CH 620 828 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: A 61 K 7/16

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

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11) **620 828**

(21) Gesuchsnummer: 2579/76

(22) Anmeldungsdatum: 02.03.1976

(24) Patent erteilt: 31.12.1980

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.12.1980

(73) Inhaber:
Gaba AG, Basel

(72) Erfinder:
Prof. Dr. Hansrudolf Mühlemann, Zürich
Dipl.-Chem. Hans Schmid, Muttenz

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

# (54) Mund- und Zahnpflegemittel.

(57) Das Mund- und Zahnpflegemittel enthält ein nicht kariogenes, hydriertes Stärkehydrolysat. Dieses wirkt als Süssungsmittel und gegebenenfalls auch als Feuchthaltemittel und Weichmacher.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Mund- und Zahnpflegemittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Süssungsmittel und gegebenenfalls Feuchthaltemittel und Weichmacher ein nichtkariogenes, hydriertes Stärkehydrolysat enthält.

2. Mund- und Zahnpflegemittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrierte Stärkehydrolysat einen hohen Gehalt an Maltit hat.

3. Mund- und Zahnpflegemittel nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem andere nicht kariogene Süssungsmittel, wie Saccharin oder Cyclamate, enthält.

4. Mund- und Zahnpflegemittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem andere nichtkariogene Feuchthaltemittel und/oder Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit, Xylit, Propylenglycol oder Polypropylenglycol, enthält.

5. Mund- und Zahnpflegemittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form von Zahnpasten, Zahnpulvern, Gelen, Mundwässern, Mundsprays, Lutschtabletten, Kautabletten oder Kaugummi, insbesondere Zahnpasten oder Gelen, vorliegt.

6. Mund- und Zahnpflegemittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 4 in Form einer transparenten Zahnpaste.

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mund- und Zahnpflegemittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Süssungsmittel und gegebenenfalls Feuchthaltemittel und Weichmacher ein nicht kariogenes, hydriertes Stärkehydrolysat enthält.

Es ist allgemein bekannt, dass Mund- und Zahnpflegemittel dazu bestimmt sind, durch ihre Reinigungswirkung einen Beitrag zur Hygiene der Mundhöhle und damit zur Gesunderhaltung von Zähnen und Zahnfleisch zu leisten. Sie sollen darüber hinaus geeignet sein, beim Verbraucher ein angenehmes Geschmacksempfinden und das Gefühl von Frische hervorzurufen und damit dazu beizutragen, die Mund- und Zahnpflege zu einem Bedürfnis werden zu lassen. Es hat sich auch als sinnvoll erwiesen, Mund- und Zahnpflegemittel als Träger für Wirkstoffe zur Bekämpfung von Zahnkaries und Zahnfleischerkrankungen zu verwenden. Dieser Gedanke hat besonders in den letzten Jahren zu einer Reihe von Veröffentlichungen und zu Produkten von unterschiedlicher Wirkung geführt.

Bevorzugte Anwendungsformen sind aufgrund der Verbrauchergewohnheiten Zahnpasten und Mundwässer. Die ersteren enthalten bekanntlich prinzipiell neben der wässrigen Phase einen Putz- und Polierkörper, eine Binde- bzw. Verdickungsmittel, ein oder mehrere Feuchthaltemittel, Tenside sowie Geruchs- und Geschmacksstoffe. Fakultativ können weitere Stoffe mit adstringierenden, antiseptischen, bleichenden, karieshemmenden oder entzündungshemmenden Eigenschaften zugegen sein.

Mundwässer sind bekanntlich wässrige, alkoholische oder wässrig-alkoholische Lösungen von Geruchs- und Geschmacksstoffen, Emulgatoren sowie weiteren Zusätzen, welche dem Produkt die gewünschten Eigenschaften zu vermitteln vermögen.

Es ist einleuchtend, dass die eingesetzten Grundstoffe keine Eigenschaften aufweisen dürfen, welche der Zahnkaries förderlich sind oder zu Irritationen des Zahnfleisches und der Schleimhäute führen.

