



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69563

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 03 1986

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ A 61 K 7/16, C 01 B 33/32

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	772700
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	14.09.77
(23) Alkupaivä — Giltighetsdag	14.09.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	16.03.78
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.11.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 15.09.76
24.08.77 USA(US) 723345, 826901

- (71) J.M. Huber Corporation, Navesink & River Road, Locust, New Jersey, USA(US)
(72) Satish Kumar Wason, Churchville, Maryland, USA(US)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Hammastahnassa käytettävä hankausainekoostumus ja menetelmä sen valmistamiseksi - Slipmedelskomposition för användning i tandkräm och förfarande för framställning av denna

Keksintö koskee hammastahnassa käytettävää hankausainekoostumusta, joka estää fluoridin aiheuttaman vuoraamattoman alumiiniputkilon syöpymisen ja tahrautumisen, sekä menetelmää tällaisen hankauskoostumuksen valmistamiseksi.

Markkinoilla on nykyään yleisesti ottaen kahdentyyppisiä hampaanpuhdistusaineita, jotka voidaan kuvata läpikuultamattomiksi ja kirkas-geeliseksi hampaanpuhdistusaineyhdistelmiksi.

Näitä kumpaakin edellä esitettyä hampaanpuhdistusainetta markkinoidaan kahtena laatuna:

- A. Kosmeettisena tyyppinä
B. terapeuttisena tyyppinä.

Kosmeettistyyppinen hammastahna ei sisällä fluoridia ja on tarkoitettu hampaan valkaisuun ja kirkastamiseen. Sensijaan terapeutinen hammastahna sisältää fluoridia hammasmätää estävänä aineena.

Terapeuttiset hampaanpuhdistusaineyhdistelmät, kuten hammas-tahnat, sisältävät tavallisesti terapeuttista fluoridiainetta, kuten stannofluoridia, monofluorifosfaattia tai näiden johdannaisia, sekä kiilloittavia aineita, kostuttavia aineita ja muita aineita. Nämä yhdistelmät pakataan tavallisesti alumiini- tai muoviputkiloihin kaupallista markkinointia varten. Yleensä on edullista käyttää alumiiniputkiloita, mutta on havaittu, että kun tällaiset hammastahnayhdistelmät sisältävät terapeuttista fluoridi-yhdistettä, tapahtuu vuoraamattoman alumiiniputkilon sisuksen kanssa reaktio, niin että aiheutuu tahriutumista tai muuta syövyttävää vaikutusta ilmeisesti jonkun reaktion tai alumiinipinnan ja muiden hammastahnassa olevien aineiden yhteensopimattomuuden vaikutuksesta. Tämä yhteensopimattomuus ilmenee kaasun kehittymisenä, putkilon paisumisena, syöpymisenä ja mustina tahroina vuoraamattoman alumiinisäiliön sisäpinnalla. Tästä johtuen normaali käyttö markkinoitaessa nykyään terapeuttisia hammastahnoja on ollut vuorata alumiiniputkilo muovilla, lakalla tai muulla aineella, mikä sentähden olennaisesti lisää hammastahnin pakkaus- ja markkinointikustannuksia.

Monia yrityksiä on tehty tämän ongelman ratkaisemiseksi, koska vuoraamattomat alumiiniputkilot ovat käytössä taloudellisempia ja ovat yleensä painoltaan kevyempiä kuin vuoratut putkilot. Esimerkiksi US-patenteissa 3 662 060 ja 3 624 199 esitetään yhdistelmiä, joilla väitetään tämä ongelma voitettavan. Lisäksi US-patentissa 3 678 155 esitetään, että monofluorifosfaatti-ionit estävät lakkaamattomien alumiiniputkiloiden syöpymisen, kun hammastahna sisältää jauhettuja alfa-aluminiumoksidi-trihydraatteja hankaavana aineena. Myös US-patentissa 3 864 471 esitetään hampaanpuhdistusaineyhdistelmä, joka sisältää monofluorifosfaattia ja kiilloitusainetta, joka sisältää maa-alkalimetallikarbonaattia ja liukenematonta alkalimetallifosfaattia, aluminiumoksidia tai näiden seoksia, syöpymisen vähentämiseksi vuoraamattomissa alumiinisäiliöissä.

Esillä olevan keksinnön avulla on voitu eliminoida tai ainakin vähentää tunnettuihin hampaanpuhdistusyhdistelmiin liittyviä ongelmia.

Keksinnön mukaiselle hankausainekoostumukselle on tunnusomaista, että se pääasiallisesti koostuu piidioksidista, jota on käsitelty vesiliukoisella, maa-alkalimetalliyhdisteellä niin, että läsnä on noin 168-7000 ppm maa-alkalimetallia, jolloin piidioksidihankausaineen RDA-arvo on 200-400 ja piidioksidi on amorfista saostettua piidioksidia, natriumalumosilikaattia, piidioksidikserogeeliä tai niiden seosta, ja että käytettäessä hankausaineena amorfista, saostettua piidioksidia se on valmistettu saostamalla siten, että alkalimetallisilikaattiliuos hapotetaan mineraalihakolla alkalimetallisulfaatin läsnäollessa, saostunut märkä kakkku eristetään ja märkää kakkua käsitellään maa-alkalimetalliyhdisteellä.

Keksintö koskee myös menetelmää edellä kuvatun hankausainekoostumuksen valmistamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että käytettäessä piidioksidina amorfista, saostettua piidioksidia, muodostetaan vesiliuos, joka sisältää alkalimetallisilikaattia, jonka $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ -moolisuhde, jossa X on alkalimetalli, on noin 2,0-2,7, ja alkalimetallisulfaattia reaktiolämpötilassa noin 66-83°C, hapotetaan vesiliuosmineraalihakolla sekoittaen jatkuvasti kunnes piidioksidi on saostunut pääasiallisesti täydellisesti pH-arvossa noin 8,0-10,4, jatketaan sen jälkeen mineraalihapon lisäämistä kunnes pH on 6,0 tai alempi, käsitellään noin 10-30 minuuttia lämpötilassa, joka on 10-30°C korkeampi kuin reaktiolämpötila, suodatetaan saatu liete ja pestään kiinteä tuote tuoreella vedellä, lietetään uudestaan saatu märkä kakku veteen ja lisätään siihen sekoittaen ympäristön lämpötilassa riittävä määrä vesiliukoista maa-alkalimetalliyhdistettä, niin, että määrässä kakussa on läsnä noin 168-7000 ppm maa-alkalimetallia, laskettuna lietteestä talteensaatavasta kuivasta tuotteesta, sekoitetaan saatua seosta, jotta metalli tarttuisi hyvin piidioksidin pinnalle, ja kuivataan ja otetaan talteen hankausainekoostumus.

