

Carbopol®聚合物用于牙膏的制备

Carbopol®聚合物在牙膏中的应用

Carbopol®聚合物为交联聚丙烯酸酯，作为流变改性剂在个人护理和医药方面有广泛的应用。本刊物描述了 Carbopol®聚合物在牙膏中的应用。

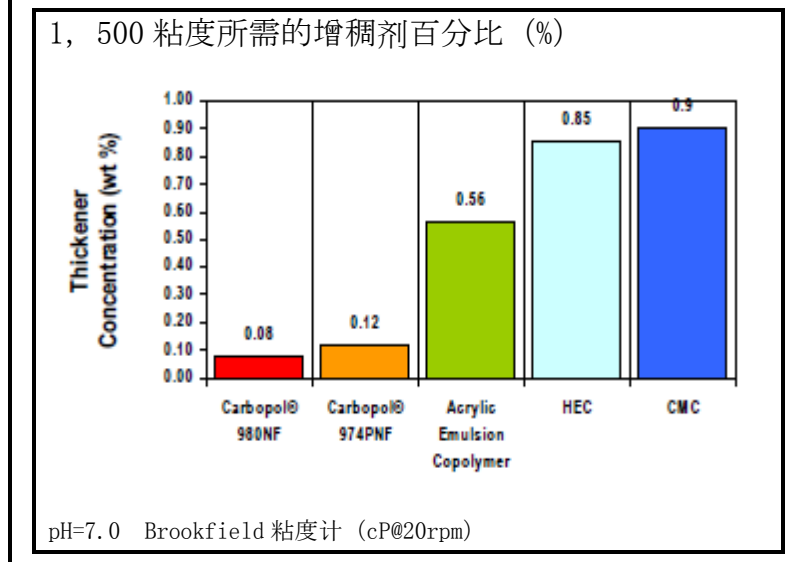
这些聚合物赋予牙膏配方几个理想的特性：

- 粘度
- 屈服值
- 低触变
- 透明

Carbopol®聚合物是高效的，能在较低浓度下即赋予这些特性。（见图 1）。Carbopol®聚合物在低触变下构建屈服值的能力使牙膏在挤出过程中清澈透明、无拉丝，从美学和实用角度看，这就意味着用 Carbopol®聚合物制备的牙膏：

