

CH 655 849 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 849 A5
⑤ Int. Cl.⁴: A 61 K 7/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 5664/82

⑰ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)

⑯ Anmeldungsdatum: 24.09.1982

⑯ Priorität(en):
30.09.1981 US 307271
30.09.1981 US 307308
30.09.1981 US 307272
30.09.1981 US 307273

⑰ Erfinder:
Gibbons, Edward J., Scotch Plains/NJ (US)
Hauschild, John P., Bridgewater/NJ (US)
Principe, Joseph R., East Brunswick/NJ (US)
Barth, Jordan B., East Brunswick/NJ (US)
Norfleet, James, Plainfield/NJ (US)
Smith, John F., New Providence/NJ (US)

⑯ Patent erteilt: 30.05.1986

⑰ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑮ Funktionelle agglomerierte Teilchen sowie diese Teilchen enthaltendes Zahnpflegemittel.

⑯ Funktionell agglomerierte Teilchen sind für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel geeignet. Sie enthalten ein wasserunlösliches pulvriges, funktionelles Material sowie in Wasser unlösliche aber in Ethanol lösliche Ethylcellulose als Bindemittel.

Die beschriebenen Teilchen werden erhalten, indem man das pulvrige Material mit einer Lösung Ethylcellulose in einem flüchtigen Lösungsmittel befeuchtet und das befeuchtete Pulver verdichtet. Es wird dann in Teilchenform überführt und getrocknet. Diejenigen Teilchen, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm zurückgehalten werden, werden gesammelt.

Das Zahnpflegemittel enthält neben Wasser, Feuchthaltemittel, gelbildendem Mittel, Reinigungsmittel, Aromastoffen sowie Zahnpoliermitteln die genannten agglomerierten Teilchen. Diese bleiben als Agglomerat im Zahnpflegemittel, das vorzugsweise als durchsichtiges Gel vorliegt, erhalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Funktionelle agglomerierte Teilchen für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wasserunlösliches pulvriges funktionelles Material und in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose enthalten.

2. Agglomerierte Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserunlösliche pulvriges funktionelle Material aus einem Zahnpoliermittel besteht, vorzugsweise Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat, unlöslichem Natriummetaphosphat, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumpyrophosphat, Bentonit, Zirkonsilikat oder deren Gemischen mit Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm, und die Hauptmenge der agglomerierten Teilchen ausmacht und die Agglomerate eine solche Teilchengröße haben, dass sie ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm passieren und von einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm zurückgehalten werden, während die Ethylcellulose einen kleineren Anteil der agglomerierten Teilchen darstellt.

3. Agglomerierte Teilchen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 85 bis 97% Zahnpoliermittel, 3 bis 15% Ethylcellulose und 0,1 bis 1% färbende Substanzen enthalten und sie solche Teilchengrößen aufweisen, dass sie ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,595 mm passieren und von einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm zurückgehalten werden.

4. Agglomerierte Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein wasserlösliches Bindemittel enthalten, das vorzugsweise aus Polyvinylpyrrolidon besteht und dass das kombinierte Bindemittel, das die in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon enthält, einen kleineren Anteil der agglomerierten Teilchen ausmacht.

5. Verfahren zur Herstellung der agglomerierten Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein in Wasser unlösliches funktionelles pulvriges Material mit einer Lösung von in Wasser unlöslicher Ethylcellulose in einem flüchtigen Lösungsmittel befeuchtet, das befeuchtete Pulver verdichtet, es in Teilchenform überführt, die Teilchen trocknet und die Teilchen sammelt, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm passieren und von einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm zurückgehalten werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein pulvriges wasserlösliches Bindemittel mit einem wasserunlöslichen funktionellen pulvrigem Material mischt, wasserunlösliche Ethylcellulose in einem flüchtigen Lösungsmittel löst, die Mischung aus wasserlöslichem Bindemittel und funktionellem Material mit der Lösung der Ethylcellulose befeuchtet, das befeuchtete Pulver verdichtet, es in Teilchenform überführt, die Teilchen trocknet und die Teilchen sammelt, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm passieren und von einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm zurückgehalten werden.

7. Die agglomerierten Teilchen gemäß Anspruch 1 enthaltendes Zahnpflegemittel, dadurch gekennzeichnet, dass es Wasser, Feuchthaltemittel, gelbildendes Mittel, Reinigungsmittel und Aromastoffe als Bestandteile eines gelförmigen Trägers enthält, sowie ein Zahnpoliermittel, das gleichmäßig im Träger verteilt ist, und sichtbar im Zahnpflegemittel verteilte funktionelle agglomerierte Teilchen aus in Wasser unlöslichem pulvrigem funktionellen Material und in Wasser unlöslichem, in Ethanol löslichem Ethylcellulosebindemittel.

8. Zahnpflegemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form eines durchsichtigen oder durchscheinenden Gels vorliegt, in dem die agglomerierten Teil-

chen sichtbar sind und 0,1 bis 10% des Zahnpflegemittels ausmachen.

9. Zahnpflegemittel nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass es in einen Abgabebehälter abgefüllt ist, der aus einer deformierbaren Tube aus durchsichtigem oder durchscheinendem synthetischen organischen polymeren Material besteht.

10. Die Erfindung betrifft funktionelle, agglomerierte Teilchen für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ein diese Teilchen enthaltendes Zahnpflegemittel. Die agglomerierten Teilchen enthalten ein wasserunlösliches pulvriges funktionelles Material, wie z.B. 15 ein Zahnpoliermittel, sowie in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylzellulose. Vorzugsweise ist in den erfindungsgemäßen agglomerierten Teilchen ein wasserlösliches Bindemittel, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon, enthalten. Das die erfindungsgemäss agglomerierten Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel ist bevorzugt in einem durchscheinenden oder durchsichtigen Abgabebehälter enthalten. In diesem Behälter können die Teilchen in einem Zahnpflegemittel aus einem durchscheinenden oder durchsichtigen Gel erkannt werden. Um erwünschte visuelle Effekte zu erzielen, haben die Teilchen gewöhnlich eine Farbe, die sich vom üblichen Zahnpflegemittel abhebt.

Zahnpasten und Gele, die farblich kontrastierende Teilchen enthalten, sind bereits bekannt. Obgleich diese Teilchen in einigen Fällen in erster Linie eine aesthetische Wirkung 30 erzielen sollen, können sie funktionelle Komponenten, wie Poliermittel enthalten. Es sind auch verschiedene Zahnpflegemittel bekannt, die Teilchen enthalten, die zu Anfang fühlbar sind, während des Zähnebürstens jedoch unfühlbar werden. Obgleich diese Produkte Zustimmung gefunden haben, 35 hat es sich als erwünscht erwiesen, eine andere Art von gesprankelten Zahnpflegemitteln auf den Markt zu bringen, in denen wie bei den erfindungsgemässen Zahnpflegemitteln die Teilchen, obgleich sie leicht erkennbar sind und getrennt vorliegen, von Anfang an und auch während des Zähnebürstens unfühlbar sind.

Zahnpflegemittel, die sichtbare und fühlbare, im wesentlichen wasserunlösliche, agglomerierte Teilchen von Poliermitteln enthalten, wurden bereits beschrieben. Auch Bindemittel wurden schon zur Herstellung solcher Teilchen verwendet, und unter den wasserlöslichen Bindemitteln wurden 45 Methylcellulose und Polyvinylpyrrolidon (PVP) erwähnt. Methylcellulose ist jedoch wasserlöslich und ergibt daher keine Teilchen, die während der langwierigen Verarbeitung unversehrt bleiben. Ein Zahnpflegemittel, das eingekapselte 50 Süßungsmittel enthält, wurde ebenfalls schon beschrieben. Als Überzug für das Süßungsmittel unter Bildung von Kügelchen wurde unter einer Vielzahl anderer Materialien Ethylcellulose als brauchbar angegeben. Wasserlösliche und wasserunlösliche Bindemittel für Teilchen zum Einarbeiten 55 in Zahnpflegemittel wurden schon zusammen genannt, dabei wurde Ethylcellulose jedoch nicht erwähnt. Es wurden auch schon Formulierungen für Zahnpasten angegeben, die dispergiert sichtbare agglomerierte Teilchen aus Zahnpoliermittel enthalten, wobei die Vorteile von sowohl wasserlöslichen als auch wasserunlöslichen Agglomerierungs- oder Bindemitteln erkannt, Ethylcellulose aber nicht als Bindemittel vorgeschlagen wurde. Schliesslich ist die Einkapselung von Natriumfluorid in Mikrokapseln aus niederer Alkylcellulose, wie Ethylcellulose und die Dispergierung dieser Kapseln in 60 einem Zahnpflegemittel bekannt. Hieraus ergaben sich jedoch keine Vorschläge für die Agglomeration von Materialien zur Herstellung von Teilchen für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel.

Erfindungsgemäss ist Ethylcellulose, die in Wasser unlöslich, in Ethanol aber löslich ist, als Agglomerierungsmittel für ein funktionelles, in Wasser unlösliches pulvriges Material zur Herstellung von Teilchen mit verbesserten Eigenschaften für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel enthalten. Die bekannten, mit wasserlöslichen Bindemitteln, wie Methylcellulose hergestellten agglomerierten Teilchen können während der Verarbeitung nach dem Einmischen in die anderen Komponenten des Zahnpflegemittels, wie zuvor formulierte Gele oder Pasten, zerfallen, wenn das gesprengelte, die Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel zu lange in der Verarbeitungsvorrichtung gehalten wird, was passieren kann, wenn mechanische Störungen zu einem Ausfall der Vorrichtung führen. Eine solche Beeinträchtigung der Teilchen kann eintreten, weil die Zahnpflegemittel Wasser enthalten, das die wasserlöslichen Bindemittel der aggregierten Teilchen lösen und zu einer Trennung der Einzelteilchen der Aggregate führen kann. Die Lösung des Bindemittels kann in solchen Fällen durch eine sofortige Verarbeitung auf einem Minimum gehalten werden. Wenn jedoch Stockungen und damit längere Verarbeitungszeiten eintreten, können Produktverluste verursacht werden. Aggregierte Teilchen für Zahnpflegemittel, die mit in gewöhnlichem Wasser unlöslichen Bindemitteln hergestellt werden, wie sie jedoch ohne Hinweis auf die Verwendung von Ethylcellulose bekannt sind, sind nach ihrer Dispergierung in Zahnpflegemittelgelen oder -pasten fühlbar. Obgleich dies oft erwünscht sein kann, ist dies für einige Zahnpflegemittel, z. B. für solche für die Verwendung durch Personen mit empfindlichem Zahnsfleisch, nicht der Fall.

