



Case J.317

282914

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN DENTÍFRICO", a favor de la firma holandesa UNILEVER N.V., residente en ROTTERDAM, (Holanda), Museumpark 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a dentífricos, y más particularmente a dentífricos "fluorados", es decir, que contienen un compuesto provisto de flúor y soluble en agua, el cual da iones de fluoruro ( $F^-$ ) en solución acuosa. Estos compuestos provistos de flúor se incorporan a los dentífricos a causa de que los iones de fluoruro son aptos para conferir al esmalte dental cierta resistencia a la disolución por los ácidos originados en la boca durante la degeneración de los residuos alimenticios.

10.

Es bien sabido que los dentífricos fluorados

282914

28 NOV. 19



5. tienen por lo general menor capacidad para reducir la solubilidad del esmalte de lo que cabría atribuirles, a causa de la inactivación parcial del fluoruro por parte del agente pulimentador del dentífrico; y también se sabe que el grado de inactivación depende muchísimo de la naturaleza del agente pulimentador particular que se emplee.

10. Este invento se refiere a la mejora en la capacidad de los dentífricos de fluoruro para reducir la solubilidad del esmalte y procede de trabajos que hemos efectuado para investigar los cambios de pH que ocurren cuando los dentífricos fluorados se diluyen en condiciones semejantes a las que prevalecen durante el uso real (a distinción de cuando se diluyen simplemente con agua) y la capacidad para reducir la solubilidad del esmalte que tienen los dentífricos fluorados en estas condiciones de dilución.

15. Nuestros hallazgos están ilustrados en las Tablas I, II y III. Las columnas de estas tablas muestran la composición de dentífricos de fluoruro particulares, entre los que figuran dentífricos preparados siguiendo en líneas generales las propuestas de la descripción británica n° 821.925 y de la descripción británica n° 845.611; y al pie de cada columna se indican:

20.

25. (a) el pH (medido con un medidor normal de pH) a 25°C de una lechada compuesta por una parte en peso del dentífrico y tres partes en peso de agua destilada;
- (b) el pH (medido con un medidor normal de pH) a 25°C de una lechada compuesta por una parte en peso del dentífrico y tres partes en peso de una composición simulada de saliva (una solución
- 30.



acuosa de los componentes inorgánicos de la saliva) constituida por 1,01 gramos por litro de bicarbonato sódico y 0,71 gramos por litro de ortofosfato disódico, ajustado a pH 7,8 por edición de ácido N-clorhídrico; y

5.

(c) la reducción en la solubilidad del esmalte, definida según

$100(x-y)/x$ , donde

x = cantidad de calcio disuelto de la unidad

10.

de peso de esmalte dental, cuando se somete el esmalte a la acción durante 20 minutos de una solución de ácido amortiguada a pH 4,  
e

y = cantidad de calcio disuelto por unidad de

15.

peso de esmalte dental que, antes de someterlo a la solución de ácido amortiguada a pH 4, se ha tratado durante 1 hora con la lechada expuesta en (b).



266... 28 NOV

TABLA I

	<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Pirofosfato cálcico	-	-	39.0	44.77
5.	Alúmina hidratada	-	49.6	-	-
	Sílice	91.5	2.0	-	-
	Carboximetilcelulosa sódica	-	-	1.2	-
	Derivado de musgo de Irlanda	0.6	0.9	-	1.3
	Humectante	34.96	25.47	30.0	27.0
10.	Silicato magnésico de aluminio	-	-	0.4	-
	Fluoruro de estaño	0.41	0.41	0.4	0.41
	Pirofosfato de estaño	-	-	1.0	1.0
	Solución acuosa de NaOH al 30%	0.6	-	-	0.16
	Sulfato sódico de laurilo	1.26	1.5	0.7	1.26
15.	Sulfonato sódico de monoglicérido de coco	-	-	0.81	-
	Aromatizante	0.8	0.9	-	0.9
	Sacarina	0.2	0.22	-	0.2
	Agua hasta 100				
20.	pH de la lechada dentífrica en agua, como en (a)	4.9	4.7	5.0	4.7
	pH de la lechada dentífrica en saliva simulada, como en (b)	7.1	7.4	6.5	6.1
	Reducción de la solubilidad del esmalte, como en (c)	19%	10%	11%	20%