- 可用泵抽
- 在管的边缘残留固体最少
- 在牙刷上较好的挺立
- 能制备透明凝胶

图 1-Carbopol®聚合物高的增稠效率符合成本效益



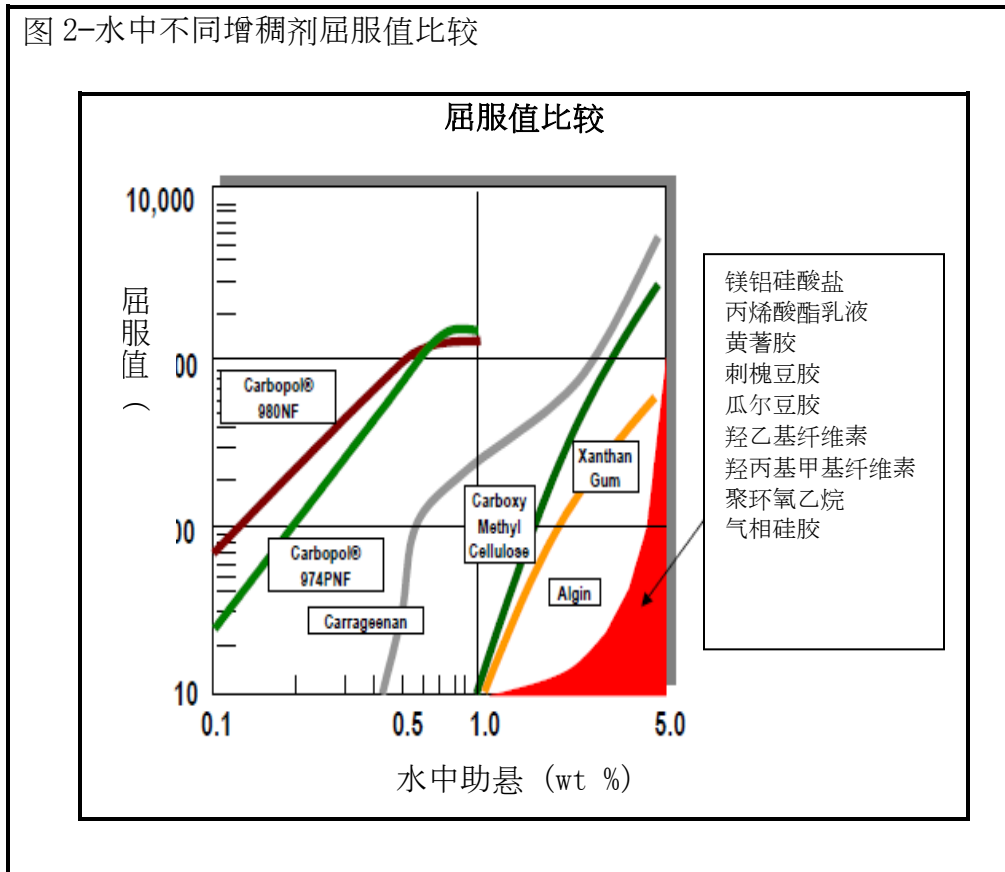
Lubrizon

Lubrizon Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

Carbopol®聚合物的高屈服值特性也优于天然的增稠剂，屈服值用于悬浮水不溶性的添加剂，如活性成分或颗粒，同时需要在刷牙过程中易于分散。Carbopol®聚合物溶胀的微凝胶结构是为产品提供优异的悬浮性能的关键因素。Carbopol®聚合物悬浮牙膏中各种不溶性成分，并有助于系统的稳定性。图 2、3 给出了 Carbopol®聚合物与其它天然增稠剂的比较数据。