On havaittu, että vuoraamattomien terapeuttista hampaanhoitokoostumusta sisältävien alumiiniputkiloiden syöpymisongelmasta

vältytään, kun hankausainekoostumukseen lisätään tietty määrä maa-alkalimetallia. Maa-alkalimetalli, jota tässä keksinnössä erikoisesti tarkoitetaan, on kalsium, mutta voidaan käyttää myös magnesiumia tai strontiumia. Kalsium on edullinen helpon saatavuutensa, halpuutensa ja helppoutensa takia yhdistää hampaanpuhdistusaineeseen. Metallia voidaan lisätä hankausainekoostumukseen missä tahansa pääasiallisesti vesiliukoisessa muodossa, kuten nitraattina, oksidina, hydroksidina tai kloridina. Kaikkein edullisimmat aineet lisättäviksi hankausainekoostumukseen ovat kalsiumnitraatti, kalsiumoksidi, kalsiumhydroksidi ja kalsiumkloridi. On kuitenkin huomattava, että voidaan käyttää myös orgaanisia suoloja, kuten kalsiumasetaattia, kalsiumformiaattia jne. Vastaavia strontium- ja magnesium-suoloja voidaan myös käyttää. Käytettävälle maa-alkalimetallisuolalle asetettava ainoa rajoitus on, että se on oleellisesti liukoinen ja että se ei aiheuta ongelmia yhdistelmien turvallisuudelle ja pysyy syöpymistä vastustavana.

Hampaanpuhdistus- ja muita hammastahnayhdistelmiä, jotka sisältävät oleellisia määriä kalsiumsuoloja, tunnetaan esim. US-patentista 3 864 471 joissa on (40-50 % kalsiumkarbonaattia) ja US-patentista 3 624 199 (20-75% kalsiumkarbonaattia). Kalsiumkarbonaatti on kuitenkin yleensä liukenematon eikä se pysty tehokkaasti estämään putkilon syöpymistä.

Myös DE-patenttijulkaisusta 547 129 tunnetaan bariumkloridia sisältävä hankausainekoostumus. Mainittu koostumus sisältää kuitenkin huomattavasti enemmän metallia kuin nyt kuvattu hankauskoostumus, joka sisältää hyvin pieniä määriä maa-alkalimetalliyhdistettä. Jäljempänä esitetyt esimerkit osoittavat, että käytettävä maa-alkalimetallimäärä reaktiossa piidioksidin kanssa on kriittinen. Maa-alkalimetallin maksimipitoisuus on 7 000 ppm ja se vastaa määrää, joka on aivan toista suuruusluokkaa kuin DE-julkaisussa mainittu määrä.

Keksinnön mukaisessa hankausainekoostumuksessa käytettäviä piidioksiedeja valmistaa J.M. Huber Corporation ja niitä on kuvattu esimerkiksi US-patenteissa 3 960 586 ja 3 928 541. Kyseessä olevia piidioksiedeja on käsitelty maa-alkalimetallisuolalla maa-

alkalimetalli-ionien tuottamiseksi koostumukseen. Näissä patenteissa selitetyt tuotteet ovat piihapon tai silikonihapon dioksidipigmenttejä, jotka on valmistettu hapottamalla alkali-metallisilikaattia, kuten natriumsilikaattia, hapolla, kuten rikkihapolla elektrolyyttisuolan, kuten natriumsulfaatin läsnäollessa. Saostuneita piihappoja, jotka on saatu reaktiossa, jossa sulfaatti on välttämätön reagoiva aine, voidaan kuvata sulfaattinestetuotteiksi. Saostetun piidioksidin valmistuksen jälkeen määrän kakun muodossa ja sen pesun jälkeen, se lietetään uudestaan veteen ja käsitellään liukoisella maa-alkalimetallisuolalla, kuten kalsiumhydroksidilla, kalsiumoksidilla, kalsiumnitraatilla tai kalsiumkloridilla riittävässä määrissä antamaan mukaan tarpeellinen määrä maa-alkalimetalli-ioneja suoraan piidioksidiin. Piidioksidin reaktio maa-alkalimetallin kanssa saatetaan tapahtumaan ympäristön lämpötilassa sekoittaen. Lisättyjen maa-alkalimetalli-ionien määrän tulee olla riittävä antamaan vaadittava määrä maa-alkalimetalli-ioneja hankausainekoostumukseen.

Piidioksidikoostumukset antavat hyvät puhdistusominaisuudet RDA-arvoilla 200-400. (RDA - Grabbenstetter et al. Jour., of Dental Research, 37, 1060, 1958).

Keksinnön mukaisesti käytettäviä piidioksidgeja valmistetaan edullisesti syöttämällä 3-15 paino-% alkalimetallisulfaatin vesiliuosta, edullisesti natriumsulfaattia, reaktoriin ja lisäämällä alkalimetallisilikaattiliuosta, edullisesti natriumsilikaattiliuosta, reaktoriin pH-arvon n. 8-10,4 saavuttamiseksi. Tästä on seurauksena alkalimetalli-silikaatin esipolymeroituminen. Vesipitoisen natriumsilikaattiliuoksen silikaattipitoisuuden tulisi olla n. 10-25 paino-%, ja edullisesti 18-22 paino-%, ja koostumukseltaan parhaita tuloksia varten sen tulisi olla $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,6 \text{SiO}_2$. Vesiliuoksen lämpötila nostetaan sitten n. $66-83^\circ\text{C}$ lämpötilaan ($150-180^\circ\text{F}$) ja jatkuvasti sekoittaen seos hapotetaan lisäämällä mineraalihapon vesiliuosta, jonka pitoisuus on n. 10-25 paino-%, pääasiallisesti pysyvään pH-alueeseen väliltä n. 8,0-10,4. Edullisesti mineraalihappo ja alkalimetallisilikaatti lisätään samanaikaisesti, kuten on kuvattu US-patentissa 3 960 586. Emäksisesti saostetun piidioksidin valmistusta on kuvattu US-patenteissa 3 960 586

ja 3 928 541. Mineraalihappo on edullisesti rikkihappo ja sen on todettu antavan parhaat tulokset kuten US-patentissa 3 960 586 on todettu, mutta myös muita hapettavia aineita, kuten typpihappoa, fosforihappoa, kloorivetyhappoa, hiilivetyhappoa jne. voidaan käyttää. Aika, jonka alkalimetallisilikaatti ja/tai rikkihappo lisätään reaktoriin, voidaan ennalta määrätä ja se riippuu yleensä reaktorin tilavuudesta sekä siitä, kuinka reaktori tilavuutta ja reaktorin sekoitusta sekä lämpötilaa voidaan säätää. Kun lisäykset on saatettu loppuun jatketaan hapottamista kunnes lietteen pH laskee alle n. 6,0 ja edullisesti välille n. 4,8-5,0. Saatu liete on reaktioväliaineessa oleva piidioksidi.

