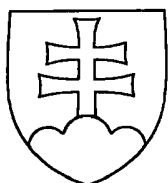


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: **3. 7. 1999**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **198 31 547.3**  
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **14. 7. 1998**  
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**  
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **11. 9. 2001**  
Vestník ÚPV SR č.: **09/2001**  
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:  
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP99/04631**  
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO00/03676**

(11), (21) Číslo dokumentu:

# 40-2001

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> :

**A61K 7/16**

(71) Prihlasovateľ: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Pôvodca **Wülknitz Peter, Leichlingen, DE;**  
**Pastura Amerigo, Witten, DE;**  
**Walter-Stangrecki Claudia, Langenfeld, DE;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov. **Kvapalné prostriedky na čistenie zubov**

(57) Anotácia:  
Kvapalné prostriedky na čistenie zubov s obsahom od 5 do 15 % hmotn. koagulovanej kyseliny kremičitej so strednou veľkosťou častíc od 8 do 14 µm a špecifickým povrchom od 40 do 75 m<sup>2</sup>/g (BET), ako aj s nízkym zahusťovacím účinkom, od 20 do 55 % hmotn. glycerínu, sorbitu alebo ich zmesí a od 0,3 do 1,0 % hmotn. xantánovej gumy ako spojiva, ktorého viskozita je v rozsahu od 10 do 100 Pas (20 °C), majú medzu tečenia minimálne 10 Pa, ale pri nízkej šmykovej sile, napríklad tlaku na flexibilný dávkovací zariadenie, začínajú ľahko tečť.

## Kvapalné prostriedky na čistenie zubov

### Oblasť techniky

Vynález sa týka kvapalných prostriedkov na čistenie zubov s obsahom leštiacich prostriedkov, zvlhčovadiel, spojív a vody, ktoré majú oproti bežným kvapalným prostriedkom na čistenie zubov tohto typu zlepšenú stabilitu viskozity a zlepšené reologické správanie a preto sú obzvlášť výhodné na použitie a dávkovanie z flexibilných plastových fliaš.

### Doterajší stav techniky

Zo stavu techniky, napríklad podľa DE 42 22 739 A1, EP 543 442 B1 alebo US 5,178,869 sú už známe kvapalné prostriedky na čistenie zubov, ktoré obsahujú leštiace prostriedky, napríklad koagulované kremičité kyseliny, zvlhčovadlá, napríklad glycerín alebo sorbit a spojivá, napríklad xantánovú gumu. Problémom u takýchto prostriedkov na čistenie zubov je stabilná dispergácia leštiaceho prostriedku, ktorý sa počas skladovania nesmie usádzať na dne bez toho, aby sa pri tom zhoršila tekutosť a produkty už nebolo možné ľahko vytláčať a dávkovať z plastových fliaš. Prípravok má síce pôsobením šmykových síl vlastnej hmotnosti z dávkovacieho zásobníka ešte dobre tiecť, v pokojovom stave, napríklad na zubnej kefke má byť prípravok ale tak hustý, že nevteká alebo iba veľmi pomaly steká medzi štetiny zubnej kefky.

Zatiaľ čo napríklad EP 543 442 B1 navrhuje extrémne nízky obsah polyolu, požaduje US 5,178,869 na ovplyvnenie reologického správania v želanom zmysle medzu tečenia od 1 do 60 Pa (20 °C). V DE 42 22 739 A1 sa dosiahne stabilita viskozity pomocou určitých prísad tenzidov, hydrokoloidov a polyglykolov, je ale požadované, aby prostriedok starostlivosti o zuby pri nanosení na zubnú kefku vtiekol medzi štetiny a mal viskozitu od 2 do 10 Pa.s.

V medzičase bolo zistené, že pre použitie takýchto prostriedkov starostlivosti o zuby je výhodné, keď je viskozita v rozsahu od 10 do 100 Pa.s (20 °C), tixotropný

prípravok spĺňa ale s ohľadom na dolnú a hornú medzu tečenia určité medzné hodnoty.

