

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164636 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6046/84

(51) Int.Cl.5

A 61 K 7/26

(22) Indleveringsdag: 17 dec 1984

(41) Alm. tilgængelig: 24 jun 1985

(44) Fremlagt: 27 jul 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 dec 1983 US 564968

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: Patricia S. *Mulvey; US, Jordan B. *Barth; US, Linda J. *Vellekoop; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Udpresseligt tandplejemiddel

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1547874, 1186706

(57) Sammen drag:

6046-84

Tandplejemiddel med ønskelige rheologiske egenskaber, der er egnet til udpresning fra en mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende tandplejemiddeldispenser, hvilket tandplejemiddel omfatter et polermiddel indeholdende dicalciumphosphat eller et kiselholdigt polermiddel samt et geleringsmiddel indeholdende iota-carrageenan eller en blanding af iota-carrageenan med et cellulose-geleringsmiddel, såsom natriumcarboxymethylcellulose.

DK 164636 B

0

5

Den foreliggende opfindelse angår et udpresseligt tandplejemiddel med ønskelige rheologiske egenskaber, såsom at være et let ekstruderbart eller udpresseligt tandplejemiddel, når det er emballeret i en mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende tandplejemiddeldispenser.

10

15

20

Et tandplejemiddel kan generelt erkendes ved dets cremeagtige konsistens eller gelkonsistens, og det kan almindeligvis kaldes en dental creme, en tandpasta eller i nogle tilfælde en klar gel eller en gel-tandpasta, der er gjort uigennemsigtig. Det kan i virkeligheden karakteriseres som et halvfast produkt, idet det i det væsentlige er fast, når det placeret på en tandbørstes børstehår, og i det væsentlige er flydende, såsom under fremstilling i forbindelse med omrøring eller ved udsættelse for tryk til udpresning af tandplejemidlet fra dets beholder. En sådan virkning til at gøre det flydende er størst, når en ved trykforskel virkende dispenser anvendes, som følge af dennes typisk snævre åbning.

25

30

Tandplejemidlers cremeagtige konsistens eller gelkonsistens bibringes ved hjælp af et geleringsmiddel eller bindemiddel, undertiden suppleret med et ikke-gelerende fortykkelsesmiddel. Tidligere har geleringsmidler primært været udvalgt med henblik på opnåelse af let spredning af tandplejemidlet i mundhulen. Mange geleringsmidler, såsom cellulosematerialer, materialer fremstillet af tang eller alger, gummiarter og lerarter, opfylder dette kriterium. Nogle geleringsmidler bevirker imidlertid, selv om de generelt er ønskelige til tandplejemidler emballeret i fleksible tuber, rheologiske ulemper, når tandplejemidlerne emballeres i en mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende dispenser.

35

Tandplejemidler indeholdende konventionelle polermidler, såsom dicalciumphosphat, inklusive enhver af de vandfri former og dihydratformer samt blandinger deraf, og konventionelle geleringsmidler, såsom natriumcarboxymethylcellulose eller hydroxyethylcellulose, har, selv om de ofte anbefales til

0

og anvendes i sådanne tandplejemidler, haft tendens til at blive fortykkede efter et tidsforløb. Et lignende problem optræder, når der anvendes et kiselholdigt polermiddel, såsom silica-xerogel, vandfri silica, udfældet silica eller amorf silica indeholdende dermed kombineret aluminiumoxid, dvs. i det væsentlige et aluminiumsilikat, såsom natriumaluminiumsilikat. Kappa-carrageenan geleringsmiddel, der også har været anbefalet, har tendens til at få sådanne tandplejemidler til at blive tynde efter forskydningspåvirkning ved passage gennem en beholderåbning.

Tandplejemidler, som fortykkes, kan i stigende grad blive vanskelige for en forbruger at udpresse fra en tandplejemiddeltube over et tidsrum. Med andre ord kan forbrugeren være nødt til at forøge trykket på en tandplejemiddeltube indeholdende et sådant tandplejemiddel i løbet af brugstiden med henblik på at blødgøre eller at gøre den halvfaste tandplejemiddelmasse flydende for at udpresse den. Dette har ikke været noget større problem hidtil, eftersom sammensætninger kan indstilles til anvendelse af mindre geleringsmiddel med henblik på at ramme en balance, hvor det ikke er for blødt ved begyndelsen af anvendelsen, og for tykt ved slutningen, og i hvert tilfælde har forbrugere let indstillet sig på at udøve det nødvendige tryk til udpresning af den ønskede mængde tandplejemiddel på en tandbørstes børstehår.

Tandplejemidler, der er tynde efter udpresning fra en tube, har også været accepteret under anvendelse, hvis de størkner til mere fast form på tandbørstens børstehår i løbet af nogle få sekunder. Typen af geleringsmiddel kunne således varieres i vidt omfang til tandplejemidler emballeret i tuber. Københavns Pectin Fabrik A/S i Lille Skensved, Danmark, som er et datterselskab af Hercules, Inc., i Wilmington, Delaware, U.S.A., har foreslået sit produkt "Genuvisco" type 0819, der er en iota-carrageenan (i-carrageenan), som et muligt fortykkelsesmiddel til tandpasta. I-carrageenan, der fås fra Marine Colloids Division af FMC Corp. i Springfield, New Jersey, som "Viscarin" TP-5, har også været foreslået til eventuel tandpastaanvendelse i forbindelse med tandpasta indeholdende di-

0

calciumphosphat eller silica. I-carrageenan har været omtalt som en fortykkende komponent sammen med k-carrageenan og alkalimetalalginat til et tandplejemiddel indeholdende galactan-galactose i japansk patentansøgning nr.-56/115711, der er publiceret den 11. september 1981 af Lion Dentifrice Ltd.

5 Xanthan er en anden type geleringsmiddel, som kan anvendes til at gøre et tandplejemiddel indeholdende dicalciumphosphat- eller kisel-polermiddel mindre tilbøjeligt til at fortykke, når det påføres en forskydningskraft.

