

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 13/00

A61K 31/74 A61K 7/02

C08K 5/01



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192410.4

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1124877C

[22] 申请日 1997.2.19 [21] 申请号 97192410.4

[30] 优先权

[32] 1996.2.20 [33] US [31] 60/011,863

[86] 国际申请 PCT/US97/02090 1997.2.19

[87] 国际公布 WO97/29842 英 1997.8.21

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.20

[71] 专利权人 潘佐勒产品公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 D·S·莫里森

[56] 参考文献

US4164563A 1979.08.14 A61K31/745

US5221534A 1993.06.22 A61K31/74

审查员 赵 明

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 3 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 固态和半固态烃类凝胶及其用途

[57] 摘要

一种固态或半固态烃类凝胶，包括：a) 一种固态或半固态的烃；和 b) 至少一种选自三嵌段共聚物、星形嵌段共聚物、多嵌段共聚物、二嵌段共聚物和这些聚合物的混合物的嵌段共聚物。烃类凝胶可用作伤口的软膏、止痛药膏或药膏。烃类凝胶中可含有药物成分以将这些成分用于创伤、烧伤或损伤上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在物体过热下不会流动或滴下的固态或半固态烃类凝胶,它基本上由下列组成:

5 a)一种合成或天然的固态或半固态的烃,该烃在 25℃下呈固态或半固态,该烃选自石蜡、矿脂、地蜡、植物油蜡、聚乙烯蜡、微晶蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡及其混合物;所述烃中溶解了;

 b)至少一种选自三嵌段共聚物、星形嵌段共聚物、多嵌段共聚物、二嵌段共聚物和这些聚合物的混合物的嵌段共聚物;

10 其中所述烃类凝胶包含 1 至 50%重量含量的所述聚合物,和维持固态或半固态凝胶形式足够量的所述烃,固态或半固态烃的所述含量为 20%至 95%重量,而且所述三嵌段共聚物选自线型 ABA 嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物和苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯(SEB-S)嵌段共聚物,所述二嵌段共聚物选自苯乙烯-乙烯丙烯(S-EP)、苯乙烯-乙烯丁烯(S-EB)、苯乙烯-丁二烯(SB)和苯乙烯-异戊二烯(SI)嵌段共聚物,所述凝胶还任选含有:

 一种或多种选自下列的添加剂:

 1)含有 0.1-10%重量的抗氧化剂、稳定剂、香料或着色剂的功能性组分;

20 2) 0.1-10%重量的抗菌剂、抗生素、杀真菌剂、抗病毒剂、麻醉剂、治疗成分或中药;和

 3) 0.1-10%重量的维生素、抗氧化剂、液态或固态润肤剂、凝血剂、愈合剂、伤口吸附剂或防止绷带与皮肤或伤口部位粘结的添加剂;

 其中所述凝胶不会在物体过热期间流动或滴下,所述添加剂不会沉积或从凝胶中分离出来。

25 2. 根据权利要求 1 所述的固态或半固态烃类凝胶,其中嵌段共聚物包含三嵌段共聚物和二嵌段共聚物的混合物。

 3. 根据权利要求 1 所述的固态或半固态烃类凝胶,其中所述至少一种嵌段共聚物包含三嵌段共聚物。

30 4. 根据权利要求 1 所述的固态或半固态烃类凝胶,其中所述至少一种嵌段共聚物包含二嵌段共聚物。

 5. 根据权利要求 1 所述的固态或半固态烃类凝胶,其中凝胶还包含一种或多种所述抗氧化剂、稳定剂、香料或着色剂。

6. 根据权利要求1所述的固态或半固态烃类凝胶, 其中凝胶还包括0.1-10%重量的所述一种或多种抗菌剂、抗生素、杀真菌剂、抗病毒剂、麻醉剂、维生素、抗氧化剂、润肤剂、凝血剂、愈合剂、吸附剂或防止绷带与皮肤或伤口部位粘结的添加剂。

5 7. 一种用于治疗创伤、烧伤或损伤的外用药组合物, 它包括一种在物体过热下不会流动或滴下的固态或半固态烃类凝胶, 所述组合物含有由下列组分形成的凝胶:

a) 一种合成或天然的固态或半固态烃, 该烃在25℃下呈固态或半固态, 该烃选自石蜡、矿脂、地蜡、植物油蜡、聚乙烯蜡、微晶蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡及其混合物; 所述烃中溶解了;

