



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 662 054 A5

⑤① Int. Cl.4: A 61 K 7/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	6156/84	㉗ Inhaber:	Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)
㉔ Anmeldungsdatum:	20.12.1984		
㉓ Priorität(en):	23.12.1983 US 564965 14.11.1984 US 670385	㉘ Erfinder:	De Vries, Marijke S., Upper Montclair/NJ (US)
㉚ Patent erteilt:	15.09.1987		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.09.1987	㉙ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Zahnpasta.**

⑤⑦ Die Zahnpasta mit vorteilhaften rheologischen Eigenschaften enthält

0,5 bis 5 Gew.-% Geliermittel,
20 bis 80 Gew.-% wässriges Feuchthaltemittel als Träger,
10 bis 50 Gew.-% kieselensäurehaltigem Poliermittel sowie
0,01 bis 10 Gew.-% eines die Kernbildung verhindernden Mittels mit mindestens einer Phosphongruppe. Das genannte Geliermittel enthält, bezogen auf die Zahnpasta, 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus i-Carrageenan und Xanthan in einem Gewichtsverhältnis von 1:7,5 bis 1:1,5.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zahnpasta mit einem Gehalt von
 - a) 0,5 bis 5 Gew.% Geliermittel,
 - b) 20 bis 80 Gew.% wässriges Feuchthaltemittel als Träger,
 - c) 10–50 Gew.% kieselensäurehaltigem Poliermittel,
 - d) 0,01 bis 10 Gew.% eines die Kernbildung verhindernden Mittels mit mindestens einer Phosphongruppe,
 dadurch gekennzeichnet, dass das Geliermittel, bezogen auf die Zahnpasta, 0,2 bis 2 Gew.% eines Gemisches aus i-Carrageenan und Xanthan in einem Gewichtsverhältnis von 1:7,5 bis 1:1,5 enthält.
2. Zahnpasta nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Gewichtsverhältnis 1:4 bis 1:2,5 ist.
3. Zahnpasta nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Poliermittel eine Aluminiumoxid kombiniert enthaltende amorphe Kieselsäure ist.
4. Zahnpasta nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das die Kernbildung verhindernde Mittel ein wasserlösliches nicht toxisches Salz von Ethylendiamintetramethylentetraphosphonsäure und in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.% anwesend ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zahnpasta, die gewünschte rheologische Eigenschaften aufweist, so dass sie leicht aus einem Behälter, insbesondere aus einer flexiblen Tube oder einem mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter extrudierbar ist.

Zahnpasten bzw. Zahncremes sowie klare oder trüb gemachte Zahngele sind halbfeste Massen, die auf einer Zahnbürste eine verhältnismässig feste Struktur haben und während der Herstellung beim Durchmischen und beim Abfüllen in einen Abgabebehälter oder beim Ausdrücken aus diesem im wesentlichen fließfähig bis flüssig sind. Die cremearartige Konsistenz wird durch ein Gelier- oder Bindemittel erzielt, manchmal zusammen mit einem Verdickungsmittel.

Bislang wurden Geliermittel in erster Linie eingesetzt, um die Verteilung der Zahnpaste im Mund zu erleichtern, wobei u. a. solche auf Basis von Cellulosederivaten, Seetangenderivaten, Gummen und Tönen eingesetzt wurden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass manche der üblicherweise für Zahnpasten geeigneten Geliermittel für solche Zahnpasten ungeeignet sind, die die Kernbildung verhindernde Mittel mit mindestens einer Phosphongruppe enthalten. So kann eine Zahnpasta, die ein Ethylendiamintetramethylentetraphosphonat und ein kieselensäurehaltiges Poliermaterial mit einem üblichen Verdickungsmittel, wie Natriumcarboxymethylcellulose, enthält, so dick werden, dass sie nicht einmal aus einer flexiblen Tube ausdrückbar ist.

