

⑪



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 668 359 A5

⑤① Int. Cl.⁴: A 61 K 7/16**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 522/85

⑫② Anmeldungsdatum: 05.02.1985

⑫③ Priorität(en): 09.02.1984 US 578457
10.02.1984 US 578942

⑫④ Patent erteilt: 30.12.1988

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.12.1988⑫⑥ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)⑫⑦ Erfinder:
Steltenkamp, Robert J., Somerset/NJ (US)
Douglass, Miriam L., Piscataway/NJ (US)
Natarelli, Gerard E., Piscataway/NJ (US)⑫⑧ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich⑫⑨ **Zahnpflegemittelzusammensetzung.**

⑫⑩ Die Zahnpflegemittelzusammensetzung weist erhöhte Stabilität gegen Verfärbung bei der Alterung auf. Sie enthält einen sich bei Alterung verfärbenden, aus Zimtaldehyd und Citral ausgewählten Aldehydgeschmacksstoff und als Verfärbungshemmer (1) mindestens ein trisubstituierte Doppelbindungen enthaltendes Terpen oder Sesquiterpen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, oder (2) Propylenglykol, Dipropylenglykol oder eine Mischung derselben in einem für Zahnpflegemittel geeigneten dentalen Vehikel. Dieses ist frei von Oxydationsmitteln. Es weist einen pH-Wert unterhalb von 8,5 auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zahnpflegemittelzusammensetzung mit erhöhter Stabilität gegen Verfärbung bei der Alterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen sich bei Alterung verfärbenden aus Zimtaldehyd und Citral ausgewählten Aldehydgeschmacksstoff und als Verfärbungshemmer (1) mindestens ein trisubstituierte Doppelbindungen enthaltendes Terpen oder Sesquiterpen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, oder (2) Propylenglykol, Dipropylenglykol oder eine Mischung derselben in einem für Zahnpflegemittel geeigneten dentalen Vehikel, das frei von Oxydationsmitteln ist und einen pH-Wert unterhalb 8,5 hat, enthält.

2. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfärbungshemmer mindestens ein Terpen oder Sesquiterpen ist.

3. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfärbungshemmer aus Limonen, Ocimen, Caryophyllen und Nelkensesquiterpenen, Myrcen, deren Terpenderivaten und Mischungen derselben oder aus an diesen reichen essentiellen Ölen ausgewählt ist.

4. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfärbungshemmer Propylenglykol, Dipropylenglykol oder eine Mischung derselben ist.

5. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Geschmacksstoff 0,1 bis 1 Gew.% der Zusammensetzung ausmacht.

6. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Aldehydgeschmacksstoffs zu dem Terpen 1:1 beträgt.

7. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfärbungshemmer 10 bis 45 Gew.% der Zusammensetzung ausmacht.

8. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das für das Zahnpflegemittel geeignete Dentalbasismaterial eine wasserfreie Zahncreme ist.

9. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das für das Zahnpflegemittel geeignete Dentalbasismaterial eine wasserhaltige Zahncreme ist.

10. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das für das Zahnpflegemittel geeignete dentale Vehikel einen pH-Wert von 5 bis 7,5 aufweist.

11. Zahnpflegemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dentalbasismaterial eine weisse, farbstabilisierte Zahncreme enthält.

12. Zahnpflegemittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,5 bis 1 Gew.% Titandioxid enthält.

13. Zahnpflegemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Zahnpflegemittel ein weisses, farbstabilisiertes Mundspülmittel ist.

14. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff und 1 Gew.% Limonenfarbstabilisator enthält.

15. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff und 1 Gew.% Ocimenfarbstabilisator enthält.

16. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff und 1 Gew.% Caryophyllenfarbstabilisator enthält.

17. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff und 1 Gew.% Citronellylacetatfarbstabilisator enthält.

18. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weissfarbene Zahncreme vorliegt

und 1 Gew.% Citralgeschmacksstoff und 1 Gew.% Limonenfarbstabilisator enthält.

19. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff, 1 Gew.% Limonenfarbstabilisator und zusätzlich 0,5 bis 1 Gew.% Titandioxid enthält.

20. Zahnpflegemittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 0,5 Gew.% einer Geschmacksstoffzusammensetzung enthält, die Zimtaldehyd oder Citral aufweist.

21. Zahnpflegemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als eine weissfarbene Zahncreme vorliegt und 0,1 bis 1 Gew.% einer Zimtaldehyd oder Citral enthaltenden Geschmacksstoffzusammensetzung und zusätzlich 0,5 bis 1 Gew.% Titandioxid enthält.

22. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Zahncreme vorliegt, die 20 bis 75 Gew.% eines wasserunlöslichen Poliermittels enthält.

23. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,05 bis 5% Tensid enthält.

24. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Zahncreme vorliegt, die einen Flüssigkeitsgehalt von 20 bis 75 Gew.% der Zusammensetzung aufweist.

25. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Mundspülmittel vorliegt, das einen Flüssigkeitsgehalt von 90 bis 98 Gew.% der Zusammensetzung aufweist.

26. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff, 22 Gew.% Propylenglykol als Verfärbungshemmer und zusätzlich 0,5 bis 1 Gew.% Titandioxid enthält.

27. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als weissfarbene Zahncreme vorliegt und 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff, 35 Gew.% Dipropylenglykol als Verfärbungshemmer und zusätzlich 0,5 bis 1 Gew.% Titandioxid enthält.

28. Zahnpflegemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 Gew.% Zimtaldehydgeschmacksstoff und 43 Gew.% Propylenglykol enthält.

29. Zahnpflegemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 1% Zimtaldehydgeschmacksstoff, 22% Propylenglykol und 1% Titandioxid enthält.

30. Zahnpflegemittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es wasserfrei ist und 10 bis 15% Propylenglykol sowie 0,1 bis 0,5% Zimtaldehyd enthält.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft eine farbstabilisierte Zahnpflegemittelzusammensetzung, die einen Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoff der bei der Alterung Verfärbung/Vergilbung zeigt, und ein trisubstituierte Doppelbindungen enthaltendes Terpen oder Sesquiterpen oder Propylenglykol oder Dipropylenglykol oder eine Mischung derselben enthält, das die Verfärbung deutlich reduziert und/oder verhindert, wobei der pH-Wert der Zusammensetzung unter 8,5 und vorzugsweise im neutralen oder sauren Bereich gehalten wird. Das Zahnpflegemittel kann wässrig oder wasserfrei sein. Das Zahnpflegemittel muss frei von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Salzen, die Wasserstoffperoxid freisetzen, wie Natriumperborat, Persäuren und Persäuresalzen sein.

Aus dem Stand der Technik ist eine grosse Zahl von Zahnpflegemittelzusammensetzungen bekannt, die zusammen einen Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoff und ein Terpen enthalten, wie in den US-PSen 3 867 557 und 3 928 560 gezeigt, gemäss denen orale Zusammensetzungen, die 0,0001 bis 20% Paramethoxyzimtaldehydgeschmacksstoff enthalten, in 100 Teilen Orangenöl gelöst werden (Beispiel VII), und 4% des Zimtaldehyds in 500 ml Ethylalkohol und 10 ml Orangenöl gelöst werden (Beispiel XIII). Es ist bekannt, dass essentielle Öle wie Orangenöl Terpene enthalten. Auch die US-PS 4 001 438 offenbart die Verwendung von Geschmacksstoffzusammensetzungen, die Citral und Orangerterpene enthalten (Beispiel B in Spalte 10), in oralen Zusammensetzungen. In dieser Gruppe von Patenten gibt es jedoch keinen Hinweis auf die Verfärbungs- oder Vergilbungsprobleme, die mit der Verwendung des Zimtaldehydgeschmacksstoffs verbunden sind. Diese Patente betreffen andere Aspekte von Zahnpflegemittelzusammensetzungen. Die Kombination aus Zimtaldehydgeschmacksstoff und einem Terpen wird in der allgemeinen Diskussion der Geschmacksstoffe beiläufig erwähnt.

Aus dem Stand der Technik ist eine grosse Zahl von Zahnpflegemittelzusammensetzungen bekannt, die die Kombination aus einem Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoff und Propylenglykol oder Dipropylenglykol enthalten, wie in den US-PSen 3 867 557 und 3 928 560 gezeigt, gemäss denen orale Zusammensetzungen, die 0,0001 bis 20% Paramethoxyzimtaldehyd-Geschmacksstoff enthalten, in 100 Teilen Propylenglykol gelöst werden; der US-PS 4 132 771 und der US-PS 4 187 287, wo eine zweifarbige aromatisierte Zahnpasta beschrieben ist, die Zimtgeschmack in einem Propylenglykolträger enthält; der US-PS 4 242 323, in der eine plaquehemmende orale Zusammensetzung beschrieben ist, für die auch Propylenglykol als flüssiger Träger verwendet wird; und der US-PS 3 864 472, die ein klares Mundwasser mit Zitronengeschmack betrifft, das Zitronenöl, Zimtaldehyd und Glycerin oder Propylenglykol enthält. Auch die US-PS 4 001 438 offenbart Geschmacksstoffformulierungen, die Citral und/oder Zimtaldehyd als eine Komponente einer physikalisch gefangenen Geschmacksstoffzusammensetzung enthalten, die mit einem nicht eingesperrten Aromaöl, einem Suspendiermittel und vorzugsweise einer kleinen Menge (0,5%) Propylenglykol, das die Produktstabilität erhöht (Spalte 6, Zeilen 32 bis 33), vermischt ist, die für orale Zusammensetzungen geeignet sind. In dieser Gruppe von Patenten gibt es jedoch keinen Hinweis auf die Verfärbungs- oder Vergilbungsprobleme aufgrund der Alterung, die mit der Verwendung von Zimtaldehydgeschmacksstoffen verbunden sind. Diese Patente betreffen andere Aspekte von Zahnpflegemittelformulierungen. Die Kombination aus Zimtaldehydgeschmacksstoff und Propylenglykol wird beiläufig in einer allgemeinen Diskussion der Geschmacksstoffe und typischen Feuchthaltemittel erwähnt.