10 b) 至少一种选自三嵌段共聚物、星形嵌段共聚物、多嵌段共聚物、二嵌段共聚物和这些聚合物的混合物的嵌段共聚物;

其中所述烃类凝胶包含1至50%重量含量的所述聚合物, 和维持固态或半固态凝胶形式足够量的所述烃, 所述固态或半固态烃的所述含量为20%至95%重量,

15 而且所述三嵌段共聚物选自线型ABA嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物和苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯(S-EB-S)嵌段共聚物, 所述二嵌段共聚物选自苯乙烯-乙烯丙烯(S-EP)、苯乙烯-乙烯丁烯(S-EB)、苯乙烯-丁二烯(SB)和苯乙烯-异戊二烯(SI)嵌段共聚物;

该组合物还含有一种或多种选自下列的添加剂:

20 1) 0.1-10%重量的抗菌剂、抗生素、杀真菌剂、抗病毒剂、麻醉剂、治疗成分或中药; 和

2) 0.1-10%重量的维生素、抗氧化剂、液态或固态润肤剂、凝血剂、愈合剂、伤口吸附剂或防止绷带与皮肤或伤口部位粘结的添加剂; 以及任选地一种或多种含有0.1-10%重量的抗氧化剂、稳定剂、香料或着色剂的功能性组分; 其中所述
25 凝胶不会在物体过热期间流动或滴下, 所述添加剂不会沉积或从凝胶中分离出来。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中嵌段共聚物包含三嵌段共聚物和二嵌段共聚物的混合物。

9. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述至少一种嵌段共聚物包含二嵌段
30 共聚物。

10. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述至少一种嵌段共聚物包含三嵌段共聚物。

11. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中组合物还包含 0.1-10% 重量的一种或多种抗氧化剂、稳定剂、香料或着色剂。

12. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中烃占组合物重量的 20-95%, 共聚物占组合物重量的 1-25%。

5 13. 一种在物体过热下不会流动或滴下的固态或半固态烃类凝胶, 它基本上由下列组成:

a) 一种合成或天然的固态或半固态的烃, 该烃在 25°C 下呈固态或半固态, 该烃选自石蜡、矿脂、地蜡、植物油蜡、聚乙烯蜡、微晶蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡及其混合物; 所述烃中溶解了;

10 b) 至少一种选自三嵌段共聚物、星形嵌段共聚物、多嵌段共聚物、二嵌段共聚物和这些聚合物的混合物的嵌段共聚物;

其中所述烃类凝胶包含 1 至 50% 重量的所述聚合物, 和维持固态或半固态凝胶形式足够量的所述烃, 所述固态或半固态烃的所述含量为 20% 至 95% 重量, 而且所述三嵌段共聚物选自线型 ABA 嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物和苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯(SEB-S)嵌段共聚物, 所述二嵌段共聚物选自苯乙烯-乙烯丙烯(S-EP)、苯乙烯-乙烯丁烯(S-EB)、苯乙烯-丁二烯(SB)和苯乙烯-异戊二烯(SI)嵌段共聚物; 和

(c) 一种或多种选自下列的添加剂:

过氧化物和角质分离剂;

20 其中所述凝胶不会在物体过热期间流动或滴下, 所述添加剂不会沉积或从凝胶中分离出来。

14. 根据权利要求 13 所述的凝胶, 其中添加剂是过氧化物。

15. 根据权利要求 13 所述的凝胶, 其中添加剂是角质分离剂。

16. 根据权利要求 15 所述的凝胶, 其中角质分离剂是水杨酸。

25 17. 根据权利要求 1 所述的凝胶, 其中固态或半固态烃在 25°C 下是固体。

18. 根据权利要求 7 所述的外用药组合物, 其中固态或半固态烃在 25°C 下是固体。

固态和半固态烃类凝胶及其用途

- 5 本发明要求了美国专利临时申请 No. 60/011,863(1996 年 2 月 20 日提交)的优先权。

发明领域

- 10 本发明涉及固态烃类凝胶产品，更具体地涉及固态烃类凝胶产品及其在各应用中的新用途。

背景技术

- 各种凝胶产品是已有技术中已知的。例如申请人受让方的美国专利 No. 5,221,534 公开了含有一种或多种卫生而美观的辅助组分的凝胶组合物，其中凝胶
15 包含一种烃油和至少两种选自二嵌段和三嵌段聚合物的不同聚合物的共混物。该专利所公开的烃油的特点是，它可在 0 °C 至高达约 200 °C 温度范围的几乎所有应用中保持液态。