Zahnpasten mit einem Gehalt an Poliermitteln auf Kieselsäurebasis und üblichen Verdickungsmitteln wie Natriumcarboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose werden zwar häufig in Zahnpasten angewandt, verdicken jedoch leicht mit der Zeit, was das Auspressen aus einem mechanischen oder Druckunterschied-Dispenser erschwert. Das ebenfalls als Verdickungsmittel vorgeschlagene k-Carrageenan bewirkt häufig, dass diese Zahnpasten zu dünn werden. Das Verdickungsmittel Xanthan gewährleistet meist ein vorteilhaftes Fließverhalten (etwa 300 bis 600 Newton/m²), bewirkt jedoch, dass die Zahnpasta ziemlich weich wird und nur über eine beschränkte Spannkraft verfügt. Wie in der Parallelanmeldung von Mulvey, Barth und Vellekoop beschrieben, ist i-Carrageenan ein sehr vorteilhaftes Geliermittel für Zahnpasten. Wenn aber ausserdem ein die Kernbil-

dung verhinderndes Mittel mit mindestens einer Phosphongruppe anwesend ist, verfügt die i-Carrageenan enthaltende Zahnpasta nicht über den erforderlichen Gelcharakter, und hat meist eine Viskosität unter etwa 250 Newton/m². Dieser Nachteil kann durch Vermischen von i-Carrageenan mit einem Geliermittel auf Cellulosebasis, wie Natriumcarboxymethylcellulose, nicht überwunden werden, da die Gelstruktur durch die Elektrolytwirkung des die Kernbildung verhindernden Mittels zusammenbricht.

- 10 i-Carrageenan wurde bereits für in Tuben abgepackte Zahnpasten vorgeschlagen. So wurde ein iota-Carrageenan (i-Carrageenan) als Genuvisco Type 0819 als mögliches Verdickungsmittel für Zahnpasta und ferner ein unter der Bezeichnung Viscarin CP-5 vertriebenes Produkt für eine Dicalciumphosphat oder Siliciumdioxid enthaltende Zahnpasta vorgeschlagen. Aus der japanischen Patentschrift 56 115 711 ist ferner bekannt, i-Carrageenan als Verdickungsmittel zusammen mit k-Carrageenan und Alkalialginat bei einer Zahnpasta einzusetzen, die Galactangalactose enthält.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Zahnpasta verfügbar zu machen, die leicht aus einer flexiblen Tube oder einem mechanisch betätigten oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter auspressbar ist und das erwünschte Fließverhalten zeigt.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird daher eine Zahnpasta vorgeschlagen, die

- a) 0,5 bis 5 Gew.-% Geliermittel,
 - b) 20 bis 80 Gew.-% wässriges Feuchthaltemittel als Träger,
 - c) 10–50 Gew.-% kieselensäurehaltigem Poliermittel und
 - d) 0,01 bis 10 Gew.-% eines die Kernbildung verhindernden Mittels mit mindestens einer Phosphongruppe enthält
- und die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Geliermittel, bezogen auf die Zahnpasta, 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus i-Carrageenan und Xanthan in einem Gewichtsverhältnis von 1:7,5 bis 1:1,5 enthält.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine Mischung von i-Carrageenan und Xanthan ein hervorragendes Fließverhalten beim Auspressen einer Zahnpasta gewährleistet, die Poliermittel auf Kieselsäurebasis und ein die Kernbildung verhinderndes Mittel mit mindestens einer Phosphongruppe enthält, ohne Zusammenfallen wie bei Anwendung von i-Carrageenan allein und ohne verringerte Weichheit des Gefüges wie bei Anwendung von Xanthan als einzigem Geliermittel. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass Xanthan wegen seines Gehaltes an Cellulase als nicht verträglich mit Geliermitteln auf Basis von Cellulose angesehen wurde.

- 50 Bei einer Zahnpasta wird die flüssige Phase durch ein wässriges Feuchthaltemittel als Träger gebildet, die mit dem Geliermittel so eingestellt wird, dass man eine extrudierbare cremige Masse gewünschter Konsistenz erhält. Die flüssige Phase der Zahnpasta besteht vorzugsweise hauptsächlich aus Wasser und einem Feuchthaltemittel wie Polyolen wie Glycerin, Sorbit, Maltit, Xylit, niedrigmolekularem Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von z. B. 400 bis 600, Propylenglykol und Mischungen dieser Bestandteile. Vorzugsweise besteht die flüssige Phase in einer Zahnpasta, die ein Poliermittel auf Kieselsäurebasis enthält, aus 10 bis 50 Gew.% Wasser und 20 bis 50 Gew.% eines Feuchthaltemittels wie Glycerin, Sorbit oder Polyethylenglykol.