Sen jälkeen, kun on päästy pH 6,0:aan, lietettä kuumentaan 10-30 minuutin ajan lämpötilassa, joka on 10-30°C reaktiolämpötilan yläpuolella ja reaktio-pH-arvoa säädetään taas tarpeen mukaan. Saatu liete suodatetaan ja pestään sitten lisävedellä mahdollisen reaktiosivutuotteen, kuten natriumsulfaatin poistamiseksi, jota voi olla piidioksidituotteessa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä, määrän piidioksidikakun suodatus- ja pesuvaiheessa materiaalia käsitellään maa-alkalimetalli-ioneilla. Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti märkä pesetty suodatuskakku lietetään uudestaan omaan veteensä tai uuteen veteen ympäristön lämpötilassa sekoittaen. Ollessaan sekoituksenalaisena tätä lietettä käsitellään sitten riittävällä määrällä maa-alkalimetalli-ioneja ja edullisesti kalsium-ioneja, pääasiallisesti liuokoisen suolan muodossa antamaan 168-7000 ppm maa-alkalimetalli-ioneja, laskettuna määrän kakun kokonaiskuiva-ainepitoisuudesta.

Lisättävä maa-alkalimetalli-ioni on edullisesti kalsium-ioni helpon saatavuutensa ja halpuutensa vuoksi sekä sen vuoksi, että sen yhdistäminen silikonidioksidiin on helppoa. Kalsium-ionit voidaan yhdistää silikonidioksidiin missä tahansa pääasiallisesti vesiliukoisessa muodossa, kuten nitraattina, oksidina, hydroksidina tai kloridina, kalkin tai kalsiumhydroksidin ollessa edullisia. Tässä tulisi käyttää elintarvikelaatua olevia suoloja. Liuokoisella suolalla tarkoitetaan, että mitä tahansa kohtuullisesti liukoista kalsiumin suolaa voidaan käyttää, koska tärkeänä on ainoastaan saada hyvin pieniä määriä kalsium-ioneja seokseen. Myös orgaanisia suoloja, kuten kalsiumasetaattia, kaliumformiaattia

jne. voidaan käyttää. Voidaan käyttää myös vastaavia maa-alkaliliuokan strontium- ja magnesiumsuoloja. Lisättävälle maa-alkalimetallisuolalle ovat ainoat rajoitukset, että se on riittävän vesiliukoinen luovuttaakseen ioneja, että siihen ei liity mitään turvallisuusongelmia valmistettavissa hammastahnayhdistelmissä ja että se on fluoridin kanssa yhteensopiva.

Maa-alkalimetalli-ionilla suoritettua käsittelyä jälkeen lietekakkua sekoitetaan voimakkaasti 10-20 minuuttia, edullisesti 15 minuuttia, jotta tehokas määrä maa-alkalimetallia sitoutuksi piidioksidin pinnalle. Saatua tuotetta suodatetaan, ja ruiskukuivataan, edullisesti tulolämpötilassa 483°C (900°F) ja poistolämpötilassa 122°C (250°F) kuten alalla on tunnettua ja sen jälkeen jauhetaan haluttuun hienousasteeseen.

Saostettujen amorfisten piidioksidien ominaisuudet ovat edullisesti seuraavat:

Öljyabsorptio - poisraaputusmenetelmä (ml/100 g)	= 80-120
BET pinta-ala (m^2/g)	= 75-325
MSA keskimääräinen aggregaattikoko (mikroneja)	= 1-10
Irtotiheys (kg/m^3)	= 160-480

Voidaan myös käyttää muuntotyyppejä piidioksidi-kiilloitusaineita, kuten kserogeelejä, joillaisia on kuvattu US-patentissa 3 538 230. Kaupallisesti saatavia kserogeelejä, kuten Syloid 63, joita valmistaa Davison Division of W.R. Grace & Co., voidaan käyttää yhdessä kalsium-ionien tai maa-alkalimetalli-ionien kanssa tai esikäsiteltyinä kalsiumioneilla tai maa-alkalimetalli-ioneilla, kuten edellä on kuvattu. Myös natriumalumosilikaatti-kiilloitusaineita voidaan käyttää yhdistämällä ne vaikuttavien määrien kanssa maa-alkalimetallia, kuten edellä on kuvattu.

Kuten alalla on tunnettua voi hampaanpuhdistusaine sisältää esim. kostuttavia aineita ja sideaineita antamaan hampaanpuhdistusaineelle tasaisen rakenteen ja hyvän juoksevuuden. Hammastahnojen koostumukset ovat hyvin tunnettuja ja niitä on esitetty esimerkiksi US-patenteissa 2 994 642 ja 2 538 230 ja lukuisissa muissa julkaisuissa. Lisäksi on hampaanpuhdistuskoostumuksia yksityiskohtaisesti kuvattu US-patentissa 3 726 961.

Käyttäen keksinnön mukaista hankausainekoostumusta voidaan valmistaa erilaisia hampaanhoitovalmisteita, kuten nesteitä, jauheita, tahnoja ja hammasvoiteita. Hammasvoiteet ovat vaikeimmin sekoitettavissa sikäli, että ne vaativat kiilloitusaineen, kostutusaineen, veden side-

aineen, säilöntäaineen, puhdistusaineen, mausteaineen, makeuttamisaineiden ja terapeuttisten aineiden huolellisen tasapainoittamisen hyvän homogeenisen tahnan valmistamiseksi.

Useimmissa hammasvoidevalmisteissa käytetään jotakin tavallista fosfaattiaainetta kiilloitusaineena. Esimerkkejä fosfaattikiilloitusaineista ovat dikalsiumfosfaatti, vedetön dikalsiumfosfaatti, trikalsiumfosfaatti, termisesti konvertoitu dikalsiumfosfaatti ja liukenematon natriummetafosfaatti. Hampaanhoitovalmisteisiin lisättyjen fosfaattiaineiden määrät vaihtelevat n. 5 %:sta 60 paino-%:iin.

Eniten käytettyjä kostutusaineita hammastahnassa ovat glyseriini ja sorbitoli. Propyleeniglykolia käytetään myös hyvin pienissä määrissä ja rajoitetusti. Kostutusaineen päätehtävänä nestefaasin osana on ylläpitää kosteus, joka antaa hyvän rakenteen ja ylläpitää miellyttävää kirkasta ulkonäköä kun tahna altistetaan ilmalle.

Käytetyn sideaineen tehtävänä on estää neste- ja kiinteiden faasien toisistaan erottuminen. Tavallisimmin käytettyjä sideaineita ovat merilevä-kolloidit ja selluloosan synteettiset johdannaiset, erityisesti Carrageenan ja natriumkarboksimeetyyliselluloosa. Myös muita, kuten hartseja, on käytetty. Myös näiden sideaineiden yhdistelmiä on käytetty.

Koska orgaanisten sideaineiden luonnolliset tai synteettiset vesidispersiot joutuvat alttiiksi mikrobiselle homehtumiselle, lisätään suhteellisen pieniä määriä säilöntäaineita tahnaan. Esimerkkejä teollisuudessa käytetyistä säilöntäaineista ovat parahydroksyylibentsoaattien esterit.

