



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 657 775 A5

⑤① Int. Cl.4: A 61 K 7/16

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	5274/85	㉗ Inhaber:	Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)
㉑ Teilgesuch von:	5664/82		
㉒ Anmeldungsdatum:	24.09.1982	㉘ 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)
㉓ Priorität(en):	30.09.1981 US 307272 30.09.1981 US 307271 30.09.1981 US 307308 30.09.1981 US 307273		
㉔ Patent erteilt:	30.09.1986		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1986	㉙ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines agglomerierte Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittels sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.**

⑤⑦ Ein Zahnpflegemittel, das sichtbare, funktionelle, agglomerierte Teilchen aufweist, die ein wasserunlösliches pulvriges funktionelles Material und in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose enthalten, wird hergestellt. Dabei stellt man zuerst mindestens einen alle Komponenten des Zahnpflegemittels enthaltenden Strom aus einer gel- oder pastenförmigen Dentalzusammensetzung her. In diesem Strom macht das gelbildende Mittel die Oberfläche für die agglomerierten Teilchen klebrig. Die agglomerierten Teilchen werden auf die Oberfläche des Stromes gerichtet, um sie dort zu dispergieren. Die Menge der Teilchen reicht dabei nicht aus, um die Oberfläche der Dentalzusammensetzung zu bedecken.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Zahnpflegemittels, das funktionelle, agglomerierte Teilchen aufweist, die ein wasserunlösliches pulvriges funktionelles Material und in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Strom aus einer gelförmigen oder pastenförmigen Dentalzusammensetzung herstellt, die Wasser, ein Feuchthaltemittel, ein Reinigungsmittel, Poliermittel, Aromastoffe und ein gelbildendes Mittel enthält, das die Oberfläche der Zusammensetzung für die agglomerierten Teilchen klebrig macht, wobei die Dentalzusammensetzung den grösseren Teil des Zahnpflegemittels ausmacht, einen Strom von im Zahnpflegemittel zu verteilenden agglomerierten Teilchen herstellt, diesen auf die Oberfläche des Stroms der Dentalzusammensetzung richtet und die relativen Beschickungsgeschwindigkeiten und Anteile der Ströme aus Dentalzusammensetzung und im Zahnpflegemittel zu dispergierenden agglomerierten Teilchen steuert, so dass, wenn der Strom aus agglomerierten Teilchen mit dem Strom aus Dentalzusammensetzung in Berührung kommt, die agglomerierten Teilchen nicht ausreichen, um die Oberfläche der Dentalzusammensetzung zu bedecken, die agglomerierten Teilchen am Strom der Dentalzusammensetzung festhaften und ein Zahnpflegemittel erhalten wird, das verteilt die agglomerierten Teilchen in der gewünschten Menge enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man so viele agglomerierte Teilchen einsetzt, dass sie in dem fertigen Zahnpflegemittel 0,1 bis 10 Gew.-% ausmachen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom aus einem Gelband besteht und alle Bestandteile des Zahnpflegemittels mit Ausnahme der im Zahnpflegemittel zu verteilenden agglomerierten Teilchen enthält, das Gelband durch Hindurchpressen durch eine geeignet geformte Öffnung hergestellt wird und in einer Richtung mit horizontaler Komponente fliesst, der Strom aus agglomerierten Teilchen Teilchengrössen aufweist, die einer lichten Maschenweite von 2,00 mm bis 0,177 mm entsprechen, die agglomerierten Teilchen in Form eines fallenden Vorhanges vorliegen, der so ausgerichtet ist, dass er nach unten in einer Weise auf das Gelband fällt, dass die agglomerierten Teilchen gleichmässig über einen wesentlichen Teil der Breite des fließenden Gelbandes verteilt und von ihm festgehalten werden, die Teilchen jedoch nicht ausreichen, um mehr als die Hälfte der Oberfläche des Bandes zu bedecken, die den fallenden Teilchen ausgesetzt ist, das Gelband mit den anhaftenden agglomerierten Teilchen in einem unter Vakuum stehenden Behälter gesammelt und aus diesem kontinuierlich entfernt wird, wenn weiteres, agglomerierte Teilchen enthaltendes Gel in diesen eintritt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Vielzahl von bandförmigen Strömen aus einer gelförmigen oder pastenförmigen Dentalzusammensetzung herstellt, die den grösseren Anteil des Zahnpflegemittels ausmacht, einen Strom agglomerierter, im Zahnpflegemittel zu verteilender Teilchen herstellt, diesen Strom aus agglomerierten Teilchen auf die Oberfläche mindestens eines der Ströme aus gelförmiger oder pastenförmiger Dentalzusammensetzung richtet und die relativen Beschickungsgeschwindigkeiten und Anteile der gelförmigen oder pastenförmigen Dentalzusammensetzung und der in ihr zu dispergierenden agglomerierten Teilchen steuert, so dass, wenn der in Form eines Vorhanges fallende Strom aus agglomerierten Teilchen mit dem Strom aus gelförmiger oder pastenförmiger Zusammensetzung in Berührung tritt, die agglomerierten, am Gelband oder Pastenband haftenden Teilchen nicht ausreichen, um die Oberfläche des Bandes zu bedecken, und mindestens

zwei der Vielzahl der Ströme der Dentalzusammensetzung mit ihren grösseren Oberflächen zusammenbringt, um die agglomerierten Teilchen zwischen ihnen einzuschliessen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ströme aus gelförmiger oder pastenförmiger Dentalzusammensetzung aus einem Paar von Gelbändern bestehen, die kontinuierlich in teilweise entgegengesetzten Richtungen mit horizontalen Komponenten fließen, und den Strom aus agglomerierten Teilchen so ausrichtet, dass er nach unten auf eines der fließenden Gelbänder fällt und die Menge der agglomerierten Teilchen in dem fallenden Vorhang nicht ausreicht, um mehr als die Hälfte der ihm ausgesetzten Oberfläche des Bandes zu bedecken.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Mittel zur Erzeugung mindestens eines gelförmigen oder pastenförmigen Stroms aus Dentalzusammensetzung aufweist, Mittel zur Erzeugung eines Stroms aus im Zahnpflegemittel zu verteilenden agglomerierten Teilchen und zur Ausrichtung dieses Stroms auf eine Oberfläche des Stroms der Dentalzusammensetzung, die die agglomerierten Teilchen festhält, und Mittel zur Steuerung der relativen Beschickungsgeschwindigkeit und Anteile der Dentalzusammensetzung und der in ihr zu dispergierenden agglomerierten Teilchen, so dass, wenn der Strom aus agglomerierten Teilchen mit dem Strom aus Dentalzusammensetzung in Berührung tritt, die agglomerierten Teilchen nicht ausreichen, um die Oberfläche der Dentalzusammensetzung zu bedecken, und die agglomerierten Teilchen auf dem Strom der Dentalzusammensetzung haften.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zur Erzeugung des Stromes aus gelförmiger oder pastenförmiger Dentalzusammensetzung ein Gelband erzeugen und einen Extruder zum Ausziehen des Gelbandes in einer Richtung mit horizontaler Komponente umfassen, die Mittel zur Erzeugung des Stromes aus agglomerierten Teilchen einen Vorhang aus diesen Teilchen bilden und eine Schnecken- oder Schraubenfördevorrichtung und Mittel zur Verteilung der zugeführten agglomerierten Teilchen in einen Vorhang von etwas geringerer Breite als die 60te des Gelbandes umfassen und die Vorrichtung einen Behälter aufweist, über dem oder in dem die Mittel zum Ausziehen des Gels und die Mittel zur Erzeugung des Vorhanges aus agglomerierten Teilchen angeordnet sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zur Erzeugung des Vorhanges aus agglomerierten Teilchen diese Teilchen nach unten richten, so dass sie als senkrechter Vorhang auf das Gelband fallen, der Behälter eine Auslassöffnung an seinem Boden aufweist, und die Mittel zur Erzeugung des Gelbandes dieses so ausrichten, dass, nachdem die agglomerierten Teilchen mit dem Gelband in Berührung getreten sind und von diesem festgehalten werden, dieses senkrecht zum Auslass des Behälters fällt, und die Vorrichtung Mittel umfasst, die den Behälter unter Vakuum halten, ferner eine Schraubenpumpe und einen statischen Mischer, wobei die Schraubenpumpe in Verbindung mit dem Auslass aus dem Behälter, in dem das agglomerierte Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel hergestellt wird, so angeordnet ist, dass das Zahnpflegemittel, ohne dass die agglomerierten Teilchen im Zahnpflegemittel zerfallen oder gelöst werden, kontinuierlich aus dem Behälter und durch den statischen Mischer zu einer Tubenabfüllvorrichtung gepumpt werden kann, ohne dass das Aussehen der agglomerierten Teilchen in zu beanstandender Weise verändert wird.