Aus dem Stand der Technik ist auch der Schwund und/oder die Zersetzung von Geschmacks- oder Farbstoffen bekannt, wie in der US-PS 3 666 496 gezeigt, die ein Poly(oxyethylen)-poly(oxypropylen)-copolymer betrifft, das terpenhaltigen Geschmacksstoffen wie Orangenöl zugesetzt wird, um die Zersetzung des in aromatisierten Nahrungsmitteln oder Getränken zu verwendenden Geschmacksstoffs zu verhindern. Die US-PS 4 305 928 betrifft den Zusatz von 0,05 bis 5% Phytinsäure und/oder Benzoesäure als Chelatbildner zur Verhinderung oder Reduzierung des Ausbleichens von roter oder gelber mit Monazit oder blauer mit Triarylmethylenfarbstoff gefärbter optisch klarer Zahnpasta. US-PS 3 957 964 betrifft ein Zahnreinigungsmittel, das verkapselte Geschmacksstoffe enthält, die Zimtöl oder Orangenöl enthalten und die während der Lagerung bis zur Freigabe des

Zahnreinigungsmittels zur Verwendung vom Grundstoff des Zahnreinigungsmittels (der Propylenglykol enthalten kann) getrennt bleiben, wodurch das aromatisierte Zahnreinigungsmittel stabiler und im Geschmack frischer ist. In den genannten Patenten gibt es jedoch keinen Hinweis auf die Stabilisierung von Zimtaldehyd- oder Citralgeschmack durch eine bestimmte Gruppe von Terpenen oder Sesquiterpenen, die durch eine trisubstituierte Doppelbindung gekennzeichnet sind, oder durch Propylenglykol oder Dipropylenglykol.

In der US-PS 2 184 526 ist auch die Instabilität gegen Luftoxydation von p-Isopropyl- α -methylhydrozimtaldehyd als Parfumbestandteil beschrieben, wobei der Aldehyd in die entsprechende Säure umgewandelt wird, wodurch der Aldehydgeruch zerstört wird. Die Zugabe von Alkoholen der aromatischen oder der Terpenreihe stabilisiert den Aldehyd gegenüber Luftoxydation, indem der Aldehyd in ein Hemiacetal des Alkohols überführt wird.

Die US-PS 3 671 630 betrifft die Verwendung mehrerer Klassen von Terpenen als Farbstabilisatoren für wässrige halogenierte phenolische keimtötende Zusammensetzungen, die sich innerhalb weniger Stunden unter Lichteinwirkung verfärben. Es wird jedoch angegeben, dass viele Terpene wie Limonen nicht wirksam seien. Die halogenierten phenolischen keimtötenden Verbindungen können nicht mit den Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoffen, die ungesättigte Aldehyde sind, gleichgesetzt werden. Ausserdem ist darauf hinzuweisen, dass Limonen, welches eines der Terpene ist, die als Farbstabilisatoren für den Geschmacksstoff verwendet werden, als unwirksam bei der Stabilisierung der keimtötenden Zusammensetzung speziell ausgeschlossen ist.

Keine der oben genannten Literaturstellen offenbart die Verwendung einer bestimmten Gruppe von Terpenen oder Sesquiterpenen in einem Zahnreinigungsmittel, das frei von Oxydierungsmitteln ist und bei saurem oder neutralem pH-Wert gehalten wird und das Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoff enthält, zur Verhinderung der Verfärbung des Geschmacksstoffs bei der Alterung.

Es ist überraschend gefunden worden, dass die Verfärbung bei der Alterung von Zahnreinigungsmitteln, die mit Zimtaldehyd oder Citral aromatisiert sind, reduziert und/oder verhindert werden kann durch die Zugabe von (1) einem Terpen oder Sesquiterpen, das durch trisubstituierte Doppelbindungen gekennzeichnet ist und aus Limonen, Ocimen, Caryophyllen und Nelkensesquiterpenen, Myrcen, Derivaten der Terpene und Mischungen derselben oder an diesen reichen essentiellen Ölen ausgewählt sein kann, oder von (2) Propylenglykol oder Dipropylenglykol oder Mischungen derselben. Es ist wesentlich, dass der für Zahnreinigungsmittel geeignete Träger frei von Oxydationsmitteln ist und bei einem sauren oder neutralen pH-Wert gehalten wird, damit die Terpene und Sesquiterpene ihre Funktion wirksam erfüllen können.

Dementsprechend ist die Hauptaufgabe der Erfindung die Schaffung von Zimtaldehyd- oder Citralgeschmack enthaltenden Zahnreinigungsmittelformulierungen, die bei der Alterung nicht gelb oder verfärbt werden.

Gegenstand der Erfindung ist es, eine Zahnpflegemittelzusammensetzung mit erhöhter Stabilität gegen Verfärbung bei der Alterung zu schaffen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen sich bei Alterung verfärbenden, aus Zimtaldehyd und Citral ausgewählten Aldehydgeschmacksstoff und als Verfärbungshemmer (1) mindestens ein trisubstituierte Doppelbindungen enthaltendes Terpen oder Sesquiterpen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, oder (2) Propylenglykol, Dipropylenglykol oder eine Mischung derselben in einem für Zahnpflegemittel geeigneten dentalen Vehikel, das frei von

Oxydationsmitteln ist und einen pH-Wert unterhalb 8,5 hat, enthält.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel einen neutralen oder sauren pH-Wert auf.

In bevorzugten Ausführungsformen liegt das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel als Zahncreme oder Mundspülmittel vor.

Zusätzliche erfindungsgemäße Gegenstände, Vorteile und neue Merkmale werden zu einem Teil in der folgenden Beschreibung ausgeführt und werden zu einem anderen Teil für den Fachmann bei der Prüfung des Folgenden deutlich werden oder können bei der Ausführung der Erfindung erfahren werden. Die erfindungsgemäßen Gegenstände und Vorteile können durch die Mittel und Kombinationen, auf die in den Ansprüchen besonders hingewiesen wird, verwirklicht und erzielt werden.

Um die obigen und weitere Ziele zu erreichen, enthält das erfindungsgemäße Zahnreinigungsmittel, das erhöhte Stabilität gegen Verfärbung bei der Alterung aufweist, einen sich bei der Alterung verfärbenden, aus Zimtaldehyd und Citral ausgewählten, einen ungesättigten Aldehyd enthaltenden Geschmacksstoff und als Verfärbungshemmer (1) einen durch trisubstituierte Doppelbindungen gekennzeichneten Terpen- oder Sesquiterpenfarbstabilisator, der z. B. aus Limonen, Ocimen, Caryophyllen und Nelkensesquiterpenen, Myrcen, Terpenderivaten derselben und Mischungen derselben oder an diesen reichen essentiellen Ölen ausgewählt ist, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.% oder (2) Propylenglykol, Dipropylenglykol und Mischungen derselben, in einem

für Zahnreinigungsmittel geeigneten dentalen Vehikel, das frei von Oxydationsmitteln ist und bei einem pH-Wert unterhalb 8,5 und vorzugsweise bei saurem bis neutralem pH-Wert von 5 bis 7,5 gehalten wird.

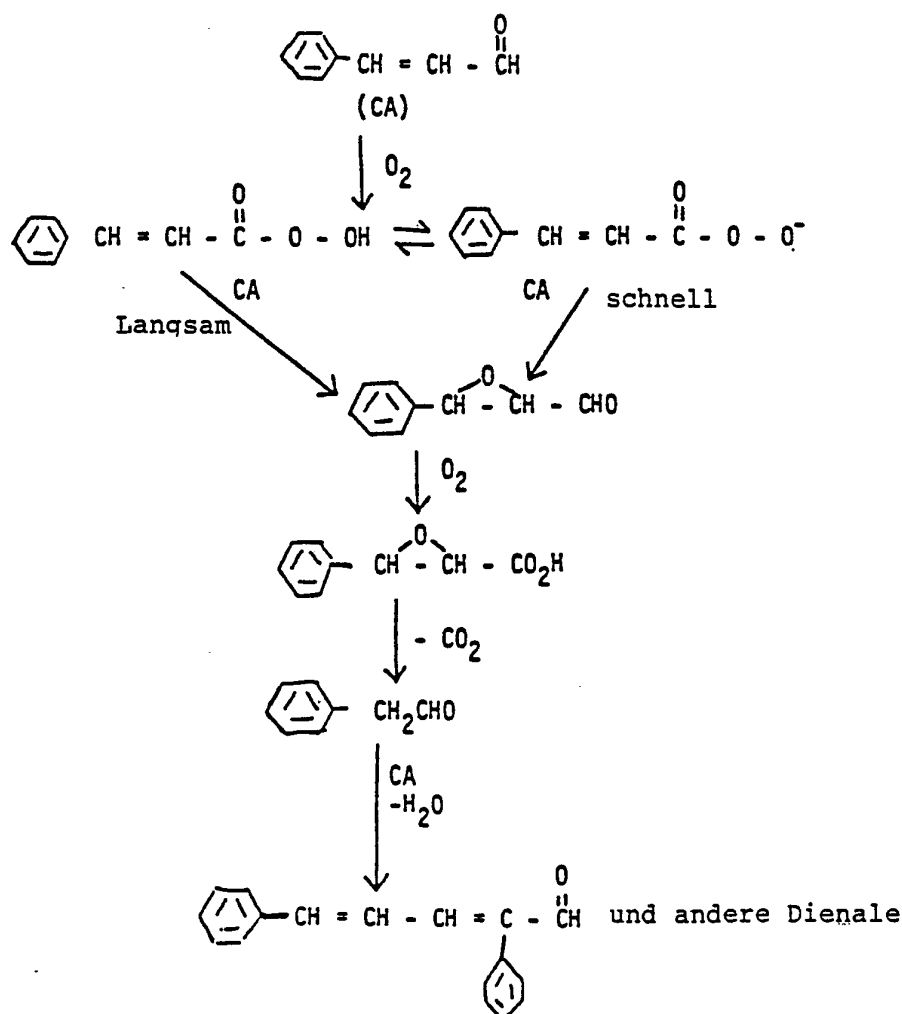
In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine farbstabilisierte weisse Zahncreme oder ein Mundspülmittel, das frei von Oxydationsmitteln ist und einen sauren bis neutralen pH-Wert hat, welches 0,1 bis 1 Gew.% Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoff und (1) ein oder mehrere Terpene oder Sesquiterpene, die trisubstituierte Doppelbindungen enthalten oder (2) Propylenglykol oder Dipropylenglykol als Verfärbungshemmer, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 enthält.

