

(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

14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/005106 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61Q 11/00 (2006.01) A61K 8/81 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/062109

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2015 (01.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 213 158.8 7. Juli 2014 (07.07.2014) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: MIEHLICH, Kristin; Am Walde 10, 42119
Wuppertal (DE). DUSCHEK, Nicole; Jakob-Kneip-Str.
61, 40595 Düsseldorf (DE). ARIANS, Daniela;
Ruhrtalstraße 26, 45239 Essen (DE).

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

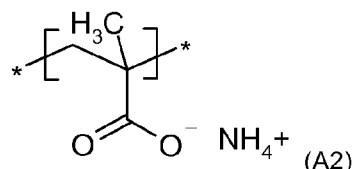
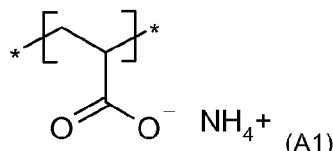
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

(54) Title: ORAL AND DENTAL CARE AND CLEANING PRODUCTS WITH ACTIVE AGENT DEPOSITION

(54) Bezeichnung : MUND- UND ZAHNPFLEGE- UND REINIGUNGSMITTEL MIT WIRKSTOFFDEPOSITION



(57) Abstract: The invention relates to oral and dental care and cleaning products which contain, based on their weight, 0.1 to 5 wt. % of copolymer(s), said copolymer(s) comprising at least one structural unit of formula (A1) and/or at least one structural unit of formula (A2), and allow effective cleaning, the reduction of plaque and whitening as well as prevent new discolorations as long as possible. In addition, the antibacterial effect of the products according to the invention is longer-lasting than the known products.

(57) Zusammenfassung: Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel, die - bezogen auf ihr Gewicht - 0,1 bis 5 Gew.-% Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2) enthalten, ermöglichen eine effektive Reinigung, Plaquereduktion und Aufhellung und verhindern dabei neue Verfärbungen möglichst lange. Auch die antibakterielle Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel ist länger anhaltend als die bekannter Mittel.

WO 2016/005106 A1

"Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel mit Wirkstoffdeposition"

Die Erfindung betrifft Mund- und Zahnpflegemittel mit einer Wirkstoffkombination zur schonenden und effektiven Reinigung der Zähne.

Viele Menschen wünschen sich weiße Zähne und empfinden dunkle oder verfärbte Zähne als kosmetisch inakzeptabel. Die Aufrechterhaltung der natürlichen Zahnfarbe ist jedoch trotz regelmäßiger Dentalhygiene nicht immer erfolgreich. Ernährungsgewohnheiten oder Rauchen können zu Zahnverfärbungen führen. Ebenso führt die Besiedlung der Zahnoberfläche mit Bakterien (Plaque) zu Verfärbungen.

Eine Reihe von technischen Lösungen zur Entfernung oder Aufhellung von Zähnen wurde entwickelt. Zur Aufhellung/Bleichen kommt vor allem Peroxid zum Einsatz. In professionellen Bleichprodukten wird Peroxid in hohen Konzentrationen eingesetzt, während der Einsatz in Kosmetikprodukten zur Mund- und Zahnpflege auf 0,1% Peroxid beschränkt ist. Peroxid in dieser Konzentration hat nur eine eingeschränkte aufhellende Wirkung und kann Verfärbungen der Zähne oft nicht im gewünschten Maß beseitigen.

Eine weitere Möglichkeit zur Aufhellung der Zähne besteht in der effektiven Entfernung von Zahnbelägen, welche die Zähne dunkler aussehen lassen. Diese Methode der Zahnaufhellung wird auch als „Natural Whitening“ beschrieben. Eine hohe Reinigungsleistung wird am besten erreicht durch Putzkörper, zum Beispiel Silica, Alumina oder Calciumcarbonat in Kombination mit einem Tensid. Leider weisen Zahncremes mit einem effektiven System aus einem oder mehreren Putzkörpern häufig auch eine hohe Abrasivität auf, führen also zu einem gewissen, wenn auch sehr geringem Abrieb der Zahnoberfläche. Dies kann sich insbesondere dann nachteilig auswirken, wenn das Enamel eines Zahnes ohnehin dünn ist, wie dies bei Personen mit empfindlichen Zähnen der Fall ist. Oft treten bei Personen mit empfindlichen Zähnen auch freiliegende Zahnhälse auf, also Partien des Zahnes in unmittelbarer Nähe zum Zahnfleisch, an denen kein Enamel als Schutzschicht vorhanden ist und das darunter liegende Dentin frei liegt.

Zudem bildet sich sofort nach dem Zähneputzen auf dem Zahnmateriale eine Eiweißschicht (Pellicle) auf der sich die Plaque aufbaut bzw. Verfärbungen anlagern.

Es besteht daher ein Bedarf an Zahnpasten, die eine effektive Reinigung und Aufhellung bewirken aber dabei gleichzeitig einen Langzeiteffekt bewirken, d.h. die Bildung neuer Plaque und damit neuer Verfärbungen möglichst lange verhindern bzw. verringern. Gleichzeitig sollte eine möglichst lange antibakterielle Wirkung erzielt werden. Zudem sollten weitere Zusatznutzen inkorporiert werden können, beispielsweise die Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes der Zähne durch Bleichen oder durch Fixierung blauer Farbstoffe und/oder Pigmente auf der Zahnoberfläche oder Verlängerung der Kariesprophylaxe oder des Zahnfleischschutzes.

Die Fixierung von Farbstoffen auf der Zahnoberfläche mittels Polymeren zur Erzielung eines weißeren Erscheinungsbildes ist z.B. aus der WO2005/077326 A1 bekannt. Diese Schrift beschreibt ein System aus filmformenden Polymer mit Farbstoff zur temporären Einfärbung von Zähnen. Das

dort beschriebene Produkt muß direkt auf die Zähne appliziert werden und dort verbleiben. Die Anwendung ist für den Konsumenten umständlich und zeitaufwändig.

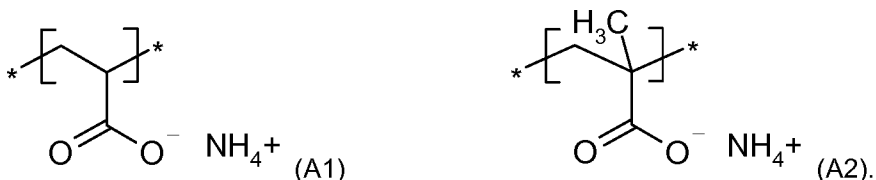
Die EP 1 935 395 A1 beschreibt den Effekt im b^* -Wert für eine Kombination aus nicht filmbildenden Polymeren und blauen Pigmenten. Die Pigmente sollen auf der Zahnoberfläche verbleiben und dort mit der gelblichen Grundfärbung einen weißeren Gesamteindruck vermitteln. Pigmente weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie nicht in jedem Produkt stabil formulierbar sind. Zudem besteht die Gefahr, daß Textilien, Keramik und andere Materialien durch Pigmente eingefärbt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Zubereitungen zur Mund- und Zahnpflege und –reinigung bereitzustellen, die eine effektive Reinigung, Plaquereduktion und Aufhellung bewirken und dabei neue Verfärbungen möglichst lange verhindern bzw. verringern. Auch die Antibakterielle Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel sollte länger anhaltend sein als die bekannter Mittel.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich bestimmte Polymere besonders dazu eignen, die verschiedensten Aktivstoffe an die Zahnoberfläche und das Zahnfleisch zu binden. In ihrer Wirkung sind sie einerseits den aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren überlegen, andererseits sind sie universeller einsetzbar, da sie neben Farbstoffen eine Vielzahl anderer Substanzen fixieren können.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mund- und Zahnpflege- und –reinigungsmittel, enthaltend – bezogen auf ihr Gewicht –

- a) 0,1 bis 5 Gew.-% Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2)



Mund- und Zahnpflegemittel sowie Mund- und Zahnreinigungsmittel im Sinne der Erfindung sind Mund- und Zahnpulver, Mund- und Zahnpasten, flüssige Mund- und Zahncremes, Mund- und Zahnpülungen sowie Mund- und Zahngele. Bevorzugt geeignet sind Zahnpasten und flüssige Zahnreinigungsmittel. Hierzu können die Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel z.B. in Form von Zahnpasten, flüssigen Zahncremes, Zahnpulvern, Mundwässern oder gegebenenfalls auch als Kaumasse, z. B. als Kaugummi, vorliegen. Bevorzugt liegen sie jedoch als mehr oder weniger fließfähige oder plastische Zahnpasten vor, wie sie zur Reinigung der Zähne unter Einsatz einer Zahnbürste verwendet werden. Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Mundspüllösungen und Mundwasser, die zum Ausspülen der Mundhöhle verwendet werden.

