设备未必只限于那些要素而是可能包括该工艺、方法、制品或设备中没有明确列出的或固有的其它要素。此外，除非清楚地指出相反意思，“或”表示包括性的或和排他性的或。例如，下面任一情况满足条件 A 或 B: A 是真的（或存在）且 B 是假的（或不存在），A 是假的（或不存在）且 B 是真的（或存在），以及 A 和 B 都是真的（或存在）。

使用“一个”或 “一种”来描述本发明的要素或组分。这样做只是为了方便并给出本发明的一般性意义。该描述应理解为包括一个/种或至少一个/种，并且该单数还包括复数，除非很明显另有其它含义。

本文中的材料、方法和实例仅是说明性的，且除非特别说明，所述材料、方法和实例不是限制性的。虽然在实施或测试本发明时可以使用与本文所述的那些类似或相当的方法和材料，但是本文描述了合适的方法和材料。

本发明涉及化妆品组合物，其由聚氨酯离聚物的水分散体获得，所述离聚物例如为公开于前文引入的序列号为 11/782098 的美国专利申请（2007 年 7 月 24 日提交，标题为“基于聚三亚甲基醚的聚氨酯离聚物”）。特别是纳米粒子级聚氨酯离聚物的水分散体。

本文所用的“纳米粒子级”表示小于 1 微米的粒子。优选地，粒度为约 0.005～约 0.5 微米。平均粒度优选应小于约 0.5 微米，优选为约 0.005～约 0.3 微米。小粒度增强分散粒子的稳定性。本文所用的“粒度”表示用本领域技术人员熟知的常规粒度测量技术（例如沉降场流分离、光子相关谱法（PCS) 或圆盘离心）测量的数均粒度。当 PCS 用作测量粒度的方法时，平均粒径是本领域技术人员已知的 Z-均粒径。

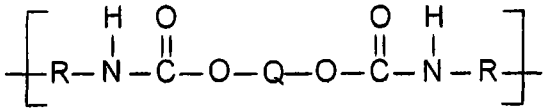
根据本发明的化妆品组合物是可流动的（分散体/乳液/悬浮体）或固体/半固体，其含有至少一种活性化妆品成分、纳米粒子级聚氨酯离聚物和水性

赋形剂。化妆品组合物的物理形式将决定在该组合物中如何含有这些不同的组分。

聚氨酯离聚物

如前文指出的，聚氨酯离聚物包含具有并入、侧接自和/或封端所述聚合物主链的离子官能团和/或可离子化官能团的聚合物主链，其中所述聚合物主链包含一个或多个衍生自 PO3G 和多异氰酸酯的反应产物的非离子链段，且其中所述聚氨酯离聚物优选具有足够的离子官能度，以便使聚氨酯可分散在水性连续相（水性赋形剂）中。

优选地，至少约 20 重量%，更优选至少约 25 重量%，更加优选至少约 40 重量%(以聚氨酯的重量为基准计) 的聚氨酯包含一个或多个通式(I)的非离子链段：



(I)

其中：

各个 R 独立地为二异氰酸酯化合物在除去异氰酸酯基后的残基；以及

Q 为低聚物二醇或聚合物二醇在除去羟基后的残基，其中所述低聚物二醇或聚合物二醇是 PO3G。

优选地，以聚氨酯的重量为基准计，Q 本身占该聚氨酯的至少约 20 重量%，更优选至少约 25 重量%，更加优选至少约 40 重量%。

聚氨酯优选制备自：(a)多元醇(2 个或更多个 OH 基团)组分，以多元醇组分的重量为基准计，其包含至少约 40 重量%PO3G；(b)多异氰酸酯组分，其包含二异氰酸酯；和(c)亲水性反应物，其包含选自以下的化合物：(i)含有离子基团和/或可离子化基团的单异氰酸酯或二异氰酸酯，和(ii)含有离子基团和/或可离子化基团的异氰酸酯反应性成分。使这些组分反应形成具有离子官能团和/或可离子化官能团的异氰酸酯官能预聚物，然后可按下面进一步详细描述对该预聚物进行链增长和/或链终止。

多元醇组分

如以上指出的，以多元醇组分的重量为基准计，多元醇组分包含至少约40重量% PO3G，更优选至少约50重量% PO3G，更加优选至少约75重量% PO3G，甚至更优选至少约90重量% PO3G。

在一个实施方式中，PO3G可与其它低聚和/或聚合多官能异氰酸酯反应性化合物（例如多元醇、多胺、多硫醇、多硫胺（polythioamine）、多羟基硫醇和多羟基胺）共混。共混时优选使用二官能组分，更优选使用一种或多种二醇，包括例如聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丙烯酸酯二醇、聚烯烃二醇和硅氧烷二醇。

在该实施方式中，PO3G优选与约60重量%或更低，更优选约50重量%或更低，更加优选约25重量%或更低，甚至更优选约10重量%或更低的其它异氰酸酯反应性化合物共混。

聚三亚甲基醚二醇 (PO3G)

聚三亚甲基醚二醇是其中至少 50%的重复单元为三亚基醚单元的低聚物和聚合物。更优选约 75%～100%，更加优选约 90%～100%，甚至更加优选约99%～100%的重复单元为三亚基醚单元。

优选通过使包含1,3-丙二醇的单体缩聚，从而形成含有-($CH_2CH_2CH_2O$)-键（例如三亚甲基醚重复单元）的聚合物或共聚物来制备聚三亚甲基醚二醇。如以上指出的，至少50%的重复单元是三亚甲基醚单元。

除了三亚甲基醚单元以外，还可以存在较少量的其它单元，如其它的聚亚烷基醚重复单元。在本公开内容的上下文中，术语“聚三亚甲基醚二醇”包括由基本上纯的1,3-丙二醇制得的聚三亚甲基醚二醇，以及那些含有至多约50重量%的共聚单体的低聚物和聚合物（包括以下描述的那些）。

用于制备聚三亚甲基醚二醇的1,3-丙二醇可通过各种众所周知的化学路线中的任一条或通过生物化学转化路线获得。最优选的是，用生物化学方法从可再生资源获得1,3-丙二醇(“生物来源的”1,3-丙二醇)。

1,3-丙二醇的最优选来源是经由使用可再生生物源的发酵过程。作为来自可再生源的原料的说明性例子，已描述利用从生物及可再生资源（如玉米原料）制备的原料的生成 1,3-丙二醇(PDO)的生物化学路线。例如，在克雷伯菌属（*Klebsiella*）、柠檬酸杆菌属（*Citrobacter*）、梭菌属（*Clostridium*）

和乳杆菌属（*Lactobacillus*）中发现能使甘油转化为 1,3-丙二醇的菌株。该技术公开于数篇专利中，包括 US5633362、US5686276 和 US5821092。例如，其中 US5821092 公开了使用重组菌（organisms）从甘油生物制备 1,3-丙二醇的方法。该方法加入用对 1,2-丙二醇具有特异性的异源 pdu 二醇脱水酶基因转化的大肠杆菌。该转化的大肠杆菌在作为碳源的甘油的存在下生长，从生长培养基中分离 1,3-丙二醇。由于细菌和酵母都能将葡萄糖（例如玉米葡糖）或其它碳水化合物转化为甘油，因此在这些出版物中公开的方法提供了 1,3-丙二醇单体的快速、廉价且对环境负责的来源。

诸如通过以上描述和引用的方法所制备的生物来源的 1,3-丙二醇含有通过植物结合的来自大气二氧化碳的碳，所述植物构成生产 1,3-丙二醇的原料。这样，优选用于本发明上下文中的生物来源的 1,3-丙二醇只含有可再生的碳，不含有基于化石燃料或基于石油的碳。因此，利用生物来源的 1,3-丙二醇的聚三亚甲基醚二醇和本发明的个人护理组合物对环境的影响较小，因为该组合物中所用的 1,3-丙二醇不会耗损日益减少的化石燃料，而且一经降解就将碳释放回大气供植物再次使用。因而，相比于包含石油基二醇的类似组合物，本发明的组合物可表征为更天然，对环境的影响更小。