Für die Geschmacksgebung und die physikalischen Eigenschaften von Zahn- und Mundpflegemitteln wesentliche Bestandteile sind Süssungsmittel und – vor allem für die pastenförmigen Zubereitungsformen – Feuchthaltemittel. Es hat vor allem nicht an Versuchen gefehlt, Süssungsmittel mit nicht kariogenen Eigenschaften zu finden, welche für Zahn- und Mundpflegemittel geeignet und vorzugsweise auch in der Lage sind, die Funktion des Feuchthaltemittels zu übernehmen. In der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 360 976 sind Mund- und Zahnpflegemittel beschrieben, welche durch einen Gehalt an Xylit gekennzeichnet sind und welche die vorerwähnten Anforderungen weitgehend erfüllen. Xylit ist ein fünfwertiger Zuckeralkohol und zeigt, wie Versuche ergeben haben, praktisch keine Kariogenität. Der Verwendung von Xylit in Mund- und Zahnpflegemitteln sind jedoch, vor allem bei höheren Dosierungen, aus wirtschaftlichen Gründen Grenzen gesetzt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass Stärkehydrolysate, welche einer Hydrierung unterworfen worden sind, sich für den Einsatz in Mund- und Zahnpflegemitteln hervorragend eignen. Wegen ihrer nichtkariogenen Eigenschaften, welche als solche bereits bekannt sind, haben diese Stärkederivate in Süsswaren Verwendung gefunden. Es hat sich nun gezeigt, dass sie die erforderlichen Eigenschaften haben, um auch als Süssungs- und Feuchthaltemittel und Weichmacher in Mund- und Zahnpflegemitteln Verwendung zu finden. Sie haben überdies den Vorteil, dass sie relativ billig sind, was den Einsatz innerhalb weiterer Konzentrationsgrenzen gestattet. Ein wesentlicher, zusätzlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Tatsache, dass infolge des günstigen optischen Brechungsindexes konzentrierter wässriger Lösungen transparente Zahnpasten herstellbar sind. Es ist bereits bekannt, dass bei annähernder Übereinstimmung der Brechungsindices der flüssigen und der festen Phase von pastenförmigen Zubereitungen eine Transparenz zu erreichen ist. Zu diesem Zweck verwendet man vorzugsweise als feste Phase Siliciumdioxide in bestimmtem Korngrössenbereich und als flüssige Phase Glycerin, Sorbit oder Polyäthylenglycole bzw. deren Mischungen in Mengen von 40 bis 60%, bezogen auf die Zahnpaste. Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die vorerwähnten Komponenten ganz oder teilweise durch die erfindungsgemäss verwendeten Stärkehydrolysate ersetzt werden können, um den beim Verbraucher beliebten Effekt der Transparenz zu erzielen.

Die in den erfindungsgemässen Mund- und Zahnpflegemitteln eingesetzten hydrierten Stärkehydrolsate sind aus den handelsüblichen Stärken, bevorzugt aus Reis-, Kartoffel- und Weizenstärke, herstellbar. Diese Ausgangsprodukte können nach bekannten Verfahren der Hydrolyse unterworfen werden, wobei Gemische von Dextrinen und Di- bzw. Monosacchariden entstehen. Diese Hydrolysate haben noch kariogene Eigenschaften. Durch den anschliessenden Hydrierungsprozess werden die freien sowie bei Di- oder Polysacchariden die endständigen Glucosemoleküle in Sorbit bzw. andere Polyole umgewandelt, was zum gänzlichen oder teilweisen Verlüst der Kariogenität führt.

Produkte solcher Art sind z. B. unter den Markenbezeichnungen Lycasin und Polysorb im Handel. Als besonders günstig haben sich Typen mit hohem Anteil an Maltit erwiesen.

Die vorerwähnten hydrierten Stärkehydrolysate lassen sich erfindungsgemäss in Mund- und Zahnpflegemittel, wie Zahnpasten, Gele, Mundwässer, Zahnpulver, Mundsprays, Lutsch- und Kautabletten oder Kaugummi, einarbeiten. Besonders geeignete Anwendungsformen sind Zahnpasten konventionellen und transparenten Typs sowie Gele. Hier sind die hydrierten Stärkehydrolysate Süssungs- und zugleich Feuchthaltemittel und Weichmacher. In den trockenen Produkten werden vorzugsweise pulverförmige, nicht hygroskopische Typen eingesetzt.