Kieselsäurehaltiges Poliermittel ist z. B. kombiniertes Aluminiumoxid enthaltendes amorphes Siliciumdioxid, das als Alkalialuminosilikat angesehen werden kann, einen Brechungsindex von 1,44 bis 1,47 besitzt und mindestens 70% Siliciumdioxid, bis zu 10% Aluminiumoxid, z. B. etwa 0,1 bis 10% oder 0,1 bis 3%, vorzugsweise bis zu etwa 20%

Feuchtigkeit, z. B. etwa 0,5 bis 10% und bis zu etwa 10% Alkalioxid enthält. Dieses Material besitzt meist eine Teilchengröße von 1 bis 35 Mikrometer, vorzugsweise 2 bis 20 Mikrometer, z. B. 2 bis 4 Mikrometer. Der bevorzugte Feuchtigkeitsgehalt ist 10 bis 20%, was durch Glühen bei 1000 °C bestimmt wird. Der typische Gehalt an Alkalioxid ist 5 bis 10%. Im allgemeinen besitzt das Poliermittel eine freie Schüttdichte bis zu 0,2 g/cm³, z. B. 0,07 bis 0,12 g/cm³.

Eine andere geeignete Poliermittelart ist poröses amorphes Kieselsäureanhydrid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße vorzugsweise unter 20 Mikrometer und über 1 Mikrometer, einer Oberfläche von mindestens 200 m²/g, vorzugsweise mindestens 300 m²/g und einer Schüttdichte von mindestens 0,15 g/cm³, vorzugsweise mindestens 0,30 g/cm³, wie dehydratisiertes Kieselsäurehydrogel (das ist ein Xerogel), vorzugsweise der bekannten regulären Dichte oder des Typs mit mittlerer Dichte. Beispielsweise für solche amorphen Kieselsäureanhydridpoliermittels sind «Syloid 63», «Syloid 72» und «Syloid 74», die in «The Davison Family of Syloid Silicas», veröffentlicht von der Herstellerin, Grace, Davison Chemical Company, beschrieben sind. «Santocel 100» von Monsanto ist ebenfalls ein geeignetes Zahnschleifmittel. «Syloid 72» hat eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 4 Mikrometer, eine Oberfläche von etwa 340 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 1,77 g/cm³. Bei «Syloid 63» sind die entsprechenden Werte etwa 9 Mikrometer, etwa 675 m²/g und etwa 0,4 g/cm³. «Santocel 100» hat eine Oberfläche von etwa 239 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 0,24 g/cm³. Diese amorphen Kieselsäureanhydride können allein oder als Gemische eingesetzt werden.

Als Poliermittel anwendbare wässrige Kieselsäure ist z. B. in der britischen Patentanmeldung 2 038 303A beschrieben. Für das wässrige Gel wird eine Teilchengröße von 1 bis 30 Mikrometer angegeben sowie

- a) eine Oberfläche von 1 bis 600 m²/g,
- b) ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 cm³/g,
- c) ein Produkt aus Oberfläche (in m²/g) × Porenvolumen (in cm³/g) kleiner oder gleich 240,
- d) ein berechneter Porendurchmesser von 1,5 bis 2,5 nm, und
- e) ein Wassergehalt von weniger als 25 Gew. %.

Poliermittel in Form synthetischer hydratisierter ausgefallter Kieselsäure ist nicht ein Silikagel, Xerogel oder Aerogel, sondern wird als feinteiliger Niederschlag erhalten, z. B. aus einer Lösung von Alkalisilikat mit Säure. Die Konzentration, der pH und die Temperatur werden so gewählt, dass die Bildung einer zusammenhängenden gelatinösen Masse verhindert und die Ausfällung von Kieselsäure in feinteiliger und leicht filtrierbarer waschbarer Form gefördert wird.