10

Når der anvendes en tandplejemiddeldispenser, som arbejder mekanisk eller ved trykforskel, er konventionel teknik til formindskelse af fortykkelsen af et tandplejemiddel indeholdende dicalciumphosphat-polermiddel eller et kiselholdigt polermiddel ikke fuldt tilfredsstillende. Eftersom tendensen til at blive flydende på lignende måde forøges under forskydningspåvirkning og ekstrusion, især fra ved trykforskel virkende dispensere, er geleringsmidler, der frembringer tynde tandplejemidler, heller ikke fuldt tilfredsstillende, idet

15 de har tendens til at være for langsomme til atter at størkne til fast form efter ekstrusion. Når der anvendes konventionelle geleringsmidler, såsom natriumcarboxymethylcellulose eller hydroxyethylcellulose, bliver tandplejemidlet for tykt til ekstrusion gennem dispenserens åbning eller til ekstrusion.

20 Hvis et tandplejemiddel indeholdende et sådant geleringsmiddel kan udpresses, så bliver det i virkeligheden alt for tyndt efter forskydningspåvirkning. Med k-carrageenan er tandplejemidlet for tyndt efter forskydningspåvirkning. Formindskede mængder af sådanne geleringsmidler har tendens

25 til at gøre produktet for blødt eller flydende, så at det ikke holder sig ordentligt oppe på tandbørstens børstehår efter udpresning, og dermed bliver fladt og nedsivende. Alternative typer geleringsmidler, såsom xanthan, har tendens til at gøre tandplejemidlet blødt og "langt".

30

35 Blandt alternative typer geleringsmidler tilvejebringer i-carrageenan uventet fortrinlig rheologi i forbindelse med et tandplejemiddel indeholdende dicalciumphosphat-polermid-

del eller kiselholdigt polermiddel, der skal presses ud af en mekanisk eller ved trykforskel virkende dispenser. Dette er tilfældet, når i-carrageenan anvendes som det eneste geleringsmiddel. Når endvidere i-carrageenan anvendes i blanding med et cellulose-geleringsmiddel, opnås yderligere ønskværdige rheologiske egenskaber hos sådanne geleringsmidler uden for kraftig fortykkelse. Det er værd at bemærke, at xanthan ikke tidligere har været forligeligt med cellulose-geleringsmidler, eftersom den kan indeholde cellulase.

10

Fra engelsk patentskrift nr. 1.186.706, specielt sammenligningseksempel A, kendes en tandpasta indeholdende dicalciumphosphat i kombination med natriumcarrageenat, og fra britisk patentskrift nr. 1.547.874, specielt eksempel C, kendes en tandpasta indeholdende natriumcarrageenat og dicalciumphosphat.

15

Intet af de nævnte engelske patentskrifter omhandler imidlertid anvendelsen af iota-carrageenan i tandplejemidler, og intet i de to engelske patentskrifter giver anledning til at sidestille iota-carrageenan med natriumcarrageenat. Der findes ingen angivelser i de nævnte engelske patentskrifter, der skelner mellem de forskellige former af carrageenan, eller som antyder den vigtige virkning på tandpastas ekstruderbarhed, som i-carrageenan har på tandpasta.

25

Der findes et antal forskellige former af carrageenan, såsom eksempelvis kappa-, iota- og lambda-carrageenan, hvilke former er strukturelt og kemisk forskellige afhængigt af mængden af i molekylet indeholdt sulfat. Det er imidlertid kun iota-carrageenan, der tilvejebringer de rheologiske egenskaber, som er nødvendige til opnåelse af en ekstruderbar tandpasta. Natriumcarrageenat er et salt af en carrageenanform og har ikke den ønskede virkning på ekstruderbarheden af et tandplejemiddel, der er sammensat som foreskrevet ifølge opfindelsen.

35

Det er en fordel ved den foreliggende opfindelse, at der til-
vejebringes et tandplejemiddel, som er let at udpresse fra en
mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende tandplejemid-
deldispenser, hvilket tandplejemiddel har ønskelige rheolo-
giske egenskaber.

Det er en fordel ifølge den foreliggende opfindelse, at ønske-
lige rheologiske egenskaber hos et tandplejemiddel bevares i
forbindelse med cellulose-geleringsmiddel under undgåelse af
for kraftig fortykkelse af tandplejemidlet.

Andre fordele vil fremgå af den efterfølgende beskrivelse.

Opfindelsen angår et tandplejemiddel i en mekanisk betjent el-
ler ved trykforskel virkende dispenser, hvilket tandplejemid-
del er ejendommeligt ved, at det omfatter ca. 20 - ca. 80
vægt% af en vandig befugtningsmiddelgrundmasse, ca. 0,1 - ca.
5 vægt% geleringsmiddel og ca. 10 - ca. 75 vægt% polermiddel,
hvorhos tandplejemidlet som polermiddel indeholder mindst ca.
20 vægt% dicalciumphosphat baseret på vægten af tandplejemid-
let eller mindst ca. 10 vægt% af et kiselholdigt polermiddel,
geleringsmidlet er i-carrageenan i en mængde på ca. 0,1 - ca.
2,0 vægt% af tandplejemidlet eller en blanding i en mængde på
ca. 0,1 - ca. 2,5 vægt% af tandplejemidlet af i-carrageenan
blandet med et cellulosegeleringsmiddel i et vægtforhold mel-
lem i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel fra ca. 99:1
til ca. 1:3, og det samlede geleringsmiddel er til stede i en
mængde på indtil ca. 5 vægt%.

