



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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

640 728

<p>⑳ Gesuchsnummer: 4703/79</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 18.05.1979</p> <p>㉓ Priorität(en): 19.05.1978 GB 20759/78</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.01.1984</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 31.01.1984</p>	<p>㉗ Inhaber: Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Kenneth Harvey, Wilmslow/Ches (GB)</p> <p>㉙ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	---

⑤④ **Zahnpflegemittel.**

⑤⑦ Einem Zahnpflegemittel mit einem Trägermaterial, das ein kieselsäurehaltiges, im wesentlichen röntgenamorphes Poliermittel mit einem Brechungsindex zwischen 1,44 und 1,47, ein Alkalimetallfluorid oder Alkalimetall-monofluorophosphat und einen wasserlöslichen, nicht giftigen roten oder gelben Monoazo- oder einen blauen Triarylmethan-Farbstoff enthält, wird als Additiv Benzoesäure und/oder Phytinsäure beigemischt.

Benzoessäure verwendet man bei Anwesenheit von Alkalimetallfluorid, Benzoesäure und/oder Phytinsäure beim Vorliegen eines Alkalimetall-monofluorophosphats.

Dieses Additiv vermindert oder hemmt das Verblasen der Farbe und macht ausserdem das kieselsäurehaltige Poliermittel mit dem Aluminium des Behältermaterials verträglich.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zahnpflegemittel, bestehend aus einem Trägermaterial, das 5 bis 50 Gew.-% eines kieselsäurehaltigen Poliermittels mit einem empirischen SiO_2 -Gehalt von mindestens 70 Gew.-%, einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 35 μm , einer amorphen Röntgenstruktur und einem Brechungsindex zwischen 1,44 und 1,47 besitzt, einer Verbindung, die Fluor in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% liefert, ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetallfluoride und Alkalimetallmonofluorophosphate, 0,0007 bis 0,05 Gew.-% eines wasserlöslichen, nichttoxischen roten oder gelben Monoazo-Farbstoffs oder eines blauen Triarylmethan-Farbstoffs und 0,05 bis 0,5 Gew.-% eines Additivs, das das Verblässen des Farbstoffs verhindert oder vermindert und das in Gegenwart von Alkalimetall-monofluorophosphat aus Benzoesäure und/oder Phytinsäure und beim Vorliegen von Alkalimetallfluorid aus Benzoesäure besteht.

2. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kieselsäurehaltige Poliermittel eine Teilchengröße im Bereich von 2 bis 20 μm besitzt.

3. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Poliermittel ein Natriumalumosilicat ist, das in einer Menge von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Zahnpflegemittel, vorliegt.

4. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluor liefernde Verbindung Natrium-monofluorophosphat ist.

5. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Additiv Benzoesäure in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Gew.-% enthält.

6. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Additiv Phytinsäure in einer Menge von 0,05 bis 0,30 Gew.-% enthält.

7. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Fluor liefernde Verbindung Natriumfluorid ist.

8. Zahnpflegemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Benzoesäure in einer Menge von 0,1 bis 0,2 Gew.-% vorliegt.

9. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als rotfärbenden Farbstoff einen Monoazo-Farbstoff enthält.

10. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als gelbfärbenden Farbstoff einen Monoazo-Farbstoff enthält.

11. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff aus einer Mischung von Amarant und F, D und C Gelb Nr. 5 besteht.

12. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff ein Triarylmethan-Farbstoff ist, der das Zahnpflegemittel blau färbt.

13. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es in einer optisch klaren Form vorliegt.

14. Zahnpflegemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es in opaker Form vorliegt und ein opakmachendes Pigment enthält.

oft nicht stabil, und die Farbe verblasst im Laufe der Zeit.

Die transparenten und durchscheinenden Zahnpflegemittel werden im allgemeinen unter Verwendung eines kieselsäurehaltigen Materials wie aus kolloidalem oder gefälltem Siliciumdioxid oder Natriumalumosilicat als Poliermittel hergestellt. Solches Material hat einen Brechungsindex, an den der Brechungsindex des Zahnpflegemittel-Grundmaterials gut angepasst werden kann, beispielsweise zwischen 1,44 und 1,47. Falls gewünscht, können kieselsäurehaltiges Material enthaltende Zahnpflegemittel dadurch opazifiziert werden, dass man ein Pigment wie Titandioxid in geringer Menge dem Zahnpflegemittel zusetzt.