Es ist bekannt, die Kernbildung verhindernde Mittel mit Phosphongruppen als Zahnpastabestandteile einzusetzen. Sie gewährleisten vorteilhafte Wirkungen gegen Zahnstein und Plaque. Einschlägiger Stand der Technik sind hier die US-PS 4 348 381, 4 224 309, 4 224 308, 4 215 105, 4 183 915, 4 177 258, 4 144 324, 4 143 128, 4 137 303, 4 123 512, 4 100 270, 4 098 880, 4 042 679, 4 064 164, 4 108 962, 4 108 961, 4 034 086, 3 988 443, 3 960 888, 3 941 772, 3 925 456, 3 959 458, 4 025 616, 3 937 807 und 3 934 002.

In die erfindungsgemässen Zahnpasten sind Mengen von 0,01 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 0,1 bis 5% und besonders bevorzugt 1 bis 3% solcher die Kernbildung verhindernden Mittel eingebaut und können in Säureform oder als nichttoxische Salze vorliegen, z. B. als Ammonium- oder Alkali- insbesondere Natriumsalze von 2-Phosphonbutantricarbonsäure-1,2,4, Phosphonessigsäure, Alkylendiamintetramethylenphosphonsäuren mit 1 bis 10 Alkylengruppen,

Polyalkyl-bis-(phosphonmethylen)-aminsäure, 1,3-Diaminoalkan-1,1-diphosphonsäure gemäss US-PS 4 064 164, 3-Amino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, 5 Azacycloalkan-2,2-diphosphonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen im heterocyclischen Ring, Pyrrolidon-5,5-diphosphonsäure, in der der Heterostickstoff Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen trägt, 10 Azacycloalkan-2,2-diphosphonsäure, in der das Heterostickstoffatom Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen trägt und die im heterocyclischen Ring 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, und 2-Hydroxy-2-oxo-3-amino-3-phosphonyl-5-oxo-1-aza-2-phosphacycloalkane gemäss US-PS 3 925 456.

Die Kernbildung verhindernde Mittel gemäss US-PS 3 959 458, wie z. B. Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure.

Bevorzugt sind Alkylendiamintetramethylenphosphonsalze, insbesondere Natriumsalze von Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure.

Das Geliermittel ist in der erfindungsgemässen Zahnpasta in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew. % anwesend und ist i-Carrageenan im Gemisch mit Xanthan in einem Gewichtsverhältnis von 1:7,5 bis 1:1,5, vorzugsweise von 1:4 bis 1:2,5. Die Quetschgrenzviskosität einer das definierte gemischte Verdickungsmittelsystem enthaltenden Zahnpasta ist meist etwa 300 bis 500 Newton/m², vorzugsweise etwa 350 bis 450 Newton/m², was auf einem Haake Rotovisco RV3 Viskometer unter Anwendung eines Formprüfbeckers 30 (profiled cup) gemessen wurde.

Aus der US-PS 4 353 890 ist es zwar bekannt, i-Carrageenan als Alternative zu k-Carrageenan als Geliermittel für eine Zahnpasta einzusetzen, wobei die Zahnpasta einer Mikrowellenbestrahlung unterworfen wird, um die Neigung des Carrageenans zum Dünnerwerden während der Herstellung zu verringern. Das Carrageenan kann das einzige Geliermittel sein oder kann auch mit anderen Geliermitteln vermischt werden. Bei der erfindungsgemässen Zahnpasta muss die i-Carrageenan enthaltende Zahnpasta keiner Mikrowellenbestrahlung unterworfen werden.

Der Stand der Technik gibt keinen Hinweis darauf, dass Gelier- oder Bindemittelsysteme auf Basis von i-Carrageenan und Xanthan bei Anwesenheit von kieselsäurehaltigem Poliermittel und die Kernbildung verhindernden Mitteln mit mindestens einer Phosphongruppe Zahnpasten mit einem rheologischen oder Fließverhalten ergeben, wie es für eine lang andauernde Auspressbarkeit aus einer flexiblen Tube oder aus mechanischen oder mit Druckunterschied wirkenden Abgabebehältern erforderlich ist.