Es wurde gefunden, dass sich die Zimtaldehyd- oder Citralgeschmacksstoffe bei der Alterung unter Bildung konjugierter ungesättigter Aldehyde (Dienale) zersetzen. Diese Dienale sind verantwortlich für die Vergilbung oder Verfärbung, die bei Zimtaldehyd oder Citral in weissen Zahnreinigungsmitteln auftritt, und zwar sowohl bei Flüssigkeiten als auch bei Cremes (Pasten).

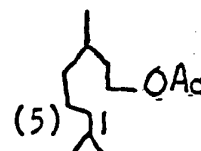
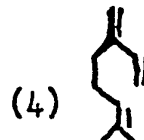
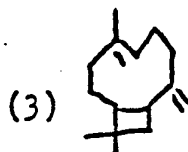
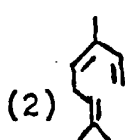
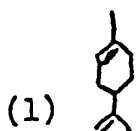
Bei handelsüblichen Zahnpasten, bei denen geringe Mengen Zimtaldehyd verwendet werden, wird das Verfärbungsproblem durch Einfärben der Ware, z. B. rot, blau, hellgrün usw. umgangen. Bei weissen Zahncremes jedoch ist die Verfärbung durch eine geringe Menge Zimtaldehyd unakzeptabel.

Die Autoxydation von Zimtaldehyd (CA) verläuft gemäss dem folgenden Mechanismus:

Autoxidation von Zimtaldehyd



Die Säure bildet sich sogar dann, wenn Proben in fest verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, deren Kopf-
raum mit Stickstoff gespült wurde. Zimtaldehyd ist gegen
geringe Sauerstoffmengen sehr empfindlich. Da Zimtsäure
weiss ist, ist ihre Bildung, die innerhalb kurzer Zeit nach der
Einwirkung stattfindet, nicht für die Vergilbung des Zimtal-
dehyds verantwortlich. Die Intensität der gelben Farbe
nimmt eher mit der Dauer der Sauerstoffeinwirkung als mit
der Sauerstoffmenge zu, was darauf hinweist, dass bei der
Alterung eine komplexere Oxydation stattfindet. Insbeson-
dere die gebildeten konjugierten Dienale sind die intensiv



Jede einzelne reduziert im Verhältnis 1:1 zu Zimtaldehyd
deutlich die Verfärbung von Zimtaldehyd bei der Alterung
in einer Glasflasche. Diese Verbindungen reduzieren auch
die Vergilbung bei der Alterung in weissen Zahncremes, wie
in Tabelle 1A gezeigt ist, gemäss der eine 40%ige Reduktion
der Vergilbung bewirkt wird. Es können natürliche Produkte
verwendet werden, die diese Verbindungen enthalten, wie li-
monenreiche essentielle Öle einschliesslich Citrusölen wie
Orangenöl, Grapefruitöl und Mandarinenöl. Auch Nelken-
sesquiterpene wirken als Farbstabilisatoren.

Die Zahncremevergilbung wurde instrumentell auf einem
Colorgard-Reflexionsmesser gemessen. Die in den folgenden
Tabellen wiedergegebenen Daten sind Δb Werte (Gelbska-
la) und bedeuten die Zunahme an Gelb gegenüber nicht aro-
matisierter und nicht gealterter Zahncreme, die als Null-b
Referenz genommen wurde. Messungen nach 3, 6 und 9
Wochen bei 49 °C sollen ungefähr 1 Jahr, 2 Jahren und 3
Jahren bei Raumtemperatur entsprechen. Es wird nähe-
rungsweise angenommen, dass ein Δb -Wert von 2 bis 3 die
Grenze des Akzeptierbaren ist, da ein Δb von 2 als eben ge-
brochenes Weiss und ein Δb von 4 als schwache Gelbtönung
erkennbar ist.

Tabelle 1
Zimtaldehydverfärbung in Zahncreme (Bsp. 1)
A. Einfluss von Chemikalien mit trisubstituierten
Doppelbindungen

	Alterung bei 49 °C; Δb -Werte		
	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
1,0% Zimtaldehyd (CA)	4,5	7,5	8,0
1,0% CA + 1,0% Limonen	2,9	4,9	5,8
1,0% CA + 1,0% Ocimen	2,5	5,4	5,9
1,0% CA + 1,0% Caryo- phyllen	3,2	5,3	5,4
1,0% CA + 1,0% Citronel- lylacetat	3,6	4,2	5,4

B. Einfluss des pH

1,0% CA pH 5,0 (Zitronensäure)	4,25	5,5	5,1
1,0% CA pH 6,9-7,1 (Beispiel 1)	4,5	7,5	8,0
1,0% CA pH 8,5 (NaHCO ₃)	7,5	10,5	11,2

Die Reduktion wird durch Erhöhung der Menge Terpen
verbessert. Figur 1 zeigt die Wirkung des Zusatzes von Li-
monen auf die Verfärbung einer Zahncreme, die 1 Gew.%
Zimtaldehyd enthält.

gelben Komponenten, die für die Verfärbung und Vergil-
bung des Zimtaldehyds verantwortlich sind.

Es wurde nun gefunden, dass die Verfärbung geringer
Anteile Zimtaldehyd (maximal etwa 1 Gew.%) reduziert
wird, wenn bestimmte Terpene oder Sesquiterpene mit tri-
substituierten Doppelbindungen der Zahnreinigungsmittel-
zusammensetzung einverleibt werden, und zwar vorzugswei-
se im Gewichtsverhältnis 1:1. Die Terpene umfassen vor-
zugsweise Limonen (1), Ocimen (2), Caryophyllen (3), Myr-
cen (4), Terpenderivate wie Citronellylacetat (5) und Mi-
schungen derselben.

Obwohl Limonen ein milder Geschmacksstoff (orangen-
ähnlich) ist, sind Gehalte oberhalb 1% ungeeignet und kön-
nen unerwünscht sein, da der Orangengeschmack den ur-
sprünglichen Zimtgeschmack verändern kann.

Die Autoxydation von Zimtaldehyd wird durch die Ge-
genwart der Gruppe von Terpenen und Sesquiterpenen ge-
hemmt (unterbrochen). Die Bildung von Epoxyzimtaldehyd
wird verhindert, wenn Limonen dem Zimtaldehyd zugesetzt
wird. Die Verhinderung der Bildung dieses Epoxids verhin-
dert auch die Bildung der nachfolgenden Dienale. Durch
analytische Untersuchungen wurde gezeigt, dass das Lim-
onen bevorzugt vor Zimtaldehyd mit der Perzimtsäure unter
Bildung von 1,2-Epoxyzimonaldehyd reagiert. Es ist anzunehmen,
dass die anderen Terpene (2, 3, 4 und 5) ähnliche Epoxide
aufgrund der substituierten Doppelbindung bilden. Trisub-
stituierte Doppelbindungen sind dafür bekannt, dass sie eine
grössere Reaktivität mit Persäuren als mono- oder disubsti-
tuierte Doppelbindungen zeigen. Weiterhin ist zu erwarten,
dass Zimtaldehyd eine geringere Reaktivität gegenüber elek-
trophilem Angriff von Persäuren zeigt, weil seine Doppelbin-
dung mit einer elektronenziehenden Aldehydgruppe substi-
tuiert ist. Durch Verhinderung der Bildung der Dienale re-
duziert also das Limonen deutlich die Vergilbung. Andere
Terpene wie Eugenol sind zur Reduktion der Vergilbung
nicht wirksam.

Die Mittel zur Reduktion der Verfärbung von Zimtalde-
hyd sind auch anwendbar für andere konjugierte ungesättig-
te Aldehyde wie Citral,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$. Citral ist ein weite-
rer Geschmacksstoff, der gewöhnlich in Zahnreinigungsmit-
telzusammensetzungen verwendet wird.