Je nach der gewünschten Intensität der Süsse können die hydrierten Stärkehydrolysate als alleinige Süssungsmittel eingesetzt oder durch Zusätze anderer Süssstoffe, wie z. B. Sac-

charin oder Cyclamate, ergänzt werden. Ebenso können die hydrierten Stärkehydrolysate allein als Feuchthaltemittel, welche in der Regel auch weichmachende Funktionen übernehmen, verwendet werden oder die herkömmlichen Feuchhaltemittel, wie z. B. Glycerin, Sorbit, Propylenglycol oder Polypropylenglycol, nur teilweise durch die Stärkederivate ersetzt werden.

Zahnpasten bestehen bekanntlich grundsätzlich aus dem System Putzkörper/Bindemittel/Weichmacher und Feuchthaltemittel/Tenside/Geschmacks- und Aromastoffe sowie Konservierungsmittel und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen,

Als Putzkörper lassen sich mikronisierte Siliciumdioxide, gefällte dehydratisierte Kieselsäuren, Kieselsäure-Gele (z. B. Xerogele), kolloidale Siliciumdioxide, Natriumaluminiumsilikate, Erdalkaliphosphate, z. B. Dicalciumphosphat-dihydrat, wasserfreies Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat, unlösliche Alkalimetaphosphate, Aluminiumoxidhydrate, Aluminiumsilikate, Aluminiummagnesiumsilikate oder Erdalkalicarbonate verwenden. Es ist auch bekannt, in pastenförmigen Zubereitungen geeignete Kunststoffe in Pulverform einzusetzen. Diese Scheuer- und Füllmittel werden üblicherweise in Mengen von 15 bis 60%, vorzugsweise 30 bis 45%, bezogen auf die fertige Pastenzubereitung, eingesetzt.

Als Bindemittel (Verdickungsmittel eignen sich gelierende Agentien natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Geeignete Bindemittel sind: Wasserlösliche Alginate, Carragheenate, Guar-Gum, Tragant, wasserlösliche Celluloseäther, wie Methylcellulose, Hydroxylalkylcellulosen, Carboxymethylcellulose. Weitere Bindemittel sind wasserlösliche Salze von Polyacrylsäuren (Carbopole), Aerosile und Bentonite. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an diesen Quellmitteln 0,5 bis 10%, vorzugsweise 0,5 bis 4%, bezogen auf die Zahnpaste.

Weichmacher und Feuchthaltemittel sind z. B. mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Sorbit, Xylit, Propylenglycol oder Polypropylenglycol. Sie können ganz oder teilweise durch die erfindungsgemäss verwendeten hydrierten Stärkehydrolysate ersetzt werden.

Der Einsatz von Tensiden ist in solchen Fällen angezeigt, in welchen ein schäumendes Mund- und Zahnpflegemittel gewünscht wird. Einsetzbar sind anionische, nicht ionische und/oder kationische Detergentien. Wegen ihrer günstigen geschmacklichen Eigenschaften wird die erstere Stoffgruppe bevorzugt, welche sich in der Regel auch durch hohes Schaumvermögen auszeichnet. So können beispielsweise folgende Verbindungstypen eingesetzt werden: Fettalkoholsulfate, Natriumlauryläthersulfate oder Natrium-, Kalium- und Äthanolaminsalze von N-Lauroyl-, N-Myristoyl- oder N-Palmitoylsarcosin. Weitere Tenside sind Eiweiss-Fettsäure-Kondensate, Imidazolinderivate, Polyoxyäthylenester, Fettamine mit Betain-Struktur (z. B. Tegobetaine der Firma Goldschmidt), Saccharoseester Aminoxide, Äther von Polyäthylenglycolen und linearen Alkoholen.

Als Geschmacksstoffe sind Saccharin, quaternäre Ammoniumsaccharinate, Cyclamate, Cumarin oder Vanillin und als Aromastoffe Mischungen der üblicherweise eingesetzten ätherischen Öle geeignet. Als Hauptkomponenten dienen hier meist Pfefferminzöl, Spearmintöl, Anisöl, Menthol, Anethol, gegebenenfalls mit Zusätzen von Citrusöl, Methylsalicylat usw.

Die flüssigen Zubereitungen sind in der Regel wässrig-alkoholische Lösungen der erfindungsgemäss verwendeten hydrierten Stärkehydrolysate, die weitere Zusätze, wie Geschmacks- und Aromastoffe, Emulgatoren, Netzmittel, Glycerin, Sorbit, Xylit, Drogenauszüge usw., enthalten.

