

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 2323/87

(51) Int.Cl.⁵ : **A61K 7/22**

(22) Anmeldetag: 14. 9.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1992

(45) Ausgabetag: 25. 9.1992

(30) Priorität:

17. 9.1986 LU 86596 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

ULLMANN'S ENCYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE 10. BAND,
S, 714, Z. 39-42.

(73) Patentinhaber:

L'OREAL
F-75008 PARIS (FR).

(72) Erfinder:

GROLLIER JEAN-FRANCOIS
PARIS (FR).

(54) MITTEL ZUR ZAHNPFLEGE

(57) Mittel zur Zahnpflege in Form eines cremeartigen Gels, welches mindestens ein Schleifmittel und mindestens ein Verdickungsmittel sowie gegebenenfalls kationische stickstoffhaltige bakterizide Mittel, Süßungsmittel, feuchthaltende Mittel, Konservierungsmittel, aromatisierende Mittel und/oder Träger für Fluorionen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleifmittel in Anteilen zwischen 5 und 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt und daß das Verdickungsmittel eine aus einer ionischen Wechselwirkung in wäßrigem Milieu von 0,01 bis 6 Gew.-% eines kationischen Polymers, bestehend aus einem Zellulose-Copolymer oder aus einem von einem wasserlöslichen quaternären Ammonium gepfropften Zellosederivat, und von 0,01 bis 6 Gew.-% eines anionischen Carbonsäurepolymers mit einer absoluten Kapillarviskosität in Dimethylformamid oder Methanol bei einer Konzentration von 5 % bei 30 ° C von weniger oder gleich 0,08 Pa.s, wobei dieses Verdickungsmittel eine Epprecht-Drage-Viskosität, Modul 3, als 1%-ige Lösung in Wasser bei 21 ° C von mehr als oder gleich 0,45 Pa.s hat, hervorgegangene Verbindung ist, die in Mengen zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten ist, und daß das Mittel gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthält.

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Zahnpflege in Form eines cremeartigen Gels, welches mindestens ein Schleifmittel und mindestens ein Verdickungsmittel sowie gegebenenfalls kationische stickstoffhaltige bakterizide Mittel, Süßungsmittel, feuchthaltende Mittel, Konservierungsmittel, aromatisierende Mittel und/oder Fluoridverbindungen enthält.

5 Zahreinigungsmittel sind im Stand der Technik gut bekannt; diese Mittel müssen eine Reihe von Eigenschaften aufweisen, so z. B. im Hinblick auf Homogenität, Rheologie, Konservierung, Schäumkraft, und Eigenschaften im Hinblick auf ihre Reinigungswirkung, Polierwirkung, sowie eine Wirkung als Schleifmittel.

10 Man sucht insbesondere nach Mitteln, die glatt, homogen und glänzend sind, eine konstante Viskosität besitzen und eine geeignete Konsistenz aufweisen, um auf der Zahnbürste ein zusammenhängendes Band zu bilden, ohne daß sie sich zu sehr verteilen, die eine Reinigungskraft und eine erhöhte Polierwirkung besitzen, um dem Email einen schönen Glanz zu verleihen, wobei sie gleichzeitig im Hinblick auf das Dentin eine schwache Schleifwirkung besitzen.

15 Man kennt verschiedene Zahnpflegemittel, wie z. B. die Mittel auf Basis von trihydratisiertem α -Aluminiumoxid, welche Verdickungsmittel umfassen, wie z. B. natürliche oder synthetische Gummi, wie Xanthangummi, Zellulosegummi, darunter Hydroxymethylcarboxymethylzellulose, Hydroxyethylzellulose und insbesondere Natriumcarboxymethylzellulose.

20 Einige dieser Mittel des Standes der Technik stellen verdickte Pasten dar, die ein mattes Aussehen haben und in manchen Fällen nur schwierig mittels einer Tube oder einem Druckverteiler ausdrückbar sind. Außerdem haften sie manchmal schlecht an der Bürste und hinterlassen nach dem Bürsten auf den Zähnen und der Mundschleimhaut eine gewisse Rauigkeit.

Andere besitzen ein mattes granulöses Aussehen mit einer nicht-konstanten Viskosität oder sie verteilen sich im Wasser während des Spülens nicht leicht.

25 Man kennt auch Zahnpflegemittel, die trihydratisiertes α -Aluminiumoxid in Kombination mit hydratisiertem Siliciumdioxid enthalten und welche die Textur eines Gels aufweisen, die aus Tuben leicht extrimierbar ist, die jedoch im Mund einen pulverförmigen Rückstand hinterlassen, der zwischen den Zähnen knirscht.

30 Die Patentinhaberin hat nun in überraschender Weise gefunden, daß es möglich ist, ein Mittel zur Zahnpflege zu erhalten, welches ein Schleifmittel enthält und welches nicht die vorstehend genannten Nachteile aufweist, wobei man in diesem Mittel ein Verdickungsmittel verwendet, das sich ergibt durch ionische Wechselwirkung in wäßrigem Medium zwischen einem quaternären Polymer, bestehend aus einem Zellulosecopolymer oder einem Zellulosederivat, die mit einem wasserlöslichen Monomersalz von quaternärem Ammonium gepfropft sind, und einem carbonsäurehaltigen, anionischen Polymer.