TABLA II

282916

	<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>			
		<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
	Metafosfato sódico insoluble en agua	45.85	46.1	26.23	42.09
5.	CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	-	-	26.23	-
	CaHPO <sub>4</sub> anhidro	5.0	5.0	-	4.0
	Carboximetilcelulosa sódica	0.8	0.8	-	-
	Derivado de musgo de Irlanda	-	-	-	1.3
	Goma tragacanto	-	-	1.44	-
10.	Humectante	29.4	29.4	19.98	26.74
	Dióxido de titanio	0.4	0.4	-	-
	Fluoruro sódico	0.2	-	0.22	-
	Fluoruro de estaño	-	0.4	-	0.41
	Acido cítrico	0.25	-	-	-
15.	Solución acuosa de NaOH al 30%	-	-	-	0.2
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	0.34	-
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	-	0.13	-
	Benzoato sódico	0.5	0.5	-	-
	Sulfato sódico de laurilo	-	-	1.16	1.26
20.	Sarcosida sódica de N-lanorilo	2.0	2.0	-	-
	Aromatizante	1.0	0.9	0.9	0.9
	Sacarina	0.2	0.2	0.2	0.2
	Agua hasta 100	<hr/>			
25.	pH de la lechada dentífrica en agua, como en (a)	5.5	5.6	6.6	4.8
	pH de la lechada dentífrica en saliva simulada, como en (b)	7.0	6.4	6.8	6.3
	Reducción de la solubilidad del esmalte como en (c)	16%	16%	16%	19%



TABLE III

232914

	<u>% en peso</u>		
	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
<u>Ingredientes</u>			
Metafosfato sódico insoluble en agua	25.85	42.24	34.0
5. Pirofosfato calcico	25.85	5.0	5.0
Carboximetilcelulosa sódica	-	-	1.2
Derivado de musgo de Irlanda	-	1.3	-
Goma tragacanto	1.44	-	-
Humectante	20.38	26.1	28.2
10. Silicato magnésico de aluminio	-	-	0.4
Fluoruro sódico	0.22	-	-
Fluoruro de estaño	-	0.41	0.4
Pirofosfato de estaño	-	-	1.0
Solución acuosa de NaOH al 30%	-	0.1	-
15. Hexaclorofeno	-	0.05	-
Sulfato sódico de laurilo	1.16	1.26	0.7
Sulfonato sódico de monoglicérido de coco	-	-	0.8
Aromatizante	0.9	0.9	0.9
20. Sacarina	0.2	0.2	0.1
Agua hasta 100			
pH de la lechada dentífrica en agua, como en (a)	5.8	5.3	4.7
25. pH de la lechada dentífrica en saliva simulada, como en (b)	6.5	6.8	6.4
Reducción de la solubilidad del esmalte como en (c)	20%	20%	21%

- 7 - 23224



Ahora hemos descubierto que la capacidad de un dentífrico de fluoruro para reducir la solubilidad del esmalte cuando se aplica en condiciones de dilución semejantes a las que prevalecen durante el uso real, puede mejorarse incorporándole un agente amortiguador, de modo que, cuando el pH de una lechada del dentífrico se mida en las condiciones expuestas antes en (b), el pH sea de 5,0 a 6,0, y de preferencia de 5,3 a 5,7.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Agentes amortiguadores apropiados para usar en la realización de este invento son los sistemas solubles en agua que, ya de sí conocidos en general, comprenden de ordinario una mezcla de una substancia que contiene hidrógeno sustituible y posee reacción débilmente ácida y una sal cuya alcalinometálica, de reacción alcalina; por ejemplo, el sistema  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , así como el sistema ácido orgánico débil/sal alcalinometálica de éste. Ejemplos del último sistema son: ácido acético/acetato sódico; ácido málico/maleato sódico; y ácido sórbico/sorbato sódico.

