



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471386 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201080036230. 3

A61K 8/73(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 06

A61P 11/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

1644/DEL/2009 2009. 08. 07 IN

1643/DEL/2009 2009. 08. 07 IN

(56) 对比文件

CN 1608080 A, 2005. 04. 20, 全文.

CN 1286622 A, 2001. 03. 07, 说明书第 3 页第 2 段 - 第 5 页第 3 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

US 3, 280, 102 A, 1996. 10. 18, 全文.

2012. 02. 07

JP 2752610 B2, 1998. 05. 18, 全文.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2010/044745 2010. 08. 06

审查员 郑琼娟

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/017636 EN 2011. 02. 10

(73) 专利权人 FMC 有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 C · J · 休厄尔 V · B · 兰迪伊夫

V · K · 加德卡日

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 杨昀

(51) Int. Cl.

C08B 37/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

角叉菜胶产品及其生产方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及包含半精制、碱处理 ι - 角叉菜胶的角叉菜胶产品, 其中所述半精制、碱处理 ι - 角叉菜胶具有: (i) 18cP ~ 83cP 的粘度, (ii) 至少 90% 通过 #100 US 筛目和至少 20% 通过 #230 US 筛目的粒径, 以及 (iii) 至少 35% 的钠阳离子分数, 其中所述钠阳离子分数通过将钠阳离子的重量除以钠阳离子和钾阳离子的总重量确定。本发明还涉及包含本发明角叉菜胶产品的牙膏组合物。

1. 一种包含半精制、碱处理 ι-角叉菜胶的角叉菜胶产品,其特征在于,所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶具有:(i) 18cP ~ 83cP 的粘度,(ii) 至少 90%通过 #100US 筛目和至少 20%通过 #230US 筛目的粒径,(iii) 至少 35%的钠阳离子含量,其中所述钠阳离子含量通过将钠阳离子的重量除以所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶中钠阳离子和钾阳离子的总重量确定;以及(iv) 含水量小于 15% (w/w),所述产品是通过以下步骤制备的:

- (a) 任选地用 NaCl 水溶液洗涤原料海藻;
- (b) 通过在至少约 40℃温度下用 NaOH 和 NaCl 水溶液进行处理使得海藻改性;
- (c) 在中性 pH 下洗涤海藻至少一次;
- (d) 将海藻切割成可通过一英寸筛网的尺寸;
- (e) 任选地漂白海藻,然后用水洗涤;
- (f) 将海藻干燥至含水量小于 15% (w/w);以及
- (g) 将海藻碾磨至所需粒径。

2. 如权利要求 1 所述的角叉菜胶产品,其特征在于,所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶的粘度为 20cP ~ 40cP,且粒径为至少 60%通过 #230US 筛目和至少 60%通过 #325US 筛目。

3. 如权利要求 2 所述的角叉菜胶产品,其特征在于,所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶的粘度为 20cP ~ 30cP。

4. 如权利要求 3 所述的角叉菜胶产品,其特征在于,所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶含有少于 4.5 重量%的钾。

5. 如权利要求 1 所述的角叉菜胶产品,其特征在于,所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶的所述钠阳离子含量至少为 90%。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的角叉菜胶产品,其由所述半精制、碱处理 ι-角叉菜胶组成。

7. 一种牙膏组合物,其包含粘合剂、磨料、湿润剂、发泡剂和水,所述粘合剂包含如权利要求 1 所述的角叉菜胶产品。

8. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述粘合剂还包含精制角叉菜胶。

9. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述粘合剂在组合物中的量为 0.3 重量% ~ 2.0 重量%。

10. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述角叉菜胶产品占总的粘合剂的最高达 10%。

11. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述角叉菜胶产品占总的粘合剂的最高达 20%。

12. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述角叉菜胶产品占粘合剂的 20% ~ 50%。

13. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述角叉菜胶产品占粘合剂的多于 31%。

14. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述角叉菜胶产品占粘合剂的 35% ~ 75%。

15. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物,其特征在于,所述角叉菜胶产品占粘合剂的多于 50%。

16. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述角叉菜胶产品占粘合剂的 50%~100%。

17. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述磨料选自: 二氧化硅、白垩、磷酸二钙或它们的混合物。

18. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述磨料包含白垩, 且所述湿润剂包含山梨醇、丙三醇和聚乙二醇中的至少一种。

19. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述磨料包含白垩, 且所述湿润剂包含山梨醇、丙三醇和聚乙二醇。

20. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其还包含活性成分。

21. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其还包含一种选自下组的成分: 氟化物、抗菌剂、脱敏剂、抗牙垢剂、碳酸氢钠、酶、非糖甜味剂、植物提取物、增白剂、功能性包含物和生物粘合添加剂。

22. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其还包含一种选自下组的成分: 调味剂、着色剂和甜味剂。

23. 如权利要求 7 所述的牙膏组合物, 其还包含 1~5 重量%的聚乙二醇。

24. 如权利要求 23 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述聚乙二醇的量为 2 重量%。

25. 如权利要求 23 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述聚乙二醇的平均分子量为 150~650。

26. 如权利要求 23 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述聚乙二醇的平均分子量为 190~210。

27. 如权利要求 23 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述聚乙二醇的平均分子量为 285~315。

28. 如权利要求 23 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述聚乙二醇的平均分子量为 380~420。

29. 如权利要求 23 所述的牙膏组合物, 其特征在于, 所述聚乙二醇的平均分子量为 570~630。

角叉菜胶产品及其生产方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及角叉菜胶产品；半精制、碱处理 ι - 角叉菜胶；和含有此类角叉菜胶产品和半精制、碱处理 ι - 角叉菜胶的牙膏制剂。

