

(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
4. Juli 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/051945 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 1/36**,
C01G 23/047, A61K 7/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/14647

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 64 637.9 22. Dezember 2000 (22.12.2000) DE

[DE/DE]; Cäcilienstrasse 4, 40597 Düsseldorf (DE).
BRÜNINGHAUS, Ulrike [DE/DE]; An der Dorfstr. 6,
40789 Monheim (DE). **MEINDERS, Michael** [DE/DE];
Am Eicherhof 11, 47800 Krefeld (DE). **WÜLKKNITZ,**
Peter [DE/DE]; Im Erlengrund 9, 42799 Leichlingen
(DE). **LASKA, Hans** [DE/DE]; Sperberstr. 10, 40627
Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL,
RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KROPF, Christian**

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** NANOPARTICULATE SURFACE-MODIFIED TITANIUM DIOXIDE AND THE USE THEREOF IN DENTAL CARE
AGENTS

(54) **Bezeichnung:** NANOPARTIKULÄRES OBERFLÄCHENMODIFIZIERTES TITANDIOXID UND SEINE VERWENDUNG
IN ZAHNPFLEGEMITTELN

(57) **Abstract:** The invention relates to a nanoparticulate titanium dioxide with an average particle diameter ranging from 10 to 1000 nm, the particles being coated with a polar organic surface-modifying agent, preferably a phosphonic acid. The inventive particles adhere well to dental surfaces and are suitable as tooth-brightening agents in dental cleaning and/or care compositions.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft nanopartikuläres Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, wobei die Partikel von einem polaren organischen Oberflächenmodifikationsmittel, vorzugsweise einer Phosphonsäure ummantelt sind. Die Partikel weisen eine gute Haftung auf Zahnoberflächen auf und eignen sich als zahnauhellende Wirkstoffe in Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne.



WO 02/051945 A1

Nanopartikuläres oberflächenmodifiziertes Titandioxid und seine Verwendung in Zahnpflegemitteln

Die Erfindung betrifft nanopartikuläres Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, wobei die Partikel von einem polaren organischen Oberflächenmodifikationsmittel, vorzugsweise einer Phosphonsäure ummantelt sind. Die Partikel weisen eine gute Haftung auf Zahnoberflächen auf und eignen sich als zahnauhellende Wirkstoffe in Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne.

Bei der Reinigung und der Pflege der menschlichen Zähne besteht neben dem Grundbedürfnis nach einer wirksamen Mundhygiene zum Zwecke der Gesunderhaltung der Zähne auch ein ästhetisches Bedürfnis, den Zähnen eine möglichst helle Farbe zu verleihen. Um die Oberfläche menschlicher Zähne aufzuhellen und diese möglichst weiß erscheinen zu lassen, werden im allgemeinen folgende Wege beschritten, auf welchen unerwünschte gefärbte Beläge oder Verunreinigungen von der Zahnoberfläche entfernt werden können:

- a) die Anwendung von Abrasivstoffen (auch Poliermittel genannt), welche die Beläge oder Verunreinigungen durch eine Schmirgelwirkung entfernen
- b) die Anwendung von Enzymen, welche Beläge oder Verunreinigungen durch einen chemoenzymatischen Abbau entfernen.

Nachteilig an dem unter a) genannten Verfahren ist es, daß grundsätzlich immer die Gefahr eines unerwünschten Abriebs der Zahnoberfläche selbst, d. h. eine Beschädigung der Zahnschicht besteht. Bei beiden Verfahrensweisen ist darüber hinaus im optimalen Fall lediglich die Farbe der natürlichen Zahnoberfläche erzielbar, die stets leicht gelblich ist und für den Geschmack zahlreicher Menschen nicht hell, d. h. nicht weiß genug ist. Um eine Zahnaufhellung, d. h. einen Weißgrad über die natürliche Farbe der Zähne hinaus zu erreichen, sind diese reinigenden und/oder abtragenden Verfahren demnach nicht geeignet.

Titandioxid wird in der Zahnkosmetik in der Regel zu dem Zweck verwendet, um Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne ein ästhetisches weißes Aussehen zu verleihen, d. h. als Weißpigment für die Zusammensetzungen selbst.