Wenn man ein kieselsäurehaltiges Poliermittel und Alkalimetallfluorid oder -monofluorophosphat, z. B. Natriumfluorid oder Natrium-monofluorophosphat, enthaltendes Zahnpflegemittel beispielsweise blau, grün oder rot anfärbt, neigt die Farbe zum Verblässen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, gefärbte Zahnpflegemittel, die ein kieselsäurehaltiges Poliermittel und ein Alkalifluorid oder -monofluorophosphat enthalten, zu schaffen, bei denen das Verblässen der Farbe ganz oder weitgehend vermieden wird.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe gelöst durch ein Zahnpflegemittel, bestehend aus einem Trägermaterial, das 5 bis 50 Gew.-% eines kieselsäurehaltigen Poliermittels mit einem empirischen SiO_2 -Gehalt von mindestens 70 Gew.-%, einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 35 μm , einer amorphen Röntgenstruktur und einem Brechungsindex zwischen 1,44 und 1,47 besitzt, einer Verbindung, die Fluor in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% liefert, ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetallfluoride und Alkalimetallmonofluorophosphate, 0,0007 bis 0,05 Gew.-% eines wasserlöslichen, nichttoxischen roten oder gelben Monoazo-Farbstoffs oder eines blauen Triarylmethan-Farbstoffs und 0,05 bis 5 Gew.-% eines Additivs, das das Verblässen des Farbstoffs verhindert oder vermindert und das in Gegenwart von Alkalimetall-monofluorophosphat aus Benzoesäure und/oder Phytinsäure und beim Vorliegen von Alkalimetallfluorid aus Benzoesäure besteht.

Die Teilchengröße des kieselsäurehaltigen Poliermittels liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20 μm .

Der Anteil an Poliermittel mit hohem SiO_2 -Gehalt liegt im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Zahnpflegemittel, beispielsweise im Bereich von 15 bis 25 Gew.-%. Eines der Poliermittel ist gewöhnlich ein amorphes Alkali- oder Erdalkalialumosilicat mit einem Brechungsindex von 1,44 bis 1,47 und einem Gehalt von wenigstens 70 Gew.-% Siliciumdioxid, bis zu 10 Gew.-% Aluminiumoxid, bis zu 20 Gew.-% Feuchtigkeit und bis zu 10 Gew.-% Natriumoxid. In der Regel besitzt dieses Material einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 35 μm , vorzugsweise von 2 bis 20 μm , z. B. 2 bis 4 μm . Der bevorzugte Feuchtigkeitsgehalt liegt bei 10 bis 20 Gew.-%, gemessen durch Verbrennung bei 1000 °C, und der Gehalt an Natriumoxid beträgt in der Regel 5 bis 10 Gew.-%. Im allgemeinen besitzt das Poliermittel eine Schüttdichte von bis zu 0,2 g/cm³, beispielsweise von 0,07 bis 0,12 g/cm³.

Eine andere geeignete Poliermittelsorte besteht beispielsweise aus porösem amorphem Siliciumdioxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von vorzugsweise unter 20 μm und über 1 μm , einer wirksamen Oberfläche von wenigstens 200 m²/g, vorzugsweise von wenigstens 300 m²/g, sowie einer Schüttdichte von wenigstens 0,15 g/cm³, vorzugsweise von wenigstens 0,30 g/cm³. Beispiele hierfür sind entwässertes SiO_2 -Hydrogel (d. h. ein Xerogel), vorzugsweise von normaler oder mittlerer Dichte.

Im Handel befindliche amorphe kieselsäurehaltige Poliermittel sind beispielsweise «Syloid 63», «Syloid 72» und

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf Zahnpflegemittel.

Zahnpflegemittel mit einem wasserlöslichen Farbstoff haben breite kommerzielle Anwendung gefunden, und zwar sowohl opake als auch transparente oder durchscheinende Zahnpflegemittel. Die verwendeten Farbstoffe sind jedoch