Gelförmige Präparate können als Trägermasse eine Aufquellung natürlicher oder synthetischer Hydrokolloide enthalten. Geeignete Hydrokolloide sind: Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, wasserlösliche und quellbare Salze der Polyacrylsäuren, Alginate, Carragheenate oder Guar-Gum. In die jeweilige Gel-Basis können neben den erfindungsgemäss verwendeten hydrierten Stärkehydrolysaten auch Geschmacksstoffe, Aromastoffe, weitere Feuchthaltemittel und Süssungsmittel sowie in kleinen Mengen auch Pigmente eingearbeitet werden.

Zahnpulver sind in der Regel innige Gemische von Trägermitteln mit pulverförmigen hydrierten Stärkehydrolysaten. Als Träger können die in Zahnpasten eingesetzten Putzkörper verwendet werden. In der Regel werden die Zahnpulver durch Zusatz geeigneter Aroma- und Geschmacksstoffe aromatisiert und geschmacklich verbessert.

Tablettenförmige Zubereitungen sind normalerweise Mischungen von pulverförmigen hydrierten Stärkehydrolysaten mit geeigneten Bindemitteln, wie Gummi Arabicum, Gelatine, Methycellulose, Carboxymethylcellulose usw. Es können dabei weitere, nicht kariogene Polyalkohole, wie Sorbit und Xylit, beigemischt werden.

Als Mundsprays eignen sich angenehm aromatisierte, in der Regel wässrig-alkoholische Lösungen der hydrierten Stärkehydrolysate mit weiteren Zusätzen, wie z. B. bei den Mundwässern aufgeführt. Diese Lösungen können im üblichen Verhältnis mit geeignetem Treibgas in Druckdosen abgefüllt werden.

Kaugummis können aus den üblichen kau- und essbaren Gummigrundlagen bestehen; die erfindungsgemäss verwendeten hydrierten Stärkehydrolysate können in die Masse einverleibt oder wesentlicher Bestandteil des nichtkariogenen Überzuges sein. Je nach den Eigenschaften des Grundrezeptes sind hier sirupöse oder pulverförmige hydrierte Stärkehydrolysate verwendbar.

Die Erfindung soll durch folgende Beispiele erläutert werden:

Beispiel 1

| Zahnpaste | % |
|---|---|
| Hydriertes Stärkehydrolysat «Polysorb 80/55», 80 bis 85% Trockensubstanz | 15,0 |
| Carboxymethylcellulose | 1,2 |
| Dicalciumphosphat-dihydrat | 33,5 |
| Wasserfreies Dicalciumphosphat | 5,0 |
| Titandioxid | 1,5 |
| Natrimlaurylsulfat | 1,5 |
| Aromatisierungsmittel | 1,4 |
| Saccharin | 0,08 |
| Wasser | 40,82 |
| | 100,00 |

Beispiel 2

| Fluorhaltige Zahnpaste | % |
|---|---|
| Hydriertes Stärkehydrolysat «Lycasin» | 10,0 |
| Glycerin | 7,5 |
| Hydroxyäthylcellulose | 1,7 |
| Natriummetaphosphat, unlöslich | 35,0 |
| Aluminiumoxidhydrat | 1,0 |
| Natriumlaurylsarcosinat | 1,2 |
| Natriummonofluorphosphat ($Na_2PO_3F$) | 0,76 |
| Aromastoffe | 1,2 |
| p-Oxybenzoesäuremethylester (Konservierungsmittel) | 0,1 |
| Wasser | 41,54 |
| | 100,00 |

Beispiel 3

| Transparente Zahnpaste | % |
|---|---|
| Hydriertes Stärkehydrolysat gemäss Beispiel 1 | 55,0 |
| Polyäthylenglycol 400 | 10,0 |
| Hydroxyäthylcellulose | 0,6 |
| Kieselsäure, mikronisiert | 18,0 |
| Natriumlaurylsulfat | 1,5 |

| | |
|---|---|
| Aromastoffe | 1,5 |
| Farbstofflösung, rot, 2%ig | 0,1 |
| Wasser | 13,3 |
| | 100,00 |