Als ersten wesentlichen Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bezogen auf ihr Gewicht 0,1 bis 5 Gew.-% Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2).

Gemäß obiger Formeln und allen folgenden Formeln steht eine chemische Bindung, die mit dem Symbol * gekennzeichnet ist, für eine freie Valenz des entsprechenden Strukturfragments. Vorzugsweise wird/werden das/die Copolymer(e) a) innerhalb engerer Mengenbereiche eingesetzt. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,15 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 – 2,75 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,5 – 2,5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2) enthalten.

Copolymere a) können Polymere von Ammoniumacrylat mit anderen Monomeren, Polymere von Ammoniummethacrylat mit anderen Monomeren und/oder Polymere von Ammoniumacrylat mit Ammoniummethacrylat und mit anderen Monomeren sein. Andere Monomere sind vorzugsweise ausgewählt aus Acrylsäure, Natriumacrylat, Methacrylsäure, Natriummethacrylat, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Styrol, Vinylpyrrolidon, Maleinsäure, deren Salzen und Estern, Vinylacetat oder Methylvinylether.

Außerordentlich bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare Copolymere sind Copolymere, die jeweils ausschließlich aus folgenden Monomeren aufgebaut sind:

- Ammoniumacrylat und Acrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäurepropylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäurepropylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäureisopropylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäureisopropylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäurepropylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäurepropylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäureisopropylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureisopropylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure;

- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäurepropylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäurepropylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureisopropylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureisopropylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäuremethylester und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;

- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester und Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;

Äußerst bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und –reinigungsmittel sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,15 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 – 2,75 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,5 – 2,5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% Copolymer(e) aus der Gruppe der Copolymere, die jeweils ausschließlich aus folgenden Monomeren aufgebaut sind:

- Ammoniumacrylat und Acrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure;

- Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;
- Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;

enthalten.

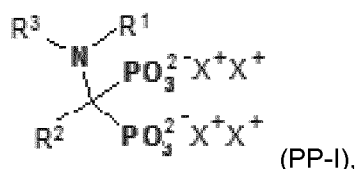
Es hat sich gezeigt, daß Copolymere a) eines bestimmten Molmassenbereiches in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders wirksam sind. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, daß das/die Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2), Molmassen von 500.000 bis 5.000.000 Dalton, vorzugsweise von 600.000 bis 4.000.000 Dalton, weiter bevorzugt von 700.000 bis 3.000.000, noch weiter bevorzugt von 800.000 bis 2.000.000 Dalton und insbesondere von 900.000 bis 1.500.000 Dalton aufweist/aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich aufgrund des Einsatzes des/der genannten Copolymers/Copolymere hervorragend, um weitere Zusatznutzen in die Mittel zu inkorporieren, beispielsweise die Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes der Zähne durch Bleichen oder durch Fixierung blauer Farbstoffe und/oder Pigmente auf der Zahnoberfläche oder Verlängerung der Kariesprophylaxe oder des Zahnfleischschutzes.

Aus diesem Grunde ist es bevorzugt, solche Stoffe in die erfindungsgemäßen Mittel zu inkorporieren, die sich mit Hilfe der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere besonders nachhaltig auf der Zahnoberfläche und im Mundraum fixieren lassen und durch den Gehalt der Mittel an diesen Polymeren deutlich wirkverstärkt gegenüber Mitteln, die diese Polymere nicht enthalten, sind.

Danz besonders bevorzugte fixierbare Inhaltsstoffe sind nachstehend beschrieben. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen weiteren Inhaltsstoff aus der Gruppe

- der blauen Farbstoffe und/oder
- der Verbindungen der Formel (PP-I)



worin

R^1 für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R^2 und R^3 , jeweils unabhängig voneinander, für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder R^2 und R^3 eine cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe von N, O und S, bilden, und

X^+ unabhängig voneinander für H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$, $\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$, $\frac{1}{4} \text{Zr}^{4+}$ steht und/oder

- der Isopropylmethylphenole und/oder
- Pentanatriumtriphosphat und/oder
- der Zinksalze

enthalten.

Als einen bevorzugten Inhaltsstoff können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich zu dem/den Copolymer(en) mindestens einen Blaufarbstoff enthalten.

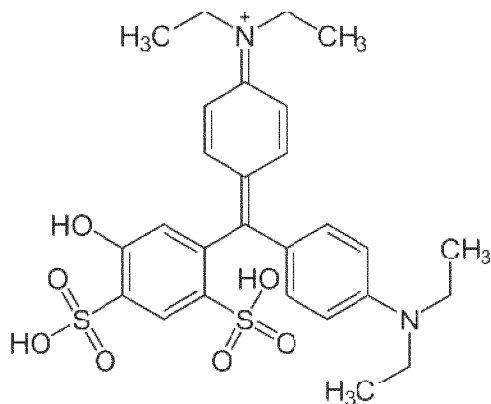
Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten 0,0001 bis 1 Gew.-% mindestens eines blauen Farbstoffes.

Die Kombination von auf den Zähnen substantivem Polymer und blauem Farbstoff modifiziert die Oberfläche der Zähne derart, daß das von den Zähnen reflektierte Licht im $\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ Farbraum einen geringeren b^* -Wert aufweist. Unbehandelte Zähne haben in der Regel einen positiven b^* -Wert, erscheinen also mit in einem gelblichen Ton. Eine Reduzierung des b^* -Wertes durch das

Mundwasser mit der beschriebenen Kombination verändert die Zahnfarbe in Richtung eines neutraleren Farbtons, was das Auge als weißer wahrnimmt. Erfindungsgemäß werden Farbstoffe eingesetzt, d.h. Verbindungen, die im Anwendungsmedium löslich sind. Die Nachteile von Pigmenten (Einsatz einer gegen Sedimentation zu stabilisierenden Suspension, Problematik der schwer zu entfernenden Anfärbung) werden dadurch vermieden. Überraschenderweise führt auch der Einsatz löslicher Farbstoffe zu einem deutlichen und lang anhaltenden Weißen der Zähne.

