



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 664 489 A5

⑤① Int. Cl.4: A 61 K 7/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 6153/84

㉔ Anmeldungsdatum: 20.12.1984

㉓ Priorität(en): 23.12.1983 US 564968

㉒ Patent erteilt: 15.03.1988

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 15.03.1988

㉒ Inhaber:
Colgate-Palmolive Company, New York/NY
(US)

㉒ Erfinder:
Mulvey, Patricia S., Manalapan/NJ (US)
Barth, Jordon B., East Brunswick/NJ (US)
Vellekoop, Linda J., Neshanic/NJ (US)

㉒ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Zahnpasta in einem Abgabebehälter.**

⑤⑦ Die Zahnpasta ist in einen mechanisch zu betätigen-
den oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabe-
behälter gepackt. Sie enthält 20 bis 80 Gew.-% eines wässri-
gen Feuchthaltemittels als Träger, 0,1 bis Gew.-% eines
Gelierungsmittels sowie 10 bis 75 Gew.-% Poliermittel. Das
Poliermittel ist, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta,
mindestens 20 Gew.-% Dicalciumphosphat oder minde-
stens 10 Gew.-% eines kieselensäurehaltigen Poliermittels.
Das Gelierungsmittel ist, bezogen auf das Gewicht der Zahn-
pasta, 0,1 - 2,0 Gew.-% i-Carrageenan, bezogen auf das
Gewicht der Zahnpasta, oder das Gelierungsmittel ist eine
Mischung von i-Carrageenan und einem Zellulosegelier-
mittel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, wobei in der
Mischung die Menge des i-Carrageenans 0,1 - 2,5 Gew.-%,
bezogen auf die Zahnpasta, ausmacht.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zahnpasta, die in einen mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter gepackt ist, mit einem Gehalt an

- a) 20 bis 80 Gew.-% eines wässrigen Feuchthaltemittels als Träger,
 - b) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Geliermittels sowie
 - c) 10 bis 75 Gew.-% Poliermittel,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- i) das Poliermittel, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta, mindestens 20 Gew.-% Dicalciumphosphat oder mindestens 10 Gew.-% eines kieselensäurehaltigen Poliermittels ist und
 - ii) das Geliermittel, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta, i-Carrageenan in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% oder eine Mischung von i-Carrageenan und einem Zellulosegeliermittel in einer Menge von bis zu 5 Gew.%, worin die Menge des i-Carrageenans 0,1 – 2,5 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta, ist, wobei das Gewichtsverhältnis von i-Carrageenan zum Zellulosegeliermittel 99:1 bis 1:3 beträgt.

2. Zahnpasta nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Geliermittel eine Mischung aus i-Carrageenan und Cellulosegeliermittel ist und das Gewichtsverhältnis von i-Carrageenan zum Cellulosegeliermittel 2:1 bis 1:3 beträgt.

3. Zahnpasta nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosegeliermittel Natriumcarboxymethylcellulose ist.

4. Zahnpasta nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis 3:2 bis 1;2 beträgt und dass das Poliermittel Dicalciumphosphat-dihydrat ist.

5. Zahnpasta nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosegeliermittel Natriumcarboxymethylcellulose ist.

6. Zahnpasta nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Poliermittel Aluminiumoxid kombiniert enthaltende amorphe Kieselsäure ist.

7. Zahnpasta nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Poliermittel Dicalciumphosphat-dihydrat ist.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Zahnpasta in einem mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter. Die erfindungsgemässe Zahnpasta weist gewünschte, rheologische Eigenschaften auf, und sie kann leicht extrudiert werden, wenn sie sich in einem mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter befindet.

Zahnpasten bzw. Zahncremes sowie klare oder trüb gemachte Zahngele sind halb feste Massen, die auf einer Zahnbürste eine verhältnismässig feste Struktur haben und während der Herstellung beim Durchmischen und beim Abfüllen in einen Abgabebehälter oder beim Ausdrücken aus diesem im wesentlichen fließfähig bis flüssig sind, wobei die Verflüssigung am stärksten ist bei Anwendung eines durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälters wegen dessen enger Austrittsöffnung. Die cremearartige Konsistenz wird durch ein Gelier- oder Bindemittel erzielt, manchmal zusammen mit einem Verdickungsmittel.

Bislang wurden Geliermittel in erster Linie eingesetzt, um die Verteilung der Zahnpaste im Mund zu erleichtern, wobei u. a. solche auf Basis von Cellulosederivaten, Seetangenderivaten, Gummen und Tonen eingesetzt wurden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die für in Zahnpastatuben abgepackten Zahnpasten geeigneten Geliermittel für solche Zahnpasten

ungeeignet sind, die in einen mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter abgegeben werden.

Zahnpasten mit einem Gehalt an üblichen Poliermitteln, wie Dicalciumphosphat einschliesslich sämtlichen wasserfreien und Dihydratformen sowie Mischungen derselben und üblichen Geliermitteln wie Natriumcarboxymethylcellulose und/oder Hydroxyethylcellulose wurden zwar oft für solche Zahnpasten empfohlen und angewandt, neigen jedoch mit der Zeit zum Verdicken. Ein ähnliches Problem stellt sich bei Anwendung eines siliciumhaltigen Poliermittels wie Kieselsäurexerogel, wasserhaltiger Kieselsäure, ausgefallter Kieselsäure oder Siliciumdioxid oder amorpher Kieselsäure mit einem Gehalt an gebundenem oder kombiniertem Aluminiumoxid, d. h. bei Anwendung eines Aluminosilikats wie Natriumaluminosilikat. Das ebenfalls als Geliermittel vorgeschlagene k-Carrageenan bewirkt häufig ein Dünnerwerden der Zahnpasta aufgrund der einwirkenden Scherkräfte beim Durchpressen durch die Behälteröffnung.