Puhdistusaineiden tehtävänä hammasyhdistelmissä on aikaansaad suurempi puhdistusvaikutus, mikä aiheutuu pintajännityksen alenemisesta ja saippuavaahtoutumisesta suussa. Käyttökelpoisia puhdistusaineita ovat natrium-N-lauryyli-sarkosinaatti, natriumlauryylisulfaatti, sulfokulauraatti, natrium-alkyyli-sulfoasetaatti ja natrium-dioktyyli-sulfosukkinaatti. Koska hammastahnan maustaminen todennäköisesti edustaa suurinta yksittäistekijää käyttäjän hyväksymisen kannalta, on erityisesti kiinnitetty huomiota olennaisten öljyjen tasapainotettujen sekoitusten valintaan. Näitä käytetään harvoin, jos koskaan, pelkästään. Yhdistelmiä päämausteista ovat talvikki, piparminttu ja sassafrasöljy ja niitä käytetään sekundääristen öljyjen, kuten jamaikanpippuriöljyn, neilikkaöljyn ja anisöljyn kanssa.

Sakkariinia ja natriumsyklamaattia käytetään laajalti parantamaan hammastahnan makua ja antamaan sille parantuneita makuominaisuuksia. Synteettisiä makeutusaineita voidaan käyttää yhdistelmänä optimimakeuden saavuttamiseksi ja jälkimaun poistamiseksi. Niiden halutut ominaisuudet saavutetaan hyvin alhaisilla pitoisuuksilla ja niinmuodoin niillä on mitätön vaikutus hammastahnan konsistenssiin.

Koska vesi on näin tärkeä aineosa, on tärkeätä pysyvien hammastahnayhdistelmien muodostamiseksi käyttää pääasiallisesti puhdasta vettä niissä. Yleisen käytännön mukaisesti poistetaan suolat käytettävästä vedestä.

Keksinnön mukainen hankausainekoostumus on käyttökelpoinen kaikissa terapeuttisissa hampaanpuhdistusaineyhdistelmissä, jotka sisältävät alkalimetallifluorideja, kuten natriumfluoridia, natriummonofluorifosfaattia, stannofluoridia, jne.

Yleensä tällaiset hampaanpuhdistusaineet sisältävät n. 5-50 paino-% kiilloitusainetta, enintään 1 paino-% fluoridipitoista terapeuttista yhdistettä, 30-40 paino-% de-ionisoitua vettä, lopun ollessa nestemäisessä faasissa olevia kantaja-aineita, kuten glyseriiniä, sorbitolia jne.

Käytettävän maa-alkalimetallimäärän suhteen, on huomattava, että julkaisussa Degussa Technical Bulletin no. 49 on esitetty "Aerosil 200"-kiilloitusaineen käyttö liituhammastahnoissa ja tämän julkaisun sivulla 8 on esitetty, että hammastahnoissa, jota sisältävät halvempaa kiilloitusainetta, liitua, "Aerosil 200":n käyttö on edullista sikäli, että halvempia lakkaamattomia alumiiniputkiloita voidaan käyttää, koska syöpymissuoja saadaan lakkaamattomissa alumiiniputkiloissa aikaan pienien liukenemattomien kaliumsilikaattimäärien avulla, jotka saadaan ko. yhdistelmästä. Vaaditaan vähintään 1 % "Aerosil 200". Kuitenkin saman julkaisun sivulla 8 todetaan, että vaikka on käytettykin "Aerosil":iä, ei ole mahdollista saavuttaa tehokasta syöpymissuojaa käsittelemättömille alumiiniputkiloille, kun hammastahnayhdistelmät sisältävät fluoria monofluorinatriumfosfaatin muodossa. Kuitenkin julkaisun sivulla 8 todetaan myös, että kun käytetään 3-5 paino-% Light Hydrated Alumina W-16 yhdistettynä fluoridia sisältävään hammastahnaan, saavutetaan suojaa syöpymistä vastaan. Vastoin tämän tek-

nillisen julkaisun oppeja on nyt havaittu, että fluoria sisältäviä hammastahnoja voidaan pakata vuoraamattomiin alumiiniputkiloihin, jos mukana on tietty määrä maa-alkalimetalli-iona.

On huomattava, että kaikki piidioksidi-tuotteet ja raaka-aineet sisältävät satunnaisia määriä kalsiumia. Esimerkiksi kserogeeleissä joita myydään nimellä Syloid 63, ilmoitetaan 0,01 % kalsiumia olevan läsnä kalsiumoksidina. Tämä vastaa 0,007 % kalsiumia eli 70 ppm Syloid 63:ssa. Koska kuitenkin enintään 35 paino-% piidioksidi-tuotteita voidaan yhdistää hammastahnayhdistelmiin, tämä osoittaa, että luontaisesti, saadut hampaanpuhdistusaineet voivat sisältää ainoastaan 0,0035 % kalsiumoksidia eli 25 ppm kalsiumia, mikä on riittämätön määrä suojaamaan syöpymiseltä. On myös huomattava, että J.M. Huber Corporation'In saostetuilla edellä kuvatuilla piidioksideilla on taipumus kerääntyä tai reagoida kalsium-ionien kanssa, mikä tekee nämä tuotteet erittäin halutuiksi yhdistettäväksi sopivan määrän kanssa kalsium-iona ja lisättäväksi hammastahnoihin, koska piidioksidit myös antavat erinomaisia hankausominaisuuksia hammastahnayhdistelmille.

Keksinnön mukaista hankausainekoostumusta käytetään hampaanpuhdistusaineissa n. 15-30 paino-%. Sentähden niiden tulisi sisältää vähintään 168 ppm kalsiumia 30 %:n väkevyydessä ja 336 ppm 15 paino-%:n väkevyydessä antaakseen vähimmäismäärät kalsiumia. Ne voivat kuitenkin sisältää jopa 7000 ppm kalsiumia.

Seuraavat spesifiset esimerkit valaisevat keksintöä. Eri aineosien määrät on laskettu painon mukaan ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkkejä

Seuraavissa esimerkeissä hammastahnayhdistelmät valmistettiin ja niitä verrattiin kaupallisiin tuotteisiin sekä vertailutuotteisiin. Arvosteltaessa hammastahnayhdistelmiä käytettiin asteikko putkilon sisäseinämän arvostelemiseksi määrittämään onko tapahtunut tahriintumista tai syöpymistä. Asteikkoa varten jokainen yhdistelmä valmistettiin ja ikäytettiin 49°C:ssa 9 viikkoa. Liuoksen fluoridi-ionin prosentti ja putkilon yhteensopivuusarvot määritettiin jaksottaisesti 9-viikkoisen varastoimisajanjakson aikana. Tässä tutkimuksessa jokainen 3 viikkoa ikäytysolosuhteissa (49°C) vastaa n. yhtä vuotta ikäytystä huoneen lämpötilassa.

Tutkimusten aikana yhdistelmiä sisältävät vuoraamattomat putkilot avattiin jaksottaisesti ja tutkittiin sisäseinämän tahriutumisen kautta syöpymisen suhteen. Seuraavaa merkkiselitystä käytettiin yhdistelmien putkiominaisuuksien arvostelemiseksi.