9. Vorrichtung nach Anspruch 6 zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie Mittel zur Erzeugung einer Vielzahl von Strömen aus gelförmiger oder pastenförmiger Dentalzusammensetzung um-

fasst, Mittel zur Erzeugung eines Stromes aus im Zahnpflegemittel zu verteilenden agglomerierten Teilchen und zur Ausrichtung dieses Teilchenstroms auf eine Oberfläche eines Stroms aus gelförmigem oder pastenförmigem Dentalmaterial, Mittel zur Steuerung der relativen Beschickungsgeschwindigkeiten und der Anteile des gelförmigen oder pastenförmigen Dentalmaterials und der in ihm zu verteilenden agglomerierten Teilchen, so dass, wenn der Vorhang aus agglomerierten Teilchen mit dem Gel- oder Pastenstrom in Berührung kommt, die agglomerierten, am Gel- oder Pastenstrom haftenden Teilchen nicht ausreichen, um die Oberfläche dieses Stroms, die dem fallenden Vorhang aus agglomerierten Teilchen ausgesetzt ist, zu bedecken, und Mittel zur Ausrichtung eines getrennten Gelstroms zur Haftung mit dem Gel, auf dem die agglomerierten Teilchen abgelagert wurden, so dass die Teilchen zwischen beiden Strömen eingeschlossen werden.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zur Erzeugung von Strömen der Dentalzusammensetzung ein Paar von Gelbändern bilden, die kontinuierlich in Richtungen mit horizontalen Komponenten fließen, die Mittel zur Erzeugung eines Stromes aus agglomerierten Teilchen und ihrer Ausrichtung auf die Oberfläche eines Gelbandes die agglomerierten Teilchen in Form eines Vorhanges nach unten auf ein fließendes Gelband fallen lassen und die Mittel zur Steuerung der relativen Beschickungsgeschwindigkeiten und Anteile des Gels und der agglomerierten Teilchen diese so steuern, dass die Menge der in Form eines Vorhanges fallenden agglomerierten Teilchen nicht ausreicht, um mehr als die Hälfte der diesem Vorhang ausgesetzten Oberfläche des Bandes zu bedecken.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines agglomerierten Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittels sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die genannten im Zahnpflegemittel vorhandenen agglomerierten funktionellen Teilchen enthalten ein in Wasser unlösliches pulvriges funktionelles Material, wie ein Zahnpoliermittel, und in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose, vorzugsweise zusammen mit einem wasserlöslichen Bindemittel, wie Polyvinylpyrrolidon. Das Zahnpflegemittel ist vorzugsweise in durchscheinenden oder durchsichtigen Behältern enthalten, so dass die agglomerierten Teilchen in dem Zahnpflegemittel aus einem durchscheinenden oder durchsichtigen Gel erkennbar sind. 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 ästhetische Wirkung 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, hat es sich als erwünscht erwiesen, eine andere Art von gesprenkelten Zahnpflegemitteln auf den Markt zu bringen, in denen wie bei den erfindungsgemäss herstellbaren 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 Polier-

mitteln enthalten, wurden bereits beschrieben. Auch Bindemittel wurden schon zur Herstellung solcher Teilchen verwendet, und unter den wasserlöslichen Bindemitteln wurden Methylcellulose und Polyvinylpyrrolidon (PVP) erwähnt.

5 Methylcellulose ist jedoch wasserlöslich und ergibt daher keine Teilchen, die während der langwierigen Verarbeitung unversehrt bleiben. Ein Zahnpflegemittel, das eingekapselte Süßungsmittel enthält, wurde ebenfalls schon beschrieben. Als Überzug für das Süßungsmittel unter Bildung von Kügelchen wurde unter einer Vielzahl anderer Materialien 10 Ethylcellulose als brauchbar angegeben. Wasserlösliche und wasserunlösliche Bindemittel für Teilchen zum Einarbeiten in Zahnpflegemittel wurden schon zusammen genannt, dabei wurde Ethylcellulose jedoch nicht erwähnt. Es wurden auch 15 schon Formulierungen für Zahnpasten angegeben, die dispergiert sichtbare agglomerierte Teilchen aus Zahnpoliermitteln 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 20 Natriumfluorid in Mikrokapseln aus niederer Alkylcellulose, wie Ethylcellulose und die Dispergierung dieser Kapseln in einem Zahnpflegemittel bekannt. Hieraus ergaben sich jedoch keine Vorschläge für die Agglomeration von Materialien zur Herstellung von Teilchen für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel.

Ethylcellulose, die in Wasser unlöslich, in Ethanol aber löslich ist, wird als Agglomerierungsmittel für ein funktionelles, in Wasser unlösliches pulvriges Material zur Herstellung von Teilchen mit verbesserten Eigenschaften für die 30 Einarbeitung in Zahnpflegemittel verwendet.

Die bekannten, mit wasserlöslichen Bindemitteln, wie Methylcellulose hergestellten agglomerierten Teilchen können während der Verarbeitung nach dem Einmischen in die 35 anderen Komponenten des Zahnpflegemittels, wie zuvor formulierte Gele oder Pasten, zerfallen, wenn das gesprenkelte, die Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel zu lange in der Verarbeitungsvorrichtung gehalten wird, was passieren kann, wenn mechanische Störungen zu einem Ausfall der 40 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 45 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 50 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 55 Verwendung durch Personen mit empfindlichem Zahnfleisch nicht der Fall.

Mit der in den agglomerierten Teilchen als Bindemittel enthaltenen Ethylcellulose bleibt die Unversehrtheit der aggregierten Teilchen in erfindungsgemäss herstellbaren, wässrigen Zahnpflegemitteln ausreichend lange erhalten, um die 60 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 65 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 Zähnebürsten leicht zerfallen.

In einigen bevorzugten Formulierungen, z. B. solchen, die geringere Anteile an Geschmacksstoffen (und Zahnreinigungsmitteln 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 «befeuchtet», 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.

Die funktionellen aggregierten Teilchen für die Einarbeitung in Zahnpflegemittel bestehen aus Agglomeraten eines in Wasser unlöslichen pulverigen funktionellen Materials und in Wasser unlöslicher, in Ethanol löslicher Ethylcellulose, wobei manchmal vorzugsweise auch ein wasserlösliches Bindemittel vorhanden ist.

Die funktionellen aggregierten Teilchen enthalten zwei wesentliche Komponenten, nämlich ein in Wasser unlösliches pulveriges funktionelles Material und in Wasser unlösliche, in Ethanol lösliche Ethylcellulose. Die erste stellt das funktionelle, Substanz verleihende Material und die zweite 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, manchmal wasserlösliche Substanzen enthalten können) und Geschmacksstoffe. Bevorzugt wird jedoch, dass das funktionelle Grundmaterial für die aggregierten Teilchen ein Poliermittel ist oder einen grösseren Anteil davon enthält. Von den Poliermitteln, die normalerweise in trockener Pulverform für die Herstellung der aggregierten Teilchen verwendet werden, werden die folgenden bevorzugt: Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat, unlösliches Natriummetaphosphat, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Calciumpyrophosphat, Bentonit 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 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» Poliermittel mit einem solchen Brechungsindex von z. B. 1,44 bis 1,47 verwendet werden, um transparente oder durchscheinende aggregierte Teilchen zu erhalten, die zur Herstellung eines klaren, Poliermittel enthaltenden Gelzahnpflegemittels verwendet werden können. Solche «transparente» Poliermittel umfassen vorzugsweise kolloidale Kieselsäuren und solche, die unter dem Warenzeichen Syloid, als Syloide 63, 65, 72 und 74 vertrieben werden, sowie unter dem Wa-

renzeichen Santocel, als Santocel 100 und als Zeo 49, 113 und 119 sowie als Zeodent. Auch synthetische Alkalimetall-aluminosilikatkomplexe 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.

Das für die Herstellung der aggregierten Teilchen verwendete wasserunlösliche, pulverige 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 werden, z. B. wenn während der Agglomeration eine Teilchengrössenverringering eintritt, wie dies beim Mischen vor der eigentlichen Agglomeration der Fall sein kann.

Das Bindemittel für die aggregierten Teilchen ist Ethylcellulose. Dieses wirksame Bindemittel ist in Wasser 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 erfindungsgemässen Zahnpflegemitteln enthalten sind. Diese Ethylcellulose hat 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 Ethoxygehalt 48,0 bis 49,5%, die Viskosität 0 bis 11  $10^{-3}$  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 genannten aggregierten Teilchen eignen, sind im Handel als weisse bis hellgelb-braune körnige Pulver mit einem Veretherungsgrad von 2,25 bis 2,58 Ethoxygruppen je Anhydroglucoseeinheit erhältlich, was einem Ethoxygehalt von 45,0 bis 49,5 Gew. % entspricht.

Bevorzugte Materialien haben einen Ethoxygehalt von 48,0 bis 49,5 Gew. %, weniger bevorzugte Materialien einen Ethoxygehalt von 45,0 bis 46,5%. Selbstverständlich sind diese Produkte in verschiedenen Viskositäten erhältlich, gewöhnlich von 3 bis 110  $10^{-3}$  Pas, wobei die viskoserer Materialien weniger bevorzugt sind. Die bevorzugte oder «Standard»-Qualität der Ethylcellulose ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen, hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Naval-substanzen löslich. Sie ist auch löslich in einwertigen aliphatischen Alkoholen, wie Ethanol; in einwertigen zyklischen Alkoholen, wie Benzylalkohol, Phenylethylalkohol und Kiefernöl; in Etheralkoholen, wie Glycolthern; in Estern, 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» Ethoxygehalt weniger löslich als die Standardqualität, die so besser geeignet sein kann, wenn grössere Anteile an löslich machenden Materialien in der Formulierung für das Zahnpflegemittel enthalten sind.