30

35

I tandplejemiddelsammensætningen omfatter den dentale grund-
masse en flydende fase sammensat med geleringsmidlet til dan-
nelse af en ekstruderbar cremeagtig masse med ønskelig kon-
sistens. Den flydende fase i tandplejemidlet vil hovedsage-
lig omfatte vand og befugtningsmiddel, såsom polyoler in-
klusive glycerol, sorbitol, maltitol, xylitol, polyethylen-
glycol med lav molekylvægt (f.eks. 400 eller 600), propylen-
glycol eller lignende inklusive egnede blandinger deraf. Det
er sædvanligvis fordelagtigt som den flydende fase at anvende
vand og et befugtningsmiddel, såsom glycerol, sorbitol eller
polyethylenglycol, typisk i mængder på ca. 10 - ca. 55 vægt% vand
og ca. 20 - ca. 50 vægt% befugtningsmiddel i et tandplejemiddel
indeholdende dicalciumphosphat som det overvejende polermid-
del. I et tandplejemiddel indeholdende et kiselholdigt poler-
middel anvendes sædvanligvis ca. 3 - ca. 50 vægt% vand og ca.
20 - ca. 70 vægt% befugtningsmiddel.

Tandplejemidlet indeholder dicalciumphosphat- eller kisel-
holdigt polermiddel inklusive blandinger deraf i mængder på
ca. 10 - ca. 75 vægt%. Dicalciumphosphat udgør, når det er til
stede, mindst ca. 20 vægt% af tandplejemidlet. Kiselholdigt
polermiddel, når det er til stede, udgør mindst ca. 10 vægt%
af tandplejemidlet, typisk ca. 10 - ca. 30 vægt%. Dicalciumphos-
phat kan anvendes i dihydratiseret eller vandfri form eller
som blandinger deraf i ethvert ønsket forhold. Mest typisk
anvendes dicalciumphosphat generelt i form af dihydratet.
Dicalciumphosphat er typisk det eneste polermiddel, men om
ønsket kan mindre mængder (f.eks. indtil ca. 20 vægt% af den
dentale creme og mindre end mængden af dicalciumphosphat)
af andre dentalt acceptable vandopløselige polermidler, der
ikke i væsentlig grad generer anvendeligheden af midlet ifølge
opfindelsen med hensyn til fremme af oral hygiejne, være til
stede. Kiselholdige polermidler kan foruden at være et over-
vejende polermiddel også være et supplerende polermiddel i
forhold til dicalciumphosphat. Andre typiske yderligere poler-
midler indbefatter hydratiseret aluminiumoxid, vandfrit alu-
miniumoxid og calciumcarbonat. En mindre mængde hydratiseret
aluminiumoxid (f.eks. ca. 1%) inhiberer også eller endog eli-
minerer nogle dentale cremers tendens til at separere eller
"bløde" i deres tuber.

0

Kiselholdigt polermiddel indbefatter en amorf silica indeholdende kombineret aluminiumoxid, der kan betragtes som værende et alkalimetalaluminiumsilikat med et brydningsindeks fra 1,44 til 1,47 og indeholdende mindst 70% silica, indtil 10% aluminiumoxid, såsom ca. 0,1 - ca. 10%, f.eks. ca. 0,1 - ca. 3%, fortrinsvis indtil ca. 20% fugtighed, såsom ca. 0,5 - ca. 10%, og indtil ca. 10% alkalimetaloxid. Dette materiale har typisk en partikelstørrelse i intervallet fra 1 til 35 mikron, fortrinsvis fra 2 til 20 mikron, f.eks. 2 til 4 mikron. Det foretrukne fugtighedsindhold er fra 10 til 20% målt ved glødning ved 1000°C, og det typiske indhold af alkalimetaloxid er fra 5 til 10%. Polermidlet har generelt en løs rumvægt på indtil 0,2 g/cm³, såsom fra 0,07 til 0,12 g/cm³.

15

En anden egnet type polermiddel er porøst, amorf kiselsyreanhydrid med en gennemsnitlig partikelstørrelse, der fortrinsvis er under 20 mikron og over 1 mikron, et overfladeareal på mindst 200 m²/g, fortrinsvis mindst 300 m²/g, og en rumvægt på mindst 0,15 g/cm³, fortrinsvis mindst 0,30 g/cm³, såsom en dehydratiseret silica-hydrogel (dvs. en xerogel), fortrinsvis af den velkendte type med ensartet massefylde eller middelmassefylde. Eksempler på sådanne amorfe kiselsyreanhydrid-polermidler er "Syloid 63", "Syloid 72" og "Syloid 74" (SYLOID er et varemærke), der er beskrevet i "The Davison Family of Syloid Silicas" publiceret af fabrikanten Grace, Davison Chemical Company. "Santocel 100" fra Monsanto (SANTOCEL er et varemærke), er også et egnet dentalt slibemiddel. "Syloid 72" har en gennemsnitlig partikelstørrelse på ca. 4 mikron, et overfladeareal på ca. 340 m²/g og en rumvægt på ca. 1,77 g/cm³. For "Syloid 63" er de tilsvarende tal ca. 9 mikron, ca. 675 m²/g og ca. 0,4 g/cm³. En kvalitet af "Santocel 100" har et overfladeareal på ca. 239 m²/g og en rumvægt på ca. 0,24 g/cm³. Disse amorfe kiselsyreanhydrider kan anvendes enkeltvis eller i blandinger.

35

Vandholdig silica, der kan anvendes som polermiddel, er især beskrevet i britisk publiceret patentansøgning nr. 2.038.303A i navnet Grace G.m.b.H. Den vandige gel er generelt beskrevet

0

som havende en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1 - 30 mikron og:

5

a) et overfladeareal fra 1 til 600 m²/g,

b) et porevolumen på 0,05 - 0,5 cm³/g,

10

c) et produkt af overfladeareal (i m²/g) x porevolumen (i cm³/g) på mindre end eller lig med 240,

d) en beregnet porediameter på 1,5 - 2,5 nm, og

e) et vandindhold på mindre end 25 vægt%.

15

Polermiddel i form af syntetisk, hydratiseret udfældet silica er ikke en silicagel, xerogel eller aerogel, men opnås som et findelt præcipitat, såsom fra en opløsning af alkalimetalsilikat og syre. De variable størrelser koncentration, pH og temperatur vælges til hindring af dannelsen af en kontinuerlig gelatinøs masse og til fremme af udfældningen af silica i en findelt form, der let kan filtreres fra og vaskes.