Das Dokument CA 2,239,398 beschreibt Zahnseiden, welche Titandioxid-Partikel mit einer Größe zwischen 100 und 6000 nm als Mittel zur Reinigung sowie zur Aufhellung der Zahnzwischenräume enthalten. Bei der Anwendung der Zahnseide sollen die Titandioxidpartikel auf den Zahnschmelz übertragen werden und diesen als Weißpigment aufhellen. Zusätzlich kann das Titandioxid als milder Abrasivstoff zur Reinigung der Zahnoberfläche dienen. Gemäß dem Dokument lagern sich die Titandioxid-Partikel in den Raum zwischen den Hydroxylapatit-Kristallen ein, welche den Zahnschmelz bilden, und besetzen so Räume, welche ansonsten durch unerwünschte gefärbte Stoffe eingenommen werden können. Die verwendeten Titandioxid-Partikel können jedoch keine starke Bindung zum Material der Zahnoberfläche eingehen. Da zudem ihre Größe in der gleichen Größenordnung oder höher liegt als die der Hydroxylapatit-Kristalle, welche den Zahnschmelz bilden, ist die Haftung dieser Titandioxid-Partikel auf dem Zahn sehr begrenzt. Dadurch ist insgesamt nur eine sowohl vom Umfang als auch der Dauerhaftigkeit her unbefriedigende Zahnaufhellung möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne bereitzustellen, welche die Oberfläche von Zähnen wirksam und langanhaltend aufhellen können und bequem und einfach in der Anwendung sind. Insbesondere sollte es ermöglicht werden, eine Zahnaufhellung im Rahmen der üblichen Zahnpflege mittels Zahnpasten zu bewirken, d. h. ohne daß zusätzliche Mittel angewandt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch die Bereitstellung bestimmter oberflächenmodifizierter nanopartikulärer Titandioxide, sowie deren Verwendung als zahnaufhellende Wirkstoffe in Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne.

Gegenstand der Erfindung ist daher nanopartikuläres Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm und vorzugsweise im Bereich von 50 bis 300 nm, in welchem die Partikel von einem polaren organischen Oberflächenmodifikationsmittel ummantelt sind.

Die Größenangaben sind zu verstehen als Durchmesser in Richtung der größten Längenausdehnung der Teilchen, unter dem Mittelwert ist der volumengewichtete Mittelwert zu verstehen. Bei der Herstellung der feinteiligen Partikel erhält man stets Teilchen mit einer Größe, die einer Verteilungskurve folgt. Zur experimentellen Bestimmung der Teilchengröße kann beispielsweise die dem Fachmann bekannte Methode der dynamischen Lichtstreuung angewandt werden, bei der ein Lichtstrahl von sich bewegenden Partikeln gestreut wird und die Frequenzverschiebung des Streulichts gemessen wird. Ein nach diesem Meßprinzip arbeitendes Gerät ist beispielsweise der Ultrafine Particle Analyzer (UPA) 3.150 der Firma Microtrac.

Unter Ummantelung der Partikel mit einem Oberflächenmodifikationsmittel ist eine teilweise oder vollständige Belegung der Oberfläche der Titandioxid-Partikel mit Molekülen dieses Mittels zu verstehen, wobei die Moleküle des Oberflächenmodifikationsmittels mit der Titandioxid-Oberfläche über kovalente Bindungen oder polare Wechselwirkungen verbunden sind.

Hierzu müssen die Moleküle des Oberflächenmodifikationsmittels polare und /oder reaktive Gruppen wie beispielsweise die Carboxy-, Sulfo-, Phosphono-, Isocyanato-, Hydroxy-, Amino-, Ammonium- oder Epoxy-Gruppe oder Alkoxysilan-Gruppen enthalten, welche mit der Oberfläche der Titandioxid-Partikel wechselwirken bzw. reagieren können.

Als Oberflächenmodifikationsmittel geeignet sind beispielsweise Stoffe, welche mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten aus der Gruppe, die gebildet wird von der Carboxy-, Sulfo-, Phosphono-, Isocyanato-, Hydroxy-, Amino-, Ammonium- und Epoxy-Gruppe und deren Salzen, sowie Silane des Typs $(OR')_4-nSiR_n$, in welchen n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, R' einen Alkylrest mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen und R einen organischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und wobei der Rest R zusätzlich eine Carboxy-, Sulfo-, Phosphono-, Isocyanato-, Hydroxy-, Amino-, Ammonium-, Ester oder Epoxy-Gruppe enthält.

Im Sinne der Erfindung bevorzugte Oberflächenmodifikationsmittel sind Stoffe, welche im Molekül zwei oder mehr funktionelle Gruppen enthalten aus der Gruppe der Carboxy-, Phosphono- und Sulfogruppen sowie Silane des Typs $(OR')_{4-n}SiR_n$, in welchen n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R einen organischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei der Rest R zusätzlich eine Carboxy-, Sulfo- oder Phosphonogruppe enthält.