通过双重碳-同位素指纹图谱（dual carbon-isotopic finger printing），可将源自生物的 1,3-丙二醇和聚三亚甲基醚二醇与从石油化学资源或由化石燃料碳制备的类似化合物区分。该方法通过生物圈（植物）组分的生长源（和可能的年龄）有效地区分化学上相同的物质，并分配共聚物中的碳。同位素 ^{14}C 和 ^{13}C 对该问题带来了补充信息。其核半衰期为 5730 年的放射性碳定年同位素（^{14}C）显然允许人们分配化石（“死的”）和生物圈（“活的”）原料之间的样品碳(Currie, L. A. “Source Apportionment of Atmospheric Particles,” Characterization of Environmental Particles, J. Buffle 和 H.P. van Leeuwen 编， the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series，第 I 卷， 1 (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74)。放射性碳定年中的基本假设是大气中 ^{14}C 浓度的恒定导致活生物体中的 ^{14}C 恒定。当论及分离的样品时，样品的年龄可通过以下关系式近似推导出：

$$t = (-5730/0.693)\ln(A/A_0)$$

其中 t = 年龄，5730 年是放射性碳的半衰期，A 和 A_0 分别是样品和现代标准品的 ^{14}C 比活性(Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460, (1992))。但是，由于自从 1950 年以来的大气核试验和自从 1850 年以来的化石燃料的燃烧，^{14}C 已获得第二地球化学时间特征。其在大气 CO_2 中以及由此在活生物圈中的浓度在二十世纪六十年代中期核试验的高峰时大致加倍。此后其逐渐回到稳态宇宙发生的（大气的）基线同位素比（isotope rate）($^{14}C/^{12}C$)，为约 1.2×10^{-12}，其衰减（relaxation）“半衰期”大致为 7-10 年。（这后面一个半衰期不应该从字面上理解，而是，人们必须使用自从核时代开始以来示踪大气和生物圈的 ^{14}C 变化的详细的大气核输入/衰变函数 (nuclear input/decay function)。有希望提供按年定年（annual dating）近代生物圈碳的正是这后者生物圈 ^{14}C 时间特征。可通过加速器质谱分析(AMS)测量 ^{14}C，其结果以“现代碳的分数(f_M)”为单位给出。f_M 用国家标准和技术研究院（National Institute of Standards and Technology (NIST) ）标准参考物质(SRM)4990B 和 4990C（分别称为草酸标准物 HOxI 和 HOxII）定义。该基本定义与 0.95 乘以 $^{14}C/^{12}C$ 同位素比的 HOxI 有关（参考 AD 1950）。这大致相当于经衰变校正的工业革命之前的木材。对于目前的活生物圈（植物材料），$f_M \approx 1.1$。

该稳定的碳同位素比($^{13}C/^{12}C$)提供获得来源区别和分配的补充路线。给定的生物来源材料中的 $^{13}C/^{12}C$ 比是固定二氧化碳时大气二氧化碳中的 $^{13}C/^{12}C$ 比的结果，还是准确代谢路径的反映。还存在地区性变化。石油、C_3 植物(阔叶)、C_4 植物(草)和海洋碳酸盐全部显示在 $^{13}C/^{12}C$ 和相应的 $\delta\ ^{13}C$ 数值上有显著差别。此外，代谢路径导致 C_3 和 C_4 植物的脂质物质分析不同于由相同植物的碳水化合物组分得到的材料。在测量的精度内，由于同位素分数的影响，^{13}C 显示大的偏差，光合作用机制对本发明的影响最显著。植物中的碳同位素比的差别的主要原因与植物中光合碳代谢的路径密切相关，特别与主要的羧化作用（即开始固定大气的 CO_2）期间发生的反应密切相关。两大类植物是包含“C_3”(或 Calvin-Benson) 光合循环的植物和包含“C_4” (或 Hatch-Slack) 光合循环的植物。诸如阔叶树和针叶树的 C_3 植物在温带气候区占优势。在 C_3 植物中，主要的 CO_2 固定或羧化反应涉及核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶，第一稳定的产物是 3-碳化合物。另一方面，C_4 植物包括诸如热带

草类、玉米和甘蔗之类的植物。在 C_4 植物中，涉及另一种酶（磷酸烯醇丙酮酸羧化酶）的另外的羧化反应是主要的羧化反应。第一稳定的碳化合物是4-碳酸，随后将该酸脱羧基。这样释放的 CO_2 通过 C_3 循环再固定。

C_4 和 C_3 植物都显示一定范围的 $^{13}C/^{12}C$ 同位素比，但典型数值为约-10至-14 / mil(C_4)和-21 至-26/mil(C_3) (Weber 等，J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997))。煤和石油通常落入该后一范围内。^{13}C 量表最初用 pee dee 箭石(PDB)石灰石通过调零定义，其中各数值以来自该材料的千分率偏差给出。“$\delta^{13}C$”值以千分率（每密耳）表示，缩写为‰，其计算如下：

$$\delta^{13}C \equiv \frac{(^{13}C/^{12}C)\text{样品} - (^{13}C/^{12}C)\text{标准品}}{(^{13}C/^{12}C)\text{标准品}} \times 1000‰$$

由于 PDB 参比物质(RM)已耗尽，在与 IAEA、USGS、NIST 和其它选择的国际同位素实验室的合作下已开发出一系列替代 RM。$\delta^{13}C$ 是来自 PDB 的每密耳偏差的符号表示。使用高精度稳定比质谱（high precision stable ratio mass spectrometry (IRMS)）在分子离子的质量为 44, 45 和 46 的 CO_2 上进行测量。

因此，基于显示物质新组成的 ^{14}C (f_M)和双重碳-同位素指纹图谱，可以将源自生物的 1,3-丙二醇，和包含源自生物的 1,3-丙二醇的组合物与源自石油化学的它们的对应物完全区分。区分这些产品的能力对于商业上追踪这些材料是有益的。例如，同时包含“新的”和“老的”碳同位素分布图（profile）的产品可与仅由“老的”的材料制成的产品区分。因而，基于其独特的分布图可在商业上跟踪这些材料，用于限定竞争，确定货架寿命目的，尤其用于评价环境影响。

优选用作反应物或反应物的组分的 1,3-丙二醇将具有大于约 99 重量%、更优选大于约 99.9 重量%的纯度（按气相色谱分析测定）。特别优选的是如 US20040260125A1、US20040225161A1 和 US20050069997A1 中所揭示的纯化 1,3-丙二醇，聚三亚甲基醚二醇按 US20050020805A1 中公开的方法从该纯化 1,3-丙二醇制得。

纯化的 1,3-丙二醇优选具有以下特性：

(1)在 220 纳米处的紫外吸收小于约 0.200，在 250 纳米处的紫外吸收小于约 0.075，在 275 纳米处的紫外吸收小于约 0.075；和/或

(2) L*a*b* "b*"色值小于约 0.15 (ASTM D6290)，在 270 纳米处的吸光度小于约 0.075 的成分（composition）；和/或

(3) 过氧化物成分（peroxide composition）小于约 10 ppm；和/或

(4) 按气相色谱法测定的总有机杂质（除 1,3-丙二醇以外的有机化合物）的浓度小于约 400 ppm，更优选小于约 300 ppm，更加优选小于约 150 ppm。

用于制备聚三亚甲基醚二醇的原料将取决于所需的聚三亚甲基醚二醇、原料的可得性、催化剂、设备等，并且包含“1,3-丙二醇反应物”。“1,3-丙二醇反应物”是指 1,3-丙二醇，以及优选具有 2-9 的聚合度的 1,3-丙二醇的低聚物和预聚物，以及它们的混合物。在一些情况下，使用高达 10%或更多的可得到的低分子量低聚物可能是合意的。因此，原料优选包含 1,3-丙二醇及其二聚体和三聚体。特别优选以 1,3-丙二醇反应物的重量为基准计，原料包含约 90 重量%或更多的 1,3-丙二醇，更优选 99 重量%或更多的 1,3-丙二醇。

聚三亚甲基醚二醇可通过例如 US6977291 和 US6720459 中所揭示的许多本领域已知的方法制得。优选的方法在前文引入的 US20050020805A1 中阐述。

如以上说明的，除了三亚甲基醚单元以外，聚三亚甲基醚二醇可含有较少量的其它的聚亚烷基醚重复单元。因此，除了 1,3-丙二醇反应物以外，用于制备聚三亚甲基醚二醇的单体可含有至多 50 重量%（优选约 20 重量%或更少，更优选约 10 重量%或更少，更加优选约 2 重量%或更少）的共聚单体二醇。适合用于该方法的共聚单体二醇包括脂族二醇，例如乙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、3,3,4,4,5,5-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟-1,12-十二烷二醇；脂环族二醇，例如 1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和异脱水山梨糖醇；以及多羟基化合物，例如甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。一类优选的共聚单体二醇选自：乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙

基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、 C_6 – C_{10} 二醇 (如 1,6-己二醇、1,8-辛二醇和1,10-癸二醇) 和异脱水山梨糖醇，和它们的混合物。除 1,3-丙二醇以外的特别优选的二醇是乙二醇，C_6 – C_{10} 二醇也可以是特别有用的。

一种优选的含有共聚单体的聚三亚甲基醚二醇是如 US2004/0030095A1 所述的聚（三亚甲基-亚乙基醚）二醇。优选的聚（三亚甲基-亚乙基醚）二醇通过 50～约 99 摩尔%（优选约 60～约 98 摩尔%，更优选约 70～约 98 摩尔%）1,3-丙二醇与至多 50～约 1 摩尔%（优选约 40～约 2 摩尔%，更优选约 30～约 2 摩尔%）乙二醇的酸催化缩聚来制备。

在实施本发明中有用的聚三亚甲基醚二醇可含有少量其它重复单元，例如，如 US6608168 所述的来自脂族或芳族二酸或二酯的重复单元。这类聚三亚甲基醚二醇也称为“无规聚三亚甲基醚酯”，可通过 1,3-丙二醇反应物和约 10～约 0.1 摩尔%脂族或芳族二酸或其酯缩聚来制备，所述二酸或其酯例如为对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、萘二甲酸、二(对-羧基苯基)甲烷、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-磺酰基联苯甲酸、对-(羟基乙氧基)苯甲酸，和它们的组合，以及对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、萘二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二甲酯，和它们的组合。在这其中，优选对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯。