Zur Verdickung neigende Zahnpasten lassen sich nach längerer Zeit nur schwierig aus einer Zahnpastatube ausdrücken. Der Verbraucher muss einen grösseren Druck auf die Zahnpastatube ausüben, um die halb feste Zahnpasta herauszudrücken. Dieses war bislang für übliche Zahnpasten kein grosses Problem, da man die Zusammensetzung so einstellen kann, dass weniger Geliermittel eingesetzt wird, damit die Zahnpasta bei Beginn des Gebrauches nicht zu weich und am Ende des Gebrauches nicht zu dick ist, wobei es auch dem Verbraucher überlassen war, den jeweils erforderlichen Druck auf die Zahnpastatube auszuüben, um die gewünschte Menge an Zahnpasta auf die Zahnbürste zu bringen.

Auch Zahnpasten, die beim Ausdrücken aus einer Tube zu dünnflüssig waren, wurden von dem Verbraucher toleriert, da sie sich sehr schnell auf der Zahnbürste innerhalb von Sekunden verfestigten. Allgemein konnte man für in Tuben abgepackte Zahnpasten die verschiedensten Geliermittel verwenden, und u. a. wurde auch ein i-Carrageenan oder i-Carrageenan als Genuvisco Type 0819 als mögliches Verdickungsmittel für Zahnpasta und ferner ein unter der Bezeichnung «Viscarin TP-5» vertriebenes Produkt für eine Dicalciumphosphat oder Siliciumdioxid enthaltende Zahnpasta vorgeschlagen. Darüber hinaus ist es aus der japanischen Patentschrift 56 115 711 bekannt, i-Carrageenan als Verdickungsmittel zusammen mit k-Carrageenan und Alkalialginat bei einer Zahnpasta einzusetzen, die Galactan-Galactose enthält. Xanthan ist ein anderer Typ eines Gelierungsmittels, das geeignet ist, um ein Dicalciumphosphat oder Silicium bzw. Kieselsäure enthaltendes Poliermittel weniger leicht dick werden zu lassen.

Bei mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehältern sind die üblichen Massnahmen zur Verhinderung der Verdickung von Zahnpasta mit einem Gehalt von Dicalciumphosphat oder siliciumhaltigem Poliermittel nicht vollständig zufriedenstellend. Da die Tendenz zur Verflüssigung mit Zunahme von Scherkraft und Pressen, vor allem aus durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehältern wächst, sind Gelierungsmittel, die dünne Zahnpasten ergeben, ebenfalls nicht völlig zufriedenstellend, da sie nach dem Auspressen zu langsam wieder in die feste Form zurückkehren. Bei Anwendung üblicher Gelierungsmittel wie Natriumcarboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose wird die Zahnpasta zu dick, um ohne Schwierigkeiten aus dem Abgabebehälter gepresst zu werden. Faktisch wird Zahnpasta, die ein solches Gelierungsmittel enthält, aufgrund der Scherkräfte zu dünn, wenn sie überhaupt ausgepresst werden kann. Mit k-Carrageenan wird die Zahnpasta durch die Scherkräfte zu dünn. Geringere Kon-

zentrationen dieser Gelierungsmittel führen leicht dazu, dass das Produkt zu weich oder flüssig wird, so dass es auf der Zahnbürste seine Form nicht bewahrt, sondern zusammenfällt. Alternative Gelierungsmittel wie Xanthan haben die Tendenz, die Zahnpasta weich und zähflüssig zu machen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Zahnpasta, die in einen mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter gepackt ist, zur Verfügung zu stellen.

Diese erfindungsgemässe Zahnpasta ist leicht aus dem Abgabebehälter auspressbar und weist vorteilhafte rheologische Eigenschaften auf, so dass es zu keiner unerwünschten Verdickung kommt.

Die erfindungsgemässe Zahnpasta, die in einem mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter verpackt ist, enthält

- a) 20 bis 80 Gew.-% eines wässrigen Feuchthaltemittels als Träger,
 - b) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Geliermittels sowie
 - c) 10 bis 75 Gew.-% Poliermittel,
- und sie ist dadurch gekennzeichnet, dass
- i) das Poliermittel, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta, mindestens 20 Gew.-% Dicalciumphosphat oder mindestens 10 Gew.-% eines kieselensäurehaltigen Poliermittels ist und
 - ii) das Geliermittel, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta, i-Carrageenan in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% oder eine Mischung von i-Carrageenan und einem Zellulosegeliermittel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, worin die Menge des i-Carrageenans 0,1 – 2,5 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der Zahnpasta, ist, wobei das Gewichtsverhältnis von i-Carrageenan zum Zellulosegeliermittel 99:1 bis 1:3 beträgt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass i-Carrageenan einer Dicalciumphosphat oder silikatisches Poliermittel enthaltenden Zahnpasta, die aus einem mechanischen oder Druckunterschied-Dispenser gepresst werden soll, hervorragendes rheologisches Verhalten verleiht. Dies ist der Fall bei Anwendung von i-Carrageenan als einzigem Gelierungsmittel. Darüber hinaus werden bei Anwendung von i-Carrageenan im Gemisch mit einem Gelierungsmittel auf Cellulosebasis zusätzliche vorteilhafte rheologische Eigenschaften dieser Gelierungsmittel genutzt, ohne dass es zu einer unzulässigen Verdickung kommt. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass Xanthan wegen seines Gehalts an Cellulase als nicht verträglich mit Gelier- oder Verdickungsmitteln auf Basis von Cellulose angesehen wurde.