Mit der in den erfundungsgemässen Teilchen als Bindemittel enthaltenen Ethylcellulose bleibt die Unversehrtheit der aggregierten Teilchen in wässrigen Zahnpflegemitteln ausreichend lange erhalten, um die Verarbeitung nach der Einarbeitung der aggregierten Teilchen in das Zahnpflegemittel zu ermöglichen. Vermutlich aufgrund der Gegenwart von Komponenten im Zahnpflegemittel, die die aggregierten Teilchen bei der Lagerung zu erweichen scheinen, wie Geschmacksstoffe und in einigen Fällen oberflächenaktive Mittel, werden die aggregierten Teilchen im Zahnpflegemittel während der Lagerung ausreichend erweicht, so dass sie, obgleich sie als solche unversehrt und in ihrem Aussehen getrennt voneinander erhalten bleiben, bis das Produkt verwendet wird, unfühlbar sind und beim Zähnebursten leicht zerfallen.

In einigen bevorzugten Formulierungen, z. B. solchen, die geringere Anteile an Geschmacksstoffen (und Zahnräumungsmitteln sowie anderen Lösungsmitteln oder lipophilen Substanzen) enthalten können, oder in Zahnpflegemitteln, die Materialien mit geringerer Lösungsfähigkeit (für die Ethylcellulose) enthalten, kann die Gegenwart eines Hilfsbindemittels, das in Wasser löslich ist, z. B. von Polyvinylpyrrolidon zu der gewünschten Unfühlbarkeit führen. Auch dann bleiben die aggregierten Teilchen aufgrund der Gegenwart der Ethylcellulose unversehrt.

Wenn einmal hergestellt, vorzugsweise in einem Verfahren, bei dem ein wasserunlösliches funktionelles Material in Pulverform (oder eine Mischung aus dem funktionellen Pulver und einem wasserlöslichen Bindemittel) mit einer Lösung der in Wasser unlöslichen Ethylcellulose in einem flüchtigen Lösungsmittel «befeuertet», verdichtet, in Teilchenform übergeführt und dann getrocknet wird, können die aggregierten Teilchen in kontrollierter Form auf einen Strom des Zahnpflegemittels gerichtet, an diesem zur Haftung gebracht und gleichmäßig verteilt werden, vorzugsweise unter Verwendung bestimmter Vorrichtungen.

Erfindungsgemäss bestehen die funktionellen agglomerierten Teilchen für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel aus

Agglomeraten eines in Wasser unlöslichen pulvriegen funktionellen Materials und in Wasser unlöslicher, in Ethanol löslicher Ethylcellulose, wobei manchmal vorzugsweise auch ein wasserlösliches Bindemittel vorhanden ist.

- 5 Die funktionellen agglomerierten Teilchen enthalten zwei wesentliche Komponenten, nämlich ein in Wasser unlösliches pulvriges funktionelles Material und in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose. Die erste stellt das funktionelle, Substanz verleihende Material und die zweite
- 10 das Bindemittel dar. Es können zahlreiche funktionelle Materialien, die alle in Wasser unlöslich oder zumindest wenig löslich sind, verwendet werden, einschliesslich färbender Substanzen, wie Pigmente, Germizide, Ionenaustauscher, polymere Materialien, (die andere aktive Komponenten,
- 15 manchmal wasserlösliche Substanzen enthalten können) und Geschmacksstoffe. Bevorzugt wird jedoch, dass das funktionelle Grundmaterial für die agglomerierten Teilchen ein Poliermittel ist oder einen grösseren Anteil davon enthält. Von den Poliermitteln, die normalerweise in trockener Pulver-
- 20 form für die Herstellung der agglomerierten Teilchen verwendet werden, werden die folgenden bevorzugt: Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat, unlösliches Natriummetaphosphat, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumpyrophosphat, Bentonit
- 25 und Zirkonsilikat sowie geeignete Gemische dieser Substanzen. Sowohl wasserfreie oder calcinierte Formen dieser Materialien, wie calciniertes Aluminiumoxid, und hydratisierte Formen, wie Dicalciumphosphatdihydrat können verwendet werden. Oft werden jedoch die wasserfreien oder calcinierten
- 30 Materialien bevorzugt. Da die Agglomerate gewöhnlich in erwünschter opaker Form vorliegen, ist es nicht notwendig, dass ihre Brechungsindices mit denen des Trägers (einschliesslich anderer Komponenten) für das Zahnpflegemittel übereinstimmen. Jedoch können auch «transparente» Polier-
- 35 mittel mit einem solchen Brechungsindex von z. B. 1,44 bis 1,47 verwendet werden, um transparente oder durchscheinende agglomerierte Teilchen zu erhalten, die zur Herstellung eines klaren, Poliermittel enthaltenden Gelzahnpflegemittels verwendet werden können. Solche «transparente»
- 40 Poliermittel umfassen insbesonders kolloidale Kieselsäuren und solche, die unter dem Warenzeichen Syloid, als Syloide 63, 65, 72 und 74 vertrieben werden, sowie unter dem Warenzeichen Santocel, als Santocel 100 und als Zeo 49, 113 und 119 sowie als Zeodent. Auch synthetische Alkalimetallaluminosilikatkomplexe können besonders brauchbar sein, da ihre Brechungsindices denen der Träger für die Zahnpflegemittel, einschliesslich Wasser, Glycerin, Sorbit und gelbildender Mittel, wie sie normalerweise für die Herstellung von Zahnpflegemitteln verwendet werden, sehr nahe kommen.
- 45 Das für die Herstellung der agglomerierten Teilchen verwendet wasserunlösliche, pulvrige funktionelle Material hat normalerweise eine Teilchengrösse von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise von 1 bis 10 µm und insbesondere von 2 bis 8 µm. In einigen Fällen können jedoch grössere Teilchen verwendet
- 50 werden, z. B. wenn während der Agglomeration eine Teilchengrösseverringerung eintritt, wie dies beim Mischen vor der eigentlichen Agglomeration der Fall sein kann.
- Das Bindemittel für die agglomerierten Teilchen ist Ethylcellulose. Dieses wirksame Bindemittel ist in Wasser
- 55 unlöslich, in Ethanol jedoch löslich und allmählich löslich in einem wässrigen Glycerin-Sorbit Medium, das auch «Lösungsmittel» für sie enthält, wie Geschmacksstoffe und oberflächenaktive Mittel, die gewöhnlich in erfundungsgemässen Zahnpflegemitteln enthalten sind. Diese Ethylcellulose hat
- 60 gewöhnlich einen Ethoxygehalt von etwa 45 bis 50%, vorzugsweise von 48 bis 50% oder 48 bis 49,5%. Bei einer bevorzugten Ethylcellulose, wie sie von der Dow Chemical Company unter dem Warenzeichen Ethocel Standard 10

Premium Ethyl Cellulose vertrieben wird, beträgt der Ethenoxygehalt 48,0 bis 49,5%, die Viskosität 9 bis $11 \cdot 10^{-3}$ Pas, der Feuchtigkeitsgehalt maximal 2%, der Chloridgehalt als NaCl maximal 0,15% und der Aschegehalt maximal 0,15%.

Ethylcelluloseharze, die sich als Bindemittel für die erfundungsgemässen agglomerierten Teilchen eignen, sind im Handel als weisse bis hellgelb-braune körnige Pulver mit einem Vererhungsgrad von 2,25 bis 2,58 Ethenoxygruppen je Anhydroglucoseeinheit erhältlich, was einem Ethenoxygehalt von 45,0 bis 49,5 Gew.% entspricht. Für die erfundungsgemässen Zwecke bevorzugte Materialien haben einen Ethenoxygehalt von 48,0 bis 49,5 Gew.%, weniger bevorzugte Materialien eines Ethenoxygehalts von 45,0 bis 46,5%. Selbstverständlich sind diese Produkte in verschiedenen Viskositäten erhältlich, gewöhnlich von 3 bis $110 \cdot 10^{-3}$ Pas, wobei die viskoseren Materialien weniger bevorzugt sind. Die bevorzugte oder «Standard»-Qualität der Ethylcellulose ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen, hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Navalsubstanzen löslich. Sie ist auch löslich in einwertigen aliphatischen Alkoholen, wie Ethanol; in einwertigen zyklischen Alkoholen, wie Benzylalkohol, Phenylethylalkohol und Kiefernöl; in Etheralkoholen, wie Glycolethern; in Ethern, wie Diethylcellosolve, in Estern, insbesondere Acetaten, wie Isopropylacetat und sek. Amylacetat und Estern von Hydroxysäuren, wie Methylsalicylat, und Ketonen, wie Cyclohexanon und Acetophenon. Im allgemeinen ist die weniger bevorzugte Ethylcellulose mit «mittlerem» Ethenoxygehalt weniger löslich als die Standardqualität, die so besser geeignet sein kann, wenn grössere Anteile an löslich machen den Materialien in der Formulierung für das Zahnpflegemittel enthalten sind.