Ako horná medza tečenia ( $F_h$ ) sa označuje pritom hodnota šmykovej sily  $T$  (Pa) získaná extrapoláciou viskozitnej krivky pri vzostupnom meraní (so zvyšujúcou sa šmykovou silou) [pre  $D$  (rýchlosť šmykania) = 0] a ako dolná medza tečenia ( $F_d$ ) extrapolovaná hodnota šmykovej sily  $T$  (Pa) pri zostupnom meraní [pre  $D=0$ ]. Pritom sa použije ako pomôcka extrapolácie takzvaná Cassonova aproximácia.

Zvýšením obsahu spojiva bolo síce možné pri inak konštantnom zložení nadvihnúť medze tečenia a spomaliť vtekanie prípravku medzi štetiny zubnej kefky, súčasne ale vzrástla viskozita pri skladovaní až po stratu tekutosti. Zníženie obsahu spojiva zamedzilo síce dodatočnému gélovateniu, znížilo ale veľmi pokojovú viskozitu a medzu tečenia, takže pasta vtekla rýchlo medzi štetiny. Podobné efekty sa pozorovali aj pri zvýšení alebo znížení podielu leštiaceho prostriedku.

Vynález teraz zverejňuje opatrenia, pomocou ktorých sa podarí udržanie týchto reologických parametrov.

### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu sú kvapalné prostriedky na čistenie zubov obsahujúce leštiace prostriedky, zvlhčovadlá, spojivá a vodu, ktoré obsahujú:

od 5 do 15 % hmotn. koagulovanej kyseliny kremičitej so strednou veľkosťou častíc od 8 do 14  $\mu\text{m}$ , špecifickým povrchom od 40 do 75  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET) a s nízkym zahusťovacím účinkom,

od 20 do 55 % hmotn. glycerínu, sorbitu alebo ich zmesi,

od 0,3 do 1,0 % hmotn. xantánovej gumy ako spojiva,

a ktorých viskozita, meraná pri 20 °C (Brookfield RVT, 4 otáčky/minútu, vreteno 4 do 50 Pa.s, vreteno 5 do 100 Pa.s), je v rozsahu od 10 do 100 Pa.s a ktorých dolná medza tečenia ( $F_d$ ) je minimálne 10 Pa (20 °C) a ktorých horná medza tečenia ( $F_h$ ) nie je vyššia ako  $2F_d$  ( $F_d \geq 10 \text{ Pa}$ ,  $F_h \leq 2F_d$ ). Pomocou týchto medzí tečenia sa dosiahne to, že pasta začne pôsobením šmykovej sily vyššej ako 10 Pa, napríklad stlačením dávkovacieho zásobníku, tiečť, a po výstupe z otvoru, t.j. na zubnej kefke, je v pokojovom stave relatívne vysoko viskózna.

Ukázalo sa, že kvalita koagulovanej kyseliny kremičitej, ktorá je obsiahnutá ako leštiaca zložka, má rozhodujúci vplyv na reológiu. Nie je napríklad postačujúce použiť predávaný produkt ako napríklad Sident 10, ktorý má špecifický povrch 80 m<sup>2</sup>/g (podľa BET) a strednú veľkosť zŕn 6 μm, pretože takáto kyselina kremičitá má stále ešte značný zahusťujúci účinok vo vodnom systéme. Podľa vynálezu musí byť stredná veľkosť častíc od 8 do 14 μm a špecifický povrch od 40 do 75 m<sup>2</sup>/g (BET).

Zahusťujúci účinok štandardnej disperzie zloženej z 20 % hmotn. kyseliny kremičitej, 40 % hmotn. glycerínu, 37 % hmotn. vody, 2 % hmotn. polyetylén glykolu 400 a 1 % hmotn. karboxymetylcelulózy by mal byť nižší ako 5 Pa.s (20 °C, Brookfield, RVT vreteno 1 a 5). Zodpovedajúca hodnota pre Sident®12 je 15,5 Pa.s. Ako bežne predávané kyseliny kremičité so znakmi podľa vynálezu sú vhodné Sident®8 (Degussa) a Sorbosil® AC 39 (Crosfield Chemicals) ako aj produkt s označením RP-LA 2981 (Rhône Poulenc). Zahusťovací výkon je pre Sident®8 približne 1,8 Pa.s a pre Sorbosil® AC 39 približne 1,6 Pa.s (20 °C, Brookfield, RVT vreteno 1 prípadne 5).