Bei einer Zahnpasta wird die flüssige Phase durch ein wässriges Feuchthaltemittel als Träger gebildet, die mit dem Geliermittel so eingestellt wird, dass man eine extrudierbare cremige Masse gewünschter Konsistenz erhält. Die flüssige Phase der Zahnpasta besteht in der Regel hauptsächlich aus Wasser und einem Feuchthaltemittel wie Polyolen, wie Glycerin, Sorbit, Maltit, Xylit, niedrigmolekularem Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von z. B. 400 bis 600, Propylenglykol und Mischungen dieser Bestandteile. Vorzugsweise besteht die flüssige Phase in einer Dicalciumphosphat als Hauptpoliermittel enthaltenden Zahnpasta aus 10 bis 55 Gew.-% Wasser und 20 bis 50 Gew.-% eines Feuchthaltemittels wie Glycerin, Sorbit oder Polyethylenglykol. In einer silikatischen Poliermittel enthaltenden Zahnpasta werden meist etwa 3 bis 50 Gew.-% Wasser und etwa 20 bis 70 Gew.-% Feuchthaltemittel verwendet.

Die Zahnpasta enthält Dicalciumphosphat oder silikatisches Poliermittel einschliesslich Gemischen derselben in Mengen von 10 bis 75 Gew.-%. Wird Dicalciumphosphat angewandt, so macht es mindestens 20 Gew.-% der Zahnpasta aus. Wird kieselensäurehaltiges Poliermittel verwendet, so

macht es mindestens 10 Gew.-% der Zahnpasta, meist 10 bis 30 Gew.-% aus. Dicalciumphosphat kann in seinen dihydratisierten oder wasserfreien Formen oder als Mischungen derselben in jedem Verhältnis angewandt werden. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung von Dicalciumphosphat als Dihydrat. Meist ist Dicalciumphosphat das einzige Poliermittel. Gegebenenfalls können jedoch geringere Mengen (z. B. bis zu etwa 20 Gew.-% der Zahncreme und eine geringere Menge als Dicalciumphosphat) anderer in Zahnpflegemitteln zulässigen Poliermittel eingebaut werden. Kieselsäure oder silikatische Poliermittel können sowohl als Hauptpoliermittel als auch als zusätzliches Poliermittel neben Dicalciumphosphat eingesetzt werden. Andere typische zusätzliche Poliermittel sind z. B. hydratisiertes Aluminiumoxid, wasserfreies Aluminiumoxid und Calciumcarbonat. Eine geringe Menge an hydratisiertem Aluminiumoxid (z. B. etwa 1%) verhindert auch die Tendenz einiger Zahncremes, sich in ihren Tuben zu trennen oder zu «bluten».

Silikatische Poliermittel sind z. B. amorphes Siliciumdioxid, das gebundenes Aluminiumoxid enthält und als ein Alkalialuminosilikat angesehen werden kann. Es besitzt einen Brechungsindex von 1,44 bis 1,47 und enthält mindestens 70% Siliciumdioxid, bis zu 10% Aluminiumoxid, vorzugsweise 0,1 bis 3%, bevorzugt bis zu etwa 20% Feuchtigkeit, z. B. etwa 0,5 bis 10%; und bis zu etwa 10% Alkalioxid. Meist weist dieses Material eine Teilchengrösse in dem Bereich von 1 bis 35 Mikrometer, vorzugsweise von 2 bis 20 Mikrometer, z. B. 2 bis 4 Mikrometer auf. Der bevorzugte Feuchtigkeitsgehalt ist bei 10 bis 20%, was bei Glühen bei 1000 °C gemessen wird. Der typische Gehalt an Alkalioxid ist 5 bis 10%. Im allgemeinen hat das Poliermittel eine Schüttdichte bis zu 0,2 g/cm³, z. B. von 0,07 bis 0,12 g/cm³.

Eine andere geeignete Poliermittelart ist poröses amorphes Kieselsäureanhydrid mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse vorzugsweise unter 20 Mikrometer und über 1 Mikrometer, einer Oberfläche von mindestens 200 m²/g, vorzugsweise mindestens 300 m²/g und einer Schüttdichte von mindestens 0,15 g/cm³, vorzugsweise mindestens 0,30 g/cm³, wie dehydratisiertes Kieselsäurehydrogel (das ist ein Xerogel), vorzugsweise der bekannten regulären Dichte oder des Typs mit mittlerer Dichte. Beispiele für solche amorphen Kieselsäureanhydridpoliermittel sind «Syloid 63», «Syloid 72» und «Syloid 74», die in «The Davison Family of Syloid Silicas», veröffentlicht von der Herstellerin, Grace, Davison Chemical Company, beschrieben sind. «Santocel 100» von Monsanto ist ebenfalls ein geeignetes Zahnschleifmittel. «Syloid 72» hat eine durchschnittliche Teilchengrösse von etwa 4 Mikrometer, eine Oberfläche von etwa 340 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 1,77 g/cm³. Bei «Syloid 63» sind die entsprechenden Werte etwa 9 Mikrometer, etwa 675 m²/g und etwa 0,4 g/cm³. «Santocel 100» hat eine Oberfläche von etwa 239 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 0,24 g/cm³. Diese amorphen Kieselsäureanhydride können allein oder als Gemische eingesetzt werden. Als Poliermittel anwendbare wässrige Kieselsäure ist z. B. in der britischen Patentanmeldung 2 038 303A beschrieben. Für das wässrige Gel wird eine Teilchengrösse von 1 bis 30 Mikrometer angegeben sowie