图 2-水中不同增稠剂屈服值比较

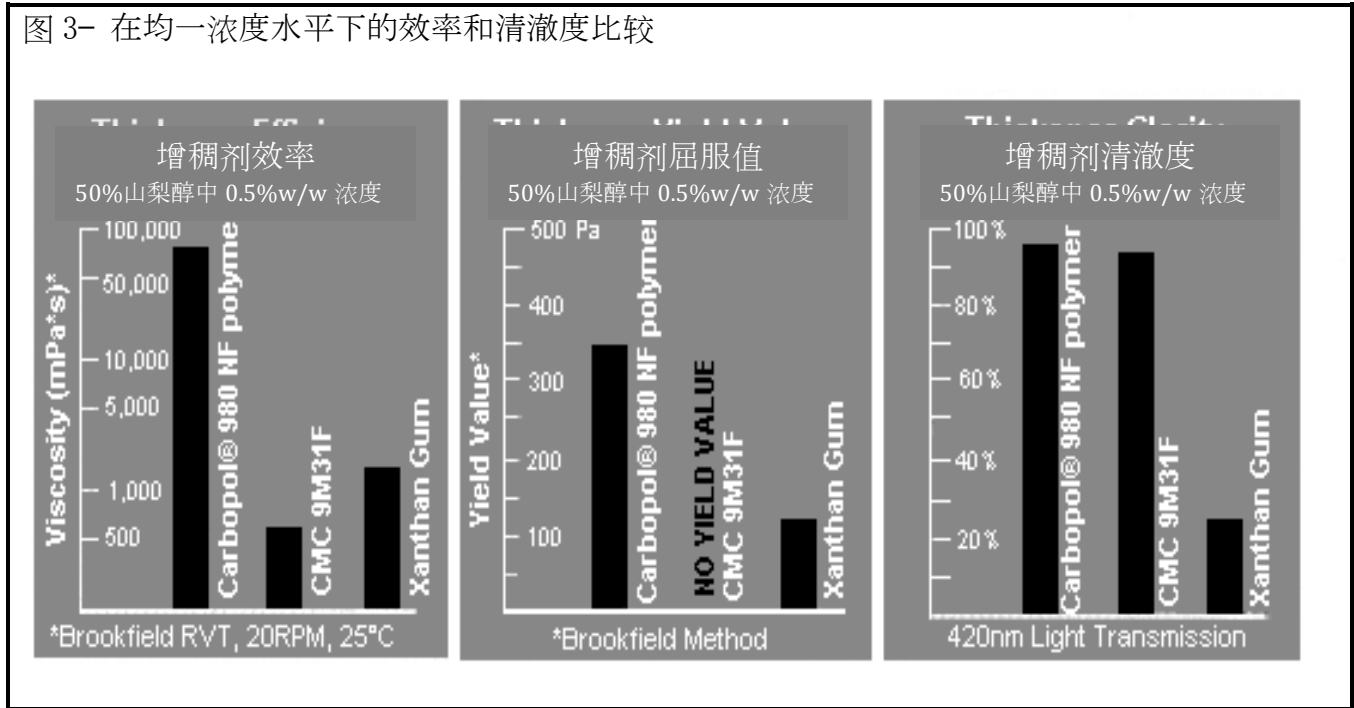


Lubrizol

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

图 3- 在均一浓度水平下的效率和清澈度比较



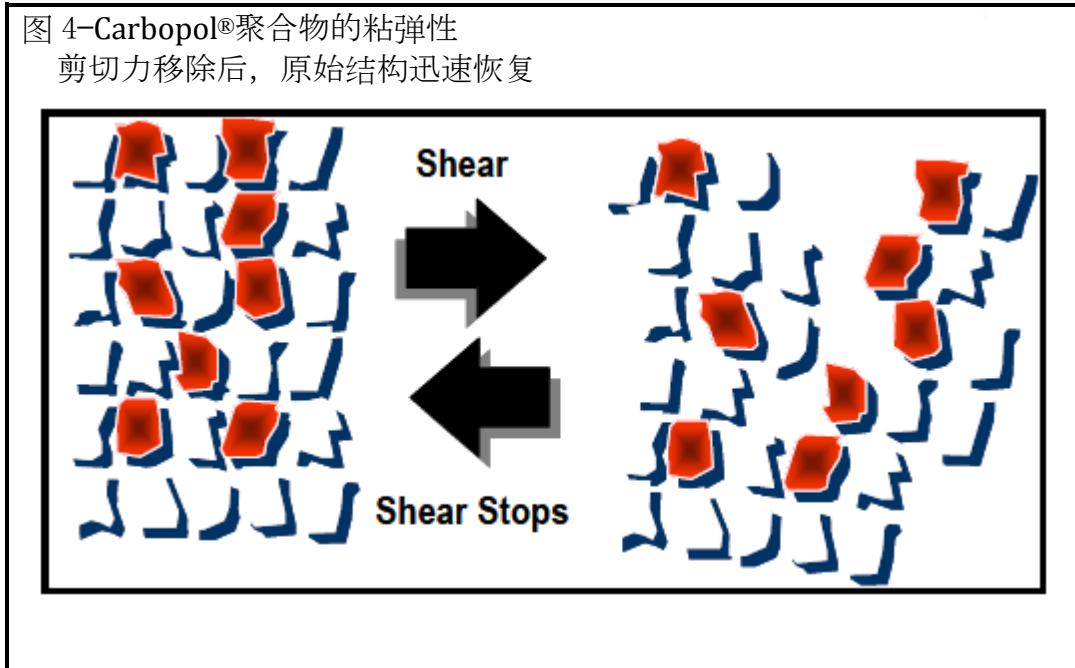
作为有效的增稠剂和粘合剂，Carbopol®聚合物为生物粘附制剂提供额外的优势。Carbopol®聚合物可有助于粘附，可用于牙科制剂如牙齿美白和脱敏治疗。几篇公开刊物描述了在口腔护理的应用中 Carbopol®聚合物如何提高活性成分如氟化物的生物利用度。（见参考文献 14-17）。

Carbopol®聚合物的微凝胶结构能赋予系统剪切稀化特性。当施加剪切力时（挤压管），微凝胶结构像液体一样流动，剪切力撤出后（停止挤压管），原始高粘度状态迅速恢复，如图 4。含 Carbopol®聚合物的凝胶表现出很少或没有触变性。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



在个人护理和医药工业中经常使用 Carbopol®聚合物来制备高透明度产品。这是另一个原因为什么在凝胶型牙膏和透明的口腔护理产品中 Carbopol®聚合物是一个关键的成分。

Carbopol®聚合物的商业应用

