

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/45646 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/00 [DE/DE]; Gertrudisstrasse 2, 40229 Düsseldorf (DE). DUSCHEK, Nicole [DE/DE]; Jacob Kneip Strasse 61, 40595 Düsseldorf (DE). WÜLKNITZ, Peter [DE/DE]; Im Erlengrund 9, 42799 Leichlingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12657
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Dezember 2000 (13.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 61 936.0 22. Dezember 1999 (22.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEINEN, Hans, Theo
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, PL, SK, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:**  
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: MEANS FOR CLEANING TEETH

(54) Bezeichnung: ZAHNREINIGUNGSMITTEL

(57) **Abstract:** The invention relates to a means for cleaning teeth. The inventive means is present in the form of an aqueous, pasty or liquid dispersion comprising 10-30 wt. % of a combination of polishing means and 20-50 wt. % of means that keep moisture. The inventive means for cleaning teeth contain silicic acid and pumice stone powder in the weight ratio 10:(0.01-0.5) as polishing means. The cleaning capacity of the means for cleaning teeth is further improved by the very low portion of pumice stone powder without increasing the scratching effect. In a preferred embodiment, 1-12 wt. % of condensed phosphates of the group tripolyphosphate, pyrophosphate and trimetaphosphate in the form of alkali or ammonium salts are additionally contained.

(57) **Zusammenfassung:** Zahnreinigungsmittel in Form einer wäßrigen, pastösen oder flüssigen Dispersion mit 10-30 Gew.-% einer Poliermittelkombination und 20-50 Gew.-% Feuchthaltemitteln enthalten als Poliermittel Kieselsäuren und Bimsstein-Mehl im Gewichtsverhältnis 10 : (0,01-0,5). Durch den sehr niedrigen Anteil an Bimsstein-Mehl wird das Reinigungsvermögen der Zahnreinigungsmittel weiter verbessert, ohne dass die Kratzwirkung zunimmt. Bevorzugt sind zusätzlich 1-12 Gew.-% kondensierte Phosphate aus der Gruppe Tripolyphosphat, Pyrophosphat und Trimetaphosphat in Form von Alkali- oder Ammoniumsalzen enthalten.

WO 01/45646 A2

## „Zahnreinigungsmittel“

---

Die Erfindung betrifft ein Zahnreinigungsmittel in Form einer wäßrigen, pastösen oder flüssigen Dispersion mit einem Gehalt von 10-30 Gew.-% einer Poliermittelkombination und 20-50 Gew.-% an Feuchthaltemitteln, das als Poliermittel Kieselsäuren sowie einen relativ geringen Zusatz an Bimssteinmehl enthält, durch den die Reinigungswirkung beträchtlich erhöht wird.

Zahnpasten werden bei der täglichen Reinigung der Zähne durch Bürsten mit einer Zahnbürste angewendet. Die Zahnpasta soll in erster Linie die Reinigung der Zahnoberflächen von Speiseresten, Verfärbungen durch z.B. Tabak oder Tee und von den fest anhaftenden bakteriellen Zahnbelägen, der sogenannten Plaque, unterstützen. Dies geschieht hauptsächlich durch die in der Zahnpasta enthaltenen Poliermittel, in geringerem Maße auch durch die enthaltenen Tenside. Die Poliermittel müssen, um ihre Reinigungs- und Polierwirkung zu entfalten, eine gewisse Abrasivität gegenüber der Zahnoberfläche aufweisen. Es ist jedoch von größter Bedeutung, daß die Abrasivität gegenüber Zahnschmelz und Dentin auf niedrigen Werten gehalten wird, um eine Schädigung der Zahnoberfläche durch den täglichen Gebrauch der Zahnpasta zu vermeiden. Vor allem dürfen die verwendeten Poliermittel keine tiefen Kratzer auf der Zahnoberfläche verursachen. Erwünscht ist vielmehr eine Einebnung der ggf. vorhandenen Rauigkeit der Zahnoberfläche.