Prostriedky na čistenie zubov podľa vynálezu môžu obsahovať okrem uvedených nezahusťujúcich koagulovaných kyselín kremičitých aj ďalšie leštiace zložky v množstvách do 5 % hmotn. Takéto zložky môžu byť napríklad oxidy hlinité, dihydrát fosforečnanu vápenatého, uhličitan vápenatý, dvojfosforečnan vápenatý alebo iné leštiace zložky, ktoré samotné nemajú žiadne pozoruhodné zahusťujúce vlastnosti. Zahusťujúce kyseliny kremičité by nemali byť obsiahnuté alebo by mali byť obsiahnuté iba v množstvách nižších ako 1 % hmotn.

Ako zvlhčovadlo je podľa vynálezu obsiahnutý glycerín, sorbit alebo zmes glycerínu a sorbitu v množstve od 20 do 55 % hmotn. Pritom je výhodný obsah glycerínu a sorbitu v hmotnostnom pomere od 6 : 4 do 4 : 6. Okrem toho môžu byť v podradných množstvách do 5 % hmotn. obsiahnuté aj ostatné známe dioly alebo polyoly alebo polyetylén glykoly. Takéto ďalšie zvlhčovadlá sú napríklad 1,2-propylén glykol, xylitol a polyetylén glykoly s mólovou hmotnosťou od 200 do 10000.

Spojivo sa výhodnejšie skladá výlučne z xantánovej gummy, dodatočne môžu byť ale obsiahnuté aj iné spojivá v množstvách do 0,5 % hmotn. Takéto dodatočné spojivá sú napríklad karagén, trangant, guar, škrob, éter škrobu a celulózy, agar-

agar, pektín, polyvinylalkohol, polyvinylpyrolidón a polyetylénglykoly s molekulovou hmotnosťou vyššou ako 10000.

Okrem toho môžu obsahovať prostriedky na čistenie zubov podľa vynálezu bežné pomocné a prídavné látky v množstvách do 10 % hmotn.

Kvapalné prostriedky na čistenie zubov môžu napríklad zlepšiť prídavkom aromatických olejov alebo sladidiel svoje organoleptické vlastnosti. Ako aromatické oleje je možné použiť všetky prírodné a syntetické arómy bežné pre prostriedky starostlivosti o ústa a zuby. Prírodné arómy môžu byť obsiahnuté vo forme prírodných éterických olejov izolovaných z drogy alebo aj ako z nich izolovaných jednotlivých zložiek.

Vhodné arómy sú napríklad olej mäty piepornej, olej mäty kučeravej, eukalyptový olej, anízový olej, feniklový olej, rascový olej, mentylacetát, škoricový aldehyd, anetol, vanilín, tymol ako aj zmesi týchto zložiek.

Vhodné sladidlá sú napríklad sacharín sodný, cyklamát sodný, sacharóza, laktóza, maltóza, fruktóza.

Ďalšie bežné pomocné látky a prísady zubných pást sú:

- konzervačné prostriedky a antimikrobiálne látky, napríklad metylester, etylester alebo propylester kyseliny *p*-hydroxybenzoovej, sorban sodný, benzoan sodný, brómchlorofén, triklozán, ester kyseliny fenyl-salicylovej, biguanidy, napríklad chlórhexidín a peroxidy
- povrchovoaktívne látky, výhodnejšie aniónové, amfiónové, amfotérne, neiónové tenzidy alebo kombinácie viacerých rôznych tenzidov
- rozpúšťadlá a solubilizátory, napríklad nízke jednosýtné alebo viacsýtné alkoholy alebo étery, napríklad etanol, 1,2-propylénglykol, dietylénglykol alebo butyldiglykol
- zlúčeniny fluóru ako napríklad fluorid sodný, fluorid zinočnatý, monofluór-fosforečnan sodný, aminofluorid a ďalšie
- pigmenty, ako napríklad oxid titaničitý
- farbivá
- tlmivé látky, napríklad primárne, sekundárne alebo terciárne alkalické fosfáty alebo kyselina citrónová/citran sodný