Die für die Bindemittelkombination bevorzugt brauchbaren wasserlöslichen zusätzlichen Bindemittel, die manchmal für die Herstellung der erfundungsgemässen agglomerierten Teilchen verwendet werden können, umfassen u.a. Gummiarabicum, Gelatine, natürliche und modifizierte Stärken, Alkalimetallcarboxymethylcellulose, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, Polyethylenglycole, Zucker, wie Glucose und Saccharose, Methylcellulose, Carboxyethylhydroxyethylcellulose, Alginate, insbesondere Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Karrageen, vorzugsweise Irisch Moos, Xanthangummi, Tragantgummi und PVP. Man hat gefunden, dass PVP in Gegenwart der Ethylcellulose beständig ist, nicht übermässig aus den agglomerierten Teilchen, in die es als Bindemittel in Kombination mit der Ethylcellulose bevorzugt eingearbeitet ist, ausblutet und zur Einstellung der Bindungseigenschaften des Kombinationsbindemittels verwendet werden kann, so dass sich dieses leicht in der gleichen gewünschten Gesamtmenge für die Verwendung in einer Vielzahl von Formulierungen für Zahnpflegemittel anpassen lässt, wobei der Anteil der Ethylcellulose zum PVP entsprechend variiert werden kann. Wichtig ist auch, dass das Kombinationsbindemittel in den erfundungsgemässen agglomerierten Teilchen ausreichend hart und fest ist, so dass sich diese während der Verarbeitung der agglomerierten Teilchen nicht übermässig lösen und dennoch bei der Lagerung des Zahnpflegemittels, in das sie eingearbeitet sind, ausreichend erweichen, so dass sie, wenn das Zahnpflegemittel gebraucht wird, unfehlbar sind. Sie erweichen jedoch nicht so stark, dass sie in der Tube oder während des Ausdrückens Streifen bilden. Durch Veränderung des Verhältnisses Ethylcellulose zu PVP durch Erhöhung des Anteiles an PVP kann, falls gewünscht, manchmal jedoch eine kontrollierte Streifenbildung erzielt werden.

Das in den erfundungsgemässen Teilchen bevorzugt verwendete PVP hat gewöhnlich ein Molekulargewicht von 30 000 bis 50 000 und vorzugsweise von etwa 40 000. Ein sol-

ches Produkt, das von der GAF Corporation unter dem Warenzeichen Plasdone, als Plasdone K 29 bis 32 und K 26 bis 28 vertrieben wird, hat mit K-Werten bezeichnete durchschnittliche Molekulargewichte, wobei K-30 ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 40 000 angibt. Das PVP ist als leicht gefärbtes Pulver mit einem Feuchtigkeitsgehalt von unter 5%, einem Stickstoffgehalt von 12,6 + 0,4%, einem Arsengehalt von weniger als 2 ppm und einem Gehalt an Schwermetallen von weniger als 20 ppm erhältlich. Es ist in kaltem Wasser und in einer Vielzahl organischer Alkohole, Säuren, Etheralkohole, Ketonalkohole, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone löslich, aber unlöslich in Kohlenwasserstoffen und einigen Ethern, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Ketonen und Estern. Es ist mit zahlreichen natürlichen und synthetischen Harzen, anorganischen Salzen und vielen synthetischen organischen Tensiden verträglich, einschliesslich solcher, die üblicherweise als Dentalreinigungsmittel verwendet werden, z.B. Natriumsalzen von höheren Fettalkoholsulfaten und Polyniedr. alkoxilierten Alkoholsulfaten.

Obgleich man hätte erwarten müssen, dass die besten agglomerierten Teilchen mit den am wenigsten löslichen Bindemitteln erhalten würden, hat man gefunden, dass die Ethylcellulose, wie sie vorliegend beschrieben ist, agglomerierte Teilchen mit idealen Eigenschaften ergibt, die während der Verarbeitung und Lagerung unversehrt und getrennt voneinander erhalten bleiben, beim Bürsten der Zähne mit dem Zahnpflegemittel jedoch im wesentlichen unfehlbar sind. Falls gewünscht, können die Eigenschaften der agglomerierten Teilchen verändert werden, z.B. durch Modifizierung des Ethenoxygehaltes der Ethylcellulose und/oder dadurch, dass man sie mit anderen im wesentlichen wasserunlöslichen bekannten Bindemitteln vermischt. In ähnlicher Weise können, wenn der Gehalt an lipophilen Materialien im Zahnpflegemittel gering ist, so dass es wenig wahrscheinlich ist, dass die agglomerierten Teilchen bei der Lagerung unfehlbar werden, wasserlösliche Bindemittel, z.B. PVP zusammen mit der Ethylcellulose verwendet werden, um die Erweichung der agglomerierten Teilchen zu verbessern. Eine solche Veränderung der Eigenschaften der agglomerierten Teilchen kann auch dadurch erreicht werden, dass stärker wasserlösliche (s) Bindemittel oder mehr dieses (r) Bindemittel (s) verwendet wird, oder indem man das Molekulargewicht verändert, z.B. durch Verringerung des Molekulargewichts des PVP. Die Eigenschaften der agglomerierten Teilchen können auch dadurch verändert werden, dass man die Anteile des funktionalen Materials und des Bindemittels variiert, wie nachfolgend angegeben ist. So können Agglomerate hergestellt werden, die während der Verarbeitung nach dem Vermischen beständig sind, z.B. während des Entlüftens und des Abfüllens, jedoch rasch auseinanderbrechen, nachdem die Zahncreme aus ihrem Behälter ausgedrückt wurde, oder, falls gewünscht, kann dieses Auseinanderbrechen verzögert werden, so dass sich die Agglomerate während des Bürstens der Zähne härter und etwas fester anfühlen. Normalerweise bevorzugt man jedoch, dass die agglomerierten Teilchen beim Gebrauch im wesentlichen unfehlbar sind, im Zahnpflegemittel jedoch unversehrt vorliegen.

Das Bindemittel hat normalerweise eine Teilchengrösse wie die des funktionellen pulvigen Materials der agglomerierten Teilchen, insbesondere, wenn die Agglomerate zu mindest zum Teil durch Verdichten des pulvigen Materials hergestellt werden sollen. Da normalerweise die agglomerierten Teilchen unter Verwendung der alkoholischen Lösung der Ethylcellulose hergestellt werden, ist deren Teilchengrösse von verhältnismässig geringer Bedeutung. Wenn jedoch bevorzugt ein wasserlösliches Bindemittel vorhanden ist, sollte berücksichtigt werden, dass ihre Teilchengrösse vor-

zugsweise die gleiche ist, wie die des funktionellen Materials.

Die agglomerierten Teilchen, die manchmal weiss oder farblos und möglicherweise sogar durchscheinend oder durchsichtig sind oder einem solchen Aussehen nahekommen, können auch gefärbt sein, normalerweise aufgrund eines geeigneten Anteiles an Farbstoff oder Pigment oder einer Mischung von Farbstoffen und/oder Pigmenten. Jeder beliebige nichttoxische Farbstoff oder jedes Pigment mit einer geeigneten Farbe, gewöhnlich einer starken Farbe, z. B. einem geeigneten Farbton mit einer Munsell Farbstärke von mehr als 4 und einem Munsell-Wert im Bereich von 4 bis 7 kann verwendet werden, und in einigen Fällen können weiche Farben oder Pastelltöne zufriedenstellend oder erwünscht sein. Am besten ist es gewöhnlich, einen Farbstoff oder ein Pigment zu verwenden, das für Arzneimittel und Kosmetika (D&C) oder für Nahrungsmittel, Arzneimittel und Kosmetika (FD&C) zugelassen ist.

Repräsentative Beispiele für geeignete Farbstoffe sind D&C Rot Nr. 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 19, 30, 31, 36 und 37; D&C Blau Nr. 1; FED&C Nr. 1 und 2; FD&C Rot Nr. 1, 2 und 3; FED&C Gelb Nr. 5; kosmetisches grünes Oxid und kosmetisches rotes Oxid. Pigmente der zuvorgenannten Farbstoffe, die als Pigmentfarben bekannt sind, sind ebenfalls für die Färbung der agglomerierten Teilchen geeignet, jedoch werden normalerweise Farbstoffe bevorzugt. Die erwähnten Pigmente bestehen oft aus Farbstoffen auf feinen pulvigen unlöslichen Trägern und die Pigmente sind eher im zu färbenden Medium dispergiert als gelöst. Die Teilchengrößen der verwendeten Pigmente können in dem zuvor für die Poliermittel angegebenen Bereich liegen oder im Teilchengrößenbereich des Bindemittels. Die Teilchengrößen können feiner sein, z. B. im Bereich von 0,01 bis 1 µm liegt. Die Teilchengrößen der Farbstoffe können ähnlich sein. Da diese normalerweise jedoch in gelöstem Zustand, in Wasser oder in einem Lösungsmittel, das vorzugsweise öllöslich ist, vorliegen, sind die Teilchengrößen nicht wichtig, solange das Pulver oder die Teilchen klein genug sind, um den Farbstoff im ausgewählten Lösungsmittel leicht zu lösen.