背景技术

[0002] 角叉菜胶是包含线性聚合物的硫酸化多糖的复杂混合物，所述线性聚合物是 1 → 3 连接的 [α]-D- 半乳糖单元和 1 → 4 连接的 [β]-D- 半乳糖单元的线性聚合物。角叉菜胶由红藻产生，其起到主要的结构多糖的作用。其位于植物组织的细胞壁和胞内基质中。商业化采集的红藻中角叉菜胶的含量通常为 30% ~ 80%，以红藻的干重为基准计。

[0003] 已发现角叉菜胶可广泛用作食物成分，且在食物（例如奶制品、水性甜点胶（water dessert gel）、肉制品、糖膏剂、饮料、调味料和其它类似产品）中具有一定功能。角叉菜胶还可用于例如化妆品、牙膏和其它个人护理产品的产品中，用于软胶胶囊中，以及用于其它工业、医疗、制药和农业应用中。

[0004] 角叉菜胶产品的分子量通常为约 100,000 ~ 约 1,000,000 道尔顿。角叉菜胶在室温下能够形成几乎无穷多种具有各种凝胶点和熔点的凝胶。角叉菜胶溶液可稠化、悬浮和稳定颗粒、胶体分散体和水 / 油乳剂。该溶液剪切变稀，这使得它们易于抽运。并且，经剪切的溶液在静置后迅速重建粘度和悬浮能力。根据应用，角叉菜胶以 ppm 级至高达数百分之一的重量存在，提供胶凝、稠化、悬浮、粘合和 / 或产生所需的产品触感或质地（texture）的作用。

[0005] 角叉菜胶通常可溶于温水，在温水中角叉菜胶形成粘稠溶液。其在绝大多数有机溶剂中不溶，通常与蛋白质形成复合物。角叉菜胶的主要类型被命名为 κ (Kappa)、ι (Iota)、λ (Lambda)、ν (Nu) 和 μ (Mu)。这些是根据角叉菜胶中所含的重复半乳糖单元的性质来分类的。聚合物链在用酸处理时可通过水解解聚反应被切割，或在用过氧化氢处理时通过氧化解聚反应被切割。

[0006] 在生产精制角叉菜胶的常规过程中，先用冷水或海水洗涤未经加工的海藻，以去除采集海藻后可能存在于其中的沙和其它颗粒。在冷洗过程中，角叉菜胶通常不会泡胀，这主要是因为海藻中的角叉菜胶与海藻的结构组分（通常为纤维素）相结合。根据海藻种类的不同，在冷洗之后，通常进行热水提取工艺，在该工艺中用碱的水溶液在高温下处理提取的角叉菜胶。通常，所用的碱是碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化钙或氢氧化钾。该高温的碱的水溶液改性步骤导致在角叉菜胶的半乳糖单元中形成 3,6- 去水连接键。在该改性步骤之后，过滤热提取物以去除不溶的材料，例如纤维素、半纤维素和其它颗粒，然后加入酸调节 pH 为 7.5 ~ 10.5。然后将滤出液浓缩为约 4% 的角叉菜胶，以用于后续处理。提取后的任选处理步骤包括：离心和脱色。通常，通过从含有氯化钾或醇（例如异丙醇）的水溶液中沉淀提取物来获得精制的角叉菜胶。随后，干燥和碾磨所得的角叉菜胶产品。

[0007] 以工业规模生产精制角叉菜胶的材料处理量受比率限制。在提取步骤之后，热的

水蒸汽通常仅可包含低浓度的角叉菜胶,通常最多约为 4%。在角叉菜胶浓度较高时,水蒸汽变得太粘稠而不能进行有效加工。

[0008] 已对制备半精制角叉菜胶以及作为传统精制角叉菜胶低成本替代物的其它角叉菜胶产品的更为成本有效的方法进行了持续的研究。半精制角叉菜胶 (semi-refined carrageenan, SRC) 产品是其中极少量的海藻结构成分 (主要是纤维素) 被去除或未去除海藻结构成分的产品。在 SRC 的生产过程中,在碱改性中,与碱一起加入盐 (例如氯化钾或氯化钠)。有效量的盐的存在防止了海藻结构的瓦解,抑制了从海藻中提取角叉菜胶。还可单独或与盐一起使用醇 (例如异丙醇) 来抑制角叉菜胶的提取。在碱改性步骤之后,保持海藻结构完整,通常干燥经加工的海藻以提供 SRC。既然海藻是麒麟菜科 (Euchema family) 的一员,所得的 SRC 被认为是加工的麒麟菜科海藻 (processed Euchema seaweed, PES)。