<u>Arvostelu</u>	<u>Putken sisäseinämä</u>
10	seinämässä ei ilmaa, ei seinämän värjäytymistä
8-9	seinämässä ei ilmaa, kevyt harmaa tahrautuma seinämässä
6-7	ilmaa seinämässä, kevyttä harmaata tahrautumista seinämässä
4-5	ilmaa seinämässä, harmaata tahriutumista seinämässä
2-3	ilmaa seinämässä, tummanharmaata tahrautumista seinämässä
1	ilmaa seinämässä, mustaa tahrautumista ja pistesyöpymistä seinämässä

Kaikissa seuraavissa esimerkeissä maa-alkalimetalli oli kalsium ja sitä lisättiin liuokoisena kalsiumnitraattina antamaan kussakin yhtistelmässä ilmaistu määrä kalsiumia.

Esimerkit 1-4

Hampaanpuhdistusaineyhdistelmiä, joissa kalsiumia lisättiin hammastahnaan

Seuraavat hampaanpuhdistusaineyhdistelmät valmistettiin matalarakenteisella piidioksidikiilloitusaineella ja yhdistelmään lisättiin tietty määrä kalsiumia antamaan putkilon kanssa yhteensopivat ominaisuudet.

	<u>Esimerkit 1-4</u>			
	<u>Yhdistelmä</u>			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Natriummonofluorifosfaatti	0.76	0.76	0.76	0.76
matalarakenteinen piidioksidi	30.00*	29.970	29.941	29.587
kalsiumia vesiliuoksena	0.00	0.0295	0.059	0.413
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **				
glyseriini	23.00	23.00	23.00	23.00
natriumkarboksimeetyyli	1.30	1.30	1.30	1.30
selluloosa				
hydrattu aluminiumoksidi	1.00	1.00	1.00	1.00

Esimerkit 1-4 (jatkoa)Yhdistelmä

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
natriumlauryylisulfaatti	2.00	2.00	2.00	2.00
natriumbentsoaatti	0.50	0.50	0.50	0.50
natriumsakkariini	0.20	0.20	0.20	0.20
mauste	0.90	0.90	0.90	0.90
vettä (deionoitua)	<u>lopun</u>	<u>lopun</u>	<u>lopun</u>	<u>lopun</u>
	100.00	100.00	100.00	100.00

* matalarakenteinen piidioksidi sisältää 5 ppm kalsiumia

** konversiokerroin kalsiumnitraatti. $4H_2O$:lle kalsiumiksi on 5,9 $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$:n molekyylipaino on 236. Kalsiumin atomipaino on 40. Siten 236 osaa kalsiumnitraatti. $4H_2O$ antaa 40 osaa kalsiumionia, tai $236/40$ tai 5,9 osaa kalsiumnitraatti. $4H_2O$, mikä vastaa yhtä osaa kalsiumia A:

Yhdistelmissä 2, 3 ja 4 lisättiin kalsiumnitraatti. $4H_2O$ hampaanpuhdistusaineyhdistelmään niin, että se vastasi kalsiummäärää 0,0295/5,9 tai 50 ppm (0,005 %); 100 ppm (0,01 %) ja 700 ppm (0,07 %). Vastaavasti putkilon kanssa yhteensopivuusarvot näitä esimerkkejä varten on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1Putkilo-ominaisuuksien arvostelu - 49°C:een ikäytystutkimus

<u>Yhdistelmä</u>	<u>Viikko</u>				
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>
1	10	4	3	3	1
2	10	10	10	10	10
3	10	10	10	10	10
4	10	10	10	10	10

Edellä esitetyistä koetuloksista käy ilmi, että yhdistelmä 1 ei ollut hyväksyttävä yhteensopivuusominaisuuksiltaan putkilon kanssa, koska se ei sisältänyt pienintä ratkaisevaa määrää kalsiumia terapeuttisessa hampaanpuhdistusaineyhdistelmässä.

Esimerkit 5-8

Valmistettiin seuraavat hampaanpuhdistusaineyhdistelmät, joissa kussakin natriummonofluorifosfaatti-pitoisuus on samanarvoinen 0,1 %:n kanssa fluoridi-ionia.

<u>Yhdistelmä</u>		<u>Osia</u>		
Natriummonofluorifosfaatti	0.76	0.76	0.76	0.76
matalarakenteinen piidioksidi	30.00(A)	30.00(B)	30.00(C)	30.00(D)
glyseriini	23.00	23.00	23.00	23.00
natriumkarboksimeetyli-				
selluloosa	1.30	1.30	1.30	1.30
hydrattu aluminiumoksidi	1.00	1.00	1.00	1.00
natriumlauryylisulfaatti	2.00	2.00	2.00	2.00
natriumbentsoaatti	0.50	0.50	0.50	0.50
natriumsakkariini	0.20	0.20	0.20	0.20
mauste	0.90	0.90	0.90	0.90
vesi (deionoitu)	<u>40.34</u>	<u>40.34</u>	<u>40.34</u>	<u>40.34</u>
Yhteensä	100.00	100.00	100.00	100.00

(A) yhdistelmän 5 matalarakenteinen piidioksidi sisälsi 5 ppm kalsiumia

(B) yhdistelmän 6 matalarakenteinen piidioksidi sisälsi 168 ppm kalsiumia

(C) yhdistelmän 7 matalarakenteinen piidioksidi sisälsi 406 ppm kalsiumia

(D) yhdistelmän 8 matalarakenteinen piidioksidi sisälsi 688 ppm kalsiumia.

Esimerkeissä 5, 6, 7 ja 8 käytettyjen matalarakenteisten piidioksidien ominaisuuksia kuvattiin seuraavin ominaisyhdistelmin:

öljyabsorptio - poisraaputusmenetelmä (ml/100 mg) = 80-120

BET pinta-ala (m^2/g) = 75-325

MSA keskimääräinen aggregaattikoko (mikroneja) = 1-10

Irtotilavuuspaino (naulaa/kuutiojalka) = 10-30

Yhdistelmien 5, 6, 7 ja 8 kalsiumilla käsitellyt matalarakenteiset piidioksidit valmistettiin seuraavalla menetelmällä:

Kuivaa natriumsulfaattia lisättiin 10,0 gallonaan vettä 200 gallonan reaktorissa niin, että natriumsulfaatti-pitoisuus reaktioväliaineessa oli 10 %. Reaktioväliaineen pH asetettiin arvoon 9,0 lisäämällä natriumsilikaattia. Reaktiolämpötila oli 65°C (150°F). Natriumsilikaattiliuoksen $SiO_2 \cdot Na_2O$ moolisuhde oli 2,5 ja pitoisuus 2,0 naulaa/gallona. Natriumsilikaattia lisät-

tiin reaktioväliaineeseen 4 minuutin ajan. Tässä kohdassa natriumsilikaatin lisääminen lopetettiin ja lisättiin rikkihappoa, jonka väkevyys oli 11,4 %, reaktioväliaineeseen, kunnes saavutettiin 9,0 pH. Tässä vaiheessa natriumsilikaattiliuos ja rikkihappoliuos lisättiin samanaikaisesti 35 minuutin aikana. 35 minuutin silikaattilisäyksen jälkeen silikaatin lisääminen keskeytettiin ja hapon lisäämistä jatkettiin, kunnes lietteeseen saatiin pH-arvo 5,5. Seosta uutettiin 77°C:ssa (170°F) 20 minuutin ajan ja saatu märkä kakku otettiin talteen ja pestiin.