Aus DE 27 58 548 C2 waren Zahnpflegemittel mit einem Putzkörpergemisch aus einem Kieselsäurepoliermittel und einem calcinierten Aluminiumoxid als besonders wirksame Zahnreinigungsmittel bekannt. Zur Verminderung des Zahnschmelz-Abriebs wurde dort ein Zusatz von bestimmten anorganischen Elektrolytsalzen empfohlen. Trotzdem wurden nur äußerst hohe Dentinabriebwerte (RDA) und Schmelzabriebwerte (REA) im Bereich von 300 – 500 erreicht.

Aus DE 34 25 152 war eine Poliermittelkombination aus einem Kieselsäure-Poliermittel und einem schwach calcinierten Aluminiumoxid bekannt, mit welcher sich die Abrasivität bei guter Reinigungsleistung deutlich senken ließ. Aus DE 19 740 453 war bekannt, daß die Reinigungsleistung solcher Zahnpasten durch Zusatz eines kondensierten Phosphats aus der Gruppe Tripolyphosphat, Pyrophosphat oder Trimetaphosphat weiter gesteigert werden kann.

Es wurde nun überraschend festgestellt, daß durch den Zusatz sehr kleiner Mengen an Bimssteinmehl zu Zahnpasten auf Basis von Kieselsäurepoliermitteln die Reinigungswirkung noch einmal deutlich gesteigert werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zahnreinigungsmittel in Form von wäßrigen, pastösen oder flüssigen Dispersionen, die  
10-30 Gew.-% einer Poliermittelkombination,  
20-50 Gew.-% Feuchthaltemittel  
und als Poliermittel Kieselsäuren (a) und Bimssteinmehl (b) im Gewichtsverhältnis  
(a) : (b) = 10 : (0,01-0,5) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zahnpflegemittel weisen aufgrund der speziellen Poliermittelkombination ein hervorragendes Reinigungsvermögen auch gegenüber Zahnverfärbungen durch Tee und Nikotin auf. Gleichzeitig wird bei nur mäßigem Dentin- und Schmelzabrieb eine hohe Polierwirkung (Einebnung von Aufrauungen) erzielt. Trotz des Gehaltes an einer relativ harten Poliermittelkomponente, des Bimssteinmehls, weisen die erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel praktisch keine Kratzwirkung auf.

Geeignete Kieselsäure-Poliermittel sind z.B. Gelkieselsäuren, die durch Umsetzung von Natriumsilikatlösungen mit starken wäßrigen Mineralsäuren unter Ausbildung eines Hydrosols, Alterung zum Hydrogel, Waschen und Trocknen erzeugt werden. Erfolgt die Trocknung unter schonenden Bedingungen auf Wassergehalte von 15 – 35 Gew.-%, so werden sogenannte Hydrogelkieselsäuren erhalten, wie sie z.B. aus US 4,153,680 bekannt sind.

Durch Trocknung auf Wassergehalte von unterhalb 15 Gew.-% erfolgt eine irreversible Schrumpfung der vorher lockeren Struktur des Hydrogels zur dichten Struktur des sogenannten Xerogels. Solche Xerogelkieselsäuren sind z.B. in US 3,538,230 beschrieben.

Eine zweite, bevorzugt geeignete Gruppe von Kieselsäure-Poliermitteln sind die Fällungskieselsäuren. Diese werden durch Ausfällung von Kieselsäure aus verdünnten Alkalisilikat-Lösungen durch Zugabe von starken Säuren unter Bedingungen erhalten, bei welchen die Aggregation zum Sol und Gel nicht eintreten kann. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuren sind z.B. in DE-OS 25 22 486 und in DE-OS 31 14 493 beschrieben. Bevorzugt geeignet sind z.B. Fällungskieselsäuren, die eine mittlere Teilchengröße von 5 – 20  $\mu\text{m}$ , einen Siebrückstand 45 $\mu\text{m}$  von weniger als 1 Gew.-% und eine spezifische Oberfläche (BET) von 100 – 300  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