- a) eine Oberfläche von 1 bis 600 m²/g,
- b) ein Porenvolumen von 0,05 bis 0,5 cm³/g,
- c) ein Produkt aus Oberfläche (in m²/g) × Porenvolumen (in cm³/g) kleiner oder gleich 240,
- d) ein berechneter Porendurchmesser von 1,5 bis 2,5 nm, und
- e) ein Wassergehalt von weniger als 25 Gew.-%.

Ein Poliermittel in Form synthetischer hydratisierter ausgefällter Kieselsäure ist nicht ein Silikagel, Xerogel oder Aerogel, sondern wird als feinteiliger Niederschlag erhalten,

z. B. aus einer Lösung von Alkalisilikat mit Säure. Die Konzentration, der pH und die Temperatur werden so gewählt, dass die Bildung einer zusammenhängenden gelatinösen Masse verhindert und die Ausfällung von Kieselsäure in feinteiliger und leicht filtrierbarer und waschbarer Form gefördert wird.

Das in der erfindungsgemässen Zahnpaste enthaltene Geliermittel ist in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.% anwesend. Es soll ausschliesslich aus i-Carrageenan in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.% bestehen oder aus einem Gemisch von 0,1 bis 2,5 Gew.% i-Carrageenan mit einem Gelierungsmittel auf Cellulosebasis, wobei das Gewichtsverhältnis von i-Carrageenan zu dem Cellulosegelierungsmittel 99:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt 2:1 bis 3:2 oder 3:2 bis 1:1 ist und wobei das Gesamtgemisch an Gelierungsmittel in einer Menge bis zu 5 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 3% anwesend ist. Die Quetschgrenzviskosität der Zahnpasta liegt vorteilhaft in dem Bereich von 200 bis 500 Newton/m², vorzugsweise etwa 200 bis 400 Newton/m², beginnend mit dem Zeitpunkt, an dem sich die Zahnpasta nach der Herstellung verfestigt bis während mindestens etwa 3 Monate bei Aufbewahrung bei Zimmertemperatur (gemessen auf einem Haake Rotovisco Viskometer unter Anwendung eines Formprüfbeckers SV IIP (profiled SV IIP cup)).

Aus der US-PS 4 353 890 ist es zwar bekannt, i-Carrageenan als Alternative zu k-Carrageenan als Geliermittel für eine Zahnpasta einzusetzen, wobei die Zahnpasta einer Mikrowellenbestrahlung unterworfen wird, um die Neigung des Carrageenans zum Dünnerwerden während der Herstellung zu verringern. Das Carrageenan kann das einzige Geliermittel sein oder kann auch mit anderen Geliermitteln vermischt werden. Bei der erfindungsgemässen Zahnpasta muss die in einen mechanisch zu betätigenden oder durch Druckunterschied wirkenden Abgabebehälter einzufüllende Zahnpasta nicht einer Mikrowellenbestrahlung unterworfen werden.

Der Stand der Technik gibt keinen Hinweis darauf, dass Geliermittelsysteme auf Basis von i-Carrageenan in Anwesenheit von Dicalciumphosphat oder silikatischem Poliermittel Zahnpasten mit rheologischen Eigenschaften ergeben, wie sie für eine dauerhafte Auspressbarkeit aus mechanischen oder Druckunterschied-Abgabebehältern erforderlich sind.

Es ist noch zu erwähnen, dass aus der US-PS 4 029 760 Zahnpflegemittel bekannt sind, in denen i-Carrageenin als ein Gingivitis verhinderndes Mittel anstelle von anderen Carrageeninen vorgeschlagen ist. Die Carrageenine sind stark depolymerisierte Derivate von Carrageenan; Carrageenan selbst zeigt keinen Gingivitis verhindernden Effekt.

Zahnpasten werden gewöhnlich kalt, d. h. bei etwa 25 °C, oder warm bei beispielsweise 60 °C zubereitet. Das i-Carrageenan kann sowohl bei der kalten als auch bei der warmen Herstellung eingesetzt werden. k-Carrageenan kann nur bei Warmherstellung angewandt werden.

Die physikalischen Eigenschaften des unter der Bezeichnung Genuvisco Type 0819 bekannten i-Carrageenan sind wie folgt:

1. Die Viskosität einer 0,30%igen Lösung in einem Lösungsmittel und nach dem warmen Verfahren bei 60 °C hergestellt liegt bei

$690 \pm 80 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, gemessen auf einem Brookfield-Viskosimeter LVP bei 25 °C,

$110 \pm 17 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 32 U/min

$70 \pm 11 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 64 U/min

$45 \pm 7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 128 U/min.

gemessen mit einem Haake Rotovisco RV3 bei 25 °C.

