

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157780 B

(21) Patentansøgning nr.: 2923/79

(22) Indleveringsdag: 11 jul 1979

(41) Alm. tilgængelig: 13 jan 1980

(44) Fremlagt: 19 feb 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 jul 1978 GB 7829588

(51) Int.Cl.⁵ A 61 K 7/18

(71) Ansøger: *Beecham Group Limited; Beecham House; Great West Road; Brentford; Middlesex, GB

(72) Opfinder: Charles Jefferson *Taylor; GB

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Fremgangsmåde til korrosionsinhibering af tandpastatuber

(56) Fremdragne publikationer

FR off. g. skrift nr. 2251309, 2364658
FR pat. nr. 2134532
GB pat. nr. 1271944, 1308483
US pat. nr. 3115248

(57) Sammendrag:

2923-79

Tendensen hos gel-tandpastaer, der indeholder siliciumdioxid-fortykkelsesmidler, f.eks. siliciumdioxid-aerogel eller udfældet siliciumdioxid, og en fluoridkilde såsom natrium-monofluorophosphat eller -fluorid, til at korrodere aluminiumtuber kan reduceres ved at inkorporere mindst 0,01 vægtprocent natrium- eller kaliumhydroxid eller -carbonat, så at pH-værdien i tandpastaen er på mindst 8,5.

DK 157780 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til inhibering af korrosion af aluminiumtuber forårsaget af geltandpastaer indeholdende en fluoridkilde og et siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel.

5 Geltandpastaer indeholdende siliciumdioxid og en kilde til fluorid-ioner er ofte yderst korrosive over for de aluminiumtuber, hvori de sædvanligvis emballeres. Denne korrosion resulterer bl.a. i udvikling af gas i tuberne og afblegning af farven i tandpastaen.

10 En almindelig metode til at forhindre en sådan korrosion er at overtrække tubernes indre overflade med en inert film, f.eks. lak eller plastlaminat. Lak- og plastlaminat-overtræk forøger imidlertid tubernes pris væsentligt, og især i tilfælde af lak er små ufuldkommenheder i beskyttelsesovertrækket almindelige, så at beskyttelsen ikke er fuldstændig.

15 Det er almindelig accepteret, at aluminium er mere korrosionsfølsomt ved lave eller høje pH-værdier, så at der er mindst tilbøjelighed til korrosion ved f.eks. pH-værdi 6-8 end ved lavere eller højere pH-værdier. (Jfr. f.eks. britisk patentskrift nr. 1.491.211).

20 FR patentskrift nr. 2 134 532 angår anvendelsen af kalciumphytat eller kalciunglycerophosphat for at forbedre virkningsfuldheden af natriummonofluorophosphat. Skønt et uidentificeret antikorrosivt middel er omfattet af eksemplerne 1 og 2, er disse kridtbaserede tandplejemidler, og problemet med inhibering af korrosion af aluminiumtuber forårsaget af geltandpastaer berøres ikke.

25 FR offentliggørelsesskrift nr. 2 251 309 angår anvendelsen af en blanding af natriumfluorid/natrium-monofluorophosphat som kilde til fluoridioner, og skønt anvendelsen af et alkalisk materiale omtales, sker denne omtale i forbindelse med en buffervirkning for at justere pH i tandplejemidlet til området pH 6-8. Der er ikke anført nogen identifikation af et egnet alkalisk materiale. Modsætningsvis angår
30 den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde, hvor tandpastaens pH er højere end 8,5.

FR offentliggørelsesskrift nr. 2 364 658 angår tandpasta indholdende jordalkalimetallforbindelser for at inhibere korrosion af tandpastatuber.

5 GB patentskrift nr. 1 271 944 angår 2-fase tandpasta omfattende eksempelvis et gellelegeme med et andet legeme i form af striber. Skønt natriumhydroxid omtales, er dette blot medtaget for at neutralisere Carbopol®, og ikke fordi det har nogen anden funktion. Det kan derfor let skelnes fra tilstedeværelsen af yderligere natriumhydroxid, således som det er tilfældet i den foreliggende opfindelse.

10 GB patentskrift nr. 1 308 483 angår orale hygiejneprodukter omfattende tandpastaer indeholdende fluorid, siliciumdioxid og natriumhydroxid, men der omtales intet om problemet ved korrosion af aluminiumtuber.

15 US patentskrift nr. 3 115 248 angår en alternativ måde at angribe problemet med inhibering af korrosion af aluminiumtuber forårsaget af tandpasta ved at behandle indersiden af tuben med en alkalisk metalbase, fortrinsvis en kalciumbase såsom kalciumhydroxid, som reagerer med aluminiummet og tilvejebringer et overfladisk, beskyttende lag af et alkalimetallaluminat. Denne fremgangsmåde er helt forskellig fra
20 fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, hvor natrium- eller kaliumcarbonat eller -hydroxid tilsættes til en geltandpasta for at inhibere korrosion af tuben.