- hojivé alebo zápal potlačujúce látky, napríklad alantoín, močovina, azulén, harmančekové účinné látky, deriváty kyseliny acetylsalicylovej alebo rodanid
- vitamíny ako napríklad kyselina askorbová, retinol alebo tokoferol
- minerálne soli ako napríklad soli mangánu, zinku alebo horčíka

Nasledujúce príklady majú bližšie ozrejmiť podstatu vynálezu.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

##### Príklad

|                                  | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | V      |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Sident <sup>®</sup> 8            | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     | -      |
| Sident <sup>®</sup> 12           | -      | -      | -      | -      | -      | -      | 12     |
| glycerín                         | 28     | 28     | 28     | 28     | 28     | 28     | 28     |
| sorbit                           | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     | 21     |
| Keltrol <sup>®</sup> F           | 0,36   | 0,4    | 0,45   | 0,6    | 0,8    | 1,0    | 0,26   |
| hydroxypropyl-guar               | 0,04   | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| fluorid sodný                    | 0,33   | 0,33   | 0,33   | 0,33   | 0,33   | 0,33   | 0,33   |
| sacharinát sodný                 | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    |
| laurylsulfát sodný               | 1,44   | 1,44   | 1,44   | 1,44   | 1,44   | 1,44   | 1,44   |
| Tagat <sup>®</sup> S             | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    |
| aróma                            | 1,0    | 1,0    | 1,0    | 1,0    | 1,0    | 1,0    | 1,0    |
| etanol                           | 2,0    | 2,0    | 2,0    | 2,0    | 2,0    | 2,0    | 2,0    |
| voda                             | do 100 | do 100 | do 100 | do 100 | do 100 | do 100 | do 100 |
| viskozita <sup>1</sup> (Pa.s)    | 22     | 23     | 24     | 50     | 63     | 94     | 10     |
| F <sub>h</sub> (po 10 dňoch)[Pa] | 24     | 21     | 28     | 35     | 45     | 63     | 30     |
| F <sub>d</sub> (po 10 dňoch)[Pa] | 15     | 14     | 18     | 21     | 30     | 43     | 8      |
| čas vtečenia (min)               | 6,6    | 4,9    | >15    | >15    | >15    | >15    | 1,04   |

<sup>1</sup>Meranie viskozity bolo vykonané pomocou Brookfieldovho rotačného viskozimetra, typ RTV, vreteno 4 prípadne 5 (pre príklad 5 a 6) pri 20 °C a otáčkach 4 min<sup>-1</sup>.

Boli použité nasledujúce komerčné produkty:

Sident<sup>®</sup>8: amorfná syntetická kyselina kremičitá  
špecifický povrch (podľa BET): 60 m<sup>2</sup>/g  
stredná veľkosť častíc aglomerátu: 10 μm  
dodávateľ: DEGUSSA AG

Sident<sup>®</sup>12 DS: koagulovaná kyselina kremičitá  
špecifický povrch (podľa BET): 80 m<sup>2</sup>/g  
stredná veľkosť častíc aglomerátu: 6 μm  
dodávateľ: DEGUSSA AG

Keltrol<sup>®</sup>F: xantánová guma od firmy KELCO, Brusel

Tagat<sup>®</sup>S: polyoxyetylén-(20)-glycerín-monostearan od firmy  
Goldschmidt, Essen

