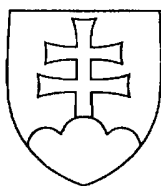


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **24. 4. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 9. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **9/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US01/13056**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/085319**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1300-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**A61K 7/16,
A61K 7/18**

(71) Prihlasovateľ: **SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC., Bingham Farms, MI, US;**

(72) Pôvodca: **Wernett Patrick Clinton, Upper Black Eddy, PA, US;
Bashey Ali Reza, Bethlehem, PA, US;**

(74) Zástupca: **Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Uhličitan vápenatý kompatibilný s fluoridom**

(57) Anotácia:
Kompozícia na ústnu hygienu pozostáva z jemne rozdelených častíc uhličitanu vápenatého opracovaného masnými kyselinami alebo polysacharidmi. Je opísaný aj spôsob prípravy kompozície a použitie v aplikáciách, kde sa požaduje kompatibilita s fluoridmi. Spôsob sa zameriava na prípravu jemne rozdelených častíc uhličitanu vápenatého, opracovania častíc aspoň jedným činidlom z masných kyselín alebo polysacharidov zahrnujúcich gumu, škroby a/alebo sliz a pridanie opracovaných častíc k formulácii zubnej pasty obsahujúcej fluoridy.

UHLIČITAN VÁPENATÝ KOMPATIBILNÝ S FLUORIDOM

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka zloženia požívateľného uhličitanu vápenatého, spôsobu jeho prípravy a jeho použitia v potravinárskych výrobkoch, potravinových doplnkoch, v oblasti ústnej hygieny, v zubných vodách, práškoch, pastách, géloch, žuvacích tabletách a podobne.

Presnejšie, tento vynález súvisí s upravovanými materiálmi na báze uhličitanu vápenatého, ktorý ovplyvňuje chuť a interakcie s inými zložkami. Zameriava sa na jeden čiastkový problém, ktorým je kriedová chuť potravinárskych výrobkov a potravinových doplnkov. Ďalšími problémami sú kompatibilitnosť potravinového systému a stálosť fluoridu v zložkách prípravkov určených na ústnu hygienu.

Doterajší stav techniky

Uhličitan vápenatý sa používa v potravinárskych výrobkoch a potravinových doplnkoch a tiež v prípravkoch osobnej ústnej hygieny. Príkladom môžu byť zubné pasty a zubné prášky, potravinové a výživové doplnky, prípravky na zníženie obsahu žalúdočných kyselín, také potravinárske výrobky, ako raňajky a rýchle občerstvenie a podobne. Pozitívnymi aspektmi takéhoto použitia môže byť príjem vápnika a jeho ďalšie využitie v organizme a využitie fyzikálnych vlastností uhličitanu vápenatého v ústnej dutine, napr. v dentálnych abrazívach a nosičoch.

Keď je uhličitan vápenatý prítomný ako zložka takýchto materiálov, môže v ústach vyvolať nepríjemný pocit kriedovej chuti. Tento pocit môže byť ovplyvnený fyzikálnymi vlastnosťami materiálu obsahujúceho uhličitan vápenatý, napr., veľkosťou častíc a povrchovými vlastnosťami. Ďalším faktorom môžu byť chemické vlastnosti, napr., ionizácia a podobne.

Uhličitan vápenatý ako čistiace abrazívum je bežne používanou zložkou zubných pást a zubných práškov. Ďalšou zložkou zubných pást a zubných práškov môže byť fluorid, ktorý zvyšuje ochranu zubnej skloviny. Uhličitan vápenatý môže reagovať s fluoridom za vzniku fluoridu vápenatého (CaF_2). Ak táto reakcia prebehne, fluorid sa stane nedostupným na interakciu so zubnou sklovinou, a stráca schopnosť chrániť ju. K reakcii môže dôjsť počas použitia prípravku na ústnu hygienu alebo pri dlhodobom skladovaní. V oboch prípadoch táto reakcia znižuje účinnosť pôsobenia fluoridu, a je nežiadúca.

Európska patentová prihláška No. 0 219 483 pojednáva o abrazíve na báze upraveného uhličitanu vápenatého, zloženého z jemne práškoveho uhličitanu vápenatého v kvapalnej disperzii s pyrofosforečnanom alkalického kovu. Účelom je tvorba derivátu pyrofosforečnanu obsahujúceho pyrofosforečnan vápenatý, podvojnej soli pyrofosforečnanu vápenatého s alkalickým kovom a ich zmes tak, aby dochádzalo k ich chemisorpcii na povrchu častíc uhličitanu vápenatého.

U.S.Pat. No. 4,357,318 pojednáva o zubnom prášku pozostávajúcom z vodorozpustnej soli monofluórfosforečnanu ako zdroja rozpustného fluoridu s koncentráciou terapeuticky účinnou proti zubnému kazu, z takého množstva uhličitanu vápenatého, ktorým sa dosiahne účinný abrazívny efekt a dihydrogénfosforečnanu alkalickej soli. Tento zubný prášok neobsahuje benzylalkohol.

US patent No. 3,930,305 pojednáva o zubnom kréme obsahujúcom abrazívum zložené z hydrogénuhličitanu sodného v nosiči obsahujúcom vodu a dostatočne viskóznou s vodou miešateľnú polyolovú zlúčeninu ako zvlhčovadlo alebo ich zmesi a dostatočné množstvo gélovitej alebo zahusťujúcej látky, ktorá slúži ako plnidlo a spôsobuje, že tento zubný krém má pastovitú konzistenciu a, na rozdiel od bežných zubných krémov a pást, pre ktoré je táto vlastnosť typická, nie je mazľavý. Ďalej obsahuje vo vode nerozpustné zubné abrazívum kompatibilné v zubnom kréme so spomenutým hydrogénuhličitanom sodným, pričom hydrogénuhličitan sodný sa prednostne nachádza v nerozpustenom pevnom stave. Tým vzhlad zubného krému nadobúda granulárnu textúru, ktorej

súčasťou je dispergovaný granulát nekryštalického vzhľadu tvorený granulami makroskopicky kryštalického hydrogénuhličitanu sodného v inak jemnej kompaktnej matici.

US patent No. 5,476,647 pojednáva o dvojzložkovom systéme, v podstate bez fosforečnanu, pôsobením ktorého dochádza k zvýšenému ukladaniu/zabudovávaniu fluoridu v zubnom tkanive a do zubného tkaniva. Prvá zložka obsahuje zdroj rozpustného vápnika, komplexačné činidlo na viazanie rozpustného vápnika a pufrovacie činidlo; druhá zložka sa skladá zo fluoridu a pufrovacieho činidla. Po zmiešaní týchto dvoch zložiek dochádza v priebehu asi 10-tich sekúnd až 4 minút k postupnému a stálemu vyzrážavaniu (precipitácii) fluoridu vápenatého.

US patent No. 4,420,312 pojednáva o metóde na prípravu abrazívnej zložky pozostávajúcej z precipitovaného (zrážaného) amorfného oxidu kremičitého. Po zmiešaní tejto zložky s ostatnými zložkami zubnej pasty, obsahujúcej terapeuticky účinný fluorid, vznikne zubná pasta s takým zložením, v ktorej počas skladovania za normálnej teploty dochádza iba k minimálnej strate rozpustného fluoridu.

US patent No.5,939,051 pojednáva o zložení zubného prášku/pasty, obsahujúceho/cej pre tento účel vhodný nosič a kremičitý hydrogél.

US patent No.5,891,448 pojednáva o dvojzložkovom systéme na oneskorené a trvalé vyzrážavanie fluoridu vápenatého na zubné tkanivo a do zubného tkaniva. Prvá zložka obsahuje zdroj rozpustného vápnika s nie viac ako 10-timi % vápnika prítomného v komplexnej forme; druhá zložka obsahuje rozpustný fluorid; ďalej obsahuje inhibítor tvorby fluoridu vápenatého, ktorý je prítomný v jednej alebo v oboch zložkách. Druhá zložka je počas skladovania a až do použitia izolovaná od prvej zložky. Pri spojení týchto zložiek inhibítor spôsobí, že fáza, kedy sa začne tvoriť výrazné množstvo fluoridu vápenatého, sa oneskorí najmenej o 5 sekúnd. Fosforečnany sú v tomto systéme prítomné v koncentrácii nižšej, ako je potrebná k výraznému vyzrážavaniu hydroxylapatitu.

US patent No.5,723,107 pojednáva o metóde na zabudovanie fluóru do zubného tkaniva použitím zubného/ej prášku/pasty obsahujúceho/cej polotuhý, vytlačateľný dvojzložkový systém. Postup zahŕňa prípravu prvého komponentu, ktorým je polotuhá vytlačateľná zložka zubnej pasty obsahujúca hydrolyzovateľnú komplexnú zlúčeninu fluóru schopnú uvoľňovať fluoridový ión. Fluoridová zlúčenina je stabilizovaná v prostredí vodného kyselinového nosiča; nosič neobsahuje abrazíva ani povrchovoaktívne látky, ale obsahuje xantánovú gumu ako hlavnú zahusťovaciu substanciu a glycerín, sorbitol alebo ich zmes ako zvlhčovadlá. Druhým komponentom je vodu obsahujúca pôlotuhá vytlačateľná zložka zubnej pasty, ktorá obsahuje zlúčeninu uvoľňujúcu ióny vápnika; abrazívum vo vodnom nosiči obsahuje xantánovú gumu ako hlavnú zahusťovaciu substanciu a glycerín, sorbitol alebo ich zmes ako zvlhčovadlá. Oba komponenty sú od seba až do použitia separované. Pri aplikácii sa komponenty zmiešajú a vytvorený fluorid vápenatý sa nechá usadiť a pôsobiť na povrchu zubov.

US patent No.5,145,668 pojednáva o metóde na fluorizáciu zubov pomocou reaktívneho viaczložkového systému. Prvý komponent - chlorid vápenatý - je zmiešaný s druhým komponentom - fluórokremičitanom sodným - a ďalej s octanom a s dostatočným množstvom rozpustného netoxického fosforečnanu, ktorým sa zabezpečí požadovaná koncentrácia fosforu. Fluórokremičitan sodný z reaktívneho viaczložkového komponentu hydrolyzuje, a z reaktívneho viaczložkového komponentu precipituje (vyzrážava sa) fluorid vápenatý. Reaktívny viaczložkový komponent sa aplikuje na povrch zubov a nechá sa pôsobiť 10 sekúnd až 4 minúty.

Ešte stále pretrváva potreba uhličitanu vápenatého v materiáloch určených na ústnu hygienu, v potravinárskych výrobkoch, prípravkoch na zníženie obsahu žalúdočnej kyseliny, potravinových a výživových doplnkoch, a pod. vo forme, ktorá má príjemnú textúru chuť a neruší pôsobenie iných prospešných zložiek.

Predmetom predkladaného vynálezu je výroba uhličitanu vápenatého vo forme, ktorá je v prítomnosti fluoridových iónov stabilná (stabilný v tejto súvislosti znamená, že takto pripravený uhličitan vápenatý významne nereaguje s fluoridovými iónmi a ani s ostatnými zložkami).

Ďalším predmetom predkladaného vynálezu je opis postupu na výrobu uhličitanu vápenatého, ktorý je v prítomnosti fluoridových iónov stabilný. Ďalším predmetom predkladaného vynálezu je výroba uhličitanu vápenatého vo forme, ktorá zaistí jeho stabilitu v prítomnosti fluoridových iónov. Tieto a ešte ďalšie predmety predkladaného vynálezu sú podrobnejšie uvedené v detailnom opise vynálezu, ktorý nasleduje ďalej.

Podstata vynálezu

Predkladaný vynález rieši problematiku stability fluoridu v zubných pastách, v ktorých sa ako abrazívum používa uhličitan vápenatý. V predkladanom vynáleze sa uhličitan vápenatý pôsobením polymérov a/alebo mastných kyselín stáva v kompozíciách zubných pást kompatibilným s fluoridom.

Predkladaným vynálezom je s fluoridom kompatibilné zubné abrazívum na báze uhličitanu vápenatého s upraveným povrchom, ktoré je účinné v prítomnosti fluoridu a tam, kde sa vyžaduje jeho kompatibilita s fluoridom.

Predkladaný vynález tiež rieši problematiku kriedovej chuti v požívatinách obsahujúcich častice uhličitanu vápenatého povrchovou úpravou týchto častíc polymérmi a mastnými kyselinami.

Predkladaný vynález tiež pomáha použitím uhličitanu vápenatého s upravenými časticami, zvýšiť životnosť komponentov, nakoľko sa tieto častice vyznačujú zníženou reaktivitou voči ostatným zložkám.

Podrobný opis vynálezu

Predkladaný vynález sa vzťahuje na častice uhličitanu vápenatého s upraveným povrchom, u ktorých sa žiadané účinky prejavia pri kontakte s ústnou dutinou (pri ústnej hygiene a pri požívaní potravy). Takto upravené častice sa podieľajú najmä na zlepšení chuťových vlastností alebo želateľným spôsobom interagujú so systémami dodávajúcimi fluoridy, pretože ich schopnosť narúšať stabilitu fluoridov v týchto systémoch je touto povrchovou úpravou značne znížená.

Ako príklad využitia predkladaného vynálezu môže slúžiť požívatina obsahujúca častice uhličitanu vápenatého upraveného jednou alebo viacerými zlúčeninami zo skupiny mastných kyselín a polysacharidov za účelom eliminácie kriedovej chuti v tejto požívatine, ktorá je spôsobená práve prítomnosťou častíc uhličitanu vápenatého.

Pri takomto použití požívatinou môže byť akákoľvek látka určená na konzum, napríklad potravinárske výrobky, potravinové a výživové doplnky, liečivá a podobne. Dôvody na použitie uhličitanu vápenatého v týchto produktoch môžu byť rozličné; môže slúžiť ako zdroj vápnika, na dosiahnutie požadovanej textúry, ako plnidlo a pod. a používa sa ako prídavok do potravín, potravinových a výživových doplnkov, do prípravkov určených na ústnu hygienu, dentálnych lepidiel a podobne.

Na povrchovú úpravu postupom, ktorý je uvedený v predkladanom vynáleze, sú vhodné morfológické formy uhličitanu vápenatého typu aragonit, kalcit, vaterit, amorfný uhličitan vápenatý alebo ich zmesi. Rovnako je možné použiť častice pripravené synteticky, precipitáciou (PCC-precipitovaný uhličitan vápenatý) alebo prírodný mletý uhličitan vápenatý. Uprednostňujú sa častice s priemernou veľkosťou od asi 0,5 mikrometrov do asi 30 mikrometrov, prednostne od asi 1 mikrometrov do 15 mikrometrov. Merný povrch častíc uhličitanu vápenatého použitého v predkladanom vynáleze je od asi 0,5 m² na gram do asi 50 m² na gram. Uprednostňujú sa častice so špecifickým povrchom

od asi 1 m² na gram do asi 10 m² na gram. Merný povrch (veľkosť povrchu) uhličitanu vápenatého je tu definovaná ako plocha jednotky hmotnosti stanovená na základe adsorpcie dusíka použitím metódy BET.

Na úpravu povrchu uhličitanu vápenatého sú vhodnými činidlami mastné kyseliny a polysacharidy. Mastné kyseliny, ktoré možno využiť v predkladanom vynáleze, majú všeobecný chemický vzorec $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CO}_2\text{H}$, kde X nadobúda hodnoty celých čísel od 2 do 20, prednostne od 8 do 20. Mastné kyseliny môžu byť nasýtené a nenasýtené. Je prípustné použiť substituované mastné kyseliny, ak substitúcia nemá výrazný negatívny vplyv na výhodné vlastnosti, ktoré poskytuje predkladaný vynález. Uprednostňujú sa mastné kyseliny: kyselina laurová, palmitová, stearová, olejová, linolová a behénová. Množstvo mastných kyselín, ktoré sa používa pri povrchovej úprave, je od 0,01 % do asi 20 %, prednostne od asi 0,05 % do asi 4 %, vzťahnuté na suchú hmotnosť uhličitanu vápenatého. Stupeň povrchovej úpravy závisí od veľkosti povrchu uhličitanu vápenatého nepriamo úmerne, t.j., čím je veľkosť častíc menšia, tým je vyšší stupeň úpravy (spotreba mastných kyselín na povrchovú úpravu uhličitanu vápenatého).

V predkladanom vynáleze sa prednostne používajú sacharidy skladajúce sa z deviatich alebo viacerých jednotiek monosacharidov ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) spojených glykozidickými väzbami a radia sa medzi ne, ale len na ne sa neobmedzujú, gummy, škroby a slizy. Inou skupinou sacharidov, ktoré je možné použiť v predkladanom vynáleze sú algináty, xantánová a guarová guma, karagén, guma gellan a podobne. Množstvo polysacharidov, ktoré sa používa pri povrchovej úprave, je od 0,05 % do asi 20 %, prednostne od asi 0,05 % do asi 4 %, vzťahnuté na suchú hmotnosť uhličitanu vápenatého. Stupeň povrchovej úpravy závisí od veľkosti povrchu uhličitanu vápenatého nepriamo úmerne, t.j., čím menšia je veľkosť častíc, tým sa, vo všeobecnosti, zvyšuje stupeň úpravy.

Jedným z prednostne používaných polysacharidov je škrob. Škroby, ktoré sa osvedčili v predkladanom vynáleze môžu byť zemiakový, kukuričný škrob, tapioka a karboxymetylcelulóza (CMC) a podobne. Množstvo škrobu, ktoré sa používa pri povrchovej úprave, je od 0,05 % do asi 20 %, prednostne

od asi 0,05 % do asi 4 %, vzťahnuté na suchú hmotnosť uhličitanu vápenatého. Stupeň povrchovej úpravy závisí od veľkosti povrchu uhličitanu vápenatého. To znamená, že s rastúcou veľkosťou častíc uhličitanu vápenatého stupeň jeho úpravy klesá, a naopak, s klesajúcou veľkosťou častíc uhličitanu vápenatého stupeň jeho úpravy narastá.

Ďalším vhodným typom polysacharidov sú slizy. Slizy, ktoré sa osvedčili v predkladanom vynáleze, môžu byť, agar, tragant, sliz žltej alebo bielej horčice, a podobne. Množstvo slizu, ktoré sa používa pri povrchovej úprave, je od 0,05 % do asi 20%, prednostne od asi 0,05 % do asi 4 %, vzťahnuté na suchú hmotnosť vápenatého. Stupeň povrchovej úpravy uhličitanu závisí od veľkosti povrchu uhličitanu vápenatého. To znamená, že s rastúcou veľkosťou častíc uhličitanu vápenatého stupeň jeho úpravy klesá, a naopak, s klesajúcou veľkosťou častíc uhličitanu vápenatého stupeň jeho úpravy narastá.

Pri použití mastných kyselín, napr., kyseliny stearovej, na povrchovú úpravu uhličitanu vápenatého v predkladanom vynáleze, sa mastné kyseliny nanášajú suchou cestou. To sa dosiahne premiešavaním suchého uhličitanu vápenatého s kyselinou stearovou pri teplote od asi 40 °C do asi 200 °C. Tento teplotný interval by mal postačovať na roztopenie mastnej kyseliny. Mastná kyselina sa nechá pôsobiť na uhličitan vápenatý.

Takto upravený uhličitan vápenatý je vhodný hlavne do ústnych vodičiek, do zubných práškov a pást, gélov a žuvacích tabliet a tam, kde sa vyžaduje kompatibilita s fluoridom.

Alternatívnym spôsobom k nánášaniu suchou cestou je nánášanie vrstvy na uhličitan vápenatý mokrou cestou. To sa docieli prídavkom roztoku alebo emulzie mastných kyselín alebo polysacharidov (gúm, škrobov a slizov) k suspenzii uhličitanu vápenatého. Suspenzia uhličitanu vápenatého sa pripraví syntézou uhličitanu vápenatého vo vodnom prostredí alebo zmiešaním suchého práškovitého uhličitanu vápenatého s vodou.

Ďalším spôsobom povrchovej úpravy uhličitanu vápenatého je prídavok uhličitanu vápenatého k roztoku alebo emulzii mastných kyselín alebo polysacharidov (gúm, škrobov a slizov). Iným alternatívnym spôsobom úpravy

povrchu uhličitanu vápenatého je vmiešanie mastných kyselín alebo polysacharidov (gúm, škrobov a slizov) v suchom stave do suspenzie uhličitanu vápenatého.

Abrázívum na báze uhličitanu vápenatého upravené podľa tohto vynálezu zlepšuje kompatibilitu s fluoridom vo výrobkoch určených na ústnu hygienu, ako napr., v zubných pastách, zubných práškoch, žuvačkách, tabletách a iných.

Upravené abrazívum na báze uhličitanu vápenatého tak, ako je uvedené v tomto vynáleze, je možné použiť samotné ako abrazívum vo výrobkoch ústnej hygieny alebo je ho možné použiť spolu s inými zubnými abrazívami, napr. vo vode nerozpustným metafosforečnanom sodným alebo draselným, hydratovaným alebo bezvodým fosforečnanom vápenatým, hydrogénuhličitanom sodným, pyrofosforečnanom vápenatým, rôznymi formami oxidu kremičitého, zirkóniom (oxidom zirkoničitým), kremičitanmi a podobne.

Celkové množstvo abrazíva použitého vo výrobkoch určených na ústnu hygienu predstavuje od menej ako 5 % do viac ako 95 % hmotnosti zubného prášku. Zubné pasty vo všeobecnosti obsahujú od 20 hmotnostných % do 60 hmotnostných % abrazíva. Častice abrazíva majú veľkosť od 2 do 20 mikrometrov.

Zubné pasty a prášky obsahujú okrem abrazív obvykle jednu alebo viac zlúčenín obsahujúcich fluór, peniacu látku, spojivá, zvlhčovadlá, ochucovadlá, sladidlá a vodu.

Vhodnou zlúčeninou obsahujúcou fluór môže byť ktorákoľvek z už zmienených obvykle používaných zlúčenín, ktoré sú schopné uvoľniť fluorid v ústnej dutine vo forme dostupnej telu.

V zubných pastách sa s dobrými výsledkami používajú monofluórfosforečnan sodný, fluorid sodný a podobne. Dobré výsledky je možné dosiahnuť použitím takých množstiev zlúčenín obsahujúcich fluór, ktoré uvoľnia fluoridové ióny v koncentračnom rozsahu od 300 ppm do 2000 ppm (v zubnej paste), optimálne 1000 ppm.

Všeobecne vhodnými peniacimi látkami sú syntetické organické aniónové povrchovo-aktívne látky účinné v širokom rozmedzí pH. Ako príklady takýchto peniacich činidiel, ktoré sa používajú v množstve asi 0,5 do 5 hmotnostných percent, sú vo vode rozpustné soli alkylsíránov s dĺžkou reťazca C_{10} až C_{18} , napr. laurylsíran sodný; sulfonované monoacylglyceroly mastných kyselín, napr., monoacylglycerol síran sodný; amidy mastných kyselín s taurínom, napr. N-metyl-N-palmityltaurid sodný; a estery mastných kyselín isethionovej kyseliny a alifatické acylamidy, napr. N-laurylsarkozinát sodný.

Vhodnými spojivami alebo zahusťovadlami, ktoré zabezpečia potrebnú konzistenciu sú, napr., hydroxyetylcelulóza, sodná soľ karboxymetylcelulózy, prírodná guma, napr., guma karaya, arabská guma, tragant, koloidné kremičitany a jemne mletý oxid kremičitý. Tieto látky sa obvykle používajú v množstve od 0,5 % do 5 % hmotnosti celej kompozície.

Na udržanie vlhkosti sa používajú také látky, ako napr. glycerín, sorbitol a iné polyalkoholy.

Vhodnými ochucovadlami sú éterické oleje rastlín čeľade *Pyrolaceae*, mäty piepornej a mäty záhradnej, klinčeka, sasafras a podobne. Sacharín, aspartam, dextrózu a levulózu je možné použiť ako sladidlá.

Ďalej v texte nasledujú príklady, ktorých úlohou je ilustrovať a zdokumentovať nóvum (originalitu) predkladaného vynálezu. Je nutné upozorniť, že tieto príklady slúžia výlučne na ilustráciu a nemali by v nijakom prípade obmedzovať rozsah platnosti, ktorý je detailnejšie špecifikovaný ďalej uvedenými nárokmi.

SKÚŠOBNÉ METÓDY A POSTUPY

Povrchová analýza technikou XPS

XPS (Röntgen fotoelektrónová spektroskopia), tiež uvádzaná ako ESCA (elektrónová spektroskopia pre chemickú analýzu) je citlivá technika na analýzu povrchov do hĺbky 5 až 50 Angströmov (Å) (0,0005 až 0,005 mikrometrov). Po ožiarení vzoriek Röntgenovými lúčmi dochádza k emisii elektrónov. Tie

elektróny, ktoré sa uvoľnia bez straty energie, pochádzajú z povrchových monomolekulových vrstiev. Spektrometer tieto elektróny separuje na základe ich kinetickej energie. Energie fotoelektrónov nezávisia iba od chemického prvku, z ktorého pochádzajú, ale tiež od zlúčeniny, v ktorej je prvok viazaný. Výsledky sú udané v percentách atómov. Napr., ak bola nameraná hodnota „1,5 % F(NaF)“, znamená to, že 1,5 percenta atómov v povrchovej vrstve tvoria ióny fluóru a viažu sa s iónmi sodíka.

Hefferrenova metóda na skúšanie abrazívnej schopnosti zubných práškov

Hefferrenovou metódou sa stanoví hodnota obrúsenia rádioaktívneho dentínu (Radioactive Dentin Abrasivity), tiež nazývaná index abrazivity (AI). Pri tejto metóde sa ožaruje zubovina z vytrhnutých ľudských zubov prúdom neutrónov. Zuby sú upevnené a čistené suspenziou skúšanej zubnej pasty definovaným počtom ťahov zubnou kefkou pod určitým tlakom. Po ukončení čistenia sa alikvótna časť suspenzie nechá vysušiť a stanoví sa v nej intenzita beta - žiarenia. Čím má zubná pasta vyššie obrusovacie schopnosti (abrazivitu), tým je suspenzia rádioaktívnejšia.

Výsledky sa porovnávajú s hodnotou referenčného abrazíva, ktoré je možné získať od združenia American Dental Association (ADA). Výsledky sú udané ako hodnota indexu abrazivity (AI). Hodnoty indexov abrazivity (obrusovacej schopnosti) sú vyhodnotené podľa nasledujúcej stupnice:

pod 99	nízka abrazivita
100 – 199	stredná abrazivita
200 – 250	vysoká abrazivita
nad 250	neprijateľná

Príklad 1 – Uhličitan vápenatý s upraveným vs. neupraveným povrchom

Zo vzoriek výrobkov z mletého uhličitanu vápenatého s upraveným a neupraveným povrchom s veľkosťou povrchu $1,1 \text{ m}^2$ na gram a priemernou veľkosťou častíc $9,1 \text{ mikrometrov}$ boli v kadičkách pridaním roztoku monofluórfosforečnanu sodného (MFP) na výslednú koncentráciu $0,88 \%$ pripravené suspenzie obsahujúce 18% tuhej fázy. Suspenzie boli počas 10 minút premiešavané a následne prefiltrované. Filtračné koláče boli vysušené v sušiarňi pri $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a povrch bol analyzovaný technikou XPS (Röntgen fotoelektrónovou spektroskopiou).

Výsledky stanovenia fluoridov v povrchových vrstvách sú uvedené v Tabuľke 1. V tabuľke 1 $F (\text{CaF}_2)$ označuje fluorid, ktorý zreagoval s a je nestabilný. $F (\text{MFP})$ označuje fluorid, ktorý s CaCO_3 nezreagoval, a je stabilný. Práve táto forma fluoridu by mala reagovať so zubnou sklovinou a chrániť ju.

TABUĽKA 1

Obsah fluóru v povrchových vrstvách vo vysušených filtračných koláčoch (% atómov)

	bez úpravy	0,1% NaSt	0,5 % NaSt	0,1% Guar	0,5% Guar
F (CaF_2)	1,5	0,4	---	1,1	0,8
F (MFP)	---	---	---	0,9	1,5

Poznámka: --- označuje nedetegovateľné množstvá. Typická medza detekcie pre fluorid je $0,05 \%$ atómov.

XPS analýzy ukazujú, že mletý uhličitan vápenatý (GCC) pokrytý vrstvou stearátu sodného (NaSt) vytvára stabilný systém.

Rovnako aj pokrytím povrchu uhličitanu vápenatého gumou guar vzniká stabilný systém. Zvýšením obsahu gummy guar z 0,1 % na 0,5 % (vzťahnuté na vysušenú gumu guar a na vysušený uhličitan vápenatý) stabilita systému narastá.

Príklad 2 – Porovnanie stability uhličitanu vápenatého s povrchom upraveným pôsobením rôznych činidiel

Na laboratórne experimenty bol použitý rovnaký mletý uhličitan vápenatý (GCC), ako je uvedené v Príklade 1. Každé činidlo bolo pridané v množstve 0,1 % a 0,5 % (vzťahnuté na vysušené činidlo a vysušený uhličitan vápenatý). Výsledky analýzy fluoridov v povrchových vrstvách filtračných koláčov sú uvedené v Tabuľke 2:

TABUĽKA 2

Obsah fluoridu v povrchovej vrstve

		F (CaF ₂)	F (MFP)
GCC bez úpravy		1,5	---
CMC	0,1 %	0,7	---
CMC	0,5 %	0,9	---
karagén	0,1 %	1,0	---
karagén	0,5 %	1,2	---
alginát sodný	0,1 %	1,6	---
alginát sodný	0,5 %	0,3	---
xantán	0,1 %	0,6	---
xantán	0,5 %	neúspešné	---
guma gellan	0,1 %	1,2	---
guma gellan	0,5 %	1,1	---
kyselina linolová	0,1 %	0,4	---
kyselina linolová	0,5 %	0,4	---

kyselina hydroxystaerová	0,1 %	0,5	---
kyselina hydroxystaerová	0,5 %	0,3	---

Z tabuľky 2 je zrejmé, že pôsobením mastných kyselín, linolovej a hydroxystearovej a alginátu sodného prítomných vo vyšších koncentráciách, dochádza k zvýšeniu stability uhličitanu vápenatého. Polysacharidy, xantán a karboxymetylcelulóza majú tiež stabilizujúci efekt, ktorý však nie je taký výrazný ako v prípade mastných kyselín a alginátu sodného.

Příklad 3 – Vplyv činidiel na abazivitu zubných pást

Štyri experimentálne pripravené výrobky s použitím GCC s povrchom upraveným stearátom sodným a gumou guar s koncentraciami 0,1 % a 0,5 % boli primiešané do zubných pást obsahujúcich:

	% m/m
uhličitan vápenatý	18,00
sident 22S	11,20
oxid titaničitý	0,50
sacharinát sodný	0,20
benzoát sodný	2,20
sorbitol	15,00
metylparabén	0,03
xantán	0,40
laurylsíran sodný	1,30
PEG-8	7,00
olej z mäty piepornej	0,80
prečistenú vodu	31,37

U piatich zubných pást obsahujúcich upravený GCC ako abrazívum boli zisťované obrusovacie schopnosti (abrazivita).

<u>údaje o vzorke</u>	<u>index abrazivity</u>
• GCC bez úpravy povrchu	136
• GCC + 0,5 % kyseliny stearovej	128
• GCC + 0,1 % kyseliny stearovej	120
• GCC + 0,1 % gumy guar	163
• GCC + 0,5 % gumy guar	165

Index abrazivity pre zubnú pastu:

99 a menej – nízka abrazivita

100 – 199 – nízka abrazivita

200 – 250 – nízka abrazivita

nad 250 neprijateľne vysoká abrazivita

Mletý uhličitan sodný s povrchom upraveným kyselinou stearovou a gumou guar sa vyznačuje abrazivitou stredného rozsahu. Zvýšený obsah týchto činidiel nemá negatívny vplyv na rozsah abrázie.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozícia média vhodného na účely ústnej hygieny, pozostávajúca z častíc uhličitanu vápenatého na použitie ako zubné abrazívum, zlúčenín fluóru vhodných na ošetrovanie zubov, pričom uvedené častice uhličitanu vápenatého boli účinne upravené pôsobením jedného alebo viacerých činidiel vybraných zo skupiny mastných kyselín a polysacharidov na zamedzenie reakcií medzi uvedenými fluoridovými iónmi a uvedenými časticami uhličitanu vápenatého.
2. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedeným médiom je zubná pasta alebo zubný prášok.
3. Kompozícia podľa nároku 2, pričom uvedené častice uhličitanu vápenatého majú priemernú veľkosť častíc od 0,5 do 30 mikrometrov.
4. Kompozícia podľa nároku 2, pričom uvedené častice uhličitanu vápenatého majú merný povrch od 0,5 do 50 metrov štvorcových na gram.
5. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedené častice uhličitanu vápenatého sú častice zrážaného uhličitanu vápenatého.
6. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedená zlúčenina obsahujúca fluór je monofluórfosforečnan sodný.

7. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedeným činidlom je jedna alebo viac mastných kyselín vybratých zo skupiny tvorenej kyselinou laurovou, palmitovou, stearovou, olejovou, linolovou a kyselinou behénovou.
8. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedeným činidlom je jeden alebo viac polysacharidov vybratých zo skupiny tvorenej alginátmi, xantánovou gumou, gumou guar, karagénom a gumou gellan.
9. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedené opracovanie účinne pôsobí na zníženie množstva fluoridových iónov spotrebovaných na reakciu s uvedeným uhličitanom vápenatým o 50 %.
10. Kompozícia podľa nároku 1, pričom uvedené opracovanie obsahuje nanášanie činidiel na aspoň časť povrchu uhličitanu vápenatého.
11. Kompozícia prípravku vhodného na účely ústnej hygieny zložená z častíc uhličitanu vápenatého vhodných ako zubné abrazívum, zo zlúčeniny fluóru vhodnej na ošetrovanie zubov, a jedného alebo viacerých činidiel vybratých zo skupiny pozostávajúcej z mastných kyselín a polysacharidov, pričom uvedené činidlo/činidlá, uvedené častice uhličitanu vápenatého a uvedené fluoridové ióny účinne interagujú na vytvorenie systému na zamedzenie reakcie medzi uvedenými fluoridovými iónmi a uvedenými časticami uhličitanu vápenatého.
12. Spôsob na ošetrovanie zubov pôsobením fluóru v ústnej dutine pomocou materiálu obsahujúceho uhličitan vápenatý spočívajúci v úprave uhličitanu vápenatého činidlom na zamedzenie väzby fluóru s uvedeným uhličitanom vápenatým.

13. Kompozícia prípravku vhodného ako požívatina a častíc uhličitanu vápenatého vhodných na použitie v tomto prípravku, pričom uvedené častice uhličitanu vápenatého sú účinne povlečené polysacharidmi alebo masnými kyselinami, pričom uvedené povlečenie je spôsobilé spríjemniť chuť uhličitanu vápenatého v uvedenom prípravku.

14. Zubná pasta obsahujúca častice uhličitanu vápenatého vo forme vhodnej ako zubné abrazívum, zlúčeninu fluóru schopnú uvoľniť fluór pozitívne pôsobiaci na zubnú sklovinu, pričom uvedené častice uhličitanu vápenatého, boli účinne upravené jedným alebo viacerými činidlami vybranými zo skupiny masných kyselín a polysacharidov na zamedzenie reakcie fluoridových iónov, uvedenej zlúčeniny fluóru, s uvedenými časticami uhličitanu vápenatého.