Es ist noch zu erwähnen, dass aus der US-PS 4 029 760 Zahnpflegemittel bekannt sind, in denen i-Carrageenan als ein Gingivitis verhinderndes Mittel anstelle von anderen Carrageeninen vorgeschlagen ist. Die Carrageenine sind stark depolymerisierte Derivate von Carrageenan; Carrageenan selbst zeigt keinen Gingivitis verhindernden Effekt.

Zahnpasten werden gewöhnlich kalt, d. h. bei etwa 25 °C, oder warm, beispielsweise bei etwa 60 °C zubereitet. Das i-Carrageenan kann sowohl bei der kalten als auch bei der warmen Herstellung eingesetzt werden. Da Xanthan beim kalten Verfahren eingesetzt wird, können die beiden Verdickungsmittel leicht vermischt und zusammen in die Zahnpasta eingebaut werden. k-Carrageenan kann nur bei Warmherstellung angewandt werden.

Die physikalischen Eigenschaften des unter der Bezeichnung Genuvisco Type 0819 bekannten i-Carrageenan sind wie folgt:

1. Die Viskosität einer 0,30%igen Lösung in einem Lösungsmittel und nach dem warmen Verfahren bei 60 °C her-

gestellt liegt bei

$690 \pm 80 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter

LVP bei 25°C

$110 \pm 17 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, bei 32 U/min

$70 \pm 11 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, bei 64 U/min

$45 \pm 7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 128 U/min.

gemessen mit einem Haake Rotovisco RV3 bei 25°C .

2. Die Viskosität einer 0,30%igen Lösung in einem Lösungsmittel bei nach kaltem Verfahren bei 25°C hergestelltem Produkt ist wie folgt:

$450 \pm 60 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter

LVT bei 25°C

$85 \pm 13 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 32 U/min

$55 \pm 8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 64 U/min

$37 \pm 6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 128 U/min

gemessen mit einem Haake Rotovisco RV3 Gerät bei 25°C .

3. Teilchengrösse:

weniger als 1% Gum auf einem $0,075 \text{ mm}$ Testsieb nach DIN 80, 200 US-Maschen.

4. Feuchtigkeitsgehalt:

weniger als 12%.

5. pH-Wert:

$8,5 \pm 1,5$ in 0,5%iger Lösung in destilliertem Wasser bei 25°C .

6. Farbe:

weiss bis cremefarbig.

Das unter der Bezeichnung Viscarin TP-5 im Handel befindliche i-Carrageenan hat die folgenden physikalischen Eigenschaften:

Farbe:

leicht gelblich bis gelblichbraun mehr als 95,0% gehen durch ein US-Standardsieb, 250 mm . (Serie Nr. 60).

Teilchengrösse:

Feuchtigkeitsgehalt:

maximal 12,0% (Cenco Feuchtigkeitsrest)

pH-Wert:

7,0 bis 9,5 in einer 1,5%igen Lösung bei 30°C .

Xanthangum ist ein Fermentationsprodukt, das gewöhnlich durch Einwirkung von Bakterien der Gattung *Xanthomonas* auf Kohlehydrate erhalten wird. In der Literatur werden vier Spezies von *Xanthomonas*, nämlich *X. campestris*, *X. phaseoli*, *X. malvoearum* und *X. carotae* als die wirksamsten Erzeuger von Gum genannt. Die genaue chemische Struktur ist zwar nicht bekannt, doch wird allgemein angenommen, dass es sich um ein Heteropolysaccharid mit einem Molekulargewicht von mehreren Millionen handelt. Es enthält D-Glucose, D-Mannose und D-Glucuronsäure im Molverhältnis 2,8:3:2,0. Das Molekül enthält 4,7% Acetyl und etwa 3% Pyruvat. Die vorgeschlagene chemische Struktur ist bei McNeely und Kang, *Industrial Gums*, herausgegeben von R.L. Whistler, CH XXI, 2. Ausgabe, New York, 1973 angegeben. Das Verfahren zum Wachsen, Isolieren und Reinigen des Xanthangums findet sich ebenfalls in dieser Veröffentlichung. Weiterhin ist Xanthangum in *Manufacturing Chemist*, Mai 1960, Seiten 206 bis 208 beschrieben, einschliesslich einer Erwähnung auf Seite 208 der möglichen Anwendung des Gums zur Formulierung von Zahnpasten.