Zmeny medzi tečenia ( $F_h$ ,  $F_d$ , [Pa] pri skladovaní 20 °C po n dňoch)

| receptúra č. | 1     |       | 2     |       | 3     |       | 4     |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| n            | $F_h$ | $F_d$ | $F_h$ | $F_d$ | $F_h$ | $F_d$ | $F_h$ | $F_d$ |
| 0 (okamžite) | 24    | 16    | 18    | 14    | 26    | 18    | 30    | 22    |
| 1            | -     | -     | 20    | 14    | 27    | 18    | -     | -     |
| 2            | -     | -     | -     | -     | 26    | 18    | -     | -     |
| 3            | 23    | 15    | -     | -     | 27    | 18    | 35    | 21    |
| 4            | 23    | 15    | -     | -     | 28    | 18    | 35    | 21    |
| 5            | 23    | 15    | -     | -     | 28    | 18    | -     | -     |
| 6            | 23    | 15    | 20    | 14    | 28    | 18    | -     | -     |
| 7            | 24    | 15    | 20    | 14    | 28    | 18    | -     | -     |
| 8            | 24    | 15    | 21    | 14    | 27    | 18    | 35    | 21    |
| 9            | 24    | 15    | 21    | 14    | 27    | 18    | 35    | 21    |
| 10           | 24    | 15    | 21    | 14    | 28    | 18    | 35    | 21    |

| receptúra č. | 5              |                | 6              |                | V              |                |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| n            | F <sub>h</sub> | F <sub>d</sub> | F <sub>h</sub> | F <sub>d</sub> | F <sub>h</sub> | F <sub>d</sub> |
| 0 (okamžite) | 41             | 30             | 58             | 43             | 16             | 8              |
| 1            | 40             | 28             | 62             | 43             | 20             | 9              |
| 2            | 43             | 31             | -              | -              | -              | -              |
| 3            | 45             | 29             | -              | -              | -              | -              |
| 4            | -              | -              | -              | -              | 25             | 8              |
| 5            | -              | -              | 62             | 43             | -              | -              |
| 6            | -              | -              | 62             | 41             | -              | -              |
| 7            | -              | -              | -              | -              | 27             | 8              |
| 8            | 43             | 30             | -              | -              | -              | -              |
| 9            | 46             | 30             | -              | -              | -              | -              |
| 10           | 45             | 30             | 63             | 43             | 30             | 8              |

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kvapalné prostriedky na čistenie zubov s obsahom leštiacich prostriedkov, zvlhčovadiel, spojív a vody, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú:

- od 5 do 15 % hmotn. koagulovanej kyseliny kremičitej so strednou veľkosťou častíc od 8 do 14  $\mu\text{m}$ , špecifickým povrchom od 40 do 75  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET) a s nízkym zahusťovacím účinkom,

- od 20 do 55 % hmotn. glycerínu, sorbitu alebo ich zmesi,

- od 0,3 do 1,0 % hmotn. xantánovej gumy ako spojiva,

a že viskozita, meraná pri 20 °C (meraná pomocou Brookfieldovho viskozimetra typu RVT), je v rozsahu od 10 do 100 Pa.s a ich dolná medza tečenia ( $F_d$ ) je minimálne 10 Pa (20 °C) a horná medza tečenia ( $F_h$ ) nie je vyššia ako  $2F_d$ .

2. Kvapalné prostriedky na čistenie zubov podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že ako zvlhčovadlo obsahujú zmes sorbitu a glycerínu v hmotnostnom pomere od 6 : 4 do 4 : 6.

3. Kvapalné prostriedky na čistenie zubov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že leštiaci prostriedok je zvolený zo skupiny komerčných produktov Sident®8 (Degussa) a Sorbosil® AC39.

4. Kvapalné prostriedky na čistenie zubov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že obsahujú bežné pomocné a prídavné látky zo skupiny aróm, sladidiel, konzervačných prostriedkov, povrchovo aktívnych látok, rozpúšťadiel, zlúčenín fluóru, pigmentov, farbív, tlmivých látok, látok hojajúcich rany, vitamínov a minerálnych solí v množstvách celkovo do 10 % hmotn..