Die Vergilbung einer flüssigen Mischung von Zimtalde-
hyd oder Citral mit einem Terpenadditiv wurde sowohl nach
frischer Herstellung und nach 24 Stunden Alterung bei 90 °C
 $\pm 2^\circ\text{C}$ mit einem Gardner-Farbenmesser gemessen. Proben
zu 10 g wurden aus Mischungen des Geschmacksstoffs und
Limonen in unterschiedlichen Mengen hergestellt und die
folgenden Messwerte wurden erhalten:

Zimtaldehyd (%)	Limonen (%)	Farbenmessung frisch	gealtert
95	5	4 1/4	7
90	10	4 1/4	6 3/4
75	25	4 1/4	5
100	0	(a) 4 1/2	(a) 8
50	50	(a) 3 3/4	(a) 4 1/2

(a) Durchschnitt von 2 Messungen

Citral (%)	Limonen (%)	Farbenmessung	
		frisch	gealtert
100	0	(b) 1 1/3	(b) 3 2/3
0	100	(b) 1	—
50	50	(b) 1	(b) 2

(b) Durchschnitt von 3 Messungen

Das Citral allein und die 50 : 50 Mischung aus Citral und Limonen wurden noch weiter gealtert:

	4 Tage	6 Tage	11 Tage
Citral allein	(b) 7	(b) 7 1/3	(b) 9 2/3
50 : 50 Citral : Limonen	(b) 4	(b) 4 1/3	(b) 5

Der pH-Wert der Zahncreme ist entweder sauer oder schwach alkalisch, wobei ein pH-Wert von etwa 5 bis 7,5, wie in Tabelle IB gezeigt, bevorzugt ist. Die Terpene sind in mässig alkalischen Medium nicht zur Reduktion der Vergilbung wirksam. Bei pH = 8,5 oder darüber bildet sich das Anion der Persäure und die Epoxydierung des Zimtaldehyds schreitet durch Michael-Addition fort. Dieser Typ von Additionsreaktion kann durch Limonen nicht gehemmt werden.

Es wurde nun auch gefunden, dass die Verfärbung durch geringe Anteile Zimtaldehyd (maximal etwa 1 Gew.%) in Gegenwart von Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol reduziert ist. Diese Materialien sind im Gewichtsverhältnis 1 : 1 zu Zimtaldehyd zur Verhinderung nahezu jeglicher Vergilbung bei der Alterung in Glas wirksam. In Zahncremes jedoch zeigten sie bei Gehalten von 1 bis 5% nur geringere Reduktion der Vergilbung durch 1% Zimtaldehyd. Da diese Glykole geruchlos sind, ist es jedoch möglich, sie in viel höheren Mengen einzuverleiben. Die Substitution von Wasser oder Glycerin in Zahnreinigungsformulierungen durch Propylenglykol oder Dipropylenglykol bewirkt die Verhinderung der Vergilbung von Zimtaldehyd oder Citral enthaltenen Geschmacksstoffen. Wenn eine nicht wässrige Paste formuliert wird, indem das Wasser durch eines der beiden Glykole ersetzt wird, dann wird keine Verfärbung beobachtet. Auch durch den Ersatz der 22% Glycerin in einer Zahncreme durch Propylenglykol wird die Vergilbung wesentlich reduziert.

Es ist anzunehmen, dass der Mechanismus des Glykoleffekts Acetal- und Hemiacetalbildung/-Komplexierung beinhaltet. Die Glykole sind vermutlich dadurch wirksam, dass sie die Aldehyde durch Acetalbildung komplexieren. Da Aldehyde an vier verschiedenen Phasen des Dienalbildungsmechanismus beteiligt sind (Figur I), beeinflusst die Reaktion mit dem Glykol nachhaltig die Dienalbildung. Die Analyse der gealterten 1 : 1 CA/Propylenglykol-Probe zeigte eine nennenswerte Acetalbildung neben etwas Hemiacetal. Diese reversible Reaktion hat das Problem, dass ein Teil des Zimtaldehyds verbraucht wird. Praktisch bedeutet das, dass unter Umständen die Zimtaldehydmenge erhöht werden muss, um diesen Verlust auszugleichen.

Die Autoxydation von Zimtaldehyd wird durch die Gegenwart von Propylenglykol gehemmt (unterbrochen) aufgrund der Bildung von Glykolacetalen, die sich bei Raumtemperatur rasch bilden und mit der Zeit zunehmen. Dies verhindert die Bildung der Dienale, die für die Vergilbung bei der Alterung verantwortlich sind.

Dieses Mittel zur Reduzierung der Verfärbung von Zimtaldehyd ist auch auf andere konjugierte ungesättigte Alde-

hyde wie Citral, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$ anwendbar. Citral ist ein weiterer Geschmacksstoff, der gewöhnlich in Zahnreinigungszusammensetzungen verwendet wird.

Die Vergilbung einer flüssigen Mischung von Zimtaldehyd mit Propylenglykol oder Dipropylenglykol wurde mit einem Gardner-Farbenmesser gemessen, und zwar sowohl bei frisch hergestelltem Material als auch nach 24 Stunden Alterung in einer Ampulle bei 90 °C (I) sowie 48 Stunden bei 50 °C (II) und anfänglichem Hinüberleiten von Sauerstoff über die Proben während 5 Sekunden. Die Proben wurden aus Mischungen von Zimtaldehyd und den Glykolen, Zimtaldehyd und Glycerin und Zimtaldehyd allein hergestellt und die folgenden Messergebnisse wurden erhalten:

	I	
	Farbmessung frisch	gealtert
Zimtaldehyd (CA)	4	11
50/50 CA + Glycerin	3; 4	11'
50/50 CA + Propylenglykol	3	7; 7 = 7
50/50 CA + Dipropylenglykol	3	10; 8; 9 = 9

	II	
	Farbmessung frisch	gealtert
Zimtaldehyd	4,5	7
50/50 CA/Propylenglykol	3,5	4,5

'Glycerin und CA bildeten zwei Phasen. Die Glycerinphase (unten) blieb wässrig weiss, während die obere Phase aus CA dunkel wurde.

Es ist festzuhalten, dass die Propylenglykollmischung etwas weniger dunkel als die Dipropylenglykollmischung, aber wesentlich heller als der Zimtaldehyd allein war.

Es ist wichtig, dass der pH-Wert der Zahncreme entweder sauer oder neutral ist, wobei ein pH-Wert von etwa 5 bis 7,5 bevorzugt ist, wie in Tabelle 2 gezeigt. Bei pH = 8,5 oder höher bildet sich das Persäureanion und die Epoxydierung des Zimtaldehyds verläuft über Michael-Addition. Dieser Typ von Additionsreaktion kann durch Propylenglykol nicht gehemmt werden.

Die Zahncremevergilbung wurde mit Hilfe eines Colorgard Reflexionsmessers gemessen. Die Angaben in den folgenden Tabellen sind +Δb Werte (Gelbskala) und bedeuten die Zunahme der Gelbfärbung gegenüber nicht aromatisierter und nicht gealterter Zahncreme, die als Null-b Referenz genommen wurde. Messungen nach 3, 6 und 9 Wochen bei 49 °C sollen Näherungen für 1 Jahr, 2 Jahre und 3 Jahre bei Raumtemperatur sein. Es wird angenommen, dass ein Δb-Wert von 2 bis 3 der Grenzbereich des Akzeptablen ist, da ein Δb von 2 als eben gebrochenes Weiss und ein Δb von 4 als schwache Gelbtönung sichtbar ist.

Tabelle 2
Zimtaldehydverfärbung in Zahncreme (Bsp. 1)

Einfluss des pH	Alterung bei 49 °C: Δb-Werte		
	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
1% CA pH 5,0 Zitronensäure	4,25	5,5	5,1
1% CA pH 6,9 bis 7,1 (Beispiel 1)	4,5	7,5	8,0
1% CA pH 8,5 (NaHCO ₃)	7,5	10,5	11,2

Weiterhin ist wichtig, dass das Zahnreinigungsmittel frei von Oxydationsmitteln ist, wie Wasserstoffperoxid oder Salzen, die Wasserstoffperoxid abgeben wie Natriumperborat, Persäuren und Persäuresalzen. Die Gegenwart von Oxydationsmitteln würde die bevorzugte Reaktion des Terpens mit der Perzimtsäure bei der Bildung des 1,2-Epoxylimonens wie auch die bevorzugte Reaktion des Glykols mit Zimtaldehyd bei der Bildung des Glykolacetals stören. Wie schon unter Bezug auf die Notwendigkeit eines sauren oder neutralen pH-Werts des für Zahnreinigungsmittel geeigneten Trägers diskutiert, läuft in Gegenwart des Persäureanions die Epoxydierung des Zimtaldehyds über Michael-Addition ab.

Experimente mit verschiedenen Dentalbasen zeigten, dass die Verfärbung des Zimtaldehyds in Beispiel 2 ungefähr halb so gross wie in Beispiel 1 war. Die Verfärbung in einer Bicarbonatbase lieferte ein sehr intensives Gelb. Diese Unterschiede wurden den unterschiedlichen pH-Werten zugeordnet und auch der Gegenwart von TiO_2 :

	pH	TiO_2
Beispiel 1	6,9 bis 7,1	0
Beispiel 2	6,15	0,5%

Erniedrigung des pH-Werts von Beispiel 1 durch Zugabe von entweder Zitronensäure oder Phosphorsäure reduzierte die Vergilbung (Tabelle 1B). Erhöhung des pH-Werts auf 8,5 durch Zugabe von NaHCO_3 erhöhte die Vergilbung deutlich. Die Zugabe von Limonen hatte keinen Einfluss auf die Reduktion der Vergilbung in der NaHCO_3 -Base (pH=8,5).

Diese Beobachtungen sind mit dem ausgeführten Autoxydationsmechanismus konsistent. Das Persäureanion wird bei einem pH=8,5 gebildet und die Epoxydierung verläuft schneller durch Michael-Addition. Limonen und die anderen Terpene und Sesquiterpene mit trisubstituierten Doppelbindungen sind gegenüber nukleophiler Addition nicht reaktiv und können das Peroxid anion nicht abfangen. Persäuren sind wesentlich schwächer als die korrespondierenden Carbonsäuren. Der pK_a -Wert von Perzimtsäure wird auf 7,5 geschätzt. In einer neutralen Base sind sowohl freie Säure und das Anion vorhanden. Durch Erniedrigung des pH-Werts wird die auf der Anionaddition beruhende Reaktion verhindert.