Die für die Bindemittelkombination bevorzugt brauchbaren wasserlöslichen zusätzlichen Bindemittel, die manchmal für die Herstellung der genannten aggregierten Teilchen verwendet werden, 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 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 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, unfühlbar 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 bevorzugt verwendete PVP hat gewöhnlich ein Molekulargewicht von 30 000 bis 50 000 und vorzugsweise von etwa 40 000. Ein solches Produkt, das von der GAF Corporation unter dem Warenzeichen Plasdane, als Plasdane 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. alkoxylierten Alkoholsulfaten.

Obleich 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 unfühlbar sind. Falls gewünscht, können die Eigenschaften der agglomerierten Teilchen verändert werden, z. B. durch Modifizierung des Ethoxygehaltes 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 unfühlbar 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 Ei-

genschaften der agglomerierten Teilchen können auch dadurch verändert werden, dass man die Anteile des funktionellen 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 unfühlbar sind, im Zahnpflegemittel jedoch unversehrt vorliegen.

Das Bindemittel hat normalerweise eine Teilchengrösse wie die des funktionellen pulverigen Materials der agglomerierten Teilchen, insbesondere, wenn die Agglomerate zumindest zum Teil durch Verdichten des pulverigen 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 wasserlösliches Bindemittel vorhanden ist, soll berücksichtigt werden, dass ihre Teilchengrösse vorzugsweise 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; FD&C Blau Nr. 1 und 2; FD&C Rot Nr. 1, 2 und 3; FD&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 pulverigen 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 genannten agglomerierten Teilchen, die im erfindungsgemäss herstellbaren Zahnpflegemittel enthalten sind, 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 vorzugs-

weise 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 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 Granuliertvorrichtung 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 «befeuchtete» Mischung aus Poliermittel und Ethylcellulose (mit Farbstoff oder Pigment, sofern verwendet) durch ein Sieb mit gleichmässigen Öffnungen drückt, die gewöhnlich eine Grösse von etwa 0,150 bis 2,00 mm haben, und die «ausgepressten» 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 die Granulierung z. B. 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 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 Tablettiervorgang kann es erwünscht sein, ein in Wasser unlösliches Gleitmittel, wie Talkum, Magnesiumstearat, Calciumstearat oder Stearinsäure zu verwenden, das ebenfalls die Agglomeration 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 pulvrigen funktionellen Material, wie Zahnpoliermittel und Bindemittel, nämlich Ethylcellulose oder Ethylcellulose plus wasserlösliches Bindemittel, sind gewöhnlich so bemessen, dass das Bindemittel den kleineren Anteil und das pulvrige 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 funktionel-

len 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 erfindungsgemäss herstellbare 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 beschriebenen Agglomerate dar, bevorzugt werden jedoch durchsichtige oder durchscheinende Zahnpflegemittel, die normalerweise als Gel charakterisiert werden. Die erfindungsgemäss herstellbaren Zahnpflegemittel enthalten Wasser, ein Feuchthaltemittel, ein gelbildendes Mittel, Zahnreinigungsmittel, Aromastoffe, und Zahnpoliermittel, üblicherweise zusammen mit Farbstoffen. Zu den zahlreichen bevorzugten funktionellen Hilfsstoffen gehören vor allem Fluoride, Stabilisierungsmittel, Mittel gegen Karies und antibakterielle Verbindungen.

Das zur Herstellung des Zahnpflegemittels verwendete Wasser besteht vorzugsweise aus entionisiertem Wasser, obgleich Stadtwasser, sowohl hart als auch weich, verwendet werden kann. Das gelbildende Mittel besteht normalerweise aus einem wasserlöslichen natürlichen oder synthetischen Gummi oder gummiähnlichem Material, zu denen Karra-geen, 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 schaumzeugende 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: was-



serlösliche Salze (normalerweise Alkalimetall- und vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze) höherer Fettsäuremonoglyceridsulfate, wie das Natriumsalz des monosulfatierten Monoglycerids von hydrierten Kokosnussölfettsäuren; höhere Alkylsulfate, wie Natriumlaurylsulfat; Alkylarylsulfonate, wie das Natriumsalz von linearem Dodecylbenzolsulfonat; höhere Alkylsulfoacetate; höhere Fettsäureester von 1,2-Dihydroxypropansulfonaten; Natriumsalze von sulfatierten polyethoxilierten Alkoholen und die im wesentlichen gesättigten höheren aliphatischen Acylamide niedriger 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 20 Molen Ethylenoxid je Mol; Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Propylenglycol (Pluronic); polyethoxilierte höhere Fettalkohole, wie die Neodole (z. B. 23 — 6,5 und 45 — 11); Kondensationsprodukte aus  $\alpha$ -Olefinoxiden mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen 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 C<sub>2</sub>M und andere Miranole stellen brauchbare amphotere Reinigungsmittel dar, und die quaternären Ammoniumhalogenide, wie Dimethyldicetylammmoniumbromid kationische Reinigungsmittel.

Bei den verschiedenen Poliermitteln, die im Träger für das Zahnpflegemittel bzw. im Träger plus Reinigungsmittel plus anderen Hilfsstoffe dispergiert werden können, handelt es sich bevorzugt 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, Aerosil 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 erfindungsgemäss herstellbaren 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 enthaltende Zahnpflegemittel weisen vorteilhaft einen Gehalt an Natriumfluorid, Zinn(II)fluorid, Kaliumfluorid, Kaliumzinn(II)fluorid, Natriumhexafluorstannat, 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. Es wird aus diesem Tatbestand und der chemischen Beschaffenheit dieser Materialien Nutzen gezogen, da wie zuvor ausgeführt, Ethylcellulosebindemittel sich in den beschriebenen Agglo-

meraten langsam löst und damit zu einem Erweichen der Agglomerate, aber nicht zu ihrem Zerfall führt. Zum Beispiel sind die Terpene, die Kohlenwasserstoffe und eine wichtige Klasse von Parfüm oder Duftstoffen darstellen, gute Lösungsmittel für die in den 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 aromatischen Essenzen sind in den erfindungsgemäss herstellbaren Zahnpflegemitteln enthalten, um die Ethylcellulose in den Agglomeraten zu erweichen und um sie dadurch unfühlbar zu machen. 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 unfühlbar, 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 erfindungsgemäss herstellbaren 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 den erfindungsgemäss herstellbaren Zahnpflegemitteln ist ein Zahnpoliermittel gewöhnlich gleichmässig im Träger aus Wasser, Feuchthaltemittel und gelbildendem Mittel verteilt, der bereits das Zahnreinigungsmittel und die gewünschte Menge Aromastoff enthält. Dann werden die Agglomerate, die vorzugsweise ebenfalls ein Poliermittel enthalten und oft ein anderes als es in der Grundmasse des Zahnpflegemittels enthalten ist, vorzugsweise gleichmässig im Zahnpflegemittel verteilt, 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 %; etwa 20 bis 70 % Feuchthaltemittel, vorzugsweise Polyolfuchthaltemittel, insbesondere 45 bis 65 % und vor allem 50 bis 60 %; 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 Glycerin-gehalt 5 bis 40 % der Grundmasse, für das Zahnpflegemittel vorzugsweise 20 bis 30 % und der Sorbitgehalt 5 bis 50 %, vorzugsweise 25 bis 35 % ausmacht. Das bevorzugte gelbildende Mittel ist Natriumcarboxymethylcellulose und ein bevorzugter Anteil davon beträgt etwa 0,3 bis 0,4 %. Das Zahnreinigungsmittel 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.

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 vorteilhaftem 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 erhöhter 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 Baubury 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 unter Vakuum erfolgt, kann eine Entlüftung unterlassen werden.

Obleich die Vorrichtung und das Verfahren zur Herstellung der agglomerierten Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittel zum Standard gehören, bevorzugt man ein vor kurzem entwickeltes neues Verfahren zur Erleichterung der Einmischung der Agglomerate in das gelförmige Zahnpflegemittel ohne übermässiges Rühren. Diese Vorrichtung und das Verfahren sind nachfolgend erläutert. In den beigefügten Abbildungen zeigt die

Fig. 1 schematisch eine Vorrichtung für die Herstellung eines agglomerierten Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittels aus einer Zahnpflegemasse und den zuvor hergestellten agglomerierten Teilchen.

Fig. 2 vergrössert eine perspektivische Ansicht eines Teils der «Tüpfelvorrichtung» die die Aufbringung der agglomerierten Teilchen auf einen Gelstrom oder ein Band veranschaulicht.

Fig. 3 schematisch eine andere Vorrichtung für die Herstellung eines agglomerierten Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittels und

Fig. 4 vergrössert eine perspektivische Ansicht eines Teils der «Tüpfelvorrichtung» der Figur 3, die die Aufbringung der agglomerierten Teilchen auf Gelströme oder Bänder veranschaulicht.

Nachfolgend sind anhand der Figuren 1 bis 4 bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens beschrieben.