Märkä kakku jaettiin sitten neljäksi eri osaksi ja käsiteltiin seuraavan menetelmän mukaisesti.

Jokainen erä pestystä suodatuskakusta lietettiin sitten uudestaan lisäämättä vettä ympäristön lämpötilassa ja sekoittaen. Sekoituksen alaisena lietettä käsiteltiin riittävällä määrällä Codex grade (U.S. elintarvikepuhdistusaste) hydratoidulla kalkilla (kalsiumhydroksidilla) antamaan yhdistelmissä 5, 6, 7 ja 8 kuvattu kalsium-ionikäsittelymäärä. Kalsiumhydroksidin määrä laskettiin kuivan määssä kakkutilassa olevan kiinteän tuotteen talteenotettavasta määrästä. Käsittelyn jälkeen kalsium-ionilla kakkulietettä sekoitettiin voimakkaasti 15 minuuttia antamaan kalsium-ionikäsittelyn tehokas määrä silikonidioksidihankausaineen pinnalle. Jokainen saatu tuote ruiskukuivataan sitten 483°C:een sisääntulolämpötilassa ja 122°C:een ulosmenolämpötilassa, jauhetaan ja arvostellaan.

Yhdistelmiä 5, 6, 7 ja 8 ikäytettiin 49°C:ssa 9 viikkoa ja yhteensopivuusarvot putkilon kanssa määritettiin jaksottain 9-viikkoisen stabiilin varastoinnin aikana. Tulokset putkilon kanssa yhteensopivuusominaisuuksista on koottu seuraavaan taulukkoon 2.

Taulukko 2

Putkilo-ominaisuuksien arvostelu - 49°C:een ikäytystutkimus

<u>Yhdistelmä</u>	<u>Viikkoja</u>				
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>
5	10	4	3	3	1
6	10	10	10	10	10
7	10	10	10	10	10
8	10	10	10	10	10

Taulukosta 2 nähdään, että hampaanpuhdistusaineyhdistelmä 5 aiheutti voimakasta mustatahriintumista ja syöpymistä putkilon seinämään 9 viikon ikäytymistutkimuksen aikana. Yhdistelmät 6, 7 ja 8 olivat pysyviä ja niillä oli erittäin hyvät yhteensopivuusominaisuudet putkilon kanssa. Niinpä on selvää, että kun piidioksidi-kiilloitusaine sisältää pienimmän kriittisen määrän kalsiumia, se ei syövytä vuoraamattomia alumiiniputkiloita.

Esimerkit 9-11

Xerogel-terapeuttisten hampaanpuhdistusaineiden stabilointi kalsiumilla

Valmistettiin terapeuttisia hampaanpuhdistusaineita käyttäen Xerogel-kiilloitusaineita. Kaikki yhdistelmät sisälsivät tunnetun määrän kalsiumioneja (lisättyinä vesiliuukoisena kalsiumnitraattina), lukuunottamatta yhdistelmää 9. Yhdistelmät valmistettiin tavanomaiseen tapaan ja pakattiin vuoraamattomiin alumiiniputkiloihin. Kaikki eri aineosat oli otettu painon mukaan, ellei toisin ole ilmoitettu.

Valmistettiin seuraavat hampaanpuhdistusaineyhdistelmät. Natriummonofluorifosfaattisisältö kussakin yhdistelmässä vastasi 0,1 % fluoridi-iona.

Yhdistelmä

	<u>Osia</u>		
	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Glyseriini (99,5-%:nen liuos)	22.00	22.00	22.00
natriumbentsoaatti	0.50	0.50	0.50
natriumsakkariini	0.20	0.20	0.20
CMC-7 MF	1.00	1.00	1.00
natriummonofluorifosfaatti	0.76	0.76	0.76
vesi (deionoitu)	36.54	36.54	36.54
Xerogel (Syloid 63)	35.00	34.82	34.70
hydratoitu aluminiumoksidi	1.00	1.00	1.00
TiO ₂	0.50	0.50	0.50
natriumlauryylisulfaatti	1.50	1.50	1.50
kalsiumnitraatti . 4H O ₂ *	0.00	0.18	0.30
mauste	1.00	1.00	1.00

* 0,18 % ja 0,30 % kalsiumnitraatti/ $4H_2O$ yhdistelmissä 10 ja 11 vastaavat 0,18/5,9 tai 0,03 % kalsiumia (300 ppm kalsiumia) ja 0,30/5,9 tai 0,05 % kalsiumia (500 ppm kalsiumia).

On huomattava, että esimerkin 9 yhdistelmä ei sisältänyt kalsiumia. Putkilo-ominaisuudet määritettiin, kun hampaanpuhdistusainetta oli ikäytetty $49^{\circ}C$:ssa 9 viikkoa ja arvosteltiin 1, 3, 6 ja 9 viikon väliajoin. Seuraavassa taulukossa 3 on esitetty syöpymisen tai tahriutumisen aste vuoraamattomissa alumiiniputkiloissa.

Taulukko 3

Putkilon yhteensopivuusominaisuudet - $49^{\circ}C$:n ikäytystutkimuksen jälkeen

<u>Yhdistelmä</u>	<u>Viikkoja</u>				
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>
9	10	7	6	6	5
10	10	10	10	10	10
11	10	10	10	10	10

Taulukon 3 arvoista käy selvästi ilmi, että esimerkkien 10 ja 11 yhdistelmillä on erinomaiset putkiloonsopivuusominaisuudet. On huomattava, että 10:n arvostelu ei merkitse värjäytymistä vuoraamattomassa putkilossa. Koska yhdistelmä 9 ei sisältänyt kriittistä määrää kalsiumia, havaittiin putkeensopivuusominaisuuden olevan ei hyväksyttävää 9 viikon varastoinnin jälkeen $49^{\circ}C$:ssa.

Tuottajien julkaisun mukaan Xerogel, Syloid 63:lla on seuraavat ominaisuudet:

hehkutushäviö	6,5
5-%:sen lietteen pH	4,1
% SiO_2 hehkutus pohjalta	99,5
hiukkaskoko, mikronia	9,0
pinta-ala, m^2/g	625
öljyabsorptio, $ml/100$ naulaa	60
irtotilavuuspaino, naulaa/kuutiojalkaa	29

Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi Syloid 63:lla on seuraava kemiallinen koostumus (tuottajan julkaisun mukaan):

<u>Kemiallinen analyysi (kuivapohjalta)</u>	<u>%</u>
Alumiini Al_2O_3 :na	0,04
titaani TiO_2 :na	0,03
kalsium CaO :na	0,01
natrium Na_2O :na	0,02
sirkoni ZrO_2 :na	0,01
pieniä ainemääriä (oksideja)	0,02

Esimerkki 12

Kalsiumin vaikutus kaupallisiin hammastahnoihin

"Aim"-kirkasgeelistä terapeuttista hammastahnaa pakataan vuorattuun säiliöön putkilon sisäseinämän syöpymisen ja tahriutumisen estämiseksi.