Neben der Gelierrmittelmischung kann die erfindungsgemässe Zahnpasta als Verdickungsmittel synthetische feinteilige Kieselsäuren, wie die unter den Namen «Cab-O-Sil M-5», «Syloid 244», «Syloid 266», «Aerosil D200» verkauften, sowie Mischungen in Mengen von z.B. 0,5 bis 20% enthalten. Mengen in dem Bereich von etwa 5 bis 10% Gew.-% sind bevorzugt.

Wegen ihrer guten rheologischen Eigenschaften wird die erfindungsgemässe Zahnpasta vorzugsweise in solchen Abgabebehältern abgepackt, wie sie in der GB-PS 2 070 695A beschrieben sind und die ein Spannelement, eine mittige

Führungsstange, einen Kolben und einen Bedienungshebel besitzen. Die mit einem Druckunterschied arbeitenden Abgabebehälter können übliche Aerosolbehälter oder solche sein, die mit Vakuum arbeiten.

Geeignete Druckunterschied-Dispenser sind solche, in denen in einem festen Behälter mit Treibmittel zusammen-drückbare Beutel, die das Produkt enthalten, angeordnet sind. Bei derartigen Abgabebehältern wird das Produkt nur nach Betätigung eines Ventils abgegeben, wobei das Treibmittel von dem Produkt durch einen flüssigkeitsundurchlässigen Beutel getrennt ist. Derartige Abgabegeräte sind in US-PS 3 828 977 und 3 838 976 beschrieben und werden als Sepro-Dispenser bezeichnet. Andere Abgabebehälter wie die Exxel-Behälter arbeiten auch unter Druck. Weitere Abgabebehälter mit einem abdichtenden Kolben sind in der US-PS 4 171 757 beschrieben. Diese besitzen ein Ventil, eine das Produkt enthaltende Kammer und einen im wesentlichen flüssigkeitsdichten Trennkolben, der das Treibmittel von dem im Behälter befindlichen Produkt abtrennt. Diese Abgabebehälter werden auch Diamond-Behälter genannt.

Die Zahnpasta enthält gegebenenfalls eine mindestens etwa 100 ppm, meist etwa 100 bis 10 000 ppm, vorzugsweise etwa 750 bis 2000 ppm Fluorid liefernde Verbindung. Fluorid liefernde Verbindungen sind z.B. Natriumfluorid, Zinn-II-fluorid, Kaliumfluorid, Kaliumzinn-II-fluorid, Natriumhexafluorstannat, Zinn-II-chlorfluorid, Natriummonofluorophosphat und Aminfluoride einschliesslich deren Mischungen. Erfindungsgemäss besonders vorteilhaft ist die Anwendung von Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat oder eines Gemisches aus Natriummonofluorophosphat und Natriumfluorid.

Die Zahnpasta kann vorzugsweise Natriumfluorid oder Natriummonofluorophosphat oder ein Gemisch von Natriummonofluorophosphat und Natriumfluorid in einer Menge enthalten, die etwa 100 bis 10 000 ppm, z.B. etwa 750 bis 2000 ppm, besonders etwa 1400 bis 1670 ppm gewährleistet. Ein binäres Fluoridsystem aus Natriummonofluorophosphat und Natriumfluorid, in dem etwa 30 bis 40% des Fluors (z.B. etwa 30 bis 35%) von Natriumfluorid stammen, wird mit Vorteil angewandt.

Natriummonofluorophosphat $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ist ein übliches Handelsprodukt, das hinsichtlich seiner Reinheit erheblich schwanken kann; es kann in jeder Form eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass die Verunreinigungen nicht die gewünschten Eigenschaften beeinträchtigen. Im allgemeinen beträgt die Reinheit des Produktes mindestens 80%, wobei vorzugsweise 85%ige und insbesondere 90%ige Natriumfluorophosphattypen bevorzugt werden, wobei der Rest in erster Linie Verunreinigungen oder Nebenprodukte aus der Herstellung sind, wie z.B. Natriumfluorid oder wasserlösliches Natriumphosphatsalz sind. Anders ausgedrückt, soll das Natriummonofluorophosphat einen Gesamtfluoridgehalt von über 12% und vorzugsweise über 12,7% haben und nicht mehr als 1,5 und vorzugsweise nicht mehr als 1,2% freies Natriumfluorid sowie mindestens 12% Natriummonofluorophosphat enthalten, wobei vorzugsweise mindestens 12,1% Gesamtfluorid vorhanden sind.