«Syloid 74» (Syloid ist ein Handelsname), die in «The Davison Family of Syloid Silicas» durch den Hersteller Grace, Davison Chemical Company veröffentlicht sind. Auch «Santocel 100» (Monosanto) ist ein geeignetes Zahnreibmittel. «Syloid 72» hat eine durchschnittliche Teilchengrösse von etwa 4 µm, eine wirksame Oberfläche von etwa 340 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 1,77 g/cm³. Die entsprechenden Werte für «Syloid 63» sind etwa 9 µm für die Teilchengrösse, etwa 675 m²/g für die Oberfläche und etwa 0,4 g/cm³ für die Schüttdichte. Eine «Santocel 100»-Qualität weist eine Oberfläche von etwa 239 m²/g und eine Schüttdichte von etwa 0,24 g/cm³ auf. Diese amorphen Siliciumdioxide können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Zahnpflegemittel enthalten auch ein Alkalimetallfluorid oder ein Alkalimetall-monofluorophosphat als Fluorid enthaltende Verbindung mit einem günstigen Effekt auf die Pflege und Hygiene der Mundhöhle, z. B. zur Verminderung der Zahnschmelzlöslichkeit in Säure und zum Schutz der Zähne gegen Zahnfäule. Beispiele hierfür sind Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Natrium-monofluorophosphat und Kalium-monofluorophosphat. Diese Verbindungen, die dissoziieren oder Fluoridionen in Wasser freisetzen, sind in einer wirksamen, nichttoxischen Menge anwesend, durch die ein Gehalt von 0,01 bis 1 Gew.-% Fluorid in der wässrigen Lösung eingestellt wird.

In der Regel werden zum Färben von Zahnpflegemitteln lebensmittelgerechte Farbstoffe benutzt. Solche Farbstoffe sind wasserlöslich und nichttoxisch. Viele der roten und gelben Farbstoffe sind durch eine Monoazo-Gruppe, blaue Farbstoffe durch eine Triarylmethan-Gruppierung charakterisiert. Solche Farbstoffe sind z. B. Amarant (F, D und C Rot Nr. 2); Ponceau 4R (Lebensmittel-Rot Nr. 7); Rot 2 G (Lebensmittel-Rot Nr. 10); Carmosin (Lebensmittel-Rot Nr. 3); F, D und C Gelb Nr. 6; Edicol Supra Tartarizin N (F, D und C Gelb Nr. 5); F, D und C Blau Nr. 1 sowie Patentblau. Solche Farbstoffe sind im «Colour Index» aufgeführt und dort näher beschrieben.

Sie werden in geeigneter Menge eingesetzt, um dem Zahnpflegemittel die gewünschte Farbqualität zu verleihen, und zwar in einer Menge von etwa 0,0007 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Zahnpflegemittel. In der Regel werden sie in Form von verdünnten wässrigen Lösungen, z. B. von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% Farbstoff in Wasser, in das Zahnpflegemittel eingearbeitet, wobei die bevorzugte Farbstoffmenge im Zahnpflegemittel im Bereich von 0,0007 bis 0,006 Gew.-% liegt. Ganz besonders bevorzugt wird roter oder gelber Farbstoff in 1 bis 5 gewichtsprozentiger Lösung und in Mengen im Bereich von 0,002 bis 0,006 Gew.-%, bezogen auf das Zahnpflegemittel, sowie blauer Farbstoff in 0,5 bis 1%iger Lösung und in Mengen von 0,0007 bis 0,002 Gew.-%, bezogen auf das Zahnpflegemittel, eingesetzt.

Es wurde gefunden, dass Benzoesäure und Phytinsäure stabilisierend auf die Farbqualität des gefärbten Zahnpflegemittels wirken, wenn Alkalimetall-monofluorophosphat vorliegt, und dass Benzoesäure auch allein stabilisierend wirkt, wenn Alkalifluorid vorhanden ist. Benzoesäure ist ein Antioxidans und Phytinsäure ein Chelatbildner. Andere Antioxidantien wie Ascorbinsäure und andere Chelatbildner wie Weinsäure und Ethylendiamin-tetraessigsäure zeigen jedoch keine ähnlichen Fähigkeiten, die Farbqualität von kiesel-säurehaltigen Zahnpflegemitteln, die Fluorid erzeugende Mittel enthalten, zu stabilisieren. Es ist bemerkenswert, dass geringere Mengen an Phytinsäure wirksamer in der Verminderung der Farbabschwächung zu sein scheinen als grössere Mengen in Zahnpflegemitteln, die Alkalimetall-monofluorophosphat enthalten. Die Mengen des Additivs liegen im Be-

reich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,2 Gew.-% für Benzoesäure und vorzugsweise von 0,05 bis 0,3 Gew.-% für Phytinsäure.