Figur 1 zeigt einen Behälter 111 zur Herstellung des Gels, der oft vorzugsweise aus einem Hobart oder Dopp Mischer besteht, in dem die verschiedenen Komponenten der Zahnpflegemasse, einschliesslich des Trägers, des gelbildenden Mittels, des Poliermittels, des Aromastoffes, des Farbstoffes, des Reinigungsmittels, des Konservierungsmittels und anderer Hilfsstoffe zusammengemischt werden, manchmal unter Vakuum, um eine Grundmasse herzustellen, zu der die agglomerierten Teilchen, vorzugsweise funktionelle Teilchen, z. B. solche auf der Basis eines Zahnpoliermittels gegeben werden, um die getüpfelte oder gesprenkelte Zahnpaste herzustellen. Ein mit variierbarer Antriebsgeschwindigkeit laufender Motor und/oder eine Antriebsvorrichtung 113 betätigt mit kontrollierbarer Geschwindigkeit eine Verdrängungspumpe 115, um das Gel zu einem Auslass 117 zu befördern, vorzugsweise einer begrenzten flachen Öffnung, damit dieses als flaches Band oder anderer geeigneter Strom 119 ausgepresst wird, auf die die agglomerierten Teilchen 121 in Form getrennter Teilchen abgelagert werden. Die Pumpe 115 kann so eingestellt werden, dass sie die Beschickungsgeschwindigkeit des Gels und auch die Beschickungsgeschwindigkeit der agglomerierten Teilchen steuert, so dass der ge-



wünschte Anteil an agglomerierten Teilchen kontinuierlich zu dem fließenden Gel gegeben werden kann. Vorzugsweise unterwirft die Pumpe 115 das Gel nur einer geringen oder keiner Scherwirkung, damit seine Konsistenz (Viskosität) erhalten bleibt, und vorzugsweise werden Schraubenpumpen mit aus Elastomeren bestehenden Wänden verwendet, z. B. solche des Moyno Typs. Der Auslass 117 befindet sich vorzugsweise in einem ummantelten Gefäß oder Behälter 123 und ist gewöhnlich so angeordnet, dass Bänder aus Gel mit den agglomerierten Teilchen auf ihrer Oberfläche, die in diesem Behälter gebildet werden, nahe der Mitte des Behälters senkrecht zu dessen Boden fallen, aus dem sie durch die zentrale Öffnung 125 entfernt werden können.

Die dem Zahngel in der vorgeschriebenen Menge zuzuführenden agglomerierten Teilchen befinden sich in einem Trichter 127 für eine mit kontrollierbarer Fließgeschwindigkeit laufende Beschickungsvorrichtung 129, vorzugsweise eine Schnecke, mit einer Geschwindigkeitskontrollvorrichtung 131. Die Beschickungsvorrichtung führt die agglomerierten Teilchen in gewünschter kontrollierter Menge durch einen Auslass 133 auf eine trichterförmige Leitvorrichtung 135, die den austretenden Strom agglomerierter Teilchen so ausrichtet, dass diese beim Verlassen einen fallenden Strom oder Vorhang bilden, der das aus dem Auslass 117 fließende Gelband trifft, wobei die agglomerierten Teilchen vorzugsweise im wesentlichen senkrecht fallen und auf dem Innenteil des Gelbandes abgelagert und von ihm festgehalten werden, ohne dass sie am Gel vorbeifallen. Vorzugsweise bedeckt der Vorhang aus agglomerierten Teilchen einen wesentlichen Teil, z. B. 40 bis 95 %, insbesondere 60 bis 90 % der Breite des Gelbandes. Er sollte nicht so breit sein, dass ein wesentlicher Anteil der agglomerierten Teilchen das Band verfehlt. Andererseits ist es erwünscht, dass dieser Vorhang, wenn möglich, eine nur geringere Breite als das Gelband hat, z. B. von 80 bis 90 %. Leitungen 137, 139 und 141 stellen eine Verbindung zu den Vakuumquellen 143 und 145 her. Obwohl Vakuum erwünscht ist, um zu verhindern, dass Luftblasen in das Zahnpflegemittel eindringen, kann bei einer sorgfältigen Verarbeitung das Eindringen solcher Blasen auch ohne Anwendung von Vakuum vermieden werden. Nachdem das die agglomerierten Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel durch den Auslass 125 gefallen ist, pumpt eine Pumpe 147, vorzugsweise eine Schraubenpumpe wie eine vom Moyno Typ, die von dem mit variierbarer Geschwindigkeit laufenden Motor 149 angetrieben wird, das Produkt sachte in einen statischen Mischer 151, vorzugsweise vom Kenics Typ, wo es sacht, ohne Zerfall oder Lösung der agglomerierten Teilchen gleichmäßig gemischt wird. Es tritt dann durch die Leitung 153 in einen Auffangbehälter 155, der ein Beschickungsbehälter für eine nichtgezeigte Zahnpastenabfüllvorrichtung sein kann.

In Figur 2 ist eine Gelbeschickungsvorrichtung 157 mit einem Abgaberohr 159 und einer Düse 117 gezeigt, wobei die Düse eine flache rechteckige Öffnung 161 aufweist. Die Gelbeschickungsvorrichtung und die Öffnung in der Düse sind verschieden einstellbar. So kann die Beschickungsrichtung wie gewünscht verändert werden, ebenfalls der Abgabewinkel, jedoch sollte die Beschickungsrichtung eine horizontale Komponente aufweisen. Sie liegt gewöhnlich bei 0 bis 45°, z. B. 10 bis 30° zur Horizontalen. Auch die rechteckige Öffnung kann in ihrer Grösse verändert werden, so dass sie begrenzter ist. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Gelband zusammenhängt und es nicht über die Gelfestigkeit hinaus verdünnt wird. Gewöhnlich ist es 1 mm bis 1 cm, z. B. 2 bis 6 mm dick. Der Gelstrom oder das Gelband wird so ausgerichtet, dass der Strom oder Vorhang aus agglomerierten Teilchen genau auf das Band fallen kann, vorzugsweise wenn die agglomerierten Teilchen im wesentlichen

senkrecht fallen und sich das Gel in einer Richtung mit horizontaler Komponente bewegt, so dass sich das Gel unter den fallenden agglomerierten Teilchen bewegt, die mit ihm in Berührung treten und auf ihm haften bleiben. Das Gelband 163 ist abwärtsfallend gezeigt, und nach rechts, während agglomerierte Teilchen 165 aus dem Auslass 167 der Leitvorrichtung 135 (Figur 2) auf dieses Band fallen.

In Figur 3 ist der Behälter 211 für die Herstellung eines Gels gezeigt, der der gleiche sein kann, wie in Figur 1 und in ähnlicher Weise arbeitet. Die Ventile 213 und 215 in der Leitung 217 ermöglichen zusammen mit der mit kontrollierter Geschwindigkeit laufenden Verdrängungspumpe 219 die Rückführung des Gels durch den Mischer, falls dies gewünscht ist. Die Leitungen 220 und 221 und die Ventile 222 und 223 ermöglichen die Abgabe von Zahngel oder Zahnpaste für die Herstellung eines Zahnpflegemittels, das keine agglomerierten Teilchen enthält. Wenn die Mischvorrichtung 211 Zahngel enthält, ermöglichen die Leitung 225 und das Ventil 227, wenn es geöffnet ist, bei geschlossenen Ventilen 215, 222 und 223 und geöffnetem Ventil 213 sowie im Betrieb befindlicher Gelpumpe 219 die Abgabe des Gels in kontrollierter Geschwindigkeit zur Gelbeschickungsvorrichtung 229 und durch die Leitung 231 zu einer ähnlichen, aber gegenüberliegenden Gelbeschickungsvorrichtung 233. Beide Vorrichtungen weisen verhältnismässig begrenzte flache Öffnungen und Düsen auf, die in Figur 4 besser veranschaulicht sind. Vorteilhaft besitzen sie auch zusätzliche stützende Vorrichtungen für das Gel, wenn dieses die Düsen verlässt, um seine Bandform zu erhalten und seinen Fluss zu führen. Die Pumpe 219 kann so eingestellt sein, dass sie die Gelbeschickungsgeschwindigkeit steuert, so dass bei Steuerung der Beschickungsgeschwindigkeit der agglomerierten Teilchen der gewünschte Anteil dieser Teilchen kontinuierlich zu dem fließenden Gel gegeben werden kann. Vorzugsweise ist die Pumpe 219 gleich der zuvor beschriebenen Pumpe 115. Die Gelbeschickungsvorrichtungen oder Extruder 229 und 233 und die Leitung 231 befinden sich vorzugsweise in einem ummantelten Kessel oder Behälter 235 und sind gewöhnlich zentral angeordnet, so dass Schichten aus Gel mit agglomerierten Teilchen in deren Inneren, die in einem solchen Kessel gebildet werden, nahe der Mitte des Kessels senkrecht oder im wesentlichen senkrecht zu dessen Boden fallen, aus dem sie durch einen Auslass, der mit der Leitung 237 in Verbindung steht, entfernt werden. Der nicht mit einer Ziffer versehene Auslass befindet sich am Boden des Kessels, und es wird bevorzugt, dass die Gelbeschickungsvorrichtung 233 nahe dem Auslass endet, um eine Kräuselung des die agglomerierten Teilchen enthaltenden, aus zwei Schichten bestehenden Bandes zu vermeiden, die zu einem Einschluss von Luft führen kann, wenn kein Vakuum angewandt wird. Bevorzugt wird auch, dass die Form des Auslasses der Form des Bandes entspricht (gewöhnlich flach rechteckig) und zu ihr orientiert ist, um Stauungen bei der Entfernung des Zahnpflegemittels aus dem ummantelten Kessel auf einem Minimum zu halten, und damit zeitliche Verzögerungen, eines Einschlusses von Luft und die Lösung des Bindemittels für die agglomerierten Teilchen weitestgehend zu verringern.