- 美国专利 No. 4,164,563(Chang)公开了局部敷在皮肤的组合物，组合物是吸留油脂性粘稠基质(greasy occlusive viscous base)，它是 40-90%的油脂粘稠基料和
20 10-60%形成软膏的无刺激性固态粉末的混合物。组合物中也可包含其它成分如着色剂，组合物也可含有增稠剂，它可以是未硫化的弹性体嵌段聚合物。

- 国际申请 PCT No. W88/00603(1988 年 1 月 28 日公布，Francis 等)公开了被描述成凝胶或充凝胶液体的聚合物组合物的嵌段共聚物，它是含有较硬的嵌段和较有弹性的嵌段的嵌段共聚物的混合物。这些嵌段共聚物包括苯乙烯-二烯嵌段共聚物，它可以是二嵌段或三嵌段共聚物。该专利中提及的填充剂液体是烃油如石
25 蜡油或环烷油，合成油如聚丁烯或聚丙烯，及其混合物。

已公布的欧洲专利申请 No. 224,389 揭示了苯乙烯-二烯嵌段共聚物组合物，它是三嵌段共聚物和烃油的混合物。文中指出这些材料可用作密封材料。

- 30 本发明提供了固态烃类产品，它是一种有已有技术预计不到的用途的新组合物。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种新的固态烃类凝胶产品和用其制成的制品。

本发明另一个目的是提供一种制备有用的固态烃类凝胶产品的方法。

本发明的其它目的和优点可从下面的描述中明显看出。

- 5 为满足上述目的和优点，本发明提供了一种固态烃类凝胶产品，其制备方法和用其制得的制品。固态烃类凝胶包括 a)一种固态或半固态烃，和 b)至少一种选自 1)三嵌段共聚物、2)星形嵌段共聚物、3)多嵌段共聚物、4)二嵌段共聚物或 5)这些聚合物的混合物的嵌段共聚物。

10 发明详述

- 本发明涉及一种新的固态烃类凝胶产品，它可用于许多领域来制成新的意想不到的制品。产品在室温下(25℃)下是固态或半固态，它从一含有聚合物、固态或半固态烃类产品和任选的一种油的组合物制得。因此，固态烃类凝胶包含 a)一种固态或半固态的烃，和 b)至少一种选自 1)三嵌段共聚物、2)星形嵌段共聚物、
15 3)多嵌段共聚物、4)二嵌段共聚物或 5)这些聚合物的混合物的嵌段共聚物。

- 这些固态或半固态烃类是在室温下(即 25℃)至少呈半固态(最好呈固态)的烃类材料。合适的固态烃的例子包括石蜡、矿脂、合成蜡、地蜡(石蜡)、植物油蜡、聚乙烯蜡、微晶蜡、天然蜡如巴西棕榈蜡、蜂蜡等。因此，这种固态烃类包括石油基和非石油基的固态烃。

- 20 组合物中还任意地包含一种液态烃如石蜡油，以改变凝胶的软化点。为了这个目的，组合物中也可包含树脂。

- 在组合物中，固态烃类凝胶的聚合物总含量在 0 至约 50%(重量)范围内，最好在约 0.05 至约 35 % (重量)范围内。特别佳的组合物的聚合物总含量约为 1 至 25 % (重量)。

- 25 因而，固态烃可占组合物的 0 至约 99 % (重量)，较佳的为组合物的约 20 至 95 % (重量)。

- 如所述的，可加入油、树脂等来改变凝胶的软化点。当加入这些油或树脂时，它们加入的量在约 5-75 % (重量)范围内。固态凝胶中也可包括最高可达 75%的其它烃基的材料如酯类。也可加入约 0.1-10 % (重量)的其它功能性组分，例如，抗
30 氧化剂、稳定剂、香料或着色剂等。