20

25

Geleringsmidlet er ifølge den foreliggende opfindelse til stede i tandplejemidlet i en mængde på ca. 0,1 - 5 vægt%.

30

Det kan være udelukkende i-carrageenan i en mængde på ca. 0,1 - 2,0 vægt% eller en blanding i en mængde på ca. 0,1 - 2,5 vægt% af i-carrageenan blandet med et cellulose-geleringsmiddel, hvori vægtforholdet mellem nævnte i-carrageenan og nævnte cellulose-geleringsmiddel er fra ca. 99:1 til ca. 1:3, fortrinsvis fra ca. 2:1 til ca. 1:3 og især ca. 2:1 til ca. 3:2 eller ca. 3:2 til ca. 1:1, og det samlede indhold af geleringsmiddelblanding er til stede i en mængde på indtil ca. 5 vægt%, fortrinsvis ca. ca. 0,2 - ca. 3%. Tandplejemidlets flydepunktsviskositet ligger ønskeligt i intervallet 2000 - 5000 dyn/cm², fortrinsvis ca. 2000 - ca. 4000 dyn/cm², fra det tidspunkt tandplejemidlet stivner efter fremstilling, i mindst ca. 3 måneder, når det opbevares ved stuetemperatur (målt på Haake Rotovisco viskosimeter under anvendelse af et profileret SV IIP bæger).

35

0

Som nævnt ovenfor fås iota-carrageenan kommercielt som "Genuvisco" type 0819 og "Viscarin" TP-5, og den har været anbefalet til anvendelse i en tandpasta. En sådan anvendelse i en tandpasta blev beskrevet i beskrivelsen til japansk patentansøgning nr. 56/115711 af Lion Dentrifice Ltd., hvori i-carrageenan er nævnt som en mulig komponent i et gelerings-system sammen med k-carrageenan og alkalimetallalginat. I USA patentskrift nr. 4.353.890 er i-carrageenan omtalt som et alternativ til k-carrageenan som et tandpastageleringsmiddel, hvor tandpastaen underkastes mikrobølgestråling til formindskelse af carrageenans tendens i almindelighed til at blive tynd under fremstilling. Carrageenanen kan være det eneste geleringsmiddel eller være blandet med andre geleringsmidler. Ifølge den foreliggende opfindelse behøver et tandplejemiddel indeholdende i-carrageenan, der skal emballeres i en mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende dispenser, ikke mikrobølgestråling.

20

Den ovenfor generelt omtalte kendte teknik antyder intet om, at geleringssystemer baseret på i-carrageenan kan tilvejebringe tandplejemidler indeholdende dicalciumphosphat eller kiselholdigt polermiddel med den rheologi, der er nødvendig til udpresning over lang tid fra en mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende dispenser.

25

Det er værd at bemærke, at USA patentskrift nr. 4.029.760 omhandler et oralt middel, hvori i-carrageenin er angivet som et antitandkødsbetændelsesmiddel som alternativ til andre carrageeniner. Carrageeniner er meget depolymeriserede derivater af carrageenaner. Carrageenaner viser sig ikke at tilvejebringe en antitandkødsbetændelsesvirkning.

30

Tandplejemidler fremstilles sædvanligvis ved en kold proces, f.eks. ved ca. 25°C, eller ved en varm proces, f.eks. ved ca. 60°C. I-carrageenan kan anvendes ved enten kold eller varm procesteknik. K-carrageenan kan kun anvendes i forbindelse med varm procesteknik.

35

0

Fysiske egenskaber hos "Genuvisco" type 0819 i-carrageenan er anført nedenfor:

5

1. Viskositet af 0,30% opløsning af "Genuvisco" type 0819 i magert opløsningsmiddel fremstillet ved anvendelse af en varm proces (60°C):

10

Viskositet = 690 ± 80 cP målt på Brookfield viskosimeter LVT ved 25°C .

Viskositet = 110 ± 17 cP ved 32 omdrejninger pr. minut.
Viskositet = 70 ± 11 cP ved 64 omdrejninger pr. minut.
Viskositet = 45 ± 7 cP ved 128 omdrejninger pr. minut.
Målt på Haake Rotovisco RV3 ved 25°C .

15

2. Viskositet af 0,30% opløsning af "Genuvisco" type 0819 i magert opløsningsmiddel fremstillet ved anvendelse af en kold proces (25°):

20

Viskositet = 450 ± 60 cP målt på Brookfield viskosimeter LVT ved 25°C .

25

Viskositet = 85 ± 13 cP ved 32 omdrejninger pr. minut.
Viskositet = 55 ± 8 cP ved 64 omdrejninger pr. minut.
Viskositet = 37 ± 6 cP ved 128 omdrejninger pr. minut.
Målt på Haake Rotovisco RV3 ved 25°C .

Det ovenfor nævnte magre opløsningsmiddel er en speciel bestanddel ved viskositetstest med følgende sammensætning:

30

Glycerol (100%)	220,00 g
Tetranatriumpyrophosphat $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4,20 g
Natriummonofluorophosphat	7,60 g
Natriumsaccharinat	2,00 g
Destilleret vand	260,70 g

3. Partikelstørrelse: Mindre end 1% gummi på 0,075 mm forsøgssigte (DIN 80, 200 US mesh).

4. Fugtighedsindhold: mindre end 12%.

5. pH: $8,5 \pm 1,5$ i 0,5% opløsning i destilleret vand ved 25°C.

6. Farve: hvid til creme.

"Viscarin" TP-5 i-carrageenan har følgende fysiske egenskaber:

Farve: lysebrun til brun

Partikelstørrelse: mere end 95,0% gennem en USA-standard-sigte, 250 nm (serie nr. 60).

Fugtighed: maksimum 12,0% (Cenco Moisture Balance).

pH: 7,0 til 9,5, 1,5% opløsning, 30°C.