从常规牙膏、透明牙膏到脱敏、美白牙膏，Carbopol®聚合物成功应用于大量牙膏产品中。下表列出一些简单的含不同级别 Carbopol®聚合物的商业化牙膏产品。

表 1
含 Carbopol®聚合物的商业化牙膏

生产商	商品名	产品
宝洁公司 (Procter & Gamble)	Gleem® Crest®	抗龋齿牙膏 护腔抗龋齿牙膏 防垢抗龋齿牙膏 美白加氟抗龋齿牙膏 双效美白含氟抗龋齿牙

Lubrizon

Lubrizon Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

		膏 强效含氟抗龋齿牙膏 小苏打&过氧化物美白牙膏 美白含氟抗龋齿牙膏 全效美白含氟牙膏
高露洁 (Colgate)	Simply White®	全新美白含氟牙膏 清透美白凝胶 夜间清透美白凝胶
吉列 (Gillette)	Rembrandt® Oral-B®	Plus™ 高级美白含氟牙膏 Stages™

法规方面的考虑

从法规方面来看，很多情况下，口腔护理的应用需优选食品或药典级别的产品。路博润医药级别产品（商标为“NF”）是在现行药品生产质量管理规范（cGMP）条件下生产，确保产品的纯度、均一性和质量。

路博润 NF 级别聚合物满足包括美国药典/国家处方集（USP/NF）、欧洲药典（EP）和日本药用辅料手册¹在内的全球各种现行法规。这些聚合物是全合成的，因此不存在 TSE/BSE 相关的问题。