"Colgate Dental Cream" (CDC) pakataan vuorattuun säiliöön putkilon sisäseinämän syöpymisen ja tahriutumisen välttämiseksi.

Kalsiumlisäyksen tehokkuuden tarkistamiseksi putkilon yhteensopivuusongelmien ratkaisemiseksi ostettiin sekä "Aim" ja "CDC" ostokeskuksesta ja kumpikin tahna jaettiin kolmeen osaan.

"Aim"-hammastahna jaettiin osiksi A, B ja C. Osa A pakattiin vuoraamattomaan alumiiniputkiloon lisäämättä hammastahnaan kalsiumia. Osat B ja C sekoitettiin tunnettujen määrien kanssa kalsiumia ja pakattiin vuoraamattomiin alumiiniputkiloihin.

"CDC" (Colgate Dental Cream) jaettiin myös kolmeksi osaksi D, E ja F. Osa D pakattiin vuoraamattomaan alumiiniputkiloon lisäämättä kalsiumia. Osiin E ja F lisättiin tunnetut kalsiummäärät. Yhdistelmillä "Aim" ja "CDC" saadut tulokset pakattuina vuoraamattomiin säiliöihin on esitetty taulukossa 6 ja yhdistelmät kullekin ovat seuraavat:

Esimerkki 12

<u>Yhdistelmä</u>	<u>% kalsiumia (3)</u>	<u>Kaupallinen hampaan-puhdistusaine-%</u>
A	0,00	100,00 (1)
B	0,10	99,41 (1)
C	0,16	99,16 (1)
D	0,00	100,00 (2)
E	0,10	99,41 (2)
F	0,16	99,16 (2)

- (1) "Aim" hammastahna, ostoskeskuksesta ostettuna
- (2) Colgate Dental Cream, ostoskeskuksesta ostettuna
- (3) Lisätty $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:na.

Taulukko 4

Putkilon yhteensopivuusominaisuudet - 49°C:een ikäytyskoestus

<u>Yhdistelmä</u>	<u>Viikkoja</u>			
	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>
A	5	4	3	1
B	10	10	10	10
C	10	10	10	10
D	5	5	4	2
E	10	10	10	10
F	10	10	10	10

Yhdistelmillä B, C, E ja F on erinomaiset putkilon yhteensopivuusominaisuudet verrattuna yhdistelmiin A ja D. Kalsiumin lisääminen auttoi täten stabiloimaan näitä terapeuttisia hampaanpuhdistusaineyhdistelmiä.

Esimerkit 13-17

Seuraavat hampaanpuhdistusaineyhdistelmät valmistettiin natriumaluminiumsilikaattien (SAS) käytön valaisemiseksi kiilloitusaineina. Esimerkin 13 yhdistelmää käytettiin vertailuna, jossa kalsiumia ei ollut käytetty. Tunnettuja kalsium-määriä käytettiin yhdistelmiin esimerkeistä 13, 15, 16 ja 17. Koostumukset olivat seuraavat:

Yhdistelmä	Osia				
	13	14	15	16	17
Glyseriini (99,5-%:nen)	22.00	22.00	26.00	25.00	30.00
natriumbentsoaatti	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
natriumsakkariini	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
CMC - 7 ME	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
natriummonofluori- fosfaatti	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
kalsiumnitraatti . 4H ₂ O	0.00	0.20	0.20	0.20	0.24
deionoitua vettä	36.54	36.34	39.54	38.54	43.30
SAS-kiilloitusaine	35.00(A)	35.00(A)	27.80(B)	29.80(C)	20.00
hydratoitu aluminium- oksidi	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TiO ₂	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
natriumlauryyli- sulfaatti	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
mauste	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

* tässä on huomattava, että yhdistelmissä 14, 15 ja 16 0,2 %

Ca(NO₃)₂ · 4H₂O vastaa 0,03 % kalsiumonia ja 0,24 % Ca(NO₃)₂ · 4H₂O
yhdistelmässä 17 vastaa 0,04 % kalsium-iona.

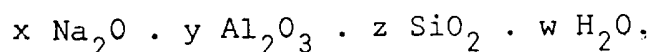
(A) yhdistelmissä 13 ja 14 käytetyssä SAS-tuotteessa SiO₂/Al₂O₃-
suhde on 11,0

(B) Yhdistelmässä 15 käytetyssä SAS-tuotteessa SiO₂/Al₂O₃-suhde on
2,5.

(C) Yhdistelmässä 15 käytetyssä SAS-tuotteessa SiO₂/Al₂O₃-suhde
on 130.

(D) Yhdistelmässä 17 käytetyssä SAS-tuotteessa SiO₂/Al₂O₃-suhde on
400.

Edullisilla natriumaluminiumsilikaateilla (SAS) on seu-
raava molaarinen kemiallinen koostumus:



jossa x tarkoittaa Na₂O mooleja

y tarkoittaa Al₂O₃ mooleja

z tarkoittaa SiO₂ mooleja ja

w tarkoittaa vesimooleja

69563

Kun y on kiinnitetty kohdassa 1, vastaa z:n arvo SAS:n piidioksidialuminiumoksidin moolisuhdetta. Matalarakenteisilla SAS-hankaus- ja kiilloitusaineilla piidioksidi/aluminiumoksidi-suhde tai z-arvot ovat 2,5-400.

SAS-kiilloitusaineiden ominaisuudet ovat:

Öljyabsorptio, poisraaputusmenetelmä (ml/100 g) = 75-125
 BET pinta-ala (m^2/g) = 50-300
 MSA keskimääräinen aggregaattikoko (mikroneja) = 1-10
 irtotilavuuspaino (naulaa/kuutiojalka) = 12-35

Yhdistelmiä 13-17 ikäytettiin $49^{\circ}C$:ssa 9 viikkoa ja putkilon kanssa yhteensopivuusominaisuudet arvioitiin 1, 3, 6 ja 9 viikon väliajoin ja saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 5.

Taulukko 5
Putkilon yhteensopivuusominaisuudet, $49^{\circ}C$

<u>Yhdistelmä</u>	<u>Viikkoa</u>			
	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>9</u>
13	1	1	1	1
14	10	10	10	10
15	10	10	10	10
16	10	10	10	10
17	10	10	10	10

On huomattava, että yhdistelmillä 14-17 on erinomaiset yhteensopivuusominaisuudet putkilon kanssa.