Die Zahnpasten gemäss den Beispielen 1 und 2 können wie folgt hergestellt werden:

Die Cellulosederivate, welche die Funktion der Binder und Verdicker übernehmen, werden zusammen mit dem Konservierungsmittel in einem Teil des Wassers zu einem homogenen, klaren Schleim gelöst. Dieser wird in einer intensiv arbeitenden Mischmaschine mit Vakuumeinrichtung vorgelegt, worauf sukzessive die hydrierten Stärkehydrolysate, das Glycerin, die Putzkörper und schliesslich die Aromastoffe und die Netz- und Schaummittel eingearbeitet werden. Vorteilhafterweise wird die Masse nach dem Mischprozess noch homogenisiert und entlüftet.

Die transparente Zahnpaste gemäss Beispiel 3 kann wie folgt hergestellt werden:

Die wässrige Lösung der Hydroxyäthylcellulose wird mit dem hydrierten Stärkehydrolysat und dem Polyäthylenglycol 400 vermischt; anschliessend wird die mikronisierte Kieselsäure zugesetzt und werden der resultierenden Paste die Farbstofflösung sowie das Aroma und das Detergens zugegeben. Das Ganze wird unter Vakuum gut vermischt und anschliessend homogenisiert. Es resultiert eine transparente, rot gefärbte Zahnpaste.

Beispiel 4

| Mundwasser | % |
|---|---|
| Hydriertes Stärkehydrolysat, Polysorb 80/55 | 20,0 |
| Polyäthylensorbitan-monolaurat (Tween 20) | 4,0 |
| Aromakomposition | 5,0 |
| Saccharin-Na | 1,0 |
| Äthanol, 96gewichtsprozentig | 42,0 |
| Wasser, destilliert | 28,0 |
| | 100,00 |

Wegen der Schwerlöslichkeit der hydrierten Stärkehydrolysate in konzentriertem Äthanol muss das Verhältnis Wasser: Äthanol derart abgestimmt werden, dass die Alkoholkonzentration noch ausreicht, um die angegebene Menge an Aromastoffen in Lösung zu halten. Es ist daher erforderlich, aufgrund von praktischen Versuchen die jeweilige Lösungsmittel-Zusammensetzung der gewünschten Formulierung anzupassen. Das Rezept gemäss Beispiel 4 führt zu einem klaren Konzentrat, welches bei der üblichen Verdünnung im Spülwasser zu der gewünschten, fein dispersen Emulsion führt.

Beispiel 5

| Zahnpulver | % |
|---|---|
| Dicalciumphosphat-dihydrat | 57,5 |
| Wasserfreies Dicalciumphosphat | 10,0 |
| Aluminiumoxid-hydrat | 10,0 |
| Dinatriumhydrogenphosphat | 4,0 |
| Hydriertes Stärkehydrolysat, pulvis | 15,0 |
| Fettalkoholsulfat-Na-Salz | 2,0 |
| Saccharin-Na | 0,05 |
| Aromastoffe | 1,0 |
| | 100,00 |

In einem Trockenmischer werden vorerst ca. 20 Teile der angegebenen Menge an Dicalciumphosphat-dihydrat mit dem Fettalkoholsulfat-Na-Salz, dem Saccharin-Na und dem Dinatriumhydrogenphosphat innig vermischt; anschliessend wird das Aroma langsam zugegeben und bis zur homogenen Verteilung gemischt. Des weiteren gibt man portionenweise die noch verbleibenden Bestandteile hinzu und vermischt, bis ein gleichmässiges, homogenes Pulver resultiert.

Beispiel 6

| Kaugummi | % |
|---|---|
| Gummibase | 35,0 |
| Hydriertes Stärkehydrolysat, 85%ige Lösung | 10,0 |
| Hydriertes Stärkehydrolysat pulvis, sprühgetrocknet | 54,0 |
| Aroma | 1,0 |
| | 100,00 |

In der Knetmaschine wird die Gummibase bei 40 bis 50° C plastifiziert, dann zuerst das sirupöse hydrierte Stärkehydrolysat eingearbeitet und anschliessend der pulverförmige Anteil portionenweise eingeknetet, und zuletzt wird das Aroma zugemischt. Die Masse wird wie üblich zu Bändern oder kleinen Stücken geformt.