牙膏的组成和成分的功能性

传统的牙膏配方包括许多但不限于如下成分：

- 表面磨擦剂
- 润湿剂
- 表面活性剂
- 粘合剂
- 甜味剂/香精/芳香剂
- 活性治疗成分
- 防腐剂
- 水

¹基于客户需求，路博润认证时选择很多产品符合日本药用辅料（JPE）羧乙基聚合物专论



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

表面磨擦剂在牙膏中的功能是在使用过程中作为抛光剂以助于物理的洗刷，其次是参与建立牙膏的流变性。通常应用于牙膏的表面磨擦剂有硅胶、碳酸钙和磷酸钙。

多元醇，如山梨醇、木糖醇和甘油能提高均一性，并作为润湿剂防止水分从牙膏中流失。其次，山梨醇和木糖醇还有附加的功能，在某些情况下作为主要的甜味剂。

虽然许多牙膏中含有十二烷基硫酸钠和椰油酰胺丙基甜菜碱，但典型的表面活性剂十二烷基硫酸钠是作为起泡剂来使用。发泡作用有利于牙垢碎片从口腔中去除。

粘合剂控制/修饰牙膏的流变学，即粘度、屈服值和触变性。Carbopol®聚合物作为牙膏中高效的粘合剂，能使低固体配方具有宽的粘度范围。通常粘合剂会联合使用使牙膏获得理想的均一性。其它常用的粘合剂有天然树胶（如角叉菜胶）、羧甲基纤维素和黄原胶。

甜味剂和香精如糖精钠和香精油能提供愉快的初始味道和回味。根据区域性的偏好，香精和甜味剂在牙膏中的使用可有很大的差别。

传统的活性成分包括抗龋齿、抗牙垢剂。氟化钠、氟化亚锡和单氟磷酸钠为常用的抗龋齿剂。近来，漂白、脱敏、酶和抗微生物活性成分在牙膏产品延伸线及基础品牌中的使用越来越普遍。

成分相容性

Carbopol®聚合物通常和黄原胶及硅胶一起成功应用于牙膏配方中。这种联合应用能构建粘度的协同作用，同时，硅胶也具有表面磨擦剂的作用。

在许多产品中，常常是碳酸钙而不是硅胶用来作为表面磨擦剂。在这些配方中，现有规格的 Carbopol®聚合物均会与碳酸钙产生凝结，具有配伍禁忌。最近的一个突破性进展（专利申请中）表明，少量（<0.1%）肉桂胶（Diagum™，CS 精制，路博润先进材料有限公司）与 Carbopol®聚合物和碳酸钙联合应用，可使牙膏具有奶油般的光滑质地和长的货架期稳定性。（请见配方 OC-004）。

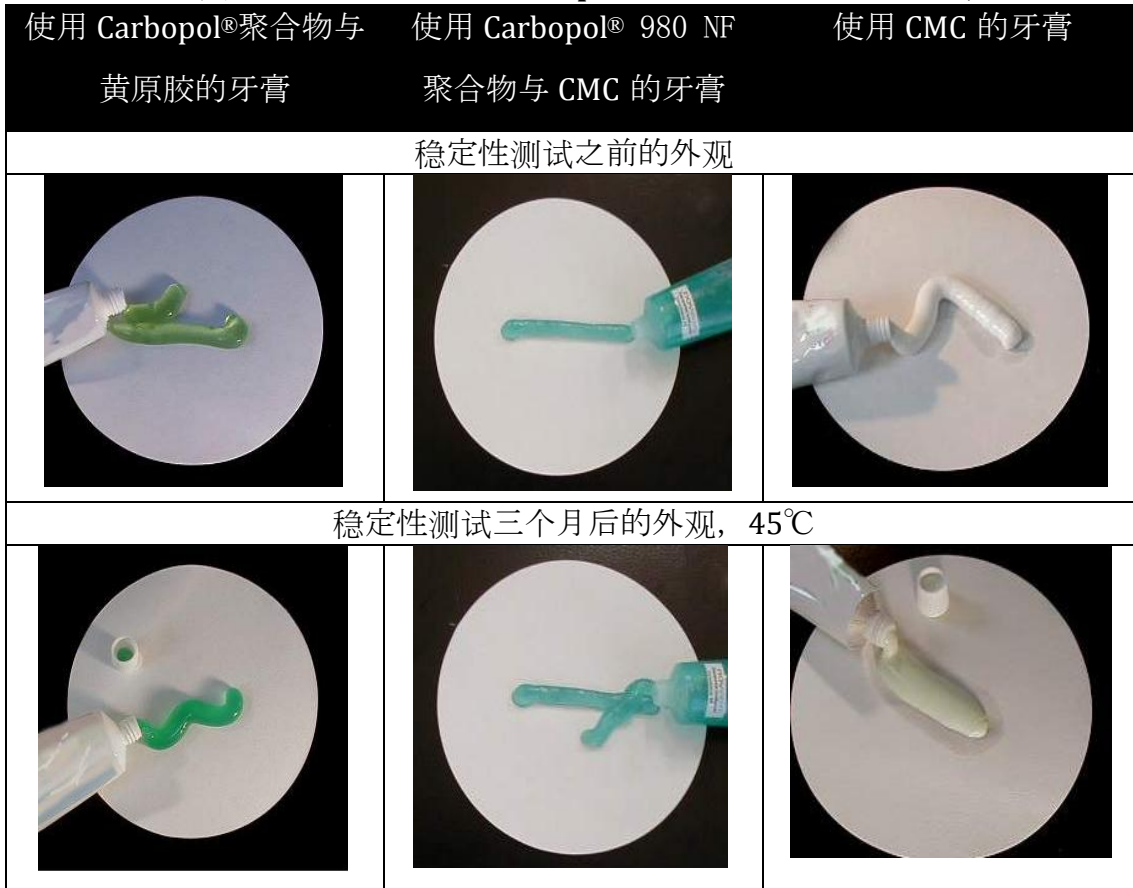
牙膏的稳定性和外观显著影响消费者对产品和生产厂家本身形象的认知。牙膏在到达终端客户前通常需储存数月，因此，其稳定性和外观被认为是一个重要的特征。在使用天然增稠剂时，热稳定和与其它成分的相容性通常是配方的主要挑战。Carbopol®聚合物有助于获得这一特性。（见图 5）。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