Bimsstein ist ein magnetisches Eruptivgestein, das beim raschen Erkalten von gasreicher Magma, insbesondere von saurer Magma, in der Anfangsphase der Eruption gebildet wird. Es handelt sich also um ein Naturprodukt aus Obsidian und Rhyolit in glasig erstarrtem Zustand und schwankender Zusammensetzung. Handelsübliches Bimssteinmehl, wie es für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet ist, enthält ca. 55-75 Gew. %  $\text{SiO}_2$ , 10-20 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie 5-15 Gew. % Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), 1-5 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Spuren von Mg- und Mn-Oxiden. Die Teilchengröße des Bimssteinmehls liegt bevorzugt unter 45  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt unter 15  $\mu\text{m}$ . Die Beispiele zeigen, daß die Reinigungswirkung durch den Zusatz von Bimssteinmehl insbesondere bei sehr niedrigen Zusatzmengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-% stark verbessert wird, während höhere Zusätze von mehr als 0,2 Gew.-% keine nennenswerte Verbesserung der Reinigungswirkung mehr bewirken. In einer bevorzugten Ausführung liegt das Gewichtsverhältnis von Kieselsäuren (a) zu Bimssteinmehl (b) daher bei (a) : (b) = 10:(0,01-0,1).

Eine weitere Steigerung der Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel wird durch einen Zusatz an kondensierten Phosphaten erreicht. In einer bevorzugten Ausführung enthalten die erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel zur Erhöhung der Reinigungswirkung in kondensiertes Phosphat, bevorzugt ein solches aus der

Gruppe Tripolyphosphat, Pyrophosphat oder Trimetaphosphat in Form eines Alkali- oder Ammoniumsalzes in einer Menge von 1-12 Gew.-%

Die kondensierten Phosphate sind in Form ihrer Alkalisalze, bevorzugt in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze enthalten. Die wäßrigen Lösungen dieser Phosphate reagieren aufgrund hydrolytischer Effekte alkalisch. Durch Säurezusatz wird der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zahnpflegemittel auf Werte von 7,5 – 9 eingestellt. Als Säuren können dabei z.B. Zitronensäure, Phosphorsäure oder saure Salze, z.B.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  verwendet werden. Man kann aber auch anteilig saure Salze der kondensierten Phosphate, also z.B.  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mitverwenden, um den gewünschten pH-Wert des Zahnpflegemittels einzustellen.

Es können auch Gemische verschiedener kondensierter Phosphate oder auch hydratisierte Salze der kondensierten Phosphate eingesetzt werden. Die spezifizierten Mengen von 2 – 12 Gew.-% beziehen sich jedoch auf die wasserfreien Salze. Bevorzugt ist als kondensiertes Phosphat ein Natrium- oder Kalium-Tripolyphosphat in einer Menge von 5 – 10 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel können zusätzlich zu den genannten Poliermittelkomponenten auch noch weitere Poliermittel, bevorzugt in Mengen von 1-10 Gew.-%, enthalten. Solche weiteren Polierkomponenten sind z.B. Calciumcarbonat, (Kreide), Dicalciumphosphat-dihydrat unlösliches Natriummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Hydroxylapatit, Aluminiumhydroxid, Natriumaluminiumsilikat (z.B. Zeolith A) oder teilchenförmige organische Polymere, z. B. Polymethacrylate.

Eine besonders bevorzugte Ausführung der Erfindung in Form eines Zahnreinigungsmittels mit noch weiter verbesserter Reinigungswirkung wird erhalten, wenn als Poliermittelkomponente zusätzlich ein Aluminiumoxid (c) im Gewichtsverhältnis von Kieselsäuren (a) zu Aluminiumoxid, (a) : (c) = 10:(0,1-2) enthalten ist.