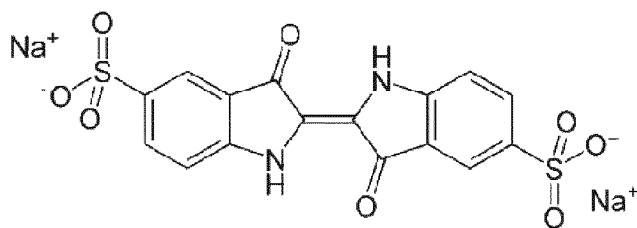
Erfindungsgemäß geeignet sind alle Blaufarbstoffe, unabhängig von ihrer chemischen Struktur. Besonders bewährt haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Triphenylmethanfarbstoffe, darunter insbesondere die verschiedenen Patentblau-Farbstoffe Patentblau VF (acid blue 1), Patentblau AF (acid blue 7) und Patentblau V (acid blue, C.I. 42051) sowie Brillantblau FCF (Patentblau AE, acid blue 9, C.I. 42090) sowie Indigofarbstoffe, insbesondere Indigotin (C.I. 73015). Unabhängig von der Art des Blaufarbstoffes bzw. der Blaufarbstoffe sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt, die bezogen auf ihr Gewicht 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,001 bis 0,05 Gew.-% mindestens eines blauen Farbstoffes enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf ihr Gewicht 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,002 bis 0,05 Gew.-% 4-[4,4'-Bis-diethylamino- α -hydroxy-benzhydryl]-6-hydroxy-benzol-1,3-disulfonsäure (Patentblau V)



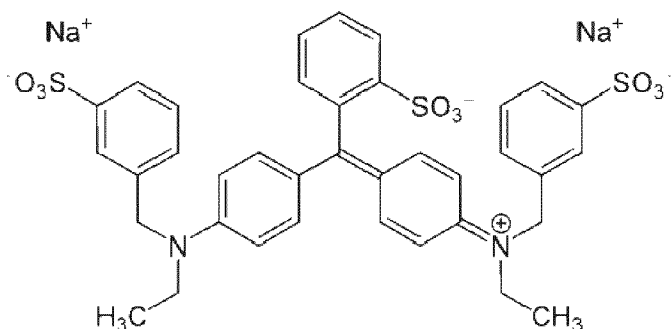
enthalten.

Weiter bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf ihr Gewicht 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,002 bis 0,05 Gew.-% Indigotin-5,5'-disulfonsäure Dinatriumsalz



enthalten.

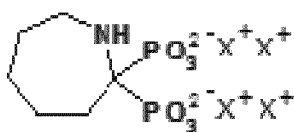
Insbesondere bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf ihr Gewicht 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,002 bis 0,05 Gew.-% Benzenemethanaminium,N-ethyl-N-[4-[[4-[ethyl[(3-sulfophenyl)methyl]amino]phenyl](2-sulfophenyl)methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-3-sulfo-,inner salt, sodium salt (Brillantblau FCF)



enthalten.

Als einen bevorzugten Inhaltsstoff können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich zu dem/den Copolymer(en) mindestens eine Verbindung der Formel (PP-I) enthalten.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,025 – 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,15 – 2 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% Verbindung(en) der Formel (PP-Ia)



(PP-Ia),

worin,

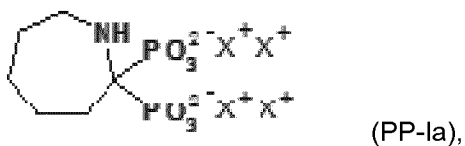
X^+ unabhängig voneinander für H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{3} Al^{3+}$, $\frac{1}{4} Zr^{4+}$ steht, enthalten.

Die Verbindung(en) der Formel (PP-I) bewirken zusammen mit dem/den erfindungsgemäßen Copolymer(en) die weiter verbesserte Entfernung von Oberflächenansammlungen und verhindern die Ausbildung von Zahnstein. Besonders effektive Verbindungen der Formel (PP-I) sind

solche, in denen R^1 für Wasserstoff steht. Bevorzugte Verbindungen der Formel (PP-I) sind der Tabelle auf den Seiten 11 bis 13 des Prioritätsdokuments zu entnehmen.

Für die Verbindungen der Formel (PP-I) allgemein sowie für die in der Tabelle auf den Seiten 11 bis 13 des Prioritätsdokuments genannten 100 Verbindungen speziell ist es bevorzugt, wenn die 4 Kationen wie folgt definiert sind: $2 Na^+ 2 H^+$. Äußerst bevorzugte Verbindungen der Formel (PP-I) sind dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R^2 und R^3 eine cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe von N, O und S, bilden. Ganz besonders bevorzugte Vertreter dieser Ausführungsform sind in der Tabelle auf den Seiten 14 und 15 des Prioritätsdokuments aufgeführt: Auch für die dort genannten 32 Verbindungen ist es bevorzugt, wenn die 4 Kationen wie folgt definiert sind: $2 Na^+ 2 H^+$.

Eine ganz besonders bevorzugt einzusetzende Verbindung der Formel (PP-I) ist die Azacycloheptan-Diphosphonsäure. Äußerst bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, daß sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,025 – 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,15 – 2 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% Verbindung(en) der Formel (PP-Ia)



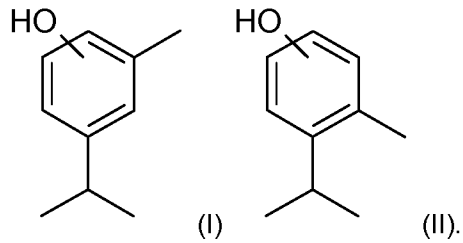
worin,

X^+ unabhängig voneinander für H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $1/2 Mg^{2+}$, $1/2 Ca^{2+}$, $1/2 Mn^{2+}$, $1/2 Zn^{2+}$, $1/3 Al^{3+}$, $1/4 Zr^{4+}$ steht, enthalten.

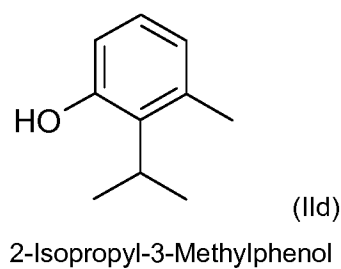
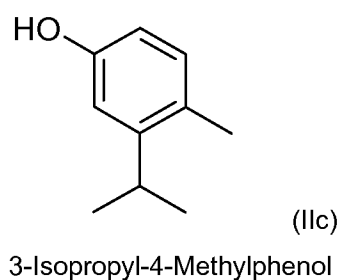
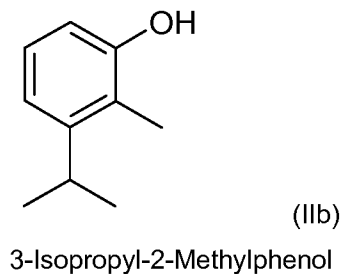
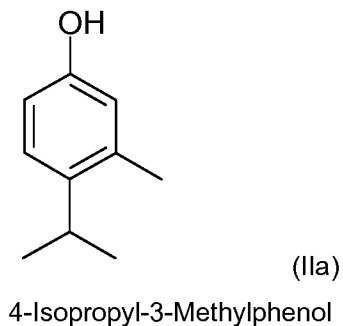
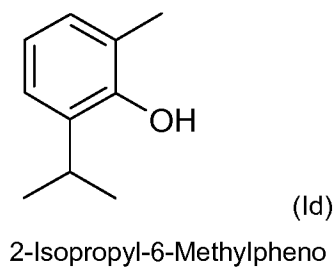
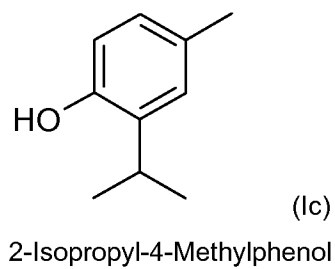
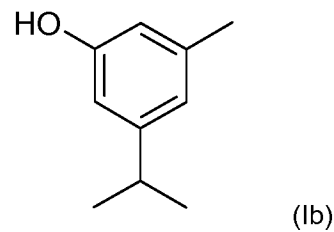
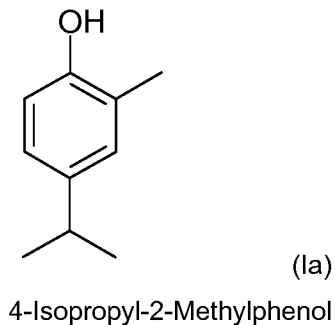
Auch hier ist es bevorzugt, wenn die 4 Kationen wie folgt definiert sind: $2 Na^+ 2 H^+$, so daß äußerst bevorzugte erfindungsgemäße Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,025 – 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,15 – 2 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% Dinatrium Azacycloheptan-Diphosphonat enthalten.