优选用于本文的聚三亚甲基醚二醇的数均分子量通常为约 200~约 5000，优选为约 200~约 2000。优选用于本文的聚三亚甲基醚二醇通常为多分散性聚合物，其多分散性优选为约 1.0~约 2.2，更优选为约 1.2~约 2.0，更加优选为约 1.2~约 1.8。

用于本发明的聚三亚甲基醚二醇的色值优选小于约 100 APHA，更优选小于约 50 APHA。

上述聚三亚甲基醚二醇通常应具有低的急性口服毒性，对皮肤或眼睛没有刺激性，或不是皮肤的敏化剂。

其它异氰酸酯-反应性组分

如以上指出的，PO3G 可与优选至多约 60 重量%的其它多官能异氰酸酯-反应性组分（最值得注意的是低聚物和/或聚合物多元醇）共混。

合适的多元醇含有至少两个羟基，其分子量优选为约 60~约 6000。这些多元醇中，聚合物多元醇最好用数均分子量加以限定，数均分子量可为约 200~约 6000，优选为约 300~约 3000，更优选为约 500~约 2500。该分子量可用羟基分析（OH 值）测定。

聚合物多元醇的例子包括聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚缩醛、聚（甲基）丙烯酸酯、聚酯酰胺、聚硫醚和混合的聚合物（如聚酯-聚碳酸酯），其中在同一聚合物中存在酯键和碳酸酯键两者。还包括植物基多元醇。还可使用这些聚合物的组合。例如，在相同聚氨酯合成中可使用聚酯多元醇和聚（甲基）丙烯酸酯多元醇。

合适的聚酯多元醇包括多羟基醇（优选可任选加入三羟基醇的二羟基醇）与多元（优选二元）羧酸的反应产物。可使用相应的羧酸酐或低级醇的多元羧酸酯或其混合物代替这些多元羧酸来制备聚酯。

多元羧酸可以是脂族、脂环族、芳族和/或杂环的或是它们的混合物，它们可以被例如卤原子取代，且/或是不饱和的。举例如下：琥珀酸；己二酸；辛二酸；壬二酸；癸二酸；1,12-十二烷基二酸（dodecyldioic acid）；邻苯二甲酸；间苯二甲酸；偏苯三酸；邻苯二甲酸酐；四氢邻苯二甲酸酐；六氢邻苯二甲酸酐；四氯邻苯二甲酸酐；桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐；戊二酸酐；马来酸；马来酸酐；富马酸；二聚和三聚脂肪酸（如油酸），其可与单体脂肪酸混合；对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸双乙二醇酯。

合适的多羟基醇包括例如乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 1,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇（1,4-二-羟甲基-环己烷）、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1, 3-戊二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、它们的醚二醇、和它们的混合物。该聚酯多元醇还可以含有一部分羧基端基。也可使用内酯（例如 ε-己内酯）或羟基羧酸（例如 ω-羟基己酸）的聚酯。

用于与 PO3G 共混的优选聚酯二醇是羟基封端的聚己二酸丁二酯、聚琥珀酸丁二酯、聚己二酸乙二酯、聚己二酸 1,2-丙二酯、聚己二酸丙二酯、聚琥珀酸丙二酯、聚乳酸酯二醇和聚己内酯二醇。其它羟基封端的聚酯二醇是

包含衍生自二醇和磺化二羧酸的重复单元的共聚醚，其可按 US6316586 所述制备。优选的磺化二羧酸是 5-磺基-间苯二甲酸，优选的二醇是 1,3-丙二醇。

用已知方法通过含有活性氢原子的起始化合物与环氧烷（如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃、氧化苯乙烯、表氯醇或它们的混合物反应得到合适的聚醚多元醇。合适的含有活性氢原子的起始化合物包括上述多羟基醇，另外还有水、甲醇、乙醇、1,2,6-己三醇， 1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、甘露醇、山梨醇、甲基葡糖苷、蔗糖、苯酚、异壬基苯酚、间苯二酚、氢醌、1,1,1- 和 1,1,2-三-(羟基苯基)-乙烷、二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸。

也可以使用已由含有胺化合物的起始化合物反应得到的聚醚。这些聚醚的例子以及合适的多羟基聚缩醛、多羟基聚丙烯酸酯、多羟基聚酯酰胺、多羟基聚酰胺和多羟基聚硫醚揭示于 US4701480 中。

优选的用于与 PO3G 共混的聚醚二醇是聚乙二醇、聚 1,2-丙二醇、聚 1,4-丁二醇、共聚醚（如四氢呋喃/环氧乙烷和四氢呋喃/环氧丙烷的共聚物），和它们的混合物。

含有羟基的聚碳酸酯包括本来已知的那些，如由二醇与光气、碳酸二芳基酯（如碳酸二苯酯），碳酸二烷基酯（如碳酸二乙酯）或与环碳酸酯（如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯）反应得到的产物，所述二醇为例如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和/或 1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇或四甘醇、高级聚醚二醇。由上述聚酯或聚内酯与光气、碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯或环碳酸酯得到的聚酯碳酸酯也是合适的。

用于共混的聚碳酸酯二醇优选自聚碳酸乙二酯二醇、聚碳酸 1,3-丙二酯二醇、聚碳酸 1,4-丁二酯二醇和聚碳酸 1,6-己二酯二醇。

含有羟基的聚（甲基）丙烯酸酯包括加成聚合（如阳离子、阴离子和自由基聚合等）领域常用的那些。例子是α-ω二醇。这类二醇的例子是用能使一个羟基位于聚合物末端或其附近的“活性”或“控制”或链转移聚合方法制备的那些二醇。US6248839 和 US5990245 中有制备端（terminal）二醇的方案的例子。可以使用其它的二-NCO 反应性聚（甲基）丙烯酸酯端基聚合

物。一个例子可以是不同于羟基的端基，如氨基或硫醇基，也可包括带有羟基的混合端基。

聚烯烃二醇可从 Shell 以 KRATON LIQUID L 和从 Mitsubishi Chemical 以 POLYTAIL H 购得。

硅氧烷二醇是众所周知的，代表性例子描述于 US4647643 中。

在一些情况下，植物油由于其生物来源和生物降解性可以是优选的共混组分。植物油的例子包括但不限于葵花油、低芥酸菜籽油、菜籽油、玉米油、橄榄油、大豆油、蓖麻油和它们的混合物。这些油是部分或完全氢化的。市售的此类植物油的例子包括 Soyol R2-052-G(Urethane Soy Systems)和 Pripol 2033 (Uniqema)。

用于制备 NCO-官能预聚物的其它任选的化合物包括较低分子量、至少二官能的 NCO-反应性化合物，其平均分子量为最高 400。例子包括二羟基醇和更高官能醇，前文关于聚酯多元醇和聚醚多元醇的制备已对它们进行描述。

除了上述组分（其在异氰酸酯聚加成反应中优选是二官能的）以外，在要求 NCO 预聚物或聚氨酯支化的情况中可使用聚氨酯化学中通常已知的单官能以及甚至少量的三官能以及更高官能组分，如三羟甲基丙烷或 4-异氰酸甲酯基 l-1,8-辛二异氰酸酯。

但是，优选的是 NCO-官能预聚物应基本上是线型的，这可以通过使预聚物起始组分的平均官能度保持等于或小于 2.1 来达到。

如对于含有羟基的化合物和聚合物所述，可以使用类似的 NCO 反应性物质，但是该物质含有其它的 NCO 反应性基团。例子可以是二硫醇、二胺、硫胺，甚至是羟基硫醇和羟基胺。这些物质可以是具有对于多元醇所述的数均分子量的化合物或聚合物。

其它任选的化合物包括含有自缩合部分的异氰酸酯反应性化合物。这些化合物的含量取决于需要提供合乎需要的树脂性能所需的自缩合程度。3-氨基-1-三乙氧基甲硅烷基-丙烷是通过氨基与异氰酸酯反应并在转化为水时通过甲硅烷基进行自缩合的化合物的例子。

其它任选的化合物包括含有非自缩合性硅烷的异氰酸酯反应性化合物和/或具有异氰酸酯反应性基团的碳氟化合物，其可用来代替异氰酸酯反应性化合物或与其一起使用。US5760123 和 US6046295 列举了使用这些任选的含有硅烷/氟的化合物的方法的例子。

多异氰酸酯组分

合适的多异氰酸酯是含有与异氰酸酯基结合的芳族、脂环族和/或脂族基团的那些多异氰酸酯。也可使用这些化合物的混合物。优选具有与脂环族或脂族部分结合的异氰酸酯的化合物。如果使用芳族异氰酸酯，则优选同时存在脂环族或脂族异氰酸酯。

