



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522165 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200780017903. 9

A61K 31/765 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/801, 166 2006. 05. 17 US

US 4636525 A, 1987. 01. 13, 全文.

JP 3163043 A, 1991. 07. 15, 全文.

US 2002007043 A1, 2002. 01. 17, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 17

US 20040225107 A1, 2004. 11. 11, 全文.

WO 0209741 A1, 2002. 02. 07, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/011463 2007. 05. 11

审查员 郭亦欣

(87) PCT申请的公布数据

W02007/136586 EN 2007. 11. 29

(73) 专利权人 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 72001

代理人 曹雯 李连涛

(51) Int. Cl.

A61K 8/86 (2006. 01)

A61Q 17/02 (2006. 01)

A61Q 19/00 (2006. 01)

A61K 9/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

个人护理组合物

(57) 摘要

本发明涉及各种物理形式的含聚三亚甲基醚二醇的个人护理组合物,所述物理形式包括溶液、凝胶、水包油乳状液、油包水乳状液、悬浮液和固体。在特别优选的实施方式中,所述聚三亚甲基醚二醇主要衍生自从可再生资源获得的单体,这使得本发明此种实施方式的个人护理产品在其制造、使用和处理方面更加环境友好。

1. 水凝胶形式的个人护理组合物,其包含在赋形剂中的有效量的至少一种活性个人护理成分,其中基于赋形剂的重量计,所述赋形剂包含 10 至 75 重量%的数均分子量为 200 至 2000 的聚三亚甲基醚二醇,所述组合物不含除聚三亚甲基醚二醇之外的胶凝剂,以及其中所述聚三亚甲基醚二醇由缩聚 1,3- 丙二醇形成。

2. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子量为 400 至 950。

3. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,其选自皮肤护理产品和化妆品。

4. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,其选自牙膏、祛臭剂、止汗剂、驱虫剂、麻醉剂、洗发剂、头发调理剂、防晒产品、淋浴凝胶、肥皂、头发定型凝胶、去头屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、防头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物、润滑凝胶组合物、杀精凝胶组合物和皮肤清洁组合物

5. 权利要求 1 所述的个人护理组合物,其中所述 1,3- 丙二醇是生物衍生的 1,3- 丙二醇。

6. 凝胶,基于所述凝胶的总重量计,其包含至少 10 重量%水和 10 至 90 重量%聚三亚甲基醚二醇,其中所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子量为 200 至 2000 并且由缩聚 1,3- 丙二醇形成,并且其中所述聚三亚甲基醚二醇的至少 90%重复单元是三亚甲基醚单元,所述凝胶不含除聚三亚甲基醚二醇之外的胶凝剂。

7. 权利要求 6 所述的凝胶,其进一步包含活性个人护理成分。

8. 权利要求 6 所述的凝胶,其在 25℃或以下是不可流动的。

9. 权利要求 6 所述的凝胶,其在 35℃或更高是可流动液体。

10. 权利要求 8 所述的凝胶,其在 35℃或更高是可流动液体。

11. 权利要求 6 所述的凝胶,其与人或动物的皮肤接触时变成液体。

12. 权利要求 7 所述的凝胶,其在 25℃或以下是不可流动的。

13. 权利要求 7 所述的凝胶,其在 35℃或更高是可流动液体。

14. 权利要求 13 所述的凝胶,其与人或动物的皮肤接触时变成液体。

15. 权利要求 6 所述的凝胶,其选自皮肤护理产品和化妆品。

16. 权利要求 6 所述的凝胶,其选自牙膏、祛臭剂、止汗剂、驱虫剂、麻醉剂、药剂、洗发剂、头发调理剂、防晒产品、淋浴凝胶、肥皂、头发定型凝胶、去头屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、防头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物、润滑凝胶组合物、杀精凝胶组合物和皮肤清洁组合物。

17. 权利要求 6 所述的凝胶,其中所述 1,3- 丙二醇是生物衍生的 1,3- 丙二醇。

18. 权利要求 7 所述的凝胶,其中所述 1,3- 丙二醇是生物衍生的 1,3- 丙二醇。

19. 权利要求 11 所述的凝胶,其中所述 1,3- 丙二醇是生物衍生的 1,3- 丙二醇。

20. 权利要求 14 所述的凝胶,其中所述 1,3- 丙二醇是生物衍生的 1,3- 丙二醇。

个人护理组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及各种物理形式的含聚三亚甲基醚二醇的个人护理组合物,所述物理形式包括溶液、凝胶、水包油乳状液、油包水乳状液、悬浮液和固体。在特别优选的实施方式中,所述聚三亚甲基醚二醇主要衍生自从可再生资源获得的单体,这使得本发明此种实施方式的个人护理产品在其制造、使用和处理方面更加环境友好。

[0002] 发明背景

[0003] 存在大量可利用的个人护理产品,它们中的大多数呈溶液、霜 (cream)、软膏、乳液 (lotion)、凝胶或乳状液的形式。这些个人护理产品具有多种用途,包括例如皮肤护理、沐浴及身体护理、祛臭剂、手足护理、面部护理、头发护理、剃须产品、牙护理、化妆用品及个人润滑剂。配制产品中的成分通常用作润肤剂、保湿剂、湿润剂、乳化剂、润滑剂、抗微生物剂、化妆品、香料、流变改性剂等。一些产品是基于溶剂的,而另一些是基于水的。

[0004] 最常见地,个人护理产品含有掺入递送赋形剂中的活性组分。个人护理产品的期望效果通过个人护理活性成分或者通过施用部位(大部分情况下是在皮肤或头发上)处的赋形剂本身来实现。

[0005] 主要类型的个人护理赋形剂最频繁落入以下种类:(a) 溶液;(b) 乳状液,水包油或油包水型,包括(例如)乳液和霜;(c) 悬浮液;(d) 凝胶;和(e) 固体(包括半固体),包括(例如)条状产品。个人护理和化妆品赋形剂的详尽讨论见于由 M Paye, A. O. Barel 和 H. I. Maibach 编辑的 Handbook of Cosmetic Science and Technology, 第二版,第 99-123 页(2005)。

[0006] 诸如凡士林、矿物油、石蜡、地蜡等不挥发烃类长期用于护肤霜和乳液。这些物质通过用疏水性闭合膜 (occlusive film) 覆盖皮肤而起润肤剂的作用,所述疏水性闭合膜防止水分从皮肤表面流失到环境中。同样,动物脂肪及油类(如羊毛脂)及其各种衍生物(如乙酰化羊毛脂)也用于护肤霜和乳液中作为润肤剂,其将疏水性、蜡质且保护性的膜沉积在皮肤上。含脂肪和/或油类的常规闭合型水分隔离层的缺点在于:它们通常给皮肤造成不舒服的温热感,以及粘性、油滑、油腻和/或蜡质感觉。

[0007] 在某种程度上,这些烃类的缺陷已经通过使用亚烷基二醇如 1,2-丙二醇、乙二醇和甘油作为保湿剂和润肤剂得以克服。聚合物如聚乙二醇 (PEG)、聚-1,2-丙二醇 (PPG) 以及环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物现广泛用于个人护理产品中。例如,US5256396 公开了局部组合物,其包含 (a) 环氧乙烷和环氧丙烷的水溶性非离子嵌段共聚物,其分子量在 11000 至 13000 的范围内,其中环氧乙烷含量为 65 至 75wt%;(b) 需要局部递送的活性成分;和 (c) 水。该组合物的特性为在将其装入容器时容易流动、在贮存很长时间后保持此种流动状态以及在对所期望的动物施用时容易流动。此组合物一个独特特征在于,在与皮肤的温暖表面接触时,该组合物从容易流动的液体迅速形成不可流动的相对实质性的凝胶。US2004/0037911A1 公开了这些聚合物作为润滑剂在生殖器润滑 (genital lubricating) 组合物中的应用。

[0008] US2003/0198616A1 描述了皮肤湿润组合物,其不含脂肪和油类,并且包含水、皮肤

保湿剂、水溶性羟烷基纤维素聚合物和添加剂。

[0009] US2003/0207772A1 涉及基本无水的温热的、无毒的以及无刺激性润滑组合物，其含有多元醇和隔离剂。该公开还涉及使用此种组合物来润滑、给予活性成分以预防或治疗痛经的方法。

[0010] US2003/0232090A1 描述了基本无水的温热的、无毒的以及无刺激性润滑组合物，其含有多元醇、胶凝剂以及可选的 pH 调节剂，用于治疗真菌和细菌感染。此发明也涉及使用此类组合物来温热、润滑及给予活性成分以防止或治疗痛经的方法。

[0011] US6730292 公开了头发护理组合物，其包含聚丙二醇、酯油和凝胶基质，所述凝胶基质包含阳离子表面活性剂、固体脂肪族化合物和水。该头发护理组合物还包含聚丙二醇；选自季戊四醇酯油、三羟甲基酯油及其混合物的酯油；和合适的载体。聚丙二醇的重均分子量为约 200 至约 100000。酯油的 HLB 值小于约 4。

[0012] US6696049 描述了化妆品组合物，其包含 (i) 约 0.1% 至约 15% 的非乳化交联硅氧烷弹性体，其平均粒度为至少 20 微米，粘度在 25°C 为约 20000cps 以上；(ii) 约 0.1% 至约 15% 的乳化交联硅氧烷弹性体；(iii) 用于交联硅氧烷弹性体的约 10 至约 80% 的溶剂；(iv) 任选地，0 至约 50% 的皮肤调理剂；和 (v) 约 0 至约 95% 的水。所述皮肤调理剂选自保湿剂、去角质霜、润肤剂及其混合物。

[0013] US5106609 公开了用在化妆品组合物中的赋形剂体系，其为基于聚合物的，但是其为模拟凝胶网络系统的化妆品组合物提供流变能力。该化妆品组合物包含 0 至约 20%、优选约 0.1% 至约 20% 的活性化妆品组分，以及约 80% 至约 100% 的赋形剂体系，该赋形剂体系包含 (a) 按化妆品组合物的重量计约 0.1% 至约 10% 的疏水改性的非离子水溶性聚合物，其包含水溶性聚合物主链和选自 C₈-C₂₂ 烷基、芳基烷基、烷基芳基及其混合物的疏水基团；其中该聚合物的亲水部分与疏水部分之比为约 10 : 1 至约 1000 : 1；优选地，所述疏水改性的非离子水溶性聚合物包括非离子纤维素醚，其具有足够的选自甲基、羟乙基和羟丙基的非离子取代度，以使其呈水溶性，并且所述非离子纤维素醚进一步被具有 10 至 20 个碳原子的长链烷基取代，该长链烷基的量为约 0.2wt% 至使得所述纤维素醚在水中的溶解度小于 1wt% 的量；(b) 按化妆品组合物的重量计约 0.02% 至约 5.0% 的水不溶性表面活性剂，其分子量小于约 20000；和 (c) 按化妆品组合物的重量计约 65% 至约 99% 相容性溶剂；其中所述含所述赋形剂体系的组合物包含不超过约 1.0%、优选不超过约 0.5% 的水溶性表面活性剂物质。