Als Aluminiumoxid-Poliermittel eignet sich bevorzugt eine schwach calcinierte Tonerde mit einem Gehalt von wenigstens 10 Gew.-%, von  $\alpha$ -Aluminiumoxid verschiedener, sogenannter  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Modifikationen.

Geeignete schwach calcinierte Tonerden werden durch Calcination aus Aluminiumhydroxid hergestellt. Aluminiumhydroxid geht durch Calcination in das bei Temperaturen oberhalb 1200°C thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über. Die bei Temperaturen zwischen 400 und 1000°C auftretenden, thermodynamisch instabilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen bezeichnet man als Gamma-Formen (vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1974), Band 7, Seite 298). Durch Wahl der Temperatur und der Zeitdauer bei der Calcination kann man den Calcinationsgrad, d.h. die Umwandlung in das thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf beliebige Höhe einstellen. Man erhält durch schwache Calcination eine Tonerde mit einem Gehalt an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der um so niedriger ist, je höher die Calcinationstemperatur und je länger die Calcinationsdauer gewählt wird. Schwach calcinierte Tonerden unterscheiden sich von reinem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch eine geringere Härte der Agglomerate, eine größere spezifische Oberfläche und größere Porenvolumina.

Der Dentinabrieb (RDA) der erfindungsgemäß zu verwendenden schwächer calcinierten Tonerden mit einem Anteil von 10 – 50 Gew.-%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt nur 30 – 60 % des Dentinabriebs eines stark calcinierten, reinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gemessen in einer Standard-Zahnpaste mit 20 Gew.-% Tonerde als einzigem Poliermittel).

Im Gegensatz zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> läßt sich das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer wäßrig-ammoniakalischen Lösung von Alizarin S (1,2-Dihydroxy-9,10-anthrachinon-4-sulfonsäure) rot anfärben. Man kann den Grad der Anfärbbarkeit als Maß für den Calcinationsgrad bzw. für den Anteil an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer calcinierten Tonerde wählen :

Ca. 1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 ml einer Lösung von 2 g/l Alizarin S in Wasser und 3 Tropfen einer wäßrigen, 10 Gew.-%igen Lösung von NH<sub>3</sub> werden in ein Reagenzglas gegeben und kurz aufgekocht. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird anschließend abfiltriert, nachgewaschen, getrocknet und unter dem Mikroskop beurteilt oder farbmetrisch ausgewertet.

Geeignete, schwach calcinierte Tonerden mit einem Gehalt von 10 – 50 Gew.-%  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lassen sich nach diesem Verfahren schwach bis tief rosa anfärben.

Aluminiumoxid-Poliermittel verschiedener Calcinationsgrade, Mahlfeinheit und Schüttgewichte sind im Handel erhältlich, z.B. die „Poliertonerden“ der Firma Giulini-Chemie beziehungsweise ALCOA.

Eine bevorzugt geeignete Qualität „Poliertonerde P10 feinst“ weist eine Agglomeratgröße unter 20  $\mu\text{m}$ , eine mittlere Primärkristallgröße von 0,5 – 1,5  $\mu\text{m}$  und ein Schüttgewicht von 500 – 600 g/l auf.

Als Feuchthaltemittel können Sorbit, Xylit, Glycerin, Propylenglycol, Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von 400 – 2000 oder Gemische dieser Polyole enthalten sein. Bevorzugt ist als Feuchthaltemittel Sorbit in einer Menge von 25 – 40 Gew.-% enthalten.