二异氰酸酯是优选的，在本发明中可使用有用于从聚醚二醇、二醇和/或胺制备聚氨酯和/或聚氨酯-脲的任何二异氰酸酯。

合适的二异氰酸酯的例子包括但不限于 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI); 2,6-甲苯二异氰酸酯; 三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI); 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI); 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H_{12}MDI); 3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯(TODI); 十二烷二异氰酸酯(C_{12}DI); 间-四亚甲基苯二甲基二异氰酸酯 (TMXDI); 1,4-苯二异氰酸酯; 反-环己烷-1,4-二异氰酸酯; 1,5-萘二异氰酸酯(NDI); 1,6-亚己基二异氰酸酯 (HDI); 4,6-苯二甲基二异氰酸酯; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI); 和它们的组合。优选 IPDI 和 TMXDI。

可以与二异氰酸酯的混合物形式使用少量，优选小于约 10 重量%（以二异氰酸酯的重量为基准计）的单异氰酸酯或多异氰酸酯。有用的单异氰酸酯的例子包括异氰酸烷基酯，如异氰酸十八烷酯和异氰酸芳基酯（如异氰酸苯酯）。多异氰酸酯的例子是三异氰酸根合甲苯（triisocyanatotoluene）HDI 三聚体(Desmodur 3300)和聚合 MDI (Mondur MR 和 MRS)。

离子反应物

亲水性反应物含有离子和/或离子化基团（潜在离子基团）。优选地，这些反应物将含有一个或两个（更优选两个）异氰酸酯反应性基团，以及至少一个离子或离子化基团。

离子分散基团的例子包括羧酸盐/酯基(-COOM)、磷酸盐/酯基(-OPO_3M_2)、膦酸盐/酯基 (-PO_3M_2)，磺酸盐/酯基 (-SO_3M)、季铵基 (-NR_3Y，

其中 Y 是单价阴离子，如氯离子或羟基)或任何其它有效的离子基团。M 是阳离子，如单价金属离子(例如 Na^+、K^+、Li^+等)、H^+、NR_4^+，各个 R 可以独立地为烷基、芳烷基、芳基或氢。这些离子分散基团通常侧接自聚氨酯主链。

可电离基团一般相当于离子基团，除了它们是酸 (如羧基，–COOH)或碱 (如伯胺、仲胺或叔胺，$–NH_2$、–NRH 或$–NR_2$) 的形式。可离子化基团在下面讨论的分散体/聚合物制备过程中容易将它们转化为它们的离子形式。

将一定量的离子或潜在离子基团化学结合到聚氨酯中，以提供足以使聚氨酯可分散在分散体的水性介质中的离子基团含量（需要时中和）。一般的离子基团的含量范围为约 5 直至约 210 毫当量(meq)/100 克聚氨酯，优选为约 10~约 140 meq/100 克聚氨酯，更优选为约 20~约 120 meq /100 克聚氨酯，更加优选为约 30~约 90 meq/100 克聚氨酯。

用于结合这些基团的合适的化合物包括(1)含有离子和/或可离子化基团的单异氰酸酯或二异氰酸酯，和(2)既含有异氰酸酯反应性基团又含有离子和/或可离子化基团的化合物。在本公开的上下文中，术语“异氰酸酯反应性基团”理解为包括相关领域的普通技术人员所熟知的与异氰酸酯反应的基团，优选为羟基、伯氨基和仲氨基。

含有离子或潜在离子基团的异氰酸酯的例子是磺化甲苯二异氰酸酯和磺化二苯基甲烷二异氰酸酯。

对于含有异氰酸酯反应性基团和离子或潜在离子基团的化合物，异氰酸酯反应性基团通常是氨基和羟基。潜在离子基团或其相应的离子基团可以是阳离子或阴离子基团，但是优选阴离子基团。阴离子基团的优选例子包括羧酸基（carboxylate group）和磺酸基（sulfonate group）。阳离子基团的优选例子包括季铵基和锍基。

用于将可离子化基团转化为离子基团的中和剂描述于前面引入的出版物中，且还在下文中讨论。在本发明的上下文中，术语“中和剂”指包括有用于将可离子化基团转化为更亲水的离子（盐）基团的所有种类的试剂。

用于结合前文讨论的羧酸基、磺酸基和季氮基的合适化合物描述于 US3479310、US4303774、US108814 和 US4408008。

用于结合叔锍基的合适化合物描述于 US3419533 中。

用于结合到聚氨酯中的磺酸基优选前文引入的 US4108814 所揭示的二醇磺酸盐。合适的二醇磺酸盐化合物还包括羟基封端的共聚醚，所述共聚醚包含衍生自二醇和磺化二羧酸的重复单元，其按前文引入的 US6316586 所述制备。优选的磺化二羧酸是 5-磺基-间苯二甲酸，优选的二醇是 1,3-丙二醇。合适的磺酸盐还包括 H_2N-CH_2-CH_2-NH-$(CH_2)_r$-SO_3Na，其中 r=2 或 3；和 HO-CH_2-CH_2-C(SO_3Na)-CH_2-OH。

含羧基化合物的例子是羟基羧酸，其相应的通式为$(HO)_xQ(COOH)_y$，其中 Q 表示含有 1~12 个碳原子的直链或支链的烃基，x 是 1 或 2 (优选 2)，y 是 1~3 (优选 1 或 2)。

这些羟基羧酸的例子包括柠檬酸、酒石酸和羟基新戊酸。

优选的酸是上述式中 x=2 和 y=1 的那些酸。这些二羟基链烷酸描述于 US3412054 中。优选的二羟基链烷酸是由结构式 R^2-C-$(CH_2OH)_2$-COOH 表示的 α,α-二羟甲基链烷酸，其中 R^2 是氢或含有 1-8 个碳原子的烷基。这些可离子化二醇的例子包括但不限于二羟甲基乙酸、2,2'-二羟甲基丁酸、2,2'-二羟甲基丙酸和 2,2'-二羟甲基丁酸。最优选的二羟基链烷酸是 2,2'-二羟甲基丙酸("DMPA")。

当离子稳定基团是酸时，酸基以足以提供至少为约 5，优选至少为约 10 毫克 KOH/1.0 克聚氨酯的酸基含量（本领域技术人员已知作为酸值（毫克 KOH/克固体聚合物））的量结合。酸值的上限为约 90，优选为约 60。

合适的羧酸盐还包括 H_2N-$(CH_2)_4$-CH(CO_2H)-NH_2 和 H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CO_2Na。

除了上述以外，也可使用阳离子中心（如具有一个烷基和两个羟烷基的叔胺）作为离子或可离子化基团。

聚氨酯和分散体制备

制备用于本发明分散体的方法从制备聚氨酯开始，所述聚氨酯可以通过混合物或逐步方法制备。

在混合物方法中，异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过将多元醇组分、离子反应物和溶剂混合，然后在该混合物中加入多异氰酸酯组分而制备。该反

应在约 40°C~约 100°C，更优选约 50°C~约 90°C 下进行。优选的异氰酸酯与异氰酸酯反应性基团之比为约 1.3:1~约 1.05:1，更优选为约 1.25:1~约 1.1:1。当达到目标百分比异氰酸酯 (以预聚物固体的重量为基准计，异氰酸酯含量通常为约 1~约 20 重量%，优选为约 1~约 10 重量%)时，然后可加入任选的链终止剂，以及碱或酸以中和从离子反应物引入的可离子化基团。

在一些情况下，在聚氨酯合成的早期阶段中加入中和剂（优选叔胺）可以是有益的。或者，通过在高剪切下加入中和剂（优选碱金属碱），同时进行水转化可获得益处。

在逐步方法中，通过将离子反应物溶解在溶剂中，然后在该混合物中加入多异氰酸酯组分来制备异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。一旦达到初始百分比异氰酸酯目标，就加入多元醇组分。该反应在约 40°C~约 100°C，更优选约 50°C~约 90°下进行。优选的异氰酸酯与异氰酸酯反应性基团之比为约 1.3:1 ~约 1.05:1，更优选约为 1.25:1~约 1.1:1。或者，可使多元醇组分在第一步骤中反应，离子反应物可以在达到初始百分比异氰酸酯目标 (以预聚物固体的重量为基准计，异氰酸酯含量通常为约 1~约 20 重量%，优选为约 1~约 10 重量%)之后加入，然后可加入任选的链终止剂，以及碱或酸来中和从离子反应物引入的可离子化基团。

然后通过在剪切下加入水将所得的聚氨酯溶液转化为水性聚氨酯分散体，在下面将对其进一步详细讨论。如果省略链终止剂或将其减少以留下足够的异氰酸酯官能度，则此时加入任选的增链剂。增链通常在水性条件下于 30°C~60°C 下进行。如果存在挥发性溶剂，则在减压下将其蒸馏。

催化剂对于制备聚氨酯通常是必需的，并可在聚氨酯的生产中提供益处。最广泛使用的催化剂是叔胺，如叔乙胺；有机锡化合物，如辛酸亚锡、二丁基二辛酸锡、二丁基二月桂酸锡；有机钛酸盐，如 TYZOR® TPT 或 TYZOR® TBT（E.I. du Pont de Nemours and Company）；有机锆酸盐；和它们的混合物。

用于随后转化为分散体的聚氨酯的制备通过使用溶剂变得更为方便。合适的溶剂是与水混溶的而且对异氰酸酯和用于形成聚氨酯的其它反应物惰性的那些溶剂。如果希望制备无溶剂的分散体，则优选使用具有足够高挥发