Einige Qualitäten von kiesel-säurehaltigen Poliermaterialien sind mit einem unbeschichteten Zahnpastabehälter aus Aluminium nicht verträglich. Benzoesäure und Phytinsäure besitzen den zusätzlichen Vorteil, dass sie solche kiesel-säurehaltige Poliermaterialsorten enthaltende Zahnpflegemittel mit unbeschichteten Zahnpastabehältern aus Aluminium verträglich machen.

Das Zahnpflegemittel ist in der Regel eine Zahnpasta, die als Trägermaterial ein Gel oder eine Flüssigkeit enthält, vorzugsweise als eine Masse mit einer Konsistenz, die aus einer zusammendrückbaren Tube, beispielsweise einer Aluminium- oder Bleitube, ausgedrückt werden kann. Das Trägermaterial enthält Flüssigkeit und Feststoffe. Im allgemeinen besteht der flüssige Anteil aus Wasser, Glycerin oder Sorbit oder aus geeigneten Mischungen derselben. Es ist gewöhnlich vorteilhaft, eine Mischung aus Wasser und einem Feuchthaltemittel wie Glycerin oder wässrigem Sorbit oder Polyethylenglykol zu verwenden. Der Gesamtgehalt des flüssigen Anteils liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 94,44 Gew.-%, bezogen auf ein optisch klares Zahnpflegemittel, und besteht in der Regel aus 0 bis 30 Gew.-% Wasser, 0 bis 80 Gew.-% Glycerin und 0 bis 80 Gew.-% Sorbit. Vorzugsweise liegen in dem erfindungsgemässen Zahnpflegemittel 0 bis 20 Gew.-% Wasser, 15 bis 40 Gew.-% Glycerin und 0 bis 50 Gew.-% Sorbit vor.

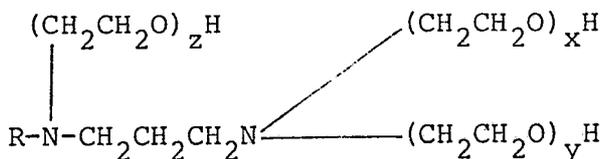
Im flüssigen Anteil des Trägermaterials lässt sich Sorbit in besonders geeigneter Weise als eine 70%ige wässrige Lösung mit einem Brechungsindex von 1,45 einsetzen. Glycerin allein oder mit der Sorbitlösung gemischt bewirkt keine wesentliche Änderung dieses gewünschten Brechungsindex, da Glycerin selbst einen Brechungsindex von 1,47 aufweist. Daher ist eine wässrige Mischung von Sorbit und einer wesentlichen Menge Glycerin besonders gut geeignet, den Brechungsindex an denjenigen des Poliermittels in zufriedenstellender Weise anzupassen.

Der feste Anteil des Trägermaterials besteht aus einem gelbildenden Mittel, beispielsweise einem natürlichen oder synthetischen Gummi oder gummiähnlichen Material wie Irischem Moos, Tragantgummi, Alkalicarboxymethylcellulose, Hydroxyethyl-carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, wasserlöslichen, hydrophilen, kolloidalen Carboxyvinyl-Polymeren wie beispielsweise «Carbopol 934» und «Carbopol 940» sowie synthetischen anorganischen kiesel-säurehaltigen Tonerden wie z. B. den unter den Namen «Laponite CP» und «Laponite SP» im Handel befindlichen Produkte. Diese «Laponite»-Qualitäten lassen sich durch die Formel $(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,1}\text{Li}_{0,6}\text{O}_{24})^{0,6} \text{Na}^+_{0,6}$ charakterisieren. Der feste Anteil des Trägermaterials liegt in der Regel in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Zahnpflegemittel, vor. Wenn «Laponite»-Qualitäten eingesetzt werden, liegen sie vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% vor.