35 Das Mittel gemäß der Erfindung erlaubt es insbesondere, ein Mittel zur Zahnpflege in Form eines Gels herzustellen, welches glänzend, homogen und glatt ist, und welches eine cremeartige Textur aufweist, eine konstante Viskosität besitzt und sich leicht aus einer Tube als Band, das gut auf der Bürste haftet, ausdrücken läßt, ohne sich zu stark zu verteilen.

Die Mittel zur Zahnreinigung gemäß der Erfindung gewährleisten eine gute Reinigung und einen guten Poliereffekt der Zähne, wodurch diese glatt und glänzend werden. Außerdem erlauben es ihre guten rheologischen Eigenschaften, daß sie eine bessere Mundreinigung in den Zwischenräumen zwischen den Zähnen bewirken.

40 Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Mittel zur Zahnreinigung zur Verfügung zu stellen, welches mindestens ein Schleifmittel und als Verdickungsmittel das Produkt enthält, das erhalten wird durch ionische Wechselwirkung in wäßrigem Medium zwischen einem Zellulosecopolymer oder einem Zellulosederivat, die durch ein wasserlösliches Monomersalz von quaternärem Ammonium gepfropft sind und einem carbonsäurehaltigen anionischen Polymer.

45 Weitere Aufgaben gemäß der Erfindung ergeben sich beim Lesen der Beschreibung und den folgenden Beispielen.

50 Das Mittel zur Zahnpflege gemäß der Erfindung ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß das Schleifmittel in Anteilen zwischen 5 und 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt und daß das Verdickungsmittel eine aus einer ionischen Wechselwirkung in wäßrigem Milieu von 0,01 bis 6 Gew.-% eines kationischen Polymers, bestehend aus einem von einem wasserlöslichen quaternären Ammonium gepfropften Zellulose-Copolymer oder aus einem von einem wasserlöslichen quaternären Ammonium gepfropften Zellulosederivat, und von 0,01 bis 6 Gew.-% eines anionischen Carbonsäurepolymers mit einer absoluten Kapillarviskosität in Dimethylformamid oder Methanol bei einer Konzentration von 5 % bei 30 °C von weniger oder gleich 0,08 Pa.s, wobei dieses Verdickungsmittel eine Epprecht-Drage-Viskosität, Modul 3, als 1 %-ige Lösung in Wasser bei 21 °C von mehr als oder gleich 0,45 Pa.s hat, hervorgegangene Verbindung ist, die in Mengen zwischen 0,2 und 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten ist, und daß das Mittel gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthält.

55 Das Verdickungsmittel besitzt vorzugsweise eine Epprecht-Drage-Viskosität bei 21 °C, Modul 3, gemessen als

Verdünnung in Wasser bei einer Konzentration von 1 %, die gleich oder oberhalb 0,450 Pa.s ist.

Das kationische Polymer, das zur Herstellung des Verdickungsmittels verwendet wird, wird besonders bevorzugt ausgewählt unter Polymeren von Zellulosederivaten, bestehend aus Hydroxyalkylzellulosen, wie Hydroxymethylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Hydroxypropylzellulose, welche auf radikalische Weise mit einem wasserlöslichen Monomersalz von quaternärem Ammonium, ausgewählt aus den Salzen von Methacryloylethyltrimethylammonium, Methacrylamidopropyltrimethylammonium, Dimethyldiallylammonium und besonders bevorzugt den Halogeniden, wie den Chloriden oder den Methosulfaten, gefropft sind.

Die besonders bevorzugten Produkte bestehen aus dem Copolymer von Hydroxyethylzellulose, welches auf radikalische Weise mit Diallyldimethylammoniumchlorid gefropft ist und unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 oder CELQUAT H 100 durch die Firma National Starch vertrieben wird und welches auch im Dictionnaire CTFA als „Polyquaternium 4“ bezeichnet wird. Diese Polymere besitzen, verdünnt in Wasser, bei einer Konzentration von 1 % und einer Temperatur von 30 °C eine absolute Kapillarviskosität in der Größenordnung von 0,01 Pa.s für die im Handel unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 und von 0,02 Pa.s für die im Handel unter der Bezeichnung CELQUAT H 100 erhältlichen Produkte.

Die gemäß der Erfindung verwendeten anionischen Polymeren sind carbonsäurehaltige anionische Polymere mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 3.000.000 und insbesondere zwischen 1.000 und 3.000.000. Dies sind vorzugsweise filmbildende Polymere. Die besonders bevorzugten anionischen Polymere werden ausgewählt aus:

(a) Homopolymeren von Methacrylsäure, die ein Molekulargewicht, bestimmt durch Lichtstreuung, von oberhalb 20.000 besitzen;

(b) Copolymeren von Methacrylsäure mit einem der folgenden Monomeren:

- C₁₋₄-Alkyl-acrylat oder -methacrylat;
- einem Acrylamidderivat, wie besonders bevorzugt N,N-Dimethylacrylamid, Diacetonacrylamid, N-tert-Butylacrylamid;
- Maleinsäure;
- C₁₋₄-Alkyl-monomaleat;
- N-Vinylpyrrolidion;

(c) Copolymeren von Ethylen und Maleinsäureanhydrid, wie den Produkten, die unter der Bezeichnung EMA 31 durch die Firma Monsanto Cie vertrieben werden.