性的溶剂以允许通过蒸馏将其除去。有用于实施本发明的典型溶剂是丙酮、甲基乙基酮、甲苯和 N-甲基吡咯烷酮。优选该反应中的溶剂的用量为约 10~约 50 重量%，更优选为约 20~约 40 重量%。

如前文引入的 US5173526、US644030、US5488383 和 US5569705 所揭示的，可聚合的乙烯基化合物也可用作溶剂，接着进行转化后的自由基聚合，这样形成聚氨酯/丙烯酸类混杂分散体。

任选的增链剂/链终止剂

聚氨酯通常通过使含有 NCO 的预聚物链增长而制备。增链剂的作用是增加聚氨酯的分子量。该方法中链增长可以在加水之前进行，但通常在搅拌下通过将含有 NCO 的预聚物、增链剂、水和其它任选的组分混合而进行。

用来制备聚氨酯的反应物可含有增链剂，所述增链剂通常是多元醇、多胺和氨基醇。当使用多元醇增链剂时，随着多元醇的羟基与异氰酸酯反应而形成氨基甲酸酯键。当使用多胺增链剂时，随着胺基与异氰酸酯反应而形成脲键。在“聚氨酯”的含义中，包括这两种结构。

优选地，任选的增链剂将是多胺。用于制备至少部分封端的多胺的合适多胺具有 2～6，优选 2～4，更优选 2～3 的平均官能度（即每分子胺氮的数目）。所需的官能度可通过使用含有伯氨基或仲氨基的多胺的混合物来获得。该多胺通常是芳族、脂族或脂环族胺，且含有 1～30 个，优选 2～15 个，更优选 2～10 个碳原子。这些多胺可含有另外的取代基，条件是它们不象伯胺或仲胺那样能与异氰酸酯基反应。这些相同的多胺可以是部分或全部封端的多胺。

可用于制备本发明所用的聚氨酯的二胺增链剂包括 1,2-乙二胺；1,6-己二胺；1,2-丙二胺；4,4'-亚甲基-二(3-氯苯胺) (也称为 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷) (MOCA 或 Mboca)；异佛尔酮二胺；二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)；4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)；1,3-二氨基苯；1,4-二氨基苯；3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯；3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯；4,4'-二氨基联苯；3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯；肼；及其组合。多胺，如二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺也是有用的。

如 US4269748 和 US4829122 所揭示的，合适的多胺增链剂可任选地部分或全部封端。这些出版物公开了通过在不存在水的条件下将含有 NCO 的

预聚物与至少部分封端的二胺或肼增链剂混合，然后将该混合物加入水中来制备水性聚氨酯分散体。一经与水接触，就释放封端剂，所得的未封端多胺与含有 NCO 的预聚物反应形成聚氨酯。

合适的封端的胺和肼包括多胺与酮与醛反应以形成酮亚胺和醛亚胺的反应产物，以及肼与酮和醛反应以形成酮连氮（ketazine）、醛连氮（aldazine）、酮腙和醛腙的反应产物。至少部分封端的多胺含有至多一个伯氨基或仲氨基，以及至少一个在水的存在下释放游离的伯氨基或仲氨基的封端的伯氨基或仲氨基。

也可使用水作为增链剂。在这种情况下，水以相对于游离异氰酸酯基大致过量的量存在，由于水既起分散介质作用又起增链剂作用，这些比例是不适用的。

用来制备本发明聚氨酯的水分散体的反应物也可含有链终止剂。任选的链终止剂控制聚氨酯的分子量，其可以在预聚物转化之前、期间或之后加入。

合适的链终止剂包括每分子平均官能度为 1，即每分子的伯胺氮或仲胺氮或醇氧的数目平均为 1 的胺或醇。所需的官能度可通过使用伯氨基或仲氨基而获得。所述胺或醇通常是芳族、脂族或脂环族的，且含有 1～30 个，优选 2～15 个，更优选 2～10 个碳原子。

用作链终止剂的优选单醇包括 C_1-C_{18} 烷基醇，如正丁醇、正辛醇和正癸醇、正十二烷醇、硬脂醇和 C_2-C_{12} 氟化醇，更优选 C_1-C_6 烷基醇，如正丙醇、乙醇和甲醇。

与异氰酸酯反应的任何伯单胺或仲单胺可用作链终止剂。脂族伯单胺或仲单胺是优选的。可用作链终止剂的单胺的例子包括但不限于丁胺、己胺、2-乙基己胺、十二烷胺、二异丙醇胺、硬脂胺、二丁胺、二壬胺、二(2-乙基己基)胺、二乙胺、二(甲氧基乙基)胺、N-甲基硬脂胺和 N-甲基苯胺。更优选的异氰酸酯活性链终止剂是二(甲氧基乙基)胺。

当使用醇链终止剂时形成氨基甲酸酯端基；当使用胺链终止剂时形成脲端基。在本文中这两种结构被称为“聚氨酯”。

链终止剂和增链剂可作为混合物或作为在 NCO-预聚物中顺序加入的形式一起使用。

以当量为基准计，增链剂/链终止剂的用量应近似等于预聚物中的游离异氰酸酯基的量，增链剂中的活性氢与预聚物中的异氰酸酯基之比优选为约0.6:1～约1.3:1，更优选为约0.6:1～约1.1:1，更加优选为约0.7:1～约1.1:1，甚至更加优选为约0.9:1～约1.1:1。任何不用胺或醇增链/或封端的异氰酸酯基将与如上所述的起增链剂作用的水反应。

中和

当聚氨酯的潜在阳离子或潜在阴离子基团被中和时，它们对聚合物提供亲水性，能更好地使聚合物稳定地分散在水中。中和步骤可在以下时间进行:(1)在通过处理含有潜在离子基团的组分形成聚氨酯之前，或(2)在聚氨酯形成之后，但在分散聚氨酯之前，或(3)与分散体的制备同时进行。中和剂和潜在离子基团之间的反应可在搅拌反应混合物的条件下于约20°C～约150°C，但通常在低于约100°C，优选约30°C～约80°C，更优选约50°C～约70°C的温度下进行。

为了具有稳定的分散体，必须存在足量的离子基团 (例如中和的可离子化基团)，以使所得的聚氨酯将保持稳定地分散在水性介质中。通常，将至少约70%，优选至少约80%的酸基中和为相应的羧酸盐基。或者，聚氨酯中的阳离子基团可以是季铵基团 ($-NR_3Y$，其中 Y 是单价阴离子，如氯离子或羟基)。

用于将酸基转化为盐基的合适的中和剂包括叔胺、碱金属阳离子和氨。这些中和剂的例子公开于前文引入的US4701480，以及US4501852中。优选的中和剂是三烷基取代的叔胺，如三乙胺、三丙胺、二甲基环己基胺和二甲基乙基胺，以及碱金属阳离子（如钠或钾）。取代的胺也是有用的中和剂，如二乙基乙醇胺或二乙醇甲胺。

中和可在该过程的任何点进行。典型步骤包括将预聚物至少一定程度地中和，然后在另外的中和剂的存在下于水中对其进行增链/链终止。

成品是聚氨酯颗粒的稳定水分散体，其固体含量为最高约60重量%，优选为约15～约60重量%，更优选为约30～约40重量%。但是，总是可能将该分散体稀释到所需的任何最小固体含量。

分散体制备

根据本发明，术语“水性聚氨酯分散体”表示含有氨基甲酸酯基的聚合物的水分散体，如同该术语被本领域普通技术人员所理解的。这些聚合物还优选将亲水性官能团结合至保持聚合物在水（水性赋形剂）中的稳定分散体所需的程度。基于水分散体的本发明组合物包含含有水的连续相，以及含有聚氨酯的分散相。

在形成所需的聚氨酯后，优选在以上讨论的溶剂的存在下，需要时，可调节 pH，以确保可离子化基团转化为离子基团（中和）。例如，如果优选的二羟甲基丙酸是用于制备聚氨酯的离子或可离子化成分，则加入足量含水碱以将羧基转化为羧酸根阴离子。

通过加入水完成转化至水分散体。如果需要，然后可在减压下通过蒸馏部分或基本上完全除去溶剂。以分散体的总重量为基准计，水分散体的总固体含量优选为约 5 重量%～约 70 重量%，更优选为约 20 重量%～约 40 重量%。

如果需要，可在分散体中加入表面活性剂以提高稳定性。表面活性剂可以是阴离子、阳离子或非离子型。表面活性剂（如果使用）的量优选为约 0.1 重量%～约 2 重量%。优选的表面活性剂的例子是十二烷基苯磺酸盐或 TRITON X（陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI)）。

成品是固体含量为最高约 70 重量%，优选为约 10 重量%～约 60 重量%，更优选为约 20 重量%～约 45 重量%的稳定的水性聚氨酯分散体。但是，总是可能将该分散体稀释到所需的任何最小固体含量。所得的分散体的固体含量通过将样品在烘箱中于 150°C 干燥 2 小时并比较干燥前后的重量来确定。粒度通常低于约 1.0 微米，优选为约 0.01～约 0.5 微米。平均粒度应小于约 0.5 微米，优选为约 0.01～约 0.3 微米。小粒度增强分散粒子的稳定性。