Eine weitere Verbesserung der Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel kann man durch Zusatz eines geeigneten Tensids erzielen. Der Tensidzusatz kann auch zur Erzeugung eines Schaums beim Zähnebürsten, zur Stabilisierung der Poliermitteldispersion sowie zur Emulgierung oder Solubilisierung der Aromaöle erwünscht sein. Geeignete Tenside, die eine gewisse Schaumwirkung entfalten, sind die anionischen Tenside, z.B. Natriumalkylsulfate mit 12 – 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Diese Tenside weisen auch eine gewisse enzymhemmende Wirkung auf den bakteriellen Stoffwechsel des Zahnbelags auf. Weitere geeignete Tenside sind Alkalisalze, bevorzugt Natriumsalze, von Alkylpolyglycolethersulfat mit 12 – 16 C-Atomen in der linearen Alkylgruppe und 2 – 6 Glycolethergruppen im Molekül, von linearem Alkan-( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ )-sulfonat, von Sulfobernsteinsäuremonoalkyl-( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ )-estern, von sulfatierten Fettsäuremonoglyceriden, sulfatierten Fettsäurealkanolamiden, Sulfoessigsäurealkyl-( $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{16}$ )-estern, Acylsarcosinen, Acyltauriden und Acylisethionaten mit jeweils 8 – 18 C-Atomen in der Acylgruppe.

Auch zwitterionische und ampholytische Tenside können, bevorzugt in Kombination mit anionischen Tensiden, eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt zur Förderung der Reinigungswirkung ist aber der Einsatz nichtionogener Tenside. Geeignete nichtionische Tenside sind z.B. die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Fettsäuremonoglyceride, an Sorbitan-Fettsäuremonoester oder an Methylglucosid-Fettsäuremonoester. Die angelagerte Menge an Ethylenoxid sollte dabei so hoch sein, daß die Tenside wasserlöslich sind, d.h. es sollte wenigstens 1 g/l in Wasser bei 20°C löslich sein.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Tensiden sind die Alkyl-(oligo)-glycoside mit 8 – 16 C-Atomen in der Alkylgruppe und einem Oligomerisationsgrad des Glycosidrestes von 1 – 4. Alkyl-(oligo)-glycoside, ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind z.B. aus US-A-3,839,318, DE-A-20 36 472, EP-A-77 167 oder WO-A-93/10132 bekannt. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside ( $x = 1$ ), bei denen ein Monosaccharidrest glycosidisch an einen Fettalkohol mit 10 bis 16 C-Atomen gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad  $x$  bis 10 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Bevorzugt eignet sich als Alkyl-(oligo)-glycosid ein Alkyl-(oligo)-glucosid der Formel  $RO(C_6H_{10}O)_x-H$ , in der R eine Alkylgruppe mit 12 bis 14 C-Atomen ist und  $x$  einen Mittelwert von 1 bis 4 hat.

Insbesondere zur Solubilisierung der meist wasserunlöslichen Aromaöle kann ein nichtionogener Lösungsvermittler aus der Gruppe der oberflächenaktiven Verbindungen erforderlich sein. Besonders geeignet für diesen Zweck sind z.B. oxethylierte Fettsäureglyceride, oxethylierte Fettsäure-sorbitanpartialester oder Fettsäurepartialester von Glycerin- oder Sorbitan-Oxethylaten. Lösungsvermittler aus der Gruppe der oxethylierten Fettsäureglyceride umfassen vor allem Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an Mono- und Diglyceride von linearen Fettsäuren mit 12 bis 18 C-

Atomen oder an Triglyceride von Hydroxyfettsäuren wie Oxystearinsäure oder Ricinolsäure. Weitere geeignete Lösungsvermittler sind oxethylierte Fettsäuresorbitanpartialester; das sind bevorzugt Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an Sorbitanmonoester und Sorbitandiester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Ebenfalls geeignete Lösungsvermittler sind Fettsäurepartialester von Glycerin- oder Sorbitan-Oxethylaten; das sind bevorzugt Mono- und Diester von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und Anlagerungsprodukten von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin oder an 1 Mol Sorbit.

Die erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel enthalten bevorzugt als Lösungsvermittler für gegebenenfalls enthaltene Aromaöle Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol Ethylenoxid an gehärtetes oder ungehärtetes Ricinusöl (d.h. an Oxystearinsäure- oder Ricinolsäure-triglycerid), an Glycerin-mono- und/oder -distearat oder an Sorbitanmono- und/oder -distearat.