Besonders bevorzugte Oberflächenmodifikationsmittel sind Mono-, Di- und Trisphosphonsäuren, wie beispielsweise die Handelsprodukte Turpinal D2 (Tris(phosphonomethyl)amin), Turpinal AHP (Azacycloheptan-2,2-diphosphonsäure) und Turpinal SL (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure).

Die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten nanopartikulären Titandioxide lassen sich herstellen, indem zunächst Titandioxid in einem Solvens, bevorzugt Wasser aufgeschlämmt wird. Diese Aufschlämmung wird, vorzugsweise in der Wärme, mit dem Oberflächenmodifikationsmittel oder einer Lösung desselben in einem zweiten Solvens, welches mit dem ersten mischbar ist, vereinigt. Anschließend läßt man das Gemisch, vorzugsweise wiederum bei erhöhter Temperatur, solange reagieren, bis das Oberflächenmodifikationsmittel weitgehend oder vollständig vom Titandioxid aufgenommen wurde. Der Reaktionsverlauf kann beispielsweise durch Messung der Konzentrationsabnahme des freien Oberflächenmodifikationsmittels im Solvens verfolgt werden. Zur Beschleunigung dieses Vorgangs kann gegebenenfalls ein Katalysator, beispielsweise eine Säure, zugesetzt werden. Weiterhin kann es im Falle nichtwäßriger Solventien wie beispielsweise Toluol zweckmäßig sein, während der Umsetzung des Titandioxids mit dem Oberflächenmodifikationsmittel Wasser auszukreisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifiziertem Titandioxid wie vorstehend beschrieben, in welchem eine Dispersion unmodifizierten Titandioxids mit einer Lösung eines Oberflächenmodifikationsmittels in Kontakt gebracht wird.

Die Mengenverhältnisse zwischen Titandioxid und Oberflächen-modifikationsmittel sind in einem weiten Bereich variierbar. Die Aufnahmekapazität eines jeweils eingesetzten Titandioxids für ein bestimmtes Oberflächenmodifikationsmittel läßt sich durch einfache Routineversuche ermitteln.

Im Sinne der Erfindung bevorzugt ist es, wenn der Gehalt an Oberflächenmodifikationsmittel zwischen 1 und 50, besonders bevorzugt zwischen 2 und 30 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der oberflächenmodifizierten Nanopartikel.

Die erfindungsgemäßen Titandioxide eignen sich als zahnaufhellende Komponente in Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne.

Es wird vermutet, daß es über die Moleküle der Oberflächenmodifikationsmittel zu einer relativ stabilen Anbindung der Titandioxid-Partikel an die Oberfläche des Zahnschmelzes kommt, so daß praktisch eine "Ausfällung" der modifizierten Titandioxide auf der Zahnoberfläche stattfindet.

Die Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne können dabei in Form von festen Zubereitungen wie Kaugummi oder Tabletten, Pasten wie Zahnpasten, flüssigen Cremes, Gelen oder Lösungen wie Mundspülungen vorliegen. Selbst in flüssigen Zubereitungen verteilen sich die erfindungsgemäßen Titandioxide leicht, bleiben stabil dispergiert und neigen nicht zur Sedimentation.

Gemäß der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise jedoch 0,05 bis 2 Gew.-% eines nanopartikulären Titandioxids mit einem mittleren Teilchendurchmesser im

Bereich von 10 bis 1000 nm, wobei die Partikel von einem polaren organischen Oberflächenmodifikationsmittel ummantelt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne sind Zahnpasten, Zahngel, Flüssigzahncremes und Mundspülungen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform sind Zahnpasten mit einem Gehalt an Kieselsäure, Poliermitteln, Feuchthaltemitteln, Bindemitteln und Aromen, die 0,05 bis 2 Gew.-% eines wie vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen nanopartikulären Titandioxids enthalten.

Die Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne können dabei die üblichen Komponenten und Hilfsmittel solcher Zusammensetzungen in den dafür üblichen Mengen enthalten. Für Zahnpasten sind dies z. B.