交联

在聚氨酯中有一些交联是在本发明的范围内。

实现聚氨酯交联的方式通常依赖于具有 3 个或更多个官能反应位点的聚氨酯（原料和/或中间体）的至少一种组分。3 个（或更多个）反应位点中的每一个的反应将产生交联的聚氨酯（3-维基质）。当在每种活性组分上只存在两个反应位点时，只能产生线型（即使可能高分子量）聚氨酯。交联技术的例子包括但不限于以下：

异氰酸酯活性部分至少具有 3 个活性基，例如多官能胺或多元醇；

异氰酸酯具有至少 3 个异氰酸酯基；

预聚物链具有至少 3 个反应位点，所述反应位点可通过不同于异氰酸酯反应的反应（例如与氨基三烷氧基硅烷反应）而反应；

在其使用前在聚氨酯中加入具有至少 3 个反应位点的反应性组分，例如三官能环氧交联剂；

加入具有噁唑啉官能团的水分散性交联剂；

合成具有羰基官能团的聚氨酯，然后加入二酰肼化合物；以及

这些交联方法的任意组合及相关领域普通技术人员已知的其它交联方法。

还应理解，这些交联组分只可能以总活性官能度的一（小）部分加入聚氨酯。例如，当加入多官能胺时，也可以存在单官能胺和二官能胺，用于与异氰酸酯反应。多官能胺可以是胺中的较少部分。

需要时可通过加入的分散剂或乳化剂来提高交联聚氨酯的乳液/分散体的稳定性。

当需要交联时，如通过 THF 不溶物（insolubles）测试所测定的，聚氨酯中的交联下限为约 1%或更大，优选为约 4%或更大，更优选为约 10%或更大。

交联的量可通过标准四氢呋喃不溶物测试来测定。对于本文的定义来说，聚氨酯分散体的四氢呋喃(THF)不溶物通过在预先称重的离心管中将 1 克聚氨酯分散体和 30 克 THF 混合来测定。该溶液在 17000 转/分钟下离心 2 小时后，将顶层液体倒出，在管底部留下不溶解的凝胶。将该管放入烘箱并在 110°C 下干燥 2 小时后再对盛有不溶解凝胶的离心管进行称重。

聚氨酯的% THF 不溶物= (管和不溶解凝胶的重量- 管重量)/(样品重量*聚氨酯固体%)

实现聚氨酯中有效量的交联的另一种方法是选择具有可交联位点的聚氨酯，然后通过自交联和/或加入的交联剂使这些位点交联。自交联官能团的例子包括例如，可由上述某些原料得到的甲硅烷基官能团（自缩合），以及并入聚氨酯中的反应性官能团的组合，如环氧/羟基、环氧/酸和异氰酸酯/羟基。聚氨酯和互补交联剂的例子包括：(1)具有异氰酸酯反应位点(如羟基和/

或胺基)的聚氨酯和异氰酸酯交联剂，和(2)具有不反应的异氰酸酯基的聚氨酯和异氰酸酯活性交联反应物 (含有例如，羟基和/或胺基)。在聚氨酯中可加入互补的反应物使得在将其加入到配制物中之前可进行交联。

关于交联聚氨酯的进一步详细内容可参见例如 US20050215663A1。

成膜聚氨酯

对于根据本发明的一些应用，如唇膏/透明高光亮唇膏、指甲抛光剂和头发定型组合物，优选聚氨酯是成膜的。“成膜”表示聚氨酯在施用于表面之后，在施用条件下形成含有活性化妆品成分(不连续相)的粘附膜(连续相)。

具体聚氨酯在规定的施用条件下的成膜的能力可由本领域普通技术人员容易地确定不需要过度的实验。

活性化妆品成分

本发明的化妆品组合物除了水性赋形剂和聚氨酯离聚物之外还包含对使用者的身体(例如头发、指甲和/或皮肤)提供某些化妆益处的一种或多种活性化妆品成分。此类材料通常是相关化妆品领域的普通技术人员所熟知的，包括例如保湿剂、防汗剂、抗菌剂、防晒剂、驱虫剂、清洁剂、头发调理剂、头发定型剂、去头屑剂、头发生长促进剂、染料和颜料、麻醉剂、润滑剂、肥皂和香水。根据本发明的化妆品组合物有意用于表面(外部)应用。

各种各样的美容剂可用于本发明的化妆品组合物，其使用的程度为不影响在水性连续相中的聚氨酯的分散性。

活性化妆品成分(和如下所述的个人护理组合物的其它成分) 可通过它们提供的益处或通过它们的假定作用方式进行分类(包括多重类别)。但是，应理解有用于本文的活性化妆品成分(和其它成分)在一些情况下可提供多于一种益处或通过超过一种的作用方式起作用。因此，为了方便起见本文进行了分类，这些分类无意将活性成分限于所列一种或多种具体应用。

适合包含在根据本发明的组合物中作为活性化妆品成分的物质的例子包括如下：

(1)香水和日用香料(它们以香味的形式引起嗅觉反应)，和祛臭香水(它们除了提供香味反应以外还可降低体臭)；

(2)皮肤凉爽剂，如薄荷醇、乙酸薄荷酯、吡咯烷酮羧酸薄荷酯、N-乙基-对-薄荷烷-3-羧酰胺和薄荷醇的其它衍生物，它们以凉爽感觉的形式在皮肤上产生触觉反应；

(3)润肤剂，如肉豆蔻酸异丙酯、硅油、矿物油和植物油，它们以增加皮肤润滑性的形式产生触觉反应；

(4)除香水以外的祛臭剂，它们的作用是减少或消除在皮肤表面的微生物区系（特别是导致形成体臭的那些）的水平，所述祛臭剂包括祛臭剂的前体；

(5) 防汗剂活性成分，它们的作用是减少或消除在皮肤表面的排汗现象；

(6) 保湿剂，其通过加入水分或防止水分从皮肤蒸发使皮肤保持润湿；

(7)防晒剂活性成分，其保护皮肤和头发免受来自太阳的紫外线和其它有害光线；

(8)头发处理剂，其调理头发、清洁头发、疏通头发、用作定型剂、去头屑剂、头发生长促进剂、头发染料和颜料、头发香水、头发松散剂、头发漂白剂、头发保湿剂、发油处理剂和防卷曲（antifrizzing）剂；

(9)美容助剂，如粉末、颜料和着色剂；以及

(10)药剂。

皮肤有益剂的其它例子包括磨料；吸收剂；美容组分，如遮光剂和珠光助剂（如乙二醇二硬脂酸酯和 TiO_2 涂覆的云母）；精油；皮肤感觉剂（skin sensates）；化妆品和药物收敛剂，如丁子香油，薄荷醇、樟脑、桉树油、丁子香酚、乳酸薄荷酯和金缕梅馏出物；防痤疮剂，如间苯二酚、硫、水杨酸、过氧化苯甲酰、红霉素和锌；防结块剂；抗微生物剂，如丁基氨基甲酸碘代丙酯；抗氧化剂；化妆用杀生物剂；外用止痛剂；pH 调节剂，如柠檬酸、柠檬酸钠、琥珀酸、磷酸、氢氧化钠和碳酸钠；皮肤漂白剂和亮肤剂，如氢醌、曲酸、抗坏血酸、磷酸抗坏血酸酯镁和抗坏血酸葡糖胺；润肤剂和/或愈合剂，如泛醇以及诸如乙基泛醇的衍生物、芦荟、泛酸及其衍生物、尿囊素；没药醇和甘草酸二钾；视黄素（retinoids），如视黄醇棕榈酸酯；生育酚烟酸酯；皮肤处理剂；维生素和其衍生物；以及其它类似物质。

已将湿润剂描述为控制容器中和皮肤上的产品与空气之间的水分交换的试剂。还将湿润剂描述为防止皮肤干燥或增加皮肤顶层的水分含量的化合物（例如吸湿化合物）。一种潜在优选的湿润剂是如上所述的 PO3G（本身）。

合适的保湿剂包括疏水剂、亲水剂和它们的组合。保湿剂的例子是尿囊素、甘油、聚甲基丙烯酸甘油酯、泛醇、多元醇、神经酰胺、琉璃苣油（亚油酸）、生育酚（维生素 E）、生育酚亚油酸酯、聚二甲基硅氧烷、透明质酸、过氧系列石炭酸(peroxylinecarbolic acid)钠(PCA 钠)、小麦蛋白(例如月桂基二甲基铵羟丙基水解小麦蛋白)、头发角蛋白氨基酸、泛醇、樱草油、GLA 3 和其它鱼油(可包括例如ω-3 和ω-6 油和/或亚油酸)及亚麻籽油，和它们的混合物。也可使用其它保湿剂。

众多防晒剂适用于本发明的个人护理组合物。例子包括对氨基苯甲酸、其盐和其衍生物；邻氨基苯甲酸酯；水杨酸酯；肉桂酸衍生物；二羟基肉桂酸衍生物；三羟基肉桂酸衍生物；二亚苄基丙酮；二亚苄基乙酰苯；萘酚磺酸盐；二羟基萘酚酸（dihydroxynaphtholic acid）和其盐；香豆素衍生物；二唑；奎宁盐；喹啉衍生物；羟基和甲氧基取代的二苯甲酮；尿酸和 vilouric 酸；鞣酸和其衍生物；氨醌和二苯甲酮。根据本发明，以组合物的重量为基准计，有效量通常为约 0.01~约 10 重量%，优选为约 0.1~约 5 重量%。