[0009] 授予 Rideout 的 US 5,801,240 中揭示了一种生产半精制 κ -角叉菜胶的方法。其描述了改进的传统 PES 生产方法,改进之处包括:更好地监控用于提取方法中的氢氧化钾 (KOH) 溶液的氧化-还原电位,以及任选地在 KOH 烹煮之前切碎海藻。授予 Larsen 的 US 5,777,102 揭示了一种如下制备的改良的角叉菜胶:在水/溶剂/碱混合物中部分水化海藻以使得角叉菜胶改性,然后对材料进行挤压。授予 Larsen 的 US5,502,179 揭示了一种方法,在该方法中在加热的条件下,在溶剂/水/碱混合物中使得海藻发生反应以获得完全变性的角叉菜胶,然后通过挤压获得具有特定透光性和布拉班德分布 (Brabender profile) 的产品。授予 Therkelsen 的 WO 03/059956 揭示了由单成分海藻,通过减少 KOH 的使用水平来生产异质角叉菜胶的方法。这是制备角叉菜胶提取物或 PES 的改进的成本有效的方法,该方法采用高盐水平与 NaOH 相结合来减少昂贵的 KOH 的水平。授予 Tsai 等的 US 6,479,649 B1、US 7,018,635 B2 和 US7,189,843 B2 揭示了生产角叉菜胶和角叉菜胶产品的方法,该方法主要集中在海藻原料的挤压上。授予 Bixler 的 US 6,387,354 B1 揭示了用于牙膏组合物的粘合剂,其包含半精制 κ -和/或半精制 ι -角叉菜胶以及其它粘合剂组分。日本专利公开号 JP8005921B2 揭示了一种改良的 ι -角叉菜胶,其在 75°C、1.5% 的水溶液中的粘度为 5cP ~ 40cP。在该公开中,可用 λ -角叉菜胶以 ι -角叉菜胶比 λ -角叉菜胶为 1 ~ 4 或更高的比例替换一部分 ι -角叉菜胶。具有此种比例的这些角叉菜胶的混合物用作粘合剂时稳定牙膏品质的效果与单独使用 ι -角叉菜胶所获得的效果相同。日本专利公开号 JP 2752610B2 揭示了一种 75°C 时的粘度为 5cP ~ 40cP 的改良的 ι -角叉菜胶,其获自异枝麒麟菜 (Euchema spinosum),通过用碱水解、酸水解、氧化剂水解或用酶或其它微生物水解异枝麒麟菜 (Euchema spinosum) 提取物获得。当用作牙膏制剂中的稳定剂时,该改良的 ι -角叉菜胶优选与诸如磷酸钙、丙三醇等的材料混合。日本专利公开号 JP 2752611B2 中揭示了包含 λ -角叉菜胶和改良的角叉菜胶的牙膏,其 1.5% 的水溶液在 75°C 时的粘度为 5cP ~ 40cP。

[0010] 与获自相同海藻的 SRC 相比,精制角叉菜胶具有一些优点。在低于 SRC 的温度下,精制角叉菜胶通常是水合的,即开始泡胀和变得可溶。精制角叉菜胶的另一个优点是:由于 SRC 包含精制角叉菜胶中所不存在的纤维质和其它材料,由 SRC 形成的凝胶的透明度低于由精制角叉菜胶产品制得的凝胶。仍继续需要开发出用于工业和消费者应用的可销售制剂 (如牙膏) 的具有改善的低成本的高品质 SRC 产品。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及包含半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的角叉菜胶产品,其中所述半精制、碱处理 ι -角叉菜胶具有:(i) 18cP ~ 83cP 的粘度,(ii) 至少 90% 通过 #100 US 筛目和至少 20% 通过 #230 US 筛目的粒径,以及 (iii) 至少 35% 的钠阳离子分数,其中所述钠阳离子分数通过将钠阳离子的重量除以钠阳离子和钾阳离子的总重量确定。本发明还涉及包含本发明角叉菜胶产品的牙膏组合物。

[0013] 发明详述

[0014] 角叉菜胶是柔性大分子,其卷曲形成螺旋状结构。这就赋予了它们在室温下形成各种凝胶的能力。它们作为增稠剂和稳定剂广泛应用于食品、个人护理或工业应用中。一个具体的优点是它们提供触变性,即在剪切应力下变稀和可流动而一旦去除应力则回复其粘度的能力。角叉菜胶具有三个主要的商业类别: κ -(Kappa-)角叉菜胶,由长心卡帕藻 (*Kappaphycus alvarezii*,也称为耳突麒麟菜 (*Euchema cottonii*)) 生产,形成坚硬的凝胶。 ι -(Iota-)角叉菜胶,由齿形麒麟菜 (*Euchema denticulatum*,也称为异枝麒麟菜 (*Eucheuma spinosum*)) 生产,形成柔性柔软凝胶。 λ -(Lambda-)角叉菜胶,其与蛋白质(而不是水)混合时形成凝胶,用于乳制品的增稠。 λ -角叉菜胶最常见的来源是来自南美的杉藻属 (*Gigartina*)。根据应用,角叉菜胶以 ppm 级至高达数百分之一的重量存在,提供胶凝、稠化、产生质地、悬浮和/或粘合的作用。此外,角叉菜胶可产生所需的产品触感。因此,已发现角叉菜胶可广泛用作食物成分,且在食物(例如奶制品、水性甜点胶 (waterdessert gel)、肉制品、糖膏剂、饮料、调味料和其它此类产品)中具有一定功能。角叉菜胶还可用于例如化妆品、牙膏和其它个人护理产品的产品中,以及用于工业、医疗和农业应用中。

[0015] 本发明涉及包含 ι -角叉菜胶的角叉菜胶产品,具体而言,所述 ι -角叉菜胶是源自麒麟菜海藻的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶,其中保留了全部或部分纤维质。根据本发明方法的改性工艺和改性后处理步骤有助于使得本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶成为牙膏制剂中理想的增稠剂。目前可获得的其它市售 SRC 热骤变 (heat shock) 特性不佳,这导致了牙膏粘度提高(变稠)到不可接受的水平。相反,本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶具有牙膏中可接受的低热骤变特性。

[0016] 本发明还涉及半精制、碱处理 ι -角叉菜胶,其具有:(i) 18cP ~ 83cP 的粘度,(ii) 至少 90% 通过 #100 US 筛目和至少 20% 通过 #230 US 筛目的粒径,以及 (iii) 至少 35% 的钠阳离子分数,其中所述钠阳离子分数通过将钠阳离子的重量除以钠阳离子和钾阳离子的总重量确定。本发明的角叉菜胶产品可仅包含此类半精制、碱处理 ι -角叉菜胶。

[0017] 如本文所用,碱处理的 ι -角叉菜胶产品是指用碱加工海藻所产生的 ι -角叉菜胶,其具有高于其天然或固有形式中所含水平的 3,6- 去水半乳糖。碱处理将 ν -角叉菜胶(其存在于海藻中)转化为 ι -角叉菜胶(其也存在于海藻中)。所得 ι -角叉菜胶包含约 76 ~ 100mol% 的 ι -角叉菜胶。在其天然或固有形式中, ι -角叉菜胶通常为 70 ~ 75mol% 的 ι -角叉菜胶。如本文所用,碱处理的海藻包含 76 ~ 100mol% 的 ι -角叉菜胶。