Die dem Zahngel in einer vorgegebenen Menge zuzuführenden agglomerierten Teilchen befinden sich im Trichter 230 einer mit gesteuerter Fließgeschwindigkeit arbeitenden Beschickungsvorrichtung 232, vorzugsweise vom Schnecken-typ, mit einer Geschwindigkeitskontrollvorrichtung und einer Antriebskombination 234, die die agglomerierten Teilchen mit gewünschter gesteuerter Geschwindigkeit zu einem Auslass des Rohres 236 auf einem Verteiler 238 führt, der diese so ausbreitet, dass sie den Verteiler in Form eines fallenden Stroms oder dünnen Vorhanges verlassen, der in

Grösse und Orientierung den Bändern entspricht, die von den Düsen 229 und 233 erzeugt werden. Anstelle der Schneckenfördervorrichtung können andere Fördervorrichtungen vom Schrauben-, Band- und Vibrationstyp verwendet werden. Die Leitung 228 ist mit einer Vakuumquelle verbunden, die wie die Vakuumleitung 259 betrieben oder nicht betrieben werden kann.

Die Ventile 239 und 241 sind so angeordnet, dass wahlweise das Produkt durch die Leitung 243 fallen kann oder Verbindung mit der Pumpe 245 besteht, die vorzugsweise vom Moyno Typ ist. Die Schraubenpumpe 245, die vom Motor 247 angetrieben wird, pumpt das Produkt sachte durch die Leitung 249 zum statischen Mischer 251, vorzugsweise vom Kenics Typ, wo es sacht ohne Zerfall oder Lösung der in ihm enthaltenen agglomerierten Teilchen gleichmässig gemischt wird. Es passiert dann die Leitung 253 zum Auffangbehälter 255, der ein Beschickungstank für eine nicht gezeigte Zahnpastaabfüllvorrichtung sein kann.

Obleich die beschriebene Vorrichtung und das Verfahren ohne Anwendung von Vakuum betrieben werden können, ist ein solches oft erwünscht, um das Eindringen von Luft in die Zahnpflegematerialien zu verhindern. Es kann dann vollständig oder teilweise unter Vakuum gearbeitet werden. Vorzugsweise befinden sich die Beschickungsvorrichtungen für die agglomerierten Teilchen und die Vorrichtung für die Aufbringung der agglomerierten Teilchen unter Vakuum. Dementsprechend sind die Vakuumleitungen oder Abzweigungen 259 und 228 in der Zeichnung angegeben.

In der Figur 4 weisen die Gelbeschickungsvorrichtungen 229 und 233 Düsenteile 275 und 277 mit begrenzten flachen Öffnungen 263 und 265 auf, die wie dargestellt mit einstellbaren stützenden Führungen 267 und 269 verbunden sind und die richtige Ausrichtung der Gelbänder oder -bahnen erleichtern, so dass der Vorhang aus agglomerierten Teilchen genau auf diese fallen kann. Das Gelband auf der Führung 267 ist mit 271 bezeichnet und ist ohne auf ihm abgelagerte agglomerierte Teilchen dargestellt. Ein ähnliches Band 272 auf der Führung 269 befindet sich unter der Ableitung von der ersten Führung und nahe dem Auslass aus dem Kessel. Vorzugsweise fällt der Vorhang aus agglomerierten Teilchen senkrecht oder im wesentlichen senkrecht auf das Gelband 271 nachdem das Band die Führung 267 verlassen hat, sich aber noch in einer Richtung mit einer horizontalen Komponente, z. B. mit 60° von der Horizontalen bewegt. Wenn man darauf achtet, können jedoch einige agglomerierte Teilchen auf dem Gel 271 abgelagert werden, während sich dieses noch in Kontakt mit dem Träger befindet. Wenn das Gelband 271 mit den anhaftenden agglomerierten Teilchen senkrecht oder im wesentlichen senkrecht fällt, tritt es mit dem Band 272 in Berührung und die beiden Bänder schliessen die agglomerierten Teilchen zwischen ihnen ein. Um eine Kräuselung zu vermeiden, was einen Lufteinschluss verursachen kann, kann sich die Führung 269 vorzugsweise entweder in gerader Linie oder als konvexe Kurve bis nahe, gewöhnlich 5 bis 25 cm zur Auslassöffnung aus dem Kessel erstrecken, und das Gelband passiert den orientierten und ähnlich geformten Auslass ohne Kräuselung, wobei die Ausführungsgeschwindigkeit auf dem gleichen Wert gehalten wird, wie die Summe der Zugabegeschwindigkeiten.

Die Zufuhrgeschwindigkeiten (und Dicken) der Gelbänder können etwa die gleichen sein oder sie können gewöhnlich im Bereich 1:4 bis 4:1 zueinander variiert werden. Die gesteuerte und anteilige Beschickung aus agglomerierten Teilchen tritt aus dem Abgaberohr 236 in den Verteiler 238, der in expandierter Form mit den Seitenwandungen 279 und 281, dem Boden 283 und den teilenden Dornen 285 gezeigt und in «Pascal's Dreieck» Form angeordnet ist. Die Beschickungsvorrichtungen für die agglomerierten Teilchen und das

Gel sowie die Öffnungen in den Düsen der Gelbeschickungsvorrichtung sind einstellbar wie in bezug auf die Figur 2 angegeben wurde. Der erste oder obere Gelstrom oder das Gelband wird so ausgerichtet, dass der Strom oder Vorhang aus agglomerierten Teilchen, gewöhnlich 0,5 bis 5 mm dick genau auf das Gelband fällt, vorzugsweise wenn die agglomerierten Teilchen im wesentlichen senkrecht fallen und das Gel sich in einer Richtung mit horizontaler Komponente bewegt, so dass das Gel unter die fallenden agglomerierten Teilchen tritt, die mit ihm in Berührung treten und auf ihm haften. Das Gelband 271 ist nach rechts abwärtsfallend gezeigt, während die agglomerierten Teilchen 273 aus dem Verteiler 238 durch die Leitvorrichtung 235 (Figur 4) auf dieses fallen, und das Band 272 fällt nach links unter das Band 271.

Die beschriebenen Vorrichtungen der Figuren 1 bis 4 und die entsprechenden bevorzugten Verfahren ermöglichen die Herstellung von gesprenkelten Zahnpflegemitteln in wirksamer und schneller Weise, ohne dass herkömmliche Schermischvorrichtungen erforderlich sind. Die agglomerierten Teilchen klumpen nicht zusammen, noch zerfallen sie und, da das Verfahren schnell vor sich geht, lässt sich das Produkt rasch herstellen und in Tuben abfüllen, bevor eine merkliche Erweichung oder Lösung des Bindemittels eintritt. So erhält man das bevorzugte klare gelförmige Zahnpflegemittel, gewöhnlich mit in ihm attraktiv verteilten, einzeln sichtbaren, getrennten funktionellen agglomerierten Teilchen ohne Trübung aufgrund eines Aufbrechens der Agglomerate und einer Verteilung des feinteiligen funktionellen Materials, wie des Poliermittels, im Zahnpflegemittel.

Andere Vorteile der Erfindung umfassen die Immobilisierung der agglomerierten Teilchen in bezug auf das Gelband und die daraus resultierende geringere Lösung jeglichen Bindemittels in einem lösenden Material, das in dem Gel vorhanden sein kann. Die Zuführung des Gels in einem Bogen, der über einem Behälterauslass senkrecht wird, nachdem die agglomerierten Teilchen abgelagert wurden, verringert die Verweilzeit in der Vorrichtung vor der Entfernung und damit die Lösung des Bindemittels für die agglomerierten Teilchen, wodurch ein Zerfall der agglomerierten Teilchen verhindert wird. Der Sandwich-Effekt, der in den Figuren 3 und 4 veranschaulicht ist, führt zu einer noch besseren Verteilung der agglomerierten Teilchen in der Zahnpflegemittelmasse und ist besonders gut für Zusammensetzungen, an denen die agglomerierten Teilchen nicht fest haften.

Die Erfindung umfasst also die Herstellung eines Zahnpflegemittels, das dispergiert in ihm getrennte agglomerierte Teilchen enthält.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Strom aus einer gelförmigen oder pastenförmigen Dentalzusammensetzung herstellt, die Wasser, ein Feuchthaltemittel, ein Reinigungsmittel, Poliermittel, Aromastoffe und ein gelbildendes Mittel enthält, das die Oberfläche der Zusammensetzung für die agglomerierten Teilchen klebrig macht, wobei die Dentalzusammensetzung den grösseren Teil des Zahnpflegemittels ausmacht, einen Strom von im Zahnpflegemittel zu verteilenden agglomerierten Teilchen herstellt, diesen auf die Oberfläche des Stroms der Dentalzusammensetzung richtet und die relativen Beschickungsgeschwindigkeiten und Anteile der Ströme aus Dentalzusammensetzung und im Zahnpflegemittel zu dispergierenden agglomerierten Teilchen steuert, so dass, wenn der Strom aus agglomerierten Teilchen mit dem Strom aus Dentalzusammensetzung in Berührung kommt, die agglomerierten Teilchen nicht ausreichen, um die Oberfläche der Dentalzusammensetzung zu bedecken, die agglomerierten Teilchen am Strom der Dentalzusammensetzung festhaften und ein Zahnpflegemittel erhalten wird, das verteilt die agglomerierten Teilchen in der gewünschten Menge enthält.

Eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens umfasst Mittel zur Erzeugung eines sich bewegenden oder fließenden Stroms aus Dentalzusammensetzung, der gewöhnlich aus einem Zahnpflegemittel ohne die in ihm zu verteilenden agglomerierten Teilchen besteht, und von solcher Beschaffenheit ist, dass die agglomerierten Teilchen an ihm haften. In einer solchen Vorrichtung kann ein Strom oder ein Band aus Dentalgel erzeugt werden, indem man letzteres durch eine geeignete Öffnung presst, so dass es in gewünschter Form aus dieser Öffnung tritt, vorzugsweise als flaches Band. Der Strom oder Vorhang aus agglomerierten Teilchen mit bevorzugten Teilchengrößen entsprechend einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,177 mm wird gewöhnlich auf das Gelband in solcher Weise gerichtet, dass sich diese gleichmässig über den inneren Teil der Oberfläche des fließenden Bandes verteilen und an diesem haften, worauf das Gelband mit anhaftenden agglomerierten Teilchen in einem Behälter aufgenommen werden kann, aus dem es vorzugsweise kontinuierlich entfernt wird, wenn mehr agglomerierte Teilchen enthaltendes Gel in diesen tritt oder in ihm erzeugt wird. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform werden die agglomerierten Teilchen zwischen zwei Bänder aus Zahnpflegemittel gebracht (Sandwiching) und die agglomerierten Teilchen mittels einer Pascal Dreieckanordnung von Sperren in die Form eines gleichmässigen fallenden Vorhangs gebracht.

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 1

5 Teile pulvrige 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  $\mu$ m und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3 bis 5  $\mu$ m vermisch. 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	
blauer Farbstoff, FD&C Blau	0,50

Nr. 1,1%ige wässrige Lösung	0,20
Natriummonofluorophosphat,	
1 bis 60 $\mu$ m	0,76
Siliciumdioxid, Zeo 49	18,00
5 Synthetisches Siliciumdioxid,	
Syloid 244	5,50
Natriumlaurylsulfat	1,20
Aromastoffe (Öl der grünen Minze,	
Pfefferminz-, Wintergrün-, Nelkenöl,	
10 etc. nach Wunsch)	1,20
	95,00

5 Teile der beschriebenen Agglomerate mit Teilchengrößen von  $-0,595 \text{ mm} + 0,25 \text{ mm}$  wurden in einem mit einer 15 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. 20 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 25 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 30 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 35 anderer Komponenten, so dass sie als getrennte und nicht «verschmierte» Teilchen erscheinen, aber in zufriedenstellenderweise unfühlbar 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 entfernbar. 40 Obgleich die Gegenwart des anionischen Reinigungsmittels in der Grundmasse hilfreich sein kann, nimmt man an, dass die kontrollierende Komponente dieser Grundmasse 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 sind. Der Aromastoff enthält gewöhnlich mehr als 50 % 50 und oft mehr als 80 % löslichmachende Kohlenwasserstoffe, Ester, Alkohole und Aldehyde.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Zahnpflegemittel, bei der die Agglomerate in einer Gelgrundmasse dispergiert werden, muss beim Vermischen darauf geachtet 55 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 unannehmbare Trübung, 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 abge- 65 lagert wird, auf dem die Agglomerate haften, so dass eine gleichmässige Verteilung der Agglomerate im Zahnpflegemittel erreicht wird. Wenn das erfindungsgemässe, Agglomerate enthaltende Zahnpflegemittel in eine zusammendrück-

bare Aluminiumtube abgefüllt wird, sind die Agglomerate im 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 ästhetischen Effekt und macht das Zähnebürsten, 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 Zähnebürstens, 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 Fettalkoholsulfaten oder das Natriumsalz von hydrierten Kokosnussfettsäuremonoglyceridmonosulfaten ersetzt werden, und anstelle der Poliermittel können Dicalciumphosphatdihydrat und/oder 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 Mengenteile bevorzugt werden.

#### Beispiel 2

75 Teile wasserfreies 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 Vormischung der Dicalciumphosphate vermischt wird. 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 µm, Calciumcarbonat dessen Teilchen im wesentlichen alle eine Grösse von unter etwa 7,4 µm haben oder unlösliches Natriummetaphosphat mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von etwa 5 µm ersetzt, wobei alle diese Teilchengrössen letzte Teilchengrössen sind.

Bei den Zahnpflegemitteln dieses Beispiels handelt es sich um agglomerierte Teilchen enthaltende durchsichtige oder durchscheinende Produkte, die ein ästhetisch 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 Granuliertvorrichtung 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 von 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 ästhetischen 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  $-0,5 \text{ mm} + 0,25 \text{ mm}$  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 Kappen verschlossene 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 zufriedenstellender Weise 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 Aluminiumoxidpoliermittels verwendet werden, einschliesslich andere 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 Ethylalko-

hol in einem Hobart-Mischer vermischt. Alternativ und vorzugsweise können das Ethanol und die Ethylcellulose vorge-mischt 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 Poliermittel 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 ästhetisch 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 Poliermittel des Beispiels 5 wird durch eine Mischung aus 10 Teilen wasserfreiem Dicalciumphosphat und 90 Teilen Calciumcarbonat ersetzt, wobei die Gesamtmenge des Poliermittels die gleiche ist und auch die gleichen Verfahren angewandt werden. Das erhaltene Produkt ist hinsichtlich der funktionellen Wirkungen und des ästhetischen Aussehens in gleicher Weise zufriedenstellend. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn andere Mischungen der Poliermittel 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 Poliermittels, PVP und Ethylcellulose, manchmal mit einer verringerten Menge Ethanol, zu einer Pulvermischung vereinigt. Diese Mischung wird in einer Rotationstablettenpresse zu Stücken mit einer Dicke von etwa 6 mm und einem Durchmesser von 25 mm verpresst. Die Stücke werden dann in einer oszillierenden Granuliertvorrichtung zu kleineren Teilchen granuliert, vorzugsweise zu solchen, die ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,42 mm passieren und auf 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 ästhetisches 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 zur Anwendung kommen, oft bevorzugt werden.

#### Präparat 1

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 Unversehrtheit, 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 Verarbeitungsstabilität, der Verträglichkeit mit den anderen Komponenten des Zahnpflegemittels und der Änderung von Fühlbarkeit in Unfählbarkeit ohne Verlust an Integrität der Agglomerate und wesentliche Veränderung ihres Aussehens überlegen.

#### Präparat 2

Agglomerate verschiedener Zusammensetzungen wurden mit solchen auf der Basis von Ethylcellulose und PVP verglichen. Die 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 Glasobjektträger gegeben, worauf zu jedem 4 Tropfen Wasser gefügt und jeder Objektträger mit einem anderen Objektträger bedeckt und dann die Zeit bis zur physikalischen Veränderung und die Art der physikalischen Veränderung der Körnchen notiert wurde. Wenn 2 % Natriumcarboxymethylcellulose als Bindemittel verwendet wurden, verloren die Agglomerate innerhalb von 15 Sek. ihre Integrität, was auch der Fall ist, wenn als Bindemittel für die Agglomerate 2 % Hydroxypropylmethylcellulose verwendet wurden, was dann jedoch 2 Minuten erforderte. Agglomerate, die mit einem Bindemittel aus 2 % Methylcellulose und 3 % PVP hergestellt wurden, erweichen, quellen und verlieren ihre Integrität nach etwa 2 Minuten. Wenn 5 % PVP als einziges Bindemittel verwendet wurde, erweichten die Agglomerate nach 8 Minuten. Wenn das Bindemittel aus 1 % Methylcellulose (400 cP) bestand, verloren die Agglomerate ihre Integrität nach etwas mehr als 5 Minuten, und wenn das Bindemittel aus 10 % Polyethylenglycol 6000 und 1 % Magnesiumstearat bestand, wobei die Agglomerate nach dem Trockenverfahren hergestellt wurden, verloren diese ihre Integrität nach 19 Minuten. Die «Kontroll»-Agglomerate mit 2 % Ethylcellulose und 3 % PVP waren im gleichen Test noch nach über 6 Stunden intakt.

#### Beispiel 8

Unter Verwendung der Formulierung und des Verfahrens gemäss Beispiel 1 wurde mit der Vorrichtung der Figuren 1 und 2 ein agglomerierte Teilchen enthaltendes klares Gelzahnpflegemittel hergestellt. Die verschiedenen geförmigen (oder pastenförmigen) Komponenten wurden im Mischer 111 zusammengemischt und vorzugsweise mit einer Moyno Pumpe zum Extruder gepumpt, der wie angegeben an seinem Ende eine flache schlitzförmige Düse mit einer verhältnismässig engen rechteckigen Öffnung aufweist. Vorzugsweise ist diese Düse von der Horizontalen in einem Winkel von etwa 10 bis 45°, z. B. 30° nach unten geneigt.