Die erfundungsgemässen agglomerierten Teilchen können nach jeder geeigneten Methode hergestellt werden, entweder in einem Nass- oder in einem Trockenverfahren. Wenn Ethylcellulose das einzige Bindemittel ist und eine Nassgranulierung angewandt wird, vermischt man vorzugsweise zuerst die Ethylcellulose in trockener Pulverform mit dem Poliermittel und dem Farbstoff oder dem Pigment, sofern diese verwendet werden, und Ethanol. Wasser und/oder ein lipophiles Lösungsmittel können zusammen mit dem Ethanol vorhanden sein, und ein Farbstoff oder Pigment zur Färbung der agglomerierten Teilchen kann ebenfalls zugegen sein. Alternativ und oft bevorzugt wird das Poliermittel in eine Ethanollösung der Ethylcellulose eingemischt, die einen geeigneten Farbstoff oder ein Pigment enthalten kann. Die Anteile der Komponenten sind gewöhnlich so bemessen, dass agglomerierte Teilchen mit der gewünschten Zusammensetzung entstehen und der Anteil an Lösungsmittel (n) normalerweise 5 bis 50% der Mischung, vorzugsweise 5 bis 25% ausmacht. Die Dispersion kann in einem Hobart Mischer, einer Dravo Pfanne oder einer anderen geeigneten Mischvorrichtung oder in einer Granuliervorrichtung für die Benetzung von Pulver (n) hergestellt werden, wobei die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten der Dispersion in der Weise eingestellt werden kann, dass die beste Arbeitsweise der Mischvorrichtung erreicht wird. Eine bevorzugte Methode zur Herstellung der agglomerierten Teilchen besteht darin, dass man die «befeuerte» Mischung aus Poliermittel und Ethylcellulose (mit Farbstoff oder Pigment, sofern verwendet) durch ein Sieb mit gleich-

mässigen Öffnungen drückt, die gewöhnlich eine Grösse von 0,150 bis 2,00 mm haben, und die «ausgespressten» Agglomerate dann trocknet, gewöhnlich an der Luft oder in einem Ofen. Anstelle von Sieben können andere Vorrichtungen, wie unter Druck arbeitende Strangpressen verwendet werden, um die Mischung in Pellets zu überführen, worauf die gebildeten Teilchen getrocknet werden. Diese werden dann klassifiziert, normalerweise entsprechend einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,177 mm, vorzugsweise von 0,420 bis 0,177 mm und insbesondere von 0,595 bis 0,25 mm. Wenn z. B. die Granulierung in einer Dravo Pfanne erfolgt, kann das Hindurchpressen durch ein Sieb oder das Strangpressen selbstverständlich unterlassen werden. Bei Teilchengrößen von mehr als 2,00 mm sind diese für die Einführung in die Mundhöhle eines Verbrauchers im allgemeinen wenig zufriedenstellend, und bei einer Grösse von unter etwa 0,177 mm sind sie nicht so leicht erkennbar und daher hinsichtlich des Aussehens nicht so attraktiv.

Anstelle der Nassgranulierung kann ein Trockenverfahren angewandt werden, bei dem die Komponenten der agglomerierten Teilchen zu einer grossen Tablette verpresst werden, die dann aufgebrochen werden kann, worauf Teilchen der gewünschten Grösse voneinander getrennt werden. In einem solchen Tablettierverfahren kann es erwünscht sein, ein in Wasser unlösliches Gleitmittel, wie Talkum, Magnesiumstearat, Calciumstearat oder Stearinsäure zu verwenden, das ebenfalls die Agglomerierung unterstützt. Solche Materialien und andere in Wasser unlösliche Hilfsstoffe können auch zugegeben werden, wenn eine Nassgranulierung angewandt wird. Die so hergestellten Agglomerate sind vorzugsweise trocken und enthalten keine Feuchtigkeit, jedoch kann ein Feuchtigkeitsgehalt von bis zu 10%, z. B. von 1 bis 5% vorhanden sein, ohne dass schwerwiegende nachteilige Wirkungen auf die Eigenschaften der agglomerierten Teilchen hervorgerufen werden.

Die Anteile an wasserunlöslichem pulvigen funktionellen Material, wie Zahnpoliermittel und Bindemittel, nämlich Ethylcellulose oder Ethylcellulose plus wasserlösliches Bindemittel, sind in der Regel so bemessen, dass das Bindemittel den kleineren Anteil und das pulvige funktionelle Material den grösseren Anteil der agglomerierten Teilchen ausmacht, wobei jedoch andere Materialien, wie Farbstoffe und Hilfsstoffe ebenfalls vorhanden sein können. Im allgemeinen beträgt die Menge des Zahnpoliermittels oder des funktionellen Materials 75 oder 80 bis 98% der Agglomerate, vorzugsweise 85 bis 97%, die Menge des Bindemittels oder der kombinierten Bindemittel 2 bis 20% und vorzugsweise 3 bis 15% der Agglomerate und die Menge des Farbstoffs 0 bis 5%, z. B. etwa 0,05 bis 1% der Agglomerate, sämtlich auf Trockenbasis bezogen, ohne Wasser und Ethanol oder anderes Lösungsmittel. Wenn eine Kombination von Bindemitteln vorhanden ist, liegt das Verhältnis Ethylcellulose zu wasserlöslichem Bindemittel (PVP) im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise von 1 : 5 bis 5 : 1, insbesondere von 1 : 2 bis 2 : 1 und vor allem von 1 : 2 bis 1 : 1, z. B. 2 : 3.

Das Zahnpflegemittel, in dem die Agglomerate verteilt werden, kann aus jedem geeigneten Produkt bestehen, da es in erster Linie als Medium für die Agglomerate dient, das diese im einzelnen und getrennten Zustand hält, und dabei seine normalen Funktionen ausübt. Opake Zahnpflegemittel stellen brauchbare Medien für die erfundungsgemässen Agglomerate dar, bevorzugt werden jedoch durchsichtige oder durchscheinende Zahnpflegemittel, die normalerweise als Gel charakterisiert werden. Die Zahnpflegemittel enthalten Wasser, ein Feuchthaltemittel, ein gelbildendes Mittel, Zahreinigungsmittel, Aromastoffe und Zahnpoliermittel, üblicherweise zusammen mit Farbstoffen. Zu den zahlreichen bevorzugten funktionellen Hilfsstoffen gehören Fluori-

de, Stabilisierungsmittel, Mittel gegen Karies und antibakterielle Verbindungen.

Das im Zahnpflegemittel enthaltene Wasser besteht vorzugsweise aus entionisiertem Wasser, obgleich Stadtwasser, sowohl hart als auch weich, verwendet werden kann. Das gebildende Mittel besteht normalerweise aus einem wasserlöslichen natürlichen oder synthetischen Gummi oder gummiähnlichen Material, zu denen Karrageen, Tragantgummi, Xanthangummi, Alginate, Alkalimetallcarboxymethylcellulose, vorzugsweise Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxymethylcarboxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Stärke und hydrophile kolloidale Carboxyvinylpolymere gehören, wie sie unter dem Warenzeichen Carbopol 934 und 940 vertrieben werden. Obgleich als Feuchthaltemittel zahlreiche Polyole verwendet werden können, werden solche mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 3 bis 6 Hydroxylgruppen je Molekül bevorzugt, und die Feuchthaltemittel der Wahl sind Glycerin und Sorbit. Glycerin, im allgemeinen mit einer Reinheit von etwa 99% oder mehr ist in normalem Zustand flüssig und Sorbit, ein Feststoff, wird häufig als 70%ige wässrige Lösung verwendet (70% Sorbit, 30% Wasser). Die drei genannten Komponenten können als Hauptbestandteile des Trägers für das Zahnpflegemittel betrachtet werden, in das auch Geschmacksstoffe und Reinigungsmittel eingearbeitet werden können. Das Reinigungsmittel kann eine Seife umfassen, besteht jedoch normalerweise aus einem synthetischen organischen oberflächenaktiven Mittel mit Reinigungseigenschaften, das keine Seife ist. Vorzugsweise ist dieses Reinigungsmittel anionisch, obgleich auch nichtionische Reinigungsmittel brauchbar sind. Ampholytische Reinigungsmittel können verwendet werden und kationische Reinigungsmittel sind unter gewissen Umständen annehmbar.

Anionische Reinigungsmittel sind besonders brauchbar, da sie exzellente Reinigungswirkung und schaumerzeugende Eigenschaften in sich vereinigen. Normalerweise enthalten diese Verbindungen in ausgewogener Weise hydrophile und lipophile Gruppen, wobei die lipophile Gruppe gewöhnlich eine höhere Fettalkyl- oder -acylgruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und die hydrophile Gruppe ein Alkalimetall, z. B. Natrium, Kalium, eine Ammonium- oder niedere Alkanolammoniumgruppe ist. Geeignete anionische Reinigungsmittel sind: wasserlösliche Salze (normalerweise Alkalimetall- und vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze) höherer Fettsäuremono-glyceridsulfate, wie das Natriumsalz des monosulfatierten Monoglycerids von hydrierten Kokosnussölfettsäuren; höhere Alkylsulfate, wie Natriumlaurylsulfat; Alkylarylsulfonate, wie das Natriumsalz von Iienarem Dodecylbenzolsulfonat; höhere Alkylsulfoacetate; höhere Fettsäureester von 1,2-Dihydroxypropansulfonaten; Natriumsalze von sulfatierten polyethoxylierten Alkoholen und die im wesentlichen gesättigten höheren aliphatischen Acylamide niederer aliphatischer Aminocarbonsäureverbindungen, wie N-Lauroylsarcosin und die Natrium-, Kalium- und Ethanolaminsalze von N-Lauroyl-, N-Myristoyl- und N-Palmitoylsarcosin, wobei alle diese Sarcosinverbindungen vorzugsweise im wesentlichen frei von Seife oder ähnlichen höheren Fettsäurematerialien sind. Von den nichtionischen Reinigungsmitteln sind ethoxyliertes Sorbitanmonostearat mit etwa 30 Molen Ethylenoxid je Mol; Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Propylenglycol (Pluronics); polyethoxylierte höhere Fettalkohole, wie die Neodole (z. B. 23-6,5 und 45-11); Kondensationsprodukte aus α -Olefinoxiden mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, merhwertigen Alkoholen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen und entweder Ethylenoxid oder Gemischen aus Ethylenoxid und Propylenoxid brauchbar. Quaternisierte Imidazolylderivate, wie Miranol C₂M und andere

Miranole stellen brauchbare amphotere Reinigungsmittel dar, und die quaternären Ammoniumhalogenide, wie Dimethylidicylammoniumbromid kationische Reinigungsmittel.

Bei den verschiedenen Poliermitteln, die im Träger für das Zahnpflegemittel bzw. im Träger plus Reinigungsmittel plus andere Hilfsstoffe dispergiert vorhanden sein können, handelt es sich gewöhnlich um die zuvor für die Überführung in Agglomerate beschriebenen. Ebenfalls brauchbar sind synthetische feinteilige Kieselsäuren wie sie unter den Warenzeichen Cab-O-Sil M-5, Syloid 244, Syloid 266, Aero-sil D-200, Zeosyl 200 und Zeothix 265 vertrieben werden, die normalerweise nur in einem geringen Prozentsatz des Poliermittels verwendet werden, und gewöhnlich nicht mehr als 1 bis 9 Gew.% des gesamten Zahnpflegemittels ausmachen, und für die Verdickung oder Überführung des Trägers in ein Gel brauchbar sind und die Klarheit des Zahnpflegemittels verbessern.