Die besonders bevorzugten anionischen Polymeren zur Realisierung des Verdickungsmittels, wie es gemäß der Erfindung verwendet wird, sind Copolymere von Methacrylsäure, die eine absolute Kapillarviskosität, gemessen als Lösung in Dimethylformamid oder Methanol, bei einer Konzentration von 5 % und 30 °C, zwischen 0,003 und 0,080 Pa.s besitzen, und besonders bevorzugt das Copolymer von Methacrylsäure und Methylmethacrylat, dessen absolute Kapillarviskosität, gemessen als Lösung in Dimethylformamid bei einer Konzentration von 5 %, in der Größenordnung von 0,015 Pa.s liegt; Copolymere von Methacrylsäure und Ethylmonomaleat, welche eine absolute Kapillarviskosität, bestimmt als Lösung in Dimethylformamid bei einer Konzentration von 5 %, in der Größenordnung von 0,013 Pa.s besitzen; Copolymere von Methacrylsäure und Butylmethacrylat, mit einer absoluten Kapillarviskosität, bestimmt als Lösung in Methanol bei einer Konzentration von 5 %, in der Größenordnung von 0,010 Pa.s; Copolymere von Methacrylsäure und Maleinsäure mit einer absoluten Kapillarviskosität, gemessen als Lösung in Dimethylformamid bei einer Konzentration von 5 %, in der Größenordnung von 0,016 Pa.s; Copolymere von Methacrylsäure und Diacetonacrylamid mit einer absoluten Kapillarviskosität, bestimmt als Lösung mit Methanol bei einer Konzentration von 1 %, in der Größenordnung von 0,009 Pa.s.; Polymethacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 137.000 mit einer absoluten Kapillarviskosität, gemessen als Lösung in Methanol bei einer Konzentration von 5 %, in der Größenordnung von 0,068 Pa.s.

Das Verdickungsmittel kann unter folgenden Bedingungen hergestellt werden: Man gibt zu dem Zellulosecopolymeren oder dem Zellulosederivat, die auf radikalische Weise mit einem wasserlöslichen Monomersalz von quaternärem Ammonium gefropft sind, die erforderliche Wassermenge, um sie zu solubilisieren (Lösung 1); getrennt davon gibt man zu dem carbonsäurehaltigen anionischen Polymer die erforderliche Menge Wasser, um dieses zu solubilisieren, wobei man die Solubilisierung durch Neutralisation mit einem klassischen alkalischen Mittel favorisiert, wie z. B. Ammoniak oder mit Alkanolaminen (Lösung 2); man bildet daraufhin das Verdickungsmittel, indem man unter Rühren bei Raumtemperatur die Lösung 1 zur Lösung 2 oder umgekehrt zugibt. Man bildet auf diese Weise ein Gel. Dieses Gel kann „in situ“ während der Herstellung des Mittels gebildet werden.

Zur Herstellung dieses Verdickungsmittels wird das Zellulosecopolymeren oder das Zellulosederivat, die quaternisiert sind, in Anteilen zwischen 0,04 und 6 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,5 Gew.%, bezogen auf das

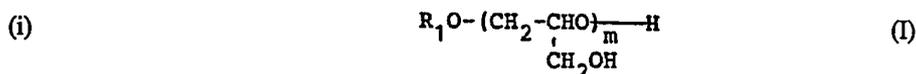
Gesamtgewicht des Mittels, verwendet; das carbonsäuregruppenhaltige anionische Polymere wird in einer Menge von 0,04 bis 6 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, verwendet. Das Gewichtsverhältnis von kationischem Polymer zu carbonsäurehaltigem anionischen Polymer liegt zwischen 1 : 5 und 5 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 2 : 1 und besonders bevorzugt bei ca. 1.

5 Dieses Verdickungsmittel wird in den Mitteln zur Zahnpflege gemäß der Erfindung in Anteilen zwischen 0,2 und 12 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, und vorzugsweise in Anteilen von 0,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, verwendet.

10 Das Schleifmittel wird ausgewählt unter den üblicherweise in den Mitteln zur Zahnpflege verwendeten Schleifmitteln, wie den hydratisierten Aluminiumoxiden, wasserfreiem Calciumphosphat, unlöslichem Natriummetaphosphat, dihydratisiertem Calciumphosphat, den Alkali- oder Erdalkalialuminosilicaten, in Anteilen zwischen 5 und 75 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Ein besonders bevorzugtes Schleifmittel, das sehr interessante Ergebnisse im Rahmen der Erfindung liefert, ist trihydratisiertes α -Aluminiumoxid (α -alumine trihydratée), welches in Anteilen zwischen 10 und 60 % und vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, verwendet wird.