[0014] US3740421 中公开了凝胶组合物，其包含约 20 至 90wt% 聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物和约 80 至 10wt% 水。认为该凝胶在化妆品和药物制剂中 useful。

[0015] 在个人护理产品中使用的大部分成分，包括在上述出版物中的那些（例如环氧乙烷和环氧丙烷），是合成的并且衍生自石油化学资源。最近的工业趋势是向消费者提供天然的以及基于石油的产品含量降低的产品。

[0016] 对所有制造商存在的要求是提供具有降低的环境影响的产品。提供可再生基础资源的产品对于制造商来说也存在环境优势。因此，对由不是来自石油而是来自可再生资源的成分组成的个人护理产品存在需求。另外就其制造方法、其用途及其处理而言对环境友好的成分和产品存在需求。

[0017] 发明概述

[0018] 一方面,本发明涉及个人护理组合物,其包含在赋形剂中的有效量的至少一种活性个人护理成分,其中基于赋形剂的重量计,所述赋形剂包含约 0.1 至 100 重量%聚三亚甲基醚二醇。更优选地,所述赋形剂包含溶剂和基于组合物重量计的约 0.1 至约 99 重量%聚三亚甲基醚二醇。

[0019] 在一个实施方式中,所述溶剂包含占优势 (predominant) 量的水 (水性体系),在又一实施方式中,该溶剂包含占优势量的有机溶剂 (有机溶剂体系)。

[0020] 根据本发明的个人护理组合物可以为各种物理形式,其包括但不限于 (a) 溶液; (b) 乳状液,水包油型和油包水型; (c) 悬浮液; (d) 凝胶; 和 (e) 固体。

[0021] 另一方面,本发明涉及凝胶,基于所述凝胶的总重量计,其包含至少约 10 重量%水和约 10 至约 90 重量%聚三亚甲基醚二醇,其中所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子量小于约 1000,并且其中所述聚三亚甲基醚二醇的至少 90% 重复单元是三亚甲基醚单元。该凝胶可以包含在个人护理组合物中或者其本身可以是个人护理组合物,并且可以任选含有其它成分,如活性个人护理成分。

[0022] 根据本发明的组合物的所有成分应当是药学上可接受的。

[0023] 本发明此方面的个人护理组合物优选选自皮肤护理产品、化妆品、香水、祛臭剂、驱虫剂、麻醉剂、药剂、漱口剂、洗发剂、头发调理剂、防晒 (sun care) 产品、肥皂、去头屑 (hair anti-dandruff) 组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白组合物、防头发卷曲 (hair anti-frizzing) 组合物、头发松散剂组合物、个人润滑剂和皮肤清洁组合物。

[0024] 在本发明特别优选的实施方式中,聚三亚甲基醚二醇主要制备自生物衍生的单体 (例如 1,3- 丙二醇)。

[0025] 本领域普通技术人员在阅读以下详细描述后将会更容易地理解本发明的这些和其它特征及优点。

[0026] 优选实施方式详述

[0027] 本文所提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献,如果没有另外指出,均通过引用并入本文,用于所有目的,如同被充分阐述。

[0028] 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通常所理解的含义。在冲突的情况下,遵循包括定义在内的本说明书。

[0029] 除非清楚表明,商标以大写表示。

[0030] 除非另有说明,所有百分比、份数、比率等均按重量计。

[0031] 当数量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或优选上限值和优选下限值列举给出时,这应当被理解为具体公开了由任意范围上限或优选值以及任意范围下限或优选值的任意对形成的所有范围,不管范围是否被单独公开。当在本文叙述数值范围时,除非另外表述,该范围意欲包括其端点,并且所有的整数和分数均在该范围内。当定义范围时,无意将本发明的范围限制于所述的具体值。

[0032] 当术语“约”用于描述值或范围的端点时,本公开内容应理解为包括所提及的具体值或端点。

[0033] 本文所用的术语“包含”、“包括”、“具有”或其任何其它变化,有意覆盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的过程、方法、制品或装置未必仅限于那些要素,而可包括未明确

列举的其它要素或此类过程、方法、制品或装置所固有的要素。此外，除非明确表示相反含义，“或”是指开放式的或而不是指封闭式的或。例如，条件 A 或 B 可由以下任一项而得到满足：A 是真（或存在）和 B 是假（或不存在），A 是假（或不存在）和 B 是真（或存在），以及 A 和 B 都是真（或存在）。

[0034] 使用“一个”或“一种”来描述本发明的要素和组分。这样做仅仅是为了方便起见并提供本发明的一般意义。这种描写应理解为包括一种或至少一种，并且除非明显另有含义，单数形式也包括复数。

[0035] 本文的材料、方法和实例仅仅是示例性的，并且除非具体指出，其无意是限制性的。虽然可在本发明的实践或试验中使用类似或等价于本文所描述的那些的方法和材料，但是本文描述了合适的方法和材料。

[0036] 聚三亚甲基醚二醇

[0037] 本发明的个人护理组合物一般包含基于该个人护理组合物重量计的约 0.1 至约 99 重量%聚三亚甲基醚二醇。在某些优选的实施方式中，基于个人护理组合物的重量计，该组合物优选包含约 5 至约 90 重量%（更优选约 10 至约 75 重量%）的聚三亚甲基醚二醇。在其它一些优选实施方式中，基于个人护理组合物的重量计，该组合物优选包含约 0.1 至约 20 重量%（更优选约 0.1 至约 10 重量%）的聚三亚甲基醚二醇。

[0038] 聚三亚甲基醚二醇是低聚物和聚合物，其中至少 50%的重复单元是三亚甲基醚单元。更优选地，约 75%至 100%（更优选约 90%至 100%，甚至更优选约 99%至 100%）的重复单元是三亚甲基醚单元。

[0039] 优选通过缩聚包含 1,3- 丙二醇的单体来制备聚三亚甲基醚二醇，如此产生含 $-(CH_2CH_2CH_2O)-$ 键（例如三亚甲基醚重复单元）的聚合物或共聚物。如上所示，至少 50%的重复单元是三亚甲基醚单元。

[0040] 除三亚甲基醚单元之外，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）。在本公开的上下文中，术语“聚三亚甲基醚二醇”包括从基本纯的 1,3- 丙二醇制备的聚三亚甲基醚二醇，以及那些含有至多约 50 重量%共聚单体的低聚物和聚合物（包括下面所述的那些）。

[0041] 制备聚三亚甲基醚二醇所用的 1,3- 丙二醇可以通过各种众所周知的化学路线中的任意种或通过生物化学转化路线得到。最优选地，从可再生资源通过生物化学方式获得 1,3- 丙二醇（“生物衍生的”1,3- 丙二醇）。

[0042] 1,3- 丙二醇的最优选来源是经由使用可再生生物资源的发酵过程。作为来自可再生资源的起始原料的示例性实例，利用产生自生物和可再生资源（如玉米原料）的原料制成 1,3- 丙二醇 (PDO) 的生物化学路线已经被描述。例如，在克雷伯氏菌属 (*Klebsiella*)、柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*)、梭菌属 (*Clostridium*) 和乳杆菌属 (*Lactobacillus*) 的物种中发现能将甘油转化为 1,3- 丙二醇的菌株。该技术公开在数项专利中，包括 US5633362、US5686276 和 US5821092（其公开内容通过引用并入本文，用于所有目的，如同其被充分阐述）。例如，US5821092 尤其公开了使用重组有机体从甘油生物生产 1,3- 丙二醇的方法。该方法引入用异种 pdu 二醇脱水酶基因转化而来，对 1,2- 丙二醇具有特异性的大肠杆菌细菌。该转化的大肠杆菌在作为碳源的甘油的存在下生长，并且从培养基中分离 1,3- 丙二醇。由于细菌和酵母均能将葡萄糖（例如玉米糖）或其它碳水化合物转化为甘油，因此这

些出版物中所公开的方法提供快速、便宜且对环境负责的 1,3- 丙二醇单体来源。

[0043] 生物衍生的 1,3- 丙二醇（例如通过以上描述和参考的方法所生产的）含有通过植物引入的来自大气二氧化碳的碳，所述植物构成 1,3- 丙二醇的生产原料。这样，优选用于本发明上下文中的生物衍生的 1,3- 丙二醇仅含有可再生碳，不含基于化石燃料的碳或基于石油的碳。因此，利用生物衍生的 1,3- 丙二醇的聚三亚甲基醚二醇和本发明个人护理组合物对环境影响较少，因为在该组合物中所用的 1,3- 丙二醇不会消耗日益减少的化石燃料，并且一经降解，将碳释放返回大气中再次供植物使用。因此，本发明组合物能够表征为比包含基于石油的二醇的类似组合物更天然且具有对环境影响更少。

[0044] 通过双重碳同位素 (dual carbon-isotopic) 指纹法，可将生物衍生的 1,3- 丙二醇和聚三亚甲基醚二醇与产生自石油化学来源或化石燃料碳的类似化合物相区别。该方法有效地区分化学上等价的物质，并且通过生物圈（植物）组分的生长源（以及可能的生长年）在共聚物中分配碳。同位素 ^{14}C 和 ^{13}C 为该问题带来补充信息。核半衰期为 5730 年的放射性碳定年同位素 (^{14}C) 无疑允许人们在化石（“死的”）与生物圈（“活的”）原料之间的分配样品碳 (Currie, L. A. " Source Apportionment of Atmospheric Particles, " Characterization of Environmental Particles. J. Buffle 和 H. P. van Leeuwen 编, 1 of Vol. I of the IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74)。在放射性碳定年中的基本假设是： ^{14}C 浓度在大气中的恒定性导致 ^{14}C 在生物有机体中的恒定性。在处理经分离的样品时，样品的年龄可以通过下述关系式近似推导：