Als einen bevorzugten Inhaltsstoff können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich zu dem/den Copolymer(en) mindestens ein Isopropylmethylphenol enthalten. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten – bezogen auf ihr Gewicht – 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines Isopropylmethylphenols.

Besonders bevorzugte Isopropylmethylphenole sind solche der Formeln (I) bzw. (II):



Besonders bevorzugte Vertreter der Formeln (I) bzw. (II) sind



Bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,002 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,004 – 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,005 – 1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-% (einer) Verbindung(en)

aus der Gruppe 4-Isopropyl-2-Methylphenol, 3-Isopropyl-5-Methylphenol, 2-Isopropyl-4-Methylphenol, 2-Isopropyl-6-Methylphenol, 4-Isopropyl-3-Methylphenol, 3-Isopropyl-2-Methylphenol, 3-Isopropyl-4-Methylphenol, 2-Isopropyl-3-Methylphenol enthalten.

Eine bevorzugte Verbindung, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist das 2-Isopropyl-6-Methylphenol der Formel (Id). Diese Verbindung wird auch als Thymol bezeichnet.

Thymol ist ein Monoterpen und neben seinem Isomer Carvacrol ein Bestandteil der ätherischen Öle aus Ajowan, Thymian, Oregano und dem Bohnenkraut. Thymol zeichnet sich durch eine starke desinfizierende fungizide und bakterizide Wirkung aus und wird wegen seines angenehmen Geschmacks in Mundwässern und Zahnpasta eingesetzt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,002 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,004 – 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,005 – 1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-% Thymol enthalten.

Eine besonders bevorzugte Verbindung, die erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist das 4-Isopropyl-3-Methylphenol der Formel (IIa). Diese Verbindung wird auch als p-Thymol bezeichnet.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,002 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,004 – 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,005 – 1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-% 4-Isopropyl-3-Methylphenol (p-Thymol) enthalten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Isopropymethylphenole können als einzelne Verbindung oder gemeinsam mit anderen Vertretern aus der Gruppe eingesetzt werden. Im Falle des Einsatzes von 4-Isopropyl-3-Methylphenol (p-Thymol) hat es sich als bevorzugt herausgestellt, die Verbindung als einzigen Vertreter aus der Gruppe der Isopropyl-Methylphenole einzusetzen. In anderen Worten sind besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,002 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,004 – 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,005 – 1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-% 4-Isopropyl-3-Methylphenol (p-Thymol) und keine weiteren Isopropyl-methylphenole enthalten.

Es hat sich gezeigt, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Kombination um einen weiteren Effekt gegen Halitosis und insbesondere gegen Gingivitis und Parodontitis ergänzt werden kann, wenn Zinksalze eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel enthalten daher mindestens ein Zinksalz, vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel wobei besonders bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 2,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,04 bis 1,5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt

0,06 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,07 bis 0,25 Gew.-% mindestens eines Zinksalzes enthalten.

Hierbei gilt – wie immer, wenn in der vorliegenden Schrift keine anderen Angaben gemacht werden – daß sich die Mengenangaben auf das gesamte Mittel, d.h. das fertige Mund und Zahnpflege- und –reinigungsmittel, beziehen.

Erfindungsgemäß können sowohl anorganische als auch organische Salze des Zinks eingesetzt werden. Neben den nicht löslichen anorganischen Zinksalzen, also Salzen, welche eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L (20°C), vorzugsweise unterhalb 10 mg/L (20°C), insbesondere keine Löslichkeit (20°C) aufweisen (Bsp.: Zinkoxid), sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die löslichen anorganischen Zinksalze, das heißt Salze, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen, bevorzugter Bestandteil erfindungsgemäßer Mittel. Zu den bevorzugten löslichen anorganischen Salzen zählen das Zinkbromid, das Zinkchlorid, das Zinkiodid, das Zinknitrat und das Zinksulfat.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Mittel enthalten dabei mindestens ein Zinksalz aus der nachstehenden Tabelle:

Zinksalz	Löslichkeit
Zinkacetat-Dihydrat	430 g/l (20°C)
Zinkacetylacetonat	4 g/l (20°C)
Zinkbromid	820 g/l (25°C)
Zinkchlorid	4320 g/l (25°C)
Zinkgluconat	100 g/l (20°C)
Zinkhydroxycarbonat	Fast unlöslich (20°C)
Zinkiodid	4500 g/l (20°C)
Zinknitrat Hexahydrat	1843 g/l (20°C)
Zinknitrat-Tetrahydrat	Leicht löslich (20°C)
Zinkoxid	Unlöslich
Zinkstearat	0,9 mg/l (20°C)
Zinksulfat-Heptahydrat	960 g/l (20°C)
Zinksulfat-Monohydrat	~350 g/l (20°C)

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinlaureat, das Zinkoleat, das Zinkoxalat, das Zinktartrat und das

Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen organischen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkacetat, das Zinkacetylacetonat, das Zinkbenzoat, das Zinkformiat, das Zinklactat, das Zinkgluconat, das Zinkvalerat sowie das Zinksalz der p-Toluolsulfonsäure.

Es hat sich gezeigt, daß Zinksulfat ein besonders bevorzugt einzusetzendes Zinksalz ist. Zinksulfat bildet mehrere Hydrate. Das Heptahydrat bildet sich aus gesättigter wäßriger Lösung in Form farbloser, glasglänzender, säulenförmiger, rhombischer Kristalle. Oberhalb 39°C erfolgt Umwandlung zu $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und bei 70°C liegt nur noch $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor; das letzte H_2O -Molekül entweicht bei 240°C. Interessanterweise steigt die erfindungsgemäße Wirkung bei den Zinksulfaten mit deren Kristallwassergehalt, so daß das Heptahydrat eine besonders bevorzugte Verbindung ist. Erfindungsgemäß bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel enthalten daher Zinksulfat, vorzugsweise Zinksulfat-Heptahydrat, wobei bevorzugte erfindungsgemäße Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie – bezogen auf ihr Gewicht – 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 2,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,04 bis 1,5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 0,06 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,07 bis 0,25 Gew.-% mindestens eines Zinksalzes, vorzugsweise Zinksulfat-Heptahydrat, enthält.

Die erfindungsgemäßen Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel können weitere Inhaltsstoffe enthalten. Bevorzugt ist hierbei der Einsatz von sogenannten Feuchthaltemitteln, die bei Zahnpasten das Austrocknen verhindern. Bei sogenannten Flüssigzahncremes mit fließfähiger Rheologie dienen diese als Matrix und werden in höheren Mengen eingesetzt. Bei Mundwässern und Mundspülungen dienen diese Alkohole als Konsistenzregler und zusätzliche Süßungsmittel.

Hier sind erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel bevorzugt, die – bezogen auf ihr Gewicht – 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, weiter bevorzugt 17,5 bis 35 Gew.-% und insbesondere 20 bis 29 Gew.-% mehrwertige(n) Alkohol(e) aus der Gruppe Sorbit und/oder Glycerin und/oder 1,2-Propylenglycol oder deren Mischungen enthalten.

Für bestimmte Anwendungsbereiche kann es vorteilhaft sein, nur einen der drei oben genannten Inhaltsstoffe einzusetzen. In den meisten Fällen ist dabei Sorbit bevorzugt. Allerdings können auf anderen Anwendungsgebieten Mischungen von zwei der drei Stoffe oder aller drei Stoffe bevorzugt sein. Besonders vorteilhaft hat sich hier eine Mischung aus Glycerin, Sorbit und 1,2-Propylenglycol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : (0,5-1) : (0,1-0,5) erwiesen.