Det har nu vist sig, at geltandpastaer indeholdende en fluoridkilde og et siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel er mindre tilbøjelige til at
25 forårsage korrosion i de aluminiumtuber, hvori de emballeres, hvis der i tandpastaen inkorporeres natrium- eller kaliumhydroxid eller natrium- eller kaliumcarbonat, uanset at det endelige produkt har en høj pH-værdi.

Den foreliggende opfindelse bygger på denne erkendelse og angår en
30 fremgangsmåde til inhibering af korrosion af aluminiumtuber forårsaget af geltandpastaer indeholdende en fluoridkilde og et siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der i tandpastaen inkorporeres mindst 0,01 vægtprocent, baseret på

tandpastaens vægt, natrium- eller kaliumhydroxid eller natrium- eller kaliumcarbonat, så at pH-værdien i tandpastaen er på mindst 8,5, og at tandpastaen emballeres i aluminiumtuber, der er modtagelige for korrosion forårsaget af geltandpastaer.

- 5 Når der anvendes natrium- eller kaliumhydroxid, er det normalt i en mængde på op til 1 vægtprocent, navnlig 0,05-0,4 vægtprocent, beregnet på tandpastaens vægt.

- Når der anvendes natrium- eller kaliumcarbonat, er det normalt i en mængde på op til 1,5 vægtprocent, navnlig 0,1-1,0 vægtprocent, beregnet på tandpastaens vægt.
- 10

I nærværende beskrivelse betegner udtrykket "fluoridkilde" en kilde til frie fluoridioner og/eller monofluorophosphationer. Eksempler på fluoridkilder omfatter natrium- eller ammonium-monofluorophosphat, stannofluorid og natrium- eller ammoniumfluorid.

- 15 Tandpastaen vil normalt indeholde mindst 0,1 vægtprocent af et siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel. Egnede siliciumdioxid-til anvendelse som fortykkelsesmidler omfatter grader af siliciumdioxid-aerogeler og udfældede siliciumdioxid-er, som har en lille gennemsnitlig partikelstørrelse og kun få eller ingen slibende egenskaber, hvilket let
- 20 erkendes af fagmanden på tandpastaformuleringsområdet.

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særlig nyttig, når tandpastaen foruden siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel også indeholder et syntetisk ler-fortykkelsesmiddel, f.eks. syntetiske smectiter. Eksempler på syntetiske smectiter, der har fundet anvendelse som fortykkelsesmidler i tandpastaer, er magnesium-lithium-silicater, f.eks. sådanne, som markedsføres under varemærkerne "Laponite"® og "Barasym"®, og magnesium-aluminium-silicater, som også markedsføres under varemærket "Barasym"®.
- 25

- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved nedenstående eksempel:
- 30

EKSEMPEL

- Sammenpresselige aluminiumtuber fyldes med visse gennemskinnelige gelpræparater, som er beskrevet nedenfor, og oplagres ved stuetemperatur eller ved 50°C. Derefter undersøges tuberne for kvældning, gasudvikling, falmen af farve og korrosion på tubeoverfladen. Resultaterne er anført i nedenstående tabel I.

Præparat 1A og 1B		Vægtprocent
	70% sorbitol	60
10	Syntetisk magnesium-lithium-silicat	3,9
	Natrium-carboxymethylcellulose	1,3
	Polyethylenglycol	4,0
	Siliciumdioxid-aerogel	2,0
	Natriumlaurylsulfat	1,7
15	Natrium-monofluorphosphat	0,8
	Farvestof, aromastof, konserveringsmiddel	1,5
	Natriumhydroxid	0 (A) eller 0,2 (B)
	Vand	ad 100
20	Oplagres ved stuetemperatur i 2 år.	

Præparat 2A og 2B er som ovenfor anført, bortset fra at de ikke indeholder syntetisk ler og indeholder i alt 8% siliciumdioxid-aerogel.

Oplagres ved 50°C i 23 dage.

- 25 Præparat 3A og 3B er som præparat 1A og 1B, bortset fra at de indeholder henholdsvis 0 og 0,5% kaliumhydroxid i stedet for natriumhydroxidet.

Oplagres ved 50°C i 31 dage.

Præparat 4A og 4B er som præparat 1A og 1B, bortset fra at de indeholder 4% udfældet siliciumdioxid i stedet for siliciumdioxid-aerogelen.

Oplagres ved 50°C i 27 dage.

- 5 Præparat 5A og 5B er som præparat 1A og 1B, bortset fra at de indeholder 3,9% syntetisk magnesium-aluminium-silicat i stedet for magnesium-lithium-silicatet.