Die Beschickungsgeschwindigkeit der die agglomerierten Teilchen zuführenden Vorrichtung, eine Acrisan Schneckenfördervorrichtung, wird so eingestellt, dass sie der Geschwindigkeit der Gelzuführung entspricht. Wenn z. B. ein Zahn-

pflegemittel mit einem Gehalt an 3 % agglomerierten Teilchen erwünscht ist und die Beschickungsgeschwindigkeit für das Gel 3 kg je Minute beträgt, werden die agglomerierten Teilchen mit einer Geschwindigkeit von 93 g je Minute zugeführt. Zur Aufrechterhaltung des gewünschten Verhältnisses der Beschickungsgeschwindigkeiten oder zur Anpassung, wenn Änderungen in diesen Verhältnissen zur Herstellung verschiedener Produkte erwünscht sind, werden die herkömmlichen elektronischen oder mechanischen Vorrichtungen verwendet.

In der Zeichnung ist der Beschickungsmechanismus für die agglomerierten Teilchen in der Figur 1 nur schematisch dargestellt und die Figur 2 zeigt nur das Ende davon, jedoch sind verschiedene Arten von Fördervorrichtungen, einschliesslich Schrauben-, Band-, Wiegeband-, elektronisch gesteuerten gravimetrischen Fördervorrichtungen und andere verwendbar und das Abgabeschema kann verändert werden. Die Abgabe erfolgt so, dass, wenn überhaupt, wenige agglomerierte Teilchen am Gel vorbeifallen und der Gelstrom hält die auftreffenden agglomerierten Teilchen fest. Die agglomerierten Teilchen fallen getrennt und das Gel bewegt sich schnell genug unter ihnen hinweg, gewöhnlich mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 cm/Sek., z. B. 20 bis 50 cm/Sek., dass einzelne agglomerierte Teilchen auf das Gel auf-treffen und an ihm festhaften, wobei sehr wenige auf andere bereits festgehaltene Teilchen auftreffen und von ihnen abprallen. Ferner haften alle oder nahezu alle dieser abprallenden Teilchen anschliessend an der Dentalzusammensetzung.

Das herunterfallende Gel, an dem die agglomerierten Teilchen haften, bleibt nicht lange im Behälter, in dem oder über dem sich die agglomerierten Teilchen freigebende Vorrichtung befindet, da es durch die Mitte dieses Behälters fällt und der grösste Teil nahezu unmittelbar zum Auslass tritt. Diese kurze Verweilzeit im «Tüpfelkessel» ist sehr erwünscht und hilft, die Integrität der agglomerierten Teilchen im Zahnpflegemittel zu erhalten. Die Verweilzeiten im Behälter können variieren. Typische Verweilzeiten sind 20 Sek. bis 2 Minuten, je kürzer desto besser. Der rasche Durchsatz, das Fehlen beweglicher agglomerierter Teilchen und die zentrale Gelabführung aus dem Kessel helfen ebenfalls, um eine Zusammenlagerung der agglomerierten Teilchen in zu beanspruchenden Klumpen zu vermeiden. Das zusätzliche Volumen des Behälters ist vorgesehen, um Gel zu halten, das in einem Zeitraum zugeführt wird, während dessen die Abführung temporär angehalten wird, bevor die Beschickung zum Behälter gestoppt werden kann. So kann der Behälter oft nur eine geringe Menge des mit agglomerierten Teilchen versehenen Gels enthalten, z. B. 10 bis 25 % seines Volumens. Alternativ kann das andere Material als «Wall» wirken, der das Gel mit den agglomerierten Teilchen innerhalb des Behälters abgrenzt.

Nach dem Verlassen des Behälters wird das Gel sachte mittels einer Moyno Pumpe durch einen statischen Mischer gepumpt, um eine vollständige Vermischung zu gewährleisten. Der bevorzugte statische Mischer, ein Kenics Mischer ist in Chemical Engineering unter Handling Viscous Materials — Motionless Mixer for Viscous Polymers, 19. März 1973 beschrieben. Obgleich es erwünscht ist, vor der Abführung des Gels zu einer Abfüllvorrichtung einen Mischer oder einen geeigneten Behälter vor einer solchen Vorrichtung zu verwenden, kann mit dem vorliegend beschriebenen Verfahren und der Vorrichtung ohne einen solchen Mischer oft eine ausreichende Verteilung der agglomerierten Teilchen im Gel erzielt werden, so dass in einigen Fällen kein Mischer angewandt wird.

Die Verfahrensbedingungen werden nicht als kritisch erachtet, jedoch liegt gewöhnlich das angewandte Vakuum im Bereich von etwa 300 bis 700 mm Hg, z. B. von 400 bis 600



mm Hg. Die Temperaturen können etwa Raumtemperatur oder höher sein, z. B. im Bereich von 10 bis 40°C. Der Druck zum Auspressen des Gels variiert mit der Gelviskosität, jedoch wird ein Druck von 0,03 bis 0,7 kg/cm<sup>2</sup> als angemessen erachtet.

Die verschiedenen Teile der beschriebenen Vorrichtung sollten, da sie zur Herstellung eines in die Mundhöhle gelangenden Produktes verwendet werden, aus einem nichtkorrodierenden sicheren Material bestehen. Nicht rostende Stähle haben sich als bevorzugt erwiesen, und die Mischer, Extruder, Pumpen und Ventile sowie andere Teile, die mit den flüssigen oder gelförmigen Materialien in Berührung kommen, bestehen vorzugsweise aus nicht rostendem Stahl, wie er normalerweise in der lebensmittelverarbeitenden Industrie verwendet wird.

Wenn ein 2 % agglomerierte Teilchen enthaltendes Zahnpflegemittel mit Siliciumdioxid, Sorbit, Glycerin, Carboxymethylcellulose, Natriumlaurylsulfat, Aromastoff und Wasser im Gel sowie Aluminiumoxid und Ethylcellulose in den agglomerierten Teilchen, wie das des Beispiels 1 unter Verwendung der beschriebenen Vorrichtung hergestellt wird, erhält man ein erwünschtes Produkt, in dem die agglomerierten Teilchen gleichmässig im klaren Gel verteilt sind, ohne dass eine Trübung oder zerfallene Agglomerate bemerkt werden. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn andere, agglomerierte Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel, wie solche gemäss dem Stand der Technik und die der Beispiele 2 bis 9 unter Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens und der erfindungsgemässen Vorrichtung hergestellt werden.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens bevorzugt man zwar, dass das Dentalgel oder die Paste in flacher Bandform vorliegt, jedoch sind auch Variationen dieser Form möglich, z. B. bogenförmige Bänder und sogar zylindrische oder rohrförmige Ströme.

Ebenso bevorzugt man zwar, dass der Strom oder Vorhang aus agglomerierten Teilchen aus einem geeignet dünnen geraden Vorhang dieses Materials besteht, z. B. mit einer Dicke von 0,1 mm bis 1 cm, wie 0,5 bis 5 mm, der aufgrund der Schwerkraft fällt, doch können die agglomerierten Teilchen auch gewaltsam gegen ein Zahnpflegemittel gerichtet werden. Z. B. können in einigen Fällen agglomerierte Teilchen horizontal gegen einen sich senkrecht bewegenden Strom aus Zahnpflegemittel gerichtet werden, wobei die nicht festhaftenden Teilchen für eine Rückführung gesammelt werden. Ferner kann dem Strom aus Zahnpflegemittel eine rotierende Bewegung verliehen werden, so dass er mit seiner gesamten ausgesetzten Oberfläche einseitig auf ihn gerichtete agglomerierte Teilchen «aufpickt». Transportierte agglomerierte Teilchen können auf einen Gelstrom aufprallen und auf ihm unbeweglich und getrennt abgelagert werden. Zwar sind solche Variationen ebenso falls anwendbar, doch wird das vorliegend beschriebene Verfahren als überlegen erachtet.

Der Anteil der dem Band oder der Bahn aus Gelzahnpflegemittel zugeführten agglomerierten Teilchen ist im Vergleich zum gesamten, die agglomerierten Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittel und dem zugeführten Gel gering. Die Beschickungsgeschwindigkeit für die agglomerierten Teilchen wird gewöhnlich so eingestellt, dass die Menge der auf das Gel gerichteten agglomerierten Teilchen nicht ausreicht, um dieses zu bedecken, und vorzugsweise reicht sie nicht aus, um mehr als die Hälfte des Teils des Gels zu bedecken, der dem Vorhang aus agglomerierten Teilchen ausgesetzt ist. Zwar können, wie zuvor erwähnt, verschiedene Wege angewandt werden, um die agglomerierten Teilchen zum Haften auf dem Gelband zu bringen, jedoch bevorzugt man, dass die agglomerierten Teilchen senkrecht in Form eines Vor-

hanges auf das Gelband fallen, das sich, mit einer horizontalen Komponente bewegt. Die Bewegung kann horizontal sein oder eine wesentliche horizontale Komponente aufweisen, worauf das Gel nach der Aufnahme der agglomerierten Teilchen fällt, jedoch wird normalerweise eine Neigung von der Horizontalen von z. B. 10 bis 60° bei senkrecht fallenden agglomerierten Teilchen, nachdem diese eine Abgabevorrichtung verlassen haben, bevorzugt. Die Viskosität des Gels ist nicht kritisch, solange die agglomerierten Teilchen ausreichend auf ihm haften, ebenso ist die Grösse der Teilchen nicht kritisch, doch entsprechen sie normalerweise einer lichten Maschenweite von 2,00 bis 0,177 mm, vorzugsweise von 0,595 bis 0,177 mm und insbesondere von 0,595 bis 0,250 mm. Die agglomerierten Teilchen weisen vorzugsweise scharfe Ränder auf und werden beim Fallen auf den Gelstrom partiell in diesen eingebettet, so dass sie sofort unbeweglich werden, jedoch können ähnlich gute Ergebnisse auch mit abgerundeten Agglomeraten erhalten werden. Obwohl die agglomerierten Teilchen vorzugsweise in einem klaren Gel sichtbar sind, was das Produkt ästhetisch attraktiver macht, können sie einen Brechungsindex aufweisen, der sie unsichtbar macht. Damit umfasst die Bezeichnung «agglomerierte Teilchen» sowohl sichtbare als auch unsichtbare getrennte Teilchen verschiedener Materialien, wobei Agglomerate aus feinteiligen Poliermitteln bevorzugt werden. Obwohl es ferner bevorzugt ist, dass die Agglomerate aus feinteiligem Poliermittel und Bindemittel bestehen, können sie auch andere «aktive» Komponenten, wie therapeutische Substanzen, färbende Stoffe, Aromastoffe und Fluoride enthalten.