Das Natriumfluorid ist in dem binären Gemisch eine gesonderte Fluor enthaltende Komponente; es werden vorzugsweise 225 bis 800 ppm Fluor von dem Natriumfluorid zur Verfügung gestellt.

Die Zahnpasta kann übliche Tenside oder reinigende Komponenten enthalten, die neben ihrer Reinigungswirkung je nach Art des Tensids die Schaumkraft und antibakterielle Eigenschaften erhöhen. Im allgemeinen werden wasserlösliche anionische, nichtionische oder kationische Tenside eingesetzt, wobei synthetische Tenside bevorzugt werden. Ge-

eignete Substanzen sind wasserlösliche Salze von Fettsäuremonoglyzerid-monosulfaten, wie beispielsweise das Natriumsalz des Kokosnussfettsäuremonoglyzerid-monosulfats, höhere Alkylsulfate, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Alkylarylsulfonate, wie beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat oder höhere Fettsäureester von 1,2-Dihydroxypropansulfonat.

Weitere bevorzugte Tenside sind die im wesentlichen gesättigten höheren aliphatischen Acylamide von niederen aliphatischen Aminocarbonsäuren, die beispielsweise 12 bis 16 C-Atome im Acylrest aufweisen. Der Aminosäureteil stammt im allgemeinen von niederen aliphatischen gesättigten Monoamincarbonensäuren mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei gewöhnlich Monocarbonensäuren eingesetzt werden. Geeignete Verbindungen sind Fettsäureamide von Glyzin, Sarcosin, Alanin, 3-Aminopropansäure und Valin mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen im Acylrest. Vorzugsweise werden N-Lauroyl-, Myristoyl- und Palmitoyl-Sarcosid-Verbindungen eingesetzt.

Die Amidverbindung kann entweder als freie Säure oder vorzugsweise als wasserlösliches Salz derselben beispielsweise als Alkalisalz, Ammonium-, Amin- oder Alkylolaminsalz eingesetzt werden. Als Beispiel können Natrium- und Kalium-N-lauroyl-, -myristoyl- und -palmitoyl-Sarcoside sowie Ammonium- und Ethanolamin-N-lauroylglyzide und Alanin genannt werden. Die Bezeichnung «Aminocarbonsäureverbindung» bzw. «Sarcosid» und dergleichen bezieht sich auf solche Verbindungen, die eine freie Carbonsäure des wasserlöslichen Carboxylatsalzes haben.

Diese Verbindungen werden im allgemeinen in reiner oder nahezu reiner Form eingesetzt; sie sollen möglichst seifenfrei sein und keine ähnlichen höheren Fettsäuren enthalten, die die Aktivität dieser Verbindungen beeinträchtigt. Im allgemeinen ist der Anteil an derartigen höheren Fettsäureprodukten weniger als 15 Gew.% des Amids und vorzugsweise unter etwa 10%, so dass keine nachteiligen Wirkungen auftreten.

Die Zahnpasta kann noch weitere Zusätze enthalten, wie Färbungsmittel, Weissungsmittel, Konservierungsmittel wie Methyl-p-hydroxybenzoat oder Natriumbenzoat, Stabilisatoren, Silikone, Chlorophyllverbindungen und ammoniakartige Verbindungen, wie Harnstoff oder Diammoniumphosphat. Ferner können noch bakterizide Mittel in Mengen von etwa 0,01 bis 5 und vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.% in der Zahnpasta enthalten sein, wie beispielsweise N¹-4-(Chlorobenzyl)-N⁵-(2,4-dichlorobenzyl)-biguanid; p-Chlorophenylbiguanid; 4-Chlorobenzhydrylbiguanid; 4-Chlorobenzhydrylguanilharnstoff; N-3-Lauroxypropyl-N⁵-chlorobenzylbiguanid; 1,6-Di-p-chlorobenzylbiguanid; 1-(Lauryldimethylammonium)-8-(p-chlorobenzyl)-dimethylammonium-octandichlorid; 5,6-Dichloro-2-guanidinobenzimidazol; N¹-p-Chlorophenyl-N⁵-laurylbiguanid; 5-Amino-1,3-bis-(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydropyrimidin oder deren nichttoxischen sauren Additionssalze.