Når i-carrageenan blandes med et cellulose-geleringsmiddel i et tandplejemiddel indeholdende dicalciumphosphat-polermiddel eller et kiselholdigt polermiddel, finder fortykkelse ikke sted til gene for udpresning fra en mekanisk betjent eller ved trykforskel virkende dispenser, og andre rheologiske egenskaber, såsom konsistens og oprejsning ved berøring, forbedres. Typiske ønskelige cellulose-geleringsmidler indbefatter alkalimetalcarboxymethylcellulose, methylcellulose, hydroxyethylcellulose og hydroxypropylcellulose. Natriumcarboxymethylcellulose foretrækkes. Når det blandede gelsystem er til stede i en mængde på indtil 5 vægt% af tandplejemidlet, er ca. 0,1 - ca. 2,5% af tandplejemidlet i-carrageenan, og vægtforholdet mellem i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel er fra ca. 99:1 til ca. 1:3, fortrinsvis ca. 2:1 til ca. 1:3, såsom ca. 3:2 til ca. 2:1 eller ca. 1:1. Et typisk tandplejemiddel kan således indeholde ca. 0,9 - ca. 1,2% gelersingsmiddel i alt inklusive ca. 0,3 - ca. 0,9% af hver af komponenterne i-carrageenan og cellulosegeleringsmiddel, idet vægtforholdet mellem de to er fra ca. 3:2 til ca. 2:1 eller fra ca. 2:1 til ca. 1:2.

Kvaliteter af natriumcarboxymethylcellulose, der kan anvendes, indbefatter følgende:

Tabel 1.

Leverandør	CMC-kvalitet.	Viskositet. cP
Hercules	7MXF	300-500
"	7MFD	300-500
"	9M31F	900-1200
"	9M31XF	900-1200
"	12M31XF	900-1200
"	7MF	300-500
"	12M31PD	900-1200
"	7M8SXF	200-800
Wolff Walsrode	"Walocel" CRT 1000 PA 09	700-1200
Nyma	"Nymcel" ZMF.33*	50-80
Enka	"Akucell" AC 1642*	80-120
"	"Akucell" AC 1632*	60-120
Cros	"Cellogen" HP-SA	700-900
Uddeholm	"Cekol" MVEP	500-800
Hoechst	"Tylose" CB 200**	120-260

* 1% opløsning (Brookfield, 25°C).

** Hoeppler viskosimeter (2%, 20°C).

0

Yderligere kvaliteter af hydroxyethylcellulose, der kan anvendes, indbefatter følgende:

Tabel 2.

5

	Leverandør	HEC-kvalitet.	Viskositet. cP
	Hercules	"Natrosol" 250M og MR	4500-6500
10	"	"Natrosol" 250 HR [*] og 250 H [*]	1500-2500
	"	"Natrosol" 250 HHR [*] og 250 HH	3400-5000
	B.P. Chemicals	"Cellobond" 5000 A	4200-5600
15	"	"Cellobond" 7000 A	6000-7000
	Hoechst	"Tylose" H 4000 P ^{**}	3000-5000
	"	"Tylose" H 10000 P ^{**}	7000-12000

20

* 1% opløsning (Brookfield, 25°C)

** Hoeppler viskosimeter (2%, 20°C).

25

I-carrageenanen og cellulose-geleringsmidlet kan sammenblandes mekanisk forud for blanding med den dentale cremegrundmasses flydende fase eller kan blandes separat med den flydende fase, enten ved varm procesteknik (typisk ca. 60°C) eller kold procesteknik (typisk ca. 25°C).

30

Syntetiske findelte silicaer, såsom de der sælges som "Cab-O-Sil M-5", "Syloid 244", "Syloid 266", "Aerosil D200" og blandinger deraf, kan også anvendes, f.eks. i mængder fra 0,5% til 20%, til fremme af tandplejemidlets fortykkelse, især når tandplejemidlet indeholder kiselholdigt polermiddel. Mængder i intervallet ca. 5 - ca. 10 vægt% foretrækkes.

35

Tandplejemidlet emballeres i en beholder, hvorfra det let kan udpresses, såsom en ved trykforskel virkende eller mekanisk betjent dispenser for tandcreme. De rheologiske egenskaber er overordentlige ønskelige, når der anvendes en me-

0

kanisk betjent dispenseringsbeholder af den type, der er beskrevet i britisk offentliggørelsesskrift nr. 2.070.695A. Denne dispenseringsbeholder omfatter et dispenserende mundstykke, et spændeorgan, en central stang, et stempel og et manuelt betjeningsorgan. Omtalen i offentliggørelsesskriftet medtages heri ved henvisningen dertil. Den ved trykforskel virkende dispenseringsbeholder kan være af aerosol- eller vakuumtypen.

5

10

Fordelene ved den foreliggende opfindelse er særlig evidente, når en ved trykforskel virkende dispenser anvendes, eftersom sådanne dispensere har ganske snævre åbninger, typisk ca. 50 mm² eller mindre, der ikke tillader udpresning af tyktflydende sammensætninger, og som frembringer høje forskydningsvirkninger på udpressede produkter.

15

20

Typiske ved trykforskel virkende dispensere indbefatter sådanne, der omfatter en sammenklappelig pose indeholdende produkt, hvilken pose er placeret i en stiv beholder, der indeholder et drivfluidum. I sådanne dispenseringsbeholdere tillader betjening af ventilen kun frigivelse af produktet, idet drivmiddelfluidummet er adskilt fra produktet af den fluidumui-gennemtrængelige pose. Dispensere af denne type er beskrevet i USA patentskrifterne nr. 3.828.977 og 3.838.796. Disse dispensere er de såkaldte "Sepro"-dispensere. De såkaldte "Exxel"-beholdere anvender også tryk.

25

30

Endnu en type dispenser er barrierer-stempelbeholderen, der er beskrevet i USA patentskrift nr. 4.171.757. En sådan beholder indbefatter en ventil, et produktholdigt rum og et i det væsentlige fluidumtæt barriere-stempel, der adskiller drivmiddelfluidummet fra det indeholdte produkt (den såkaldte "Diamond"-beholder).