- Putz- und Polierkörper wie z. B. Kreide, Kieselsäuren, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilikate, Calciumpyrophosphat, Dicalciumphosphat, unlösliches Natriummetaphosphat oder Kunstharzpulver
- Feuchthaltemittel wie z. B. Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Sorbit, Xylit und Polyethylenglycole
- Bindemittel und Konsistenzregler, z. B. natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere und wasserlösliche Derivate von Naturstoffen, z. B. Celluloseether, Schichtsilikate, feinteilige Kieselsäuren (Aerogel-Kieselsäuren, pyrogene Kieselsäuren)
- Aromen, z. B. Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Eukalyptusöl, Anisöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Menthylacetat, Zimtaldehyd, Anethol, Vanillin, Thymol sowie Mischungen dieser und anderer natürlicher und synthetischer Aromen
- Süßstoffe wie z. B. Saccharin-Natrium, Natrium-cyclamat, Aspartame, Acesulfan K, Steviosid, Monellin, Glycyrrhizin, Dulcin, Lactose, Maltose oder Fructose

- Konservierungsmittel und antimikrobielle Stoffe wie z. B. p-Hydroxybenzoesäureester, Natriumsorbat, Triclosan, Hexachlorphen, Phenylsalicylsäureester, Thymol
- Pigmente wie z. B. Titandioxid oder Pigmentfarbstoffe zur Erzeugung farbiger Streifen
- Puffersubstanzen z. B. primäre, sekundäre oder tertiäre Alkaliphosphate, Citronensäure/Na-Citrat
- Tenside, z. B. anionische, kationische, zwitterionische, ampholytische und nichtionogene oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Natriumlaurylsulfat
- wundheilende und entzündungshemmende Wirkstoffe, z. B. Allantoin, Harnstoff, Azulen, Panthenol, Acetylsalicylsäure-Derivate, Pflanzenextrakte, Vitamine, z. B. Retinol oder Tocopherol
- karieshemmende Fluorverbindungen, z. B. Natriumfluorid, Zinnfluorid, Natriummonofluorophosphat oder Aminfluorid
- Antizahnsteinwirkstoffe, z. B. Organophosphonate, Natriumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen oder mehrere remineralisierende Wirkstoffe. Als remineralisierende Wirkstoffe kommen beispielsweise Fluoride wie Cetylaminhydrofluorid sowie Calciumsalze in Betracht, wie z. B. die in der Patentanmeldung DE 19858662.0 beschriebenen nanopartikulären Calciumsalze sowie die in der Patentanmeldung DE 19930335.5 beschriebenen Kompositmaterialien aus Calciumsalzen und Proteinkomponenten.

Zur Einarbeitung des oberflächenmodifizierten Titandioxids in die Zubereitungen kann auf das Wissen des Fachmanns verwiesen werden. In einer bevorzugten Verfahrensweise wird zunächst eine 10 Gew.-%ige wässrige Suspension des oberflächenmodifizierten Titandioxids durch Dispergieren mit Ultraschall oder mittels einer Perlmühle hergestellt, und diese anschließend in die Grundmasse der Zubereitung eingerührt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufhellung von Zähnen, bei welchem die Zähne mit einem wie vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen nanopartikulären Titandioxid in Kontakt gebracht werden.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern:

Beispiele:**Beispiel 1:** Herstellung oberflächenmodifizierter Titandioxide

Beispiel 1.1: Herstellung Tris(phosphonomethyl)amin-modifizierten Titandioxids

50 g Titandioxid (TTO-S-3, Firma Ishihara) wurden unter starkem Rühren bei 20°C in 500 g Wasser portionsweise eingetragen und aufgeschlämmt und unter Rühren auf 90°C erwärmt. Dazu wurden langsam 18,7 g Turpinal D2 (Tris(phosphonomethyl)amin, 50 Gew.-% Aktivsubstanz in Wasser) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend gefriergetrocknet. Man erhielt 56,1 g weißes Pulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 1,72 Gew.-%.

Beispiel 1.2: Herstellung Azacycloheptan-2,2-diphosphonsäure-modifizierten Titandioxids

50 g Titandioxid (TTO-S-3, Firma Ishihara) wurden unter starkem Rühren bei 20°C in 500 g Wasser portionsweise eingetragen und aufgeschlämmt und unter Rühren auf 90°C erwärmt. 8,26 g Turpinal AHP (Azacycloheptan-2,2-diphosphonsäure) wurden in 100 ml Wasser gelöst, mit verdünnter NaOH-Lösung auf einen pH von 5-6 eingestellt, und die gebildete klare Lösung anschließend innerhalb von 1 Stunde zu der Titandioxid-Dispersion zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlung auf 20°C wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend gefriergetrocknet. Man erhielt 54,2 g weißes Pulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 3,15 Gew.-%.