Die erfundungsgemässen Zahnpflegemittel enthalten Aromastoffe; sie können auch süßende Materialien aufweisen. Beispiele hierfür schliessen geschmacksbildende Öle, wie das Öl der grünen Minze, Pfefferminz-, Wintergrün-, Sassafras-, Nelken-, Salbei-, Eukalyptus-, Zimt-, Zitronen- und Orangenöl ein; bevorzugte Süßungsmittel sind Saccharose, Laktose, Maltose und Saccharin. Bevorzugte Fluorid enthaltend Zahnpflegemittel weisen vorteilhaft einen Gehalt an Natriumfluorid, Zinn(II)fluorid, Kaliumfluorid, Kaliumzinn(II)fluorid, Natriumhexafluostannat, Zinn(II)chlorfluorid und/oder Natriummonofluorophosphat auf.

Die Aromastoffe umfassen gewöhnlich eine Vielzahl essentieller Öle, hauptsächlich Terpene; Ester, Alkohole, Aldehyde, Ketone und andere aromatische Substanzen, von denen viele einen aromatischen Geruch und Duft verbreiten. Da der Geschmack aus der gleichzeitigen physiologischen und psychologischen Reaktion einer Substanz im Mund resultiert und vom Geschmack, Geruch und Gefühl bestimmt wird, wobei der Geruch von primärer Bedeutung ist, ist es nicht überraschend, dass aromatische Materialien wichtige Komponenten von Geschmacksstoffen sind. Im vorliegenden Fall wird aus diesem Tatbestand und der chemischen Beschaffenheit dieser Materialien Nutzen gezogen, da, wie zuvor ausgeführt, das Ethylcellulosebindemittel sich in den erfundungsgemässen Agglomeraten langsam löst und damit zu einem Erweichen der Agglomerate, aber nicht zu ihrem Zerfall führt. Z. B. sind die Terpene, die Kohlenwasserstoffe und eine wichtige Klasse von Parfüm oder Duftstoffen darstellen, gute Lösungsmittel für die in den erfundungsgemässen Teilchen enthaltene Ethylcellulose, ebenso viele andere Duftstoffe, wie die zuvor als geschmacksbildende Öle angegebenen, und andere auf dem Gebiet der Parfüms und Duftstoffe bekannte. Die Anwesenheit aromatischer Eszenzen in den erfundungsgemässen Zahnpflegemitteln zur Erweichung der Ethylcellulose in den Agglomeraten, um sie dadurch un-fühlbar zu machen, ist von grosser Wichtigkeit. Es ist nicht notwendig, für diesen Zweck eine andere Komponente zum Zahnpflegemittel oder den Agglomeraten zu geben. Wegen des verhältnismässig kleinen Anteils an Aromastoff, der normalerweise in einem Zahnpflegemittel enthalten ist, wobei die Menge des lipophilen Anteils des Aromastoffes oft noch geringer ist, kann ein erwünschtes langsames Erweichen der agglomerierten Teilchen eintreten, gewöhnlich aufgrund der verhältnismässig geringen Massenübergangsgeschwindigkeit für das «Lösungsmittel», die wegen der gelatinösen Beschaffenheit des Zahnpflegemittels besonders niedrig ist. Selbst, wenn somit etwas Aromamaterial an der Grenzfläche der Agglomerate die Ethylcellulose zu erweichen beginnt während das Zahnpflegemittel gemischt wird, ist die Lösung der Ethylcellulose im Aromastoff bald gesättigt, was eine weitere rasche Lösung der Ethylcellulose verhindert. Auch während

des Zeitraumes, in dem ein Zahnpflegemittel normalerweise vor dem Verkauf und dem Gebrauch gelagert wird, der oft mindestens etwa 2 Wochen beträgt und manchmal mehr – bei bestimmten Zahnpflegeformulierungen ist es erwünscht, sie altern zu lassen, um den Geschmack und die Einheitlichkeit des Produktes zu verbessern werden die Agglomerate unsichtbar, bleiben aber unversehrt und getrennt erhalten.

Manchmal kann neben dem Ethylcellulosebindemittel zusätzlich ein wasserlösliches Bindemittel, wie PVP, vorhanden sein. In diesem Produkt hält die Ethylcellulose das Agglomerat zusammen, bis es durch die lipophilen Bestandteile im Zahnpflegemittel «löslich» gemacht ist. Die bevorzugte Verwendung von PVP ermöglicht, dass weniger Ethylcellulose verwendet wird und erleichtert die gewünschte Erweichung der Agglomerate in Zahnpflegemitteln, die weniger an löslich machenden Aromastoffen und anderen lipophilen Bestandteilen erhalten.

Obgleich die Aromastoffe, insbesondere die lipophilen Aromastoffe, die eine wesentliche Lösungswirkung auf die Ethylcellulose ausüben, die wichtigsten langsam löslich machenden Komponenten der erfundungsgemäßen Zahnpflegemittel sind, können die oberflächenaktiven Mittel, die einen lipophilen Anteil aufweisen, ebenfalls eine merkliche löslich machende Wirkung ausüben und aufgrund ihrer Netzwirkung den Massenübergang in einer Zahnpastatube fördern und dadurch die Lösungsgeschwindigkeit der Ethylcellulose verbessern. Es ist auch möglich, dass Kombinationen der anderen Bestandteile des Zahnpflegemittels einschliesslich einiger Süßungsmittel und Trägerkomponenten die Lösung der Ethylcellulose im gewünschten Umfang unterstützen, ohne eine vorzeitige Erweichung der Agglomerate zu fördern.

Färbende Substanzen, wie die zuvor in bezug auf die Agglomerate aufgeführten, können verwendet werden, normalerweise in geringerer Menge, um eine Grundmasse zu liefern, die mit den Agglomeraten kontrastiert. Ferner können im Zahnpflegemittel zahlreiche andere Hilfsstoffe vorhanden sein, einschliesslich Konservierungsmittel, Silikone, Chlorophyllverbindungen und ammonisierte Materialien. Normalerweise wird, wenn ein als Gel vorliegendes Zahnpflegemittel hergestellt wird, das durchsichtig oder durchscheinend sein soll, ein Poliermittel ausgewählt, dessen Brechungsindex weitgehend mit dem übrigen Medium des Zahnpflegemittels übereinstimmt. Selbstverständlich wird in solchen klaren Gelformulierungen die Menge unlöslicher Materialien, die zu einer Trübung des Gels führen würde, normalerweise auf einem Minimum gehalten. Wenn z. B. der pH-Wert des Zahnpflegemittels eingestellt wird, der pH-Wert liegt vorteilhaft im Bereich von 3 bis 10, besser im Bereich von 3,5 bis 5, wenn Zinn(II)-ionen vorhanden sind, und im Bereich von 4,5 bis 7, wenn solche Ionen nicht vorhanden sind, können organische Säuren, wie Zitronensäure, Malonsäure und Fumarsäuren verwendet werden.

In der erfundungsgemäßen Zahnpflegemitteln ist ein Zahnpoliermittel gewöhnlich gleichmäßig im Träger aus Wasser, Feuchthaltemittel und gelbildendem Mittel verteilt, der bereits das Zahnräumigungsmittel und die gewünschte Menge Aromastoff enthält. Dann können die Agglomerate, die vorzugsweise ebenfalls ein Poliermittel enthalten und oft ein anderes als es in der Grundmasse des Zahnpflegemittels enthalten ist, gleichmäßig im Zahnpflegemittel verteilt werden, wobei sie gewöhnlich 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,5 bis 5%, insbesondere 1 bis 3% und vor allem 1,5 bis 2,5% des Zahnpflegemittels ausmachen. Die Grundmasse für das Zahnpflegemittel enthält gewöhnlich etwa 5 bis 30% Wasser, vorzugsweise 10 bis 25% und insbesondere 10 bis 20%; vor allem etwa 20 bis 70% Feuchthaltemittel, vorzugsweise Polyolfeuchthaltemittel, insbesondere 45 bis 65% und vor allem 50 bis 60%; in der Regel etwa 0,1 bis 5% gelbildendes

Mittel, vorzugsweise 0,1 bis 1% und insbesondere 0,2 bis 0,5%. Das Feuchthaltemittel besteht vorzugsweise aus einer Mischung von Glycerin und Sorbit, wobei der Glyceringehalt 5 bis 40% der Grundmasse, für das Zahnpflegemittel vorzugsweise 20 bis 30% und der Sorbitgehalt 5 bis 50%, vorzugsweise 25 bis 35% ausmachen kann. Das bevorzugte gelbildende Mittel ist Natriumcarboxymethylcellulose und ein bevorzugter Anteil davon beträgt etwa 0,3 bis 0,4%. Das Zahnräumigungsmittel liegt normalerweise in einer Menge von 0,5 bis 3% vor. Ein bevorzugtes Reinigungsmittel ist Natriumlaurylsulfat. Die Menge des Poliermittels in der Grundmasse für das Zahnpflegemittel, das Poliermittel in den Agglomeraten ausgenommen, beträgt normalerweise 10 bis 40%, vorzugsweise 15 bis 30% und insbesondere 20 bis 25%, Kieselsäuren vom Typ Syloid 244 eingeschlossen, die auch als Verdickungsmittel verwendet werden können. Die verschiedenen anderen Materialien, einschliesslich der Aromastoffe, die gewöhnlich 0,5 bis 2% betragen, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Süßungsmittel und Zahnhärter (Fluoride) machen insgesamt normalerweise nicht mehr als 10% des Zahnpflegemittels, vorzugsweise 2 bis 7% aus. Die Verwendung der verschiedenen Bestandteile in den angegebenen Mengen und in bezug auf die agglomerierten Teilchen und das Medium, in dem diese verteilt sind, führt zu einem attraktiven Produkt, das bei der Lagerung beständig ist, und in dem die Agglomerate gleichmäßig und mit vorteilhafter Aussehen verteilt sind.