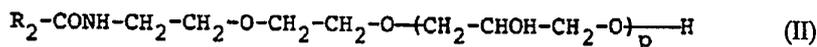
15 Die Zahnpflegemittel gemäß der Erfindung können sämtliche weitere, üblicherweise in diesen Mitteln verwendeten Bestandteile umfassen und besonders bevorzugt oberflächenaktive Mittel, die als solche gut bekannt sind und die bei dieser Anwendung eingesetzt werden. Diese oberflächenaktiven Mittel werden insbesondere ausgewählt aus nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln der Familie der Poly(hydroxypropylether), wie die Verbindungen entsprechend den folgenden Definitionen:



25 worin R_1 einen Alkylrest oder ein Gemisch von Alkylresten mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet und m eine ganze oder dezimale Zahl von 2 bis 10 darstellt, vorzugsweise von 3 bis 6. Diese Verbindungen können gemäß dem in FR-PS 1 477 048 oder in US-PS 3 578 719 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

30 (ii) Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 2 bis 10 Mol und vorzugsweise von 2,5 bis 6 Mol Glycidol an ein α -Diol oder ein Gemisch von α -Dienen mit C_{10-14} , bei einer Temperatur von 120 bis 180 °C, vorzugsweise bei 140 bis 160 °C, wobei das Glycidol langsam zugegeben wird. Diese Produkte werden hergestellt gemäß den Verfahren, wie sie in FR-A-2 091 516 oder in US-A-3 821 372 beschrieben werden.

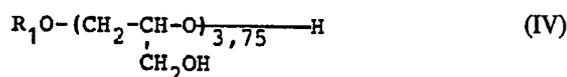
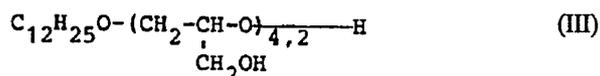
(iii) Verbindungen der Formel



worin R_2 einen Alkyl- und/oder Alkenylrest oder ein Gemisch dieser Reste mit 11 bis 17 Kohlenstoffatomen darstellt, und p eine ganze oder dezimale Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise von 1,5 bis 5 bedeutet. Diese Verbindungen können hergestellt werden nach den Verfahren, wie es in FR-A-2 328 763 oder US-A-4 307 079 beschrieben wird.

40 (iv) Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation unter saurer Katalyse von 2 bis 10, vorzugsweise von 2,5 bis 6 Mol Glycidol pro Mol Alkohol oder α -Diol, welche 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen, bei einer Temperatur von 50 bis 120 °C, wobei das Glycidol langsam zu dem Alkohol oder dem α -Diol zugegeben wird. Diese Verbindungen können entsprechend dem Verfahren, wie es in FR-A-2 169 787 beschrieben ist, hergestellt werden.

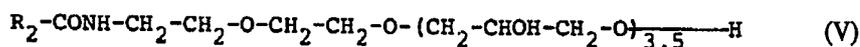
45 Die besonders bevorzugten oberflächenaktiven Mittel stellen Derivate von Poly(hydroxypropylether) entsprechend den folgenden Formeln dar:



worin R_1 ein Gemisch von Alkylresten mit $C_{10}H_{21}$ und $C_{12}H_{25}$ bedeutet und Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α -Dienen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen, entsprechend dem Verfahren, wie es in FR-A-2 091 516 oder US-A-3 821 372 beschrieben wird,

oder

Verbindungen der Formel:



worin R_2 ein Gemisch von Alkyl oder Alkenylresten darstellt, die ausgewählt sind aus den Resten $C_{11}H_{23}$ und $C_{13}H_{27}$ oder Resten, die sich ableiten von Copra-Fettsäuren oder Oleinsäure.

Die besonders bevorzugten Verbindungen werden erhalten durch Kondensation von 3,5 Mol Glycidol mit einem Gemisch von α -Dienen mit C_{11-14} , hergestellt gemäß FR-A-2 091 516 oder US-A-3 821 372.

Diese oberflächenaktiven Mittel werden in den Gelen gemäß der Erfindung in Konzentrationen verwendet, die im allgemeinen zwischen 0,1 und 4 Gew.% und bevorzugt zwischen 0,2 und 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, liegen.

Die Mittel können auch ein oder mehrere bakterizide Mittel enthalten, die dazu bestimmt sind, die Bildung der Zahnplaque zu bekämpfen, insbesondere kationische stickstoffhaltige Verbindungen, unter denen als Beispiele die folgenden genannt werden:

Diisobutyl-phenoxyethoxyethyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid; Dodecyl-trimethyl-ammoniumbromid; Dodecyl-dimethyl(2-phenoxyethyl)ammoniumbromid; Benzyl-dimethylstearylammmoniumchlorid; Cetylpyridiniumchlorid; 5-Amino-1,3-bis(2-ethyl-hexyl)5-methylhexahydroxypyrimidinchlorid, quaternisiert; Trimethylcetylammmoniumbromid; Alkyldimethylhydroxyethyl-ammoniumbromid (worin Alkyl ein Gemisch von Resten bezeichnet, die von Copra-Fettsäuren abgeleitet sind); Chlorhexidin; Alexidin; kationische aliphatische, tertiäre Amine.

Diese bakteriziden Mittel werden im allgemeinen in Anteilen von 0,005 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen, auf das Gesamtgewicht des Mittels, verwendet.