Oplagres ved 50°C i 25 dage.

- 10 Præparat 6A og 6B er som præparat 1A og 1B, bortset fra at de indeholder henholdsvis 0 og 1,05% natriumcarbonat i stedet for natriumhydroxidet.

Oplagres ved 50°C i 5 dage.

Præparat 7A og 7B er som præparat 1B, bortset fra at de indeholder henholdsvis 0,02 og 0,05% natriumhydroxid.

- 15 Oplagres ved 50°C i 6 dage.

- 20 NB: I de ovenfor anførte præparater er det sædvanligvis anvendte tandslibemiddel blevet udeladt for at gøre standardiseringen af testen lettere og for at lette målingen af f.eks. falmen af farvestoffet. I praksis vil tandpastaer baseret på disse præparater normalt indeholde et fintdelt slibemiddel såsom calciumcarbonat (måske påført som striber på et givet gelpræparat) eller siliciumdioxid-xerogel (dispergeret i præparaterne til fremstilling af et gennemskinneligt produkt).

	Præpa- rat	pH- Værdi	Kvældning*	Gas	Falmen*	Korrosion
5	1A	8,2	+3 til +5	Alvorlig	-4	Let anløbet
	1B	9,4	0	Ingen	0	Ingen
10	2A	6,7	0 til +3	Let	-3 1/2	Alvorligt anløbet
	2B	9,1	0	Ingen	0	Ingen
15	3A	8,1	+3 til +5	Alvorlig	-3	Let anløbet
	3B	9,9	0	Ingen	0	Ingen
20	4A	8,1	+3 til +5	Alvorlig	-3	Let anløbet
	4B	9,1		Ingen	0	Ingen
25	5A	7,9	+3 til +5	Moderat til al- vorlig	-3	Alvorligt anløbet
	5B	9,7	0	Ingen	0	Ingen
30	6A	8,4	+2 til +4	Moderat	-2	Let anløbet
	6B	9,8	0	Ingen	0	Ingen
	7A	8,6	0 til +1	Ingen	0	Ingen
	7B	8,9	0	Ingen	0	Ingen

* Kvældnings-pointene er fra 0 (ingen påviselig kvældning) til 5

(tuben svulmer op, næsten ved at åbnes).

Falme-pointene er fra 0 (ingen falmen) til -5 (helt farveløs).

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til inhibering af korrosion af aluminiumtuber forårsaget af geltandpastaer indeholdende en fluoridkilde og et siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel,
5 k e n d e t e g n e t ved, at der i tandpastaen inkorporeres mindst 0,01 vægtprocent, baseret på tandpastaens vægt, natrium- eller kaliumhydroxid eller natrium- eller kaliumcarbonat, således at pH-værdien i tandpastaen er på mindst 8,5, og at tandpastaen emballeres i aluminiumtuber, der er modtagelige for korrosion forårsaget af geltand-
10 pastaer.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at den tandpasta, i hvilken hydroxidet eller carbonatet inkorporeres, er en klar eller gennemskinnelig gel.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2,
15 k e n d e t e g n e t ved, at der inkorporeres natrium- eller kaliumhydroxid i en mængde på op til 1 vægtprocent af tandpastaens vægt.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3,
k e n d e t e g n e t ved, at natrium- eller kaliumhydroxidet inkorporeres i en mængde på mellem 0,05 og 0,4 vægtprocent, beregnet på
20 tandpastaens vægt.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at natrium- eller kaliumcarbonat inkorporeres i en mængde på op til 1,5 vægtprocent af tandpastaens vægt.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5,
25 k e n d e t e g n e t ved, at natrium- eller kaliumcarbonat inkorporeres i en mængde på 0,1-1,0 vægtprocent af tandpastaens vægt.
7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6,
k e n d e t e g n e t ved, at den tandpasta, i hvilken hydroxidet eller carbonatet inkorporeres, indeholder natrium- eller ammoniummonofluorphosphat eller natrium-, ammonium- eller stannofluorid som
30 fluoridkilde.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-7,
k e n d e t e g n e t ved, at den tandpasta, i hvilken hydroxidet
eller carbonatet inkorporeres, indeholder en siliciumdioxid-aerogel
eller et udfældet siliciumdioxid-fortykkelsesmiddel.
- 5 9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 2-8,
k e n d e t e g n e t ved, at den tandpasta, i hvilken hydroxidet
eller carbonatet inkorporeres, indeholder et calciumcarbonat-den-
talslibemiddel anbragt som én eller flere striber på gelens over-
flade.
- 10 10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 2-8,
k e n d e t e g n e t ved, at den tandpasta, i hvilken hydroxidet
eller carbonatet inkorporeres, indeholder et siliciumdioxid-xerogel-
dentalislibemiddel dispergeret i hele gelen.