[0045]
$$t = (-5730/0.693) \ln(A/A_0)$$

[0046] 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的 ^{14}C 比活度 (Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am. J., 56, 460, (1992))。但是，由于大气核试验始于 1950 年以及化石燃料的燃烧始于 1850 年， ^{14}C 已经获得第二地球化学时间特征。其在大气 CO_2 中的浓度以及因此在活体生物圈中的浓度在 20 世纪 60 年代中期在核试验顶峰时近似加倍。以后其已经逐渐返回到约 1.2×10^{-12} 的稳态宇宙产生的（大气）基线同位素比值 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)，其中近似的松弛“半衰期”为 7-10 年。（该后者半衰期不必照字面意义理解；相反，必须使用详细的大气核输入 / 衰变函数来追踪自核时代开始以来的大气和生物圈 ^{14}C 的变化。）正是该后者生物圈 ^{14}C 时间特征提供近期一年一次的生物圈碳年代测定的保证。 ^{14}C 能够通过加速器质谱法 (AMS) 来测量，所给出结果的单位是“现代碳分数” (f_M)。 f_M 由国家标准和技术研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 标准参照物质 (Standard Reference Materials, SRMs) 4990B 和 4990C (分别称为草酸标准 HoxI 和 HoxII) 来定义。基本定义涉及 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值 HoxI 的 0.95 倍（参考 AD 1950）。这大约等于衰变修正的工业革命前的树木。对于目前的活体生物圈（植物材料）， $f_M \approx 1.1$ 。

[0047] 稳定的碳同位素比值 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 提供来源辨别和分配的补充路线。在给定生物源材料中的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比是二氧化碳被固定时大气二氧化碳中的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比的结果并且也反映出精确的代谢途径。也发生区域性变化。石油、 C_3 植物（阔叶类）、 C_4 植物（草类）以及海洋碳酸盐都在 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 以及相应的 $\delta^{13}\text{C}$ 值上显示出显著差异。此外，作为代谢途径的结果， C_3 和 C_4 植物的脂类物质的分析不同于衍生自相同植物的碳水化合物组分的物质。在测量的精确范围内， ^{13}C 因于同位素分级效应而显示大的变化，其中对于本发明最重要的是光合作用机

制。植物中碳同位素比值差异的主要原因与植物中光合碳代谢途径（尤其初级羧基化期间发生的反应，即大气 CO_2 的初始固定）的差异密切相关。两大类植被是那些体现“ C_3 ”（或 Calvin-Benson）光合循环的植被和那些并体现“ C_4 ”（或 Hatch-Slack）光合循环的植被。 C_3 植物如阔叶树和针叶树在温带气候区占优势。在 C_3 植物中，初级 CO_2 固定或羧基化反应涉及酶——核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶，第一稳定产物是 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基化反应是主要的羧基化反应。第一稳定碳化合物是 4-碳酸，其随后被脱去羧基。因此释放的 CO_2 被 C_3 循环再固定。

[0048] C_4 和 C_3 植物均显示出一系列 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值，但是典型值是每密耳 ca. -10 至 -14 (C_4) 和每密耳 -21 至 -26 (C_3) (Weber 等, J. Agric. Food Chem. 45, 2942 (1997))。煤和石油通常落在该后者范围内。通过白垩纪皮狄组拟箭石化石 (pee deebellemnite, PDB) 石灰岩的零设定初始定义 ^{13}C 测量尺度，其中各值以与该物质的千分率偏差给出。“ $\delta^{13}\text{C}$ ”值以千分率（每密耳）计，缩写为‰，计算如下：

[0049]

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{样品}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{标准品}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{标准品}}} \times 1000\text{‰}$$

[0050] 由于 PDB 参照物质 (RM) 已经被耗尽，因此与 IAEA、USGS、NIST 以及其它选择的国际同位素实验室协作开发了一系列备选 RM。与 PDB 的每密耳偏差的符号为 $\delta^{13}\text{C}$ 。通过质量为 44、45 和 46 分子离子上的高精度稳定比值质谱 (IRMS) 在 CO_2 上进行测量。

[0051] 因此基于显示物质新组成的 $^{14}\text{C}(\text{f}_m)$ 和双重碳同位素指纹法，可将生物衍生的 1,3-丙二醇和包含生物衍生的 1,3-丙二醇的组合物与它们的石油化学衍生的对应物完全区分。区分这些产物的能力有益于商业上追踪这些物质。例如，既包含“新”碳同位素轮廓 (profile) 又包含“旧”碳同位素轮廓的产品可以区分于仅由“旧”物质制造的产品。因此，本发明物质基于它们独特的轮廓可以在商业上进行追踪，并且用于界定竞争，用于确定货架寿命，特别是用于评估环境影响。

[0052] 优选地，通过气相色谱分析测定的用作反应物或用作反应物组分的 1,3-丙二醇的纯度大于约 99 重量%，更优选大于约 99.9 重量%。特别优选如 US20040260125A1、US20040225161A1 和 US20050069997A1 中所公开的纯化 1,3-丙二醇，以及从中制备的聚三亚甲基醚二醇（如 US20050020805A1 中所公开的）。

[0053] 纯化的 1,3-丙二醇优选具有下面的特征：

[0054] (1) 在 220nm 处的紫外线吸收小于约 0.200，在 250nm 处的紫外线吸收小于约 0.075，在 275nm 处的紫外线吸收小于约 0.075；和 / 或

[0055] (2) $L^*a^*b^*$ 色值小于约 0.15 的成分 (composition) (ASTM D6290)，且在 270nm 处的吸光度小于约 0.075；和 / 或

[0056] (3) 过氧化物成分小于约 10ppm；和 / 或

[0057] (4) 总有机杂质（除 1,3-丙二醇之外的有机化合物）的浓度小于约 400ppm，更优选小于约 300ppm，进一步更优选小于约 150ppm，所述浓度通过气相色谱测量。

[0058] 制备聚三亚甲基醚二醇的原材料将取决于所需的聚三亚甲基醚二醇、原材料的可得性、催化剂、设备等，并且包括“1,3-丙二醇反应物”。“1,3-丙二醇反应物”意指 1,3-丙

二醇和聚合度优选为 2 至 9 的 1,3- 丙二醇低聚物和预聚物以及它们的混合物。在一些情况下,可能理想的是在低分子量低聚物可得时,使用多达 10% 或更多的低分子量低聚物。因此,优选原材料包含 1,3- 丙二醇及其二聚体和三聚体。特别优选的原材料包含基于 1,3- 丙二醇反应物重量计的约 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。

[0059] 聚三亚甲基醚二醇可以通过本领域已知的很多方法制备,例如公开在 US6977291 和 US6720459 中的方法。优选的方法如在先前并入的 US20050020805A1 中所述。

[0060] 如上所述,除三亚甲基醚单元之外,聚三亚甲基醚二醇可以含有较少量的其它聚亚烷基醚重复单元。因此除 1,3- 丙二醇反应物之外,用于制备聚三亚甲基醚二醇的单体可以含有至多 50 重量% (优选约 20 重量% 或更少,更优选约 10 重量% 或更少,进一步更优选约 2 重量% 或更少) 的共聚单体二醇。适合用于本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- 环己烷二甲醇和异山梨醇;和多羟基化合物,例如丙三醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇。一组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、 $C_6 \sim C_{10}$ 二醇 (例如 1,6- 己二醇、1,8- 辛二醇和 1,10- 癸二醇) 和异山梨醇,以及它们的混合物。除 1,3- 丙二醇之外特别优选的二醇是乙二醇,并且 $C_6 \sim C_{10}$ 二醇也可以是特别有用的。

[0061] 一种优选的含共聚单体的聚三亚甲基醚二醇是诸如 US2004/0030095A1 中所述的聚(三亚甲基-亚乙基醚)二醇。优选的聚(三亚甲基-共-亚乙基醚)二醇是通过 50 至约 99 摩尔% (优选约 60 至约 98 摩尔%,更优选约 70 至约 98 摩尔%) 的 1,3- 丙二醇和至多 50 至约 1 摩尔% (优选约 40 至约 2 摩尔%,更优选约 30 至约 2 摩尔%) 的乙二醇的酸催化缩聚来制备的。

[0062] 在实施本发明中有用的聚三亚甲基醚二醇可含有小量的其它重复单元,例如来自脂族或芳族二酸或二酯,例如 US6608168 中所述的。这类聚三亚甲基醚二醇也可以称为“无规聚三亚甲基醚酯”,并且可以通过 1,3- 丙二醇反应物与约 10 至约 0.1 摩尔% 的脂族或芳族二酸或其酯的缩聚来制备,所述脂族或芳族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、双(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'- 磺酰联苯甲酸、对(羟基乙氧基)苯甲酸及其组合,以及二甲基对苯二甲酸酯、联苯甲酸酯、间苯二甲酸酯、萘二甲酸酯和邻苯二甲酸酯;和它们的组合。在这些物质中,优选对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯。

[0063] 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 至约 5000,优选为约 200 至约 2000。在其中使用水溶性聚三亚甲基醚二醇的实施方式中,数均分子量优选小于约 1000,更优选为约 400 至约 950。优选用于本文的聚三亚甲基醚二醇典型为具有优选约 1.0 至约 2.2 (更优选约 1.2 至约 2.0,仍更优选约 1.2 至约 1.8) 的多分散性的多分散聚合物。

[0064] 用于本发明的聚三亚甲基醚二醇的色值优选小于约 100APHA,更优选小于约 50APHA。

[0065] 如上所述的聚三亚甲基醚二醇一般应具有低的急性口服毒性,并且对皮肤或眼睛无刺激性,或者不是皮肤致敏物。

[0066] 活性个人护理成分

[0067] 在大多数实施方式中,除聚三亚甲基醚二醇之外,本发明个人护理产品包含对使用者身体(例如对头发或皮肤)提供益处的一些个人护理活性成分。此类物质对于个人护理组合物相关领域的普通技术人员而言一般是众所周知的,并且可以包括湿润剂、止汗剂、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、头发染料和颜料、麻醉剂、润滑剂、杀精剂、肥皂和香料(perfume)。

[0068] 在本发明的一个实施方式中,添加的活性个人护理组分是任选的,原因在于聚三亚甲基醚二醇本身起着活性成分的作用。其实例是使用含水聚三亚甲基醚二醇凝胶作为个人润滑剂(下面讨论)。然而,当包括活性个人护理成分时,其通常对使用者的身体提供一些益处。