Neben Sorbit bzw. Glycerin bzw. 1,2-Propylenglycol eignen sich als weitere mehrwertige Alkohole solche mit mindestens 2 OH-Gruppen, vorzugsweise Mannit, Xylitol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und deren Mischungen. Unter diesen Verbindungen sind diejenigen mit 2 bis 12 OH-Gruppen und insbesondere diejenigen mit 2, 3, 4, 5, 6 oder 10 OH-Gruppen bevorzugt.

Polyhydroxyverbindungen mit 2 OH-Gruppen sind beispielsweise Glycol ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$) und andere 1,2-Diole wie $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ mit $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$. Auch 1,3-Diole wie $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$,

11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die (n,n+1)- bzw. (n,n+2)-Diole mit nicht endständigen OH-Gruppen können ebenfalls eingesetzt werden. Wichtige Vertreter von Polyhydroxyverbindungen mit 2 OH-Gruppen sind auch die Polyethylen- und Polypropylenglycole. Als bevorzugte weitere mehrwertige Alkohole können z. B. Xylit, Propylenglycole, Polyethylenglycole, insbesondere solche mit mittleren Molekulargewichten von 200–800 eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Sorbit, so daß Mittel, die außer Sorbit keine anderen mehrwertigen Alkohole enthalten, besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zusätzlich mindestens ein Poliermittel enthalten. Als Poliermittel eignen sich prinzipiell alle für Zahnpasten bekannten Reibkörper, insbesondere solche, die keine Calciumionen enthalten. Bevorzugt geeignete Poliermittel-komponenten sind daher Kieselsäuren, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Natrium-aluminiumsilikate, organische Polymere oder Gemische solcher Reibkörper.

Calciumhaltige Polierkomponenten wie z.B. Kreide, Calciumpyrophosphat, Dicalcium-phosphat-dihydrat können aber in Mengen bis zu 5 Gew.-% - bezogen auf die Gesamtzusammensetzung - enthalten sein.

Der Gesamtgehalt an Poliermitteln liegt vorzugsweise im Bereich von 5 – 50 Gew.-% des Zahnpflegemittels. Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel enthalten Poliermittel innerhalb engerer Mengenbereiche. Hier sind erfindungsgemäß bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und –reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass sie – bezogen auf ihr Gewicht – 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20 Gew.-%, weiter bevorzugt 5 bis 18 Gew.-% und insbesondere 7,5 bis 16 Gew.-% Poliermittel enthalten.

Besonders geeignet sind Zahnpasten und flüssige Zahnreinigungsmittel, die als Poliermittel Kieselsäuren enthalten. Geeignete Kieselsäuren sind z.B. Gelkieselsäuren, Hydrogelkieselsäuren und Fällungskieselsäuren. Gelkieselsäuren werden durch Umsetzung von Natriumsilikatlösungen mit starken, wäßrigen Mineralsäuren unter Ausbildung eines Hydrosols, Alterung zum Hydrogel, Waschen und Trocknen hergestellt. Erfolgt die Trocknung unter schonenden Bedingungen auf Wassergehalte von 15 bis 35 Gew.-%, so werden die so genannten Hydrogelkieselsäuren erhalten. Durch Trocknung auf Wassergehalte unterhalb 15 Gew.-% erfolgt eine irreversible Schrumpfung der vorher lockeren Struktur des Hydrogels zur dichten Struktur des sog. Xerogels.

Eine zweite, besonders 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 Bevorzugt geeignet ist eine Fällungskieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 15 - 110 m²/g, einer Partikelgröße von 0,5 - 20 µm, wobei wenigstens 80 Gew.-% der Primärpartikel unter 5 µm liegen sollen, und einer Viskosität in 30 %iger Glycerin-Wasser-(1 : 1)-Dispersion von 30 - 60 Pa.s (20°C) in einer Menge von 10 - 20 Gew.-% der Zahnpaste. Bevorzugt geeignete Fällungskieselsäuren dieser Art weisen außerdem

gerundete Ecken und Kanten auf und sind unter der Handelsbezeichnung Sident®12 DS (DEGUSSA) erhältlich.

Andere Fällungskieselsäuren dieser Art sind Sident® 8 (Evonik) und Sorbosil® AC 39 (PQ Corporation). Diese Kieselsäuren zeichnen sich durch eine geringere Verdickungswirkung und eine etwas höhere mittlere Teilchengröße von 8 – 14 µm bei einer spezifischen Oberfläche von 40 – 75 m²/g (nach BET) aus und eignen sich besonders gut für flüssige Zahncremes. Diese sollten eine Viskosität (25°C, Scherrate $D = 10 \text{ s}^{-1}$) von 10 – 100 Pas aufweisen.

Zahnpasten, die eine deutlich höhere Viskosität von mehr als 100 Pas (25° C, $D = 10 \text{ s}^{-1}$) aufweisen, benötigen hingegen einen genügend hohen Anteil an Kieselsäuren mit einer Teilchengröße von weniger als 5 µm, bevorzugt wenigstens 3 Gew.-% einer Kieselsäure mit einer Partikelgröße von 1 – 3 µm. Solchen Zahnpasten setzt man daher bevorzugt neben den genannten Fällungskieselsäuren noch feinteiligere, so genannte Verdickungs-Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 150 – 250 m²/g zu, z.B. das Handelsprodukt Sident® 22S.

Als weitere Poliermittelkomponente kann auch z.B. Aluminiumoxid in Form von schwach calcinierter Tonerde mit einem Gehalt an - und -Aluminiumoxid in einer Menge von ca. 1 – 5 Gew.-% enthalten sein. Ein solches geeignetes Aluminiumoxid ist unter der Handelsbezeichnung "Poliertonerde P10 feinst" (Giulini Chemie) erhältlich.

Als Poliermittel eignen sich weiter alle für Zahnpasten bekannten Reibkörper wie z. B. Natriumaluminiumsilikate wie z. B. Zeolith A, organische Polymere wie z. B. Polymethacrylat oder Gemische dieser und der vorstehend genannten Reibkörper.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel bevorzugt, die zusätzlich Putzkörper, vorzugsweise Kieselsäuren, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Calciumpyrophosphat, Kreide, Dicalciumphosphat-dihydrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Natriumaluminiumsilikate, insbesondere Zeolith A, organische Polymere, insbesondere Polymethacrylate oder Gemische dieser Reibkörper, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 2,5 bis 25 Gew.% und insbesondere von 5 bis 22 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel enthalten ausschließlich Poliermittel aus der Gruppe der Kieselsäuren, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Dicalciumphosphat-dihydrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Gemische dieser Reibkörper. Diese Poliermittel haben sich als besonders effizient bei der Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erwiesen.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bezogen auf ihr Gewicht 1 bis 30 Gew.-% Fällungskieselsäure(n) mit einer spezifischen Oberfläche nach ISO 5794-1, Anhang D von $\leq 55 \text{ m}^2/\text{g}$. Vorzugsweise werden die Fällungskieselsäuren, die entsprechende spezifische Oberflächen aufweisen, innerhalb engerer Mengenbereiche eingesetzt, und insbesondere bevorzugt werden Fällungskieselsäuren eingesetzt, die noch niedrigere spezifische Oberflächen nach ISO 5794-1, Anhang D aufweisen. Bevorzugte erfindungsgemäße Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel enthalten 2,5 bis 19,5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 19 Gew.-%,

besonders bevorzugt 7,5 bis 18,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 8,0 bis 18 Gew.-% und insbesondere 10,0 bis 17,5 Gew.-% Fällungskieselsäure(n) mit einer spezifischen Oberfläche nach ISO 5794-1, Anhang D von $\leq 60 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von $\leq 52,5 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter bevorzugt von $\leq 49 \text{ m}^2/\text{g}$ und insbesondere von $\leq 47 \text{ m}^2/\text{g}$.

Als weiteren wesentlichen Inhaltsstoff können die erfindungsgemäßen Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel mindestens ein anionisches Tensid enthalten.