[0018] 可采用实施例中示例的方式来制备本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶。通常,该方法包括湿处理步骤以产生本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶,然后再进行干燥和碾磨。湿处理步骤包括:洗涤海藻,在约 25°C ~ 约 65°C 的温度下用碱(例如氢氧化钠)处理海藻,以及漂洗经处理的海藻。湿处理步骤采用含有足量盐或醇的处理液以尽可能减小处理过程中角叉菜胶的溶解和损失。可对需要获得所需半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的阳

离子平衡的组合物和浓缩物进行醇洗涤或离子交换步骤,其中包括将再循环流用于成本有效的操作。在一个或多个碾磨步骤中对干燥的粉末进行进一步处理以减小粒径。用于实施例中的海藻是含 ι -角叉菜胶的海藻,即齿形麒麟菜(通常称为异枝麒麟菜)。

[0019] 如本文所用,“分离”是指基本上移去。具体而言,通过可包括沥干、绞榨、离心、挤压等途径使得固体(例如海藻)与液体分离(或反之亦然)。在固体和液体分离的上下文中的“基本上”是指所得固体可为干燥、潮湿或湿润,但不悬浮在液体中。“洗涤”是指将固体(如海藻)悬浮在液体中或用液流冲过固体的一个或多个表面以去除可溶于液体的成分。

[0020] 在生产过程中,在变性和处理步骤中可使用盐(例如氯化钾(KCl)或氯化钠(NaCl))以防止海藻结构的瓦解和抑制从海藻中释放角叉菜胶。或者,还可使用醇(例如异丙醇)来抑制从海藻结构中释放角叉菜胶。在碱改性步骤之后,保持海藻结构完整,通常洗涤和干燥经加工的海藻以提供本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶。

[0021] 本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的粘度为 18cP ~ 83cP,更具体为 20cP ~ 40cP 和 20cP ~ 30cP。可通过加工条件(如碱变性步骤的时间和温度)来控制粘度。漂白步骤有助于改善颜色和产生在制剂(如牙膏)中有用的粘性减少的物质。为获得更高粘性的材料,可减少漂白的水平或省略漂白步骤。

[0022] 本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的粒径如下:至少 90%通过 #100US 筛目(149 微米)和至少 20%通过 #230 US 筛目(63 微米)。本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的优选粒径如下:至少 90%通过 #100 US 筛目(149 微米),至少 60%通过 #230 US 筛目(63 微米),至少 60%通过 #325 US 筛目(44 微米)。在本发明的另一个实施方式中,100%的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶通过 #100 US 筛目。可在碾磨步骤中获得本发明半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的优选粒径。可在碾磨步骤中,通过常规粒径减小技术(例如碾磨和过筛、冲击式研磨、喷射式研磨、解集作用和颗粒碰撞)获得本发明半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的优选粒径。

[0023] 需要保持阳离子平衡以使半精制、碱处理 ι -角叉菜胶中的钠阳离子分数至少为 35 重量%,其中钠阳离子分数通过将钠阳离子的重量除以钠阳离子和钾阳离子的总重量来确定。本发明半精制、碱处理 ι -角叉菜胶中钠阳离子的含量也可至少为 50%,至少 75%,至少 90%,基于钠和钾阳离子的重量。所述半精制、碱处理 ι -角叉菜胶中钾离子的含量优选少于 4.5 重量%。可通过本领域已知的方式控制阳离子平衡,这些方式包括选择加工原料、洗涤等等。

[0024] 本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶可由异枝麒麟菜海藻通过包含如下步骤的方法制备:(a) 任选地用 NaCl 水溶液(例如约 1.5 重量%的 NaCl 溶液)洗涤原料海藻;(b) 通过在至少约 40℃温度下用 NaOH 和 NaCl 水溶液进行处理使得海藻改性;(c) 在中性 pH 下洗涤海藻至少一次或至少两次;(d) 将海藻切割成可通过一英寸筛网的尺寸;(e) 任选地漂白海藻,然后用水洗涤;(f) 将海藻干燥至含水量小于 15% (w/w);以及 (g) 将海藻碾磨至所需粒径;其中可在步骤 (e)、(f) 或 (g) 中的任一步之后挤压海藻,或不对其进行任何挤压;且其中步骤 (d) 和 / 或 (e) 可在步骤 (b) 之前进行。步骤 (e) 可在步骤 (d) 之前进行。以水溶液的重量为基准计,改性步骤中的 NaOH 浓度可为约 1 重量%~约 10 重量%,优选约 1.5 重量%~约 6 重量%,更优选约 2 重量%~约 5 重量%,更优选约 3 重量%~约 4 重量%。更具体而言,NaOH 浓度可为约 3.6 重量%。以水溶液的重量为基准计,改性步骤的水

溶液中的 NaCl 浓度可为约 2 重量%~约 50 重量%，优选约 5 重量%~约 30 重量%，更优选约 12 重量%~约 20 重量%，更优选约 14 重量%~约 18 重量%。更具体而言，NaCl 浓度可为约 16 重量%。改性步骤中的温度可为约 30℃~约 60℃，更优选约 40℃~约 50℃。更具体而言，该温度约为 40℃。在另一个实施方式中，该温度约为 45℃。当漂白海藻时，可采用 NaOCl。适宜的 NaOCl 浓度包括约 0.18 重量%~约 0.9 重量%。优选的范围为约 0.18 重量%~约 0.72 重量%。通常可采用约 0.36 重量%的 NaOCl。可采用本领域中已知的方式来完成碾磨。任选地，可在碾磨之前或之后用醇洗涤半精制、碱处理 ι-角叉菜胶。