图 5：使用和不使用 Carbopol®聚合物的牙膏与牙胶的稳定性



牙膏的流变学和均一性控制

牙膏的结构和均一性通过粘合剂的浓度、固-液和水-润湿剂的比例来控制。给定表面摩擦剂的粒径和表面积会影响产生特定粘度所必需的粘合剂的浓度。

下图给出了 Carbopol® 980 NF 聚合物作为牙膏粘合剂在表观粘度、内在屈服值或悬浮能力方面的功能性，在本章中以含氟牙膏为例，见配方 OC-003。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



选择不同级别 Carbopol® 聚合物将会影响牙膏的粘度和流变学。所附的配方集中短流、高粘度流变行为的配方，这是许多商业化牙膏产品的特性。这些是 Carbopol® 974P NF 和 Carbopol® 980 NF 聚合物的固有特性，而 Carbopol® 971P NF 和 981 NF 聚合物可用于长流流变，同时保持良好的屈服值控制。

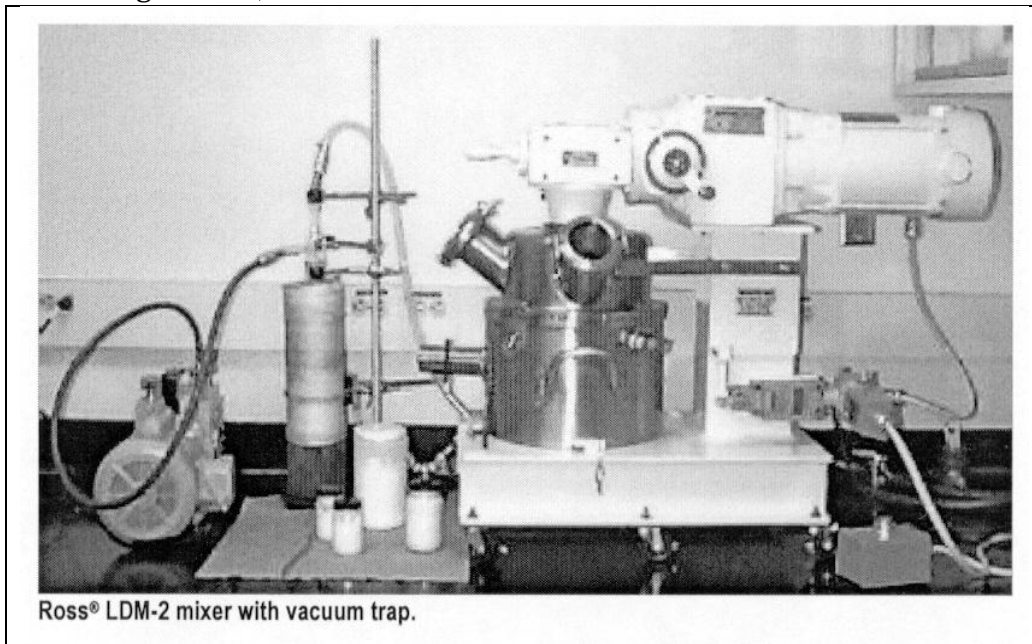
Lubrizol

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

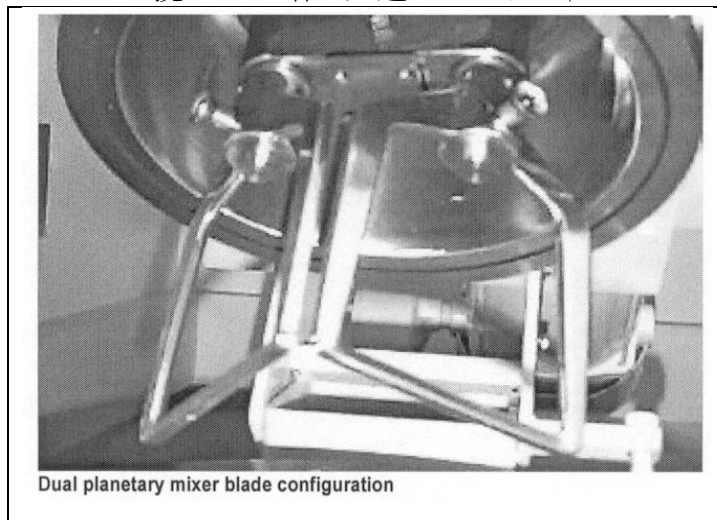
Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

制备设备

本刊物中所呈现的设备如下图所示，它是由配有真空管的 Ross® LDM-2 的混合器组成的 4kg 的台式产品。



使用一个标准的双行星搅拌叶片结构，这是工业化生产牙膏配方的典型结构。



处方中的配方使用了“环境温度”²过程，并测试了货架期和冻融稳定性。

OC-003 和 OC-004，清澈含氟凝胶配方和肉桂配方，使用 80-85°C 温度环境以确保水合作用和羧甲基纤维素及肉桂胶的充分延展。

Lubrizol

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

结论

在牙膏中使用 Carbopol®聚合物作为粘合剂可获得低触变性和高屈服值的理想膏体或透明凝胶。它们高效并节约成本，已在包括美白、脱敏及小苏打和过氧化氢牙膏等各种商业化产品中成功应用，这显示了它们在各种配方中的多样性和功能性。而且，路博润还开发出新的配方技术，能使低成本的表面摩擦剂碳酸钠与 Carbopol®聚合物和肉桂胶联合使用，得到光滑稳定的产品。从地域偏好来看，碳酸钙是一种常见的表面摩擦剂。

下面第一张图描绘了各种牙膏配方的平滑延展。其中 Crest®, Oral B®, Sensodyne® 和 Rembrandt®使用 Carbopol®聚合物和硅胶，而左边部分的产品包含了作为表面摩擦剂的碳酸钙和其它流变剂。上部中间的产品为路博润的初始配方，含有 Carbopol®聚合物、碳酸钙和肉桂胶，它具有类似的流变学和口感，并且是稳定的。



下面的图片给出了含有 Carbopol®聚合物和各种过氧化氢或过氧化物生成的复合物的牙膏或牙齿美白产品。

Lubrizol

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA



参考文献

- 1 M. Pader, *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*, Marcel Dekker, New York, Chapter 7, (1993).
- 2 Gaffar, A.; Afflitto, J.; Nuran, N., *Chemtech*, 23 (7), 38-42, (1993).
- 3 Prencipe, M.; Masters, J.G.; Thomas, K.P.; Norfleet, J., *Chemtech*, 25 (12), 38-42, (1993).
- 4 Denny Jr., W.D., *U.S. Patent 4 254 101*, 1981.
- 5 Giacinto, G.B., *U.S. Patent 4 301 143*, 1981.
- 6 Denny, Jr., W.D., *U.S. Patent 4 314 990*, 1982.
- 7 Woo, R.A., *U.S. Patent 4 701 319*, 1987.
- 8 Collins, M.A., et al., *U.S. Patent 5 354 550*, 1994.
- 9 Norfleet, J., et al., *U.S. Patent 5 374 417*, 1994.
- 10 Mandanas, B.Y., et al., *U.S. Patent 5 582 816*, 1996.
- 11 M. Pader, "Gel Toothpastes: Genesis", *Cosmetics & Toiletries*, 98: 71-76 (1983).
- 12 Wason, S.K., "Cosmetic Properties and Structure of Fine-Particle Synthetic Precipitated Silicas",

Lubrizon

Lubrizon Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

- Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 29, 497-521 (1978).
- 13 J. M. Huber Corp., *Versatile Synthetic Silicas and Silicates*, 1989.
- 14 Hernandez, A., *U.S. Patent 6 419 905*, 2002
- 15 Glace, et al., *U.S. Patent 6 311 291*, 2001
- 16 Bottenberg, P., et al, “Development and Testing of Bioadhesive, Fluoride-containing Slow-release Tablets for Oral Use,” *Journal of Pharmacy and Pharmacology* (1991), 43 (7) 457-64
- 17 Jensen, S.D. ; Fischer, D.E. ; *US Patent 6 368 576*, 2001