Die Gele zur Zahnpflege gemäß der Erfindung können auch ein anfeuchtendes Mittel in Anteilen von 10 bis 80 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten. Dieses anfeuchtende Mittel wird ausgewählt, z. B. aus Glycerin, Sorbit, Propylenglykol, den Polyethylenglykolen mit niederem Molekulargewicht, wie Polyethylenglykol 400 oder Polyethylenglykol 2000.

Diese Mittel können auch Süßungsmittel in einer Konzentration zwischen 0,1 und 2 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

Als Süßungsmittel sind zu nennen: Saccharose, Lactose, Fructose, Xylit, Natriumzyklamat, Maltose, Natrium-saccharinat.

Sie können auch ein Konservierungsmittel in einer Menge zwischen 0,01 und 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten, wie z. B. Formol oder dessen Derivate, Methyl-parahydroxybenzoat, Propyl-parahydroxybenzoat etc.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können auch aromatisierende Mittel zugegeben werden, die vorzugsweise in Anteilen von 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, verwendet werden. Als aromatisierende Substanzen sind zu nennen: die Essenzen von Minze (Kraus oder Schaf), von Anis, von Eukalyptus, von Zimt, von Gewürznelke, von Salbei, von Lakritze, Fruchtessenzen, wie Zitrone, Orange, Mandarine und Erdbeere, oder gegebenenfalls Methylsalicylat.

Der pH dieser Mittel wird im üblichen Bereich eingestellt, insbesondere auf einen pH von 6 bis 9, besonders bevorzugt zwischen 7 und 8,5. Die Messung des pH's erfolgt auf übliche Weise, ausgehend von einer 20 %-igen Dispersion der Paste in Wasser.

Es ist im allgemeinen notwendig, ansäuernde Agenzien zuzugeben; diesbezüglich sind z. B. zu nennen: Zitronensäure, Benzoesäure, Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat.

Die Gele zur Zahnpflege enthalten nach einer bevorzugten Ausführungsform ein Antikariesmittel, das als solches bekannt ist, besonders bevorzugt Träger von Fluoridionen. Unter letzteren sind als Beispiele zu nennen: wäßrige mineralische Fluoride, wie Natrium-, Kalium-, Calcium-, Ammonium-, Zink-, Zinn-, Kupfer- und Bariumfluorid; Natrium- oder Ammoniumfluorsilicat; Natrium- oder Aluminium-monofluorophosphat, Aluminium-difluorophosphat, Natriumfluorozirconat. Die besonders häufig verwendeten Fluoridverbindungen sind Natriumfluorid, Natrium-monofluorophosphat und deren Gemische.

Der Träger bzw. Vektor für die Fluoridionen wird in einer Konzentration verwendet, so daß der Fluoridionengehalt 1.500 ppm nicht übersteigt. Beispielsweise betragen die Konzentrationen für Natriumfluorid zwischen 0,05 und 0,25 % und für Natrium-monofluorophosphat zwischen 0,2 und 0,8 Gew.%.
50

Das Verfahren zur Behandlung oder Reinigung der Zähne besteht in einer Applikation des Mittels, wie es vorstehend definiert ist, mit Hilfe einer Bürste, worauf - nach dem Bürsten - eine Spülung folgt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne diese zu beschränken. Die absoluten Kapillarviskositäten der anionischen Carbonsäurepolymeren wurden in Dimethylformamid (DMF) oder Methanol in einer
55

AT 395 110 B

Lösung von 5 % bei 30 °C gemessen. Die Viskositäten des gebildeten Verdickungsmittels wurden als Epprecht-Drage-Viskositäten bei 21°C in einer wäßrigen Lösung zu 1 %, Modul 3 (Pa.s) gemessen. Die Viskositäten der Copolymere CELQUAT L 200 und CELQUAT H 100 wurden als Epprecht-Drage-Viskositäten bei 30 °C in einer wäßrigen Lösung zu 1 % gemessen.

5

Beispiel 1:

Es wird eine Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

10	Methacrylsäure/Ethylmonomaleat-Copolymer (72/28) in wäßriger Lösung mit 5 % Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol (14,2 Pa.s x 10 ⁻³ in DMF)	0,5 g Wirkstoff
15	Aluminiumoxid SH 100 von Rhone Poulenc 54,0g	
20	Copolymer von Hydroxyethylzellulose, gepfropft auf radikalische Weise mit Diallyldimethylammoniumchlorid, erhältlich unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 durch die Firma National Starch, als 5%-ige wäßrige Lösung	
25	(10,4 Pa.s. x 10 ⁻³)	0,5 g Wirkstoff
30	nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, hergestellt durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α-Diolen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen als wäßrige Lösung mit 10 % Wirkstoff	1,0 g Wirkstoff
35	Aroma, Konservierungsmittel in ausreichender Menge	
	spontaner pH	7,9
40	Wasser bis auf	100,0 g

Das gebildete Verdickungsmittel weist eine Epprecht-Drage-Viskosität von 1,380 Pa.s. auf.