2. Die Viskosität einer 0,30%igen Lösung in einem Lösungsmittel bei nach kaltem Verfahren bei 25 °C hergestelltem Produkt ist wie folgt:

4

$450 \pm 60 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter LVT bei 25 °C

$85 \pm 13 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 32 U/min

$55 \pm 8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 64 U/min

37 $\pm 6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 128 U/min

gemessen mit einem Haake Rotovisco RV3 Gerät bei 25 °C.

3. Teilchengrösse:

weniger als 1% Gum auf einem 0,075 mm Testsieb nach DIN 80, 200 US-Maschen.

4. Feuchtigkeitsgehalt: weniger als 12%.

5. pH-Wert:

$8,5 \pm 1,5$ in 0,5%iger Lösung in destilliertem Wasser bei 25 °C.

6. Farbe: weiss bis cremefarbig.

Das unter der Bezeichnung Viscarin TP-5 im Handel befindliche i-Carrageenan hat die folgenden physikalischen Eigenschaften:

Farbe: leicht gelblich bis gelblichbraun

Teilchengrösse:

mehr als 95,0% gehen durch ein US-Standardsieb, 250 nm. (Serie Nr. 60).

Feuchtigkeitsgehalt:

maximal 12,0% (Cenco Feuchtigkeitsrest)

pH-Wert:

7,0 bis 9,5 in einer 1,5%igen Lösung bei 30 °C.

Wenn i-Carrageenan mit einem Cellulosegeliermittel in einer Dicalciumphosphat und/oder kieselsäurehaltige Poliermittel enthaltenden Zahnpasta vermischt wird, kommt es nicht zu einer das Auspressen aus einem mechanischen oder

Druckunterschied-Abgabebehälter störenden Verdickung, und andere rheologische Eigenschaften wie Konsistenz und «Standfestigkeit» (stand-up) werden verbessert. Typische vorteilhafte Geliermittel auf Cellulosebasis sind z. B. Alkylcarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcel-

lulose und Hydroxypropylcellulose. Natriumcarboxymethylcellulose ist bevorzugt. Wenn das gemischte Gelsystem in einer Menge von bis zu 5 Gew.%, bezogen auf die Zahnpasta,

anwesend ist, sind 0,1 bis 2,5% der Zahnpasta i-Carrageenan und das Gewichtsverhältnis von i-Carrageenan zu dem

Cellulosegelierungsmittel ist 99:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:3, z. B. 3:2 bis 2:1 oder 1:1. Eine typische Zahnpasta kann etwa 0,9 bis 1,2% Gesamtgelierungsmittel einschliess-

lich 0,3 bis 0,9% von sowohl i-Carrageenan als auch Cellulosegelierungsmittel enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis

zwischen den beiden 3:2 bis 2:1 oder 2:1 bis 1:2 ist.

Als Natriumcarboxymethylcellulose können die folgenden Produkte eingesetzt werden:

Hersteller	CMC Type	Viskosität ($10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)
Hercules	7MXF	300–500
Hercules	7MFD	300–500
Hercules	9M31F	900–1200
Hercules	9M31XF	900–1200
Hercules	12M31XF	900–1200
Hercules	7MF	300–500
Hercules	12M31PD	900–1200
Hercules	7M8SXF	200–800
Wolff Walsrode	Walocel CRT 1000 PA 07	700–1200
Nyma	Nymcel ZMF-33*	50–80
Enka	Akucell AC 1642*	80–120
Enka	Akucell AC 1632*	60–120
Cros	Cellogen HP-SA	700–900
Uddeholm	Cekol MVEP	500–800
Hoechst	Tylose CB 200**	120–260

* 1%ige Lösung gemessen bei 25 °C mit einem Brookfield-Gerät

** gemessen an einer 2%igen Lösung bei 20 °C mit einem Hoppel-Viskosimeter.

Die folgenden Hydroxyethylcellulose Typen können ebenfalls eingesetzt werden:

Hersteller	HEC-Typ	Viskosität (10^{-3} Pa·s)
Hercules	Natrosol 250M und MR	4500–6500
Hercules	Natrosol 250 HR* und 250 H*	1500–2500
Hercules	Natrosol 250 HHR* und 250 HH	3400–5000
BP Chemicals	Cellobond 5000 A	4200–5600
BP Chemicals	Cellobond 7000 A	6000–7000
Hoechst	Tylose H 4000 P**	3000–5000
Hoechst	Tylose H 10000 P**	7000–12000

* 1%ige Lösung gemessen bei 25 °C mit einem Brookfield-Gerät
 ** gemessen an einer 2%igen Lösung bei 20 °C mit einem Hoppel-Viskosimeter.

Das i-Carrageenan und das Cellulosegelierungsmittel können vor dem Vermischen mit der flüssigen Phase der Zahnpasta mechanisch miteinander vermischt werden; sie können auch getrennt mit der flüssigen Phase vermischt werden, und zwar sowohl beim warmen Verarbeitungsverfahren bei etwa 60 °C oder auch beim kalten Verarbeitungsverfahren bei etwa 25 °C.