Die Zahnpflegemasse, auf der die agglomerierten Teilchen abgelagert werden, kann aus dem gesamten Zahnpflegemittel mit Ausnahme der agglomerierten Teilchen bestehen, jedoch ist dies nicht notwendig. Es ist möglich, einige Komponenten des Zahnpflegemittels nach der Zugabe der agglomerierten Teilchen zuzufügen. Z. B. kann es erwünscht sein, den Aromastoff, der einige flüchtige Komponenten enthalten kann, vor dem Kenics Mischer einzumischen, jedoch nach der Ablagerung der agglomerierten Teilchen, während Vakuum an das Produkt angelegt wird. Ein solches Verfahren hat den Vorteil, dass der Aromastoff erhalten bleibt und Verluste an flüchtigeren Komponenten aufgrund der Anwendung von Vakuum während der «Tüpfelung» verhindert werden. Ferner verbleibt den Aromakomponenten, die das Bindemittel der agglomerierten Teilchen löslich machen, weniger Kontaktzeit mit den agglomerierten Teilchen. Der Kenics oder ein anderer statischer Mischer, der mit verhältnismässig geringer Scherwirkung läuft, mischt den Aromastoff jedoch ausreichend gleichmässig in das Zahnpflegemittel ein. Ähnlich können andere Komponenten, gewöhnlich kleinere Mengen an Hilfsstoffen dem Zahnpflegemittel im Anschluss an die Einarbeitung der agglomerierten Teilchen zugefügt werden.

Der ummantelte Behälter, in den das agglomerierte Teilchen enthaltende Zahnpflegemittel fällt, kann unter Vakuum stehen oder zur Atmosphäre offen sein. Anstelle in einem Behälter eingeschlossen zu sein, kann die «Tüpfelvorrichtung» unter sich einen Sammelbehälter aufweisen. Bevorzugt wird jedoch, dass die Vorrichtung abgedeckt und unter Vakuum ist, wenn die Einschliessung von Luft sonst ein Problem darstellen würde. So liegt ein Behälter für die «Tüpfelvorrichtung» und ein Behälter für die Sammlung des gebildeten Produkts vor. Das erfindungsgemässe Verfahren und die Vorrichtung eignen sich für die Herstellung einer Vielzahl verschiedener Zahnpflegeformulierungen, die unterschiedliche Anteile an agglomerierten Teilchen enthalten. Die Variierung der Menge der agglomerierten Teilchen ist eine einfache Sache, da lediglich die Geschwindigkeit der Zufuhr der

agglomerierten Teilchen verändert und die Gelbeschickungsgeschwindigkeit entsprechend eingestellt werden muss.

Die verschiedenen erfindungsgemäss erzielten Vorteile sind: eine effizientere Verfahrensweise, weniger Mischer mit sich bewegenden Teilen und die Stabilisierung des Zahngels oder der Zahnpaste. Es ist bekannt, dass verschiedene Zahnpflegemittel durch eine übermässige mechanische Verarbeitung verflüssigt werden. Das erfindungsgemässe Mischverfahren für die Zugabe der agglomerierten Teilchen zum Zahnpflegemittel vermeidet eine solche Verarbeitung und ermöglicht die Aufrechterhaltung der gewünschten Viskosität des Zahngels.

#### Beispiel 9

Ein Verfahren zur Herstellung eines agglomerierte Teilchen enthaltenden Zahnpflegemittels wird wie in Beispiel 8 durchgeführt, jedoch wird die Vorrichtung gemäss Figur 3 und 4 verwendet. Es werden dementsprechend zwei Gelbänder hergestellt, jedes mit der Hälfte der gesamten Formulierung, die Agglomerate ausgenommen. Die flachen schlitzförmigen Düsen sind in einem Winkel von etwa 30° von der Horizontalen nach unten geneigt. Die Gelgeschwindigkeit beträgt etwa 20 bis 50 cm/Sek. und das Gel ist vorzugsweise klebrig genug, dass bei entsprechend gesteuerten Bedingungen die meisten Agglomerate, die den ersten Gelstrom tref-

fen, an ihm haften, wobei der Rest oder im wesentlichen der gesamte Rest durch den anderen Gelstrom in Stellung gebracht wird.

Die die Agglomerate zuführende Vorrichtung ist in Figur 4 gezeigt. Sie besteht aus einer mit Dornen versehenen Pascall Dreieckanordnung. Sie ist nach unten in einem Winkel von etwa 30° von der Horizontalen geneigt und ihre Breite macht am Abgabeende etwa 90 % der Gelströme aus. Obwohl die Pascall Dreieckanordnung bevorzugt wird, können auch andere Beschickungsvorrichtungen verwendet werden.

Das gebildete Zahnpflegemittel hat alle Vorteile des Zahnpflegemittels gemäss Beispiel 8. Das Verfahren und die Vorrichtung dieses Beispiels sind besonders geeignet, um Agglomerate geordnet und in gleichmässiger Verteilung auf einem Gelzahnpflegemittel zu halten, wenn dieses nicht stark klebend ist. Hierdurch wird ein Abprallen der Agglomerate vermieden, Verluste an Agglomeraten bleiben erspart und es ist nicht notwendig, nicht anhaftende Agglomerate zurückzuführen oder zu verwerfen. Selbst mit nicht klebenden Gelen und/oder nicht anhaftenden Gelen und/oder nicht anhaftenden Agglomeraten kann die Herstellung des Endproduktes so gesteuert werden, dass ein gleichmässiger erwünschter Gehalt an Agglomeraten in ihm enthalten ist, da Verluste an Agglomeraten auf einem Minimum gehalten werden.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

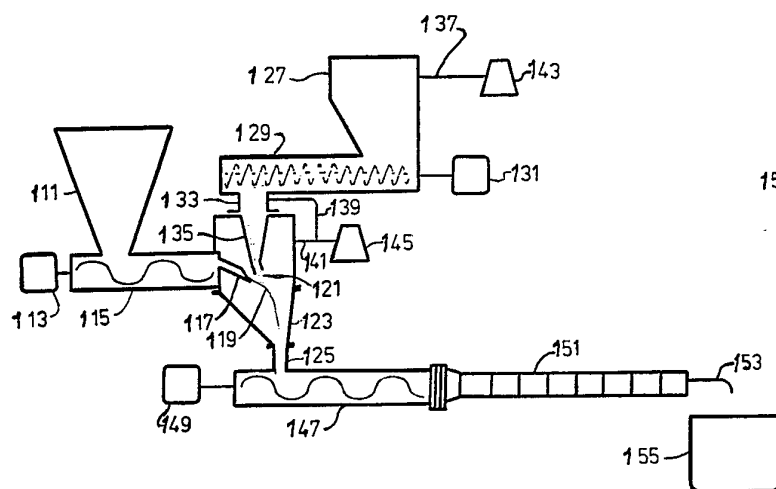


Fig. 2

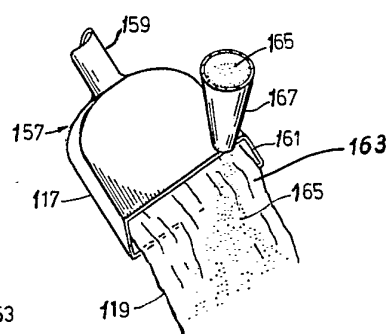


Fig. 4

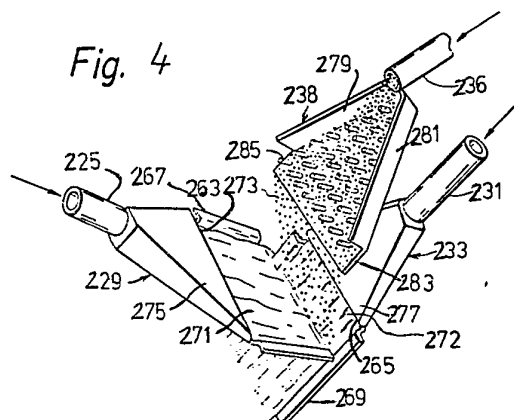


Fig. 3