Geeignete anionische Tenside sind z. B. lineare Natriumalkylsulfate mit 12–18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Diese Stoffe weisen zusätzlich eine enzymhemmende Wirkung auf den bakteriellen Stoffwechsel des Zahnbelags auf. Weitere geeignete Tenside sind Alkalisalze, bevorzugt Natriumsalze von Alkylpolyglycoethersulfat mit 12–16 C-Atomen in der linearen Alkylgruppe und 2–6 Glycol-ethergruppen im Molekül, von linearem Alkan($\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$)-sulfonat, von Sulfobernsteinsäuremonoalkyl($\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{18}$)-estern, von sulfatisierten Fettsäuremonoglyceriden, sulfatisierten Fettsäurealkanolamiden, Sulfoessigsäurealkyl($\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{16}$)-estern, Acylsarcosinen, Acyltauriden und Acylisothionaten mit jeweils 8–18 C-Atomen in der Acylgruppe.

Weitere typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)-phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,25 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,75 bis 3 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 1 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 1,25 bis 2,2 Gew.-% anionische(s) Tensid(e) enthalten.

Als weiteren Inhaltsstoff können die erfindungsgemäßen Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel mindestens ein amphoteres Tensid enthalten.

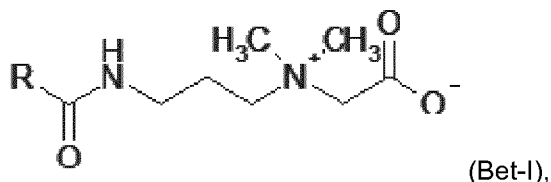
Amphotere Tenside werden in ampholytische Tenside und zwitterionische Tenside unterteilt. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen besitzen und sich also je nach Bedingung sauer oder basisch verhalten.

Geeignete ampholytische Tenside enthalten beispielsweise außer einer C_8 - C_{24} - Alkyl- oder -Acylgruppe mindestens eine freie Aminogruppe (basische hydrophile Gruppe) und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe (saure hydrophile Gruppe) und sind zur Ausbildung innerer Salze

befähigt. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylaminopropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂ - C₁₈ - Acylsarcosin.

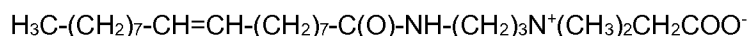
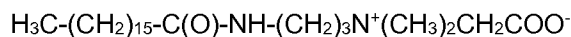
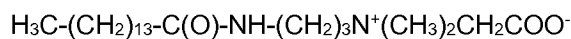
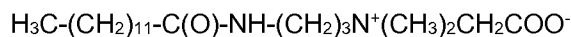
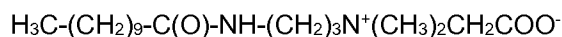
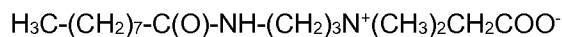
Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie amphotere(s) Tensid(e) aus den Gruppen der N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, N-Kokosalkylaminopropionat, Kokosacylaminoethylaminopropionat, C₁₂ - C₁₈ - Acylsarcosin, N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise Kokosacylaminoethylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe, Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat, der unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betain bekannten Verbindungen, der unter der INCI-Bezeichnung Disodium Cocoamphodiacetate bekannten Verbindungen enthalten.

Weiterhin ebenfalls bevorzugte Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel enthalten als amphotere Tenside Betaine der Formel (Bet-I)



in der R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen steht.

Diese Tenside werden nach der INCI-Nomenklatur als Amidopropylbetaine bezeichnet, wobei die Vertreter, die sich von Kokosfettsäuren ableiten, bevorzugt sind und als Cocoamidopropylbetaine bezeichnet werden. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Tenside der Formel (Bet-I) eingesetzt, die ein Gemisch der folgenden Vertreter sind:



In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel daher dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 2,0 Gew.-% amphotere(s) Tensid(e), vorzugsweise Cocamidopropylbetain enthält.

Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel, insbesondere Zahnpasten, können zusätzlich auch weitere Substanzen enthalten, die gegen Plaque und/oder Zahnstein wirksam sind. Hierzu eignen sich beispielsweise antimikrobielle Stoffe und Konservierungsmittel (Plaque) oder Chelatbildner (Zahnstein).

Erfindungsgemäß bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Antiplaque-Wirkstoffe, vorzugsweise Alkylpyridiniumsalze, insbesondere Cetylpyridiniumchlorid, p-Hydroxybenzoesäuremethyl-, -ethyl- oder propylester, Natriumsorbat, Natriumbenzoat, Bromchlorophen, Triclosan, Hexetidine, Phenyl- Salicylsäureester, Biguanide z. B. Chlorhexidin, Thymol, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.%, vorzugsweise von 0,10 bis 2,5 Gew.% und insbesondere von 0,30 bis 1,5 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Gegen Zahnstein wirksame Stoffe können beispielsweise Chelatbildner sein wie z. B. Ethylen-diamintetraessigsäure und deren Natriumsalze, Pyrophosphat- Salze wie die wasserlöslichen Dialkali- oder Tetraalkalimetallpyrophosphat- Salze, z. B. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder Polyphosphat-Salze, die z. B. aus wasserlöslichen Alkalimethall-tripolyphosphaten wie Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat ausgewählt sein können.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e) und insbesondere Natriumtripolyphosphat, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 3 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zahnpflegemittel können z.B. durch Zusatz von Aromaölen und Süßungsmitteln in ihren organoleptischen Eigenschaften verbessert werden.

Als Aromaöle können alle die für Mund- und Zahnpflegemittel üblichen natürlichen und synthetischen Aromen eingesetzt werden. Natürliche Aromen können sowohl in Form der aus Drogen isolierten natürlichen ätherischen Öle als auch der daraus isolierten Einzelkomponenten enthalten sein. Geeignete Aromen sind z.B. Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Eukalyptusöl, Anisöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Menthylacetat, Zimtaldehyd, Anethol, Vanillin, Thymol sowie Mischungen dieser Komponenten.

Geeignete Süßungsmittel sind z.B. Saccharin-Natrium, Natrium-Cyclamat, Sucrose, Lactose, Maltose, Fructose sowie Maltose und Dextrose.

Erfindungsgemäße Mittel können als Zahnpasten oder Zahncremes formuliert werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Mitteln zur Reinigung von Zähnen mittels manuell betätigter oder elektrischer Zahnbürsten. Im Falle elektrischer Zahnbürsten besitzen die erfindungsgemäßen Mittel den weiteren Vorteil, daß sie bereits in geringen Mengen wirksam sind und darüber hinaus die Mechanik des elektrischen Bürstenkopfes nicht beeinträchtigen.

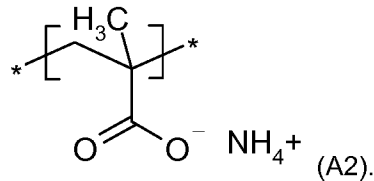
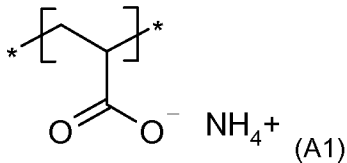
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Reinigen von Zähnen, dadurch gekennzeichnet, daß ein erfindungsgemäßes Mittel auf den Bürstenkopf einer manuell betätigten oder elektrischen Zahnbürste aufgetragen und mit der Zahnbürste die Zähne geputzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Zahnreinigung, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Bereitstellung einer Zahnbürste, deren Bürstenkopf in Bewegung versetzt werden kann;
- b) Applikation von 0,5 bis 5 g eines erfindungsgemäßen Mittels auf den Bürstenkopf,
- c) 30- bis 300-sekündiges Zähneputzen mit dem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 unter Einsatz des in Bewegung versetzten Bürstenkopfes.