Beispiel 2:

45 Es wird eine Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

50	Methacrylsäure/Ethyl-monomaleat-Copolymer (72/28) in wäßriger Lösung mit 5 % Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol (14,2 Pa.s x 10 ⁻³ in DMF)	0,5 g Wirkstoff
	Aluminiumoxyd SH 100	54,0 g
55	Copolymer von Hydroxyethylzellulose, radikalisch gepfropft mit Diallyldimethylammoniumchlorid,	

5	erhältlich unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 durch die Firma National Starch, als wäßrige Lösung zu 5 % ($10,4 \text{ Pa.s} \times 10^{-3}$)	0,5 g Wirkstoff
10	nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, hergestellt durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α -Diolen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen in wäßriger Lösung zu 20 % Wirkstoff	2,0 g Wirkstoff
15	Aroma, Konservierungsmittel in ausreichender Menge	
	spontaner pH	7,7
20	Sorbit als 70%-ige wäßrige Lösung bis auf	100,0 g
	<u>Beispiel 3:</u> Es wird eine Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:	
25	Methacrylsäure/Butylmethacrylat- Copolymer (65/35) als wäßrige Lösung mit 5 % Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1- propanol	0,5 g Wirkstoff
30	Aluminiumoxid (Alumine) SH 100 von Rhone Poulenc	54,0 g
35	Copolymer von Hydroxyethylzellulose, radikalisch gepfropft mit Diallyldimethylammoniumchlorid, erhältlich unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 durch die Firma National Starch, als wäßrige Lösung zu 5 %	0,5 g Wirkstoff
40	nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, hergestellt durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α -Diolen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen in wäßriger Lösung mit 10 % Wirkstoff	1,0 g Wirkstoff
45	Aroma, Konservierungsmittel in ausreichender Menge	
50	pH	7,5
55	Wasser bis auf	100,0 g
	<u>Beispiel 4:</u> Es wird die Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:	

5	Methacrylsäure/Diacetonacrylamid-Copolymer (50/50) als wäßrige Lösung mit 5 % Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,5 g Wirkstoff
10	Aluminiumoxid SH 100 von Rhone Poulenc	54,0 g
15	Copolymer von Hydroxyethylzellulose, radikalisch gepfropft mit Diallyldimethylammoniumchlorid, erhältlich unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 durch die Firma National Starch, als wäßrige Lösung zu 5 %	0,5 g Wirkstoff
20	nicht-ionisches, oberflächenaktives Mittel, hergestellt durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α -Diolen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen als wäßrige Lösung mit 10 % Wirkstoff	1,0 g Wirkstoff
25	Aroma, Konservierungsmittel in ausreichender Menge	
30	pH	7,6
	Wasser bis auf	100,0 g
35	<u>Beispiel 5:</u> Es wird die Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:	
40	Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymer (50/50) als wäßrige Lösung mit 5 % Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol ($1,5 \text{ Pa.s} \times 10^{-3}$ in DMF)	0,4 g Wirkstoff
45	Aluminiumoxid (Alumine) SH 100 von Rhone Poulenc	54,0 g
50	Copolymer von Hydroxyethylzellulose, radikalisch gepfropft mit Diallyldimethylammoniumchlorid, erhältlich unter der Bezeichnung CELQUAT L 200 durch die Firma National Starch, als wäßrige Lösung zu 5 % ($10,4 \text{ Pa.s} \times 10^{-3}$)	0,4 g Wirkstoff
55	nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, hergestellt durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α -Diolen mit 11 bis 14	

Kohlenstoffatomen als wäßrige Lösung
mit 10 % Wirkstoff 1,0 g Wirkstoff

5 Aroma, Konservierungsmittel in
ausreichender Menge

pH 7,6

10 Wasser bis auf 100,0 g

Das gebildete Verdickungsmittel weist eine Epprecht-Drage-Viskosität von 1,550 Pa.s auf.

Beispiel 6:

15 Es wird die Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

20 Polymethacrylsäure, Molekulargewicht
137.000, in wäßriger Lösung mit 5 %
Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-
propanol ($6,8 \text{ Pa.s} \times 10^{-3}$ in Methanol) 0,3 g Wirkstoff

Aluminiumoxid (Alumine) SH 100
von Rhone Poulenc 54,0 g

25 Copolymer von Hydroxyethylzellulose,
radikalisch gepfropft mit
Diallyldimethylammoniumchlorid,
erhältlich unter der Bezeichnung
30 CELQUAT L 200 durch die Firma
National Starch, als wäßrige
Lösung zu 5 % ($10,4 \text{ Pa.s} \times 10^{-3}$) 0,3 g Wirkstoff

35 nicht-ionisches oberflächenaktives
Mittel, hergestellt durch Kondensation
unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol
Glycidol an ein Gemisch von α -Diolen mit
11 bis 14 Kohlenstoffatomen als wäßrige
Lösung mit 10 % Wirkstoff 1,0 g Wirkstoff

40 Aroma, Konservierungsmittel
in ausreichender Menge

pH 7,5

45 Wasser bis auf 100,0 g

Das gebildete Verdickungsmittel wies eine Epprecht-Drage-Viskosität von 1,4 Pa.s auf.