Als Geschmacksstoffe sind z.B. Süßungsmittel und/oder Aromaöle enthalten. Als Aromaöle kommen alle für Mund- und Zahnpflegemittel gebräuchlichen natürlichen und synthetischen Aromen in Frage. Natürliche Aromen können sowohl in Form der aus den Drogen isolierten etherischen Öle als auch der aus diesen isolierten Einzelkomponenten verwendet werden. Bevorzugt sollte wenigstens ein Aromaöl aus der Gruppe Pfefferminzöl, Krausenminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Zimtöl, Nelkenöl, Geraniumöl, Salbeiöl, Pimentöl, Thymianöl, Majoranöl, Basilikumöl, Citrusöl, Gaultheriaöl oder eine oder mehrere daraus isolierte synthetisch erzeugten Komponenten dieser Öle enthalten sein. Die wichtigsten Komponenten der genannten Öle sind z.B. Menthol, Carvon, Anethol, Cineol, Eugenol, Zimtaldehyd, Caryophyllen, Geraniol, Citronellol, Linalool, Salven, Thymol, Terpinen, Terpinol, Methylchavicol und Methylsalicylat. Weitere geeignete Aromen sind z.B. Menthylacetat, Vanillin, Jonone, Linalylacetat, Rhodinol und Piperiton.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zahnreinigungsmittel einen therapeutischen Wirkstoff zur Bekämpfung von Karies, Zahnstein, Parodontitis oder anderer Mund- oder Zahnerkrankungen enthalten. Ein bevorzugt enthaltener Wirkstoff ist

eine karieshemmende Fluorverbindung, bevorzugt aus der Gruppe der Fluoride oder Monofluorophosphate in einer Menge von 0,1 – 0,5 Gew.-% Fluor. Geeignete Fluorverbindungen sind z.B. Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Zinnfluorid, Natriummonofluorophosphat ( $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ), Kaliummonofluorophosphat oder das Fluorid einer organischen Aminoverbindung.

Bevorzugt geeignete therapeutische Wirkstoffe sind z.B. Antizahnstein-Wirkstoffe, aus der Gruppe der Organophosphonate wie 1-Azacycloheptan-2,2-diphosphonsäure (Na-Salz) oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (Na-Salz) oder antimikrobielle Plaque-Inhibitoren wie z.B. Hexachlorophen, Triclosan, Bromchlorophen, Phenylsalicylsäureester. Auch Stoffe, die eine remineralisierungsfördernde und den Verschluß von Dentalläsionen fördernde Wirkung haben, wie z.B. Dicalciumphosphat-dihydrat, bevorzugt in Kombination mit Magnesiumionen, können in den erfindungsgemäßen Zahnpasten enthalten sein.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Zahnpasten noch weitere Komponenten enthalten, die in Zahnpflegemitteln üblich sind und die erfindungsgemäßen Effekte nicht verringern. Solche üblichen Zusätze in Zahnpasten sind z.B.:

- weitere Poliermittel in kleineren Mengen von z.B. 1 – 5 Gew.-%, z.B. Calciumcarbonat (Kreide), Dicalciumphosphat-dihydrat, unlösliches Natriummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Hydroxyl-apatit, Aluminiumhydroxid, Natriumaluminiumsilikate (Zeolith A) oder teilchenförmige organische Polymere, z.B. Polymethacrylat,
- Pigmente, z.B. Titandioxid oder Zinkoxid,
- Farbstoffe
- pH-Stellmittel und Puffersubstanzen, z.B. Natriumcitrat oder Natriumbicarbonat, Natriumbenzoat,
- wundheilende und entzündungshemmende Stoffe wie z.B. Allantoin, Harnstoff, Panthenol, Azulen oder Kamillenextrakt,
- Konservierungsstoffe wie z.B. Sorbinsäure-Salze, p-Hydroxybenzoesäure-Ester.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern:

Beispiele:

Es wurden folgende Zahnpasten hergestellt:

	V	1	2	3	4
Zeodent® 113	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
Bimssteinmehl	-	0,05	0,10	0,20	0,50
Poliertonerde P10 feinst	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (Na-Tripolyphosphat)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Na F	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Na-Saccharinat	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
PHB-Methylester	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Titandioxid	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Cekol® 700H (CMC)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Sorbit (70%-ig)	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0
1,2-Propylenglycol	5,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Polyethylenglycol 400	-	2,0	2,0	2,0	2,0
Tagat R60	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Aromaöl	0,85	0,74	0,85	0,85	0,85
Wasser	38,86	38,81	38,76	38,66	38,66
<b>CRS (%)</b>	<b>78</b>	<b>94</b>	<b>92</b>	<b>82</b>	<b>79</b>

Es wurden folgende Handelsprodukte eingesetzt:

Zeodent® 113:

(Huber Chemicals)

Kieselsäure-Poliermittel

Mittlere Teilchengröße: 12 µm

Siebrückstand (45 µm): 1,0 % max

Spez. Oberfläche (BET): 150 m<sup>2</sup>/g

Bims, Type XXX:

(Voprena)

Bimssteinmehl

Teilchengröße

Siebrückstand (45 µm): 0 Gew.-%

Siebrückstand (15 µm): 8-18 Gew.-%

Siebrückstand ( 1 µm): 90-95 Gew.-%

Tagat® R60:  
(Goldschmidt)

Hydr. Rizinusöl + 60 Mol EO

Cekol® 700 H:  
(Metsae Serla)

Carboxymethylcellulose

Viskosität (2 %-ig): 600-1000 m·Pa·s (20°C)

### **Bestimmung der Reinigungswirkung (CRS)**

#### **Prüfmethode:**

Die Oberfläche von Rinderzähnen wurde konditioniert, unter definierten Bedingungen mit Tee eingefärbt und unter definierten Bedingungen mit der zu prüfenden Zahnpaste gereinigt. Die dabei erzielte Aufhellung wurde farbmetrisch untersucht und mit der Aufhellung verglichen, die mit einer Standard-Prüfpaste erhalten wurde.

#### **Probenvorbereitung**

Rinder-Schneidezähne wurden in Blöcke von 7 x 7 mm geschnitten und die Blöcke mit Wachs so auf Plexiglasquader (1 x 2,5 x 2,5 cm) montiert, daß nur die Schmelzoberfläche frei blieb. Die Schmelzoberfläche wurde poliert bis sie einheitlich glatt erschien.

#### **Probenkonditionierung**

Die montierten Zahnblöcke wurden nacheinander in 0,12 N Salzsäure (60 sec.), gesättigte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (120 sec.) und in 1 %ige Phytinsäure-Lösung (60 sec.) eingetaucht. Nach jeder Behandlung wurden die Proben mit entsalztem Wasser gespült und mit saugfähigem Papier trocken getupft. Die Zahnproben wurden dann in das Anschmutzungsgerät eingehängt und 5 Tage lang durch eine Lösung von schwarzem Tee von 20°C bewegt. Die Teelösung wurde durch Extraktion eines 1,5 g Teebeutels mit 300 g kochenden Wassers (10 Min.) zubereitet und zweimal täglich erneuert.

**Putzversuche**

Die montierten Zahnblöcke wurden dann in eine Grabenstetter V-8-Bürstmaschine eingebracht und in der Zahnpasten-Aufschlammung aus 20 g Paste und 40 g entsalztem Wasser mit Hilfe einer weichen Oral-B-Zahnbürste mit 150 g Anpreßdruck gebürstet. Als Putz-Standard wurde eine Aufschlammung von 10 g Calciumpyrophosphat in 50 g einer Carboxymethylcellulose-Quellung (0,5 % CMC, 10 % Glycerin, 89,5 % Wasser) verwendet. Die Reinigungswirkung dieses Standards wird als 100 %-Wert definiert.

**Messung der Reinigungswirkung**

Die Messungen der Aufhellung wurden mit Hilfe eines Dr. Lange Farbdifferenz-Meßgeräts (Typ Micro Color (DC 8334)) gemäß der Deutschen Industrienorm DIN 5033 durchgeführt. Es wurde eine Xenon-Lampe verwendet, die Normallicht D 65, entsprechend dem Tageslicht erzeugt. Als Farbstandard diente Bariumsulfat.

Es wurden zweifache Messungen eines kreisförmigen Bereiches von 7 mm Durchmesser auf der Probenoberfläche durchgeführt. Für jede Zahnpastenprobe wurden 8 angefärbte Zahnproben verwendet und Mittelwerte gebildet. Als Prüfparameter wurde das nach DIN 5033 festgelegte Inkrement Y verwendet, das als Maß für die Helligkeit einer Farbe gilt.

Die Helligkeitsmessung erfolgte nach jeweils 1000 Bürsthüben. Die Reinigungswirkung CRS (cleaning ratio soft) ergibt sich aus

$$\text{CRS [ \% ]} = \frac{\text{mittleres Inkrement Y Test-Paste}}{\text{mittleres Inkrement Y Putzstandard}} \cdot 100 \text{ [ \% ]}$$

Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Patentansprüche

1. Zahnreinigungsmittel in Form einer wäßrigen, pastösen oder flüssigen Dispersion mit einem Gehalt von  
10-30 Gew.-% einer Poliermittelkombination und  
20-50 Gew.-% Feuchthaltemitteln  
dadurch gekennzeichnet, daß als Poliermittel Kieselsäuren (a) und Bimsstein-Mehl (b)  
im Gewichtsverhältnis (a) : (b) = 10:(0,01-0,5) enthalten sind.
2. Zahnreinigungsmittel und Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der  
Reinigungswirkung ein kondensiertes Phosphat aus der Gruppe Tripolyphosphat,  
Pyrophosphat oder Trimetaphosphat in Form eines Alkali- oder Ammoniumsalzes in  
einer Menge von 1-12 Gew.-% enthalten ist.
3. Zahnreinigungsmittel und Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich  
als Poliermittelkomponente ein Aluminiumoxid (c) im Gewichtsverhältnis von  
Kieselsäuren zu Aluminiumoxid (a):(c) = 10 :(0,1-2) enthalten ist.
4. Zahnreinigungsmittel nach einen der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Aluminiumoxid eine schwach calcinierte Tonerde mit einem Gehalt von wenigstens 10  
Gew.-% von Alpha-Aluminiumoxid verschiedener  $Al_2O_3$ -Modifikationen enthalten ist.
5. Zahnreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Feuchthaltemittel Sorbit in einer Menge von 25 – 40 Gew.-% enthalten ist.
6. Zahnreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 – 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
als kondensiertes Phosphat 5 – 10 Gew.-% Natrium- oder Kalium-Tripolyphosphat  
enthalten ist.
7. Zahnreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 – 6, dadurch gekennzeichnet, daß  
als Kieselsäurepoliermittel eine Fällungskieselsäure mit einer Teilchengröße von 5 – 20  
 $\mu m$  und einer spezifischen Oberfläche (BET) von 100 – 300 g/l enthalten ist.

8. Zahnreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 – 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fluorverbindung, bevorzugt aus der Gruppe der Fluoride oder Monofluorophosphate in einer Menge von 0,1 – 0,5 Gew.-% Fluor enthalten ist.
9. Zahnreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß Antizahnsteinwirkstoffe aus der Gruppe der Organophosphonate mit/oder antimikrobielle Plaque-Inhibitoren, insbesondere Triclosan, enthalten sind.