[0025] 在碾磨和 / 或碾磨后洗涤以后，可通过离子交换来进一步加工半精制、碱处理 ι-角叉菜胶。优选采用螯合剂（例如 EDTA）来增强离子交换。EDTA 可为 Na₄EDTA。一定范围的 EDTA 浓度是适宜的，所述范围包括约 0.1%~约 2% 重量 / 体积 (wt/vol)，优选 0.2%~约 1%，更优选约 0.4~约 0.6%。在一个实施方式中，EDTA 浓度约为 0.5%。可在醇的水溶液中进行离子交换。醇浓度可为约 40%~约 90%（体积 / 体积），优选约 50%~约 80%，更优选约 60%。

[0026] 离子交换后，可采用醇的水溶液进行醇洗涤来对半精制、碱处理 ι-角叉菜胶进行进一步加工。醇浓度可为约 40%~约 90%（体积 / 体积），优选约 50%~约 80%。更优选，可采用具有渐增的醇浓度的梯度系列洗液，其浓度从约 50%、约 60%、约 70%、约 80% 和甚至约 90% 开始。可任选地省略或重复部分或全部醇浓度。可将任何亲水性的醇用于醇洗涤。优选的醇包括：乙醇、正丙醇以及优选的异丙醇。

[0027] 如下所列，本发明牙膏的成分可被广义地划分为活性成分和非活性成分。活性成分提供至少一种化学或生物学功能。

[0028] 活性成分包括：氟化物；抗菌剂，例如控制牙斑用的三氯生 (triclosan)；脱敏剂；抗牙垢剂；碳酸氢钠（小苏打）；增强唾液抗菌性的酶；非糖甜味剂，例如木糖醇 (xylitol)，其减少了口腔中生龋齿（致腐蚀）细菌的水平；植物提取物；增白剂，例如过氧化物；功能性包含物或包封的功能助剂和生物粘合添加剂。

[0029] 其它成分包括：磨料；发泡剂；增稠剂（也称为粘合剂或接合剂）；湿润剂；调味剂、甜味剂和着色剂；防腐剂；装饰性颜料或包含物 (inclusion)；以及水。

[0030] 绝大多数牙膏的基本成分是磨料、发泡剂、粘合剂、湿润剂和水。也可将氟化物用于牙膏中。其它成分为甜味剂、调味剂、着色剂和防腐剂。

[0031] 氟化物将其本身掺入牙釉质，使得牙齿更抗牙斑菌产生的酸以及果汁、碳酸饮料（常规和低热值）和某些食物中存在的酸。在牙膏中，氟化物以单氟磷酸钠、氟化亚锡或氟化钠的形式存在。

[0032] 磨料赋予牙膏清洁能力。它们去除色渍和牙斑，同时抛光牙齿。普通的磨料包括：磷酸钙、氧化铝、沉淀的或天然的碳酸钙（白垩）、以及二氧化硅。纤维素颗粒（例如微晶纤维素）提供温和的研磨效果。牙膏应包含足以去除牙斑和色渍、但不会研磨损伤牙釉质的磨料。

[0033] 发泡剂产生牙膏通常所伴有的发泡作用。泡沫有助于去除和悬浮在刷牙过程中移位的生物被膜和食物颗粒。十二烷基硫酸钠 (SLS) 是优选的发泡剂。

[0034] 湿润剂赋予牙膏质地并保持湿度，从而使得牙膏不会干掉。丙三醇和山梨醇是常用的湿润剂。木糖醇是非常用但上佳的湿润剂，其还提高氟化物的抗蛀牙能力 (cavity

fighting power)。水也是湿润剂,但需单独计。

[0035] 粘合剂使得牙膏增稠,防止固体和液体成分分离(尤其是在储存中)。它们还可影响泡沫产生的速度和体积、味觉释放和产品分散速率、牙膏带在牙刷上的外观以及从牙刷上清洗掉的能力。粘合剂还有助于产生牙膏的质地和决定牙膏的粘度。

[0036] 本发明的牙膏包含角叉菜胶产品,该产品包含作为粘合剂的本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶。如前所述,角叉菜胶产品可仅包含本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶。还可包含其它粘合剂,例如精制角叉菜胶、其它半精制角叉菜胶、黄原胶、羧甲基纤维素(CMC)和卡巴浦尔(carbopol)。可包含的其它增稠剂为:膨润土、硅酸镁铝、胶体级的微晶纤维素和二氧化硅、以及藻酸钠。所有粘合剂的总量可占牙膏制剂的 0.3 重量%~2.0 重量%。本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶的量可高达总粘合剂重量的 10%;高达总粘合剂的 20%;占粘合剂的 20%~50%;多于粘合剂的 31%;占粘合剂的 35%~75%;多于粘合剂的 50%;或占粘合剂的 50%~100%。

[0037] 防腐剂防止牙膏中的微生物生长,使得牙膏无需冷藏。常用的防腐剂包括:苯甲酸钠、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯。加入调味剂(例如薄荷、留兰香、肉桂、冬青和薄荷醇)以改善牙膏的味道和掩盖大部分发泡剂(尤其是SLS)的味道。此外,调味剂有助于产生清新口气和洁净感。甜味剂也改善了牙膏的味道。大部分牙膏甜味剂是人造的,基本不会造成蛀牙。糖精是常用的牙膏甜味剂。着色剂为牙膏提供令人喜爱的色彩。使用人造染料和颜料来制造红色、绿色和蓝色牙膏。使用二氧化钛使得一些牙膏变白。