Patenttivaatimukset

1. Hammastahnassa käytettävä hankausainekoostumus, joka estää fluoridin aiheuttaman, vuoraamattoman alumiiniputkilon syöpymisen ja tahrautumisen, t u n n e t t u siitä, että se pääasiallisesti koostuu piidioksidista, jota on käsitelty vesiliu-koisella, maa-alkalimetalliyhdisteellä niin, että läsnä on noin 168-7000 ppm maa-alkalimetallia, jolloin piidioksidihankausai-neen RDA-arvo on 200-400 ja piidioksidi on amorfista saostettua piidioksidia, natriumalumosilikaattia, piidioksidikserogeeliä tai niiden seosta, ja että käytettäessä hankausaineena amorfista, saostettua piidioksidia se on valmistettu saostamalla siten, että alkalimetallisilikaattiliuos hapotetaan mineraalihapolla alkali-metallisulfaatin läsnäollessa, saostunut märkä kakku eristetään ja märkää kakkua käsitellään maa-alkalimetalliyhdisteellä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hankausainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että amorfisella saostetulla piidioksi-dilla on seuraavat ominaisuudet:

Öllyabsorptio-poisraaputusmenetelmä (ml/100 g)	= 80-120
BET pinta-ala (m ² /g)	= 75-325
MSA keskimääräinen aggregaattikoko (mikroneja)	= 1-10
Irtotiheys (kg/m ³)	= 160-480

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hankausainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että natriumalumosilikaatilla on seuraa-vat ominaisuudet:

Öllyabsorptio-poisraaputusmenetelmä (ml/100 g)	= 75-125
BET pinta-ala (m ² /g)	= 50-300
MSA keskimääräinen aggregaattikoko (mikroneja)	= 1-10
Irtotiheys (kg/m ³)	= 192-560

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hankausainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalli on kalsium.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hankausainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetallin määrä on noin 336-7000 ppm.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hankausainekoostumus, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalli on kalsium, jota on lisätty kalsiumhydroksidina tai kalsiumnitraattina.

7. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen hankausaine-koostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että käytettäessä piidioksidina amorfista, saostettua piidioksidia, muodostetaan vesiliuos, joka sisältää alkalimetallisilikaattia, jonka $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ -moolisuhde, jossa X on alkalimetalli, on noin 2,0-2,7, ja alkalimetallisulfaattia reaktiolämpötilassa noin 66-83°C, ha-potetaan vesiliuos mineraalihapolla sekoittaen jatkuvasti kunnes piidioksidi on saostunut pääasiallisesti täydellisesti pH-arvossa noin 8,0-10,4 jatketaan sen jälkeen mineraalihapon lisäämistä kunnes pH on 6,0 tai alempi, käsitellään noin 10-30 minuuttia lämpötilassa, joka on 10-30°C korkeampi kuin reaktiolämpötila, suodatetaan saatu liete ja pestään kiinteä tuote tuoreella vedellä, lietetään uudestaan saatu märkä kakku veteen ja lisätään siihen sekoittaen ympäristön lämpötilassa riittävä määrä vesiliukoista maa-alkalimetalliyhdistettä niin, että määrässä kakussa on läsnä noin 168-7000 ppm maa-alkalimetallia, laskettuna lietteestä talteensaatavasta kuivasta tuotteesta, sekoitetaan saatua seosta, jotta metalli tarttuisi hyvin piidioksidin pinnalle, ja kuivataan ja otetaan talteen hankausainekoostumus.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mineraalihappo on rikkihappo.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalli on kalsium.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että maa-alkalimetalli on kalsium, jota lisätään kalsiumnitraattina tai kalsiumhydroksidina.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mineraalihapon lisäämistä jatketaan kunnes pH-arvo on 4,8-5,0.

12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hankausainekoostumus kuivataan suihkukui-vauksella.

Patentkrav

1. Slipmedelskomposition för användning i tandkräm och som hindrar av fluorid förorsakad korrosion och smutsning av en ofodrad aluminiumtub, k ä n n e t e c k n a d därav, att den huvudsakligen består av kiseldioxid, som behandlats med en vattenlöslig jordalkalimetallförening så, att närvarande är ca 168-7000 ppm jordalkalimetall, varvid kiseldioxidsslipmedels RDA-värde är 200-400 och kiseldioxiden är amorf utfälld kiseldioxid, natriumaluminiumsilikat, kiseldioxidxerogel eller en blandning av dessa, och att vid användning av amorf utfälld kiseldioxid som slipmedel är den framställd genom utfällning så, att en alkalimetallsilikatlösning försätts med en mineral-syra i närvaro av ett alkalimetallsulfat, isolering av en utfälld våt kaka och behandling av den våta kakan med en jordalkalimetallförening.

2. Slipmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den amorfa utfällda kiseldioxiden har följande egenskaper:

Oljeabsorption-avskrapningsförfarande (ml/100 g)	= 80-120
BET-yta (m ² /g)	= 75-325
MSA genomsnittlig aggregatstorlek (mikroner)	= 1-10
Skrymdensitet (kg/m ³)	= 160-480

3. Slipmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att natriumaluminiumsilikatet har följande egenskaper:

Oljeabsorption-avskrapningsförfarande (ml/100 g)	= 75-125
BET-yta (m ² /g)	= 50-300
MSA genomsnittlig aggregatstorlek (mikroner)	= 1-10
Skrymdensitet (kg/m ³)	= 192-560

4. Slipmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att jordalkalimetallen är kalcium.

5. Slipmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden jordalkalimetall är ca. 336-7000 ppm.

6. Slipmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att jordalkalimetallen är kalcium, som tillsatts som kalciumhydroxid eller kalciumnitrat.

7. Förfarande för framställning av en slipmedelskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man vid användning av amorf utfälld kiseldioxid som kiseldioxid bildar en vattenlösning innehållande ett alkalimetallsilikat med ett $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ -molförhållande, där X är en alkalimetall, av ca. 2,0-2,7, och ett alkalimetallsulfat, vid en reaktionstemperatur av ca. 66-83°C, försätter vattenlösningen med en mineralsyra under kontinuerlig omröring tills kiseldioxiden huvudsakligen fullständigt utfällts vid ett pH-värde av ca. 8,0-10,4, fortsätter därefter tillsättningen av mineralsyran tills pH är 6,0 eller lägre, behandlar under 10-30 minuter vid en temperatur, som är 10-30°C högre än reaktionstemperaturen, filtrerar det erhållna slammet och tvättar den fasta produkten med färskt vatten, uppslammar åter den erhållna våta kakan i vatten och tillsätter under omröring vid omgivningens temperatur en tillräcklig mängd av en vattenlöslig jordalkalimetallförening så, 168-7000 ppm jordalkalimetallförening är närvarande i den våta kakan, beräknat på den torra produkten, som kan tillvaratagas från slammet, omrör den erhållna blandningen för att fästa metallen bra vid ytan av kiseldioxiden och torkar och utvinner slipmedelskompositionen.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att mineralsyran är svavelsyra.

9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att jordalkalimetallen är kalcium.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att jordalkalimetallen är kalcium, som tillsätts som kalciumnitrat eller kalciumhydroxid.

11. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att man fortsätter tillsätta mineralsyra tills pH-värdet är 4,8-5,0.

12. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man torkar slipmedelskompositionen medelst spruttorkning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 547 129 (30 h 13).