35

Fyldning foretages ved hjælp af konventionel teknik, idet f.eks., når en mekanisk betjent dispenser af den i britisk offentliggørelsesskrift nr. 2.070.695A anvendes, en forudbestemt mængde af tandplejemidlet presses gennem en dyse til fyldning af dispenseren, som er åben ved sin bund, og som indeholder en central stang. Et stempel med en diameter svar-

0

ende til dispenserens indre diameter og et centralt hul til at muliggøre indføring af den centrale stang deri, skydes på plads. Dispenseren lukkes derefter med en bundplade.

5

Tandplejemidlet kan indeholde en forbindelse, der tilvejebringer mindst ca. 100 ppm fluorid, typisk ca. 100 - ca. 10000 ppm, typisk ca. 750 - ca. 2000 ppm. Forbindelser, der tilvejebringer fluor, indbefatter natriumfluorid, stannofluorid, kaliumfluorid, kaliumstannofluorid, natriumhexafluorstannat,

10

stannochlorfluorid, natriummonofluorophosphat og aminfluorider samt blandinger deraf. Mest typisk ifølge den foreliggende opfindelse anvendes natriumfluorid, natriummonofluorophosphat eller en blanding af natriummonofluorophosphat og natriumfluorid.

15

Tandplejemidlet kan fortrinsvis indeholde natriummonofluorophosphat eller en blanding af natriummonofluorophosphat og natriumfluorid i en mængde til opnåelse af ca. 100 - ca. 10000 ppm fluor, f.eks. ca. 750 - ca. 2000 ppm, og især ca. 1400 - ca. 2000 ppm, såsom ca. 1400 - ca. 1670 ppm. Et binært fluordsystem af natriummonofluorophosphat og natriumfluorid er ønskeligt at anvende, hvori ca. 30 - ca. 40% af fluormængden (f.eks. ca. 30 - ca. 35%) tilvejebringes ved hjælp af natriumfluorid.

20

25

Natriummonofluorophosphat, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, som kommercielt står til rådighed, kan variere betydeligt i renhed. Det kan anvendes i enhver egnet renhed, forudsat at hvilke som helst urenheder ikke i væsentlig grad på uheldig måde påvirker de ønskede egenskaber. Generelt er det ønskeligt, at renheden er mindst 80%. Til opnåelse af de bedste resultater bør den være mindst

30

85%, og fortrinsvis er renheden mindst 90 vægt% natriummonofluorophosphat, idet resten primært er urenheder eller biprodukter fra fremstillingen, såsom natriumfluorid og vandopløseligt natriumphosphatsalt. Udtrykt på anden måde bør den benyttede kvalitet af natriummonofluorophosphat have et samlet

35

fluoridindhold på over 12%, fortrinsvis over 12,7%, fordelt på et indhold på højest 1,5%, fortrinsvis ikke mere end 1,2% stammende fra frit natriumfluorid, og et indhold af fluorid stammende fra natriummonofluorophosphat på mindst 12%, fortrinsvis mindst 12,1%.

Som ovenfor anført er natriumfluorid i den binære blanding

0

en separat fluorholdig komponent i forhold til natriummono-fluorophosphat. Ca. 225 - ca. 800 ppm fluor tilvejebringes fortrinsvis ved hjælp af natriumfluorid i tandcremen.

5

Ethvert egnet overfladeaktivt eller rensende materiale kan inkorporeres i tandplejemidlerne. Sådanne dermed forligelige materialer er ønskelige for at tilvejebringe yderligere rensende, skummende og anti-bakterielle egenskaber, afhængigt af den specifikke type overfladeaktivt materiale, og de ud-

10

vælges tilsvarende. Disse detergenter er sædvanligvis vandopløselige forbindelser, og de kan i opbygning være anioniske, ikke-ioniske eller kationiske. Det foretrækkes sædvanligvis at anvende de vandopløselige ikke-sæbe eller syntetiske organiske detergenter. Egnede rensende materialer kendes og

15

indbefatter f.eks. de vandopløselige salte af højere fedtsyremonoglyceridmonosulfatdetergent (f.eks. natrium-kokosnødfedtsyremonoglyceridmonosulfat), højere alkylsulfat (f.eks. natriumlaurylsulfat), alkylarylsulfonat (f.eks. natriumdodecylbenzensulfonat, højere fedtsyreestere af 1,2-dihydroxypropansulfonat) og lignende.

20

Yderligere overfladeaktive midler indbefatter de i det væsentlige mættede højere alifatiske acylamider af lavere alifatiske aminocarboxylsyreforbindelser, såsom de der har 12 - 16 carbonatomer i acylgruppen. Aminosyredelen er generelt afledt af de lavere alifatiske mættede monoaminocarboxylsyrer med ca. 2 - ca. 6 carbonatomer, sædvanligvis monocarboxylsyreforbindelserne. Egnede forbindelser er fedtsyreamiderne af glycin, sarcosin, alanin, 3-aminopropionsyre og valin med ca.

25

12 - ca. 16 carbonatomer i acylgruppen. Det foretrækkes imidlertid at anvende N-lauroyl-, myristoyl- og palmitoylsarcosidforbindelserne med henblik på opnåelse af optimale virkninger.

30

35

Amidforbindelserne kan anvendes i form af den frie syre eller fortrinsvis som de vandopløselige salte deraf, såsom alkali-metal-, ammonium-, amin- og alkylolaminsaltene. Specifikke eksempler herpå er natrium- og kalium-N-lauroyl-, -myristoyl- og -palmitoylsarcosiderne, ammonium- og ethanolamin-N-lauryolglycid og alanin. For lethedens skyld refererer henvisningen

0

til "aminocarboxylsyreforbindelse", "sarcosid" og lignende til, at sådanne forbindelsers vandopløselige carboxylatsalte har en fri carboxylsyregruppe.

5

Sådanne materialer anvendes i ren eller i det væsentlige ren form. De bør være så fri som praktisk muligt for sæbe eller lignende højere fedtsyrematerialer, der har tendens til at formindske aktiviteten af disse forbindelser. I sædvanlig praksis er mængden af sådanne højere fedtsyrematerialer mindre end 15 vægt% af amidet og utilstrækkelig til i væsentlig grad at påvirke den på uheldig måde, og fortrinsvis er den mindre end ca. 10% af nævnte amidmaterialer.