Organische oberflächenaktive Mittel können ebenfalls in den erfindungsgemässen Zahnpflegemitteln vorliegen, um die prophylaktische Wirksamkeit zu steigern und dazu beizutragen, dass eine gründliche und vollständige Verteilung des Zahnpflegemittels in der gesamten Mundhöhle erfolgt. Als organische oberflächenaktive Mittel können anionische, nichtionische, ampholytische oder kationische Mittel eingesetzt werden, wobei vorzugsweise als oberflächenaktives Mittel ein Reinigungsmittel eingesetzt wird, das der Zusammensetzung reinigende und schäumende Eigenschaften erteilt. Für diesen Zweck geeignete Detergentien sind wasserlösliche höhere Fettsäuremonoglycerid-monosulfate, bei-

spielsweise das Natriumsalz des hydrierten Kokosnussölfettsäuremonoglycerid-monosulfats, höhere Alkylsulfate, beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Alkylarylsulfonate, beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat, Olefinsulfonate, beispielsweise Natriumolefinsulfonat mit 12 bis 21 C-Atomen in der Olefingruppe, höhere Alkylsulfonacetate, höhere Fettsäureester von 1,2-Dihydroxy-propansulfonaten sowie im wesentlichen gesättigte höhere aliphatische Säureamide von niedrigen aliphatischen Aminosäureverbindungen, beispielsweise solchen mit 12 bis 16 C-Atomen in der Fettsäure, im Alkyl- oder Acylrest. Beispiele für die zuletzt erwähnten Amide sind N-Lauroylsarcosin und die Natrium-, Kalium- und Ethanolaminsalze von N-Lauroyl-, N-Myristoyl- oder N-Palmitoyl-sarcosin, die im wesentlichen frei von Seife oder ähnlichen höheren Fettsäureprodukten sein sollten, da sie die Wirkung dieser Verbindungen wesentlich verringern. Die Verwendung dieser Sarcosinverbindungen in den erfindungsgemässen Zahnpflegemitteln ist besonders vorteilhaft, da diese Stoffe eine langandauernde und deutliche Hemmwirkung gegenüber durch Kohlehydrate hervorgerufene Säurebildung in der Mundhöhle entfalten und zusätzlich die Löslichkeit von Zahnschmelz in sauren Lösungen herabsetzen.

Andere besonders geeignete oberflächenaktive Stoffe sind nichtionogene Mittel wie Kondensate aus einem Mol Sorbitanmonostearat mit etwa 60 Molen Ethylenoxid, ferner Kondensate von Ethylenoxid mit Propylenoxidkondensaten des Propylenglykols (sogenannte «Plurionics») und amphotere Mittel wie beispielsweise quaternisierte Imidazolderivate, die unter dem Handelsnamen «Miranol C₂M» erhältlich sind. Ferner können auch kationische oberflächenaktive Germicide und antibakterielle Verbindungen verwendet werden, beispielsweise Diisobutylphenoxyethoxyethyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethylstearyl-ammoniumchlorid, tertiäre Amine mit einer Fettalkylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 (Poly)oxyethylengruppen, gebunden an den Stickstoff (in der Regel insgesamt 2 bis 50 Ethoxygruppen pro Molekül enthaltend) und deren Salze mit Säuren, sowie Verbindungen der Strukturformel



worin R eine Fettalkylgruppe mit 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und x, y und z zusammen 3 oder grösser sind, sowie deren Salze mit Mineralsäuren oder organischen Säuren. Vorzugsweise werden die vorstehend genannten oberflächenaktiven Stoffe in den Zahnpflegemitteln in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% verwendet.

Geeignete Geschmacks- und Süsstoffe können zur Einstellung eines Aromas bei der Herstellung des Zahnpflegemittels verwendet werden. Beispiele geeigneter Geschmacksstoffe sind aromatische Öle wie Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Wintergrünöl, Sassafrasöl, Gewürznelkenöl, Salbeiöl, Eukalyptusöl, Majoranöl, Zimtöl, Zitronenöl und Orangenöl sowie Methylsalicylat. Geeignete Süssungsmittel sind Saccharose, Lactose, Maltose, Sorbit, Dipeptide, wie sie in US-PS 3 939 261 beschrieben sind, Oxathiazinsalze, wie sie in US-PS 3 932 606 beschrieben sind, Perillartin und Saccharin. Geeignete Aroma- und Süssungsmittel können zusammen in einer Menge von 0,01 bis 5% oder mehr in dem Zahnpflegemittel enthalten sein. Auch Chloroform kann verwendet werden.

In die erfindungsgemässen Zahnpflegemittel können auch andere Hilfsmittel eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind opazifizierende Pigmente, sofern Opazität er-

wünscht ist, Konservierungsmittel, Silicone, Chlorophyllverbindungen und stickstoffhaltige Produkte wie Harnstoff, Diammoniumphosphat sowie deren Mischungen. Die Hilfsstoffe können in die Zahnpflegemittel in Mengen eingearbeitet werden, die keine wesentlichen nachteiligen Einflüsse auf die Eigenschaften und das gewünschte Verhalten der Endprodukte ausüben.