Patentansprüche

1. Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel, enthaltend – bezogen auf sein Gewicht -
- a) ,1 bis 5 Gew.-% Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2)

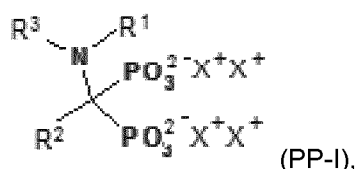


2. Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,15 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 – 2,75 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,5 – 2,5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% Copolymer(e)), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und/oder mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2) enthält.
3. Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,15 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 – 2,75 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,5 – 2,5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% Copolymer(e) aus der Gruppe der Copolymere, die jeweils ausschließlich aus folgenden Monomeren aufgebaut sind:
- Ammoniumacrylat und Acrylsäure;
 - Ammoniumacrylat und Methacrylsäure;
 - Ammoniumacrylat und Acrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Methacrylsäureethylester;
 - Ammoniummethacrylat und Acrylsäure;
 - Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure;
 - Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester;
 - Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure;
 - Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure;
 - Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
 - Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
 - Ammoniumacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;
 - Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
 - Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;

- Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäure;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Methacrylsäuremethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Acrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Methacrylsäure und Methacrylsäureethylester;
- Ammoniumacrylat und Ammoniummethacrylat und Acrylsäureethylester und Methacrylsäureethylester;

enthält.

4. Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Copolymer(e), umfassend mindestens eine Struktureinheit der Formel (A1) und mindestens eine Struktureinheit der Formel (A2), Molmassen von 500.000 bis 5.000.000 Dalton, vorzugsweise von 600.000 bis 4.000.000 Dalton, weiter bevorzugt von 700.000 bis 3.000.000, noch weiter bevorzugt von 800.000 bis 2.000.000 Dalton und insbesondere von 900.000 bis 1.500.000 Dalton aufweist/aufweisen.
5. Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen weiteren Inhaltsstoff aus der Gruppe
 - der blauen Farbstoffe und/oder
 - der Verbindungen der Formel (PP-I)



worin

R¹ für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

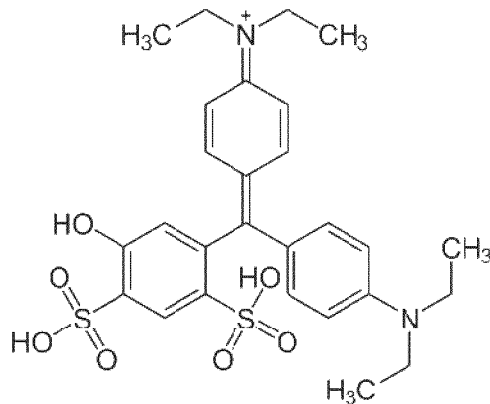
R² und R³, jeweils unabhängig voneinander, für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen oder R² und R³ eine cyclische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe von N, O und S, bilden, und

X⁺ unabhängig voneinander für H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, 1/2 Mg²⁺, 1/2 Ca²⁺, 1/2 Mn²⁺, 1/2 Zn²⁺, 1/3 Al³⁺, 1/4 Zr⁴⁺ steht und/oder

- der Isopropylmethylphenole und/oder
- Pentanatriumtriphosphat und/oder
- der Zinksalze

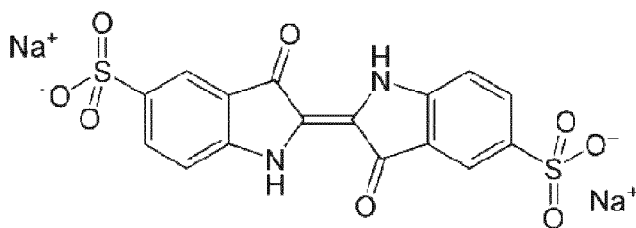
enthält.

6. Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf sein Gewicht 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,002 bis 0,05 Gew.-% 4-[4,4'-Bis-diethylamino- α -hydroxy-benzhydryl]-6-hydroxy-benzol-1,3-disulfonsäure (Patentblau V)



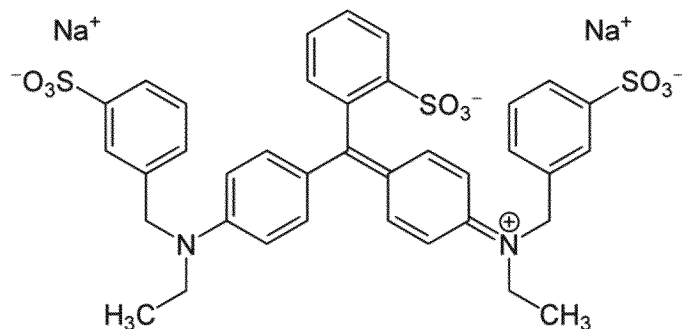
enthält.

7. Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf sein Gewicht 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,002 bis 0,05 Gew.-% Indigotin-5,5'-disulfonsäure Dinatriumsalz



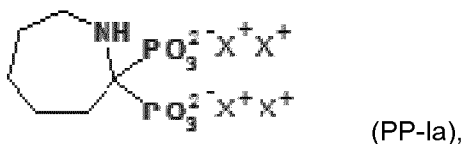
enthält.

8. Mund- und Zahnpflege- und reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,0002 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,001 bis 0,05 Gew.-% mindestens eines blauen Farbstoffes, bevorzugt Benzenemethanaminium,N-ethyl-N-[4-[[4-[ethyl[(3-sulfophenyl)methyl]amino]phenyl](2-sulfophenyl)methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-3-sulfo-,inner salt, sodium salt (Brillantblau FCF)



enthält.

9. Mund- und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,025 – 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,15 – 2 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% Verbindung(en) der Formel (PP-Ia)



worin,

X^+ unabhängig voneinander für H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{3} Al^{3+}$, $\frac{1}{4} Zr^{4+}$ steht, enthält.

10. Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,025 – 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 – 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,15 – 2 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,25 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% Dinatrium Azacycloheptan-Diphosphonat enthält.
11. Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,002 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,004 – 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,005 – 1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-% (einer) Verbindung(en) aus der Gruppe
- 4-Isopropyl-2-Methylphenol
 - 3-Isopropyl-5-Methylphenol
 - 2-Isopropyl-4-Methylphenol
 - 2-Isopropyl-6-Methylphenol
 - 4-Isopropyl-3-Methylphenol
 - 3-Isopropyl-2-Methylphenol
 - 3-Isopropyl-4-Methylphenol
 - 2-Isopropyl-3-Methylphenol

enthält.

12. Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es - bezogen auf sein Gewicht - 0,002 – 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 – 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,004 – 2 Gew.-%, außerordentlich bevorzugt 0,005 – 1 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 0,2 Gew.-% Thymol enthält.
13. Mund und Zahnpflege- und -reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es – bezogen auf sein Gewicht – 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 2,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,04 bis 1,5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 0,06 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,07 bis 0,25 Gew.-% mindestens eines Zinksalzes, vorzugsweise Zinksulfat-Heptahydrat, enthält.
14. Verfahren zur Zahnreinigung, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Bereitstellung einer Zahnbürste, deren Bürstenkopf in Bewegung versetzt werden kann;
 - b) Applikation von 0,5 bis 5 g eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf den Bürstenkopf,
 - c) 30- bis 300-sekündiges Zähneputzen mit dem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unter Einsatz des in Bewegung versetzten Bürstenkopfes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61Q11/00 A61K8/81
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61Q A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/054494 A2 (PROFIMED S R O [CZ]; VELKOBORSKY VACLAV [CH]; GHOSH SANKHA [CH]) 20 May 2010 (2010-05-20) claims; examples 12-16 -----	1
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; October 2009 (2009-10), "Brush on Tooth Veneer", XP002742618, Database accession no. 1195499 the whole document ----- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2015

Date of mailing of the international search report

05/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Donovan-Beermann, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062109