[0069] 活性个人护理成分(和如下文所述的个人护理组合物的其它成分)可以通过它们所提供的益处或者通过它们的假定作用模式来分类。然而,应当理解,在本文有用的活性个人护理成分(以及其它成分)在一些情况下可以提供超过一种的益处或通过超过一种的作用模式起作用。因此,为方便起见进行本文的分类,该分类无意将活性成分限制于该具体应用或所列举的应用。

[0070] 可以合适地包含在本发明个人护理产品中作为活性个人护理成分的物质实例包括下述:

[0071] (1) 以香气的形式引起嗅觉反应的香料和芳香剂(fragrance),以及除臭香料,其除提供香气反应之外,还能降低身臭;

[0072] (2) 皮肤冷却剂,例如薄荷醇、乙酸**盖**酯、吡咯烷酮羧酸**盖**酯(menthylpyrrolidone carboxylate)、N-乙基-对**盖**烷-3-甲酰胺以及薄荷醇的其它衍生物,其在皮肤上以冷却感觉的形式引起触觉反应;

[0073] (3) 润肤剂,例如肉豆蔻酸异丙酯、硅油、矿物油和植物油,其以增加皮肤润滑性的形式引起触觉反应;

[0074] (4) 香料以外的祛臭剂(包括祛臭剂前体),其功能是减小皮肤表面上的微生物区系(特别是造成身臭发展的那些微生物区系)水平或消除之;

[0075] (5) 止汗活性剂,其功能是减少或消除皮肤表面出现排汗;

[0076] (6) 湿润剂,其通过增加水分或防止水分从皮肤蒸发来保持皮肤湿润;

[0077] (7) 清洁剂,其从皮肤去除污垢和油;

[0078] (8) 防晒活性成分,其保护皮肤和头发免受紫外线和来自太阳的其它有害光线;

[0079] (9) 头发处理剂,其调理头发,清洁头发,梳理头发,充当定型剂、去头屑剂、头发生长促进剂、头发染料和颜料、头发香料、头发松散剂、头发漂白剂、头发湿润剂、发油处理剂和防卷曲剂;

[0080] (10) 口服护理剂,其对牙齿和牙龈进行清洁、增白、祛臭和保护;

[0081] (11) 义齿粘合剂,其为义齿提供粘合性;

[0082] (12) 美容助剂,例如粉、颜料和着色剂;和

[0083] (13) 药剂。

[0084] 皮肤有益剂 (benefit agent) 其它实例包括研磨剂;吸收剂;美感组分,例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;皮肤感知物 (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蒸馏物;抗痤疮药,如间苯二酚、硫磺、水杨酸、过氧化苯甲酰、红霉素和锌;防结块剂;抗菌剂,如丁基氨基甲酸碘丙酯;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;皮肤漂白和增白剂,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 (ascorbyl glucosamine);皮肤抚慰和/或治愈剂,例如泛醇及其衍生物如乙基泛醇、芦荟、泛酸及其衍生物、尿囊素;没药醇和甘草酸二钾;类视黄醇,如棕榈酸视黄醇酯;烟酸生育酚酯;皮肤治疗剂;维生素及其衍生物;和其它类似物质。

[0085] 保湿剂被描述为在容器中以及皮肤上控制产品与空气之间的水分交换的试剂。保湿剂还已经被描述为防止皮肤干燥或增加皮肤表层的含水量的化合物(例如,吸湿化合物)。

[0086] 尽管聚三亚甲基醚二醇本身是有用的保湿剂,其具有保留水分并在无胶凝剂的存在下形成凝胶的强烈趋势,其也可以用其它保湿剂或湿润剂一起使用,所述保湿剂或湿润剂:(a) 通过抑制或防止水分损失促进皮肤、头皮、头发或指甲的保湿作用;(b) 从大气吸收水,并使皮肤、头皮、头发或指甲吸水;(c) 提高皮肤、头皮、头发或指甲直接从大气吸收水的能力;或(d) 其任意组合。湿润剂也最小化或防止皮肤、头皮、头发或指甲干燥或开裂。

[0087] 合适的湿润剂包括疏水剂、亲水剂和它们的组合。湿润剂的实例是尿囊素、甘油、甲基丙烯酸聚甘油酯、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、sodiumperoxylinecarbolic acid (PCA 钠)、小麦蛋白(例如羟丙基水解小麦蛋白月桂基二甲基季铵盐 (laurdimonium))、头发角蛋白氨基酸、泛醇;樱草油;GLA 3 和其它鱼油,其可以包括例如 ω -3 和 ω -6 油和/或亚油酸;和亚麻籽油以及它们的混合物。也可以使用其它湿润剂。

[0088] 众多防晒剂适合用于本发明个人护理组合物。实例包括对氨基苯甲酸、其盐和其衍生物;邻氨基苯甲酸盐/酯;水杨酸盐/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酮;尿酸和紫尿酸 (vilocuric acids);丹宁酸及其衍生物;氢醌和二苯酮。按照本发明,基于组合物的重量计,有效量通常为约 0.01 至约 10 重量%,优选为约 0.1 至约 5 重量%。

[0089] 一般地,祛臭剂-止汗剂组合物中的活性成分是碱性铝化合物。此类物质的实例是氢氧化铝、碱性溴化铝、碘化铝或硝酸铝,以及碱性羟基氯化铝-羟基氧氯化锆 (zirconyl hydroxy oxychloride)。

[0090] 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实例是衍生自脂肪酸和松香酸、氧化胺、乙氧基化烷基胺和咪唑啉的脂族一元胺、二元胺和多元胺。非离子表面活性剂的实例是聚氧乙烯表面活性剂、烷基酚乙氧基化物、羧酸酯例(如单酸甘油酯和甘油二酯)、聚氧乙烯酯和脂肪酸二乙醇胺缩合物。两

性表面活性剂是那些含有上述阴离子和阳离子基团的组合的活性剂,特别是那些既含有酸性羧基又含有碱性氮基团的活性剂。典型的两性表面活性剂是咪唑啉和甜菜碱,例如月桂酸 / 肉豆蔻酸咪唑啉 / 甜菜碱,以及酰胺基丙基甜菜碱。

[0091] 各种药剂也可以作为活性成分存在于本发明组合中。非限定性实例为抗痤疮添加剂、抗脂肪团 (anti-cellulite) 药、抗组胺剂、抗炎剂、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。

[0092] 其它成分

[0093] 在本发明的情况中,或者聚三亚甲基醚二醇用作赋形剂 (或赋形剂的组分),或者通常将聚三亚甲基醚二醇和活性成分之一或两者溶解、悬浮或乳化入以上讨论的类型的赋形剂中。除已经提到的那些之外,各种其它成分也可以存在于本发明的个人护理组合中。此类其它成分的实例包括胶凝剂、表面活性剂、乳化剂和防腐剂。

[0094] 纤维素胶也可以用作本发明组合中的添加剂。例如,US2003/0198616A1 描述了皮肤湿润凝胶,其中水溶性羟烷基纤维素聚合物典型执行使组合物胶凝和形成水分屏障以降低经皮水分损失的双重功能。优选的纤维素胶包括水溶性羟烷基纤维素聚合物,如羟甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素。已用于接触皮肤的化合物中的其它增稠剂包括阿拉伯树胶、琼脂、海藻酸盐、角叉菜胶、黄蓍胶、黄原胶、胶原、羧基聚亚甲基、单硬脂酸甘油酯、聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酰胺。

[0095] 表面活性剂可用于本发明的个人护理组合中。典型的表面活性剂公开在 US2003/0007939A1 中。

[0096] 大量的个人护理组合物是水包油乳状液,其含有油滴在连续水介质中的分散体。表面活性剂或乳化剂一般用来帮助油在水中的乳化过程以及用于稳定由此形成的乳状液对抗物理降解过程。它们是具有疏水和亲水部分的化合物,所述疏水和亲水部分起着降低溶解它们的水溶液的表面张力的作用。虽然在不添加任何乳化剂或表面活性剂的情况下,聚三亚甲基醚二醇在连续的水介质中易于分散,但是在本发明的很多优选实施方式中可以使用另外的乳化剂。可以使用经批准用于化妆品用途的大多数乳化剂。可使用的乳化剂包括非离子乳化剂、阴离子乳化剂、阳离子乳化剂、两性乳化剂或两性离子乳化剂及其共混物。合适的乳化剂公开在 US3755560 和 US4421769 中。实例是聚乙二醇 20、失水山梨糖醇单月桂酸酯 (失水山梨醇聚氧乙烯 (20) 醚月桂酸酯 (Polysorbate 20))、硬脂基聚氧乙烯 20 醚 (Brij78,硬脂基聚氧乙烯 (20) 醚 (Steareth 20))、月桂基聚氧乙烯醚 (月桂基聚氧乙烯醚 (23) 醚 (Laureth 23))、失水山梨醇聚氧乙烯 (80) 醚油酸酯 (polysorbate80) (Tween 80) 和卵磷脂。

[0097] 个人护理组合物中的其它常用成分包括防腐剂,其可以选自本领域已知的以及商业可得的很多物质。实例包括苄醇、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 (methylchloroisothiazoline)、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。EDTA 及其盐经常用来进一步增强防腐。

[0098] 虽然诸如上述那些的添加剂可有利地包含在组合物中而不受限制,但是基于个人护理组合物的重量计,这些添加剂的总量一般为至多约 8.0wt%,优选为至多约 3.0wt%。

[0099] 通过使用常规的配制和混合技术容易地制备本发明的个人护理组合物。使用聚三亚甲基醚二醇制备数种个人护理组合物的方法描述于实施例,所述实施例仅仅是示例性

的,而无意是限定性的。

[0100] 产品形式

[0101] 个人护理组合物或产品一般为霜、溶液、乳状液、泡沫、凝胶、乳液、软膏、固体、粉末、半固体等的形式。因此可将该组合物制成各种产品类型。这些包括但不限于溶液、乳液、乳状液、霜、凝胶、条状物 (stick)、喷雾剂、软膏、糊剂、泡沫、摩丝、洗发剂、化妆品和皮肤贴片等。采用这些组合物的产品包括但不限于皮肤护理产品、化妆品、祛臭剂、止汗剂、驱虫剂、麻醉剂、洗发剂、头发调理剂、防晒产品、淋浴凝胶、肥皂、头发定型凝胶、去头屑组合物、头发生长促进剂、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、防头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物、润滑凝胶组合物、杀精凝胶组合物和皮肤清洁组合物。