En las tablas IV y V se exponen modalidades de realización del invento. Estas tablas demuestran la aplicación del invento a los dentífricos basados en agentes pulimentadores, como sigue:

<u>Ejemplo</u>	<u>Agente pulimentador</u>
12	Sílice; para la mejora en la reducción de la solubilidad del esmalte, comparece con el Ejemplo 1
13	Una mezcla de alúmina hidratada y sílice; para la mejora en la reducción de la solubilidad del esmalte, comparece con el Ejemplo 2

282914

NOV. 1962



- | <u>Ejemplo</u> | <u>Agente pulimentador</u>  |
|----------------|---|
| 14             | Pirofosfato cálcico, para la mejora en la reducción de la solubilidad del esmalte, comparece con los Ejemplos 3 y 4   |
| 5. 15          | Una mezcla de un metafosfato sódico, insoluble en agua, con su propio peso, a lo sumo, de ortofosfato dicálcico; para la mejora en la reducción de la solubilidad del esmalte, comparece con los Ejemplos |
| 10.            | 5 a 8   |
| 16 a 21        | Una mezcla de un metafosfato sódico, insoluble en agua, con su propio peso, a lo sumo, de pirofosfato cálcico; para la mejora en la reducción de la solubilidad del esmalte,                              |
| 15.            | comparece el Ejemplo 16 con el 9, los Ejemplos 17 a 20 con el 10, y el Ejemplo 21 con el 11.  |



2829148

TABLA IV

	<u>% en peso</u>		
	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
<u>Ingredientes</u>			
Pirofosfato cálcico	-	-	43.29
5. Alúmina hidratada	-	47.1	-
Sílice	7.92	2.0	-
Derivado de musgo de Irlanda	0.6	0.9	1.3
Humectante	33.81	23.45	26.34
Fluoruro de estaño	0.41	0.41	0.41
10. Pirofosfato de estaño	-	-	1.0
Acido sórbico	5.0	5.0	1.5
Solución acuosa de NaOH al 30%	1.5	1.5	1.4
Sulfato sódico de laurilo	1.26	1.5	1.26
Aromatizante	0.8	0.9	0.9
15. Sacarina	0.2	0.2	0.2
Agua hasta 100			
<hr/>			
pH de la lechada de dentífrico en agua, como en (a)	4.8	4.9	4.8
20. pH de la lechada de dentífrico en solución simulada, como en (b)	5.0	5.0	5.5
Reducción de la solubilidad del esmalte, como en (c)	29%	27%	27%



2829.4

TABLA V

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>						
	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
Metafosfato sódico in- soluble en agua	37.29	25.35	36.75	40.21	40.09	40.19	32.5
5. Pirofosfato cálcico	-	25.35	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
CaHPO <sub>4</sub> anhidro	4.0	-	-	-	-	-	-
Agente ligante (+)	1.3	1.43	1.3	1.1	1.1	1.3	1.2
Humectante	26.74	18.8	33.89	29.19	33.89	26.25	27.78
Silicato magnésico de aluminio	-	-	-	-	-	-	0.4
10. Fluoruro sódico	-	0.22	-	-	-	-	-
Fluoruro de estaño	0.41	-	0.42	0.41	0.41	0.41	0.4
Pirofosfato de estaño	-	-	-	-	-	-	1.0
Acido málico	-	-	2.0	-	-	-	-
Acido sórbico	4.0	1.5	-	-	-	1.5	1.5
15. Acido acético	-	-	-	-	0.8	-	-
Solución acuosa de NaOH al 30%	1.0	0.8	3.63	-	1.8	0.8	1.0
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	-	0.86	-	-	-
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	-	-	1.19	-	-	-
Hexaclorofeno	-	-	-	-	-	0.05	-
20. Acido benzóico	-	-	-	0.08	-	-	-
Sulfato sódico de laurilo	1.26	1.16	1.26	1.26	1.26	1.26	1.5
Aromatizante	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	0.75	0.9
Sacarina	0.2	0.2	0.2	0.13	0.1	0.2	0.1
Agua hasta 100							
25.							



-4/-

282914

% en peso

<u>Ingrediente</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
pH de la lechada dentífrica en agua como en (a)	4.9	5.2	5.2	5.3	5.3	5.0	4.7
5. pH de la lechada dentífrica en saliva simulada como en (b)	5.2	5.5	5.5	5.7	5.7	5.3	5.2
Reducción de la solubilidad del esmalte como en (c)	30%	34%	35	35%	41%	42%	38%
10. (+) Derivado de musgo de Irlanda en los Ejemplos 15 y 17 a 20; goma tragacanto en el Ejemplo 16; y carboximetilcelulosa sódica en el Ejemplo 21.							
15. 0,7 de sulfato sódico de laurilo + 0,8 de sulfonato sódico de monoglicérido de coco.							