[0038] 为了进一步改善本发明牙膏的储存期,可加入聚乙二醇。用于该目的的聚乙二醇的量通常为 1~5 重量%的聚乙二醇,更具体为 2 重量%。通常聚乙二醇包括平均分子量为 150~650 的那些聚乙二醇,例如平均分子量为 190~210(如,PEG200);平均分子量为 285~315(如,PEG 300);平均分子量为 380~420(如,PEG 400);和平均分子量为 570~630(如,PEG 600)的那些聚乙二醇。

[0039] 在计量了磨料、水、粘合剂和其它成分后,湿润剂占材料的余量。通常,当水的量增加时,牙膏组合物中的其它湿润剂的量减少。牙膏组合物通常包含以绝对量(即不包括湿润剂中存在的任何水)计 8~50 重量%的湿润剂。用作湿润剂的山梨醇可以(例如)70%的山梨醇和 30%的水的形式提供。

[0040] 牙膏组合物通常包含约 0.8 重量%~约 3 重量%,优选约 1%~2.5 重量%的表面活性发泡剂,如SLS。存在调味剂时,其量通常为约 0.1%~约 2 重量%,更通常为约 0.5%~约 1.5 重量%。存在甜味剂时,牙膏组合物通常包含约 0.1%~约 2 重量%的甜味剂。

[0041] 可用本发明的半精制、碱处理 ι -角叉菜胶以其它传统粘合剂(例如,精制 ι -角叉菜胶)的相同使用水平(例如 0.3 重量%~2.0 重量%)部分或完全替代牙膏中的这些传统粘合剂,从而降低成本。

[0042] 可用热加工或环境温度加工来制备牙膏组合物,并且可采用分批加工或连续加工。环境温度加工有时称为冷加工。热加工在例如Scott的美国专利 4,353,890 和Ballard的美国专利 6,187,293 中有所揭示,这些记载纳入本文作为参考。生产牙膏的连续加工法揭示于例如Ballard的美国专利 6,187,293 中,其记载纳入本文作为参考。生产牙膏的连续加工法还揭示于Catiis的美国专利 5,236,696 中。

[0043] 本文中所引用的所有记载均以其全文纳入本文作为参考。

[0044] 采用以下过程表征本发明的半精制、碱处理 1-角叉菜胶。

[0045] 采用布氏 RTV(Brookfield RTV) 以适宜速度和转子测定粘度,并以厘泊(cP)为单位记录。如下制备用于粘度测试的样品:将 7.5 克角叉菜胶粉末分散在 450 克去离子水中,进一步加入去离子水至 500 克(净重),边搅拌边加热至 85℃,在 85℃保持 15 分钟,加回去离子水(如需要的话)以得到 1.5%的固体,在连续搅拌下冷却,并在 75℃平衡时测试粘度。角叉菜胶中酸不溶物质(AIM)的含量为:在 100℃下用 150 克去离子水和 15ml 10%硫酸处理 2 克角叉菜胶粉末样品 6 小时后,通过过滤回收的干剩余物的百分比。采用英斯特朗试验机(Instron),在 25℃下、以 21.5mm 直径渐细的柱塞和 70mm/分钟的速率,测试包含 2%角叉菜胶粉末的水凝胶(加或不加盐)的凝胶强度特性。将致断力(以克为单位)和柱塞进入凝胶的穿透距离(以厘米为单位)记录为三块凝胶的平均值。如下制备 2%水凝胶(WG):将 10 克角叉菜胶粉末分散在 450ml 去离子水中,用去离子水调整到 500 克的净重,加热到 85℃,在该温度下保持 15 分钟,补充因蒸发造成的失水(replacing water lost by evaporation),将样品分为 3 碟,将它们置于 10℃的冷却浴中 1 小时,然后将凝胶倒转到培养皿(Petri)以进行测试。以类似方式制备改性的水凝胶(Mod WG),区别在于在 10 克角叉菜胶样品中加入 1 克氯化钾和 1 克无水氯化钙。如下制备乳凝胶:将 1 克角叉菜胶粉末分散在 486 克冷的均质奶(3~4%乳脂),在沸水浴中边搅拌边将样品加热到 82℃,调整因蒸发造成的失水(adjusting for water lost by evaporation),然后将样品分入三碟,在测试前置于 10℃浴中 1 小时。

[0046] 通过筛网分析得到的粒径是如下测定的:将 50 克角叉菜胶粉末样品加到一叠筛子中的最顶部筛子上,这叠筛子从顶部最粗的筛到底部闭合底盘以渐减的筛号排列。不锈钢筛符合 ASTM 标准 E-11 规范,具有微米级的标称筛孔:#80 US 筛目(180 微米),#100 US 筛目(149 微米),#120 US 筛目(125 微米),#140 US 筛目(106 微米),#170 US 筛目(90 微米),#200 US 筛目(75 微米),#230 US 筛目(63 微米),#270 US 筛目(53 微米),#325 US 筛目(44 微米),#400 US 筛目(38 微米)。将被遮盖的筛叠置于 Ro-Tap RX-29 型摇筛器中,将定时器设定为 15 分钟。测定各筛子上剩余样品的重量,并计算穿过各筛子的粉末的百分比。

[0047] 通过测定牙膏制剂的强度、稳定性和质地来确定角叉菜胶粘合剂在牙膏制剂中的效用。一种测定牙膏强度、稳定性和质地的传统方法中采用了库班评级系统(Cuban rating system),其中将牙膏挤过库班板架(Cuban rack)。膏带保持悬挂在具有 1~12 的已编号的尺寸增量的条状物上的能力决定了牙膏被评级为 1~12。不锈钢柱以渐增的距离分布,从柱 1 和柱 2 之间的 3mm(间隔数 1)开始,柱与柱之间的距离增加 3mm。因此,柱 2 和柱 3 之间的距离是 6mm,柱 12 和柱 13 之间的距离(间隔数 12)为 39mm。在库班测试中,从以 45° 的角度握持的、带有喷头的牙膏管中流畅挤出样品,从而使得膏带在约 2~4 秒间横过板架放置。使牙膏带静置 30 秒,然后将膏带断裂的点记录为库班读数。进行该测试 5 次。库班评级是 5 次读数的平均值,以最接近整数取整。