通过在常压条件下加热固态或半固态烃类形成一熔融物，然后加入聚合物搅拌，可制得凝胶。保持加热和搅拌直至聚合物溶解在烃内。

然后可任意地加入任何附加的材料或组分，这最好在凝胶冷却的同时进行。

本发明中所用的较佳的聚合组分是二嵌段或三嵌段型的，更佳的是单独的三嵌段聚合物或二嵌段和三嵌段聚合物的混合物。当用二嵌段共聚物和三嵌段共聚物的混合物作为聚合物组分时，混合物可含有约 0.1 至 99.9 % (重量)的二嵌段共聚物 5 和 99.9 至 0.1 % (重量)的三嵌段共聚物。

本发明中所用的每种二嵌段、三嵌段、星形嵌段和/或多嵌段共聚物至少有两个热力学上不相容的链段。关于聚合物热力学上不相容的术语是指聚合物至少有两个不相容的链段，例如，至少一个硬段和一个软段。通常，在三嵌段共聚物中，嵌段关系是一个硬段、一个软段、一个硬段，或是 A-B-A 型共聚物。另一方面，10 二嵌段共聚物是 A-B 型共聚物，且按硬段和软段顺序。多嵌段和星形嵌段共聚物可含有任何形式的硬段和软段的组合，只要有硬和软的特性即可。这种聚合物在美国专利 No. 5,221,534 中有充分描述。

可特别用来制成本发明的组合物的市售的热塑性橡胶型聚合物由 Shell Chemical Company 以 Kraton® 的商标出售。Kraton® 橡胶聚合物被描述成有不寻常的高强度和低粘度性能组合的弹性体，它有独特的线型二嵌段、三嵌段和星形共聚物的分子结构。据称，每种 Kraton® 橡胶分子由苯乙烯单体单元和橡胶单体15 和/或共聚单体单元的嵌段链段组成。每个嵌段链段可由 100 或更多个单体或共聚单体单元组成。三嵌段共聚物最常见的结构是上述的线型 ABA 嵌段类型；苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)，它们是 Kraton® D 橡胶20 系列。

这种通用型的第二种聚合物是 Kraton® G 系列。这种共聚物含有苯乙烯-乙烯丁烯-苯乙烯型(S-EB-S)结构。Kraton® G 系列在本发明实践中是较佳的，因为该系列的共聚物是氢化的，因此热稳定性更佳；就是说，在 G 系列聚合物与烃混合时更不易发生分解(而 D 系列聚合物在橡胶嵌段中有不饱和部分)。

25 Kraton® 橡胶分子的 ABA 结构有聚苯乙烯末端嵌段和弹性体中间嵌段。该系列的聚合物可作为粘合剂、密封剂和涂层、用于道路和屋面材料的沥青改性、聚合物改性、热固改性和油改性中的配料组分或添加剂，其包括用作粘度指数改进剂、润滑脂和凝胶。

较佳的三嵌段聚合物是 Kraton® G 型的三嵌段聚合物，尤其佳的是 Kraton® 30 G-1650。Kraton®-1650 是 SEBS 型三嵌段共聚物，它的比重约为 0.91，其拉伸强度经 ASTM 方法 D-412(拉伸夹头试验机分离速度为 10 英寸/分钟)测得约为 500psi。据生产商称，Kraton® G-1650 中苯乙烯对橡胶的含量比约为 29：71，

布洛克菲尔德粘度(Brookfield viscosity)约为 8000 厘泊(甲苯溶液, 77°F, 25%w)。肖氏 A 硬度(Shore A hardness)约为 75。

二嵌段聚合物包括 AB 型聚合物, 如苯乙烯-乙烯丙烯(S-EP)和苯乙烯-乙烯丁烯(S-EB), 苯乙烯-丁二烯(SB)和苯乙烯-异戊二烯(SI)。较佳的二嵌段共聚物是

5 Kraton® G-1702。

本发明的固态烃类凝胶可用于许多领域。例如, 它们可用作蜡烛的烃燃料, 除臭剂和驱虫杆剂(repellant stick)、空气清新杆剂(air-freshener stick)和其它化妆和非化妆类产品中的基料。在这些组合物中可包括活性成分。凝胶也可用于头发处理。本发明的固态凝胶熔融的倾向较小, 因此它更容易留在施用的物体上(即不会流动或滴下), 尤其是在物体过热期间。