282814



La composición del agente amortiguador y la proporción de él que se emplea en el dentífrico se eligen de modo que el pH de una lechada del dentífrico, medido en las condiciones detalladas antes en (b), sea de 5 a 6.

5. El incluir simplemente un agente amortiguador, sin tener en cuenta este pH particular, no está de acuerdo con el invento; así, el dentífrico del Ejemplo 7 de la Tabla II, en el que el sistema  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  está presente, pero el pH efectivo es considerablemente superior a 6 (en realidad, es de 6,8), no está de acuerdo con el invento.
10. En general, la cantidad de agente amortiguador empleada constituye del 0,02 al 10%, y de preferencia del 0,1 al 2%, en peso del dentífrico. Como se verá por los Ejemplos 12 a 21, la subida del pH que se observa cuando el agua, como diluyente, se substituye por saliva simulada no es, en ninguno de los Ejemplos, mayor que 1; y solo en el Ejemplo 14 es de mayor 0,5.
- 15.

Ejemplos de compuestos con contenido de flúor que pueden estar presentes en el dentífrico son los fluoruros de sodio, potasio, litio, amonio, germanio, aluminio y estaño, así como el clorofluoruro de estaño. Los compuestos se usan de ordinario en cantidad capaz de suministrar iones de fluoruro ( $\text{F}^-$ ) en cantidades que constituyan del 0,01 al 2%, y de preferencia del 0,05 al 0,25 o 0,5%, en peso del dentífrico.

- 20.
25. El dentífrico puede contener hasta un mínimo del 7% en peso del agente pulimentador; pero es preferible que contenga del 20 al 80% en peso de él, Si el dentífrico está en forma de pasta (a diferencia de la forma de polvo),
30. el agente pulimentador constituye de preferencia del 40 al

- 13 -



1952

282914

60% en peso del dentífrico.

5. Según una modalidad preferida del invento, el agente pulimentador empleado comprende del 50 al 99% en peso de un metafosfato sódico insoluble en agua y de 1 a 50% en peso de pirofosfato cálcico, ortofosfato dicálcico, sílice o alúmina. Se prefiere particularmente un agente pulimentador que comprenda del 80 al 98% en peso de un metafosfato sódico insoluble en agua y del 2 al 20% en peso de pirofosfato cálcico. También puede emplearse como
10. agente pulimentador un polímero orgánico sintético.

15. El dentífrico puede contener un germicida, tal como el 2,2'-metilen-bis-(3,4,6-triclorofenol), que se expende con el nombre de "Hexaclorofeno"; la 3,4',5-tribromosalicilanilida y la 3,4,4'-triclorocarbanilida. Tal germicida está presente de preferencia en cantidad que constituye del 0,01 al 2%, y de preferencia en cantidad de 0,03 a 0,2%, en peso del dentífrico. El dentífrico del
20. Ejemplo 20, que contiene hexaclorofeno como germicida y ácido sórbico/sorbato sódico como agente amortiguador, tiene eficacia sumamente buena contra el *Staphylococcus aureus*.



N O T A

282914

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes estadounidenses seriales núms. 155.834 del 29 de Noviembre de 1961 y 209.279 del 12 de Julio de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la obtención de un dentífrico que comprende un agente pulimentador y un compuesto provisto de flúor y soluble en agua, que cede iones de fluoruro en solución acuosa, y que incluye un agente amortiguador, caracterizado por el hecho de que, cuando el pH de una lechada del dentífrico se mide en las condiciones expuestas en (b) de esta memoria, el pH es de 5 a 6, y de preferencia de 5,3 a 5,7.

15. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente amortiguador es una mezcla de un ácido orgánico débil y una sal alcalinometálica de este ácido.

20. 3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el agente amortiguador es una mezcla de ácido acético y acetato alcalinometálico, una mezcla de ácido sórbico y sorbato alcalinometálico, o una mezcla de ácido málico y maleato alcalinometálico.

- 15 - 282914



4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente amortiguador es una mezcla de ortofosfato monosódico y disódico.

5. Procedimiento para la obtención de un dentífrico.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Noviembre de 1962

10. UNILEVER N.V.

p.a.

JAI ME ISE RN MIR ALLES

P.F.