Antibakterielle Mittel können ebenfalls in den erfindungsgemässen Zahnpflegemitteln vorhanden sein, z. B. in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%. Typische antibakterielle Mittel sind z. B.:

N¹-(4-Chlorbenzyl)-N⁵-(2,4-dichlorbenzyl)-diguamid;

p-Chlorphenyl-diguamid;

4-Chlorbenzhydryl-diguamid;

15 4-Chlorbenzhydrylguanidylharnstoff;

N-3-Lauroxypropyl-N⁵-p-chlorbenzylidiguamid;

1,6-Di-p-chlorphenyldiguamido-hexan;

1,6-bis(2-Ethylhexyldiguamido)-hexan;

1-(Lauryldimethylammonium)-8-(p-chlorbenzyl-dimethylammonium)octan-dichlorid;

5,6-Dichlor-2-guanidin-benzimidazol;

N¹-p-Chlorphenyl-N⁵-lauryldiguamid;

5-Amino-1,3-bis(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydro-pyrimidin;

25 sowie ihre nichttoxischen sauren Additionssalze.

Synthetische, feinverteilte Siliciumdioxidpulver wie die käuflichen Produkte «Cab-O-Sil M-5», «Syloid 244», «Syloid 266», «Aerosil D200» und Mischungen derselben können ebenfalls eingesetzt werden, z. B. in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, um das Verdicken oder Gelieren des Produktes zu fördern und die Klarheit des Zahnpflegemittels zu verbessern. «Cab-O-Sil», «Syloid» und «Aerosil» sind Handelsnamen.

Eine Zahnpasta gemäss der Erfindung kann durch Bildung eines Gels mit einem Feuchthaltemittel, Gummi oder Verdickungsmittel sowie Süssungsmittel hergestellt werden und anschliessend das Poliermittel, das oberflächenaktive Mittel und Wasser hinzugefügt werden.

Die erfindungsgemässen Zahnpflegemittel sollten einen pH-Wert aufweisen, der für den Gebrauch praktikabel ist, z. B. im Bereich von 3,2 bis 10. Ein mässig saurer bis neutraler pH-Wert wird bevorzugt, z. B. von 4,2 bis 7.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

45

Beispiel 1

Die nachfolgend charakterisierte, rot gefärbte, klare Zahnpasta wurde hergestellt, entlüftet und in beschichtete und unbeschichtete Aluminiumtuben eingefüllt.

50

Bestandteile	Teile
Glycerin	25,00
Natriumcarboxymethylcellulose	0,20
55 Saccharin-Natrium	0,17
Sorbit (70%ige Lösung)	41,56
entionisiertes Wasser	3,00
Amaranth und F, D und C Gelb Nr. 5	
Mischung 4: 1 (5%ige Lösung)	0,15
60 Benzoesäure	0,10
Natrium-monofluorphosphat	0,82
Natriumalumosilicat	17,00
kieselsäurehaltiges Verdickungsmittel («Syloid 244»)	6,00
65 Natriumlaurylsulfat	2,00
Aroma	1,00
pH: 5,77	

Nach einer Alterung von drei Monaten bei Zimmertemperatur, 43 und 4 °C konnte in den mit Amaranth und F, D und C Gelb Nr. 5 gefärbten Zahnpasten keine nennenswerte Farbverblassung beobachtet werden. Die Formulierungen blieben verträglich mit den Tuben, in die sie gefüllt worden waren, und die Fluorid-Retention war hoch.

Beispiel 2

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Formulierung des Beispiels 1 in folgender Weise modifiziert wurde:

- a) 0,15 Teile Benzoesäure und 44,51 Teile Sorbit (70%ige Lösung);

Bestandteile	Teile
Glycerin	25,00
Natriumcarboxymethylcellulose	0,18
Saccharin-Natrium	0,17
Natrium-monofluorophosphat	0,82
Sorbit (70%ige Lösung)	40,48*
entionisiertes Wasser	3,00
Polyethylenglykol 600	3,00
Amaranth und F, D und C Gelb Nr. 5 – Mischung 4:1 (5%ige Lösung)	0,15
SiO ₂ -Verdickungsmittel («Syloid 244»)	7,20
Natriumalumosilicat	17,00
Aromastoff	1,00
Natriumlaurylsulfat	2,00

* abzüglich der angegebenen Benzoesäuremenge

Die pH-Werte dieser Zahnpflegemittel betragen bei einem Gehalt von 0,10 Teilen Benzoesäure 5,59, bei einem Gehalt von 0,15 Teilen Benzoesäure 5,37 und bei einem Gehalt von 0,20 Teilen Benzoesäure 5,22.