Zusätzlich zu dem Geliermittel können in der erfindungsgemässen Zahnpasta synthetische feinteilige Kieselsäuren, wie die unter den Namen «Cab-O-Sil M-5», «Syloid 244», «Syloid 266», «Aerosil D200» verkauften, sowie Mischungen derselben zur Verdickung der Zahnpasta, vor allem wenn diese silikatisches Poliermittel enthält, in Mengen von z. B. 0,5 bis 20% verwendet werden. Mengen in dem Bereich von etwa 5 bis 10 Gew.-% sind bevorzugt.

Wegen ihrer guten rheologischen Eigenschaften wird die Zahnpasta vorzugsweise in solchen Abgabebehältern abgepackt, wie sie in der GB-PS 2 070 695A beschrieben sind und die ein Spannelement, eine mittige Führungstange, einen Kolben und einen Bedienungshebel besitzen. Die mit einem Druckunterschied arbeitenden Abgabebehälter können übliche Aerosolbehälter oder solche sein, die mit Vakuum arbeiten. Die Vorteile der Erfindung werden besonders deutlich, wenn ein mit Druckunterschied arbeitender Abgabebehälter oder Dispenser angewandt wird, da diese ziemlich enge Öffnungen, meist etwa 50 mm² oder weniger besitzen, die das Extrudieren dicker Gemische nicht zulassen und die auf die extrudierten Produkte starke Scherkräfte ausüben.

Geeignete Druckunterschied-Dispenser sind solche, in denen in einem festen Behälter mit Treibmittel zusammen-drückbare Beutel, die das Produkt enthalten, angeordnet sind. Bei derartigen Abgabebehältern wird das Produkt nur nach Betätigung eines Ventils abgegeben, wobei das Treibmittel von dem Produkt durch einen flüssigkeitsundurchlässigen Beutel getrennt ist.

Derartige Abgabegeräte sind in US-PS 3 828 977 und 3 838 976 beschrieben und werden als Sepro-Dispenser bezeichnet. Andere Abgabebehälter wie die Exxel-Behälter arbeiten auch unter Druck. Weitere Abgabebehälter mit einem abdichtenden Kolben sind in der US-PS 4 171 757 beschrieben. Diese besitzen ein Ventil, eine das Produkt enthaltende Kammer und einen im wesentlichen flüssigkeitsdichten Trennkolben, der das Treibmittel von dem im Behälter befindlichen Produkt abtrennt. Diese Abgabebehälter werden auch Diamond-Behälter genannt.

Das Abfüllen kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise wird bei Anwendung eines mechanisch arbeitenden Abgabebehälters gemäss der britischen Patentanmeldung 2 070 695A eine vorbestimmte Zahnpastamenge durch eine Düse in den am unteren Ende geöffneten und eine mitti-

ge Stange aufweisenden Dispenser bis zur Füllung gepresst. Ein Kolben mit einem Durchmesser, der dem Innendurchmesser des Abgabebehälters entspricht und mittiges Loch besitzt, um den Einsatz der mittigen Stange zu ermöglichen, wird an seinen Platz geschoben. Dann wird der Dispenser mit einer Bodenscheibe verschlossen.

Die Zahnpasta enthält gegebenenfalls eine mindestens etwa 100 ppm, meist etwa 100 bis 10 000 ppm, vorzugsweise etwa 750 bis 2000 ppm Fluorid liefernde Verbindung. Fluorid liefernde Verbindungen sind z. B. Natriumfluorid, Zinn-II-fluorid, Kaliumfluorid, Kaliumzinn-II-fluorid, Natriumhexafluorstannat, Zinn-II-chlorfluorid, Natriummonofluorophosphat und Aminfluoride einschliesslich deren Mischungen. Erfindungsgemäss besonders vorteilhaft ist die Anwendung von Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat oder eines Gemisches aus Natriummonofluorophosphat und Natriumfluorid.

Die Zahnpasta kann vorzugsweise Natriummonofluorophosphat oder ein Gemisch von Natriummonofluorophosphat und Natriumfluorid in einer Menge enthalten, die etwa 100 bis 10 000 ppm, z. B. etwa 1400 bis 1670 ppm gewährleistet. Ein binäres Fluoridsystem aus Natriummonofluorophosphat und Natriumfluorid, in dem etwa 30 bis 40% des Fluors (z. B. etwa 30 bis 35%) von Natriumfluorid stammen, wird mit Vorteil angewandt.

Natriummonofluorophosphat $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ ist ein übliches Handelsprodukt, das hinsichtlich seiner Reinheit erheblich schwanken kann; es kann in jeder Form eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass die Verunreinigungen nicht die gewünschten Eigenschaften beeinträchtigen. Im allgemeinen beträgt die Reinheit des Produktes mindestens 80%, wobei vorzugsweise 85%ige und insbesondere 90%ige Natriummonofluorophosphattypen bevorzugt werden, wobei der Rest in erster Linie Verunreinigungen oder Nebenprodukte aus der Herstellung sind, wie z. B. Natriumfluorid oder wasserlösliches Natriumphosphatsalz. Anders ausgedrückt, soll das Natriummonofluorophosphat einen Gesamtfluoridgehalt von über 12% und vorzugsweise über 12,7% haben und nicht mehr als 1,5 und vorzugsweise nicht mehr als 1,2% freies Natriumfluorid sowie mindestens 12% Natrium-Monofluorophosphat enthalten, wobei vorzugsweise mindestens 12,1% Gesamtfluorid vorhanden sind.