通常，在祛臭剂-防汗剂组合物中的活性成分是碱式铝化合物。此类物质的例子是氯氢氧化铝（aluminum chlorhydroxide）、碱式溴化铝、碱式碘化铝或碱式硝酸铝，和碱式羟基氯化铝-羟基氯氧化氧锆（zirconyl hydroxy oxychloride）。

清洁剂通常是阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂。典型的阴离子表面活性剂是羧酸盐、磺酸盐、硫酸盐或磷酸盐，例如脂肪酸皂、月桂基硫酸盐和月桂基醚硫酸盐。阳离子表面活性剂的例子是衍生自脂肪酸和松香酸的脂族单胺、二胺和多胺；氧化胺；乙氧基化烷基胺和咪唑啉。非离子表面活性剂的例子是聚氧乙烯表面活性剂、烷基酚乙氧基化物、羧酸酯（例如单和二甘油酯）、聚氧乙烯酯和脂肪酸二乙醇胺缩合物。两性表面活性剂是含有上述阴离子和阳离子基团的组合的那些表面活性剂，特别是含有酸性羧

基和碱性氮基团的表面活性剂。典型的两性表面活性剂是咪唑啉和甜菜碱，例如月桂和肉豆蔻的咪唑啉和甜菜碱，以及酰氨基丙基甜菜碱。

在本发明的组合物中可存在各种药剂作为活性成分。非限制性的例子为防痤疮添加剂、抗蜂窝组织炎药（anti-cellulite agents）、抗组胺药、消炎药、抗菌剂、杀精子剂、消毒剂、抗真菌剂和抗病毒剂、以及局部麻醉剂。

活性成分的并入

如前文所指出，通常通过将活性化妆品成分加入水性聚氨酯分散体中来制备本发明的化妆品组合物。

对于可溶于分散体的水性赋形剂中的活性化妆品成分，可在标准的混合条件下加入这些成分，以便在混合 (或重新混合) 后形成具有基本上均匀组成的组合物。

对于不溶于分散体的水性赋形剂中的活性化妆品成分，优选聚氨酯离聚物充当分散剂/乳化剂，应在相关领域的普通技术人员已知的高剪切条件下进行混合。或者，可使用单独的分散剂/乳化剂。

例如，可使用本领域已知的任何常规研磨方法制备着色的分散体。大多数研磨加工使用包括第一混合步骤接着第二研磨步骤的两步法。该第一步骤包括将所有的组分，即颜料、水性分散体和任何任选的添加剂混合以提供共混的“预混物”。典型地，最后加入任何固体成分。通常在搅拌混合容器中完成混合，高速分散机(HSD)特别适合于混合步骤。第二步骤包括研磨预混物以制备着色分散体。优选地，通过介质研磨方法进行研磨，但是也可使用其它已知的研磨技术。可通过将介质（如氧化锆）加入到研磨机中在磨盘速度为 2000rpm~4000rpm 下完成研磨。可使用再循环研磨方法处理分散体，通过研磨机的流速通常为 200~500 克/分钟。可使用分步操作进行研磨。在完成研磨过程后，将分散体装入容器中，然后通常进一步例如使用本领域已知的常规过滤操作进行处理。可使用超滤技术对分散体进行处理，所述超滤技术将助溶剂和其它污染物、离子或杂质从分散体中去除。

通常，以化妆品组合物的重量为基准计，颜料（当颜料用作活性化妆品成分时）的含量为约 0.01 重量%~约 10 重量%，更优选为约 1 重量%~约 10 重量%。

优选所得产品是储存稳定的，这可以在样品于 70°C 的烘箱老化一周后进行评价。对于所得产品不是储存稳定（基本均匀一致的组分发生分离）的情况，应该用简单混合技术（优选低能量）如容器摇动来容易地恢复产品的一致性。

固化剂

根据本发明的固体/半固体组合物是认为在环境温度(25°C)下不能流动的那些。凝胶通常包括在半固体种类中。固体/半固体化妆品组合物的例子包括唇膏、棒状防汗剂、棒状睫毛和眼线等。

可通过将固化剂加入到聚氨酯离聚物和美容剂的水分散体中制备固体。

固化剂包括例如各种蜡、树胶和胶凝剂。

可使用纤维素胶作为固化剂。例如，US2003/0198616A1 描述了皮肤保湿凝胶，其中水溶性羟基烷基纤维素聚合物通常起着使组合物胶凝和形成防潮层以降低经表皮水分损失的双重作用。优选的纤维素胶包括水溶性羟基烷基纤维素聚合物，如羟基甲基纤维素、羟基乙基纤维素和羟基丙基纤维素。已用于接触皮肤化合物的其它增稠剂包括金合欢胶、琼脂、海藻酸盐、角叉菜胶、黄蓍胶、黄原胶、胶原、羧基聚亚甲基、甘油单硬脂酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯酰胺。

其它成分

还可将填料、增塑剂、硅溶胶、其它聚合物分散体和已知的流平剂、湿润剂、消泡剂、稳定剂、防腐剂和已知用于所需的最终用途的其它添加剂掺混入该分散体中。

表面活性剂可用于本发明的化妆品组合物。典型的表面活性剂公开于 US2003/0007939A1。

虽然聚氨酯离聚物优选可在不加入任何乳化剂或表面活性剂的情况下分散在连续水性介质中，但是在本发明许多优选实施方式中可使用另外的乳化剂。可使用极大多数批准用于化妆品用途的乳化剂。实用的乳化剂包括非离子、阴离子、阳离子或两性离子型乳化剂及其共混物。合适的乳化剂公开于 US3755560 和 US4421769 中。例子是聚乙二醇 20、失水山梨醇单月桂酸

酯 (Polysorbate 20)、硬脂基聚乙二醇 20 醚(Brij 78， Steareth 20)、月桂醇的聚乙二醇醚(Laureth 23)、聚山梨酸酯 80(Tween 80)和卵磷脂。

化妆品组合物中的其它常用成分包括防腐剂，其可选自本领域已知和市售的许多制剂。例子包括苄醇、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、DMDM 乙内酰脲、甲基氯代异噻唑啉（methylchloroisothiaoline）、甲基异噻唑啉酮、咪唑烷基脲苯氧基乙醇、苯甲酸钠和苯甲酸。常使用 EDTA 及其盐，以进一步增强防腐性。

虽然诸如上述那些的添加剂无限制性地包含在组合物中可能是有益的，但是以组合物的重量为基准计，这些添加剂的总量通常为最高约 8.0 重量%，优选为最高约 3.0 重量%。

众所周知的药理上可接受的有机助溶剂也可用于本发明的化妆品组合物，不过优选此类组合物基本上不含有机助溶剂。

产品形式

基于水性聚氨酯分散体的化妆品组合物一般呈膏、乳液、泡沫、凝胶、露、软膏、气溶胶等形式。因此组合物可以呈各种各样的产品类型。这些包括但不限于溶液、露、乳液、膏、凝胶、棒、喷雾剂、软膏、糊、泡沫、摩丝、香波等。使用这些组合物的产品包括但不限于护肤产品、祛臭剂、防汗剂、驱虫剂、麻醉剂、香波、头发调理剂、防晒（sun care）产品、淋浴凝胶、肥皂、美发胶、发用去屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、抗头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物、润滑凝胶组合物、皮肤清洁组合物、指甲抛光组合物和皮肤着色组合物。

最常用的化妆产品含有并入递送赋形剂中的活性成分。通过化妆品活性成分或通过赋形剂本身在施用部位（大多数情况下在皮肤、指甲或头发上）来获得化妆产品的所需效果。借助于赋形剂（即充当载体的赋形剂）将活性成分递送至要获得所需效果的施用部位。

主要类型的个人护理赋形剂最常见分成以下几类：(a)溶液；(b)乳液，水包油型和和油包水型；包括露和膏；(c)悬浮体；(d)凝胶；和(e)固体和半固体，包括棒状产品。个人护理用品及化妆品赋形剂的广泛讨论可见前文并

入的 Handbook of Cosmetic Science and Technology，第二版，M Paye, A. O. Barel 和 H. I. Maibach 编，99-123 页(2005)。

凝胶

根据本发明的“凝胶”是其中分散相与连续相合并以形成粘稠、冻胶状产品的胶体。

根据本发明的凝胶可以是水性或非水性的。凝胶通常除了聚氨酯和化妆品添加剂的水分散体以外还将包含如上所述的胶凝剂。凝胶的赋形剂通常还包含一些溶剂（优选水）。

凝胶（特别是水性凝胶）在个人护理产品中变得日益流行。例子包括但不限于护肤产品、化妆品、牙膏、祛臭剂、防汗剂、驱虫剂、麻醉剂、香波、头发调理剂、防晒产品、淋浴凝胶、肥皂、头发定型胶、发用去屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发组合物、头发漂白剂组合物、抗头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物、润滑凝胶组合物、杀精子凝胶组合物和皮肤清洁组合物。

