



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 58588
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 03 1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ A 61 K 7/18

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2878/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.10.74
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	02.10.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	04.04.75
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	28.11.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	03.10.73
Englanti-England(GB) 46203/73 Toteennäytetty- Styrkt	

(71) Unilever N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-
Holland(NL)

(72) Max Block, Surbiton, Surrey, Kumud Shirley Morton, Whitton, Middlesex,
Englanti-England(GB)

(74) Leitzinger Oy

(54) Geelin muodossa oleva kirkas hammastahna ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Visuellt klar tandkräm i gelform och förfarande för dess framställning

Tämän keksinnön kohteena on geelin muodossa oleva kirkas hammastahna, joka sisältää kiinteänä hioma-aineena silikakserogeelia, sakeutusaineena synteettistä hektoriittia ja fluoripitoista ainetta sekä menetelmä tällaisen hammastahnan valmistamiseksi.

Monet hammastahnat ovat ulkonäöltään sameita tai himmeitä, esim. valkoisia ja on pyritty parantamaan ulospuristetun hammastahnanauhan ulkonäköä, jota kuluttaja käyttää hampaan puhdistuksessa. Eräs tällainen yritys, joka on koettu erityisen yleiseksi, on läpinäkyvän hammastahnan kehittäminen, joka silminnähtävästi on kirkas myöskin silloin, kun se sisältää silikakserogeelia hioma-aineena.

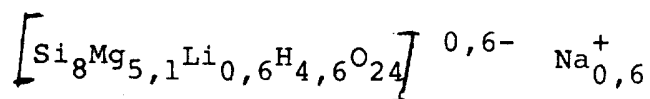
Jotta säilytettäisiin tällaisen ulkonäöltään kirkkaan hammastahnan haluttu rakenne ja tiksotrooppinen ominaisuus, niin silikakserogeelia tai pyrogeenista piidioksidia voidaan käyttää paksunnos- ja geeliytymisaineena. Tällaisia hammastahnoja selitetään US-patenttijulkaisussa 3,538,230.

Kuitenkin tällaiset piidioksidi paksunnos- ja geeliytymisaineet pyrkivät olemaan kalliita ja sen vuoksi taloudelliselta kannalta on mielenkiintoa toisenlaisiin paksunnos- ja geeliytymisaineisiin, ja niitä

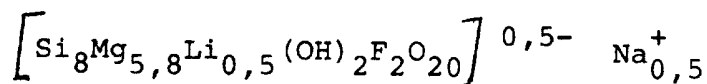
on tutkittu. Eräs tällainen halvempien paksunnos- ja geeliytymisaineiden ryhmä on synteettiset hektoriitit, jotka ovat osoittautuneet olevan sopivia niin, että voidaan saavuttaa hyvät paksunnos- ja geeliytymisominaisuudet. Kuitenkin hammastahnat sisältäen sekä silikakserogeelia ja synteettistä hektoriittia tavallisesti huonontuvat varastoinnissa, erityisesti lämpötiloissa yli 20°C niin, että ulospuristetun nauhan ulkonäön pinta voi näyttää himmeältä ja karhealta ja itse nauha voi omata kokkareisen rakenteen.

Nyt olemme havainneet, että nämä ongelmat voidaan välttää järjestämällä tällaisiin hammastahnoihin monofluorifosfaattia niin, että huonevat muutokset varastoinnissa, esim. kuuteen kuukauteen saakka 50°C:ssa, eivät ilmene, ja ulospuristettu hammastahnauha säilyttää kirkkaan ja selvän ulkonäön ja tasaisen pehmeän rakenteen. Olemme myös vahvistaneet kuluttajakokeilla, että nämä ominaisuudet kaikki saavat suurta kannatusta käyttäjän taholta, kun taas muut tällaiset hammastahnat omaten ei-toivottuja ominaisuuksia, jotka ilmenevät monofluorifosfaatin ollessa poissa, eivät ole suosittuja. On myös selvää kuluttajakokeistamme se, että hammastahnasta tulee edullisesti olla vapaa näkyvistä osasista ja muista kasautumista, kuten salpautuneista kaasukuplista.