Das Natriumfluorid ist in dem binären Gemisch eine gesonderte Fluor enthaltende Komponente; es werden vorzugsweise 225 bis 800 ppm Fluor von dem Natriumfluorid zur Verfügung gestellt.

Die Zahnpasta kann übliche Tenside oder reinigende Komponenten enthalten, die neben ihrer Reinigungswirkung je nach Art des Tensids die Schaumkraft und antibakterielle Eigenschaften erhöhen. Im allgemeinen werden wasserlösliche anionische, nichtionische oder kationische Tenside eingesetzt, wobei synthetische Tenside bevorzugt werden. Geeignete Substanzen sind wasserlösliche Salze von Fettsäuremonoglyzerid-monosulfaten, wie beispielsweise das Natriumsalz des Kokosnussfettsäuremonoglyzerid-monosulfats, höhere Alkylsulfate, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Alkylarylsulfonate, wie beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat oder höhere Fettsäureester von 1,2-Dihydroxypropansulfonat.

Weitere bevorzugte Tenside sind die im wesentlichen gesättigten höheren aliphatischen Acylamide von niederen aliphatischen Aminocarbonsäuren, die beispielsweise 12 bis 16 C-Atome im Acylrest aufweisen. Der Aminosäureteil stammt im allgemeinen von niederen aliphatischen gesättigten Monoaminocarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen, wobei gewöhnlich Monocarbonsäuren eingesetzt werden. Geeignete Verbindungen sind Fettsäureamide von Glycerin, Sarcosin, Alanin, 3-Aminopropansäure und Valin mit 12 bis 16

Kohlenstoffatomen im Acylrest. Vorzugsweise werden N-Lauroyl-, Myristoyl- und Palmitoyl-Sarcosid-Verbindungen eingesetzt.

Die Amidverbindung kann entweder als freie Säure oder vorzugsweise als wasserlösliches Salz derselben beispielsweise als Alkalisalz, Ammonium-, Amin- oder Alkylolaminsalz eingesetzt werden. Als Beispiel können Natrium- und Kalium-N-lauroyl-, -myristoyl- und -palmitoyl-Sarcoside sowie Ammonium- und Ethanolamin-PL-lauroylglyzide und Alanin genannt werden. Die Bezeichnung «Aminocarbonsäureverbindung» bzw. «Sarcosid» und dergleichen bezieht sich auf solche Verbindungen, die eine freie Carbonsäure des wasserlöslichen Carboxylatsalzes haben.

Diese Verbindungen werden im allgemeinen in reiner oder nahezu reiner Form eingesetzt; sie sollen möglichst seifenfrei sein und keine ähnlichen höheren Fettsäuren enthalten, die die Aktivität dieser Verbindungen beeinträchtigt. Im allgemeinen ist der Anteil an derartigen höheren Fettsäureprodukten weniger als 15 Gew. % des Amids und vorzugsweise unter etwa 10%, so dass keine nachteiligen Wirkungen auftreten.

Die Zahnpasta kann noch weitere Zusätze enthalten, wie Färbungsmittel, Weissungsmittel, Konservierungsmittel wie Methyl-p-hydroxybenzoat oder Natriumbenzoat, Stabilisatoren, Tetranatriumpyrophosphat, Silikone, Chlorophyllverbindungen und ammoniakartige Verbindungen, wie Harnstoff oder Diammoniumphosphat. Ferner können noch bakterizide Mittel in Mengen von etwa 0,01 bis 5 und vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew. % in der Zahnpasta enthalten sein, wie beispielsweise

N¹-4-(Chlorobenzyl)-N⁵-(2,4-dichlorobenzyl)-biguanid;
p-Chlorophenylbiguanid;
4-Chlorobenzhydrylbiguanid;
4-Chlorobenzhydrylguanilylharnstoff;
N-3-Lauroxypropyl-N⁵-chlorobenzylbiguanid;
1,6-Di-p-chlorobenzylbiguanid;
1-(Lauryl-dimethylammonium)-8-(p-chlorobenzyl-dimethylammonium)-octandichlorid;
5,6-Dichloro-2-guanidinobenzimidazol;
N¹-p-Chlorophenyl-N⁵-laurylbiguanid;
5-Amino-1,3-bis-(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydropyrimidin

oder deren nichttoxischen sauren Additionssalze.

Ferner können die Zahnpasten noch Aromastoffe, wie aromatisierende Öle, Spearmint, Pfefferminz, Wintergrün, Sassafras, Klee, Salbei, Eukalyptus, Majoran, Zimt, Limone und Orange und Methylsalicylat enthalten. Ferner kann die Zahnpaste Süßungsmittel wie Sucrose, Lactose, Maltose, Sorbitol, Natriumcyclamat, Natriumsaccharin-Dipeptide gemäss US-PS 3 939 261 und Oxathiazinsalze gemäss US-PS 3 932 606 enthalten. Aromastoffe und Süßungsmittel werden in der Regel in Mengen von 0,01 bis 5 Gew. % oder mehr zugesetzt.

Der pH-Wert der Zahnpasten kann in einem Bereich von 5 bis 9 liegen; er wird direkt an der Zahnpasta bestimmt. Zur Einstellung des pH-Wertes auf beispielsweise 5,5 bis 6,5 können verschiedene Verbindungen, wie beispielsweise Benzoesäure oder Zitronensäure, verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, wobei sich die Mengenangaben auf das Gewicht beziehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Die folgenden Zahnpasten wurden nach dem üblichen Warmverfahren bei 60 °C hergestellt.