[0102] 最常见的个人护理产品含有掺入递送赋形剂中的活性成分。通过个人护理活性成分或者通过赋形剂本身在施用部位 (大多数情况下在皮肤或头发上) 实现个人护理产品的期望效果。在赋形剂 (即充当载体的赋形剂) 的帮助下,将活性成分递送到要达到期望效果的施用部位。

[0103] 个人护理赋形剂的主要类型最常见落入下列种类:(a) 溶液;(b) 乳状液,水包油型和油包水型;并且包括乳液和霜;(c) 悬浮液;(d) 凝胶;和 (e) 固体及半固体,包括条状产品。个人护理和化妆品赋形剂的详尽讨论见于前面并入的由 M Paye、A. O. Barel 和 H. I. Maibach 编辑的 Handbook of Cosmetic Science and Technology 第二版,第 99-123 页 (2005)。

[0104] 溶液

[0105] 在个人护理产品中所用的溶液一般基于水介质或水性醇介质,或者基于惰性油性物质。大多数有机溶剂是不合适的,原因在于它们的局部或全身毒性,这引起皮肤刺激或渗透到身体中。除水之外,经常用于个人护理组合物的溶剂实例是聚丙二醇、聚乙二醇、乙醇、丙三醇、乙二醇、1,2,4- 丁三醇、1,2,6- 己三醇、乙醇、异丙醇、丁三醇、山梨醇酯、丁二醇 (butanediol)、丁二醇 (butylene glycol)、己二醇、甲基丙二醇、吡咯烷酮、N- 甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲砜和类似溶剂及其混合物。含有此类溶剂的局部制剂描述在例如 US2004/0105873A1 中。

[0106] 优选的是水溶液。适于水溶液的聚三亚甲基醚二醇是分子量 (Mn) 小于约 1000 的均聚物,或者分子量小于约 3000 的水溶性共聚物,如聚三亚甲基 - 亚乙基醚二醇。优选的溶液一般将包含较低量的聚三亚甲基醚二醇,典型为个人护理组合物重量的约 0.1 至约 10wt%。

[0107] 经常被配制为溶液的个人护理产品包括但不限于祛臭剂、止汗剂、驱虫剂、洗发剂、头发调理剂、防晒产品、淋浴凝胶、肥皂、头发定型组合物、去头屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、防头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物和皮肤清洁组合物。

[0108] 凝胶

[0109] 根据本发明的“凝胶”是胶体,其中分散相与连续相结合而产生粘性冻胶状产品。

[0110] 根据本发明的凝胶可以是含水的或无水的 (non-aqueous)。凝胶典型包含赋形剂,除聚三亚甲基醚二醇之外,该赋形剂包含诸如上述的胶凝剂。凝胶的赋形剂还通常包含溶剂。

[0111] 根据本发明该方面的优选个人护理组合物包含在赋形剂中的有效量的至少一种活性个人护理成分,其中所述赋形剂是凝胶,其包含胶凝剂和基于组合物重量计的约 0.1 至约 99 重量%聚三亚甲基醚二醇。优选地,基于组合物的重量计,赋形剂包含约 1 至约 99wt%、更优选约 5 至约 90wt%的聚三亚甲基醚二醇。赋形剂还优选包含溶剂,更优选包含水。

[0112] 凝胶(尤其水凝胶)在个人护理产品中变得日益普遍。其实例包括但不限于皮肤护理产品、化妆品、牙膏、祛臭剂、止汗剂、驱虫剂、麻醉剂、洗发剂、头发调理剂、防晒产品、淋浴凝胶、肥皂、头发定型胶、去头屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、防头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物、剃须产品组合物、润滑凝胶组合物、杀精凝胶组合物和皮肤清洁组合物。

[0113] 聚三亚甲基醚二醇/水凝胶

[0114] 然而在一个优选的实施方式中,凝胶是水凝胶,其包含水和低分子量聚三亚甲基醚二醇,其中聚三亚甲基醚二醇起胶凝剂的作用,并且优选是唯一的胶凝剂。在该实施方式中,凝胶优选在环境温度(例如在约 25℃或以下)下是不可流动的,并且在约 35℃或更高的温度下变成可流动的液体和/或在与人或动物皮肤接触时变成可流动的液体。

[0115] 在该实施方式中,聚三亚甲基醚二醇的凝胶化行为(gelation behavior)对分子量、共聚单体的量和水含量敏感。取决于聚合物的分子量及其浓度,当被加至水中并混合时,其能够形成乳状液或均匀溶液。优选地,聚三亚甲基醚二醇的分子量(M_n)应小于约 1000,并且共聚单体含量应小于约 10 摩尔%。优选地,聚三亚甲基醚二醇基本是 1,3-丙二醇的均聚物。

[0116] 基于聚三亚甲基醚二醇加上水的重量计,凝胶组合物优选包含约 90wt%或更低(优选约 75wt%或更低)的聚三亚甲基醚二醇。

[0117] 通过在环境温度下将聚三亚甲基醚二醇直接加入水中而容易地制备这些凝胶组合物。加料顺序(聚合物加至水中或水加至聚合物中)不是关键。无需加热。含水混合物在几分钟内从可流动的流体状态转变成不流动的凝胶或乳脂(creamy)状态。将所得凝胶加热至超过约 35℃的温度时,它们回到其初始可流动状态但一经冷却能够再次胶凝。因此,使用中,凝胶在与人或动物皮肤接触时变成液体。由于聚三亚甲基醚二醇在水介质中的此种独特行为,这些较低分子量的聚三亚甲基醚二醇具有独特的性质组合,并且可用作润滑剂、表面活性剂、湿润剂、保湿液和润肤剂。

[0118] 加入该凝胶组合物中的任何其它成分(如活性个人护理成分)优选在凝胶形成之后加入。

[0119] 聚三亚甲基醚二醇在水体系中的此种胶凝行为与例如某些环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚物相比是不同寻常的,这些嵌段共聚物在水中在高温下显示凝胶化行为但在较低温度下显示水溶性。例如,前面并入的 US5256396 公开了一种组合物,其包含水和环氧乙烷和环氧丙烷的水溶性非离子嵌段共聚物。这种组合物在环境温度或低于环境温度下是可流动的,但是在与动物的温热表面接触时迅速形成不可流动的凝胶。聚三亚甲基醚二醇表现出相反的行为,其在室温下形成不可流动的凝胶,但是在与人体的温热表面接触时变成可流动的液体。

[0120] 聚三亚甲基醚二醇通过凝胶形成对水的保持性使其用作优良的湿润赋形剂。本发

明水凝胶组合物的此种实施方式易于用水从基底（如皮肤或脸）洗去。如果需要的话，可将诸如乙烯 / 丙烯酸共聚物的试剂加入本发明组合物中，以提高它们的耐洗除性。

[0121] 乳状液

[0122] 乳状液广泛用作个人护理赋形剂。“乳状液”意指通过小百分比的称为乳化剂的物质以悬浮液形式保持的两种或更多种不混溶液体的稳定混合物，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。在水包油乳状液的情况中，油相是内相或分散相，而水相是外（连续）相或载体相。在油包水乳状液的情况中，水相是内相或分散相，而油相是外（连续）相或载体相。

[0123] 如果乳状液是液体（在环境温度下可流动），则它们通常被称为乳液。霜是以基本不流动的形式出现（在环境温度下）的乳状液。一般而言，与乳液相比，霜因其稠度较重而不会在重力下流动穿孔。乳状液的稠度或粘度取决于数种因素，包括内相与外相之比、油相的类型以及连续相中增稠剂的存在与否。

[0124] 水包油型和油包水型的两相乳状液皮肤护理配制品（如乳液和霜）在化妆品领域是众所周知的，并且有助于本发明中。三相乳状液组合物，例如 US4254105 中所公开的水包油包水型也有用于本发明中。一般而言，此类三相乳状液含有水、润肤剂和乳化剂作为基本成分。如 US4960764 中所公开的包含硅氧烷流体包水包油乳状液组合物的三相乳状液载体系统也可用于本发明中。

[0125] 在两种类型的乳状液中均有用，以及还用作溶剂基赋形剂中的溶剂的油类一般包括烃油和蜡（例如凡士林、矿物油、微晶蜡、聚烯烃、石蜡、樱胶素、地蜡、聚乙烯、全氢化角鲨烯、聚 α 烯烃、氢化聚异丁烯以及其组合）和硅氧烷（例如，聚二甲基硅氧烷共聚醇、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、甘油二酯和甘油三酯（例如，蓖麻油、大豆油、衍生的大豆油如马来酸化大豆油、红花油、棉籽油、玉米油、胡桃油、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、椰子油和衍生的椰子油、棉籽油和衍生的棉籽油、霍霍巴油、可可油及其组合，以及已经部分氢化或完全氢化的任何上述油类）、乙酰甘油酯（例如乙酰化单酸甘油酯）、烷基酯、链烯基酯（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、羊毛脂蜡、羊毛脂醇、羊毛脂脂肪酸、羊毛脂酸异丙酯、乙酰化羊毛脂、乙酰化羊毛脂醇、羊毛脂醇亚油酸酯、羊毛脂醇蓖麻油酸酯、羟基化羊毛脂、氢化羊毛脂及其组合）、蜡酯（例如蜂蜡和蜂蜡衍生物、鲸蜡、肉豆蔻酸十四烷基酯、硬脂酸十八烷基酯及其组合）、固醇和磷脂及其组合。烷基酯的实例包括脂肪酸异丙酯和长链脂肪酸的长链酯，例如 SEFA（脂肪酸的蔗糖酯）、季戊四醇酯、芳族单酯、二酯或三酯、蓖麻油酸十六烷基酯、棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、蓖麻油酸十六烷基酯和蓖麻酸十八烷基酯。其它实例包括月桂酸己酯、月桂酸异己酯、棕榈酸异己酯、油酸癸酯、油酸异癸酯、硬脂酸十六烷基酯、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、己二酸二己基癸酯、癸二酸二异丙酯、酰基异壬酸酯乳酸十二烷基酯（acyl isononanoate lauryl lactate）、乳酸十四烷基酯、乳酸十六烷基酯及其组合。还有其它合适的油类，包括乳甘油三酯（例如，羟基化乳甘油酯）和多元醇脂肪酸聚酯。同样有用的是