Carbopol® 聚合物和 Diagum™ CS 精制肉桂胶为路博润公司商品名

Lubrizol

Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

氟凝胶牙膏

OC-001

配方

成分	% (重量)	功能
山梨醇 (70%)	43.00	润湿剂/甜味剂
去离子水	30.17	稀释剂
硅胶	14.50	表面磨损剂
甘油	9.60	润湿剂
十二烷基硫酸钠 (30%)	1.00	表面活性剂
单氟磷酸钠	0.75	抗龋齿剂
黄原胶	0.43	粘合剂
Carbopol® 974P NF 聚合 物	0.35	粘合剂
糖精钠	0.20	甜味剂
香精/色素	q. s.	
总计	100.0	

特性：

外观	半透明凝胶
粘度, cP ³	28, 000
pH ⁴	~5.3
稳定性 (4周, 45°C)	通过

备注：制剂粘度及 pH 值可通过加入碱中和来调节
加入 NaOH (18%)，和/或 Na³PO⁴ 调节 pH 值至 7.4 可使粘度增加至 70, 000cP

³ Brookfield RVT, 25°C, 20rpm, #7

⁴ 去离子水中 10%溶液



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

氟凝胶牙膏

OC-001

制备流程：

1. Carbopol®聚合物分散于水中，缓慢混合 15 分钟至水化。
2. 预润湿的黄原胶放入甘油中，用山梨醇（70%水溶液）水化，充分混合 15 分钟至粘稠并均匀分散。
3. 将 Carbopol®聚合物与黄原胶分散液混合 10 分钟直至光滑均一。
4. 在上述均一溶液中加入单氟磷酸钠和糖精钠，在 27 英寸汞柱真空度下充分混合 10 分钟以去除残留的空气。
5. 加入硅胶，混合 1 分钟，缓慢将表面摩擦剂加入凝胶基质中，在 27 英寸汞柱真空度下迅速混合以分散硅胶。
6. 任何颜色和风味十二烷基硫酸钠转移至混合容器中，27 英寸汞柱真空度下缓慢混合至均质。

评论：

如果当地法规允许使用非口服医药级别聚合物，Carbopol® 980 NF 或 Carbopol® 956 聚合物可替代 Carbopol® 974P NF 聚合物，且对配方的特性影响很小。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

牙垢控制牙膏

0C-002

配方

成分	% (重量)	功能
山梨醇 (70%)	42.85	润湿剂/甜味剂
去离子水	27.42	稀释剂
硅胶	14.50	表面磨损剂
甘油	9.60	润湿剂
焦磷酸四钾	2.90	抗牙垢剂
十二烷基硫酸钠 (30%)	1.00	表面活性剂
单氟磷酸钠	0.75	抗龋齿剂
黄原胶	0.43	粘合剂
Carbopol® 974P NF 聚合 物	0.35	粘合剂
糖精钠	0.20	甜味剂
香精/色素	q. s.	
总计	100.0	

特性：

外观	半透明凝胶
粘度, cP ⁵	63, 000
pH ⁶	~7.8
稳定性 (4周, 45°C)	通过

⁵ Brookfield RVT, 25°C, 20rpm, #7

⁶ 去离子水中10%溶液



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

牙垢控制牙膏

OC-002

制备流程：

1. Carbopol®聚合物分散于水中，缓慢混合 15 分钟至水化。
2. 将焦磷酸四钾加入聚合物分散体中，充分混合。
3. 预润湿的黄原胶放入甘油中，用山梨醇（70%水溶液）水化，充分混合 15 分钟至粘稠并均匀分散。
4. 将 Carbopol®聚合物与黄原胶分散液混合 10 分钟直至光滑均一。
5. 在上述均一溶液中加入单氟磷酸钠和糖精钠，在 27 英寸汞柱真空度下充分混合 10 分钟以去除残留的空气。
6. 加入硅胶，混合 1 分钟，缓慢将表面摩擦剂加入凝胶基质中，在 27 英寸汞柱真空度下迅速混合以分散硅胶。
7. 任何颜色和风味十二烷基硫酸钠转移至混合容器中，27 英寸汞柱真空度下缓慢混合至均质。

评论：

如果当地法规允许使用非口服医药级别聚合物，Carbopol® 980 NF 或 Carbopol® 956 聚合物可替代 Carbopol® 974P NF 聚合物，且对配方的特性影响很小。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

透明含氟牙膏

0C-003

配方

成分	% (重量)	功能
山梨醇 (70%)	68.73	润湿剂/甜味剂
去离子水	9.52	稀释剂
Carbopol® 980 NF 聚合物	0.50	粘合剂
羧甲基纤维素 9M31F	0.50	粘合剂
氢氧化钠 (18%)	0.80	中和剂
单氟磷酸钠	0.75	抗龋齿剂
糖精钠	0.20	甜味剂
Zeodent® 113 硅胶	15.00	表面磨损剂
月桂酰肌氨酸钠	2.00	表面活性/起泡剂
香精/色素	q. s.	
总计	100.0	