50 Beispiel 7:

Man stellt die Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung her:

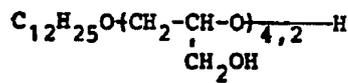
55 Methacrylsäure/Maleinsäure-
Copolymer (70/30) als wäßrige
Lösung mit 5 % Wirkstoff,
neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1-
propanol ($13,6 \text{ Pa.s} \times 10^{-3}$ in DMF) 0,4 g Wirkstoff

AT 395 110 B

5 Copolymer von Hydroxyethylzellulose,
radikalisch gepfropft mit
Diallyldimethylammoniumchlorid,
erhältlich unter der Bezeichnung
CELQUAT H 100 durch Firma
National Starch, als wäßrige Lösung zu
5 % (21 Pa.s x 10⁻³) 0,6 g Wirkstoff

10 wasserfreies Calciumphosphat
(phosphate dicalcique) 45,0 g

15 nicht-ionisches, oberflächenaktives
Mittel der Formel



20 als wäßrige Lösung mit 10 %
Wirkstoff 1,3 g Wirkstoff

25 Aroma, Konservierungsmittel
in ausreichender Menge

spontaner pH 6,85

30 Wasser bis auf 100,0 g

Das erhaltene Verdickungsmittel wies eine Epprecht-Drage-Viskosität von 0,700 auf.

Beispiel 8:

Es wird die Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

35 Ethylen/Maleinsäure-Copolymer
als wäßrige Lösung mit 1 %
Wirkstoff, neutralisiert mit
2-Amino-2-methyl-1-propanol 0,15 g Wirkstoff

40 Copolymer von Hydroxyethylzellulose,
radikalisch gepfropft mit
Diallyldimethylammoniumchlorid,
erhältlich unter der Bezeichnung
CELQUAT H 100 durch die
Firma National Starch, als
wäßrige Lösung zu 5 % 0,3 g Wirkstoff

50 Aluminiumoxid SH 100 50,0 g

nicht-ionisches oberflächenaktives
Mittel der Formel:

55 $\text{R}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O})_{3,5}-\text{H}$
worin R das folgende Gemisch von
Alkyl- und Alkenylresten darstellt:

5	35 % C ₁₂ H ₂₅ - 15 % C ₁₄ H ₂₉ - 15 % Oleylreste - 35 % Reste, die von Coprah-Fettsäuren abgeleitet sind, als wäßrige Lösung zu 10 %	1,5 g Wirkstoff
	Aroma, Konservierungsmittel in ausreichender Menge	
10	spontaner pH	7,75
	Wasser bis auf	100,0 g
	<u>Beispiel 9:</u> Es wird die Zahnpflege-Gelcreme der folgenden Zusammensetzung hergestellt:	
15	Methacrylsäure/N-Vinylpyrrolidon- Copolymer (80/20) als wäßrige Lösung mit 5% Wirkstoff, neutralisiert mit 2-Amino-2-methyl-1- propanol (9,2 Pa.s x 10 ⁻³ in DMF)	0,5 g Wirkstoff
20	Copolymer von Hydroxyethylzellulose, radikalisch gepfropft mit Diallyldimethylammoniumchlorid, erhältlich unter der Bezeichnung CELQUAT H 100 durch die Firma National Starch, als wäßrige Lösung zu 5 % (21 Pa.s x 10 ⁻³)	0,5 g Wirkstoff
25	wasserfreies Calciumphosphat (phosphate dicalcique)	45,0 g
30	nicht-ionisches, oberflächenaktives Mittel der Formel:	
35	$R-CONH-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2-O)_{3,5}-H$	
40	worin R das folgende Gemisch von Alkyl- und Alkenylresten darstellt: 35 % C ₁₂ H ₂₅ - 15 % C ₁₄ H ₂₉ -15 % Oleylreste - 35% Reste, die abgeleitet sind von Coprah-Fettsäuren, als wäßrige Lösung zu 10 %	0,8 g Wirkstoff
45	Aroma, Konservierungsmittel in ausreichender Menge	
50	spontaner pH	7
	Wasser bis auf	100,0 g

Die Zahnpasten bzw. Zahnpflegemittel, die gemäß den Beispielen 1 bis 9 hergestellt werden, weisen eine cremige Geltextur auf, die sich aus einer Tube als Band ausdrücken läßt, wobei die Konsistenz dieser Textur so ist, daß sich das Gel auf der Bürste hält, ohne sich zu deformieren. Die Pasten haben ein glattes und glänzendes Aussehen, sie sind homogen und besitzen eine konstante Viskosität. Diese cremigen Gele besitzen außerdem ein gutes Schäumvermögen, sie hinterlassen keinen bitteren Geschmack und glätten die Zähne.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Mittel zur Zahnpflege in Form eines cremeartigen Gels, welches mindestens ein Schleifmittel und mindestens ein Verdickungsmittel sowie gegebenenfalls kationische stickstoffhaltige bakterizide Mittel, Süßungsmittel, feuchthaltende Mittel, Konservierungsmittel, aromatisierende Mittel und/oder Fluoridverbindungen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleifmittel in Anteilen zwischen 5 und 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt und daß das Verdickungsmittel eine aus einer ionischen Wechselwirkung in wäßrigem Milieu von 0,01 bis 6 Gew.-% eines kationischen Polymers, bestehend aus einem von einem wasserlöslichen quaternären Ammonium gepfropften Zellulose-Copolymer oder aus einem von einem wasserlöslichen quaternären Ammonium gepfropften Zellulosederivat, und von 0,01 bis 6 Gew.-% eines anionischen Carbonsäurepolymers mit einer absoluten Kapillarkviskosität in Dimethylformamid oder Methanol bei einer Konzentration von 5 % bei 30 °C von weniger oder gleich 0,08 Pa.s, wobei dieses Verdickungsmittel eine Epprecht-Drage-Viskosität, Modul 3, als 1 %-ige Lösung in Wasser bei 21 °C von mehr als oder gleich 0,45 Pa.s hat, hervorgegangene Verbindung ist, die in Mengen zwischen 0,2 und 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten ist, und daß das Mittel gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthält.