植物蜡,例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,如卵磷脂及其衍生物、鞘脂、神经酰胺、鞘糖脂及其组合。

[0126] 水包油乳状液

[0127] 优选的乳状液包含有效量的至少一种活性个人护理成分、水和基于组合物重量计的约 0.1 至约 20 重量% (更优选约 0.1 至约 10 重量%) 聚三亚甲基醚二醇,其中所述组合物是水包油乳状液。

[0128] 如果聚三亚甲基醚二醇是水溶性或可分散的(使得其作为水相的一部分而存在),则该乳状液进一步包含诸如上面阐述的油。优选地,该油成分选自石蜡油、植物油、澳洲坚果油、小麦胚芽油和异硬脂基新戊酸酯中的至少一种。

[0129] 活性个人护理成分可以是水相、油相或两者的一部分,这取决于成分(一种或多种)的类型。

[0130] 水溶性或可分散的、低分子量聚三亚甲基醚二醇均聚物或聚(三亚甲基-亚乙基醚)二醇是优选的。

[0131] 在优选的实施方式中,组合物是乳液或霜。

[0132] 水包油乳状液广泛用于个人护理产品中,优选用作皮肤护理产品、皮肤保湿液、化妆品、祛臭剂、止汗剂、驱虫剂、麻醉剂、药剂、头发调理剂、防晒产品、肥皂、去头屑组合物、头发生长促进剂组合物、染发剂组合物、头发漂白剂组合物、防头发卷曲剂组合物、头发松散剂组合物和剃须产品组合物。

[0133] 油包水乳状液

[0134] 另一种优选的乳状液包含有效量的至少一种活性个人护理成分、水和基于组合物重量计的约 0.1 至约 20 重量% (更优选约 0.1 至约 10 重量%) 聚三亚甲基醚二醇,其中所述组合物是油包水乳状液。

[0135] 如果聚三亚甲基醚二醇是水溶性或可分散的(使得其作为水相的一部分而存在),则该乳状液进一步包含诸如上面阐述的油。油溶性高分子量聚三亚甲基醚二醇均聚物是优选的。存在油成分时,其优选包含选自石蜡油、植物油、澳洲坚果油、小麦胚芽油和异硬脂基新戊酸酯中的至少一种。

[0136] 活性个人护理成分可以是水相、油相或两者的一部分,这取决于成分(一种或多种)的类型。

[0137] 在优选的实施方式中,组合物是乳液或霜。

[0138] 油包水乳状液广泛用于个人护理产品中,优选用作皮肤护理产品、化妆品、止汗剂、头发调理剂、防晒产品、肥皂、去头屑组合物、头发生长促进剂组合物、头发漂白剂组合物、剃须产品组合物和皮肤清洁组合物。

[0139] 悬浮液

[0140] 本发明的还一方面是包括悬浮液的个人护理组合物。悬浮液由分散在液体或半固体介质中的固体颗粒组成。通过减小粒度和/或通过增加载体相的粘度使贮存期间的沉降最小化。悬浮液的典型应用与上面所列举的水包油和油包水乳状液的那些应用基本相同。

[0141] 优选的悬浮液包含在赋形剂中的有效量的至少一种固体活性个人护理成分,基于个人护理组合物的重量计,该赋形剂包含约 0.1 至约 99 重量%的聚三亚甲基醚二醇。在一个优选的实施方式中,赋形剂包含聚三亚甲基醚二醇在溶剂中的溶液。在优选的实施方式

中,组合物是乳液或霜。

[0142] 固体

[0143] 本发明的又一方面涉及个人护理组合物,其包含有效量的至少一种活性个人护理成分、固化剂以及基于个人护理组合物重量计的约 0.1 至约 99 重量%的聚三亚甲基醚二醇,其中所述组合物在环境温度下(例如 25℃ 及以下)为固体或半固体的形式。优选地,基于该组合物的重量计,组合物包含约 0.1 至约 50 重量%、更优选约 0.1 至约 25 重量%、仍更优选约 1 至约 20 重量%的聚三亚甲基醚二醇。

[0144] 一般将固体递送赋形剂铸塑为细长条形式。通过在皮肤上摩擦该条状物可递送各种个人护理成分。实例是唇膏和止汗剂/祛臭剂条。有数种实现固体条状物性质的途径,例如蜡和油的混合物;通常通过硬脂酸钠来固化的基于水、丙二醇和/或醇混合物的溶液;和由通过脂肪醇(例如硬脂醇)胶凝的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。

[0145] 固体条状配制品最经常用于唇膏、止汗剂/祛臭剂、皮肤保湿剂、化妆品、驱虫剂、防晒产品、肥皂和其它皮肤清洁组合物、皮肤消毒剂(sanitizer)、剃须产品组合物、皮肤清洁组合物和麻醉剂。

[0146] 本发明的固体个人护理产品可以细分为粉末并以粉末的形式使用。

[0147] 其它形式

[0148] 应当注意,上述液体赋形剂中的大多数可为泡沫形式,其是液相中的气体的分散体。气体小球可以具有任何尺寸,从胶态到肉眼可见的(macroscopic),如呈皂泡。典型的液体泡沫是用在剃须霜等中的那些。

[0149] 液体或固体赋形剂系统也可以作为气溶胶加以施用。“气溶胶”是指液体或固体颗粒在气体中的悬浮体,所述颗粒经常处于胶体尺寸范围内。细密喷雾(finespray)(香水、驱虫剂、吸入剂、止汗剂等)包括在内。通过将组分连同压缩气体一起放置在容器(气罐)中来制备各种种类的悬浮液。打开阀门时气体的压力使得混合物以细密喷雾(气溶胶)被释放。实例是香水、祛臭剂、剃须霜等。气体推进剂可以是例如烃(丙烷、异丁烯)、氯氟烃、二氧化碳或一氧化二氮。

[0150] 头发护理产品

[0151] 一组特别重要的个人护理产品涉及头发护理产品。本发明的上下文中所描述的聚三亚甲基醚二醇在性能、从可再生资源的可得性、生物可降解性、低毒性与成本之间提供了良好的平衡。无意受到理论的限制,认为聚三亚甲基醚二醇沉积到头发上或吸收入头发中,以担当保湿剂/湿润剂,及/或提供一种或多种其它期望的头发调理益处。因此聚三亚甲基醚二醇甚至在不存在另外的活性成分的情况下用作有用的头发护理成分。

[0152] 用于头发护理产品中的聚三亚甲基醚二醇可以是水溶性的、水分散性的、水不溶性的或在水中具有有限的溶解度,这取决于聚合度以及其它部分是否连接其上。聚三亚甲基醚二醇在水中的所需溶解性将很大部分上取决于被制备的头发护理组合物的形式(例如,保留型(leave-on)或冲洗型(rinse-off)的形式)。水溶性聚三亚甲基醚二醇在诸如保留型产品中特别有用。对于头发护理产品,水溶性聚三亚甲基醚二醇可以具有很多优势。例如,此类聚三亚甲基醚二醇可易于配制、便宜、高度生物可降解以及易于获得。因此,对于保留型头发护理组合物,优选聚三亚甲基醚二醇是水溶性的。

[0153] 本发明的头发护理产品也可以采用冲洗型头发护理组合物的形式。水溶性聚三亚甲基醚二醇在其有效沉积在头发上并提供所需益处（一种或多种）之前也可以容易地冲洗掉。那么对于此类应用，较不溶解或甚至水不溶性的聚三亚甲基醚二醇可以是优选的。因此，对于冲洗型头发护理组合物，优选的是，聚三亚甲基醚二醇于 25℃ 在水中的溶解度小于约 1g/100g 水，更优选在水中的溶解度小于约 0.5g/100g 水，甚至更优选在水中的溶解度小于约 0.1g/100g 水。

[0154] 本发明的头发护理组合物典型包含至少约 60wt%、优选至少约 70wt% 的水，更优选约 75wt% 至约 95wt% 的水。除水和聚三亚甲基醚二醇之外，头发护理组合物可含有广泛用于头发化妆配制品中的任何活性个人护理成分，例如去头屑剂、头发生长促进剂和头发染料和颜料。

[0155] 本发明的头发护理组合物适于用作头发化妆组合物、头发定型组合物和头发调理组合物，优选用作保留型和 / 或冲洗型头发调理组合物，更优选用作冲洗型头发调理组合物。这些头发护理组合物以常规方式使用，以提供调理、定型和 / 或其它益处。使用方法取决于所采用的组合物类型，但是通常涉及向头发施用的产品的有效量。产品然后可从头发被洗去（如在清洗头发的情况下）或者允许其保留在头发上（如在凝胶、乳液和霜的情况下）。“有效量”在本实施方式中是指足以提供所需的减少头发飘拂面积 (flyaway hair area reduction) 益处的量。一般而言，将约 1 至约 50g 施用于头发和 / 或头皮。一般通过揉搓或按摩头发和头皮可使头发护理组合物分布遍及头发，或者可选择性地将组合物施用于头发的某些部分。对于保留型，优选将头发护理组合物施用于湿润的或潮湿的头发，之后干燥头发。在将此类头发护理组合物施用于头发之后，根据使用者的喜好使头发干燥和定型。或者，可将组合物施用于干头发，然后根据使用者的喜好对其进行梳理或定型。

[0156] 多钟头发调理剂在本发明组合物中 useful。其中包括挥发性烃类；硅氧烷；阳离子表面活性剂，如含季铵的阳离子表面活性剂，例如二（氢化牛油二甲基氯化铵和阳离子瓜耳胶）；水解的动物蛋白和脂肪醇。

[0157] 用于本发明个人护理组合物中的头发定型剂包括以上列举的头发调理剂以及很多种用于改进头发的梳理性和保持性的离子和非离子聚合物。

[0158] 个人润滑剂

[0159] 个人润滑剂是本发明的另一种应用，其中聚三亚甲基醚二醇可以在具有或没有另外的活性成分的情况下使用。由本发明组合物产生的温暖的感觉抚慰它们所施用的皮肤或粘膜。可以用手或通过药签或阴道塞药器或者以任何其它常用方式将它们施用于口腔或阴道粘膜组织。