Beispiel 2: Herstellung einer wäßrigen Dispersion von oberflächenmodifiziertem Titandioxid

10 g AHP-modifizierten Titandioxids aus Beispiel 1.2 wurden portionsweise in 90 g Wasser unter Rühren eingetragen und anschließend 5 min mittels Ultraschall dispergiert. Es resultierte eine transluzente stabile Suspension mit einer mittleren Teilchengröße von 95 nm, gemessen über Rückstreuung von Laserlicht mit dem Gerät UPA 3.150 der Fa. Microtrac.

Beispiel 3: Zahncreme mit oberflächenmodifiziertem Titandioxid

Inhaltsstoff	Gew.-%
Sorbit (70 Gew.-%ig)	31
Polyethylenglycol 1500 DAB	2
Cekol 500 T (Carboxymethylcellulose-Natrium-Salz)	2
Saccharin	0,15
NaF	0,33
Na-triphosphat	0,1
Na-benzoat	0,25
Texapon K1296 (Dodecylsulfat-Natrium-Salz)	1,5
Aroma	1
Dispersion aus Beispiel 2	10
dest. Wasser	ad 100

Patentansprüche

1. Nanopartikuläres Titandioxid mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel von einem polaren organischen Oberflächenmodifikationsmittel ummantelt sind .
2. Titandioxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 300 nm liegt.
3. Titandioxid nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenmodifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Aminosäuren, Sulfonsäuren und Silanen des Typs $(OR')_{4-n}SiR_n$, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R einen organischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und wobei der Rest R zusätzlich eine Phosphono-, Hydroxy-, Carboxy-, Ester-, Amino- , Sulfo- oder Epoxy-Gruppe enthält.
4. Titandioxid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberflächenmodifikationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Mono-, Di- und Trisphosphonsäuren.
5. Titandioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Oberflächenmodifikationsmittel zwischen 1 und 50, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Summe aus Titandioxid und Oberflächenmodifikationsmittel.
6. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem eine Dispersion von Titandioxid mit einer Lösung eines Oberflächenmodifikationsmittels in Kontakt gebracht wird.

7. Verwendung von Titandioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als zahnaufhellende Komponente in Zusammensetzungen zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne.
8. Zusammensetzung zur Reinigung und/oder Pflege der Zähne, dadurch gekennzeichnet, daß 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% eines Titandioxids nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthalten sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Zahnpaste handelt.
10. Verfahren zur Aufhellung von Zähnen, dadurch gekennzeichnet, daß die Zähne mit oberflächenmodifiziertem Titandioxid nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Kontakt gebracht werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 01/14647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/36 C01G23/047 A61K7/16

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)

IPC 7 C09C C01G 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 practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 604 071 A (K OKADO) 18 February 1997 (1997-02-18) claims 1,3-6 ---	1-3,5,6
X	EP 0 701 809 A (L' OREAL) 20 March 1996 (1996-03-20) claims 1,7 ---	1-3
X	US 5 817 298 A (E GALLEY) 6 October 1998 (1998-10-06) column 2, line 15 - line 31; claims 1-7 ---	1
X	US 5 250 289 A (S BOOTHROYD) 5 October 1993 (1993-10-05) claims 1,4 ---	1-3
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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 document 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

9 April 2002

Date of mailing of the international search report

18/04/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/14647

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 199 55 816 A (COGNIS) 23 May 2001 (2001-05-23) claim 1 ---	1-3
A	EP 1 048 291 A (ISHIBASHI TAKURO) 2 November 2000 (2000-11-02) claim 4 -----	7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 01/14647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
US 5604071	A	18-02-1997	JP 3044410 B2	22-05-2000			
			JP 5019528 A	29-01-1993			
			JP 3168346 B2	21-05-2001			
			JP 5034984 A	12-02-1993			
			JP 2805417 B2	30-09-1998			
			JP 6011886 A	21-01-1994			
			DE 69217755 D1	10-04-1997			
			DE 69217755 T2	04-09-1997			
			EP 0523654 A1	20-01-1993			
			JP 2675950 B2	12-11-1997			
			JP 5188633 A	30-07-1993			

			EP 701809	A	20-03-1996	FR 2724318 A1	15-03-1996
						AU 703650 B2	25-03-1999
AU 3059795 A	28-03-1996						
BR 9503890 A	17-09-1996						
CN 1125568 A ,B	03-07-1996						
EP 0701809 A1	20-03-1996						
JP 8099817 A	16-04-1996						
US 5693329 A	02-12-1997						