Beispiel 4

Es wurden zwei gelbgefärbte Zahnpflegemittel mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie in Beispiel 3 hergestellt, die jedoch 0,2 Teile Benzoesäure und im einen Fall 0,1 Teile und 0,5 Teile der Farbstoffe F, D und C Gelb Nr. 5 und im an-

- b) 0,20 Teile Benzoesäure und 44,46 Teile Sorbit (70%ige Lösung).

Der pH-Wert der Zahnpasta (a) betrug 5,55, derjenige der Zahnpasta (b) 5,37.

Beispiel 3

Ähnliche Ergebnisse von Farbstabilität wurden beobachtet, wenn jeweils 0,10, 0,15 und 0,20 Teile Benzoesäure in die folgende Formulierung einer rot gefärbten, klaren und entlüfteten Zahnpasta eingearbeitet wurden und das erhaltene Produkt in unbeschichtete Aluminiumtuben eingefüllt wurde:

deren Falle 0,5 Teile der Farbstoffe F, D, C Gelb Nr. 6 enthielten. Die entsprechenden pH-Werte lagen bei 5,5 und 5,6. Diese Zahnpflegemittel zeigten sich beim Altern stabil gegen Farverblässung.

Beispiel 5

Es wurden die folgenden rotgefärbten, klaren Zahnpflegemittel hergestellt, entlüftet und in unbeschichtete Aluminiumtuben eingefüllt.

Bestandteile	Teile			
	A	B	C	D
Glycerin	25,00	25,00	25,00	25,00
Natriumcarboxymethylcellulose	0,19	0,19	0,19	0,19
Saccharin-Natrium	0,17	0,17	0,17	0,17
Natrium-monofluorophosphat	0,82	0,82	0,82	0,82
Sorbit (70%ige Lösung)	41,57	41,37	41,17	41,67
entionisiertes Wasser	3,00	3,00	3,00	3,00
Polyethylenglykol 600	3,00	3,00	3,00	3,00
Amaranth und F, D und C Gelb Nr. 5 – Mischung 4:1 (5%ige Lösung)	0,15	0,15	0,15	0,15
Phytinsäure	0,10	0,30	0,50	–
Natriumalumosilicat	17,00	17,00	17,00	17,00
SiO ₂ -Verdickungsmittel («Syloid 244»)	6,00	6,00	6,00	6,00
Natriumaurylsulfat	2,00	2,00	2,00	2,00
Aromastoff	1,00	1,00	1,00	1,00
pH-Wert	5,48	4,74	4,22	6,20

Die Zahnpasten liess man bei Zimmertemperatur und bei 43 °C altern. Die Formulierungen A und B zeigten sich verträglich, wogegen bei der Formulierung C, die 0,50 Teile Phytinsäure enthielt, nach dreimonatiger Lagerung 43 °C

Gasentwicklung auftrat. Die Formulierungen A und B zeigten keine wesentliche Farbverblassung. Bei der Formulierung C trat bei der Lagerung bei Zimmertemperatur eine geringfügige Farbverblassung auf, die bei der Lagerung bei

(Fortsetzung)

Bestandteile	Teile							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Benzoessäure	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Natriumalumosilicat	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00	17,00
SiO ₂ -Verdickungsmittel («Syloid 244»)	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Natriumlaurylsulfat	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Aromastoff	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
pH-Wert	6,6	6,7	6,1	7,0	6,9	6,4	6,2	6,0

Dabei wurden in den Zahnpasten folgende Farbstoffe verwendet:

A: 0,50%ige Lösung von Patentblau;

B: 1%ige Lösung von Carmoisin;

C: 5%ige Lösung von F, D und C Gelb Nr. 5;

D: 1%ige Lösung von F, D und C Blau Nr. 1;

E: 1%ige Lösung von F, D und C Gelb Nr. 6;

F, G und H: jeweils eine 4:1-Mischung einer 5%igen Lösung von Amaranth und F, D und C Gelb Nr. 5.