Die Herstellung der die Agglomerate enthaltenden Zahnpflegemittel ist, wenn die Agglomerate erst einmal vorliegen, verhältnismässig einfach, jedoch ist es wichtig, dass nur minimal mechanisch gerührt wird, um einen Zerfall, ein Erweichen und eine Lösung der Agglomerate im Zahnpflegemittel zu verhindern oder zu verzögern. Man nimmt an, dass die vorhandenen lipophilen Materialien und Lösungsmittel, wie die in den Aromaölen, die Ethylcellulose langsam lösen, jedoch nicht in einem zu beanstandenden Umfang, wenn während der Verarbeitung nicht stark gerührt wird. Wenn sich das Zahnpflegemittel während des Vermischens auf erhöhte Temperatur befindet, möglicherweise durch auferlegte Herstellungsbedingungen, ist es noch wichtiger, möglichst wenig zu rühren. Bei der Herstellung der agglomerierten Teilchen unter Verwendung von Ethylcellulose als Bindemittel oder eines kombinierten Bindemittels sind die Herstellungsbedingungen weniger streng, jedoch ist immer noch Sorgfalt erforderlich. Geeignete Vorrichtungen für die Verteilung der agglomerierten Teilchen im Zahnpflegemittel können herkömmliche Baubüro oder Teigmischer sein, die mit geringen Geschwindigkeiten laufen, oder andere unter milden Bedingungen laufende Mischvorrichtungen, vorausgesetzt, das Vermischen verläuft unter kontrollierten Bedingungen, um ein wesentliches Zerbrechen, eine Lösung oder einen Zerfall der Agglomerate zu verhindern. Bei Verwendung solcher Mischer liegt die Geschwindigkeit der Mischblätter normalerweise in der Grössenordnung von 1 bis 5 UpM und das Vermischen dauert gewöhnlich 1 bis 5 Minuten. Nach Beendigung des Mischvorganges kann das Zahnpflegemittel entlüftet und in Behälter abgefüllt werden, z. B. durchsichtige elastische oder zusammendrückbare Tuben. Wenn das Vermischen z. B. unter Vakuum erfolgt, kann eine Entlüftung unterlassen werden.

Obgleich die Vorrichtung und das Verfahren zur Herstellung der agglomerierten Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittel zum Standard gehören, bevorzugt man vor kurzem entwickelte Verfahren zur Erleichterung der Einmischung der Agglomerate in das gelförmige Zahnpflegemittel ohne übermässiges Rühren. In der beigefügten Abbildung zeigt die

Figur 1 eine perspektivische Ansicht einer Tube für das erfundungsgemäss gelförmige Zahnpflegemittel, einschliesslich einer entfernten Verschlusskappe und einer Zahnbürste.

Figur 1 zeigt in einer bevorzugten Ausführungsform einen Behälter 11 mit durchsichtiger Wandung, der aus einem durchsichtigen polymeren Material (PVC) hergestellt ist, und einen Rumpf 13, einen vorspringenden Rand 15, einen Gewindeansatz 17 und eine Verschlusskappe 19 aufweist, wobei die Verschlusskappe von der Tube entfernt ist. Obgleich man vorzugsweise das Zahnpflegemittel in eine deformierbare Tube aus klarem oder durchsichtigem synthetischen organischen polymeren Material, wie Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polyvinylidenchlorid oder einem ähnlichen Material auffüllt, durch die attraktive, agglomerierte Teilchen enthaltende Zahnpaste gesehen werden kann, können auch zusammendrückbare opake Tuben, wie solche aus Aluminium oder einem anderen Metall verwendet werden. Die Figur 1 zeigt, dass etwas Zahnpflegemittel 21 aus der Tube 11 durch den Gewindeansatz 17 auf die Borsten einer Zahnbürste 12 gedrückt wird. Im Zahnpflegemittel sind die erfundungsgemässen agglomerierten Teilchen 23 in der zusammenhängenden Zahnpflegemasse 25 klar gezeigt. Die agglomerierten Teilchen sind von Anfang an unzählbar, obgleich sie leicht erkennbar sind. Während des Zähnebürstens zerfallen sie in kleinere Teilchen mit im wesentlichen der gleichen Grösse wie das Ausgangspoliermittel. Selbstverständlich wirkt das agglomerierte Poliermittel mit dem im Zahngel enthaltenen zusammen, um die Zähne zu reinigen und zu polieren.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In der Beschreibung, den Beispielen und in den Patentansprüchen sind alle Teile Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel I

5 Teile pulvriges Ethylcellulose ($10 \cdot 10^{-3}$ Pas) mit den zuvor angegebenen physikalischen Eigenschaften wurden in 5 Teilen 95%igem Ethanol gelöst und in einem Hobart-Mischer mit 95 Teilen calciniertem Aluminiumoxid (Microgrit WCA 9F) mit Teilchengrössen von 0,5 bis 10 µm und einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 3 bis 5 µm vermischt. Das Vermischen erfolgte für etwa 4 Minuten bis die Mischung einheitlich war, worauf man sie durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm drückte und das ausgepresste Material in einem Ofen 1 Stunde bei 65 °C trocknete. Die getrockneten Agglomerate wurden dann durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,595 mm gesiebt und der Schnitt, der auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,25 mm blieb, wurde gesammelt. Die getrockneten Agglomerate enthielten das calcinierte Aluminiumoxid und Ethylcellulose. Die so erhaltenen Agglomerate haben eine eckige Form, wobei das Verhältnis maximale Länge zu maximaler Breite gewöhnlich im Bereich von 1 bis 2 liegt und bei den meisten Teilchen im Bereich von 1,1 bis 1,5. Das eckige Aussehen der Teilchen kann ein Faktor sein, der die Zahnpflegemittel im Aussehen so attraktiv macht, zumindest für einige Verbraucher.

Eine Grundmasse für ein durchsichtiges oder durchscheinendes Zahnpflegemittel, die alle Komponenten mit Ausnahme der Agglomerate enthält, wird aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Bestandteile	Gewichtsteile
Glycerin, 99,3% rein	25,00
Natriumcarboxymethylcellulose	0,35
Sorbit, 70%ige wässrige Lösung	36,04
Polyethylenglycol 600	3,00

Wasser	3,00
Natriumsaccharin	0,25
Natriumbenzoat	0,50
blauer Farbstoff, FD&C Blau	
5 Nr. 1, 1%ige wässrige Lösung	0,20
Natriummonofluorophosphat, 1 bis 60 µm	0,76
Siliciumdioxid, Zeo 49	18,00
Synthetisches Siliciumdioxid,	
10 Syloid 244	5,50
Natriumlaurylsulfat	1,20
Aromastoffe (Öl der grünen Minze, Pfefferminz-, Wintergrün-, Nelkenöl, etc.	
15 nach Wunsch)	1,20
	95,00

5 Teile der beschriebenen Agglomerate mit Teilchengrössen von – 0,595 mm + 0,25 mm wurden in einem mit einer

20 Geschwindigkeit von etwa 2 UpM laufenden Mischer mit 95

Teilen der beschriebenen Grundmasse für das Zahnpflegemittel vermischt, worauf die Mischung entlüftet und automatisch in mit einer Kappe verschlossene zusammendrückbare Tuben abgefüllt wurde, die dann verschlossen wurden.

25 Während des Vermischens, der Entlüftung und des Abfüllens bleiben die Agglomerate, die im wesentlichen gleichmässig im Zahnpflegemittel verteilt sind, getrennt voneinander und ungelöst in der Grundmasse erhalten, so dass beim Öffnen der Tube nach deren Füllen, und vorzugsweise nach

30 etwa einmonatiger Lagerung beim Ausdrücken der Zahnpaste die Agglomerate in ihrer ursprünglichen unversehrten Form erscheinen, die mit dem bläulichen Gel kontrastiert. Wenn das Produkt unmittelbar nach dem Abfüllen ohne Lagerung bewertet wird, sind die Agglomerate fühlbar. Nach

35 der Lagerung vor dem Gebrauch für 2 Wochen bis 1 Jahr oder mehr sind sie jedoch aufgrund der Lösung der Ethylcellulose durch das Aromaöl ausreichend erweicht, manchmal mit Unterstützung des Zahnreinigungsmittels oder anderer oberflächenaktiver Mittel, die vorhanden sein können, und

40 anderer Komponenten, so dass sie als getrennte und nicht «verschmierte» Teilchen erscheinen, aber in zufriedenstellenderweise unzählbar sind. Während des Zähnebürstens werden die agglomerierten Teilchen leicht in ihrer Grösse verringert, sie reizen das Zahnfleisch nicht und sind nach Beendigung des Zähnebürstens leicht aus der Mundhöhle entferntbar.

Obgleich die Gegenwart des anionischen Reinigungsmittels in der Grundmasse hilfreich sein kann, nimmt man an, dass die kontrollierende Komponente dieser Grundmasse

50 die 1,2% Aromastoff sind. Für die Erzielung der besten Dispersionen der Agglomerate sind 0,5 bis 2% und vorzugsweise 0,8 bis 1,5% eines solchen Stoffes oder einer Mischung hiervon erwünscht, von denen mindestens die Hälfte normalerweise als Lösungsmittel für die Ethylcellulose wirksam

55 sind. Der Aromastoff enthält gewöhnlich mehr als 50% und oft mehr als 80% löslichmachende Kohlenwasserstoffe, Ester, Alkohole und Aldehyde.