2. Mittel zur Zahnpflege nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel eine durch ionische Wechselwirkung des anionischen Polymers und eines kationischen Polymers hervorgegangene oder gebildete Verbindung ist, wobei das kationische Polymer aus Hydroxyalkylzellulose-Copolymeren, die auf radikalische Weise mit einem wasserlöslichen Monomersalz von quaternärem Ammonium gepfropft sind, ausgewählt ist, welches Salz aus den Salzen von Methacryloyläthyltrimethylammonium, Methacrylamidopropyltrimethylammonium oder Dimethyldiallylammonium ausgewählt ist.

3. Mittel zur Zahnpflege nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel eine durch ionische Wechselwirkung des kationischen Polymers mit einem carbonsäurehaltigen anionischen Polymer hervorgegangene oder gebildete Verbindung ist, wobei das anionische Polymer aus den Homopolymeren von Methacrylsäure, die ein Molekulargewicht, bestimmt durch Lichtstreuung, von oberhalb 20 000 aufweisen, den Copolymeren von Methacrylsäure mit einem der folgenden Monomeren: einem C₁₋₄-Alkylderivat oder -methacrylat, einem Acrylamidderivat, Maleinsäure, einem C₁₋₄-Alkylmonomaleat, N-Vinylpyrrolidon und den Copolymeren von Äthylen und Maleinsäureanhydrid ausgewählt ist.

4. Mittel zur Zahnpflege nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen dem für die Herstellung des Verdickungsmittels verwendeten kationischen Polymer und dem carbonsäurehaltigen anionischen Polymer zwischen 1 : 5 und 5 : 1 liegt.

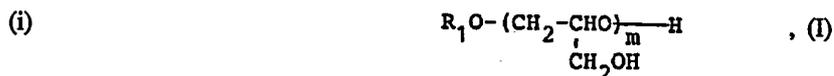
5. Mittel zur Zahnpflege nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel durch ionische Wechselwirkung von 0,04 bis 6 % kationischem Polymer nach Anspruch 1 und 0,04 bis 6 % anionischem, carbonsäurehaltigen Polymer nach Anspruch 1 gebildet ist.

6. Mittel zur Zahnpflege nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleifmittel ausgewählt ist aus hydratisiertem Aluminiumoxid, wasserfreiem Calciumphosphat, dihydratisiertem Calciumphosphat, unlöslichem Natriummetaphosphat, Alkali- oder Erdalkalialuminosilikaten.

7. Mittel zur Zahnpflege nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Schleifmittel Aluminiumoxid ist, welches in Anteilen zwischen 10 und 60 Gew.-% vorliegt.

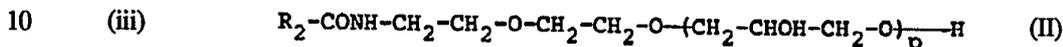
8. Mittel zur Zahnpflege nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ausgewählt ist aus nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln der Familie der Poly(hydroxypropyläther).

9. Mittel zur Zahnpflege nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel aus der Familie der Poly(hydroxypropyläther) ausgewählt ist unter den folgenden Verbindungen:



5 worin R_1 eine Gruppe oder ein Gemisch von Alkylgruppen mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet und m eine ganze oder dezimale Zahl von 2 bis 10 darstellt;

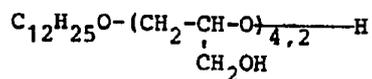
(ii) Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 2 bis 10 Mol Glycidol an ein -Diol oder ein Gemisch von α -Diolen mit C_{10-14} ;



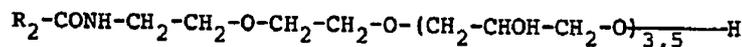
worin R_2 einen Rest oder ein Gemisch von Alkyl- und/oder Alkenylresten mit 11 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeutet und p eine ganze oder dezimale Zahl von 1 bis 5 darstellt;

15 (iv) Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation unter saurer Katalyse von 2 bis 10 Mol Glycidol pro Mol Alkohol oder α -Diol, welche 10 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten.

20 10. Mittel zur Zahnpflege nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel ausgewählt wird aus folgenden Verbindungen:



30 worin R_1 ein Gemisch von Alkylgruppen $C_{10}H_{21}$ und $C_{12}H_{25}$ darstellt, Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation unter alkalischer Katalyse von 3,5 Mol Glycidol an ein Gemisch von α -Diolen mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen;



35 worin R_2 ein Gemisch der Alkylreste $C_{11}H_{23}$ und $C_{13}H_{27}$, Alkylreste und Alkenylreste, die von Coprafettsäuren und von Oleinsäure abgeleitet sind, darstellt.

40

45

50

55