Wie bei dem Vergleich von Beispiel 1 und Beispiel 2 festgestellt wurde, liefert die Gegenwart von TiO_2 eine sowohl sichtbare als auch messbare Reduktion der Vergilbung. Auf Basis einer Anzahl von Vergleichen mit und ohne TiO_2 wurde eine Δb -Reduktion von 1,0 für 1% TiO_2 und von 0,5 für 0,5% TiO_2 beobachtet.

Ein gegebenenfalls wünschenswertes Additiv, das die Reduktion der Zimtaldehydvergilbungen in Dentalformulierungen unterstützt, ist Titandioxid (TiO_2) in geringen Mengen von etwa 0,5 bis 1 Gew.%. Tabelle 3 zeigt die Wirksamkeit von Limonen und von Propylenglykol bei der Reduktion der Vergilbung in Zahncremes, die verschiedene Zimtaldehyd enthaltende Geschmacksstoffe in Gegenwart und in Abwesenheit von TiO_2 enthalten.

Tabelle 3
Geschmacksstoffverfärbung in Zahncreme (Bsp. 1)

Geschmacksstoff	1 Woche	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
Zimtaldehyd (CA)				
1% CA		4,5	7,5	8,0
1% CA + 1% Limonen + 0,5% TiO_2 ; pH 5,6		2,4	2,9	4,5
Gewürz 10 (S10) ¹				
1% S10		3,0	4,2	4,6
1% S10 + 1% Limonen + 0,5% TiO_2		1,9	2,3	2,6
Gewürz 12 (12S) ²				
0,8% 12S	1	2,7	4,0	4,6
0,8% 12S + 0,1% Limonen	1	2,1	3,2	3,9
0,8% 12S + 0,1% Limonen + 1% TiO_2	—	1,1	2,3	2,6
0,8% 12S + 0,5% Limonen + 1% TiO_2	—	0,7	2,0	2,5
0,8% 12S + 0,25% Limonen	0,9	2,0	3,0	3,5
0,8% 12S + 0,5% TiO_2	—	1,5	2,9	3,1
0,8% 12S + 0,1% Limonen + 0,5% TiO_2	—	1,5	—	2,8
0,8% 12S + 0,1% Limonen + 0,5% TiO_2 ; pH 5,2 (Zitronensäure)	—	3,1	—	4,0
0,8% 12S + 0,25% Limonen + 0,5% TiO_2	—	1,5	—	—
0,8% 12S + 0,25% Limonen + 1% TiO_2	—	1,0	—	—
1% CA + 35% Dipropylenglycol oder Propylenglycol + 64% Dicalcium- phosphatdihydrat		0,2	—	—
Gewürz 10 (S10) ¹				
1% S10		3,0	4,2	4,6
1% S10 (Glycerin ersetzt durch Propylenglycol)		2,3	2,7	—
1% S10 (Glycerin ersetzt durch Propylenglycol) + 1% TiO_2		0,7	—	—

¹Gewürz 10 Geschmacksstoff enthält 55% Zimtaldehyd

²Gewürz 12 Geschmacksstoff enthält 15% Zimtaldehyd

Andere Zimtaldehyd enthaltende Geschmackszusammensetzungen umfassen:

Weisses Gewürz 1 — enthält 20% Zimtaldehyd.

Weisses Gewürz 2 — enthält 25% Zimtaldehyd.

Gewürz-11 Geschmack — enthält 55% Zimtaldehyd.

Die Zimtaldehydgeschmackszusammensetzungen können auf 100% ergänzt werden mit Geschmackskomponenten wie Menthol, Eugenol, Pfefferminz, grüner Minze, Gewürznelke, Anethol, Methylsalicylat, Vanillin und dergleichen in verschiedenen Mischungen. Menthol und Eugenol beeinflussen die Vergilbung der Dentalformulierungen nicht.

Durch Vermischen des Zimtaldehyds mit Limonen oder anderen Terpenen, Einverleibung von TiO_2 und Erniedrigung des pH-Werts können hohe Gehalte an Zimtaldehyd akzeptabel werden.

Auch durch Vermischen von Zimtaldehyd mit Propylenglykol oder Dipropylenglykol, Einverleibung von TiO_2 und Erniedrigung des pH-Werts können hohe Gehalte an Zimtaldehyd akzeptabel werden. Dies kann leicht dadurch herbeigeführt werden, dass das Glycerin oder das Wasser durch Propylenglykol in der Zahnreinigungsformulierung ersetzt wird.

Die Geschmacksstoffe mit Zimtaldehyd, das im allgemeinen eine Menge von mindestens 5% des gesamten Geschmacksstoffs ausmacht, wie Gewürz 10 oder Gewürz 12 verfärben sich in weisser Zahncreme. Wenn die Zahncreme grün gefärbt ist, dann ist die Vergilbung nicht sichtbar.

Bei Gewürz-10-Geschmack reduziert der Zusatz von 1% Limonen und 0,5% TiO_2 die Verfärbung auf ein gerade noch akzeptables Mass. Dieser Zusatz ändert den ursprünglichen Geschmack, aber er sollte zur Erzielung ähnlicher Geschmäcker brauchbar sein. In diesem Fall kann 1% TiO_2 und die Verwendung von Caryophyllen (einem würzigen Geschmack) neben Limonen bevorzugt sein.

Bei Gewürz-12-Geschmack übersteigt die Vergilbung das aufgrund des Gehaltes von 15% Zimtaldehyd erwartete Mass. Wechselwirkungen aufgrund anderer Komponenten tragen zu der Verfärbung bei. Wenn dieser Geschmack für eine weisse Paste erforderlich ist, dann wird durch Zusatz von nur 0,1% Limonen und 1% TiO_2 eine wesentliche Farbverbesserung unter nur geringer Veränderung des Geschmacks erzielt.

Das in dem erfindungsgemässen Zahnpflegemittel enthaltene Dentalbasismaterial kann in Form einer Paste, Creme oder eines flüssigen Mundwassers vorliegen und bekannte Zutaten enthalten, die gewöhnlich für Zahnreinigungsmittel verwendet werden.

Zahnpasten oder -cremes können auf wässrigen oder im wesentlichen nicht wässrigen Systemen basieren. Die ersten enthalten gewöhnlich nennenswerte Anteile an feinverteiltem festem Poliermittel, oberflächenaktivem Mittel, Geliermittel, Wasser und eine gewisse Menge nicht wässrigen dentalen Vehikels, z.B. Glycerin, Sorbitol, und sie sind opak, während die letzteren Typen oft ein klares Gel oder opak sind und einen geringen Anteil eines visuell klaren feinteiligen festen Poliermittels, einen grösseren Anteil eines nicht wässrigen dentalen Vehikels, das zu mindestens 10% der Formulierung aus Propylenglykol oder Dipropylenglykol allein oder vermischt mit anderen nicht wässrigen Trägern wie Sorbitol oder Glycerin enthält, ein oberflächenaktives Mittel und ein Geliermittel neben einem oft vorhandenen geringen Anteil Wasser enthalten können.

Das in dem Zahnreinigungsmittel gegebenenfalls vorhandene oberflächenaktive Mittel oder Detergenz kann in einigen Fällen kationisch oder amphoter sein, aber normalerweise ist es anionisch oder nichtionisch. Von diesen Verbindungen sind die anionischen am meisten bevorzugt. Die anionischen Detergenzien oder oberflächenaktiven Mittel

dienen normalerweise auch als Schäumungsmittel. Als brauchbare anionische Detergenzien können genannt werden: Höhere Fettsäuremonoglyceridmonosulfate wie Dinatriumsalze der monosulfatierten Monoglyceride von hydrierter Kokosnussölsäure; höhere Alkylsulfate wie Natriumlaurylsulfat; höhere Alkylarylsulfonate wie lineares Natriumdodecylbenzolsulfonat; höhere Olefinsulfonate wie Natriumsulfonate höherer Olefine, bei denen die Olefingruppe 12 bis 21 Kohlenstoffatome aufweist; höhere Alkylkaliumsulfonate; höhere Fettsäureester von 1,2-Dihydroxypropan-sulfonaten, Magnesiumsalze; die im wesentlichen gesättigten höheren aliphatischen Acylamide der niederen aliphatischen Aminocarbonsäurealkalimetallsalze, wie etwa solche mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen in den Fettsäureresten, höhere Alkylpoly-niedere Alkoxy-(10 bis 100 Alkoxygruppen)Natriumsulfate; höhere Fettsäurenatrium- und Kaliumseifen aus Kokosnussöl, Talg und dergleichen. Meistens sind die Detergenzien sulfatierte oder sulfonierte Verbindungen. Beispiele geeigneter anionischer Amide, die verwendet werden können, sind N-Lauroylsarcosin und Dinatrium-, Kalium- und Ethanolaminsalze von N-Lauroyl-, N-Myristoyl- und N-Palmitoylsarcosin. In der obigen Beschreibung bedeutet «höher» Kettenlängen von 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und am meisten bevorzugt 12 bis 16 Kohlenstoffatomen. Die Bezeichnung «nieder» bedeutet 2 bis 4 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 3 Kohlenstoffatome und am meisten bevorzugt 2 Kohlenstoffatome.