乳液

广泛使用乳液作为化妆产品。“乳液”指用小百分比的物质（称为乳化剂）将两种或更多种不溶混液体保持在悬浮体中而形成的稳定的混合物，所述乳化剂可以是非离子的、阴离子的、阳离子的或两性离子的。在水包油型乳液的情况下，油相是内相或分散相，水相是外（连续）相或载体相。

如果乳液是液体（环境温度下可流动），则它们通常称为露。膏是（在环境温度下）以基本上不流动的形式存在的乳液。通常膏由于其比露的稠度更大在重力下不能流过小孔。乳液的稠度或粘度取决于数个因素，包括内相与外相之比，油相的类型，连续相中是否有增稠剂存在。

水包油型的两相乳液护肤制剂（如露和膏）是化妆品领域中熟知的并可用于本主题发明。三相乳液组合物，如 US4254105 公开的水包油包水型也有用于本主题发明。通常，此类三相乳液含有水、润肤剂和乳化剂作为基本成分。如 US4960764 所公开的包含硅氧烷包水包油型液体乳液组合物的三重乳液载体体系也有用于本主题发明。

用于乳液，也可用于助溶剂的油包括烃油和蜡（例如矿脂、矿物油、微晶蜡、聚亚烷基、石蜡、角苷脂、地蜡、聚乙烯、全氢化角鲨烯、聚α-烯烃、氢化聚异丁烯和它们的组合）以及硅氧烷（例如含聚氧乙烯或聚氧丙稀侧链的聚二甲基硅氧烷、二甲基聚硅氧烷、二乙基聚硅氧烷、混合的 C1- C30 烷基聚硅氧烷、苯基聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷醇及其组合）。优选的是非挥发性硅氧烷，其选自聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷醇、混合的 C1- C30 烷基聚硅氧烷及其组合；脂肪酸衍生物、胆固醇、胆固醇衍生物、二甘油酯和三甘油酯（例如蓖麻油、大豆油、衍生大豆油（如马来酸化大豆油）、葵花油、棉籽油、玉米油、核桃油、花生油、橄榄油、鳕鱼肝油、杏仁油、鳄梨油、棕榈油、芝麻油、植物油和植物油衍生物、葵花籽油、椰子油和衍生椰子油、棉籽油和衍生棉籽油、霍霍巴油、可可脂和它们的组合，以及已部分或完全氢化的上述油中的任一种）、乙酰甘油酯（例如乙酰化单甘油酯）、烷基酯、烯基酯（例如肉豆蔻酸油醇酯、硬脂酸油醇酯、油酸油醇酯及其组合）、羊毛脂及其衍生物（例如羊毛脂、羊毛脂油、羊毛蜡、羊毛脂醇、羊毛脂脂肪酸、羊毛脂酸异丙酯（isopropyl lanolate）、乙酰化羊毛脂、乙酰化羊毛脂醇、羊毛脂醇亚油酸酯、羊毛脂醇蓖麻酸酯、羟基化羊毛脂、氢化羊毛脂及其组合）、蜡酯（例如峰蜡和峰蜡衍生物、鲸蜡、肉豆蔻酸肉豆蔻酯、硬脂酸硬脂酯及其组合）、固醇和磷脂、和它们的组合。烷基酯的例子包括脂肪酸异丙酯和长链脂肪酸的长链酯，例如，SEFA (脂肪酸蔗糖酯)、季戊四醇酯、芳族单酯、二酯或三酯、蓖麻酸十六烷酯、棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、蓖麻酸十六烷酯和蓖麻酸硬脂酯。其它例子包括月桂酸己酯、月桂酸异己酯、棕榈酸异己酯、油酸癸酯、油酸异癸酯、硬脂酸十六烷酯、硬脂酸癸酯、异硬脂酸异丙酯、己二酸二异丙酯、己二酸二异己酯、己二酸二(十六烷)酯、癸二酸二异丙酯、酰基异壬酸酯（acyl isononanoate）、乳酸月桂酯、乳酸肉豆蔻酯、乳酸十六烷酯及其组合。其它合适的油还包括乳的三甘油酯（例如羟基化乳甘油酯）和多元醇脂肪酸聚酯。植物蜡，如巴西棕榈蜡和小烛树蜡；固醇，如胆固醇、胆固醇脂肪酸酯；和磷脂，如卵磷脂及衍生物、鞘脂、神经酰胺、鞘糖脂，及它们的组合也是有用的。

水包油型乳液广泛用于化妆产品，优选作为护肤产品、皮肤保湿剂、化妆品、祛臭剂、防汗剂、驱虫剂、麻醉剂、药剂、头发调理剂、防晒产品、肥皂、发用去屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、抗头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物和剃须产品组合物。

悬浮体

本发明的再一方面是包含悬浮体的个人护理组合物。悬浮体由分散在液体和半固体介质中的固体粒子组成。通过降低粒度和/或增加载体相粘度使储存期间的沉降达到最小。悬浮体的一般用途与以上关于水包油型乳液所列举那些的基本相同。

（半）固体（除凝胶以外）

固体递送赋形剂通常铸造为如棒的细长形式。通过在皮肤上摩擦该棒可以递送各种个人护理成分。例子是唇膏和棒状防汗剂/祛臭剂。有数种方式获得固体棒性能，如蜡、颜料和油的混合物；通常用硬脂酸钠固化的基于水性丙二醇和/或醇混合物的溶液；用脂肪醇（例如硬脂醇）胶凝的由高沸点硅氧烷组成的基质。优选地，固化剂选自蜡和硬脂酸钠。

固体棒配方最常用于唇膏、防汗剂/祛臭剂、皮肤保湿剂、美容剂、驱虫剂、防晒产品、肥皂和其它皮肤清洁组合物、皮肤卫生洗涤剂、剃须产品组合物、皮肤清洁组合物和麻醉剂。

其它形式

应注意，上述液体赋形剂中的大部分可以呈泡沫的形式，所述泡沫是气体在液相中的分散体。该气体小球可以具有从胶态到宏观（如肥皂泡）的任何尺寸。典型的液体泡沫是用于剃须膏等的那些泡沫。

液体或固体赋形剂体系也可以作为气溶胶施用。“气溶胶”指液体或固体粒子在气体中的悬浮体。粒子常在胶体尺寸范围内。包括细喷雾剂（香水、杀虫剂、吸入剂、防汗剂等）。通过将组分与压缩气体一起放置在容器（弹状储气瓶（bomb））中来制备各种悬浮体。当阀门打开时，气体的压力使混合物以细喷雾（气溶胶）形式释放。例子是香水、祛臭剂、剃须膏等。推进剂气体可以是例如烃（丙烷、异丁烯）、氯氟烃、二氧化碳或一氧化二氮。

实施例

使用 NMR 波谱法，通过端基分析测定数均分子量(Mn)。

通过 GPC 测定多分散性(Mw/Mn)。

颜色按照 ASTM D-1209 测定为 APHA 值 (铂-钴体系) 。

除非另有说明，所有百分数、份数等都以重量计。

实施例 1

本实施例说明从聚三亚甲基醚二醇、异佛尔酮二异氰酸酯和二羟甲基丙酸离子反应物制备基本上无有机溶剂的聚氨酯和分散体，该二羟甲基丙酸离子反应物在用二胺和多胺的组合转化后进行增链。

在 2 升反应器中装有 201.11 克 PO3G (Mn 为 2000)并在真空下将其加热到 100°C 直到内容物含有小于 500ppm 水。将该反应器冷却到 40°C，加入丙酮(99 克)和 0.13 克二月桂酸二丁基锡催化剂。经 1 小时加入 53.01 克异佛尔酮二异氰酸酯，并用 2.6 克无水丙酮漂洗。使该反应在 50°C 下继续进行 2.5 小时，然后测得 NCO 重量%为低于 3.5%。加入二羟甲基丙酸(12.98 克)和三乙胺(8.82 克)，接着用无水丙酮 (3.16 克)漂洗。该反应在 50°C 保持 2 小时，测得 NCO 重量%为低于 0.6%。在加入 575 克水，立即接着加入乙二胺(7.52 克)和三亚乙基四胺(36.6 克)的同时，在高速混合下使所得的聚氨酯溶液转化。在 70°C 减压下蒸馏出丙酮。

所得的基于 PO3G 的聚氨酯分散体具有 13.4 厘泊的粘度，30.2 重量%固体，滴定的酸值为 17.6 毫克 KOH/克固体，平均粒度为 37 纳米（其中 95% 低于 63 纳米）。

实施例 2 — 可流动的唇膏/透明高光亮唇膏配方

聚氨酯分散体	95 克
颜料	1～2 克
甘油	1～3 克

实施例 3 — 可流动的唇膏/透明高光亮唇膏配方

聚氨酯分散体 90～98重量%

枣红云母颜料 1～5重量%

1,3-丙二醇 1～5重量% (优选源自生物)

实施例 4 — 可流动的护发用品配方

聚氨酯分散体 5～20重量%

二乙醚 25～35重量%

乙醇 0～25重量%

去离子水 30～60重量%