6

		Teile		
		A	B	C
5	Glycerin	22,00	22,00	22,00
	Natriumcarboxymethylcellulose (7 MF)	1,00	—	0,30
	i-Carrageenan (Genuvisco 0819)	—	0,90	0,60
	Natriumsaccharin	0,20	0,20	0,20
10	Natriumbenzoat	0,50	0,50	0,50
	Natriummonofluorophosphat	0,76	0,76	0,76
	Tetranatriumpyrophosphat	0,25	0,25	0,25
	Dicalciumphosphat-dihydrat	48,76	48,76	48,76
	Natriumlaurylsulfat	1,20	1,20	1,20
15	Aroma	0,84	0,84	0,84
	entionisiertes Wasser	24,49	24,59	24,59

Jede Zahnpaste wurde in mechanische Dispenser abgefüllt, wie sie in der britischen Patentanmeldung 2 070 695A beschrieben sind. Die Quetschgrenzkviskositäten (yield point viscosities) wurden in einem Haake Rotovisco-Viskosimeter unter Anwendung eines Formprüfbeckers SV IIP (profiled SV IIP cup) zu Beginn (2 Tage nach der Herstellung) und nach dem Altern bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Quetschgrenzkviskosität (Newton/m ²)				
30 Zahnpasten	Anfangs	2 Wochen	1 Monat	3 Monate
A	438	503	576	708
B	319	337	361	
C	319	242	261	297

35

Die Zahnpasta A ist zunächst etwas dick und wird beim Altern beträchtlich dicker, so dass es schwierig wird, sie gut aus einem mechanischen Dispenser auszupressen.

Die Zahnpasten B und C besitzen ausgezeichnete rheologische Eigenschaften. Nach dem Altern lassen sie sich aus einem mechanischen Dispenser gut auspressen. Insbesondere die Zahnpasta C zeigt beim Altern keine messbare Verdickung.

Beim Abfüllen der Zahnpasten A, B und C in Abgabebehälter, die mit Druckunterschied arbeiten wie in US-PS 4 171 757 beschrieben, wird die Zahnpasta A zu dick, um aus dem Dispenser gepresst zu werden, wogegen die Zahnpasten B und C ein hervorragendes rheologisches Verhalten zeigen und sich gut auspressen lassen.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man bei Herstellung der Zahnpasten nach dem üblichen Kaltverfahren bei Zimmertemperatur.

Eine Abwandlung der Zahnpasta C durch Erhöhung der Menge an Aromastoff auf 0,89 Teile und Verringerung des entionisierten Wassers auf 24,54 Teile ergibt ebenfalls ein Produkt mit hervorragenden rheologischen Eigenschaften, das sich gut aus mechanischen und mit Druckunterschied arbeitenden Abgabebehältern pressen lässt.

Bei Ersatz der Natriumcarboxymethylcellulose durch Hydroxyethylcellulose werden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Beispiel 2

Die folgenden Zahnpasten wurden nach dem üblichen Warmverfahren bei 60 °C sowie nach dem üblichen Kaltverfahren bei Zimmertemperatur zubereitet und jeweils in die mechanischen Abgabebehälter gemäss der britischen Patentanmeldung 2 070 695A und in den mit Druckunterschied arbeitenden Behälter gemäss US-PS 4 171 757 abgefüllt.

	Teile D	E
Glyzerin	22,00	22,00
Natriumcarboxymethylcellulose (7 MF)	0,36	0,45
i-Carrageenan (Genuvisco 0819)	0,54	0,45
Natriumsaccharin	0,20	0,20
Natriumbenzoat	0,50	0,50
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,76
Tetranatriumpyrophosphat	0,25	0,25
Dicalciumphosphat-dihydrat	48,76	48,76
Natriumlaurylsulfat	1,20	1,20
Aromastoff	0,84	0,84
enthionisiertes Wasser	24,59	24,59

Die Zahnpasten besitzen anfangs und nach dem Lagern vorteilhafte Fliess- und Presseigenschaften.

Beispiel 3

Die folgenden Zahnpasten wurden mit dem üblichen Kaltverfahren bei Zimmertemperatur hergestellt und jeweils in mechanische Dispenser gemäss der britischen Patentan-

meldung 2 070 695A und die mit Druckunterschied arbeitenden Dispenser gemäss US-PS 4 171 757 gefüllt.

	Teile F	G
Glyzerin	25,00	25,00
Natriumcarboxymethylcellulose (7 MF)	1,50	0,75
i-Carrageenan (Genuvisco 0819)	—	0,75
Natriumsaccharin	0,20	0,20
Natriumbenzoat	0,50	0,50
Titandioxid	0,40	0,40
Natriumfluorid	0,22	0,22
etwa 1% Aluminiumoxid kombiniert enthaltende amorphe Kieselsäure (Zeo 49-Huber)	22,00	22,00
Kieselsäureverdicker (Syloid 244)	5,00	5,00
Natriumlaurylsulfat	1,50	1,50
Aromastoff	1,00	1,00
enthionisiertes Wasser	42,68	42,68

Die Zahnpasta F wird dick und lässt sich schlecht aus dem Dispenser abgeben, die Zahnpasta G verfügt über ein vorteilhaftes rheologisches Verhalten und lässt sich zu Beginn wie nach Lagerung gut auspressen.