[0048] 通常在一段时间(如 1 初始、1 天、3 周、6 周储存)内进行测试以测定储存时的强度、质地和稳定性。热骤变是一种在 50℃下储存后发生的多于 3 库班的不利变化(提高或降低)。

[0049] 现在参考以下实施例对本发明进行更为详细的描述,但应理解本发明并不限于这

些实施例。除非本文中另有说明,所有份数、百分比、比率等均基于重量。

实施例

[0050] 采用如下过程以热加工制备多批牙膏。以下测试的特定牙膏制剂是基于白垩的牙膏,其中各粘合剂包含 36% 的常规提取 ι-角叉菜胶和 50% 本发明的半精制、碱处理 ι-角叉菜胶(余量为 14% 二氧化硅)。用于以下测试中的常规提取 ι-角叉菜胶均相同,粘度约为 24cps。被低成本的本发明半精制、碱处理 ι-角叉菜胶替代的常规提取 ι-角叉菜胶量被认为是较大的量、且是牙膏中本发明半精制、碱处理 ι-角叉菜胶功能性(functionality)的有效指示。用于本发明实施例中的本发明半精制、碱处理 ι-角叉菜胶以及本发明范围以外的那些采用相似方法以极小的差异制得,各种角叉菜胶的特性示于下表中。总体而言,所用方法为:(a) 用 1.5 重量%的 NaCl 水溶液洗涤原料海藻;(b) 通过在约 45℃ 温度下用 NaOH 和 NaCl 水溶液处理海藻,使得海藻改性;(c) 在约 8 的 pH 下洗涤海藻两次;(d) 然后干燥海藻,并将其碾磨为下表中所示的尺寸;以及(e) 如下表中所示,用醇洗涤(用渐增量的异丙醇洗涤三次)或进行离子交换(在 EDTA/NaCl/醇中)。

[0051] 角叉菜胶样品

[0052]

	发明例 CGN 1	发明例 CGN 2	发明例 CGN 3	发明例 CGN 4	比较例 CGN A	比较例 CGN B
醇洗涤	有	有	有	无	有	有
离子交换	无	无	有	无	有	无
Ph	9.5	10.7	9.34	9.1	9.6	9.6
100目筛	99	98	99	97	99	96
230目筛	27.8	35	20.3	33	32	37
粘度	46	83	52	18	185	13
K	0.0	0.4	0.0	0.60	0.5	0.50
Na	6.9	8.3	11.1	8.11	6.7	5.37
Na分数	100%	95%	100%	93%	93%	91%

[0053] 粘合剂中的混合比如下:

[0054] 发明例的角叉菜胶粘合剂混合物

[0055]

混合物 组成产品	发明例 混合物1 % w/w	发明例 混合物2 % w/w	发明例 混合物3 % w/w	发明例 混合物4 % w/w
ι-角叉菜胶	36	36	36	36
CGN 1	50	-	-	-
CGN 2	-	50	-	-
CGN 3	-	-	50	-
CGN 4	-	-	-	50
二氧化硅	14	14	14	14

[0056] 比较例的角叉菜胶粘合剂混合物

[0057]

混合物 组成产品	比较例 混合物1 % w/w	比较例 混合物2 % w/w
ι-角叉菜胶	36	36
CGN A	50	-
CGN B	-	50
二氧化硅	14	14

[0058] 测试牙膏的详情如下：

[0059]

成分	含量（克）
角叉菜胶粘合剂混合物	8.00
丙三醇	100.00
山梨醇	170.00
糖精	2.0
苯甲酸钠	3.0
白垩	460.0
调味剂	10.0
SLS	20.0
水	227.0

总量	1000.0
----	--------

[0060] 用于制备本文所测试的牙膏的过程

[0061] 将 8 克各角叉菜胶粘合剂混合物分散在预混合的湿润剂混合物 (100 克丙三醇 +170 克山梨醇) 中, 并搅拌 5 分钟。加入 227 克预热的水, 并在 65℃ 下继续搅拌 10 分钟。将 2 克糖精和 3 克苯甲酸钠加入酞剂中, 并在 65℃ 下继续搅拌 10 分钟。将上述酞剂转移到配备有真空混合器的 Ross 双重行星式真空混合器 (Ross double planetary vacuum mixer) 中。加入 460 克白垩磨料, 并在真空下充分混合 15 分钟 (真空度 760mm/Hg)。加入 10 克调味剂, 并在真空下充分混合 10 分钟。加入 20 克 SLS, 并在真空下充分混合 20 分钟。卸载该批料, 用于测试和填装。

[0062] 测试过程

[0063] 采用如下的两种测试方法测试上述的牙膏样品。

[0064] 牙膏粘度测试

[0065] 采用布氏 DV-II+ 粘度计 (Brookfield DV-II+Viscometer) 按照如下参数测定牙膏的粘度: 转子号: T-E; 转子转速: 5RPM; 温度: 25℃; 粘度单位: 力矩 (%) (1% = 10,000 厘泊; 以及方法: 升降法)。

[0066] 将牙膏挤入 100ml 的烧杯。将转子置于牙膏表面的上方。使转子以 5RPM 转动, 打开升降附件开关使转子开始向下移动。一旦转子达到牙膏表面以下 3cm 处, 立即记录粘度。

[0067] 库班测试

[0068] 在库班测试 (也称为 "板架 (Rack)" 测试) 中, 将牙膏从管中通过固定的注入孔挤过平行柱的网格, 间隔逐渐增加。测试结果表示为最大间隔数 (数字为 1 ~ 12), 这代表支承牙膏带而不使其断裂的柱间最远距离。板架约 300 毫米 (mm) 长, 约 100mm 宽。不锈钢柱以渐增的距离分布, 从柱 1 和柱 2 之间的 3mm (间隔数 1) 开始, 柱与柱之间的距离增加 3mm。因此, 柱 2 和柱 3 之间的距离是 6mm, 柱 12 和柱 13 之间的距离 (间隔数 12) 为 39mm。在室温下测定含水量不高的牙膏时, 评分为 1 ~ 2 和 9 ~ 12 为不可接受, 3 和 8 为可接受, 4 ~ 7 为优良。在 40℃ 测定含水量不高的牙膏时, 评分为 1 ~ 2 和 10 ~ 12 为不可接受, 3 和 8 ~ 9 为可接受, 4 ~ 7 为优良。根据以下过程进行库班测试。将喷嘴固定于装有待测牙膏组合物的牙膏管。以相对于板架装置 45° 的角度握持装有测试牙膏组合物且附有喷头的管。在管的底部施加压力, 从管中挤出均匀的膏带。当从管中挤出膏带时, 将管以直线移过板架。将膏带延伸过板架的时间通常约为 2 ~ 4 秒。如果在膏带在横越整个板架前断裂, 则重复该过程。使带静置 30 秒。在该时间, 将膏带断裂的点记录为板架评分或库班值。进行该测试 5 次, 记录平均读数, 以最接近整数取整。

[0069] 牙膏中的相分离

[0070] 牙膏中不稳定性的最主要形式之一被称为相分离。相分离的主要标志是当牙膏的液体成分从牙膏带中分离出, 且在膏体从管挤到纸上时以油或水挤出。通过用样品膏体填充管来进行稳定性测试。将管盖上盖子并平放储存在室温和 40℃。在样品保持在室温和 40℃ 下 3、6、9、12 周后进行测试, 并每次记录观察结果。将长度约 5cm 的牙膏带从管中挤出, 并肉眼观察。任何油相、水相分离或液体渗出都被认为是稳定性缺陷。

[0071] 结果

[0072] 以下数据证明了本发明具有可接受的库班值、粘度和调味分离 (flavor separation)。

[0073] 白垩 (10-17) 牙膏

[0074] (初始特性、室温和 40℃ 存储温度下的稳定性)

[0075]

实施例	牙膏 1	牙膏 2	牙膏 3	牙膏 4
角叉菜胶	1	2	3	4
加工	热	热	热	热
醇洗涤				用IPA洗涤
牙膏粘度(第1天)	30.6	20.4	27.4	22.1
库班值(第1天)	7	4	7	4
室温稳定性				
3周	优良	优良	优良	优良
3周的库班值	7	4	6	3
3周的粘度	28.5	18.2	25.6	19.7
6周	优良	优良	优良	优良
6周的库班值	7	4	6	3
6周的粘度	26.4	17.2	27.4	18.4
9周	优良	优良	优良	优良
9周的库班值	7	4	6	3
9周的粘度	26.3	17.7	25.5	17.4
12周	优良	优良	优良	优良
12周的库班值	5	4	6	3
12周的粘度	21.2	17.3	25.8	16
40°C的稳定性				
3周	优良	优良	优良	可以(OK)
3周的库班值	9	6	9	4
3周的粘度	33.6	27.7	33.7	20.2
6周	优良	优良	优良	可以
6周的库班值	9	6	9	4
6周的粘度	33.4	25.5	34.5	21.5
9周	优良	优良	优良	可以
9周的库班值	9	7	9	3
9周的粘度	32.9	25.7	33.8	20.2
12周	优良	优良	优良	稀
12周的库班值	8	7	9	3
12周的粘度	28.8	25.3	32.1	18.8

[0076] 以下涉及具有不可接受的库班值、粘度和 / 或调味分离的本发明范围之外的牙膏。

[0077] 白垩 (10-17) 牙膏

[0078] (初始特性、室温和 40°C 存储温度下的稳定性)

[0079]

实施例	牙膏 A	牙膏 B
角叉菜胶	A	B
加工	热	热
醇洗涤	w/o IPA洗涤	
替代		
库班值(1 Day)	3	6
牙膏粘度(第1天)	14.8	28.7
室温稳定性		
3周	稀	优良
3周的库班值	3	6
3周的粘度	13.6	28.9
6周	稀	优良
6周的库班值	3	6
6周的粘度	13.1	28.8
9周	稀	优良
9周的库班值	3	6
9周的粘度	13.1	28.2
12周	稀	优良
12周的库班值	3	6
12周的粘度	13	28.9
40°C的稳定性		
3周	稀	稠
3周的库班值	3	12
3周的粘度	14.8	46.7
6周	稀	稠
6周的库班值	3	12
6周的粘度	14.5	45.5
9周	稀	稠
9周的库班值	3	12
9周的粘度	14.6	44.1
12周	严重调味分离	稠
12周的库班值	-	12
12周的粘度	-	44.6

[0080] 认为牙膏测试中可接受的粘度范围（以力矩%为单位测定）为 15 力矩%～40 力矩%。当粘度低于 15 力矩%时，观察到牙膏过稀而引起制造问题和使用问题。当粘度高于 40 力矩%时，观察到牙膏过稠而引起制造问题，例如挤压牙膏困难。

[0081] 以上测试显示：在所测试的整个时间和温度范围内，本发明牙膏具有可接受的库

班值和粘度。相比而言,对比例牙膏 A 显示严重的调味分离,且在其整个测试过程中具有不可接受的低粘度,而对比例牙膏 B 在升高温度下、在其整个测试期间均显示不可接受的粘度和库班值。

[0082] 虽然已参考本发明的特定实施方式详细描述了本发明,对本领域普通技术人员很明显的是可做出各种改变和改进而不脱离本发明的精神和范围。