[0160] 包含聚三亚甲基醚二醇的个人润滑剂组合物是油基或水基的并且为液体、乳液、霜或凝胶的形式。

[0161] 油基组合物的实例包含聚三亚甲基醚二醇、增稠剂、乙二醇和 α -羟酸 (AHA)。AHA 产品如乙醇酸或乳酸引起表面皮肤剥落或脱落，还有助于调节组合物的酸度。优选的组合物例如包含 1,3-丙二醇的均聚物，或者 1,3-丙二醇与乙二醇的共聚物；作为增稠剂的羟丙基纤维素；作为添加剂的生物衍生的 (biologically-derived) 1,3-丙二醇；和乳酸。

[0162] 其它优选的本发明个人润滑剂组合物是水凝胶组合物，其包含在水中的聚三亚甲基乙二醇组成，而不存在任何另外的增稠剂 / 胶凝剂。不像其它凝胶，本发明的这些水凝胶

组合物在施用之后在与皮肤的温热表面接触时变成相对可流动的液体。结果是，在交合过程中可获得增加的流动性。这些含水组合物是生理上可接受的并且从皮肤上干净地洗掉。水溶液中的生物衍生材料在用作阴道保湿剂及个人润滑剂方面特别有用。

[0163] 就用作生殖器润滑剂 (genital lubricant) 而言，使小量 (例如一茶匙或几毫升) 组合物铺展 (spread across) 在一个或多个生殖器表面，例如阴道内部的表面或阴茎表面，其方式使得润滑剂凝胶涂覆生殖器表面并与之保持接触。还可能制备涂覆有本发明组合物的润滑避孕套。

[0164] 本发明的个人润滑剂组合物的形式可以是液体、半固体或固体。优选地，组合物的形式为乳液、霜或凝胶。可将本发明组合物配制为糖浆状液体凝胶、可倾倒的凝胶或稠凝胶。

[0165] 可以使用常用于个人润滑剂中的其它添加剂。可以与所要求保护的发明一起使用的其它润滑剂的实例包括甘油、1,2,3- 丙三醇、某些聚乙二醇 (PEG) 如 PEG200 或 PEG 400 (数字表示不同的平均分子量)、聚丙二醇、聚异丁烯、聚氧乙烯、山萘酸、山萘基、糖-醇 (如山梨醇) 和一些有机硅化合物 (如聚二甲基硅氧烷)。

[0166] 用于生殖器润滑剂的合适增稠剂包括化学处理的纤维素衍生物 (如羟乙基纤维素或羟甲基纤维素)。已在皮肤接触化合物中使用并提供潜在用于生殖器润滑剂组合物中的候选物质的其它增稠剂包括阿拉伯树胶、琼脂、海藻酸盐、角叉菜胶、黄蓍胶、黄原胶、胶原、羧基聚亚甲基、单硬脂酸甘油酯、聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酰胺。

[0167] 可将其它组分加入本文所述的本发明润滑剂组合物中，所述其它组分包括防腐剂 (例如 DMDM 乙内酰脲、葡萄糖酸洗必泰)、抗结晶剂 (例如葡糖酸- δ -乳酸盐)、香料、甜味剂、增味剂、着色剂、保持适当 pH 的碱剂或酸剂或缓冲剂 (例如 EDTA)、抚慰剂和防膨胀剂 (例如羊毛脂、芦荟提取物或氢化可的松)、抗病毒剂 (例如锌盐)、激素 (例如雌激素) 或杀精剂 (例如壬基酚聚氧乙烯 (9) 醚)。

[0168] 口腔护理组合物

[0169] 本发明还涉及口腔护理组合物，其包含适合作为添加剂的聚三亚甲基醚二醇化合物，其对含水性口腔护理组合物具有多重功能益处。这些聚合物显示作为水性牙膏制剂的胶凝剂以及作为漱口制剂中的增溶剂的效用。

[0170] 包含本发明的聚三亚甲基醚二醇 (优选液体聚三亚甲基醚二醇) 的水性口腔护理组合物优选含有占组合物的重量约 0.1 至约 20% 的聚三亚甲基醚二醇，更优选约 0.5 至约 10%，仍更优选约 1 至约 5%。

[0171] 包含本发明的聚三亚甲基醚二醇的典型基于水的漱口制剂还可含有其它成分，例如醇 (优选乙醇)，以增强在水中溶解度低或有限的香料油或其它有机化合物的溶解度。其它羟基化合物也可以与醇结合使用或者代替醇来使用，例如甘油、山梨醇或 1,3- 丙二醇。抗菌剂、抗微生物剂和菌斑穿透剂 (plaque-penetrating agents) 也构成漱口制剂的期望组分。诸如丁香油、肉桂油、薄荷油和留兰香油等精油也可以是漱口制剂的一部分。诸如季铵化合物的杀菌 (anti-germicide) 化合物也用于漱口剂组合物。其它美观成分 (例如染料和甜味剂) 也能够被掺入漱口制剂中。

[0172] 用于漱口剂的聚三亚甲基醚二醇溶液组合物例如可包含 0.1 至 5% 聚三亚甲基醚二醇 ; 0 至 30% 乙醇 ; 5 至 25% 保湿剂，其包括但不限于 1,3- 丙二醇和 / 或甘油 ; 0.01 至

0.1%抗菌剂,例如酚类化合物、 β -萘酚、百里酚和己基间苯二酚;以及0.01至0.2%精油,例如丁香香油、薄荷油和留兰香油。以上数量基于组合物的重量计。

[0173] 牙膏一般包含数种活性成分。这些包括用于口腔保护的化合物,如单氟磷酸钠和氟化钠;以及其它活性成分,如葡萄糖氧化酶、乳铁蛋白、乳过氧化物酶、溶菌酶、三氯生、桉树脑、薄荷醇、水杨酸甲酯、二甲基硅油(simethicone)、碳酸氢钠、硝酸钾和三水柠檬酸锌。

[0174] 在牙膏中使用的无活性成分的实例包括研磨剂(例如二氧化硅和水合二氧化硅)、增稠剂(通常为纤维素衍生物)、蜡、甜味剂、SD醇、芦荟、芦荟凝胶、 β -D-葡萄糖、苯甲酸、血根(blood root)、蜂胶、金盏花、碳酸钙、乳酸钙、乳酸-葡萄糖酸钙、巴西棕榈蜡、卡波姆 956、角叉菜胶、羧甲基纤维素钠、叶绿素、纤维素胶、十六烷基氯化吡啶鎓、柠檬酸、椰油酰胺基丙基甜菜碱、焦磷酸二钠、乙二胺四乙酸二钠、度米芬、香料(例如,留兰香油和薄荷油)、紫锥菊(echinacea)、甘油、北美黄连、葡萄柚籽提取物、绿茶提取物、羟乙基纤维素、水合二氧化硅、异十六烷基聚氧乙烯(20)醚、对羟基苯甲酸甲酯、云母、木瓜蛋白酶、PEG-6、PEG-8、PEG-12、PEG-32、磷酸、Poloxamer 407、Polysorbate 80、山梨酸钾、硫氰酸钾、对羟基苯甲酸丙酯、丙二醇、PVM/MA 共聚物、抗坏血酸磷酸酯钠、苯甲酸钠、碳酸氢钠(小苏打)、氢氧化钠、月桂基硫酸钠、月桂酰肌氨酸钠、磷酸钠、糖精钠、稳定的氧氯化合物(stabilized oxychlor compounds)、山梨醇、甜菊、三氯蔗糖、焦磷酸二钠、焦磷酸四钾、焦磷酸四钠、二氧化钛、磷酸三钠、水、黄原胶、木糖醇、氧化锌和着色剂。

[0175] 皮肤护理产品

[0176] 聚三亚甲基醚二醇可以起润肤剂作用,并且可以与或不与具有润肤剂作用的其它化合物一起使用。润肤剂是帮助保持皮肤柔软、光滑且柔顺外观的化合物(例如,通过保留在皮肤表面上或者角质层中作为润滑剂)。润肤剂还被描述为在皮肤上形成疏水膜以防止水分损失的化合物。可用于本发明个人护理组合物的润肤剂的实例描述于US6649176中,且包括硬脂酸己基癸酯以及矿物油、植物油、坚果油和蔬菜油,例如澳洲坚果油、米糠油、葡萄籽油、棕榈油、樱草油、氢化花生油、橄榄油和鳄梨油。

[0177] 聚三亚甲基醚二醇还可以起保湿剂作用,并且可以与或不与具有保湿剂作用的其它化合物一起使用。保湿剂是控制容器中以及皮肤上的产品与空气之间的水分交换的试剂。在手霜和乳液中最广泛使用的保湿剂是甘油、丙二醇、山梨醇、聚乙二醇和聚丙二醇。这些保湿剂中的某些的缺陷是挥发性,例如甘油、丙二醇和山梨醇是挥发性的,并且所有这些通常需要额外的胶凝改进剂或流变改进剂。相反,聚三亚甲基醚二醇是非挥发性的、非离子的、无皮肤刺激性,具有保留水分的强烈倾向,在没有胶凝剂的情况下形成凝胶,并因此起到有用的保湿剂作用。

[0178] 实施例

[0179] 在实施例中所用的1,3-丙二醇通过在前面并入的US2005/0069997A中所述的生物学方法制备,其纯度>99.8%。

[0180] 利用NMR波谱方法通过端基分析测定数均分子量(Mn)。

[0181] 通过GPC测量多分散性(Mw/Mn)。

[0182] 按照ASTM D-1209以APHA值(铂-钴系统)测量色度。

[0183] 除非另外指出,所有百分比、份数等都是按重量计。

[0184] 实施例1

[0185] 本实施例阐述在后面实施例中所使用的聚三亚甲基醚二醇的制备方法。

[0186] 向 5L 四颈圆底烧瓶中加入 3040g 1,3-丙二醇 (40 摩尔) 和 15.22g 硫酸 (基于 1,3-丙二醇总重计, 为 0.5wt%; 0.155 摩尔)。在 N_2 下使反应混合物脱气 10 分钟, 然后加热至 170℃ 保持 3 小时, 接着在 180℃ 加热 5 小时, 同时在 0.08L/min 的氮气流速下以 150rpm 搅拌。在 70℃ 下用 11.5g $Ca(OH)_2$ 中和反应混合物 2 小时, 然后将所得混合物在减压下于 100℃ 干燥。使用助滤剂过滤经干燥的混合物。使用短路蒸馏装置在 400 毫托的压力下于 120℃ 通过蒸馏去除未反应的 1,3-丙二醇。