Bei der Herstellung der Zahnpflegemittel, bei der die Agglomerate in einer Gelgrundmasse dispergiert werden, muss

60 beim Vermischen darauf geachtet werden, dass die Agglomerate nicht zerfallen. Bei jedem Anzeichen hierfür sollte das Vermischen unterbrochen werden und, vorausgesetzt, das Aussehen des Zahnpflegemittels ist nicht wesentlich beeinträchtigt, gewöhnlich durch eine unannehbare Trübung,

65 sollte sofort in Tuben abgefüllt werden. Anstelle des vorstehend beschriebenen Mischverfahrens ist es oft vorteilhaft, eine andere zuvor beschriebene Verarbeitungstechnik anzuwenden, bei der ein gleichmässiger «Strahl» der Agglomerate

mittels Schwerkraft auf einem kontinuierlich fallenden ausgezogenen Band des Gels abgelagert wird, auf dem die Agglomerate haften, so dass eine gleichmässige Verteilung der Agglomerate im Zahnpflegemittel erreicht wird. Wenn das erfundungsgemäss, Agglomerate enthaltende Zahnpflegemittel in eine zusammendrückbare Aluminiumtube abgefüllt wird, sind die Agglomerate in Zahnpflegemittel bis zum Ausdrücken aus der Tube nicht sichtbar, liegen aber dann in der ausgedrückten Zahnpaste in Form getrennter Teilchen vor, die dieser ein attraktives Aussehen verleihen. Wenn jedoch an Stelle normaler Aluminiumtuben elastische durchsichtige Tuben, z. B. Tuben aus Polyvinylchlorid oder einem anderen geeigneten Polymeren verwendet werden, kann man die Agglomerate durch die Tube und durch das durchsichtige Gel hindurch sehen und ihre Bewegung beim Ausdrücken der Zahnpaste beobachten. Dies bewirkt einen weiteren aesthetischen Effekt und macht das Zähnebüsten, insbesondere für Kinder interessanter. Ausserdem machen die funktionellen Agglomerate die Person, die ein solches Zahnpflegemittel benutzt, auf die Gegenwart des Poliermittels oder anderer funktioneller Bestandteile im Zahnpflegemittel aufmerksam und erinnern ihn an die Wichtigkeit des Zähnebüstens, damit diese Komponenten wirksam werden.

Die oben angegebene Formulierung ist für ein gelförmiges Zahnpflegemittel bestimmt, in der die normalerweise verwendeten 41,04% Sorbitlösung auf 36,04% verringert wurden, um die Einführung der 5% Agglomerate zu ermöglichen. Aufgrund dieser Veränderung können die Prozentsätze der anderen Komponenten des Zahnpflegemittels die gleichen bleiben wie in einem Produkt ohne agglomerierte Teilchen, mit Ausnahme der Hauptkomponente, d. h. der Sorbitlösung. Bei Variierung des Gehalts der Agglomerate für solche Zahnpflegemittel kann die Formulierung in gleicher Weise modifiziert werden. Es ist jedoch auch möglich, von der anfänglichen Gelformulierung auszugehen, d. h. von 41,04% Sorbitlösung und die anderen Komponenten entsprechend zu verringern, damit der gewünschte Prozentsatz an Agglomeraten eingeführt werden kann.

In der obigen Formulierung kann anstelle von 1% des Microgrit 1% Ultramarinblau Pigment verwendet werden, so dass die agglomerierten Teilchen eine bestimmte blaue Färbung erhalten. Anstelle der angegebenen Menge Ultramarinblau kann man 0,5 bis 2,0% des Pigmentes oder Mischungen von Pigment (en) und Poliermittel (n) im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 verwenden. Alternativ kann etwa 0,1 bis 1% jedes geeigneten wasserunlöslichen (oder öllöslichen) Farbstoffes verwendet werden. In solchen Fällen kann die Farbstofflösung in der Grundstoffformulierung für das Zahnpflegemittel enthalten sein oder nicht, vorausgesetzt, es wird ein ausreichender Kontrast zwischen den Agglomeraten und der Grundmasse erzielt.

Selbstverständlich können die verschiedenen Komponenten der Formulierung durch andere ersetzt werden, z. B. die zuvor beschriebenen, wobei ebenfalls brauchbare Produkte erhalten werden. Z. B. können die verschiedenen erwähnten Pigmente und Farbstoffe verwendet werden, das Natriumlaurylsulfat kann durch das Natriumsalz von ethoxylierten höheren Fetalkoholsulfaten oder das Natriumsalz von hydrierten Kokosnussfettsäuremonoglyceridmonosulfaten ersetzt werden, und anstelle der Poliermittel können Dicalciumphosphatdihydrat und Dicalciumphosphat (wasserfrei) oder deren Gemische verwendet werden. Die Anteile der verschiedenen Komponenten können um +10% +20% und +30% variiert werden, solange sie innerhalb der angegebenen Bereiche bleiben, wobei zufriedenstellende Produkte mit ähnlichen Eigenschaften erhalten werden, obgleich die in diesem Beispiel angegebenen Mengenanteile bevorzugt werden.

Beispiel 2

75 Teile wasserfreie Dicalciumphosphat und 15 Teile Dicalciumphosphatdihydrat, beide mit einer durchschnittlichen kleinsten Teilchengröße von etwa 4 µm, wurden mit 10 Teilen Ethylcellulose und 10 Teilen Ethylalkohol in einem Hobart-Mischer vermischt. Alternativ und vorzugsweise können Ethanol und Ethylcellulose vorgemischt und dann mit einer Vermischung der Dicalciumphosphate vermischt werden. Die gebildete Masse wird durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm gedrückt und dann in einem Ofen 1 Stunde bei 65 °C getrocknet. Die getrockneten Agglomerate werden durch ein Sieb mit gleichmässigen Öffnungen von 0,42 mm gesiebt, worauf man die Agglomerate, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm nicht passieren, sammelt. Die agglomerierten funktionellen Teilchen werden dann mit einer Zahnpflegemittelgrundmasse der Formulierung gemäss Beispiel 1 vermischt, mit der Abweichung, dass das Poliermittel in dieser Grundmasse durch Natriumaluminosilikat ersetzt ist, wie es unter der Handelsbezeichnung Zeolith 4A vertrieben werden. Der Prozentsatz der agglomerierten Teilchen im Endprodukt betrug 2%, wobei die Menge der Sorbitlösung um 3% erhöht war.

Diese Formulierung kann dadurch variiert werden, dass man das Poliermittel in den agglomerierten Teilchen durch hydratisiertes Aluminiumoxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von unter etwa 10 µ, Calciumcarbonat dessen Teilchen im wesentlichen alle eine Größe von unter etwa 7,4 µ haben oder unlösliches Natriummetaphosphat mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 5 µ ersetzt, wobei alle diese Teilchengrößen letzte Teilchengrößen sind.

Bei den Zahnpflegemitteln dieses Beispiele handelt es sich um agglomerierte Teilchen enthaltende durchsichtige oder durchscheinende Produkte, die ein aesthetisch angenehmes Aussehen haben. Die sichtbaren Teilchen des agglomerierten Poliermittels, die ganz oder teilweise durch andere funktionelle unlösliche Materialien ersetzt werden können, sind im wesentlichen gleichmässig als sichtbare getrennte Teilchen in der Grundmasse des Zahnpflegemittels dispergiert und sind nach dreimonatiger Lagerung beim Gebrauch im wesentlichen nicht fühlbar.

Beispiel 3

Anstelle Diethylcellulose in Ethanol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel zu lösen, werden Agglomerate durch Vermischen des Poliermittels und der Ethylcellulose, manchmal in Gegenwart einer verringerten Menge Ethanol unter Bildung einer Pulvermischung hergestellt. Diese Mischung wird in einer Rotationstablettenpresse zu Stücken mit einer Dicke von etwa 6 mm und einem Durchmesser von 25 mm verpresst. Diese Stücke werden dann in einer oszillierenden Granuliervorrichtung zu kleineren Teilchen granuliert, vorzugsweise zu solchen, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,595 mm passieren und auf einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,25 oder 0,177 mm liegen bleiben. Diese Art der Herstellung der agglomerierten Teilchen kann auch auf die in den vorhergehenden Beispielen angegebenen Formulierungen für Agglomerate angewandt werden. Obgleich der Bindungseffekt der Ethylcellulose nicht so gross sein kann, sind die Produkte dieses Beispiels zur Einarbeitung in Zahnpflegemittel unter Erzielung eines aesthetischen Aussehens und funktioneller Wirkungen ebenfalls zufriedenstellend. Wenn der Bindungseffekt der Ethylcellulose in der vorstehenden Formulierung nicht ausreicht, kann ihr Anteil erhöht werden, manchmal bis zu 100 oder 200%. jedoch ist eine solche Erhöhung mit zusätzlichen Kosten verbunden und daher wird das «Nassverfahren», bei

dem Lösungen der Ethylcellulose in Ethanol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel verwendet werden, oft bevorzugt.

Beispiel 4

95 Teile calciniertes Aluminiumoxid (Microgrit WCA 9F) mit Teilchengrößen im Bereich von 0,5 bis 10 µm und einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von 3 bis 5 µm werden mit drei Teilen pulvrigem Polyvinylpyrrolidon der GAF Corporation, Handelsbezeichnung K-39-32 vermischt. 2 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Ethylcellulosepulvers werden in 5 Teilen Ethanol (95%ig) gelöst, und die PVP-Aluminiumoxid Mischung wird in einem Hobart-Mischer mit der Lösung vermischt. Man mischt etwa 4 Minuten bis die Mischung einheitlich ist, worauf sie durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm gedrückt und das hindurchgedrückte Material in einem Ofen wie in Beispiel 1 getrocknet wird. Die getrockneten Agglomerate werden dann ausgesiebt und gesammelt, ebenfalls wie in Beispiel 1. Die so erhaltenen Agglomerate haben eine eckige Form, gewöhnlich mit einem Verhältnis von maximaler Länge zu maximaler Breite wie die in Beispiel 1. Wie in Beispiel 1 wird eine durchsichtige oder durchscheinende Grundmasse für ein Zahnpflegemittel hergestellt, die alle Komponenten, mit Ausnahme der Agglomerate enthält, wobei man jedoch anstelle der 36,04 Teile Sorbitlösung 39,0 Teile Sorbitlösung verwendet.