®Zeodent 是 J. M. Huber 公司的注册商标

特性：

外观	透明凝胶
粘度, cP ⁷	70,000~80,000
pH ⁸	~6.0
稳定性 (4周, 45°C)	通过
比重	1.3

⁷ Brookfield RVT, 25°C, 20rpm, #7

⁸ 去离子水中10%溶液



Lubrizonol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

透明含氟牙膏

OC-003

制备流程：

1. 35 份山梨醇与 3.5 份水混合。
2. CMC 9M31F 分散至山梨醇溶液中，Carbopol® 聚合物分散于剩余的水中。
3. 混合过程中将分散体加热至 80°C，确保两种聚合物的水化及 CMC 充分展开。当到达 80°C 时，将混合物冷却并混合 20 分钟。
4. 溶解单氟磷酸钠和糖精钠于剩余的 5% 水中，并加入至聚合物系统，混合使其完全均一。
5. 完全混合下用氢氧化钠（18%）中和凝胶基质。
6. 分散 Zeodent® 113 硅胶于剩下的 30% 山梨醇（70%）中，将分散体加入到中和的凝胶机制中，中速混合使其完全分散。
7. 加入月桂酰肌氨酸钠表面活性剂、所有余下的水（~1.0%）及香精色素，中速混合至均一。

特别说明：

牙膏的清澈度很大程度上依赖于相匹配的含硅胶磨料的凝胶基质的折射率（RI）。在制备过程中任意水/山梨醇比例的变化都将影响基质的折射率。在推荐的 25~27 英寸汞柱真空度，特定的混合时间下，可在成品中实现正确的比例。

浑浊产品可能表明：

1. 硅胶磨料未完全水化。这可通过将其放置 24~48 小时，或在加入之前将磨料分散体加热至 55°C 进行修复。
2. 在真空过程中蒸发了过多水分。用水滴定一个小试配方可给出获得透明系统所需的正确的加水量。（基质中的折射率过高）

在真空过程中移除的水太少，用山梨醇（70%）滴定一个小试配方可给出获得透明系统所需的正确的加入量。如果所需山梨醇量太大，甘油亦可有所帮助。如果不希望进一步加入材料，可将产品在真空下缓慢混合以除去更多的水分。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

碳酸钙填充牙膏

OC-004*

配方

成分	% (重量)	功能
山梨醇 (70%)	43.00	润湿剂/甜味剂
去离子水	35.00	稀释剂
黄原胶, NF	0.62	粘合剂
Carbopol® 974 NF 聚合物	0.70	粘合剂
Diagum® CS 精制肉桂	0.07	粘合剂
单氟磷酸钠	0.75	抗龋齿剂
糖精钠	0.20	甜味剂
碳酸钙 USP/FCC	14.50	表面磨损剂
甘油 USP	4.82	润湿剂
十二烷基硫酸钠	0.34	表面活性/起泡剂
香精/色素	q. s.	
总计	100.0	

特性：

外观	不透明凝胶
粘度, cP ⁹	20, 000~25, 000
pH ¹⁰	~7.6
稳定性 (4周, 45°C)	通过
比重	1.3

⁹ Brookfield RVT, 25°C, 20rpm, #7

¹⁰ 去离子水中10%溶液

*专利申请中



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA

碳酸钙填充牙膏

OC-004

制备流程：

1. 肉桂胶分散于 22 份水中，加热至 85°C，冷却至室温，所有上述流程均持续搅拌。
2. 分散 Carbopol® 聚合物于肉桂分散体中，缓慢混合 15 分钟至水化。
3. 预润湿的黄原胶放入甘油中，用山梨醇（70%水溶液）水化，充分混合 15 分钟至粘稠并均匀分散。
4. 将 Carbopol® 聚合物与黄原胶分散液混合 10 分钟直至光滑均一。
5. 水中溶解单氟磷酸钠和糖精钠，加入上述混合液中，在 27 英寸汞柱真空度下充分混合 10 分钟以去除残留的空气。
6. 加入碳酸钙，混合 1 分钟，缓慢将表面摩擦剂加入凝胶基质中，在 27 英寸汞柱真空度下迅速混合以分散硅胶。
7. 任何颜色和风味十二烷基硫酸钠转移至混合容器中，27 英寸汞柱真空度下缓慢混合至均质。

评论：

如果当地法规允许使用非口服医药级别聚合物，Carbopol® 980 NF 或 Carbopol® 956 聚合物可替代 Carbopol® 974P NF 聚合物，且对配方的特性影响很小。

上述配方已在实验室规模下进行，未进行程序#1的加热步骤，得到热和冻融稳定的类似产品，但这并不能确保在进一步放大过程中的效果。



Lubrizol Advanced Materials, Inc.

Global Headquarters | 9911 Brecksville Road | Cleveland, OH 44141-3201 USA