[0187] 由此制备的聚三亚甲基醚二醇的数均分子量为 510, 色度为 21APHA, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 -81℃, 于 -27℃ 发生结晶转变, 在 -4.7℃ 和 9.5℃ 有相应的熔体转变, 这表明聚合物在非常低的温度下是可结晶的, 在环境温度下是无定形的液体。

[0188] 除了缩聚反应持续稍长以外, 使用相同的方法制备分子量为 820 的聚三亚甲基醚二醇。

[0189] 实施例 2

[0190] 本实施例提供说明实施例 1 中所制备的聚合物的润滑性质的数据。

[0191] 表 1 聚三亚甲基醚二醇的性质

[0192]

性质		
数均分子量	510	820
多分散性	1.42	1.39
20℃ 下的物理形态	液体	液体
40℃ 下的粘度, cSt	97	135
100℃ 下的粘度, cSt	14.9	21
粘度指数	161	182
倾点, °C	-24	-24
最大载荷能力, lb (ASTM D-3233)	1250	1500
磨痕 (wear scar) (ASTMD-4172), mm	0.43	0.51
摩擦系数 (ASTMD-4172)	0.09	0.077

[0193] 数据显示, 聚三亚甲基醚二醇具有非常好的润滑性质, 这使得它们非常适用于个人润滑剂。它们具有低倾点和高粘度指数以及非常好的载荷能力和耐磨损性质。

[0194] 实施例 3

[0195] 本实施例阐述了水溶性共聚三亚甲基醚二醇的制备方法。

[0196] 将 1,3-丙二醇 (9.35kg)、乙二醇 (2.54kg) 和 108g 硫酸加入 22L 玻璃烧瓶中, 然

后在氮气下于 166+/-1℃加热 20 小时,以产生聚(三亚甲基-亚乙基醚)二醇。在反应过程中,通过氮气喷射去除副产物水。在 20 小时加热期之后,加入去离子水,将所得的含水混合物在氮气下于 95℃保持 4 小时。加入 762 克 25wt%氯化钠水溶液,之后混合 10 分钟。在该时间结束时,停止搅拌,并使混合物静置进行相分离。沉降后,有机相(顶层)用碱滴定,以测定用于中和残留酸所需的碱的量,然后加入氢氧化钙。将所得混合物在 70℃搅拌 1 小时。中和之后,在旋转式蒸发器中在 10mmHg 下于 90℃加热混合物 3 小时,以去除残留的水,然后将其在 15psig 氮气下过滤,以去除固体,得到数均分子量为 1000 的聚(三亚甲基-亚乙基醚)二醇。

[0197] 实施例 4

[0198] 本实施例说明含水聚三亚甲基醚二醇的凝胶形成行为。

[0199] 通过将实施例 1 中所制备的聚三亚甲基醚二醇加至去离子水中,在室温下制备含水组合物。将聚合物-水混合物在室温下混合,然后静置。如在表 2 中所述,混合物中的数种是乳状液;其余是澄清的并看似为溶液。在数分钟静置之后,组合物(除如表 2 中所示的一种之外)变成不可流动的白色不透明的凝胶。

[0200]

表 2

[0201]

实施例	PO3G		混合后的状态	变成凝胶的时间(min)	在 40℃恢复到初始状态的时间
	Mn	Vol%			
3a	510	10	乳状液	5	1
3b	820	10	乳状液	10	2
3c	510	25	乳状液	7	2
3d	820	25	乳状液	5	3
3e	510	50	可溶混的	17	2
3f	820	50	可溶混的	2	5
3g	510	75	可溶混的	70	3
3h	820	75	可溶混的	8	6
3i	510	90	可溶混的	无凝胶	--
3j	820	90	可溶混的	88	3

[0202] 低分子量 (Mn = 510) 聚三亚甲基醚二醇甚至在 10vol% 时仍不溶于水,但是不存在表面活性剂的情况下容易分散在水中。然而,在较高的浓度 (50vol%) 下,该聚合物完全可溶混并溶解在水中,得到均匀溶液。因此,聚三亚甲基醚二醇在水溶液中的行为取决于其浓度和分子量。

[0203] 将实施例 3a-j 的不可流动性凝胶组合物加热至 40℃,其在小于 5 分钟内恢复为可流动的流体状态,这表明凝胶组合物对温度的敏感性。一经冷却至室温,该溶液再次变成不可流动的凝胶。

[0204] 比较例 1

[0205] 本实例说明在含水聚乙二醇和含水聚(1,2-丙二醇)部分上无凝胶化行为,它们是两种广泛用于个人护理组合物的聚醚二醇。

[0206] 在室温下,以 25wt% 的量将数均分子量为 600 的聚乙二醇加入去离子水中。获得完全溶混的澄清溶液,在室温下没有观察到凝胶化行为。

[0207] 以 25wt% 的量将数均分子量为 425 的聚(1,2-丙二醇)加至水中。得到混浊的乳状液,并且当混合物被加热至高于室温时,混浊度增加。没有观察到凝胶化行为。

[0208] 以 25wt% 的量将数均分子量为 1000 的聚(三亚甲基-亚乙基醚)二醇加至水中。获得完全溶混的澄清溶液,在室温下没有观察到凝胶化行为。

[0209] 实施例 5

[0210] 从以下成分制备液体凝胶形式的个人生殖器润滑剂:

[0211] 50wt% 聚三亚甲基醚二醇,其数均分子量为 510(实施例 1);

[0212] 1.75wt% 羟丙基纤维素;

[0213] 48wt% 1,3-丙二醇;

[0214] 0.2wt% 乳酸;和

[0215] 200ppm 2,6-二叔丁基对甲酚抗氧化剂。

[0216] 上述组合物含有超过 98wt% 的来自基于生物的来源的成分。该组合物具有低毒性并且无刺激性。

[0217] 实施例 6

[0218] 从以下成分制备制备凝胶形式的水基个人生殖器润滑剂:

[0219] 50wt% 聚三亚甲基醚二醇,其数均分子量为 820(实施例 1);

[0220] 50wt% 水;和

[0221] 200ppm 2,6-二叔丁基对甲酚抗氧化剂。

[0222] 在水中加入含有抗氧化剂的聚三亚甲基醚二醇,混合之后,使所得溶液在室温下静置,其由此形成凝胶。所得的水基凝胶不含增稠剂和乳化剂,无粘性,无气味且易于施用。

[0223] 实施例 7

[0224] 通过混合以下成分制备含有驱虫剂的水凝胶组合物:

[0225] 0.5wt% 二氢假荆芥内酯(dihydronepetalactone, DHN);

[0226] 50wt% 聚三亚甲基醚二醇,其数均分子量为 510(实施例 1);和

[0227] 49.5wt% 去离子水。

[0228] 在将所述成分混合之后,使混合物在室温下静置,其由此成胶凝。

[0229] 比较例 2 水包油乳状液

[0230] 在水中加入 Carbopol 980 和 EDTA 四钠,以 150-300rpm 将混合物搅拌 10 分钟。将该混合物加热至 75℃。将相 B 中所列的组分合并并且加热至 75℃。将相 B 缓慢加至相 A 中。迅速搅拌合并的混合物并在 70 ~ 75℃ 的温度下保持 30 分钟。将所得乳状液冷却至 40℃,然后加入氢氧化钠溶液以将 pH 调节至 7.0 ~ 7.5。边连续搅拌混合物边缓慢加入防腐剂体系。将乳状液冷却至室温。

[0231]

成分	相	%

去离子水	A	66.67
EDTA 四钠	A	0.10
Carbopol 980(2%溶液)(水相增稠剂)	A	10.00
矿物油 65/75-(DRAKEOL 7)	B	10.00
Puresyn 2(聚癸烯)	B	5.00
Lipomulse 165(硬脂酸甘油酯 & PEG 100-硬脂酸酯)	B	2.50
硬脂酸 XXX	B	2.50
十六 / 十八醇	B	0.50
聚二甲基硅氧烷 DC 200-100(硅氧烷流体)	B	1.00
NaOH(20%溶液)QS 至 PH 7.0-7.5	C	0.73
Germaben II(防腐剂体系)	D	1.00
总计		100.00

[0232] 实施例 8

[0233] 如在比较例 2 中所述制备稳定的水包油乳状液,其中向水混合物中加入 5wt% 数均分子量为 1030 的聚(三亚甲基-共-亚乙基醚)二醇。所得乳状液的粘度和外观可与对照例(control)的匹敌。在玻璃中的稳定性试验设定在 45℃,进行 3 次冷冻/解冻循环。在 45℃ 下一个月之后,乳状液看起来是稳定的,并且乳状液稳定性在 3 次冷冻/解冻循环之后是可接受的。

[0234]

成分	相	%
去离子水	A	66.67
EDTA 四钠	A	0.10
聚(三亚甲基-共-亚乙基醚)共聚醇(copolyol)	A	5.00
Carbopol 980(2%溶液)(水相增稠剂)	A	10.00
矿物油 65/75-(DRAKEOL 7)	B	10.00
Puresyn 2(聚癸烯)	B	5.00

Lipomulse 165(硬脂酸甘油酯 & PEG 100-硬脂酸酯)	B	2.50
硬脂酸 XXX	B	2.50
十六 / 十八醇	B	0.50
聚二甲基硅氧烷 DC 200-100(硅氧烷流体)	B	1.00
NaOH(20%溶液)QS 至 PH 7.0-7.5	C	0.73
Germaben II(防腐剂体系)	D	1.00
总计		100.00

[0235] 实施例 9

[0236] 使用下列成分和数均分子量为约 2000 的聚三亚甲基醚二醇均聚物制备油包水乳状液。将合并的成分混合,同时加热至 70℃保持 10 分钟,然后冷却至室温。

[0237]

成分	%
十六烷基 PEG/PPG-10/1 聚二甲基硅氧烷 (ABIL EM90)	5.00
辛酸 / 癸酸甘油三酯 (MYRITOL 318)	6.00
环状聚二甲基硅氧烷 (cyclomethicone) (DC 345)	3.00
十六烷基聚二甲基硅氧烷 (ABIL WAX 9801)	1.00
氢化聚癸烯 (PURESYN 100)	2.00
氢化蓖麻油 (CASTORWAX MP70)	2.00
棕榈酸乙基己酯 (棕榈酸辛酯)	17.00
聚(三亚甲基醚)二醇 2000MW	5.00
去离子水	62.75
黄原胶	0.25
NaOH(20%溶液)QS 至 PH 7.0-7.5	0.80
DMDM 乙内酰脲 (GLYDANT)	0.20
总计	100.00