2 Teile der beschriebenen Agglomerate mit Teilchengrößen von -0,5 mm +0,25 mm werden sacht in einem langsam mit etwa 2 UpM laufenden Mischer mit 98 Teilen der angegebenen Zahnpflegemittelgrundmasse vermischt, worauf die Mischung entlüftet und automatisch in mit kappenverschlossene zusammendrückbare Tuben abgefüllt wird, die dann verschlossen werden. Das angewandte Verfahren war wie in Beispiel 1. Wenn das Produkt unmittelbar nach dem Abfüllen ohne Lagerung bewertet wird, sind die Agglomerate fühlbar. Nach der Lagerung für 2 Wochen bis 1 Jahr oder mehr sind sie aufgrund der Lösung des PVP durch die vorhandene Feuchtigkeit und der Lösung der Ethylcellulose durch das Aromaöl, die beide anscheinend manchmal durch das Zahnreinigungsmittel oder andere oberflächenaktive Mittel, die vorhanden sein können, unterstützt werden, und manchmal auch durch andere Komponenten jedoch ausreichend erweicht, dass sie unfühlbar sind.

Wenn die Menge des Aromastoffs in der Gelgrundmasse auf 0,6%, d.h. die Hälfte der obigen Formulierung verringert wird, ist das PVP-Ethylcellulose Bindemittelsystem für die agglomerierten Teilchen noch wirksam und diese Teilchen sind nach der Lagerung in zufriedenstellenderweise unfühlbar. Das Bindemittelsystem ist auch wirksam, wenn die Menge des Aromastoffes variiert wird und 0,3%, 0,9% bzw. 1,5% beträgt. Jedoch können die grösseren Anteile an Aromastoff (und/oder anderer lipophiler Lösungsmittel) eine etwas frühere Löslichmachung bewirken als erwünscht. In diesen Fällen wird der Anteil an PVP und Ethylcellulose vorzugsweise variiert, z.B. auf 2 Teile PVP und 3 Teile Ethylcellulose. Wenn in ähnlicher Weise die Fühlbarkeit der agglomerierten Teilchen grösser ist als erwünscht, können sie durch Erhöhen des PVP-Anteils, z.B. auf das Zweifache der Ethylcellulose weicher gemacht werden. Die Menge der agglomerierten Teilchen und deren Grösse kann innerhalb der angegebenen Bereiche verändert werden. Es können auch andere der zuvor angegebenen Materialien anstelle des Aluminiumoxidpolermittels verwendet werden, einschliesslich anderer Arten von wasserunlöslichen funktionellen Substanzen. Die in Beispiel 1 beschriebenen Variationen der Formulierungen und Verfahren sind auch auf dieses Beispiel anwendbar und ergeben brauchbare Agglomerate und diese Agglomerate enthaltende Zahnpflegemittel.

Beispiel 5

75 Teile wasserfreies Dicalciumphosphat und 15 Teile Dicalciumphosphatdihydrat, beide mit einer durchschnittlichen kleinsten Teilchengröße von etwa 4 µm, werden mit 5 Teilen Ethylcellulose, 5 Teilen PVP und 10 Teilen Ethylalkohol in einem Hobart-Mischer vermischt. Alternativ und vorzugsweise können das Ethanol und die Ethylcellulose vormischt und dann mit einer Vormischung der Dicalciumphosphate mit PVP vermischt werden. Die gebildete Masse wird durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,00 mm gedrückt und dann in einem Ofen 1 Stunde bei 60 °C getrocknet. Die getrockneten Agglomerate werden anschliessend durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,42 mm gesiebt, wobei die Agglomerate, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,177 mm nicht passieren, gesammelt werden. Darauf werden die agglomerierten funktionellen Teilchen mit einer Zahnpflegemittelgrundmasse der in Beispiel 4 angegebenen Formulierung vermischt, mit der Abweichung, dass das Polermittel in dieser Grundmasse durch Natriumaluminosilikat, Handelsbezeichnung Zeolith 4A, ersetzt wurde.

Die auf diese Weise erhaltenen, Agglomerate enthaltenden Zahnpflegemittel sind durchsichtig oder durchscheinend und haben ein aesthetisch schönes Aussehen. Wenn die Formulierungen und die Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 2 variiert werden, erhält man ebenfalls gute Produkte mit den gewünschten Eigenschaften.

Beispiel 6

Das funktionelle Polermittel des Beispiels 5 wird durch eine Mischung aus 10 Teilen wasserfreiem Dicalciumphosphat und 90 Teilen Calciumcarbonat ersetzt, wobei die Gesamtmenge des Polermittels die gleiche ist und auch die gleichen Verfahren angewandt werden. Das erhaltene Produkt ist hinsichtlich der funktionellen Wirkungen und des aesthetischen Aussehens in gleicher Weise zufriedenstellend. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn andere Mischungen der Polermittel für die Agglomerate verwendet und deren Anteile variiert werden.

Beispiel 7

Anstelle die Ethylcellulose und das PVP im Ethanol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel zu lösen werden Agglomerate wie in Beispiel 6 durch Vermischen des Polermittels, PVP und Ethylcellulose, manchmal mit einer verringerten Menge Ethanol, zu einer Pulvermischung vereinigt. Diese Mischung wird in einer Rotationstablettenpresse zu 50 Stücken mit einer Dicke von etwa 6 mm und einem Durchmesser von 25 mm verpresst. Die Stücke werden dann in einer oszillierenden Granuliervorrichtung zu kleineren Teilchen granuliert, vorzugsweise zu solchen, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,42 mm passieren und auf 65 einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,25 oder 0,177 mm liegen bleiben. Obgleich die Bindungswirkung des PVP und der Ethylcellulose nicht so gross sein kann, eignen sich die Produkte dieses Beispiels in zufriedenstellender Weise für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel und verleihen diesen aesthetisches Aussehen und funktionelle Effekte.

Wenn die Bindungswirkung des PVP und der Ethylcellulose in den vorstehenden Formulierungen nicht ausreicht, können deren Anteile erhöht werden, manchmal bis auf 100 oder 200%, jedoch verursacht eine solche Erhöhung zusätzliche Kosten, so dass das «Nassverfahren», bei dem Lösungen von PVP und Ethylcellulose in Ethanol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln zur Anwendung kommen, oft bevorzugt werden.

Beispiel 8

In den vorstehenden Beispielen wird das Polyvinylpyrrolidon, d. h. der wasserlösliche Bindemittelanteil des kombinierten Bindemittels teilweise (50%) oder ganz durch die folgenden wasserlöslichen Bindemittel ersetzt: Gummiarabicum, Gelatine, Maisstärke, Natriumcarboxymethylcellulose, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Karrageen, Xanthan-gummi und Tragantgummi. Die so hergestellten Agglomerate behalten, wenn sie in Gelzahnpflegemittel wie die in den vorstehenden Beispielen beschriebenen eingearbeitet werden, während der Verarbeitung ihre Individualität und Unver-schrtheit, werden aber bei der Lagerung im Zahnpflegemittel unfühlbar, wobei sie ihre ursprüngliche Gestalt behalten, ebenso wie die Agglomerate, die mit PVP-Ethylcellulose Bindemitteln hergestellt wurden. Jedoch sind die PVP-Ethylcellulose Bindemittel im allgemeinen in ihrer Vereinigung erwünschter Eigenschaften, einschliesslich der Verarbeitungs-stabilität, der Verträglichkeit mit den anderen Komponenten des Zahnpflegemittels und der Änderung von Fühlbarkeit in Unfühlbarkeit ohne Verlust an Integrität der Agglomerate und wesentliche Veränderung ihres Aussehens überlegen.

Beispiel 9

Agglomerate verschiedener Zusammensetzungen wurden mit solchen auf der Basis von Ethylcellulose und PVP verglichen. Die erfindungsgemässen Agglomerate wurden im allgemeinen nach dem Nassverfahren des Beispiels 4 hergestellt. Die Formulierung für die Agglomerate enthielt 95% calciniertes Aluminiumoxid, 2% Ethylcellulose und 3%

PVP, wobei diese Materialien die gleichen waren wie in Beispiel 4. Die Agglomerate der Vergleichsversuche wurden ebenfalls nach dem Nassverfahren hergestellt, mit einer Ausnahme, die nach dem Trocken- oder «Stück»-Verfahren des Beispiels 7 hergestellt wurde.

Die Agglomerate wurden in folgender Weise untersucht: 100 mg jeder Art wurden abgewogen, getrennt auf Glasobjekträger gegeben, worauf zu jedem 4 Tropfen Wasser ge-fügt und jeder Objektträger mit einem anderen Objektträger bedeckt und dann die Zeit bis zur physikalischen Verände-rung und die Art der physikalischen Veränderung der Körnchen notiert wurde. Wenn 2% Natriumcarboxymethylcellulo-se als Bindemittel verwendet wurden, verloren die Aggro-
10 merate innerhalb von 15 Sek. ihre Integrität, was auch der Fall ist, wenn als Bindemittel für die Agglomerate 2% Hydroxypropylmethylcellulose verwendet wurden, was dann je-doch 2 Minuten erforderte. Agglomerate, die mit einem Bin-demittel aus 2% Methylcellulose und 3% PVP hergestellt wurden, erweichen, quellen und verlieren ihre Integrität nach
15 etwa 2 Minuten. Wenn 5% PVP als einziges Bindemittel ver-wendet wurde, erweichten die Agglomerate nach 8 Minuten. Wenn das Bindemittel aus 1% Methylcellulose ($400 \text{ } 10^{-3}$ Pas) bestand, verloren die Agglomerate ihre Integrität nach etwas mehr als 5 Minuten, und wenn das Bindemittel aus
20 10% Polyethylenglycol 6000 und 1% Magnesiumstearat be-stand, wobei die Agglomerate nach dem Trockenverfahren hergestellt wurden, verloren diese ihre Integrität nach 19 Mi-nuten. Die «Kontroll»-Agglomerate gemäss der Erfindung mit 2% Ethylcellulose und 3% PVP waren im gleichen Test
25 noch nach über 6 Stunden intakt.

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