Die nichtionischen Detergenzien umfassen gewöhnlich solche, die Ketten niederer Alkylenoxide enthalten, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, in denen 10 bis 100 oder mehr Mole der niederer Alkylenoxide vorhanden sind. Zu diesen Materialien gehören insbesondere die Blockcopolymere von Ethylenoxid, Propylenoxid und Propylenglykol, die als Pluronic verkauft werden; die Alkylphenylpolyethoxyethanole, die als Igepal verkauft werden; gemischte Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die als Ucon verkauft werden; und verschiedene andere wohl bekannte nichtionische Materialien, die von Fettalkoholen oder Säuren und Polyethylenoxid abgeleitet sind. Die amphoteren oder ampholytischen Mittel umfassen langkettige (Alkyl-)amidoalkylenalkylaminderivate, wie «Miranole», z.B. Miranol C₂M; und kationische keimtötende Detergenzien wie Diisobutylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid und tertiäre Amine mit einer höheren Fettalkylgruppe und 2 Polyoxyethylengruppen, die an den Stickstoff derselben gebunden sind.

Die Detergenzien machen in der Regel 0,5 bis 5 Gew.% und vorzugsweise bis zu 3 Gew.% der Zahnreinigungszusammensetzungen aus.

Zahnpasten, Zahncremen und Zahnpulver enthalten normalerweise im wesentlichen wasserunlösliche Poliermittel oder Schleifmittel, die mit der Formulierung verträglich sind, in Mengen von 20 bis 75 Gew.% der gesamten Creme- oder Pastenformulierung und bis zu 95% des Zahnpulvers. Geeignete Poliermittel umfassen wasserfreies Dicalciumphosphat, Dicalciumphosphatdihydrat, Tricalciumphosphat, unlösliches Natriummetaphosphat, kristallines Siliciumdioxid, colloidales Siliciumdioxid, komplexe Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxid (einschliesslich Aluminiumoxidtrihydrat oder hydratisiertem Aluminiumoxid), Magnesiumphosphat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumpyrophosphat, Bentonit, Talkum, Calciumsilikat, Calciumaluminat, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat und Siliciumdioxidxerogele. Die meisten der genannten Poliermittel sind vor allem brauchbar für die Herstellung von opaken Zahnreinigungsmitteln, aber einige von ihnen, wie die kolloidalen Siliciumdioxide, insbesondere die Disiliciumdioxid-

rogele und die komplexen Natriumaluminosilikate können bei der Herstellung von klaren Zahnreinigungsmitteln verwendet werden, da ihr Brechungsindex nahe bei dem der restlichen Zahnreinigungsmittelbestandteile in einem geeigneten Träger liegt.

Bei Zahncreme- oder Zahnpastaformulierungen müssen die Flüssigkeiten und die Feststoffe notwendigerweise so bemessen werden, dass eine cremige Masse der gewünschten Konsistenz gebildet wird, die z. B. aus einer zusammen-drückbaren Aluminiumtube extrudierbar ist. Im allgemeinen enthalten die Flüssigkeiten in Zahncremes hauptsächlich Wasser, Glycerin, Sorbitol, Polyethylenglykol oder Propylenglykol 400 einschliesslich geeigneter Mischungen derselben. Es ist gewöhnlich von Vorteil, eine Mischung aus Wasser und einem Feuchthaltemittel wie Glycerin, Sorbitol oder Mischungen derselben zu verwenden. Der gesamte Flüssigkeitsgehalt liegt im allgemeinen bei etwa 20 bis 75 Gew. % der Formulierung. Es ist bevorzugt, auch ein Geliermittel in Zahncremes zu verwenden, wie die natürlichen und synthetischen gummiähnlichen Materialien, z. B. Irisches Moos, Gummitragant, Natriumcarboxymethylzellulose, Polyphenylpyrrolidon oder Stärke. Irisches Moos und Natriumcarboxymethylzellulose sind besonders verträgliche und bevorzugte Geliermittel. Der Gummigehalt beträgt normalerweise bis zu etwa 10 Gew. % und vorzugsweise etwa 0,3 bis 5 Gew. % der Formulierung. Füllstoffe wie pyrogenes Siliciumdioxid und Siliciumdioxidaerogel können auch verwendet werden, und zwar typischerweise in Mengen bis zu etwa 10 Gew. % zur Ergänzung des Geliermittels. Diese kolloidalen Siliciumdioxidaerogele, die die Syloide 244 und 266 und Aerosil umfassen, und die pyrogenen Siliciumdioxide, die als Cab-O-Sil verkauft werden, können als Gelier- und Verdickungsmittel verwendet werden.

Das flüssige Vehikel bei einem Mundspülmittel (Mundwasser) umfasst normalerweise Ethylalkohol, Glycerin, Sorbitol, Wasser und Mischungen derselben in einer Menge von 90 bis 98 Gew. % Gesamtflüssigkeitsgehalt.

Weiterhin können verschiedene andere Materialien dem für Zahnreinigungsmittel geeigneten Träger einverleibt werden. Beispiele dafür sind fluorhaltige Verbindungen wie Zinn(II)fluorid, Kaliumzinn(II)fluorid (SnF_2KP), Natriumhexafluorstannat, Zinn(II)chlorofluorid, Natriumfluorozirkonat und Natriummonofluorophosphat. Diese Materialien, die dissoziieren oder fluorhaltige Ionen in Wasser freisetzen, können in dem Dentalträger in einer wirksamen, aber nicht toxischen Menge vorhanden sein, die gewöhnlich im Bereich von 0,1 bis 5 Gew. % liegt. Andere Additive umfassen z. B. Konservierungsstoffe wie Natriumbenzoat, Chlorophyllverbindungen, Silikone, Ammoniummaterialien wie Harnstoff und Diammoniumphosphat, antibakterielle Mittel wie Benzethoniumchlorid und andere quaternäre antibakterielle Verbindungen, Süsstoffe wie Natriumsaccharin, blaue Farbstoffe, zusätzliche Geschmacksstoffe wie Pfefferminz oder grüne Minze und dergleichen. Diese Additive können in Mengen verwendet werden, die die Eigenschaften und Merkmale des erfindungsgemässen Zahnreinigungsmittels nicht nachteilig beeinflussen. Jeder einzelne Bestandteil kann in minimalen Mengen bis zu einem Maximum von 5 Gew. % und vorzugsweise bis zu 1 Gew. % der Formulierung vorhanden sein.

Das erfindungsgemässe Zahnreinigungsmittel kann durch konventionelle Verfahren zur Herstellung von Zahnpasten, Zahncremes, Mundwassern und Zahnpulvern hergestellt werden. Insbesondere kann eine Zahnpasta hergestellt werden, indem man ein Gel aus Carboxymethylzellulose und Wasser bildet, unter Mischen die pulverförmigen Materialien und das Feuchthaltemittel zugibt, anschliessend unter Mischen das Poliermittel und dann das Tensid und den Ge-

schmacksstoff zusammen mit dem Terpen- oder Sesquiterpenfarbstabilisator zugibt und die erhaltene Mischung in eine Tube einfüllt. Die Geschmackszusammensetzung wird vorzugsweise mit dem Terpen- oder Sesquiterpenfarbstabilisator vor der Zugabe zu der Mischung vermischt.

Bei der Anwendung zur Förderung der Mundhygiene wird das erfindungsgemässe Zahnreinigungsmittel gewöhnlich regelmässig auf den Zahnschmelz durch Bürsten der Zähne während 30 bis 90 Sekunden mindestens einmal täglich und/oder Spülen der Zähne mit einem Mundwasser einmal täglich aufgebracht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, aber es ist darauf hinzuweisen, dass die Erfindung nicht auf diese begrenzt ist. Die Zusammensetzung 15 gen werden auf die gewöhnliche Weise hergestellt und alle Mengen und Anteile, die hier und in den Ansprüchen genannt sind, beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Der geschmacksbildende Bestandteil ist eine Zimtaldehyd oder Citral enthaltende Geschmackszusammensetzung, der ein Terpen oder Sesquiterpen (Tabellen 4 bis 7) oder Propylenglykol oder Dipropylenglykol zugesetzt ist, wie in den den Experimenten folgenden Beispielen beschrieben ist (Tabelle 8).

Beispiel 1
Zahncreme

Zutaten	A %	B %
Glycerin	22,00	22,0
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,8
Natriumcarboxymethylzellulose	1,00	1,0
Tetranatriumpyrophosphat	0,25	0,2
Natriumsaccharin	0,20	0,2
Natriumbenzoat	0,50	0,5
Deionisiertes Wasser	24,49	24,5
Dicalciumphosphatdihydrat	48,76	48,8
Geschmacksstoff	0,84	0,8
Natriumlaurylsulfat	1,20	1,2
pH	6,9–7,1	6,9–7,1

Beispiel 2
Zahncreme

Zutaten	A %	B %
Glycerin	10,00	10,0
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,8
Natriumcarboxymethylzellulose	1,10	1,1
Natriumbenzoat	0,50	0,5
Natriumsaccharin	0,20	0,2
Sorbitol (70%ige Lösung)	17,00	17,0
Deionisiertes Wasser	22,19	22,2
Titandioxid	0,40	0,4
Unlöst. Natriummetaphosphat	39,35	39,3

Zutaten	A %	B %
Hydratisiertes Aluminiumoxid	1,00	1,0
Wasserfreies Dicalciumphosphat	5,00	5,0
Geschmacksstoff	1,00	1,0
Natriumlaurylsulfat	1,50	1,5
		6,15 pH

Beispiel 3 Gelzahncreme

Zutaten	%
Deionisiertes Wasser	3,00
Natriumsaccharin	0,30
Natriummonofluorophosphat	0,76
Glycerin	25,00
Natriumcarboxymethylzellulose	0,35
Natriumbenzoat	0,50
Titandioxid	0,01

Zutaten	%
Sorbitol (70%ige Lösung)	41,53
Carbowax 600 (PEG 12)	3,00
Farbstoff	0,20
Natriumaluminosilikat (Siliciumdioxid enthaltendes kombiniertes Aluminiumoxid)	18,00
Colloidales Siliciumdioxidaerogel	5,50
Geschmacksstoff	0,65
Natriumlaurylsulfat	1,20

Beispiel 4 Zahnpasta

Zutaten	%
Glycerin	25,00
Natriumcarboxymethylzellulose	1,40
Natriumbenzoat	0,50
Natriumsaccharin	0,20
Natriummonofluorophosphat	0,76
Deionisiertes Wasser	35,44
Titandioxid	0,40

Zutaten	%
Aluminiumoxid	10,00
Siliciumdioxid	24,00
Geschmacksstoff	1,10
Natriumlaurylsulfat	1,20
pH 6,2 ± 0,5	

Beispiel 5

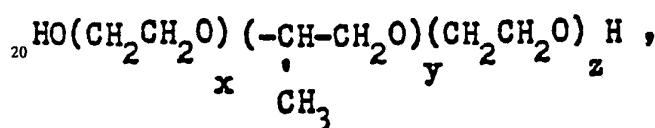
Beispiel 4 wurde mit dem Unterschied nachgearbeitet, dass das Natriumlaurylsulfat auf 1,5% vermehrt und der Wassergehalt entsprechend eingestellt wurde.

Beispiel 6 Mundwasser

Zutaten	%
Ethylalkohol	15–30
Glycerin	10–15
Polysorbat 80 ¹	2–3
Póloxamer 338 ²	0–0,5
Benzethoniumchlorid	0–0,075
Geschmackszusammensetzung	0,1–0,5
Deionisiertes Wasser	Rest

¹Eine Mischung aus Oleatestern von Sorbitol und Sorbitalanhydriden, bestehend aus dem Monoester kondensiert mit ungefähr 20 Mol Ethylenoxid.

²Polyethylenpolyoxypropylenblockpolymer entsprechend der Formel:



in der x und z = 128 und y = 54.

Die Geschmacksstoffanteile in Mundwasser sind im allgemeinen geringer als in einer Zahncreme.

Beispiel 7 Zahnpulver

Zutaten	A %	B %
Magnesiumsilikat	7,00	7,0
Natriumsaccharin	0,15	0,2
Geschmacksstoff	2,50	2,5
Dicalciumphosphat wasserfrei	88,35	88,3
Natriumlaurylsulfat	2,00	2,0

Die Geschmacksstoffanteile in Zahnpulvern sind im allgemeinen grösser als in Zahncremes.

Beispiel 8 Nichtwässrige Zahncreme

Zutaten	%
Propylenglykol	43,4
Klucel GF ¹ (Hercules)	1,5
Natriumsaccharin	0,2
TiO ₂	0,4
Dicalciumphosphatdihydrat	50,0
Peroxydiphosphat	3,0
Natriumlaurylsulfat	1,5
pH 6,4	

¹ Hydroxypropylzellulose – ein Propylenglykolether der Zellulose.

Beispiel 9
Wässrige Zahncreme

Zutaten	%
Propylenglykol	22,0
Natriummonofluorphosphat	0,8
Natriumcarboxymethylzellulose	0,1
Tetranatriumpyrophosphat	0,2
Natriumsaccharin	0,2
Natriumbenzoat	0,5
Dicalciumphosphatdihydrat	48,8
Gewürz 10	0,9
Natriumlaurylsulfat	1,2
TiO ₂	1,0
H ₂ O	Q.S.

Die folgenden Tabellen zeigen Verfärbungsergebnisse nach Alterung bei 49 °C der Zahncremes aus Beispiel 1, wenn nicht anders angegeben, und zwar nicht aromatisiert, Zimtaldehyd (CA) Geschmacksstoff allein enthaltend und mit bestimmten Terpenen oder Sesquiterpenen, die eine trisubstituierte Doppelbindung enthalten, oder mit Propylenglykol oder Dipropylenglykol zur Verhinderung oder Reduktion der Verfärbung, die von dem Zimtaldehydbestandteil verursacht wird.

Die b-Werte in den Tabellen bezeichnen die Vergilbung der Zahncreme, die auf dem Colorgardreflexionsmesser gemessen wurde, und die Δb -Werte bezeichnen die Zunahme der Vergilbung gegenüber der nicht gealterten und nicht aromatisierten Probe, die die Null-b-Referenz war.

Tabelle 4
Untersuchung der Verfärbung von Zahncreme
Alterung bei 49 °C der Zahncreme aus Beispiel 1A

	Referenz b	Δb	3 Wo. b	Δb	4 Wo. b	Δb	5 Wo. b	Δb	6 Wo. b	Δb	7 Wo. b	Δb	9 Wo. b	Δb
Experiment I														
0,5% CA							5,2 + 2,5		5,7 + 3,9				6,6 + 4,8	
							5,5 + 2,8						6,6 + 4,8	
0,5% CA + 0,5% Limonen							5,2 + 2,5		6,0 + 4,2				6,7 + 4,9	
nicht aromatisiert	2,7						5,6 + 2,9						6,9 + 5,1	
							2,9 + 0,2		2,7 + 0,9				2,9 + 1,1	
Experiment II														
0,5% CA					4,6 + 2,6		4,9 + 3,1				5,7 + 3,8		6,4 + 4,5	
0,5% CA + 0,5% Eugenol	1,9 + 0,2				6,2 + 4,2		7,6 + 5,8				7,7 + 5,8		9,5 + 7,6	
0,5% CA in Bsp. 2A					3,3 + 1		3,7 + 1,9				Trennung		Trennung	
0,5% CA + 0,5% Eugenol in Bsp. 2A														
nicht aromatisiert Bsp. 2A	2,0	1,8			3,8 + 1,9		4,3 + 2,5				4,8 + 2,9		5,6 + 3,7	
	1,9	1,9												
Experiment III														
1% CA			6,6 + 3,9		7,6 + 5,4						9,3 + 7,1		10,5 + 9	
													9,9 + 8,4	
1% CA + 1% Limonen			4,9 + 2,2		5,4 + 3,2						6,5 + 4,4		7,5 + 6	
													6,9 + 5,4	
1% CA + 2% Limonen			4,5 + 1,8		4,8 + 2,6						5,7 + 3,6		6,2 + 4,7	
nicht aromatisiert	2,7	0											5,8 + 4,3	
Experiment IV														
1% CA			5,7 + 3,6								9,2 + 7,3		9,9 + 8,1	
1% CA + 1% Ocimen			4,6 + 2,5								7,3 + 5,4		7,7 + 5,9	
1% CA + 2% Ocimen			5,1 + 3								7 + 5,1		7,7 + 5,9	
2% Ocimen			3 + 0,9								3,8 + 1,9		3,9 + 2,1	
nicht aromatisiert	2,1		2,1								2,1 + 0,2		2 + 0,2	

Tabelle 5
Untersuchung der Verfärbung von Zahncreme
Alterung bei 49 °C der Zahncreme aus Beispiel 1A

	Referenz b	Δb	2 Wo. b	Δb	3 Wo. b	Δb	4 Wo. b	Δb	6 Wo. b	Δb	9 Wo. b	Δb
Experiment V												
1% CA							6,7 + 4,8		8,4 + 6,5		9,6 + 7,9	
											10,2 + 8,5	
1% Eugenol							4,1 + 2,2		4,5 + 2,6		4,3 + 2,6	
1% CA + 1% Eugenol							8,1 + 6,2		9,9 + 8		10,7 + 9	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	Referenz b Δb	2 Wo. b Δb	3 Wo. b Δb	4 Wo. b Δb	6 Wo. b Δb	9 Wo. b Δb
0,5% CA + 0,5% Eugenol			5,9 + 4		8,1 + 6,2	8,9 + 7,2
0,9% CA + 0,1% Eugenol			5 + 3,1		6,6 + 4,7	7,2 + 5,5
1% Gewürz 10			4,8 + 2,9		6,3 + 4,4	6,7 + 5
10% weisses Gewürz #1			3,8 + 1,9		4,6 + 2,7	6,4 + 4,7 5,0 + 3,3
nicht aromatisiert	1,9					5,1 + 3,4
Experiment VI						
1% weisses Gewürz #2		3,3 + 1,2	3,5 + 1,7		4,6 + 2,9 4 + 2,3	5,1 + 3,2
nicht aromatisiert	2,1	2,1 0			2,2 + 0,5	2 + 0,1
Experiment VII						
0,5% CA + 0,5% Eugenol		5,9 + 4			7,2 + 5,3 6,9 + 5,0	7,8 + 6 7,8 + 6
0,5% CA + 0,5% Eugenol + 1% Limonen		4,7 + 2,8			6 + 4,1 6 + 4,1	7 + 5,2 7,5 + 5,7
nicht aromatisiert	1,9					
Experiment VIII						
1% weisses Gewürz #1				4,1 + 1,9	4,8 + 3,0 4,9 + 3,1	5,1 + 3,5
1% Gewürz 10				5,6 + 3,4	5,8 + 4,2 5,6 + 4,0	5,8 + 3,8 6 + 4,4
1% Gewürz 10 + 1% Limonen				4,9 + 2,7	4,8 + 3,2 5,2 + 3,6	5 + 3 5,4 + 3,8
1% Gewürz 11 + 1% Limonen				4,8 + 2,6	5,1 + 3,5 5,4 + 3,8	5,3 + 3,7 1,9 + 0,3
1% Limonen				2,4 + 0,2	2,3 + 0,5	

Tabelle 6
Untersuchung der Verfärbung von Zahncreme
Alterung bei 49 °C der Zahncreme aus Beispiel 1A

	Referenz b Δb	1 Wo. b Δb	2 Wo. b Δb	3 Wo. b Δb	6 Wo. b Δb	9 Wo. b Δb
Experiment IX						
1% CA		4,5 + 2,5		7,2 + 5,1	10,5 + 8,9	11,1 + 9,2
1% CA + 0,25% Limonen				6,1 + 4	7,7 + 6,1	8,5 + 6,6
1% CA + 0,5% Limonen				5,9 + 3,8	6,9 + 5,3	8,3 + 6,4
1% CA + 0,75% Limonen				5,4 + 3,3	6,9 + 5,3	7,8 + 5,9
1% CA + 1% Limonen				5,3 + 3,2	6,5 + 4,9	7,9 + 6
1% CA + 1,5% Limonen				5,0 + 2,9	6,6 + 5,0	6,7 + 4,8
1% CA + 3% Limonen				4,8 + 2,7	5,3 + 3,7	6,2 + 4,3
1% CA + 5% Limonen				4,2 + 2,1	5,0 + 3,4	5,7 + 3,8
nicht aromatisiert	2,1					
1% CA + 1% Caryophyllen		3,3 + 1,3		5,3 + 3,2	6,9 + 5,3	7,9 + 6
Experiment X						
Beispiel 4	1,5		1,8 + 0,3	1,8	2,1 + 0,4	2,1 + 0,2
Beispiel 4				1,8 - 0,2	1,6	1,8 - 0,1
Beispiel 1A	2,3		2,6 + 0,3		2,7 + 1	3,0 + 1,1
Beispiel 1A				2,5 + 0,5	2,3 + 0,7	2,3 + 0,4
Beispiel 2 nicht aromatisiert	1,6 - 0,3			1,7 - 0,3		1,5 - 0,4
Beispiel 1 nicht aromatisiert	1,9			2,1 + 0,1		1,9
Beispiel 5 nicht aromatisiert	1,5 - 0,4			1,9 - 0,1		1,8 - 0,1
Experiment XI						
1% weisses Gewürz 11 + 1% Limonen		2,9 + 1,2		4,6 + 2,9	5,3 + 3,7	5,5 + 3,6
in Beispiel 5	1,9	2,9 + 1,2		4,5 + 2,8	5,2 + 3,6	5,4 + 3,5
0,5% CA	2,3 + 0,1	3,1 + 1,4		4,5 + 2,9	6,1 + 4,5	6,0 + 4,1

Tabelle 7
Untersuchung der Verfärbung von Zahncreme
Alterung bei 49 °C der Zahncreme aus Beispiel 1A

	Referenz b Δb	1 Wo. b Δb	3 Wo. b Δb	5 Wo. b Δ	6 Wo. b Δb	9 Wo. b Δb
Experiment XII						
1% CA in Bsp. 1A pH 4,9		3,1 + 1,3	6,3 + 4,5		7,4 + 5,5	7,2 + 4,8
1% CA in Bsp. 1A pH 6,9		4 + 2,2	7 + 5,2		8,9 + 7	8,3 + 5,9
Bsp. 1A nicht aromatisiert pH 4,9		1,6	1,8		1,9	2,4
Bsp. 1A nicht aromatisiert pH 6,9		1,8			1,9	2,2
Bsp. 2A nicht aromatisiert	1,6					
Experiment XIII						
0,8% Gewürz 12 + 0,5% TiO ₂						
+ 0,1% Limonen			2,9 + 1,1	3,6 + 1,9		4,9 + 2,8
wie oben bei pH 5,2 (Zitronensäure)			4,9 + 3,1	5,3 + 3,6		6,1 + 4,0
wie oben bei pH 5,1 (H ₃ PO ₄)			4,7 + 2,9	5 + 3,3		
wie oben bei pH 6,2 (H ₃ PO ₄)			4,4 + 2,6	4,9 + 3,2		
wie oben bei pH 5,8 (Zitronensäure)			4,7 + 2,9	5,2 + 3,5		5,7 + 3,6
1% Gewürz 10 + 0,5% TiO ₂		2,7 + 0,9	3,8 + 2,1	4,2 + 2,5		4,7 + 2,6
+ 1% Limonen			3,6 + 2,0			
wie oben bei pH 5,2 (Zitronensäure)		2,6 + 0,8	3,5 + 1,9	3,8 + 2,1		4,6 + 2,5
wie oben bei pH 5,1 (H ₃ PO ₄)		2,8 + 1,0	3,7 + 2	4,3 + 2,6		5,6 + 2,5
			3,2 + 1,6			
wie oben bei pH 5,8 (Zitronensäure)		2,8 + 1	3,7 + 2,1	4,1 + 2,4		5,3 + 3,2
wie oben bei pH 6,2 (H ₃ PO ₄)		2,8 + 1	3,8 + 2,2	4,1 + 2,4		4,6 + 2,5
Experiment XIV						
1% CA in Bsp. 2A			5,2 + 3,5		6,9 + 4,7	7,1 + 5,3
1% CA + 1% Limonen in Bsp. 2A			4,2 + 2,5		5,2 + 3,0	5,8 + 4,0
Wiederholungsprobe			4,4 + 2,7		5,2 + 3,0	5,8 + 4,0
1% Citral			4,9 + 3,2		5,4 + 3,2	6,2 + 4,4
1% Citral + 1% Limonen			3,7 + 2,0		4,3 + 2,1	4,8 + 3,0
1% CA + 0,5% TiO ₂ pH 5,6			5,2 + 3,5		6,9 + 4,7	6,7 + 4,9
1% CA + 1% Limonen + 0,5% TiO ₂						
pH 5,6			4,1 + 2,4		5,1 + 2,9	6,1 + 4,5
0,8% Gewürz 12 + 0,5% TiO ₂						
pH 5,6			4,3 + 2,7		5,2 + 3,0	5,7 + 3,9
0,8% Gewürz 12 + 0,1% Limonen						
+ 0,5% TiO ₂ pH 5,6			4,2 + 2,6		5,3 + 3,1	5,9 + 4,1

Tabelle 8
Untersuchung der Verfärbung von Zahncreme
Alterung bei 49 °C der Zahncreme aus Beispiel 1A

	1 Wo. b Δb	3 Wo. b Δb	6 Wo. b Δb
Experiment XV			
1% CA in Bsp. 8	2,3 + 0,3	3,8 + 1,8	5,1 + 3,4
1% Ca + 1% Limonen in Bsp. 8	1,7 + 0	3,3 + 1,3	4,6 + 2,9
1% CA + 10% Propylenglycol	4,0 + 1,8	5,0 + 3,0	7,1 + 5,4
1% CA + 36% Propylenglycol	2,0 + 0	1,8 + 0	Probe war erstarrt
+ 63% Dicalciumphosphat			
Experiment XVI			
1% CA	5,1 + 3,2	12 + 10,4	10,6 + 6,7
1% CA + 1% Propylenglycol	5,2 + 3,3	9,6 + 7,4	8,0 + 4,3
1% CA + 1% Dipropylenglycol	4,5 + 2,6	8,6 + 6,4	6,4 + 2,7
1% CA + 5% Propylenglycol	4,9 + 3,0	8,3	6,6 + 2,9
		9,1 + 6,5	
1% CA + 5% Dipropylenglycol	4,4 + 2,5	8,0 + 5,8	5,0 + 1,3
1% CA + 35% Dipropylenglycol			
+ 64% Dicalciumphosphat	1,8 + 0	2,4 + 0,2	2,9 + 0

Tabelle 8 (Fortsetzung)

	1 Wo b Δb	3 Wo b Δb	6 Wo b Δb
Experiment XVII			
1% Gewürz 10	3,9 + 2,1	5,7 + 3,6	5,7 + 3,9
	3,9 + 2,1	5,8 + 3,7	5,6 + 3,8
1% Gewürz 10 + 5% Propylenglycol	3,7 + 1,9	5,5 + 3,4	5,8 + 4,0
1% Gewürz 10 + 5% Propylenglycol + 1% Limonen	3,9 + 2,1	5,8 + 3,7	5,9 + 4,1
1% Gewürz 10 + 5% Propylenglycol + 1% TiO ₂ ;	2,4 + 0,6	3,9 + 1,8	–
pH 5,1	2,7 + 0,9	3,7 + 1,6	–
Experiment XVIII			
0,9% Gewürz 10	3,9 + 1,7	6,4 + 4,0	6,5 + 4,7
0,9% Gewürz 10 in Bsp. 9	3,3 + 1,1	4,7 + 2,3	4,5 + 2,7
Experiment XIX			
0,9% Gewürz in Bsp. 9 + 1% TiO ₂	2,8 + 0,7	2,7 – 0	–

Die Tabellen 4 bis 7 einschliesslich betreffen Formulierungen, die verschiedene Zimtaldehyd und Citral enthaltende Geschmacksstoffe enthalten, die bei der Alterung vergilben, sowie die Reduktion der Vergilbung durch Zusatz von Limonen und anderen Terpenen und Sesquiterpenen, die durch trisubstituierte Doppelbindungen gekennzeichnet sind. Die Einstellung des pH-Werts auf etwa 6 und die Zugabe von TiO₂ reduziert die Vergilbung dieser geschmacksstoffhaltigen Formulierungen noch weiter.

Es wird darauf hingewiesen, dass die obige detaillierte Beschreibung nur der Veranschaulichung dient und das innerhalb des Rahmens der Erfindung Abweichungen möglich sind. Die obige «Zusammenfassung» dient nur der Bequemlichkeit der technischen Forscher, und ihr kommt hinsichtlich des Umfangs der Erfindung kein Gewicht zu.

30

35

40

45

50

55

60

65

Figur 1