10

Forskellige andre materialer kan inkorporeres i tandplejemidlerne ifølge opfindelsen. Eksempler herpå er farvende eller hvidhedsfrembringende midler, præserverende midler, såsom methyl-p-hydroxybenzoat eller natriumbenzoat, stabilisatorer, tetranatriumpyrophosphat, silikoner, chlorophylforbindelser og materialer afledt af ammoniak, såsom urinstof, diammoniumphosphat og blandinger deraf. Disse hjælpestoffer inkorporeres i de omhandlede midler i mængder, der ikke på væsentlig grad påvirker de ønskede egenskaber og karakteristika, og de udvælges hensigtsmæssigt og anvendes i konventionelle mængder.

20

Til nogle formål kan det være ønskeligt at inkorporere antibakterielle midler i midlerne ifølge opfindelsen. Typiske antibakterielle midler, som kan anvendes i mængder fra ca. 0,01 til ca. 5%, fortrinsvis fra ca. 0,05% til ca. 1,0 vægt% af tandplejemidlet, indbefatter:

30

$N^1-4(\text{chlorbenzyl})-N^5-(2,4\text{-dichlorbenzyl})\text{biguanid}$,

p-chlorphenylbiguanid,

35

4-chlorbenzhydrylbiguanid,

4-chlorbenzhydrylguanylurinstof,

0

N-3-lauroxypropyl-N⁵-p-chlorbenzylbiguanid,

1,6-di-p-chlorphenylbiguanidhexan,

5

1-(lauryldimethylammonium)-8-(p-chlorbenzyldimethylammonium)=
octandichlorid,

5,6-dichlor-2-guanidinobenzimidazol,

10

N¹-p-chlorphenyl-N⁵-laurylbiguanid, og

5-amino-1,3-bis-(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydropyrimidin

samt ikke-toksiske syreadditionssalte deraf.

15

Hvilke som helst egnede aromatiserende eller sødende materialer kan anvendes til sammensætning af en aroma til midlerne ifølge opfindelsen. Eksempler på egnede aromatiserende bestanddele indbefatter de aromatiserende olier, f.eks. grøn mynteolie, pebermynteolie, vintergrønt olie, sassafrasolie, krydder-
20 nellikeolie, salvieolie, eucalyptusolie, merianolie, kanelolie, citronolie og orangeolie samt methylsalicylat. Egnede sødemidler indbefatter sucrose, lactose, maltose, sorbitol, natriumcyklamat, natriumsaccharindipeptider ifølge USA pa-
25 tentskrift nr. 3.939.261 samt oxathiazinsalte ifølge USA patentskrift nr. 3.932.606. Egnede aroma- og sødemiddel kan til- sammen udgøre fra ca. 0,01 til 5% eller mere af tandpleje- midlet.

30

Tandplejemidlerne bør have en pH-værdi, der er praktisk til anvendelse. Et pH-interval fra 5 til 9 er særlig ønskeligt. Med henvisningen til pH menes pH-bestemmelsen direkte på tand- plejemidlet. Om ønsket kan materialer som benzoesyre eller
citronsyre tilsættes til indstilling af pH-værdien til f.eks.
35 5,5 til 6,5.

De følgende eksempler illustrerer yderligere naturen af den foreliggende opfindelse. Alle mængder af de forskellige be-

0

standdele er vægtmængder, medmindre andet er anført.

Eksempel 1.

5

Følgende tandplejemidler fremstilles ved hjælp af konventionel varm procesteknik ved 60°C.

		Dele		
		A	B	C
10	Glycerol	22,00	22,00	22,00
	Natriumcarboxymethylcellulose			
	(7 MF)	1,00	-	0,30
15	I-carrageenan ("Genuvisco" 0819)	-	0,90	0,60
	Natriumsaccharin	0,20	0,20	0,20
	Natriumbenzoat	0,50	0,50	0,50
	Natriummonofluorphosphat	0,76	0,76	0,76
	Tetranatriumpyrophosphat	0,25	0,25	0,25
20	Dicalciumphosphatdihydrat	48,76	48,76	48,76
	Natriumlaurylsulfat	1,20	1,20	1,20
	Aroma	0,84	0,84	0,84
	Deioniseret vand	24,49	24,59	24,59

25 Hvert tandplejemiddel fyldes på den mekanisk betjente dispenser, som er beskrevet i britisk offentliggørelsesskrift nr. 2.070.695A, og flydepunktsviskositeten bestemmes på et Hakke Rotovisco viskosimeter under anvendelse af et profileret SV IIP bæger til at begynde med (2 dage efter fremstilling)

30 og efter ældning i tidsrum ved stuetemperatur. Resultaterne er som følger:

Flydepunktsviskositet (dyn/cm ²)					
	Tandplejemidler	Til at begynde med	2 uger	1 måned	3 måneder
35	A	4380	5030	5760	7080
	B	3190	3370	3610	
	C	3190	2420	2610	2970

0

Tandplejemiddel A er til at begynde med noget tykkere og for-
tykkes betydelig mere under ældning, så at det er vanskeligt
på tilfredsstillende måde at udpresse det fra den mekanisk
betjente dispenser.

5

Tandplejemidlerne B og C har til at begynde med fortrinlige
rheologiske egenskaber og udpresses nemt fra den mekanisk
betjente dispenser efter ældning. I virkeligheden bliver tand-
plejemiddel C knap nok måleligt fortykket under ældnings-
perioden.

10

Når hvert af tandplejemidlerne A, B og C fyldes på den ved
trykforskel virkende dispenser, som er beskrevet i USA patent-
skrift nr. 4.171.757, bliver tandplejemiddel A for tyktflyd-
ende til at kunne udpresses gennem dispenserens åbning, medens
tandplejemidlerne B og C bevarer fortrinlig rheologi og nemt
udpresses.