10

在另一个例子中, 本发明的固态烃类凝胶可用作一种外用药的制品, 如软膏、止痛药膏或药膏, 它可直接涂在皮肤伤口上或由用者涂在包扎用品如绷带或纱布上然后覆盖在伤口上。凝胶也可制成伤口包扎用品的一部分。

当用于伤口医疗时, 固态烃类凝胶也可用于损伤、撕裂、裂口、划伤、切口、

15

擦破、烧伤、擦伤、抓伤等。在还有一个例子中, 固态烃类凝胶也可含有约 0.1 至 10.0 % (重量)的药物如抗菌剂、抗生素、杀真菌剂、抗病毒剂、麻醉剂、治疗成分和其它保持伤口部位

无菌和不受感染的成分。凝胶中可含有的药物包括处方或非处方药品, 中药等。其它可加入凝胶的成分包括约 0.1 至 10 % (重量)的维生素、抗氧化剂、用来

20

改善皮肤感觉的液态或固态润肤剂(如酯和硅氧烷)、经生理或物理方式加速凝血的试剂、加速伤口愈合的试剂、吸收伤口部位流出液的试剂和用来防止绷带与皮肤或伤口部位粘结的添加剂。固态烃类凝胶也可包括约 0.1 至高达 50 % (重量)的附加成分, 如加入只是用来改变凝胶物理性质的各种烃。例如, 可加入各种蜡如巴西棕榈蜡、蜂蜡或小烛

25

树蜡, 以改变凝胶的熔点或软化点。为了这个目的, 也可加入烃可溶的液体如石蜡油或其它烃。本发明的产品的一个优点是它有留在施加物上的倾向。即它不会流动或滴下, 尤其是物体过热期间。同样, 这种在升高的温度下保持固态或半固态的倾向也可用来防止凝胶内任何添加剂在生产时和凝胶在皮肤上呈树脂状时沉积或分离。

30

也发现凝胶可用于其它皮肤病(如疣或痤疮)的医疗应用, 并可用来使过氧化物留在皮肤上以加速痤疮愈合, 和用来在患处保持如角质分离剂(如水杨酸)成

分，以帮助溶解疣或愈伤组织。

实施例

下表 1 列举了本发明的几个的配方。

- 5 表 1 中列出的配方是用成分 Drakeol® 7(石蜡油)、Kraton® 1702 二嵌段共聚物、Kraton® 1650 三嵌段共聚物和/或 Kraton®1726 三嵌段共聚物制成的。这些 Kraton®聚合物从 Shell Chemical Company 购得。

表 1

	Drakeol® 7	Kraton® 1702	Kraton® 1650	Kraton®1726
矿脂 %(重量)	石蜡油 %(重量)	二嵌段共聚物 %(重量)	三嵌段共聚物 %(重量)	三嵌段共聚物 %(重量)
95.25	--	4.50	0.25	--
93.10	--	6.50	0.40	--
92.00	--	7.60	0.40	--
91.30	--	8.30	0.40	--
91.40	--	0.10	8.50	--
85.00	--	15.00	--	--
85.00	--	--	15.00	--
85.00	--	--	--	15.00
20.00	74.48	5.20	0.32	--
50.00	46.55	3.25	0.20	--
80.00	18.62	1.30	0.08	--
20.00	73.60	6.08	0.32	--
50.00	46.00	3.80	0.20	--
80.00	18.40	1.52	0.08	--
20.00	73.04	6.64	0.32	--
50.00	45.65	4.15	0.20	--
80.00	18.26	1.66	0.08	--
92.00	--	7.60	0.40	--
93.10	--	6.50	0.40	--
95.25	--	4.50	0.25	--

如表 1 所示，配方包括那些含油组分和那些不含油的组分的配方。表 1 的配方也列举了含有单独三嵌段共聚物以及二嵌段和三嵌段共聚物的混合物的固态凝胶。

本发明是参照某些较佳的例子来描述的。然而，对于该领域技术人员来说，
5 各种明显的变化是显而易见的。不应认为本发明局限于这些例子。