Tämän keksinnön mukaiselle hammastahnalle on tunnusomaista se, että silikakserogeelin keskimääräinen hiukkasläpimitta on 2 - 30 µm ja pinta-ala on suurempi kuin 250 m²/g ja muodostaa 5 - 50 painoprosenttia hammastahnasta että, synteettinen hektoriitti on synteettinen kompleksisavi, jonka yleiskaava on:



tai



ja muodostaa 0,5 - 4 painoprosenttia hammastahnasta ja fluoripitoinen aine on monofluorifosfaatti, joka muodostaa 0,1 - 2,5 painoprosenttia hammastahnasta, jolloin hammastahna mahdollisesti vielä sisältää 0,1 - 4 paino-% kloroformia.

Erityisen sopivia silikakserogeelituotteita ovat "SYLOID 63",

"SYLOID 65" ja "SYLOID 74", (Davison Chemical Division of WR Grace and Company), ja "GASIL 200" ja "GASIL 35", (Joseph Crosfield & Sons).

Silikakserogeeli muodostaa 5 - 50 %, edullisesti 8 - 30 % ja edullisimmin 10 - 25 % hammastahnan painosta.

Synteettisiä hektoriittejä myy laporte Industries Limited tavaramerkillä "LAPONITE"; esimerkkejä ovat "LAPONITE CP", "LAPONITE SP", "LAPONITE D" ja "LAPONITE XLG". Joidenkin näiden aineiden käyttö hammastahnoissa selitetään esim. brittiläisessä patentissa 1,305,353, jossa niiden koostumusta ja luonnetta kuvataan edelleen.

Esimerkkejä hektoriiteista, joissa fluoridi korvaa jonkin hydroksyylin edellä olevassa yleisessä kaavassa ovat "LAPONITE B" ja "LAPONITE S". Tämän kaavan muunnoksia selitetään US-patentissa 3,586,478.

Vesiliukoista monofluorifosfaattia käytetään tämän keksinnön mukaisissa hammastahnoissa, ja se voi olla alkalimetallisuola, joka on sopiva aikaansaamaan monofluorifosfaatti-ionien lähteen. Edullisesti käytetään natriummonofluorifosfaattia.

Tämän keksinnön mukaiset hammastahnat voivat myös haluttaessa sisältää kloroformia, jotta edistetään tai muunnetaan hammastahnan tuoksua tai aromia. Käytössä kloroformin määrän tulee olla 0,1 - 4 %, edullisesti 0,5 - 2 % hammastahnan painosta.

Tämän keksinnön mukainen hammastahna voi myös sisältää erilaisia va-

linnaisia lisäaineita, esim. saippuaa tai synteettistä puhdistusainetta vaahtoineena; aromiaineita; puskuriaineita; makeutusaineita, kuten sakkariinia; kostutusaineita; antiseptisiä aineita; ja väriaineita.

Hammastahna voi sisältää kostutusainetta ja sideainetta määrissä, joka antaa hammastahnalle pehmeän rakenteen ja hyvän juoksevuuden. Glyserolia ja sorbitolia suositellaan kostutusaineina, mutta muita esim. propyleeniglykolia ja polyetyleeniglykolia, erityisesti polyetyleeniglykoli 400, voidaan myös käyttää. Esimerkkejä sopivista sideaineista, joita voidaan käyttää, on traganttikumi, natriumkarboksimeetyyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa, karrageeni ja sen johdannaiset, tärkkelysjohdannaiset ja Johanneksenleipäpuun kumi. Korkean molekyylipainon omaavia polyetyleeniglykoleja, esim. polyetyleeniglykoli 1500 tai 1540, voidaan haluttaessa käyttää parantamaan vesidispersiota, nähtävissä olevaa kirkkautta ja lopullisen tuotteen rakennetta.

Myös tämän keksinnön mukaisiin hammastahnakoostumuksiin voidaan lisätä ennakolta suojaavia tai terapeuttisia aineita, kuten germisidejä, antibiootteja, kokoonvetäiviä aineita ja muita fluoria sisältäviä yhdisteitä. Näistä tyypillisiä esimerkkejä ovat tyrotrysiini, klorofylliinit, heksaklorofeeni, sarkosidit, astringenttisuolat ja vesiliukoiset ionisoituvat fluoria sisältävät yhdisteet, muut kuin monofluorifosfaatti, kuten stannofluoridi.

Tällaisia ennakolta ehkäiseviä tai terapeuttisia aineita voidaan käyttää edullisissa määrin normaalisti vaihdellen noin 0,01 - 2 painoprosenttia hammastahnasta.

Kostutusaineita voidaan yleensä käyttää määrissä noin 5 - 70 %, sideaineita noin 0,5 - 30 %, aromiaineita noin 0,1 - 5 %, vaahtoineita noin 0,01 - 6 %, puskuriaineita noin 0,02 - 10 % ja antiseptisiä aineita noin 0,01 - 2 % hammastahnainnosta.

Tämän keksinnön mukaisten hammastahnojen muodostamisessa ja valmistuksessa on tarpeellista jättää pois aineet, jotka lopputuotteessa ovat näkyviä erillisinä osasina, ja jättää pois esim. ilmanpoistovaiheessa ilman tai muun kaasun sulkeutumakuplat. Tämä on vastoin ehdotusta, joka sisältyy brittiläiseen patenttiin 1,304,090, jossa kaasun liikkumattomia kuplia on harkitusti järjestetty näkyvän kirk-

kaaseen hammastahnaan.

Tämän keksinnön mukaiset hammastahnat voidaan valmistaa eri tavoin. Edullisen menetelmän mukaisesti synteettistä hektoriittia dispergoidaan ensin sekoittamalla tai hämmentämällä vähintään osassa kostutusainetta yhdessä riittävän vesimäärän kanssa, jolloin saavutetaan tehokas dispersio. Yleensä on tarpeellista lämmittää dispersio esim. lämpötilaan 30 - 90°C ennen jäädytystä ja sitten kuljettaa kolloidimyllyn kautta, jotta varmistetaan se, että kaikki dispersoidun hektoriitin koostumat on rikottu.

Siten saatu ilmastoitu geeli voidaan sitten sekoittaa tyhjän alaisena salpautuneen ilman poistamiseksi ennen muiden aineiden huolellista lisäystä. Lisä-ilmanpoisto voi olla tarpeellinen. Lopuksi voi olla tarpeellista säätää koostumuksen vesimäärää, jotta saadaan ihanteellinen nähtävissä oleva kirkkaus ja selvyys. On huomattava, että hiukan vettä voi tavallisesti olla läsnä joissakin käytetyissä lisäaineissa, esim. kostutusaineessa, ja että joissakin tapauksissa ei ole tarpeellista lisätä vettä erillisenä aineena. Yleensä on huomattava, että veden kokonaismäärä muodostaa 15 - 30 painoprosenttia hammastahnasta mutta todellinen läsnäoleva määrä kussakin hammastahnassa riippuu käytetyn silikakserogeelin, synteettisen hektoriitin ja kostutusaineen tarkasta luonteesta ja määrästä. Sopiva vesimäärä voidaan siten määritellä kullekin hammastahnalle yksinkertaisella kokeella.

Keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Näöltään kirkas hammastahna valmistettiin seuraavista aineista:

	Paino-%
Glyseröli	15,0
Sorbitoli	41,0
Silikakserogeeli (GASIL 200)	14,0
Synteettinen hektoriitti (LAPONITE CP)	2,0
Puhdistusaine	1,2
Makeutusaine	0,2
Väriaine (vesipit. 4 %)	0,3
Natriumhydroksidi	0,15
Natriummonofluorifosfaatti	0,8
Kloroformi	0,8
Aromiaine	1,0
Vesi	Lisäys 100:aan

Hammastahna valmistettiin seuraavalla tavalla:

(i) LAPONITE dispersoitiin korkeanopeuksisella sekoittajalla glyserolin ja sorbitolin sekoituksessa yhdessä vähäisen veden kanssa.

(ii) Siten saatu suspensio kuumennettiin lämpötilaan 80°C 2 tunnin ajan ja sekoitusta jatkettiin käyttäen alhaisen nopeuden sekoittajaa. Sitten suspensio jäähdytettiin.

(iii) Jäähdytetty suspensio kuljetettiin kolloidimyllyn kautta kaikkien LAPONITE-koostumien jauhamiseksi, jotka eivät olleet hyvin dispersoituneet.

(iv) Saatu ilmaa sisältävä geeli ilmapoistettiin sekoittamalla vähäisesti tyhjiössä ja sitten suolat, makeutusaineet ja väriaineet lisättiin yhdessä silikakserogeelin kanssa ja jälleen sekoituksesta poistettiin ilma vähäisellä hämmennyksellä tyhjiössä.

(v) Lopuksi jäljellä olevat aineet mukaanlukien puhdistusaine ja aromiaine lisättiin yhdessä vähäisen veden kera säätämään taitekerrointa, että saadaan hammastahna, joka on näöltään kirkas.

(vi) Siten saatu hammastahna pakattiin lopuksi alumiiniputkiin.

Tämä hammastahna osoittautui pysyväksi ominaisuuksiltaan ja loistavan laatuiseksi myös varastoinnin jälkeen 50°C:ssa 6 kuukauden aikana.

Ulospuristettu nauha omasi kirkkauden, kiiltävän pintanään, ja se oli nähtävissä olevan selvä ja vapaa näkyvistä osasista ja sulkeutuneista kaasukuplista ja rakenne oli tasainen ja pehmeä.

Vertailun vuoksi samanlainen hammastahna valmistettiin lukuunottamatta sitä, että jätettiin pois monofluorifosfaatti ja kompensoitiin glyserolin määrä lisätyksi arvoon 15,8 painoprosenttia. Tämä hammastahna vaikkakin alkuaan hyvänlaatuisena nopeasti huononi varastoinnissa yhden kuukauden aikana 50°C:ssa ja antoi tuotteen, joka ulospuritettuna nauhana oli himmeä, ulkonäöltään karhea ja möhkälemäinen rakenne.

Esimerkki 2

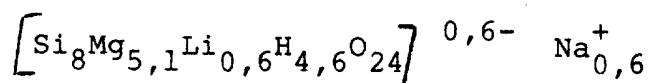
Näöltään kirkas hammastahna valmistettiin esimerkissä 1 selitetyllä tavalla seuraavista aineista:

	Paino-%
Sorbitoli	56,0
Silikakserogeeli (GASIL 200)	14,0
Synteettinen hektoriitti (LAPONITE CP)	2,0
Puhdistusaine	1,5
Makeutusaine	0,2
Väriaine (vesipit. 4 %)	0,3
Natriumhydroksidi	0,15
Natriummonofluorifosfaatti	0,8
Aromiaine	1,0
Vesi	Lisäys 100:aan

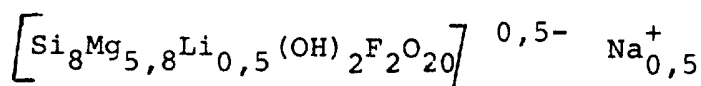
Tämä hammastahna omasi miellyttävimmän kirkkauden ja selvän ulkonäön puristettuna nauhana ulos. Tämä ominaisuus oli edelleen selvä ja ilmeinen kuuden kuukauden varastoinnin jälkeen 50°C:ssa. Ulospuristettu nauha oli myös pehmeä, tasainen rakenteeltaan ja vapaa kockareista sekä se oli myöskin täysin kirkas ja vapaa näkyvistä osasista ja muista sulkeutumista.

Patenttivaatimukset

1. Geelin muodossa oleva kirkas hammastahna, joka sisältää kiinteänä hioma-aineena silikakserogeelia, sakeutusaineena synteettistä hekto-riittia ja fluoripitoista ainetta, joka hammastahna on vapaa näkyvis-tä osasista ja kaasukuplista, t u n n e t t u siitä, että silika-kserogeelin keskimääräinen hiukkasläpimitta on 2 - 30 μm ja pinta-ala on suurempi kuin 250 m^2/g ja muodostaa 5 - 50 painoprosenttia hammastahnasta, että synteettinen hekto-riitti on synteettinen komplek-sisavi, jonka yleiskaava on:



tai

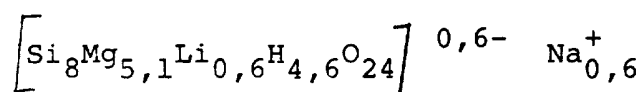


ja muodostaa 0,5 - 4 painoprosenttia hammastahnasta ja fluoripitoi-nen aine on monofluorifosfaatti, joka muodostaa 0,1 - 2,5 painopro-senttia hammastahnasta, jolloin hammastahna mahdollisesti vielä si-sältää 0,1 - 4 paino-% kloroformia.

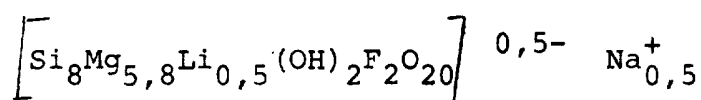
2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen kirkkaan hammastahnan valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että synteettinen hekto-riitti dispergoidaan kostutusaineeseen yhdessä riittävän vesimäärän kanssa tehokkaan dispersion aikaansaamiseksi, dispersio kuumennetaan lämpötilassa 30 - 90°C ja sekoittaen lisätään näin saatuun geeliin silikakserogeeli hioma-ainetta, veteen liukenevaa monofluorifosfaat-tia ja muita ainesosia tyhjössä ilman poistamiseksi.

Patentkrav

1. Visuellt klar tandkräm i gelform, som innehåller som fast slipmedel silikaxerogel, som förtjockningsmedel syntetisk hektorit och en fluoirhaltig förening, vilken tandkräm är fri från synliga partiklar och gasbubblor, k ä n n e t e c k n a d därav, att silikaxerogelens genomsnittliga partikeldiameter är 2 - 30 µm och yttinnehållet är större än 250 m²/g och utgör 5 - 50 viktprocent av tandkrämen, att den syntetiska hektoriten är en syntetisk komplexlera med den allmänna formeln:



eller



och utgör 0,5 - 4 viktprocent av tandkrämen och det fluorhaltiga ämnet är monofluorfosfat, som utgör 0,1 - 2,5 viktprocent av tandkrämen, varvid tandkrämen eventuellt ännu innehåller 0,1 - 4 vikt-% kloroform.

2. Förfarande enligt patentkravet 1 för framställning av en klar tandkräm, k ä n n e t e c k n a t därav, att den syntetiska hektoriten dispergeras i fuktmedlet tillsammans med en tillräklig mängd vatten för erhållande av en effektiv dispersion, denna upphettas till 30 - 90°C och till det så erhållna gelet sättes under omrörning silikaxerogelslipmedel, vattenlöslig monofluorfosfat och andra beståndsdelar vid vakuum för avlägsnande av luft.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 2719/72, 2875/72 (A 61 K 7/16).