15

Lignende resultater optræder, når tandplejemidlerne fremstil-
les ved hjælp af konventionel kold procesteknik ved stuetem-
peratur.

20

En variant af tandplejemiddel C, hvori aromamængden er for-
øget til 0,89 dele, og mængden af deioniseret vand er formind-
sket til 24,54 dele, bevarer også fortrinlig rheologi og ud-
presningsegenskaber ved udpresning fra de mekanisk betjente
og ved trykforskel virkende dispensere.

25

Lignende resultater opnås, når hydroxyethylcellulose erstat-
ter natriumcarboxymethylcellulose.

30

Eksempel 2.

Følgende tandplejemidler fremstilles ved hjælp af konventionel
varm procesteknik ved 60°C og ved konventionel kold proces-
teknik ved stuetemperatur og fyldes på både den mekanisk be-
tjente dispenser ifølge britisk offentliggørelsesskrift nr.

35

0

2.070.695A og på den ved trykforskel virkende dispenser ifølge USA patentskrift nr. 4.171.757.

5

Dele	
D	E
Glycerol	22,00
Natriumcarboxymethylcellulose (7 MF)	0,36
I-carrageenan ("Genuvisco" 0819)	0,54
Natriumsaccharin	0,20
Natriumbenzoat	0,50
Natriummonofluorophosphat	0,76
Tetranatriumpyrophosphat	0,25
Dicalciumphosphatdihydrat	48,76
Natriumlaurylsulfat	1,20
Aroma	0,84
Deioniseret vand	24,59

20

Tandplejemidlerne har ønskelig rheologi og ønskelige udpresningsegenskaber til at begynde med og efter lagring.

Eksempel 3.

25

Følgende tandplejemidler fremstilles ved hjælp af konventionel kold procesteknik ved stuetemperatur og fyldes på både den mekanisk betjente dispenser beskrevet i britisk offentliggørelsesskrift nr. 2.070.695A og på den ved trykforskel virkende dispenser beskrevet i USA patentskrift nr. 4.171.757.

30

Dele	
F	G
Glycerol	25,00
Natriumcarboxymethylcellulose (7 MF)	1,50
I-carrageenan ("Genuvisco" 0819)	-
Natriumsaccharin	0,20

35

0

		Dele	
		F	G
	Natriumbenzoat	0,50	0,50
5	Titaniumdioxid	0,40	0,40
	Natriumfluorid	0,22	0,22
	Amorf silica indeholdende ca. 1% kombineret aluminiumoxid ("Zeo" 49 fra Huber)	22,00	22,00
10	Silica-fortykkelsesmiddel ("Syloid" 244)	5,00	5,00
	Natriumlaurylsulfat	1,50	1,50
	Aroma	1,00	1,00
	Deioniseret vand	42,68	42,68

15

Tandplejemiddel F fortykker og udpresses dårligt fra dispenser, medens tandplejemiddel G har ønskelig rheologi og udpresses let til at begynde med og efter lagring.

20

Det vil fremgå for fagmanden på området, at yderligere modifikationer af eksemplerne, der illustrerer opfindelsen, kan foretages.

P a t e n t k r a v .

25

1. Tandplejemiddel i en mekanisk betjent eller ved trykfor-
skel virkende dispenser, k e n d e t e g n e t ved, at det
omfatter

30

ca. 20 - ca. 80 vægt% af en vandig befugtningsmiddelgrund-
masse,

ca. 0,1 - ca. 5 vægt% geleringsmiddel og

35

ca. 10 - ca. 75 vægt% polermiddel,

hvorhos tandplejemidlet som polermiddel indeholder mindst

ca. 20 vægt% dicalciumphosphat, regnet i forhold til tandplejemidlets vægt, eller mindst ca. 10 vægt% af et kiselholdigt polermiddel,

5 det nævnte geleringsmiddel er i-carrageenan i en mængde på ca. 0,1 - ca. 2,0 vægt% af tandplejemidlet eller en blanding i en mængde på ca. 0,1 - ca. 2,5 vægt% af tandplejemidlet af i-carrageenan blandet med et cellulosegeleringsmiddel i et vægtforhold mellem i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel fra ca. 99:1 til ca. 1:3, og geleringsmidlet i alt er til
10 stede i en mængde på indtil ca. 5 vægt%.

2. Tandplejemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at i-carrageenan er det eneste tilstedeværende geleringsmiddel.

15 3. Tandplejemiddel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at polermidlet er dicalciumphosphatdihydrat.

4. Tandplejemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at geleringsmidlet er en blanding af i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel i et vægtforhold mellem i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel fra ca. 2:1 til ca. 1:3.

20 5. Tandplejemiddel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet er fra ca. 2:1 til ca. 3:2, og at polermidlet er dicalciumphosphatdihydrat.

25 6. Tandplejemiddel ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at cellulose-geleringsmidlet er natriumcarboxymethylcellulose.

0

7. Tandplejemiddel ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet er fra ca. 3:2 til ca. 1:2, og at polermidlet er dicalciumphosphatdihydrat.

5

8. Tandplejemiddel ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at cellulose-geleringsmidlet er natriumcarboxymethyl-cellulose.

10

9. Tandplejemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polermidlet er en amorf silica indeholdende kombineret aluminiumoxid.

15

10. Tandplejemiddel ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at geleringsmidlet er en blanding af i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel i et vægtforhold mellem i-carrageenan og cellulose-geleringsmiddel fra ca. 2:1 til ca. 1:3.

20

11. Tandplejemiddel ifølge krav 10, k e n d e t e g n e t ved, at cellulose-geleringsmidlet er natriumcarboxymethyl-cellulose.

25

12. Tandplejemiddel ifølge ethvert af kravene 1 - 10, k e n d e t e g n e t ved, at det er indeholdt i en mekanisk betjent dispenser.

30

13. Tandplejemiddel ifølge ethvert af kravene 1 - 10, k e n d e t e g n e t ved, at det er indeholdt i en ved trykfor-skel virkende dispenser.

35