Ferner können die Zahnpasten noch Aromastoffe, wie aromatisierende Öle, Spearmint, Pfefferminz, Wintergrün, Sassafras, Klee, Salbei, Eukalyptus, Majoran, Zimt, Limone und Orange und Methylsalicylat enthalten. Ferner kann die Zahnpaste Süßungsmittel wie Sucrose, Lactose, Maltose, Sorbit, Natriumcyclamat, Natriumsaccharin-Dipeptide gemäss US-PS 3 939 261 und Oxathiazinsalze gemäss US-PS

3 932 606 enthalten. Aromastoffe und Süßungsmittel werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.% oder mehr zugesetzt.

Der pH-Wert der Zahnpasten kann in einem Bereich von 5 bis 9 liegen; er wird direkt an der Zahnpasta bestimmt. Zur Einstellung des pH-Wertes auf beispielsweise 5,5 bis 6,5 können verschiedene Verbindungen wie beispielsweise Benzoesäure oder Zitronensäure verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, wobei sich, wenn nicht anders gegeben, die Mengenangaben auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 1

Die folgende Zahnpasta wurde hergestellt:

	Teile
15 Glycerin	25,00
Xanthan (Keltrol)	1,10
I-Carrageenan (Genuvisco 0819)	0,20
Natriumsaccharin	0,20
20 Natriumbenzoat	0,50
Titandioxid	0,40
Natriumfluorid	0,22
Natriumsalz der Ethylendiamintetramethylentetraphosphonsäure	2,75
25 Etwa 1% kombiniertes Aluminiumoxid enthaltende amorphe Kieselsäure (Zeo 49-Huber)	27,00
Natriumlaurylsulfat	1,50
Aromastoff	1,00
30 Entionisiertes Wasser	40,13
pH 6,9	

Die Zahnpasta festigte sich gut zu einer cremigen Konsistenz und wird aus einer mit Kunststoff ausgekleideten flexiblen Aluminiumtube, einem mechanisch betätigten oder durch Druckunterschied wirkenden Dispenser gut extrudiert. Nach einer Woche hatte sie eine Quetschgrenzviskosität von 340 Newton/m², was auf einem Haake Rotovisco RV3 Viscometer unter Anwendung eines Formprüfbeckers (profiled cup) gemessen wurde.

Bei Modifizierung des obigen Zahnpflegemittels durch Anwendung von 1,30 Teilen i-Carrageenan anstelle des Gemischs aus i-Carrageenan und Xanthan verlor das Zahnpflegemittel seine Konsistenz, wurde sehr flüssig und fiel auseinander.

Beispiel 2

Das Zahnpflegemittel von Beispiel 1 wurde modifiziert und enthielt 1,10 Teile Xanthan und 0,40 Teile i-Carrageenan bei entsprechender Verringerung der Menge an entionisiertem Wasser auf 39,93 Teile. Der pH war 6,7.

Die rheologischen Eigenschaften einschliesslich Konsistenz und Verhalten bei Extrusion aus einer mit Kunststoff ausgekleideten Aluminiumtube, einem mechanisch sowie einem durch Druckunterschied betriebenen Dispenser waren sehr gut. Die Quetschgrenzviskosität eine Woche nach Herstellung war höchst vorteilhaft, 375 Newton/m², was mit einem Haake Rotovisco RV3 Viscometer unter Anwendung eines Formprüfbeckers gemessen wurde.

Bei den Zahnpasten der obigen Beispiele können ähnliche rheologische Ergebnisse erzielt werden, wenn man das Ethylendiamintetramethylentetraphosphonatsalz durch andere die Kernbildung verhindernde Mittel ersetzt, die mindestens eine Phosphongruppe aufweisen einschliesslich Natriumsalzen von 2-Phosphonbutantricarbonsäure-1,2,4 und Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure.