



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 669 112 A5

⑤① Int. Cl.⁴: A 61 K 7/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 3745/85

⑫② Anmeldungsdatum: 29.08.1985

⑫③ Priorität(en): 10.09.1984 US 648926

⑫④ Patent erteilt: 28.02.1989

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.02.1989

⑫⑦ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)

⑫⑦② Erfinder:
Ferlauto, Robert J., Edison/NJ (US)
Yuhasz, Kathleen M., Fords/NJ (US)

⑫⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines kosmetisch und chemisch stabilen, Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittels.**

⑫⑤⑦ Zur Herstellung eines kosmetisch und chemisch stabilen, Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittels stellt man eine ölige Gelphase und eine wässrige Gelphase her, indem man

- a) eine den Zahnbelag verhindernde quaternäre Ammoniumverbindung in einem Aromastoff dispergiert,
- b) diese Dispersion mit einem Betain-Tensid zu einer öligen Gelphase vermischt,
- c) ein nichtionisches Geliermittel im Feuchthaltemittel aus Glycerin und/oder Sorbit dispergiert und
- d) diese Dispersion mit Wasser zu einer wässrigen Gelphase vermischt,

worauf man

- e) die beiden Gelphasen zu einer einzigen Gelphase vereinigt und
- f) das Poliermittel entweder vorher der wässrigen Gelphase oder der einzigen Gelphase unter Mischen zugibt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines kosmetisch und chemisch stabilen, Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittels, dadurch gekennzeichnet, dass man eine ölige Gelphase und eine wässrige Gelphase herstellt, indem man

a) eine den Zahnbelag verhindernde quaternäre Ammoniumverbindung in einem Aromastoff dispergiert,

b) diese Dispersion mit einem Betain-Tensid zu einer öligen Gelphase vermischt,

c) ein nichtionisches Geliermittel im Feuchthaltemittel aus Glycerin und/oder Sorbit dispergiert und

d) diese Dispersion mit Wasser zu einer wässrigen Gelphase vermischt, worauf man

e) die beiden Gelphasen zu einer einzigen Gelphase vereinigt und

f) das Poliermittel entweder vorher der wässrigen Gelphase oder der einzigen Gelphase unter Mischen zugibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein wasserlösliches Süßungsmittel und/oder eine Fluor enthaltende Verbindung in der für die Bildung der wässrigen Gelphase erforderlichen Wassermenge löst vor deren Zugabe zu der Dispersion aus Feuchthaltemittel und Geliermittel.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ölige Gelphase aus der Zahnbelag verhindernden quaternären Ammoniumverbindung, dem Betain-Tensid und den Aromastoffen besteht, und dass die wässrige Gelphase aus Wasser, Feuchthaltemittel und nichtionischem Geliermittel besteht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Süßungsmittel Natriumsaccharin verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Betaingehalt 3 bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Geliermittel Hydroxyethylcellulose ist und in Mengen von 0,8 bis 1,5 Gew.-% vorliegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Feuchthaltemittel-System 18 bis 23 Gew.-% Glycerin und/oder Sorbit verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 35 bis 65 Gew.-% eines wasserunlöslichen dentalen Poliermittels verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als dentales Poliermittel ein Aluminiumoxid enthaltendes Poliermittel verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Poliermittel eine Mischung aus hydratisiertem Aluminiumoxid und calciniertem Aluminiumoxid verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Zahnbelag verhinderndes Mittel Benzethoniumchlorid in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Betain Kokosamidopropylbetain verwendet wird.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kosmetisch und chemisch stabilen, Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittels, mit insbesondere einer besseren

Schaumentwicklung, einem besseren Geschmack, solubilierten aktiven Bestandteilen, einer besseren Fluoridstabilität, einer besseren Verträglichkeit aller Bestandteile und einer verbesserten Extrudierbarkeit aus den verschiedensten Behältern.

Antibakteriell wirkende Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an quaternären Ammoniumverbindungen als aktive Komponente sind aus den US-PSen 4 118 476 und 4 188 372 bekannt; zu ihrer Herstellung wird ein Gel mit einem Feuchthaltemittel wie Glycerin, Sorbit, Polyethylenglykol und einem Verdickungsmittel wie Hydroxyethylcellulose und einem Süßungsmittel gebildet, zu welchem Poliermittel, Aromastoffe, antibakterielle Wirkstoffe und zusätzliches Wasser und letztlich als ein Mittel gegen Fleckenbildung eine Phosphonoverbindung oder eine Mellitsäure enthaltende Verbindung zugesetzt wird.

Zum Stabilisieren von Zahnpflegemittel gegen Ausfällung und Flokkulierung aufgrund der Unverträglichkeit des antibakteriellen Wirkstoffes mit der Alkalicarboxyalkylcellulose wird gemäss US-PSen 3 842 168 und 3 843 779 der in Wasser gelöste antibakterielle Wirkstoff zu einer nicht-wässrigen Mischung aus Carboxymethylcellulose, Natriumsaccharin und Feuchthaltemittel gegeben und dann das Tensid zur Bildung eines Gels zugesetzt, wonach dann Poliermittel und Aromastoff als letzter Schritt zugesetzt werden. Der antibakterielle Wirkstoff wird getrennt oder zusammen mit dem Tensid zu einer Mischung aus Glycerin, Wasser, Natriumsaccharin, Carboxymethylcellulose und Tensid gegeben, worauf anschliessend das Poliermittel und Aroma zugesetzt wird. Die Zugabe des Tensides muss gleichzeitig oder vor der Zugabe des antibakteriellen Wirkstoffes erfolgen, um eine Ausfällung im Zahnpflegemittel zu verhindern.

Bislang stiess die Formulierung eines kosmetisch ansprechenden und Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittels mit einem Gehalt an quaternären Ammoniumverbindungen und einem Betain-Tensid mit einem Feuchthaltemittel-System aus nur Glycerin oder nur Sorbit auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Verwendung von Mischungen aus Glycerin und Polyethylenglykol oder Sorbit und Polyethylenglykol ergab bei Glycerin- oder Sorbitanteilen von über 10 Gew.-% eine schlechte kosmetische Stabilität.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung eines kosmetisch und chemisch stabilen, Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittels auf Basis eines quaternären Wirkstoffes und eines Betain-Tensides vorzuschlagen, das mit allen Bestandteilen verträglich ist und als Feuchthaltemittel Glycerin und/oder Sorbit enthält und ferner nichtionische Gumme wie Hydroxyethylcellulose als Geliermittel enthält, um das System Betain/Quat zu stabilisieren und eine Deaktivierung des quaternären Wirkstoffes zu verhindern, wobei ferner ein kosmetisch bzw. physikalisch und chemisch stabiles, den Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel erhalten werden soll, welches ohne Benachteiligung der Stabilität noch eine Fluorid liefernde Verbindung enthalten kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird daher ein Verfahren gemäss Anspruch 1 vorgeschlagen, wobei weitere vorteilhafte Ausgestaltungen in den abhängigen Ansprüchen aufgeführt sind.

Überraschenderweise wurde nach zahlreichen Löslichkeitsversuchen mit den verschiedensten Mischungen eines Benzethoniumchlorid enthaltenden Zahnpflegemittels auch ein verträgliches und stabiles System aus diesem Wirkstoff und Wasser, Betain-Tensid, Salzen und Glycerin gefunden, welches in Abhängigkeit von der Zugabe der einzelnen Bestandteile stabile Formulierungen eines Zahnpflegemittels mit einem Gehalt an einer quaternären Ammoniumverbin-

dung und einem Betain-Tensid und Glycerin und/oder Sorbit als Feuchthaltemittel ergab.

Wesentlich ist bei der Herstellung des erfindungsgemässen Zahnpflegemittels die Bildung von zwei getrennten Phasen, die anschliessend zu einem stabilen System zusammengegeben werden. Eine dieser Phasen enthält den aktiven quaternären Wirkstoff, vorzugsweise Benzethoniumchlorid oder Cetylpyridiniumchlorid, die in dem Betain-Tensid, wie Kokosamidopropylbetain, solubilisiert sind, und Aromastoffe; diese bilden eine ölige Gelphase. Die zweite wässrige Gelphase enthält Wasser, Feuchthaltemittel und ein nichtionisches Geliermittel, wie beispielsweise Hydroxyethylcellulose und gegebenenfalls Natriumsaccharin und eine Fluor enthaltende Verbindung, wie beispielsweise Natriummonofluorphosphat. Das dentale Poliermittel kann entweder zum Schluss zu der aus den beiden Phasen gebildeten einzigen Phase gegeben werden oder kann vor Vereinigung mit der öligen Gelphase der wässrigen Gelphase zugefügt werden.

Die Herstellung erfolgt beispielsweise auf einfache Weise bei Raumtemperatur durch Vermischen der derart hergestellten verschiedenen wässrigen bzw. öligen Phase, wobei als Variante nur die Zugabe des dentalen Poliermittels möglich ist, nämlich einmal das Poliermittel der bereits kombinierten einzigen Gelphase als letzten Schritt zuzugeben oder der wässrigen Gelphase vor Zugabe der öligen Gelphase zuzumischen.

Die ölige Gelphase, die man durch Dispergieren der erforderlichen, d.h. der der Endformel entsprechenden Menge der quaternären Ammoniumverbindung mit dem Aromastoff und anschliessendem Vermischen dieser Dispersion mit der entsprechenden, also der Formulierung gemässen Menge an Betain-Tensid erhält, bildet ein viskoses durchscheinendes Gel.

Die wässrige Phase, die durch Dispergieren der entsprechenden Menge an nichtionischem Geliermittel in dem ebenfalls der Gesamtzusammensetzung entsprechenden Menge an Glycerin und/oder Sorbit-Feuchthaltemittel gebildet wird, ist transparent. Das aus diesen beiden Gelen erhaltene einzige Gel entspricht einem emulgierten System.

Süssungsmittel, wie Natriumsaccharin, und/oder die Fluor enthaltende Verbindung werden als bevorzugte Additive in der für die Bildung der wässrigen Gelphase erforderlichen Wassermenge vor Zusatz zu der Dispersion aus Feuchthaltemittel und Geliermittel gelöst.

Das erfindungsgemäss hergestellte Zahnpflegemittel mit nur Glycerin und/oder Sorbitol als Feuchthaltemittel in einem quaternären Betain-System hat überraschenderweise eine chemische und kosmetische Stabilität und darüber hinaus auch einen verbesserten Geschmack. Die Geschmackseigenschaften einer 20%-igen Glycerin/Sorbitol-Feuchthaltemittel, Benzethoniumchlorid (BTC) und Betain enthaltenden Zahnpflegemittels sind eher viel besser im Vergleich zu einer 20% Polyethylenglykol enthaltenden Benzethoniumchlorid Zahnpasta.

Die Stabilität, die durch das Glycerin und/oder Sorbit-Feuchthaltemittel erzielt wird, erstreckt sich nicht auf andere Feuchthaltemittel wie Polyethylenglykol. Bei diesen wurde ein Niederschlag in der Gelphase des Feuchthaltemittels beobachtet, der nach I.R. spektrophotometrischen Messungen aus Benzethoniumchlorid, Saccharin und Betain bestand.

Die Fluoridstabilität bei derartigen Benzethoniumchlorid enthaltenden Zahnpflegemitteln bzw. BTC Zahnpflegemitteln zeigte einen erheblichen Verlust von Natriummonofluorphosphat (MFP) aufgrund von Hydrolyse in allen Zahnpflegemitteln mit einem Gehalt an Polyethylenglykol als Feuchthaltemittel, wobei auch andere Einflüsse wie Adsorption oder Insolubilisierung eine Rolle spielen können.

Mit Polyethylenglykol und Natriummonophosphat ergaben sich auch Schwierigkeiten hinsichtlich der Löslichkeit. Stabilitätsuntersuchungen von MFP in BTC Zahnpflegemitteln zeigten, dass die Hydrolyse von MFP in erheblichem Ausmass bei allen Polyethylenglykol-Feuchthaltemittel-Systemen auftritt, während bei BTC Zahnpflegemitteln, die Glycerin als Feuchthaltemittelsystem enthalten, der MFP-Verlust sehr viel geringer ist. Tatsächlich wurde festgestellt, dass alle Feuchthaltemittelsysteme auf Basis von Glycerin, die gesetzten Forderungen hinsichtlich der MFP-Beständigkeit erfüllen und mehr als 600 ppm gesamtlösliches Fluorid zeigen, von denen die Hälfte MFP ist. Zahnpflegemittelsysteme auf Basis von Polyethylenglykol als Feuchthaltemittel zeigen diese MFP-Stabilität jedoch nicht, wie sich aus der folgenden Tabelle I ergibt, in der Polyethylenglykol mit PEG bezeichnet ist. Verglichen wurden in dieser Tabelle I Feuchthaltemittelsysteme mit jeweils 20% PEG und 20% Glycerin.

Tabelle I

	Feuchthaltemittel Polyethylenglykol	Glycerin
pH-Wert		
anfangs	8,2	7,8
nach 9 Wochen	10,1	8,3
Lösliches F		
anfangs	980	980
nach 3 Wochen	660	870
nach 6 Wochen	570	790
nach 9 Wochen	520	790
Ionisches F		
anfangs	57	26
nach 3 Wochen	289	55
nach 6 Wochen	439	85
nach 9 Wochen	431	106
MFP als F		
anfangs	920	920
nach 3 Wochen	370	810
nach 6 Wochen	130	700
nach 9 Wochen	100	680

Die obige Tabelle zeigt deutlich die schlechte Stabilität von MFP in allen PEG-Feuchthaltemitteln und eine sehr gute MFP-Stabilität bei allen Glycerin-Feuchthaltemitteln.

Mit einer unter Hochdruck durchgeführten flüssigen Chromatographiebestimmung an Glycerin und Sorbit enthaltenden BTC-Zahnpflegemitteln wurden die Wasser- und Acetonextraktionswerte zu Anfang und nach einem beschleunigten Alterungstest bei 40 °C nach 9 Wochen festgestellt, wobei es sich zeigte, dass nach beschleunigtem Altern keine Abnahme BTC-Werte erhalten wurden. Die Werte sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Feuchthaltemittel	Anfangswerte Wasser- Extraktion	Aceton- Extraktion	Werte nach Alterung Wasser- Extraktion	Aceton- Extraktion
20% Glycerin	0,42	0,54	0,47	0,52
20% Sorbit	0,36	0,48	0,45	0,52

Das Feuchthaltemittel-System auf Basis von Glycerin und/oder Sorbit macht vorzugsweise 18 bis 23 Gew.% des Zahnpflegemittels aus.

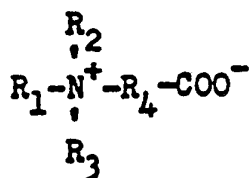
Die kationischen antibakteriellen Wirkstoffe sind allgemein bekannt und beispielsweise in «Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology», 2. Ausgabe, Band 2, S. 632–635 im Abschnitt unter «Antiseptics and Disinfectants» offenbart. Kationische Wirkstoffe, die antibakterielle Wirksamkeit besitzen, nämlich Germizide, werden gegen Bakterienbefall eingesetzt und in Mundpflegemitteln benutzt, um einer durch Bakterien in der Mundhöhle bewirkten Zahnbelagbildung entgegen zu wirken. Eine dieser bekannten Zahnbelag verhindernden Wirkstoffe ist Benzethoniumchlorid bzw. Diisobutylphenoxyethoxyethylmethylbenzylammoniumchlorid und Cetylpyridiniumchlorid. Ihre gute Wirksamkeit beruht auf einer Verringerung der Bildung des Zahnbelages und des Zahnsteins, was mit einer allgemeinen Verringerung von periodontalen Beschwerden zusammenhängt. Andere kationische antibakterielle Wirkstoffe dieser Art sind beispielsweise in den US-PSen 2 984 639, 3 325 402, 3 431 208 und 3 703 583 und in der GB-PS 1 319 396 beschrieben.

Andere geeignete antibakterielle quaternäre Ammoniumverbindungen, die den Zahnbelag verhindern, sind solche, bei denen ein oder zwei der Substituenten am quaternären Stickstoffatom eine Kohlenstoffkettenlänge, meist als Alkylrest von 8 bis 20 und meist 10 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen, während die restlichen Substituenten eine geringere Anzahl an Kohlenstoffatomen von z. B. 1 bis 7 Kohlenstoffatomen aufweisen und meist aus Alkyl- oder Benzylresten, vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten bestehen. Typische quaternäre Ammoniumverbindungen, die antibakteriell wirken, sind Dodecyltrimethylammoniumbromid, Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid und quaternisiertes 5-Amino-1,3-bis(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydro-pyrimidin.

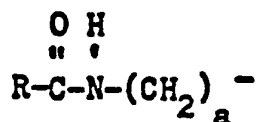
Diese quaternären Ammoniumverbindungen sind in den erfindungsgemäss hergestellten Zahnpflegemitteln, vorzugsweise in einer Menge von 0,1–1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorhanden.

Die Fähigkeit quaternärer Ammoniumverbindungen, den Zahnbelag zu verhindern, ist an sich bekannt; jedoch werden sie durch die bei Zahnpflegemitteln üblichen anionischen Tensiden wie Natriumlaurylsulfat deaktiviert. Der Ersatz anionischer Tenside durch nichtionische Tenside beseitigt die Schwierigkeiten mit der Deaktivierung, führt jedoch zu schlecht schäumenden Produkten. Die Verwendung von Betain-Tensiden bei Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemitteln auf Basis von quaternären Wirkstoffen verbessert jedoch überraschenderweise die Schaumkraft dieser Formulierungen, ohne dass die quaternären Wirkstoffe deaktiviert werden.

Die Betain-Komponente in den erfindungsgemäss hergestellten Zahnpflegemitteln hat vorzugsweise die allgemeine Formel



in der R_1 ein Alkylrest mit 10 bis 20 und vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen oder ein Amidorest der folgenden Formel ist:



in der R ein Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet und a eine gerade Zahl von 1 bis 3 ist; R_2 und R_3 sind jeweils Alkylreste mit 1 bis 3 und vorzugsweise 1 Kohlenstoffatom; R_4 ist ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise einer Hydroxylgruppe. Typische Alkyldimethylbetaine sind unter anderem Decylbetain oder 2-(N-Decyl-N,N-dimethylammonio)-acetat, Kokosbetain oder 2-(N-Kokos-N,N-dimethylammonio)-acetat, Myristylbetain, Palmitylbetain, Laurylbetain, Cetylbetain oder Stearylbetain. Die Amidobetaine erfassen beispielsweise auch analog die Kokosamidoethylbetaine, Kokosamidopropylbetaine, Lauramidopropylbetaine und dergleichen.

Die Betaine sind zwitterionische Verbindungen, die in den Zahnpflegemitteln mit einem Gehalt an quaternären Verbindungen als schäumendes Mittel wirken und in einem weiten pH-Bereich wirksam sind, ohne die antimikrobielle Aktivität der quaternären Verbindungen zu stören.

Ausser der Tatsache, dass die Betaine nicht die Wirksamkeit der quaternären Verbindungen stören, haben Schaumversuche gezeigt, dass Formulierungen, die sowohl eine quaternäre Ammoniumverbindung als auch das Betain enthalten, zwei- bis dreimal besser schäumen als Formulierungen auf Basis von nichtionischen Verbindungen und quaternären Verbindungen.

Die zwitterionischen Betaine sind vollständig verträglich mit quaternären, antimikrobiell wirkenden und einen Zahnbelag verhindernden Wirkstoffen und vermitteln den Zahnpflegemitteln auf Basis von quaternären Verbindungen eine reinigende und verbessert schäumende Eigenschaft, ohne die antimikrobiellen Eigenschaften zu stören. Die Menge an Betain, die für die Erzeugung eines verbesserten Schaumes erforderlich ist, schwankt zwischen 3 bis 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Alle Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an zwitterionischen Verbindungen leiden an einer ungenügenden kosmetischen Stabilität, wie beispielsweise Austritt der Aromastoffe durch die Falzverbindungen von Tuben. Die Aromastoffe verschwinden und werden in dem zwitterionischen Tensid nicht solubilisiert und erstaunlicherweise zeigt die Überprüfung der erfindungsgemässen Zahnbelag verhindernden Zahnpflegemittel mit einem Gehalt an Glycerin und/oder Sorbit als Feuchthaltemittel eine hinreichende Aromastabilität bei einer 9 Wochen dauernden Schnellalterung bei 49 °C. Die Aromastoffe, die bei einem Zahnpflegemittel wesentlicher Bestandteil sind, liegen in einer Menge von etwa 0,5 bis 2 Gew.% vor, wobei jede geeigneten Aromastoffe eingesetzt werden können, wie beispielsweise aromatisierende Öle von Spearmint, Pfefferminz, Wintergrün, Sassafras, Klee, Salbei, Eukalyptus, Majoran, Zimt, Limone und Orange und Methylsalicylat.

Zusätzlich zu den Aromastoffen können noch Süssungsmittel verwendet werden, wobei geeignete Süssungsmittel wasserlöslich sind und Sucrose, Lactose, Maltose, Sorbit, Natriumcyclamat und Saccharin sein können und in Mengen von 0,01 bis 5,5 Gew.% vorliegen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemässen Zahnpflegemittel ist das Geliermittel, welches vorzugsweise als nichtionisches Gum in einer Menge von etwa 0,8 bis 1,5 Gew.% vorliegt. Es wurde festgestellt, dass grosse organische anionische Moleküle wie Carboxymethylcellulose in der Lage sind, die Aktivität der quaternären antibakteriellen Wirkstoffe zu deaktivieren. Demzufolge wird Hydroxyethylcellulose, welche ein nichtionisches kleines organisches Molekül aufweist und ein stabiles schleimiges Gel in dem Betain/Quat-System bildet, als Geliermittel bevorzugt. Es kön-

nen auch andere nichtionische Geliermittel, wie beispielsweise Hydroxymethylcellulose und dergleichen verwendet werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Zahnpflegemittel können auch noch fluoridliefernde Verbindungen enthalten, die beispielsweise Fluoridionen freisetzen und mit anderen Verbindungen des Zahnpflegemittels nicht reagieren, wie beispielsweise anorganische Fluoride wie Alkali-, Erdalkali- und auch Schwermetallfluoride, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Blei-, Kupfer(I)-, Zink- oder Zinnfluoride wie Zinn(IV)-fluorid oder Zinnchlorfluorid, Bariumfluorid, Natrium- oder Ammoniumfluorosilikat, Natriumfluorozirkonat, Natriummonofluorophosphat, Aluminiummono- und difluorophosphat sowie fluorierte Natriumcalciumpyrophosphate, wobei Alkali- und Zinnfluoride wie Natriumfluorid und Zinn(II)-fluorid und/oder Natriummonofluorophosphat bevorzugt werden.

Die Menge der fluoridliefernden Verbindung hängt in gewissem Masse von der Art der Verbindung, ihrer Löslichkeit und von dem betreffenden Zahnpflegemittel ab und liegt unter der toxischen Menge. Bei einem festen Zahnpflegemittel wie einer Zahnpaste oder einem Zahncreme sind die Fluorid-Lieferanten gewöhnlich in einer solchen Menge vorhanden, dass höchstens 1 Gew. % Fluorid freigesetzt wird. Wenn gleich nach unten keine Grenze angegeben wird, reichen vorzugsweise solche Mengen aus, die 0,005 bis 1 % und vorzugsweise 0,1 % Fluoridionen liefern. Bei Alkalifluoriden und Zinn(II)-fluorid sind diese Verbindungen in einer Menge bis zu 2 Gew. %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, vorhanden. Bei Natriummonofluorophosphat kann diese Verbindung in Mengen von bis zu 7,6 Gew. % und meist in Mengen von 0,76 % vorhanden sein.

Die erfindungsgemäss hergestellten Zahnpflegemittel enthalten übliche wasserunlösliche dentale Poliermittel, beispielsweise in Mengen von etwa 35 bis 65 Gew. %, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Geeignete Poliermittel, oder auch Reibmittel genannt, sind Natrium- oder Kaliummetaphosphat, Tricalciumphosphat, Calciumphosphatdihydrat, wasserfreies Dicalciumphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumorthophosphat, Trimagnesiumphosphat, Calciumcarbonat, Zirkonsilikate, Kieselsäure, Bentonite und Mischungen dieser, wobei Aluminiumoxid enthaltende Reibmittel wie calciniertes Aluminiumoxid und hydratisiertes Aluminiumoxid und deren Mischungen bevorzugt werden. Die Reibmittel werden der wässrigen Gelphase oder nach Vereinigung der öligen Gelphase mit der wässrigen Gelphase der einzigen Gelphase zugesetzt.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Zahnpflegemittel können noch weitere übliche Zusätze enthalten wie färbende oder weissmachende Mittel, Konservierungsmittel und ammoniakalische Substanzen enthalten wie Monoammoniumglycylrhizinat. Diese weiteren Zusätze sind gewöhnlich in kleinen Mengen bis zu 5 Gew. % und vorzugsweise bis zu 1 Gew. % vorhanden, sofern sie nicht das Schäumen, die Zahnbelag verhindernde Wirkung und die Stabilität des Zahnpflegemittels beeinträchtigen.

Die ölige Phase des Zahnpflegemittels macht im allgemeinen 3,6 bis 8 Gew. % des Produktes aus.

Die Verwendung des erfindungsgemäss hergestellten Zahnpflegemittels zur oralen Hygiene erfolgt im allgemeinen durch mindestens einmal tägliche Behandlung der Zahnoberfläche durch Bürsten der Zähne im Verlaufe von 30 bis 90 Sekunden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden, wobei sich alle Mengenangaben auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 1

Es wurde ein Zahnbelag verhinderndes Zahnpflegemittel auf Basis von Glycerin als Feuchthaltemittel aus den folgenden Bestandteilen hergestellt:

Bestandteile	Gew. %
entsalztes Wasser	19,34
Natriumsaccharin	0,30
Natriummonofluorophosphat	0,76
Hydroxyethylcellulose	1,10
Glycerin	20,00
Benzethoniumchlorid	0,50
Aromastoff	1,00
Kokosamidopropylbetain	5,00
calciniertes Aluminiumoxid	10,00
hydratisiertes Aluminiumoxid	42,00

Das Benzethoniumchlorid wurde in dem Aromastoff dispergiert, worauf diese Dispersion in das Betain gemischt wurde und ein öliges Gel bildete. Das Natriumsaccharin und Natriummonofluorophosphat wurden in Wasser gelöst. Hydroxyethylcellulose wurde im Glycerin dispergiert, worauf diese Mischung zu der Lösung aus Wasser, Saccharin und Natriummonofluorophosphat unter Rühren gegeben wurde, bis sich ein wässriges Gel bildete. Das ölige Gel und das wässrige Gel wurden zu einem stabilen einheitlichen Endgel gemischt. Anschliessend wurde das calcinierte Aluminiumoxid und das hydratisierte Aluminiumoxid mit dem Endgel vermischt, wobei ein fertiges Zahnpflegemittel erhalten wurde, welches wirksam gegen die mit Zahnbelag zusammenhängenden Bakterien war und ausgezeichnete chemische und kosmetische Stabilität zeigte und ferner eine hinreichende Schaumkraft besass. Die Verarbeitung dieses Zahnpflegemittels erfolgte bei Zimmertemperatur.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch jetzt der Anteil von 20 % Glycerin durch 20 % Sorbit ersetzt wurde. Das erhaltene Produkt war gleichermassen gegen die Zahnbelag hervorruhenden Bakterien wirksam und zeigte ebenfalls eine ausgezeichnete chemische und kosmetische Stabilität und hinreichende Schaumkraft.

Die Zahnpflegemittel gemäss Beispiel 1 und Beispiel 2 wurden hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Natriummonofluorophosphat untersucht und zeigten ein ausgezeichnetes MFP-Stabilitätsprofil. Bei dem Produkt gemäss Beispiel 1 mit 20 % Glycerin betrug der Anfangswert an gesamtlöslichem Fluorid 990 ppm und an MFP als Fluorwert 950 ppm. Bei dem Produkt gemäss Beispiel 2 mit 20 % Sorbit betrug der Anfangswert an gesamtlöslichem Fluorid 1020 ppm und der MFP-Wert berechnet als Fluorid 980 ppm, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Tabelle III

	Feuchthaltemittel Glycerin	Sorbit
pH-Wert		
anfangs	7,8	7,6
nach 9 Wochen	8,0	7,7
Lösliches F		
anfangs	990	1020
nach 9 Wochen	820	960

Tabelle III (Fortsetzung)

	Feuchthaltemittel Glycerin	Sorbit
Ionisches F		
anfangs	43	43
nach 9 Wochen	94	45
MFP als F		
anfangs	950	980
nach 9 Wochen	730	910

Die pH-Wert-Profile beider Zusammensetzungen zeigten nach 9 Wochen Alterung bei 49°C nur einen geringen Anstieg. Nach der beschleunigten Alterung lagen die Werte für

6

gesamtlösliches Fluorid und MFP als F bei 820 ppm bzw. 730 ppm bezüglich des Produktes Beispiel 1 und bei 960 ppm bzw. 910 ppm bei Beispiel 2.

Die oben erwähnten Formulierungen können noch abgewandelt werden, indem beispielsweise andere Betaine wie Lauramidopropylbetain, Kokobetain und dergleichen anstelle des Kokosamidopropylbetains gemäss Beispiel eingesetzt werden. Analog können auch andere Reibmittel oder auch andere Fluorid enthaltende Verbindungen wie Natriumfluorid oder Kaliumfluorid anstelle des Natriummonofluorophosphats verwendet werden. Ebenso können auch anstelle des Benzethoniumchlorids Cetylpyridiniumchlorid oder andere quaternäre Ammoniumverbindung mit Zahnbelagverhindernder Wirkung eingesetzt werden. Letztlich kann auch anstelle von Natriumsaccharin Natriumcyclamat verwendet werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65