US 5817298	A	06-10-1998	AT 90553 T	15-07-1993			
			DE 68907223 D1	22-07-1993			
			DE 68907223 T2	23-09-1993			
			DK 102291 A	29-05-1991			
			FI 97685 B	31-10-1996			
			NO 178750 B	19-02-1996			
			AU 630406 B2	29-10-1992			
			AU 4821690 A	26-06-1990			
			CA 2004283 A1	31-05-1990			
			WO 9006103 A1	14-06-1990			
			EP 0446290 A1	18-09-1991			
			ES 2057522 T3	16-10-1994			
			IE 61929 B	30-11-1994			
			JP 4502326 T	23-04-1992			

US 5250289	A	05-10-1993	AU 614998 B2	19-09-1991			
			AU 2373188 A	26-04-1990			
			DE 3824999 A1	02-02-1989			
			GB 2217987 A ,B	08-11-1989			

DE 19955816	A	23-05-2001	DE 19955816 A1	23-05-2001			
			WO 0136529 A1	25-05-2001			

EP 1048291	A	02-11-2000	JP 3030380 B2	10-04-2000			
			JP 11092351 A	06-04-1999			
			AU 9095698 A	12-04-1999			
			EP 1048291 A1	02-11-2000			
			US 6231343 B1	15-05-2001			
			CN 1270508 T	18-10-2000			
			WO 9915143 A1	01-04-1999			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/14647

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09C1/36 C01G23/047 A61K7/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09C C01G 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)
 WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 604 071 A (K OKADO) 18. Februar 1997 (1997-02-18) Ansprüche 1,3-6	1-3,5,6
X	EP 0 701 809 A (L' OREAL) 20. März 1996 (1996-03-20) Ansprüche 1,7	1-3
X	US 5 817 298 A (E GALLEY) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 31; Ansprüche 1-7	1
X	US 5 250 289 A (S BOOTHROYD) 5. Oktober 1993 (1993-10-05) Ansprüche 1,4	1-3
	-/--	

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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. April 2002	18/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vanhecke, H
---	--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 199 55 816 A (COGNIS) 23. Mai 2001 (2001-05-23) Anspruch 1	1-3
A	EP 1 048 291 A (ISHIBASHI TAKURO) 2. November 2000 (2000-11-02)* Anspruch 4	7-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14647

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5604071	A	18-02-1997	JP	3044410 B2	22-05-2000
			JP	5019528 A	29-01-1993
			JP	3168346 B2	21-05-2001
			JP	5034984 A	12-02-1993
			JP	2805417 B2	30-09-1998
			JP	6011886 A	21-01-1994
			DE	69217755 D1	10-04-1997
			DE	69217755 T2	04-09-1997
			EP	0523654 A1	20-01-1993
			JP	2675950 B2	12-11-1997
			JP	5188633 A	30-07-1993
EP 701809	A	20-03-1996	FR	2724318 A1	15-03-1996
			AU	703650 B2	25-03-1999
			AU	3059795 A	28-03-1996
			BR	9503890 A	17-09-1996
			CN	1125568 A ,B	03-07-1996
			EP	0701809 A1	20-03-1996
			JP	8099817 A	16-04-1996
			US	5693329 A	02-12-1997
			US 5817298	A	06-10-1998
DE	68907223 D1	22-07-1993			
DE	68907223 T2	23-09-1993			
DK	102291 A	29-05-1991			
FI	97685 B	31-10-1996			
NO	178750 B	19-02-1996			
AU	630406 B2	29-10-1992			
AU	4821690 A	26-06-1990			
CA	2004283 A1	31-05-1990			
WO	9006103 A1	14-06-1990			
EP	0446290 A1	18-09-1991			
ES	2057522 T3	16-10-1994			
IE	61929 B	30-11-1994			
JP	4502326 T	23-04-1992			
US 5250289	A	05-10-1993	AU	614998 B2	19-09-1991
			AU	2373188 A	26-04-1990
			DE	3824999 A1	02-02-1989
			GB	2217987 A ,B	08-11-1989
DE 19955816	A	23-05-2001	DE	19955816 A1	23-05-2001
			WO	0136529 A1	25-05-2001
EP 1048291	A	02-11-2000	JP	3030380 B2	10-04-2000
			JP	11092351 A	06-04-1999
			AU	9095698 A	12-04-1999
			EP	1048291 A1	02-11-2000
			US	6231343 B1	15-05-2001
			CN	1270508 T	18-10-2000
			WO	9915143 A1	01-04-1999