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; March 2011 (2011-03), "Teeth Whitener", XP002742619, Database accession no. 1510229 the whole document	1
Y	----- US 2006/024246 A1 (MAITRA PRITHWIRAJ [US] ET AL) 2 February 2006 (2006-02-02) the whole document	1,2
A	----- US 4 364 927 A (SIPOS TIBOR ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) the whole document	1-14
A	----- US 4 364 924 A (GANDER ROBERT J ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) the whole document	1-14
Y	----- WO 2005/034897 A1 (NATURA COSMETICOS SA [BR]; NOZOMI YOSHIMINE FUJIWARA ELIS [BR]; CORREI) 21 April 2005 (2005-04-21) page 3, line 32 - page 4, line 1; claims	1,2
A	----- WO 2005/077326 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; HOIC DIEGO ANDRES [US]; CURTIS JOHN P [US]) 25 August 2005 (2005-08-25) cited in the application the whole document	1-14
A	----- US 2007/140992 A1 (SCHICK LYNN [US] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21) the whole document	1-14
A	----- US 2006/088482 A1 (WULKNITZ PETER [DE] ET AL) 27 April 2006 (2006-04-27) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010054494 A2	20-05-2010	EP 2349189 A2 WO 2010054494 A2	03-08-2011 20-05-2010
US 2006024246 A1	02-02-2006	AR 050190 A1 AT 521387 T AU 2005269670 A1 BR PI0513921 A CA 2574222 A1 CN 101027101 A CN 103720603 A DK 1771227 T3 EP 1771227 A1 ES 2372400 T3 MY 148443 A PL 1771227 T3 TW I388342 B US 2006024246 A1 US 2008233058 A1 WO 2006014775 A1 ZA 200700579 A	04-10-2006 15-09-2011 09-02-2006 20-05-2008 09-02-2006 29-08-2007 16-04-2014 05-12-2011 11-04-2007 19-01-2012 30-04-2013 31-01-2012 11-03-2013 02-02-2006 25-09-2008 09-02-2006 25-09-2008
US 4364927 A	21-12-1982	NONE	
US 4364924 A	21-12-1982	AU 8933582 A US 4364924 A	19-04-1984 21-12-1982
WO 2005034897 A1	21-04-2005	BR 0304620 A EP 1684709 A1 WO 2005034897 A1	14-06-2005 02-08-2006 21-04-2005
WO 2005077326 A1	25-08-2005	AR 048234 A1 AU 2005212349 A1 BR PI0507526 A CA 2554614 A1 CN 1938002 A EP 1713436 A1 TW 200536560 A US 2005175552 A1 WO 2005077326 A1 ZA 200606474 A	12-04-2006 25-08-2005 03-07-2007 25-08-2005 28-03-2007 25-10-2006 16-11-2005 11-08-2005 25-08-2005 30-01-2008
US 2007140992 A1	21-06-2007	AR 058121 A1 AU 2006327921 A1 BR PI0620182 A2 CA 2632337 A1 CN 101346125 A EP 1962793 A1 JP 2009520802 A TW I310315 B US 2007140992 A1 WO 2007072131 A1	23-01-2008 28-06-2007 01-11-2011 28-06-2007 14-01-2009 03-09-2008 28-05-2009 01-06-2009 21-06-2007 28-06-2007
US 2006088482 A1	27-04-2006	CA 2518267 A1 DE 10311171 A1 EP 1601337 A1 JP 2006519809 A US 2006088482 A1 WO 2004080434 A1	23-09-2004 23-09-2004 07-12-2005 31-08-2006 27-04-2006 23-09-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. A61Q11/00 A61K8/81
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 A61Q A61K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/054494 A2 (PROFIMED S R O [CZ]; VELKOBORSKY VACLAV [CH]; GHOSH SANKHA [CH]) 20. Mai 2010 (2010-05-20) Ansprüche; Beispiele 12-16 -----	1
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; Oktober 2009 (2009-10), "Brush on Tooth Veneer", XP002742618, Database accession no. 1195499 das ganze Dokument ----- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Donovan-Beermann, T

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; März 2011 (2011-03), "Teeth Whitener", XP002742619, Database accession no. 1510229 das ganze Dokument	1
Y	----- US 2006/024246 A1 (MAITRA PRITHWIRAJ [US] ET AL) 2. Februar 2006 (2006-02-02) das ganze Dokument	1,2
A	----- US 4 364 927 A (SIPOS TIBOR ET AL) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) das ganze Dokument	1-14
A	----- US 4 364 924 A (GANDER ROBERT J ET AL) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) das ganze Dokument	1-14
Y	----- WO 2005/034897 A1 (NATURA COSMETICOS SA [BR]; NOZOMI YOSHIMINE FUJIWARA ELIS [BR]; CORREI) 21. April 2005 (2005-04-21) Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 1; Ansprüche	1,2
A	----- WO 2005/077326 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; HOIC DIEGO ANDRES [US]; CURTIS JOHN P [US]) 25. August 2005 (2005-08-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
A	----- US 2007/140992 A1 (SCHICK LYNN [US] ET AL) 21. Juni 2007 (2007-06-21) das ganze Dokument	1-14
A	----- US 2006/088482 A1 (WULKNITZ PETER [DE] ET AL) 27. April 2006 (2006-04-27) das ganze Dokument	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/062109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2010054494	A2	20-05-2010	EP	2349189 A2	03-08-2011
			WO	2010054494 A2	20-05-2010

US 2006024246	A1	02-02-2006	AR	050190 A1	04-10-2006
			AT	521387 T	15-09-2011
			AU	2005269670 A1	09-02-2006
			BR	PI0513921 A	20-05-2008
			CA	2574222 A1	09-02-2006
			CN	101027101 A	29-08-2007
			CN	103720603 A	16-04-2014
			DK	1771227 T3	05-12-2011
			EP	1771227 A1	11-04-2007
			ES	2372400 T3	19-01-2012
			MY	148443 A	30-04-2013
			PL	1771227 T3	31-01-2012
			TW	I388342 B	11-03-2013
			US	2006024246 A1	02-02-2006
			US	2008233058 A1	25-09-2008
			WO	2006014775 A1	09-02-2006
			ZA	200700579 A	25-09-2008

US 4364927	A	21-12-1982	KEINE		

US 4364924	A	21-12-1982	AU	8933582 A	19-04-1984
			US	4364924 A	21-12-1982

WO 2005034897	A1	21-04-2005	BR	0304620 A	14-06-2005
			EP	1684709 A1	02-08-2006
			WO	2005034897 A1	21-04-2005

WO 2005077326	A1	25-08-2005	AR	048234 A1	12-04-2006
			AU	2005212349 A1	25-08-2005
			BR	PI0507526 A	03-07-2007
			CA	2554614 A1	25-08-2005
			CN	1938002 A	28-03-2007
			EP	1713436 A1	25-10-2006
			TW	200536560 A	16-11-2005
			US	2005175552 A1	11-08-2005
			WO	2005077326 A1	25-08-2005
			ZA	200606474 A	30-01-2008

US 2007140992	A1	21-06-2007	AR	058121 A1	23-01-2008
			AU	2006327921 A1	28-06-2007
			BR	PI0620182 A2	01-11-2011
			CA	2632337 A1	28-06-2007
			CN	101346125 A	14-01-2009
			EP	1962793 A1	03-09-2008
			JP	2009520802 A	28-05-2009
			TW	I310315 B	01-06-2009
			US	2007140992 A1	21-06-2007
			WO	2007072131 A1	28-06-2007

US 2006088482	A1	27-04-2006	CA	2518267 A1	23-09-2004
			DE	10311171 A1	23-09-2004
			EP	1601337 A1	07-12-2005
			JP	2006519809 A	31-08-2006
			US	2006088482 A1	27-04-2006
			WO	2004080434 A1	23-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/062109

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung
