



(21)申請案號：103118388

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl. : C01B33/12 (2006.01) A61K8/02 (2006.01)
A61K8/25 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/24 美國 12/711,321

(71)申請人：邱博集團 (美國) J. M. HUBER CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：哈格 威廉 J HAGAR, WILLIAM J. (US) ; 賈里斯 卡爾 W GALLIS, KARL W.
(US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 0831761B1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 70 頁

(54)名稱

連續製造二氧化矽之方法和由其製備而得之二氧化矽產物

CONTINUOUS SILICA PRODUCTION PROCESS AND SILICA PRODUCT PREPARED FROM SAME

(57)摘要

本文揭示一種製備二氧化矽產物之連續方法，其包含：(a)將酸化劑及鹼金屬矽酸鹽連續饋入包含液體介質流之環流反應區中；其中至少一部分該酸化劑與該鹼金屬矽酸鹽在該環流反應區之液體介質中反應形成二氧化矽產物；(b)使該液體介質在該環流反應區中連續再循環；及(c)自該環流反應區連續排出一部分包含該二氧化矽產物之液體介質。亦揭示二氧化矽產物及包含該等二氧化矽產物之牙粉組成物。亦揭示一種連續環流反應器。

Disclosed herein is a continuous process for preparing a silica product, comprising: (a) continuously feeding an acidulating agent and an alkali metal silicate into a loop reaction zone comprising a stream of liquid medium; wherein at least a portion of the acidulating agent and the alkali metal silicate react to form a silica product in the liquid medium of the loop reaction zone; (b) continuously recirculating the liquid medium through the loop reaction zone; and (c) continuously discharging from the loop reaction zone a portion of the liquid medium comprising the silica product. Silica products and dentifrice compositions comprising the silica products are also disclosed. A continuous loop reactor is also disclosed.

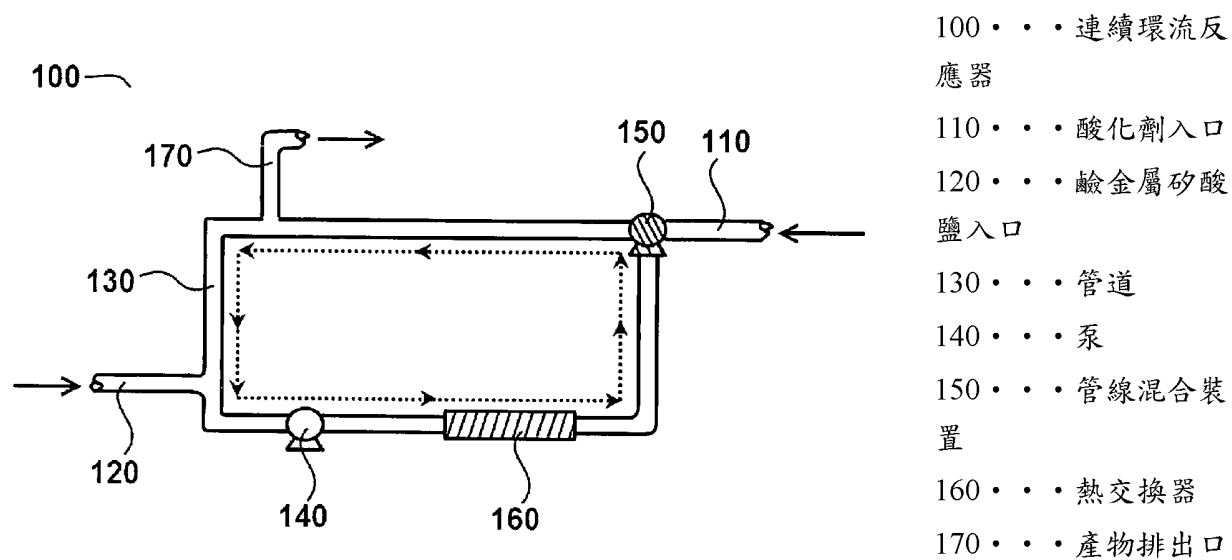


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

連續製造二氧化矽之方法和由其製備而得之二氧化矽產物

Continuous Silica Production Process and Silica Product Prepared from Same

【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於連續製造二氧化矽之方法和由其製備而得之二氧化矽產物。

●【先前技術】

【0002】 沈澱二氧化矽可藉由添加酸化劑至鹼金屬矽酸鹽中以使無晶型二氧化矽沈澱來製備。所得沈澱物一般自反應介質中濾出且隨後洗滌並乾燥。典型地，隨後機械粉碎經乾燥之二氧化矽以提供合適的粒徑及粒徑分佈。在工業規模上，二氧化矽可藉由合併上述步驟之逐步分批法來製備。該方法所需設備可具資本密集性且常常引起製程效率低下，尤其當反應物未耗盡卻存在閒置時間時。儘管存在多種其他二氧化矽製造方法，但許多此等方法難以控制及在規模上放大，且許多方法在已製備二氧化矽後仍需要大量處理步驟。

【0003】 因此需要改良之二氧化矽製造方法，解決傳統二氧化矽製造方法中之上述缺點。本發明滿足此需要及其他需要。

【發明內容】

【0004】 本文揭示一種製備二氧化矽產物之連續方法，其包含：(a) 將酸化劑及鹼金屬矽酸鹽連續饋入包含液體介質流之環流反應區中；其中至少一部分酸化劑與鹼金屬矽酸鹽在環流反應區之液體介質中反應形成二

氧化矽產物；(b) 使液體介質在環流反應區中連續再循環；及 (c) 自環流反應區連續排出一部分包含二氧化矽產物之液體介質。

【0005】 亦揭示具有高達 100 cc/100 g 之吸油值的二氧化矽顆粒；其中至少 80% 該等二氧化矽顆粒圓整至圓潤；且其中該等二氧化矽顆粒具有大於 0.9 之球度 (S_{80}) 係數及小於 8.0 mg 損耗/100,000 轉之 Brass Einlehner 磨耗值。

【0006】 亦揭示具有 3 至 15 μm 之粒徑、大於 100 cc/100 g 之吸油值及在 20% 二氧化矽裝載量下至少 85 之表層清潔比 (Pellicle Cleaning Ratio) (PCR) 值的二氧化矽顆粒。

【0007】 亦揭示一種牙粉組成物，其包含含量在該組成物之 5 至 50 wt% 範圍內的二氧化矽顆粒；其中該等二氧化矽顆粒具有高達 100 cc/100 g 之吸油值、大於 0.9 之球度 (S_{80}) 係數及小於 8.0 mg 損耗/100,000 轉之 Brass Einlehner 磨耗值；其中至少 80% 該等二氧化矽顆粒圓整至圓潤。

【0008】 亦揭示一種牙粉組成物，其包含含量在該組成物之 5 至 50 wt% 範圍內的二氧化矽顆粒；其中該等二氧化矽顆粒具有 3 至 15 μm 之粒徑、大於 100 cc/100 g 之吸油值及在 20% 二氧化矽裝載量下至少 85 之表層清潔比 (PCR) 值。

【0009】 本發明之優點將部分地陳述於下文實施方式中，且部分地將自實施方式顯而易知，或可藉由實施下文所述之態樣來瞭解。下文所述之優點將藉助於隨附申請專利範圍中特別指出之元件及組合來實現及達成。應瞭解上文概述及下文實施方式僅具例示性及說明性且不具有限制性。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 為例示性連續環流反應器圖。

圖 2 為展示呈漿液（圓）、噴霧乾燥（菱形）及錘碎（三角形）形式之實施例 2E 之 Horiba 粒徑掃描的曲線。展示 ZEODENT 103 二氧化矽用於對比（矩形）。

圖 3A 及 3B 為藉由所揭示之方法製備之實施例 2D 的掃描電子顯微照片（SEM）。

圖 4A 及 4B 為藉由所揭示之方法製備之實施例 2R 的 SEM 影像。

圖 5A 及 5B 為藉由所揭示之方法製備之實施例 2E 的 SEM 影像。

圖 6A 及 6B 為 ZEODENT 113 及 ZEODENT 165 之 SEM 影像。

圖 7 為藉所揭示之方法製備之實施例 2F 的 SEM 影像。

圖 8 為顆粒圓度之圖示。

圖 9 為用於指示圓度計算之圖示。

【實施方式】

【0011】 在揭示及描述本發明化合物、組成物、複合物、物品、裝置及/或方法之前，應瞭解，下文所述之態樣不限於特定化合物、組成物、複合物、物品、裝置、方法或用途，因而當然可有所改變。亦應瞭解，本文所用之術語僅用於描述特定態樣之目的且不希望具有限制性。

【0012】 在本說明書中及後附申請專利範圍中，將提及諸多術語，其經定義以具有以下含義：

在本說明書通篇中，除非上下文需要，否則「包含（comprise）」一詞或其變化形式（諸如「comprises」或「comprising」）將瞭解為意指包括所述整數或步驟或整數群或步驟群，但不排除任何其他整數或步驟或整數群或

步驟群。

【0013】 須注意，正如說明書及隨附申請專利範圍中所用，除非上下文中另外明確限定，否則單數形式「a」、「an」及「the」包括複數個指示物。因此，例如提及「酸化劑」包括兩種或兩種以上該等試劑及其類似物之混合物。

【0014】 「視情況 (optional 或 optionally)」意謂隨後所述事件或事項可能發生或可能不發生，且該描述包括其中該事件或事項發生之情形及其中該事件或事項不發生之情形。

【0015】 範圍在本文中可表示為自「約」一特定值及/或至「約」另一特定值。在表示該範圍時，另一態樣包括自一特定值及/或至另一特定值。同樣，當數值藉由在其之前使用「約」表示為近似值時，應瞭解，該特定值形成另一態樣。應進一步瞭解，範圍各端點相對於另一端點均為明顯的且獨立於另一端點。

【0016】 所揭示之化合物、組成物及組分可用於所揭示之方法及組成物，可配合所揭示之方法及組成物使用，可用於製備或為所揭示之方法及組成物的產物。此等材料及其他材料揭示於本文中，且應瞭解，若已揭示此等材料之組合、子群、相互作用、群組等，但可能未明確揭示此等化合物之各不同個別及共同組合及排列之特定含義，則每一者應特別涵蓋於且描述於本文中。舉例而言，若已揭示且論述諸多不同酸化劑及鹼金屬矽酸鹽，則特別涵蓋酸化劑與金屬矽酸鹽之每個組合及排列，除非另外特別說明。因此，若揭示一類試劑 A、B 及 C 及一類試劑 D、E 及 F 且揭示試劑 A-D 組合之實例，則即使未個別地列舉每一者，仍個別且共同地涵蓋每一

者。因此，在此實例中，特別涵蓋組合 A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E 及 C-F 之每一者且應視為揭示 A、B 及 C；D、E 及 F；及實例組合 A-D 之揭示內容。同樣，亦特別涵蓋且揭示此等材料之任何子群或組合。因此，舉例而言，特別涵蓋 A-E、B-F 及 C-E 之子群且應視為揭示 A、B 及 C；D、E 及 F；及實例組合 A-D 之揭示內容。此概念適用於本揭示案之全部態樣，包括（但不限於）製造及使用所揭示組成物之方法中之步驟。因此，若存在多個可執行之額外步驟，則應瞭解，此等額外步驟之每一者可配合所揭示方法之任何特定具體實例或具體實例組合加以執行，且特別涵蓋且應視為已揭示各種該組合。

製備二氧化矽產物之方法

【0017】 在一態樣中，本發明之方法為一種連續方法，其中將酸化劑及鹼金屬矽酸鹽連續饋入包含液體介質流之環流反應區中；其中至少一部分酸化劑與鹼金屬矽酸鹽在環流反應區之液體介質中反應形成二氧化矽產物。隨著酸化劑及鹼金屬矽酸鹽連續饋入環流反應區中，環流反應區之內容物（亦即液體介質）連續再循環。藉由排出一部分含有二氧化矽產物之液體介質來收集二氧化矽產物，在一態樣中，等於添加至環流反應區中之原料體積。

【0018】 如本文所用，「環流反應區」係指反應器內部形成含有再循環液體介質之連續迴路之區域，其中酸化劑與鹼金屬矽酸鹽反應形成二氧化矽產物。如下文所述，在一態樣中，環流反應區由一或多個環流反應管之連續環路壁所界定。一般而言，視製程階段而定，環流反應區中之液體介質將在組成方面有差異。在添加酸化劑及鹼金屬矽酸鹽至液體介質中之

前，介質可僅含有水或合適水溶液或分散液（漿液）。在一態樣中，在將酸化劑及鹼金屬矽酸鹽饋入反應區中之前，液體介質可含有晶種二氧化矽，其可用於減少環流反應區中之凝膠化且幫助形成二氧化矽產物。在一特定態樣中，在添加酸化劑及鹼金屬矽酸鹽之前，可首先向環流反應區添加沈澱二氧化矽、硫酸鈉、矽酸鈉及水且按需要再循環，之後可添加酸化劑及鹼金屬矽酸鹽。隨著酸化劑及鹼金屬矽酸鹽饋入環流反應區中，二氧化矽產物形成於液體反應介質中。二氧化矽產物通常為沈澱產物，且因此為液體反應介質中之分散相。在一態樣中，在收集所需二氧化矽產物之前，可自環流反應區清除晶種二氧化矽產物。

【0019】 製程溫度及壓力亦可大範圍變化且可視所需二氧化矽產物類型而定。在該方法之一態樣中，在液體介質中維持約環境溫度至約 130°C 之溫度。同樣，可使用多種壓力。壓力範圍可為大氣壓至較高壓力。舉例而言，當連續環流反應器使用該方法時，反應器可裝備有背壓閥，用於控制反應器內之大範圍壓力。

【0020】 鹼金屬矽酸鹽及酸化劑可以不同速率饋入反應區中。鹼金屬矽酸鹽之添加速率通常為使反應區中維持所需矽酸鹽濃度之添加速率，而酸化劑之添加速率為使環流反應區中維持所需 pH 之添加速率。在一態樣中，鹼金屬矽酸鹽以至少 0.5 L/min 之速率饋入環流反應區中。視環流反應區容量及二氧化矽製造過程之規模而定，鹼金屬矽酸鹽之最大添加速率將大範圍變化。舉例而言，在使用大量反應物之極大規模製程中，可能需要高矽酸鹽添加速率。在一特定實例中，鹼金屬矽酸鹽以 0.5 至 5 L/min 或 0.5 至 3 L/min 之速率饋入。

【0021】 酸化劑通常以足以使液體介質之 pH 維持在 2.5 至 10.5 之速率饋入環流反應區中。在其他態樣中，酸化劑以足以使液體介質之 pH 維持在 7.0 至 10 或 7.0 至 8.5 之速率饋入環流反應區中。舉例而言，在一特定態樣中，使液體介質中維持約 7.5 之 pH。可利用任何習知的 pH 敏感電極監測液體介質之 pH。在一些實例中，液體介質之 pH 可藉由直接量測該液體介質（漿液）之 pH 來評估。在該等實例中，液體反應介質之 pH 範圍通常為 2.5 至 10.5、6 至 10 或 7 至 8.5。

● 【0022】 視環流反應區中存在之條件（諸如反應區中存在之混合度或剪切力）而定及視製造過程之規模而定，液體介質可以不同速率再循環。一般而言，液體介質以至少 15 L/min 之速率在環流反應區中再循環。在一特定實例中，液體介質可以 15 至 100 L/min、30 至 80 L/min 或 70 至 80 L/min 之速率在環流反應區中再循環。

● 【0023】 可使用各種酸化劑，包括能夠與鹼金屬矽酸鹽反應形成二氧化矽產物之各種酸及其他試劑。酸或酸化劑可為路易斯酸（Lewis acid）或布氏酸（Brønsted acid），諸如強無機酸，例如硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸等。該等酸可以稀釋溶液形式添加至反應區中。作為一特定實例，可將 6 至 35 wt% 且更佳 10 至 17 wt% 之硫酸溶液作為酸化劑饋入環流反應區中。在其他態樣中，諸如 CO₂ 之氣體可用作酸化劑。二氧化碳產生弱酸（碳酸），且因此當使用該弱酸時，可能需要使液體介質保持在大於約 8.5 之 pH 目標值。

【0024】 在另一態樣中，可基於所需二氧化矽產物之類型選擇酸化劑。舉例而言，可使用酸性硫酸鋁溶液作為酸化劑，且所得二氧化矽產物因此為鹼性矽酸鋁。作為一特定實例，可向硫酸中添加硫酸鋁，且此混合

物可用作酸化劑。

【0025】 本發明方法可使用任何合適的鹼金屬矽酸鹽，包括金屬矽酸鹽、二矽酸鹽及其類似物。水溶性矽酸鉀及矽酸鈉尤其較佳。一般而言，本發明可接受之二氧化矽產物可用具有各種鹼金屬:矽酸鹽莫耳比之矽酸鹽製成。舉矽酸鈉為例，莫耳比 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 範圍通常為約 1:1 至 1:3.5 且較佳為約 1:2.4 至約 1:3.4。與酸化劑類似，饋入環流反應區中之鹼金屬矽酸鹽較佳以水溶液形式饋入。以饋入環流反應區中之鹼金屬矽酸鹽溶液總重量計，饋入環流反應區中之鹼金屬矽酸鹽溶液通常可含有約 8 wt% 至 35 wt% 之間，且更佳約 8 wt% 與 20 wt% 之間的鹼金屬矽酸鹽。

【0026】 必要時且為了降低源溶液之鹼金屬矽酸鹽或酸化劑濃度，可在溶液饋入環流反應區中之前添加稀釋水至該源溶液中，及/或稀釋水可各別地添加至環流反應區中且隨後與鹼金屬矽酸鹽及/或酸化劑及任何其他液體介質內容物混合。

【0027】 當添加所需量酸化劑及鹼金屬矽酸鹽至環流反應區中時，液體介質通常在回流區中再循環通過平均最少三次。液體介質在環流反應區中再循環之平均次數在本文中稱為「平均通過次數」，其根據以下方程式計算。二氧化矽產物在排出前於再循環環路中之滯留時間係藉由將反應系統體積除以原料添加速率（鹼金屬矽酸鹽添加速率+酸化劑添加速率）來計算。隨後可藉由將再循環速率除以系統總體積來計算每分鐘通過次數。隨後可將滯留時間乘以每分鐘通過次數，得到平均通過次數。

$$\text{滯留時間(分鐘)} = \frac{\text{系統體積(公升)}}{\text{組合之原料添加速率(公升/分鐘)}}$$

$$\text{每分鐘通過次數} = \frac{\text{再循環速率(公升/分鐘)}}{\text{系統體積(公升)}}$$

$$\text{滯留時間(分鐘)} \times \frac{\text{通過次數}}{\text{(分鐘)}} = \text{平均通過次數}$$

【0028】 二氧化矽產物可以 3 至 200 或 10 至 200 之平均通過次數再循環。一般而言，平均通過次數愈高，二氧化矽產物愈呈球狀且愈圓整。

● 因此，再循環通過次數（平均通過次數）可基於所需二氧化矽產物類型來選擇。

【0029】 二氧化矽產物可經各種機構自環流反應區排出。在一態樣中，如下文所述，製程中使用連續環流反應器，其可含有閥以便自環流反應區排出二氧化矽產物。然而，較佳藉由添加額外液體至反應區中以使得一部分含有二氧化矽產物之液體介質自反應區排出（亦即溢出反應區）而自環流反應區排出二氧化矽產物。在一態樣中，其可藉由連續添加酸化劑及/或鹼金屬矽酸鹽至環流反應區中來實現，因為一部分液體介質被正添加之酸化劑及/或鹼金屬矽酸鹽之體積置換之故。

【0030】 在該方法之某些態樣中，連續添加酸化劑及鹼金屬矽酸鹽，同時使液體反應介質再循環且同時排出二氧化矽產物。因此，在一態樣中，該方法之每一步驟連續且同時進行。在另一態樣中，酸化劑及鹼金屬矽酸鹽各自同時饋入環流反應區中。酸化劑及鹼金屬矽酸鹽較佳在沿著環流反應區之不同點添加至環流反應區中。舉例而言，鹼金屬矽酸鹽可相對於酸化劑在環路上游添加，使得當酸化劑饋入反應區中時，鹼金屬矽酸鹽已存

在。

【0031】 二氧化矽產物結構可藉由改變溫度、離子強度、添加速率及能量輸入來改變。一般而言，溫度、再循環速率及酸化劑/鹼金屬矽酸鹽添加速率之變化引起二氧化矽產物物理性質之最大變化。一般而言，液體介質再循環次數愈多，則二氧化矽產物在再循環環路中的滯留時間愈長（添加速率愈慢）且溫度愈高，則所得二氧化矽產物結構（如依據吸油值所定義）愈低。控制液體介質之 pH 發現，當使用低於約 9.0 之 pH 時，可使環流反應區內之二氧化矽沈積物（積垢）減至最少。

【0032】 二氧化矽產物自環流反應區排出後可收集於合適容器中且按需要加工。在一些態樣中，二氧化矽產物無需進一步加工（除洗滌以移除鹽等操作外）且可以濕濾餅形式裝運或可按需要乾燥。在一態樣中，舉例而言，所得二氧化矽產物可根據此項技術中已知之方法噴霧乾燥。或者，可獲得二氧化矽產物之濕濾餅，且可再調成漿液且處理並以漿液形式供應，或直接以濾餅形式供應。一般而言，本文所述之二氧化矽產物可藉由用於乾燥二氧化矽之任何習知設備乾燥，例如噴霧乾燥、噴嘴乾燥（例如塔或噴水器）、急驟乾燥、轉輪乾燥或烘箱/流化床乾燥。乾燥之二氧化矽產物通常應具有 1 至 15 wt% 之水分含量。已知二氧化矽反應產物之性質及乾燥方法均影響容積密度及載液能力。

【0033】 在其他態樣中，視所需二氧化矽產物之性質而定，可對二氧化矽產物進行各種處理。舉例而言，收集二氧化矽產物之後，可調節二氧化矽漿液之 pH，例如使用諸如硫酸之酸降低 pH，隨後過濾且洗滌。在此實例中，二氧化矽產物可洗滌至所需電導率，例如 1500 μS 至 2000 μS ，隨

後如上所述乾燥。

【0034】 為進一步減小所乾燥之二氧化矽產物之尺寸，需要時可使用習知研磨及粉碎設備。可使用單行程或多行程粉碎的錘式或擺式粉碎機且可藉由流體能或空氣噴射粉碎機進行細磨。研磨至所需尺寸之產物與其他尺寸之產物可藉由習知分離技術分離，例如旋流器、分級器或具有適當篩號之振動篩等。

【0035】 在二氧化矽產物分離之前及/或合成期間，亦存在減小所得二氧化矽產物之粒徑以便影響乾燥產物或呈漿液形式之產物之尺寸的方式。此等方式包括（但不限於）介質研磨、使用高剪切力設備（例如高剪切力泵或轉子-定子混合器）或超音波裝置，在一些態樣中，此等方式可在其製造過程中，例如再循環環路中使用。減小濕二氧化矽產物之粒徑可在乾燥前的任何時候進行。

二氧化矽產物

【0036】 視起始物質及製程條件而定，可使用所揭示之方法製備多種類型的二氧化矽產物。在一態樣中，本發明之二氧化矽產物為具有高達 100 cc/100 g 之吸油值的二氧化矽顆粒。在此態樣中，至少 80% 二氧化矽顆粒圓整至圓潤。此等二氧化矽顆粒亦具有大於 0.9 之球度(S_{90})係數及小於 8.0 mg 損耗/100,000 轉之 Brass Einlehner 磨耗值。

【0037】 如本文所用，「圓整」顆粒為具有平緩圓角而平面及小凹角幾乎不存在的彼等顆粒。「圓潤」顆粒為具有均勻凸形細粒輪廓且平面、稜角或凹角不可辨別的彼等顆粒。

【0038】 根據以下程序鑑定本發明之二氧化矽顆粒為圓整至圓潤。收

集二氧化矽顆粒之代表性樣品且藉由掃描電子顯微術（SEM）檢驗。以代表完整影像之兩種不同放大倍數攝像。以約 200 倍之放大倍數獲取第一張影像且用於瞭解樣品均質性。接著，評估具有約 20,000 之放大倍數的 SEM 影像。較佳地，影像中應顯示最少約 20 個顆粒且應小心確保圖像代表整體樣品。隨後評估此影像中之顆粒且根據表 1 之類別特性化。至少 80% 本發明顆粒具有高達 100 cc/100 g 之吸油值可特性化為圓整至圓潤。

表 1. 顆粒圓度特性化

類別	描 述
稜角形	面擴展性強，稜角尖銳。大凹角輪廓分明，小凹角多。
次稜角形	平面擴展性強，稜角初現圓整。小凹角減少且大凹角保留。
次圓整	平面擴展性強，稜角圓整。平滑圓整的小凹角很少，且大凹角輪廓不清晰。
圓整	幾乎不存在平面，稜角皆平滑圓整。不存在小凹角。
圓潤	平面、稜角或凹角不可辨別，且凸形細粒輪廓均勻。

【0039】 為有助於特性化顆粒圓度，可使用圖 8 中所示之標準輪廓圖。將放大 SEM 影像中所展現之顆粒與圖 8 中所示之標準顆粒圓度圖相比較且據此分類。此方法通常用沈積技術執行。作為一特定實例，藉由與圖 8 相比較，圖 3-5 中所示之顆粒（用所揭示之方法製備）歸類為實質上圓整至圓潤，意謂至少 80% 之顆粒圓整至圓潤。相比之下，藉由與圖 8 相比較，圖 6 中所示之二氧化矽產物（用傳統分批法製備）歸類為顯著稜角形、次稜角形及次圓整，因為可觀測到直邊及尖銳鋸齒狀邊緣之故。

【0040】 具有小於 100 cc/100 g 之吸油值的本發明二氧化矽顆粒亦可

根據圓度指數加以特性化。如本文所用，「圓度指數」定義為稜角及稜邊之曲率半徑與顆粒最大內切圓半徑之比率。圓度指數可根據以下方程式計算：

$$\text{圓度指數} = \frac{(\sum r) / N}{R},$$

其中 r 為各稜角之曲率半徑， N 為稜角數，且 R 為顆粒中最大內切圓之半徑。計算各曲率半徑 r 且求和。此數值隨後藉由除以稜角數而獲得平均值。所得值隨後除以最大內切圓半徑 R 。此方法可人工執行或藉由使用 20,000 倍放大倍數之 SEM 影像、使用市售圖形分析軟體執行。

【0041】 參看圖 9， r_1 至 r_5 為各稜角之曲率半徑且 R 為顆粒最大內切圓之半徑。舉例而言，平均曲率半徑等於最大內切圓半徑之理想球形具有 1.0 之圓度指數。隨著顆粒中稜邊及端面之數目增加，方程式之分子減小且顆粒之整體圓度減小。圓度詳細論述於「Stratigraphy and Sedimentation,」第 2 版, Krumbein 及 Sloss (1963) 中，其關於圓度之教示內容以引用的方式併入本文中。

【0042】 在一態樣中，本發明之二氧化矽顆粒具有高達 100 cc/100 g 之吸油值，其中至少 80% 二氧化矽顆粒具有至少 0.8 或更佳至少 0.9 之圓度指數。該等二氧化矽顆粒亦具有大於 0.9 之球度 (S_{80}) 係數及小於 8.0 mg 損耗/100,000 轉之 Brass Einlehner 磨耗值。如上所述，藉由與圖 8 中所示之輪廓相比較，至少 80% 之該等顆粒亦可歸類為圓整至圓潤。計算圓度指數之方法如上所述，亦即評估在 20,000 倍放大之 SEM 影像中具有較佳至少 20

個顆粒之代表性樣品。

【0043】 具有高達 100 cc/100 g 之吸油值的本發明二氧化矽顆粒亦具有至少 0.9 之球度係數 (S_{80})。如本文所用，「 S_{80} 」定義及計算如下。將代表二氧化矽顆粒樣品之 20,000 倍放大 SEM 影像輸入照片成像軟體，且描繪各顆粒之輪廓（二維）。彼此接近、但彼此不附著之顆粒應視為各別顆粒進行評估。畫出輪廓之顆粒隨後填充以顏色，且將影像輸入能夠測定顆粒周長及面積之顆粒特性化軟體（例如可購自 Media Cybernetics 公司, Bethesda, Maryland 之 IMAGE-PRO PLUS）。顆粒之球度隨後可根據以下方程式計算。

$$\text{球度} = \frac{\text{周長}^2}{4\pi \times \text{面積}},$$

其中周長為軟體所量測之顆粒輪廓跡線的周長，且其中面積為軟體所量測之所繪顆粒周長內的面積。

【0044】 對 SEM 影像內完全符合之每一顆粒進行上述計算。該等數值隨後按大小分類，且棄去最低的 20%該等數值。剩餘 80%該等數值取平均值而獲得 S_{80} 。舉例而言，發現圖 5 中所示顆粒的球度係數 (S_{80}) 為 0.97。

【0045】 吸油值大於 100 cc/100 g 之的二氧化矽顆粒通常觀測不到球度及圓度與上述二氧化矽顆粒同樣高。然而，該等顆粒能夠增加黏度且亦使牙粉組成物具備優良的清潔效能。該等顆粒之例示性影像展示於圖 7 中，其為下文實施例 2 中論述之樣品 2F。

【0046】 因此，在另一態樣中，本發明之二氧化矽顆粒可具有大於 100 cc/100 g 之吸油值。此等顆粒展現的圓度及球度與具有高達 100 cc/100 g

之吸油值的上述彼等顆粒可能不同。然而，具有大於 100 cc/100 g 之吸油值的二氧化矽顆粒特性化爲具有 3 至 15 μm 之粒徑且通常將展現在 20% 二氧化矽裝載量下至少 85，例如 85 至 120 之表層清潔比（PCR）值。

【0047】 本發明之二氧化矽顆粒亦藉由下述許多其他性質加以特性化。除非另有說明，否則以下特性化性質係指顆粒具有高達 100 cc/100 g 及大於 100 cc/100 g 之吸油值。

【0048】 本發明二氧化矽顆粒之中值粒徑係在製程中的不同階段及各種顆粒處理步驟之後或之前加以測定。如本文所用，中值粒徑、平均粒徑（APS）及 D_{50} 在本文中稱爲 50% 樣品具有較小尺寸且 50% 樣品具有較大尺寸之粒徑。

【0049】 在一態樣中，本發明之二氧化矽顆粒存在於液體反應介質中時具有 3 至 10 μm ，較佳 3 至 8 μm ，且更佳 4 至 6 μm 之中值粒徑。在特定實例中，液體反應介質中二氧化矽顆粒之中值粒徑爲 5 至 6 μm 。爲測定液體反應介質中顆粒之中值粒徑，可自再循環反應區中移出液體反應介質之等分試樣（例如經由體積置換來移出），且可分析等分試樣中之顆粒。

【0050】 自環流反應區排出二氧化矽產物且乾燥該二氧化矽產物後，但在任何粉碎步驟之前，所得二氧化矽顆粒具有 3 至 25 μm 之中值粒徑。在一些實例中，二氧化矽顆粒在乾燥後但在粉碎之前具有 3 至 15 μm 之中值粒徑。在其他實例中，二氧化矽顆粒在乾燥後但在粉碎之前具有 4 至 8 μm 之中值粒徑。

【0051】 如上所述，粉碎可用於減小所乾燥之二氧化矽顆粒的粒徑。舉例而言，二氧化矽顆粒在雷蒙德粉碎（Raymond milling）或空氣粉碎之後，

通常將具有 3 至 10 μm 之中值粒徑。在特定實例中，二氧化矽顆粒在粉碎（包括雷蒙德粉碎及/或空氣粉碎）後具有 3 至 7 μm 或甚至 5 至 7 μm 之粒徑。

【0052】 一般而言，已觀測到顆粒之乾燥粒徑、球度及圓度與二氧化矽結構有關。隨著結構降低，乾燥後所得之圓潤/較高球度顆粒的百分比提高，液體反應介質（漿液）顆粒粒徑分佈的變化很小。隨著結構增大，乾燥後所得之圓潤顆粒/較高球度顆粒之含量減小且平均粒徑增大。較高結構樣品可用緩和的雷蒙德粉碎法粉碎至其漿液粒徑。較劇烈的雷蒙德粉碎法以及空氣粉碎法不能使粒徑實質上減小至比漿液粒徑小得多的粒徑。粉碎低結構產物不能引起粒徑之較大改變。二氧化矽顆粒之結構泛指吸油量。因此，低結構二氧化矽具有低吸油量，而高結構二氧化矽具有高吸油量。

【0053】 中值粒徑係使用可購自 Horiba Instruments, Boothwyn, Pa 之 LA-930 型（或 LA-300 或等效物）雷射光散射儀器加以測定。

【0054】 一般而言，本發明之二氧化矽顆粒具有窄粒徑分佈。粒徑分佈可依據多種參數評估，包括均勻係數、曲率係數及分佈對稱性。均勻係數（ C_u ）定義為 D_{60}/D_{10} 。曲率係數（ C_c ）定義為 $(D_{30}/(D_{10} \times D_{60}))$ 。峰對稱性亦可定義為 $(D_{90}-D_{50})/(D_{50}-D_{10})$ ，其中形狀值為 1.0 表示理想的對稱曲線。二氧化矽顆粒之均勻係數範圍通常為 1.8 至 2.5。曲率係數範圍通常為 0.2 至 0.31，而曲線形狀值範圍通常為 1.3 至 1.7。在特定實例中，峰對稱性範圍為 1.3 至 1.5，表明二氧化矽顆粒分佈非常對稱。

【0055】 本發明之二氧化矽顆粒的吸水值範圍為每 100 g 二氧化矽吸收 57 至 272 cc 水，但吸水值可甚至更高。吸水值係使用 C.W. Brabender

Instruments 公司之吸收儀「C」扭矩流變儀測定。將約 1/3 杯二氧化矽（或矽酸鹽）轉移至吸收儀之混合室中且在 150 rpm 下混合。隨後以 6 mL/min 之速率添加水，且記錄混合粉末所需之扭矩。隨著水被粉末吸收，扭矩達到最大值，此時粉末自易流動的粉末轉變為糊狀物。隨後，已達到最大扭矩時所添加水之總體積經標準化校正為 100 g 粉末可吸收之水量。由於粉末為在原樣基礎上使用（其先前未乾燥），故使用該粉末之游離水分值、藉由以下方程式計算「水分經校正之水 AbC 值（water AbC value）」。

$$\text{吸水值} = \frac{\text{吸水量(cc)} + \% \text{水分}}{(100(\text{g}) - \% \text{水分}) / 100}$$

通常使用吸收儀、根據 ASTM D 2414 方法 B 及 C 以及 ASTM D 3493 測定碳黑之吸油量。

【0056】 如上所述，在一態樣中，本發明之二氧化矽顆粒具有高達 100 cc/100 g，例如 30 至 100 cc/100 g 之吸油值，而在另一態樣中，該等二氧化矽顆粒具有大於 100 cc/100 g，例如範圍為大於 100 cc/100 g 至 150 cc/100 g 之吸油值。一般而言，本發明之二氧化矽顆粒經觀測具有範圍為每 100 g 二氧化矽吸收 30 至 171 cc（cm³或 mL）油之吸油量。

【0057】 使用擦除法（rub-out method）（ASTM D281）量測吸油值。此方法基於以下原理：藉由在光滑表面上用刮刀刮擦亞麻子油/二氧化矽混合物使亞麻子油與二氧化矽混合，直至形成油灰樣硬糊狀物。藉由量測使糊狀混合物在展開時將捲縮所需的油量，可計算二氧化矽之吸油值，其表示使二氧化矽吸收量飽和所需的每單位重量二氧化矽之油體積。吸油量較

高表明二氧化矽結構較高。低值表明應視為低結構二氧化矽。可利用以下方程式確定吸油值。

$$\text{吸油值} = \frac{\text{吸油量 (cc)}}{\text{二氧化矽重量 (g)}} \times 100 = \frac{\text{吸油量 (cc)}}{100 \text{ g 二氧化矽}}$$

【0058】 本發明之二氧化矽顆粒通常展現範圍為 10 至 425 m²/g 之 BET 表面積。在特定實例中，二氧化矽顆粒展現範圍為 10 至 300 m²/g 且較佳為 50 至 350 m²/g 之 BET 表面積。所揭示二氧化矽顆粒之 BET 表面積係依據 Brunaur 等人, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) 之 BET 氮吸附法測定，其 BET 表面積量測之教示內容以引用的方式併入本文中。

【0059】 所揭示二氧化矽顆粒之 CTAB 表面積範圍通常為 10 至 250 m²/g，且在一些實例中，為 50 至 200 m²/g。二氧化矽之 CTAB 表面積係利用二氧化矽表面上 CTAB(溴化十六烷基三甲基銨)之吸收來測定，過量 CTAB 藉由離心分離且藉由使用界面活性劑電極以月桂基硫酸鈉滴定來測定該量。特定言之，將約 0.5 g 二氧化矽置於具有 100.00 ml CTAB 溶液 (5.5 g/L) 之 250 ml 燒杯中，在電攪拌板上混合 1 小時，隨後在 10,000 rpm 下離心 30 分鐘。添加 1 ml 10% Triton X-100 至含於 100 ml 燒杯中之 5 ml 透明上清液中。用 0.1 N HCl 調節 pH 至 3.0-3.5，且以 0.0100 M 月桂基硫酸鈉滴定樣本，使用界面活性劑電極 (Brinkmann SUR1501-DL) 測定端點。

【0060】 所揭示二氧化矽顆粒之壓汞 (Hg) 體積範圍通常為 0.5 至 3 ml/g。壓汞體積或總孔隙體積 (Hg) 係使用 Micromeritics Autopore II 9220 設備、依據汞壓孔率測定法來量測。孔隙直徑可依據沃什伯恩方程式 (Washburn equation)、使用等於 130° 之接觸角 θ 及等於 485 達因/公分 (dynes/cm) 之

表面張力 γ 來計算。汞隨著壓力而壓入顆粒之空隙中且在各壓力固定時計算每公克樣品所壓入汞之體積。本文中表述之總孔隙體積表示在真空至 60,000 psi 之壓力下所壓入汞之累積體積。相對於與壓力固定增量對應之孔隙半徑或直徑，對各壓力固定時之體積增量 (cm^3/g) 作圖。壓汞體積相對於孔隙半徑或直徑的曲線之峰對應於孔徑分佈模式且確定樣品中最普遍的孔徑。特定言之，調節樣品尺寸以在具有 5 mL 球管及約 1.1 mL 管莖體積之粉末穿透計中達到 25-75% 之管莖體積。對樣品抽真空至 50 $\mu\text{m Hg}$ 之壓力且維持 5 分鐘。在約 103 個資料收集點之每一點處，汞以 10 秒平衡時間、在 1.5 至 60,000 psi 之壓力下填充孔隙。

【0061】 本發明二氧化矽顆粒之水溶液通常將展現每 100,000 轉小於 10 mg 損耗，較佳每 100,000 轉小於 8 mg 損耗，且更佳每 100,000 轉小於 5 mg 損耗之 Brass Einlehner 磨耗 (BEA) 值。BEA 值將典型地為至少 1。BEA 值之特定範圍包括每 100,000 轉 1 至 10、1 至 8、1 至 7 及 1 至 5 mg 損耗。

【0062】 用於量測本發明二氧化矽產物之硬度的 Brass Einlehner 磨耗 (BEA) 試驗詳細描述於 Karpe 等人之美國專利第 6,616,916 號中，其關於 BE 磨耗試驗之教示內容以引用的方式併入本文中。一般而言，該試驗包括如下使用 Einlehner AT-1000 磨耗試驗機：(1) 對長網黃銅絲篩網稱重且於 10% 二氧化矽水性懸浮液作用下暴露一段固定長度的時間；(2) 隨後以每 100,000 轉之長網絲篩網黃銅損耗 (毫克) 測定磨耗量。以 mg 損耗單位度量之結果可特性化為 10% Brass Einlehner (BE) 磨耗值。

【0063】 二氧化矽顆粒之 Technidyne 亮度值範圍通常為 95 至 100。在特定實例中，Technidyne 亮度值範圍為 97 至 100 或甚至為 98 至 100。為量

測亮度，將細粉狀二氧化矽擠壓成表面光滑之丸粒且使用 Technidyne Brightmeter S-5/BC 分析。此儀器具有雙光束光學系統，其中在 45°之角度下照射樣品且在 0°下觀測反射光。其符合 TAPPI 試驗法 T452 及 T646 以及 ASTM 標準 D985。用足夠壓力將粉狀材料壓成約 1 cm 丸粒，得到光滑且無鬆散顆粒或光澤之丸粒表面。

【0064】 所揭示二氧化矽顆粒之分散液通常將具有大於 1.4 之折射率 (RI) 值。在一些實例中，所揭示二氧化矽顆粒之分散液具有 1.4 至 1.5 之 RI 值。分散液通常具有範圍為 20 至 75 之透射率值% (%T)。

【0065】 為量測折射率及透光度，製備一系列甘油/水儲備溶液（約 10 份），使得該等溶液之折射率位於 1.428 與 1.460 之間。典型地，該等儲備溶液在水中包含 70 wt%至 90 wt%範圍的甘油。為測定 RI，分別將一或兩滴各標準溶液置於折射計（Abbe 60 折射計 10450 型）之固定板上。固定蓋板且鎖定就位。接通光源及折射計且讀取各標準溶液之折射率。

【0066】 在各別 20 ml 瓶中，添加 2.0+/-0.01 ml 所揭示二氧化矽產物至 18.0+/-0.01 ml 各相應的甘油/水儲備溶液（對於所量測之吸油值超出 150 之產物而言，該試驗使用 1.0 g 所揭示二氧化矽產物及 19.0 g 甘油/水儲備溶液）。隨後用力搖瓶以形成二氧化矽分散液，移除瓶塞，且將瓶置放於乾燥器中，隨後用真空泵抽真空（約 24 吋汞柱）。

【0067】 分散液隨後脫氣 120 分鐘且目視檢查整個脫氣過程。在樣品恢復至室溫（約 10 分鐘）後，根據製造商操作說明書量測 590 nm 下之「% T」(Spectronic 20 D+)。藉由將各分散液之等分試樣置於石英比色管中且在 590 nm 波長下以 0-100 標度讀取各樣品之 % T 來量測所揭示二氧化矽產物之

% T。對儲備溶液之透光率%與 RI 作曲線圖。二氧化矽之 RI 定義為% T 相對於 RI 曲線圖上之最大峰值之位置(縱座標或 X 值)。最大峰值之 Y 值(或橫座標)為% T。

【0068】 可過濾且用水洗滌二氧化矽顆粒以降低硫酸鈉含量(當存在時)至可容許量。反應產物通常在過濾後洗滌。必要時,可在開始進行本文所述之後續步驟前調節經洗滌濕濾餅之 pH。本發明二氧化矽顆粒之硫酸鈉含量可高達約 6%。硫酸鈉含量係利用已知濃度之二氧化矽漿液之電導率來量測。特定言之,稱重 38 g 二氧化矽濕濾餅樣品置於 Hamilton Beach 混合器(型號 30)之 1 夸脫(one-quart)混合杯中,且添加 140 ml 去離子水。漿液混合 5 至 7 分鐘,隨後轉移漿液至 250 ml 量筒中且用去離子水填充量筒至 250 ml 標記處,使用水沖洗混合杯。藉由顛倒該量筒(有蓋)若干次混合樣品。使用諸如 Cole Parmer CON 500(型號#19950-00)之電導率計測定漿液之電導率。藉由將樣品電導率與標準曲線對照來測定硫酸鈉含量,標準曲線係利用硫酸鈉/二氧化矽組成物漿液之已知添加法產生。

牙粉組成物

【0069】 本發明之二氧化矽產物尤其適用作牙粉組成物中之部分或全部研磨劑或清潔劑。如本文所用,「牙粉組成物」係指可用於維持口腔衛生(例如藉由清潔牙齒之可接觸表面)之組成物。牙粉組成物可為液體、粉末或糊狀物。典型地,牙粉組成物主要由水、清潔劑、保濕劑、黏合劑、調味劑及細粉狀研磨劑(所揭示之二氧化矽產物)組成。本發明之二氧化矽顆粒當併入牙粉組成物中時,可以約 5 wt%至約 50 wt%,較佳約 10 wt%至約 50 wt%,且更佳約 10 wt%至約 35 wt%之含量存在。作為一特定實例,

牙粉組成物可包含以約 20 wt%存在之二氧化矽顆粒。

【0070】 例示性口腔牙粉或口腔清潔調配物可包含任何合適量，例如以下量（wt%）之任一或多種以下成份。以下實例中之二氧化矽增稠劑可為此項技術中已知之任何增稠劑，諸如如下所述之 ZEODENT 產品，及/或可包括本發明之二氧化矽顆粒。研磨劑較佳含有表 2 中所示量之本發明二氧化矽顆粒。

表 2.例示性牙粉組成物中之成份及相對量

例示性牙粉組成物	
成份	量（wt%）
保濕劑（全部）	5-70
去離子水	5-70
黏合劑	0.5-2.0
治療劑	0.1-2.0
螯合劑	0.4-10
增稠劑	0-15
界面活性劑	0.5-15
研磨劑	10-50
甜味劑	<1.0
著色劑	<1.0
調味劑	<5.0
防腐劑	<0.5

【0071】 所揭示之二氧化矽顆粒可作為單獨研磨劑用於牙粉組成物中，或作為添加劑或共研磨劑與本文所述或此項技術中已知之其他研磨劑一起用於牙粉組成物中。因此，任何數目之其他習知類型的研磨添加劑可存在於本發明之牙粉組成物中。其他該等研磨劑顆粒包括例如沈澱碳酸鈣

(PCC)、經研磨碳酸鈣 (GCC)、白堊、膨潤土、磷酸氫鈣或其二水合物形式、矽膠 (本身及其任何結構)、沈澱二氧化矽、無晶型沈澱二氧化矽 (本身及其任何結構)、珍珠岩、二氧化鈦、磷酸氫鈣、焦磷酸鈣、氧化鋁、水合氧化鋁、煅燒氧化鋁、矽酸鋁、不溶性偏磷酸鈉、不溶性偏磷酸鉀、不溶性碳酸鎂、矽酸鋅、顆粒狀熱固性樹脂及其他合適研磨材料。該等材料可引入牙粉組成物中以適應目標調配物之拋光特性。

● 【0072】 除研磨劑組分之外，牙粉亦可含有一或多種感官增強劑。感官增強劑包括保濕劑、甜味劑、界面活性劑、香料、著色劑及增稠劑 (有時亦稱為黏合劑、樹膠或穩定劑)。

● 【0073】 保濕劑用於增加牙粉之稠度或「口腔質感」以及防止牙粉乾燥。合適保濕劑包括聚乙二醇 (在多種不同分子量下)、丙二醇、甘油、赤藻糖醇、木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、乳糖醇及氫化澱粉水解物及其混合物。在特定實例中，保濕劑存在於牙粉組成物中的量為約 20 wt% 至約 50 wt%，例如 40 wt%。

● 【0074】 可添加甜味劑至牙粉組成物 (例如牙膏) 中以賦予產物令人喜愛的味道。合適甜味劑包括糖精 (如糖精鈉、糖精鉀或糖精鈣)、環己胺磺酸鹽 (如鈉鹽、鉀鹽或鈣鹽)、乙醯磺胺酸鉀 (acesulfame-K)、索馬甜 (thaumatin)、新橘皮苷二氫查耳酮 (neohesperidin dihydrochalcone)、加氨甘草素 (ammoniated glycyrrhizin)、右旋糖、左旋糖、蔗糖、甘露糖及葡萄糖。

【0075】 界面活性劑可用於本發明之牙粉組成物中以使組成物在美容上更可接受。界面活性劑較佳為賦予組成物清潔性及發泡性之清潔材料。合適界面活性劑為安全且有效量之陰離子界面活性劑、陽離子界面活

性劑、非離子界面活性劑、兩性離子界面活性劑、兩性界面活性劑及甜菜鹼界面活性劑，諸如月桂基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、月桂醯肌胺酸之鹼金屬鹽或銨鹽、肉豆蔻醯肌胺酸鹽、棕櫚醯肌胺酸鹽、硬脂醯肌胺酸鹽及油醯肌胺酸鹽、聚氧乙烯去水山梨糖醇單硬脂酸鹽、異硬脂酸鹽及月桂酸鹽、月桂基磺基乙酸鈉、N-月桂醯肌胺酸鹽、N-月桂醯基、N-肉豆蔻醯基或 N-棕櫚醯基肌胺酸之鈉鹽、鉀鹽及乙醇胺鹽、烷基酚之聚氧化乙烯縮合物、可可醯胺基丙基甜菜鹼、月桂醯胺基丙基甜菜鹼、棕櫚基甜菜鹼及其類似物。月桂基硫酸鈉為較佳界面活性劑。界面活性劑存在於本發明之口腔護理組成物中的量典型地為約 0.1 wt% 至約 15 wt%，較佳為約 0.3 wt% 至約 5 wt%，諸如約 0.3 wt% 至約 2.5 wt%。

【0076】 亦可添加調味劑至牙粉組成物中。合適調味劑包括（但不限於）冬青油、薄荷油、綠薄荷油、檫樹油及丁香油、肉桂、大茴香腦、薄荷腦、瑞香草酚、丁香酚、桉油醇、檸檬、橙子及添加果香、辛香等味之其他該等風味化合物。該等調味劑通常包含醛、酮、酯、酚、酸及脂醇、芳醇及其他醇之混合物。

【0077】 可添加著色劑以改良產物之美感外觀。合適著色劑包括（但不限於）適當管理機構（諸如 FDA）所批准之彼等著色劑及歐洲食品及藥品指針（European Food and Pharmaceutical Directives）中所列之彼等著色劑，且包括諸如 TiO_2 之顏料及諸如 FD&C 及 D&C 染料之著色劑。

【0078】 增稠劑適用於牙粉組成物中以提供使牙膏穩定以防相分離之膠狀結構。合適增稠劑包括二氧化矽增稠劑；澱粉；澱粉甘油；樹膠，諸如刺梧桐樹膠（gum karaya；sterculia gum）、黃蓍膠、阿拉伯膠（gum arabic）、

印度膠、阿拉伯膠 (gum acacia)、三仙膠 (xanthan gum)、瓜爾膠 (guar gum) 及纖維素膠；矽酸鎂鋁 (Veegum)；角叉菜膠；褐藻酸鈉；瓊脂；果膠；明膠；纖維素化合物，諸如纖維素、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥甲基纖維素、羥甲基羧基丙基纖維素、甲基纖維素、乙基纖維素及硫酸纖維素；天然及合成黏土，諸如鋰皂石黏土；及其混合物。增稠劑或黏合劑之典型含量為牙膏組成物之約 0 wt% 至約 15 wt%。

【0079】 適用於牙膏組成物中之二氧化矽增稠劑包括(作為非限制性實例) 例如無晶型沈澱二氧化矽，諸如 ZEODENT 165 二氧化矽。其他較佳(但非限制性) 二氧化矽增稠劑為 ZEODENT 153、163 及/或 167 及 ZEOFREE、177 及/或 265 二氧化矽產品，其皆可購自 J. M. Huber 公司。

【0080】 治療劑亦可用於組成物中以提供齲齒、牙周病及溫度過敏之預防及治療。治療劑之實例為(不限於) 氟化物源，諸如氟化鈉、單氟磷酸鈉、單氟磷酸鉀、氟化亞錫、氟化鉀、氟矽酸鈉、氟矽酸鉍及其類似物；縮合磷酸鹽，諸如焦磷酸四鈉、焦磷酸四鉀、焦磷酸二氫二鈉、焦磷酸一氫三鈉；三聚磷酸鹽，諸如六偏磷酸鹽、三偏磷酸鹽及焦磷酸鹽；抗微生物劑，諸如三氯生 (triclosan)，雙胍(諸如阿來西定 (alexidine)、氯己定 (chlorhexidine) 及葡萄糖酸氯己定 (chlorhexidine gluconate))；酶，諸如番木瓜蛋白酶 (papain)、鳳梨蛋白酶 (bromelain)、葡糖澱粉酶、澱粉酶、葡聚糖酶、葡聚糖變構水解酶 (mutanase)、脂肪酶、果膠酶、鞣酸酶及蛋白酶；四級銨化合物，諸如氯化苯甲銨 (benzalkonium chloride) (BZK)、苄索銨 (benzethonium chloride) (BZT)、西吡氯銨 (cetylpyridinium chloride) (CPC) 及度米芬 (domiphen bromide)；金屬鹽，諸如檸檬酸鋅、氯化鋅及

氟化亞錫；血根草 (sanguinaria) 萃取物及血根鹼 (sanguinarine)；揮發性油，諸如桉油醇、薄荷腦、瑞香草酚及水楊酸甲酯；氟化胺；過氧化物及其類似物。治療劑可以治療安全及有效含量單獨或組合用於牙粉調配物中。

【0081】 亦可添加防腐劑至本發明之組成物中以防止細菌生長。經批准用於口腔組成物中之合適防腐劑，諸如對羥基苯甲酸甲酯、對羥基苯甲酸丙酯及苯甲酸鈉，可以安全及有效量添加。

【0082】 本文所揭示之牙粉亦可含有多種其他成份，諸如脫敏劑、修補劑、其他齲齒預防劑、螯合/錯隔劑、維生素、胺基酸、蛋白質、其他抗牙菌斑/抗結石劑、遮光劑、抗生素、抗酶、酶、pH 控制劑、氧化劑、抗氧化劑及其類似物。

【0083】 牙粉組成物亦典型包含溶劑，其通常為水。一般而言，水提供組成物中除上述添加劑之外之餘量。水較佳為去離子水且不含雜質。牙粉通常將包含約 5 wt% 至約 70 wt% 之水，例如 5 wt% 至 35 wt%，諸如 11 wt% 之水。

【0084】 所揭示牙粉組成物之特定實例為包含以下之牙粉組成物：10-50 wt% 之所揭示二氧化矽顆粒、甘油、山梨糖醇、水、CARBOWAX 600、CEKOL、焦磷酸四鈉、糖精鈉、氟化鈉、ZEODENT、二氧化鈦、月桂基硫酸鈉、香料及視情況選用之著色劑。

【0085】 可使用多種測量法評估本文所揭示之牙粉組成物。牙粉組成物之清潔性典型地用表層清潔比 (「PCR」) 值表示。PCR 試驗量測牙粉組成物在固定洗刷條件下自牙齒移除表層膜之能力。PCR 試驗描述於「In Vitro Removal of Stain With Dentifrice」G. K. Stookey, 等人, J. Dental Res., 61, 1236-9,

1982 中，其關於 PCR 之教示內容以引用的方式併入本文中。一般而言，本發明之牙粉組成物在 20% 裝載量下具有至少 85 之 PCR 值，例如約 85 至約 107 之 PCR 值。

【0086】 本發明牙粉組成物之放射性牙本質磨耗 (RDA) 通常將為至少 100，例如約 100 至約 315。含有本發明所用之二氧化矽顆粒之牙粉的 RDA 值係根據 Hefferen, Journal of Dental Res., 1976 年 7 月-8 月, 55 (4), 第 563-573 頁中所述及 Wason 美國專利第 4,340,583 號、第 4,420,312 號及第 4,421,527 號中所述之方法測定，其關於 RDA 測量之教示內容各自以引用的方式併入本文中。PCR 與 RDA 結果均視牙粉組成物組分之性質及濃度而變。PCR 及 RDA 值無單位。

【0087】 所揭示牙粉組成物之牙膏 (牙粉) 黏度可變化且可使用配備有 Helipath T-F 轉軸並設定為 5 rpm 之 RVT 型布氏黏度計 (Brookfield Viscometer)，藉由在轉軸下降穿過牙膏試驗樣品時在 25°C 下量測三種不同含量之牙膏的黏度且將結果取平均值來量測。布氏黏度以厘泊 (centipoise；cP) 表示。

連續環流反應器

【0088】 在多種態樣中，本發明之方法可使用連續環流反應器或管道反應器來進行。合適的連續環流反應器通常包含酸化劑入口、鹼金屬矽酸鹽入口及產物排出口，其皆與一或多個管道所界定之連續環路流體連通。連續環路中之液體介質可使用多種方式再循環，諸如本身位於環路中之泵。連續環流反應器之其他組件可包括 (但不限於) 環路中用於控制液體介質溫度之熱交換器、用於控制壓力之背壓閥及/或環路中用於混合液體反

應介質內容物之管線混合裝置。

【0089】 參看圖 1，例示性連續環流反應器 100 包含酸化劑入口 110，用於將酸化劑引入環流反應區之液體介質中；及鹼金屬矽酸鹽入口 120，用於將鹼金屬矽酸鹽引入環流反應區中。環流反應區由一或多個界定連續環路之管道 130 界定。連續環流反應器 100 中亦可存在多種其他組件，包括用於使液體介質在一或多個管道 130 中再循環之泵 140。在本發明之製程中，泵 140 應與液體反應介質流體連通。連續環路亦可與管線混合裝置 150 流體連通。在圖 1 所示之實施例中，管線混合裝置 150 亦與酸化劑入口流體連通，且用於促進酸化劑進入連續環路中且亦用於混合環流反應區中之液體介質。亦可存在熱交換器 160，用於控制連續環路中液體介質之溫度。熱交換器 160 因此與一或多個界定連續環路之管道 130 熱連通。隨著酸化劑、鹼金屬矽酸鹽或如上所述之另一液體連續添加至反應區中，液體介質將自連續環路溢出且經由產物排出口 170 離開環流反應區。隨後收集產物。在一特定態樣中，反應區可配備有與一或多個管道 130 流體連通的一或多個壓力控制裝置，諸如用於調節環流反應器內部壓力之背壓閥（未圖示）。

【0090】 環流反應器可使用任何合適的泵 140。管線混合裝置 150 部分地用於向再循環液體介質提供高剪切力環境且較佳為轉子/定子型管線混合器。適用轉子/定子混合器之實例包括 SILVERSON 管線混合器，諸如 SILVERSON Machines 公司所製造之 SILVERSON 450LS 型；或可購自 IKA-Works 公司，Wilmington, N.C. 28405 及 Charles Ross and Son 公司，Hauppauge, N.Y. 11788 之彼等混合器，包括 ME-410/420X 型及 450X 型。

實施例

【0091】 提出以下實施例以便向一般技術者完整揭示及說明如何獲得及評估本文所主張之化合物、組成物、物品、裝置及/或方法，且希望僅為舉例說明本發明，而不希望限制本發明人視為其發明之範疇。已努力確保關於數字（例如量、溫度等）之準確性，但應說明存在一些誤差及偏差。除非另外指明，否則份數為重量份，溫度為℃或為環境溫度，且壓力為大氣壓或近似大氣壓。

實施例 1.連續環流反應器

【0092】 連續環流反應器經組態具有再循環環路，其中反應漿液可在排出之前循環多次（參見圖 1）。再循環環路包含經數節撓性軟管連接在一起的數節固定管。管道/軟管之內徑為約 1"。在環路一側置有泵以使反應物循環，且在相對側安裝有 SILVERSON 管線混合器以向系統提供額外剪切且亦用作引入酸化劑之入口。在泵與混合器之間安裝有靜態混合熱交換器（可購自 Chemineer 公司, Dayton, Ohio 之 KENICS 1-Pilot-HT-EX 32 型），以提供在二氧化矽製造期間控制溫度之手段。位於酸化劑入口之後的排出管容許產物依據矽酸鹽及酸化劑之添加速率排出。排出管亦可配備有使反應器系統能夠在大於 100℃ 之溫度下操作的背壓閥。產物排出管可經定向以將產物收集於儲槽中以便進行其他調節（例如 pH 調節），或其可直接排放於旋轉或擠壓型過濾器中。亦可視物排情況添加酸至產出管線中，以便當所製備之產物 pH 大於 7.0 時避免合成後 pH 調節。

實施例 2.製備二氧化矽產物

【0093】 使用實施例 1 中所述之連續環流反應器製備二氧化矽產物。在將酸化劑及鹼金屬矽酸鹽引入連續環流反應器中之前，首先添加沈

澱二氧化矽、硫酸鈉、矽酸鈉及水且在 80 L/min 下再循環。其在本文中稱為液體反應介質，如上所述可向其中添加其他酸化劑及鹼金屬矽酸鹽。進行此初始步驟以將近似含量及濃度之典型批料填充於再循環環路中，由此將可收集所需二氧化矽產物之前的淨化時間減至最小。咸信此步驟亦將環流反應器內容物之膠化減至最低程度。然而，應注意，酸化劑及鹼金屬矽酸鹽可直接添加至僅填有水之環流反應器中而不會使系統膠化或堵塞。因此，在引入酸化劑及鹼金屬矽酸鹽之前，液體反應介質可包含不具有晶種二氧化矽的水。

【0094】 製備 1.5 kg ZEODENT 103、1.34 kg 硫酸鈉、11.1 L 矽酸鈉(2.65 MR, 13.3%) 及 20 L 水之溶液。隨後添加約 15.5 L 該溶液至環流反應器之再循環環路中且將其加熱至 68°C。使用再循環環路中以 60 Hz (3485 RPM) 操作之 SILVERSON 管線混合器使內容物在 80 L/min 下再循環。矽酸鈉(2.65 MR, 13.3%) 與硫酸 (11.4%) 以 1.7 L/min 之矽酸鹽速率及足以維持 pH 9.5 之酸速率同時添加至環路中。必要時，相應地調節酸速率以維持 pH。酸及矽酸鹽在此等條件下添加 40 分鐘，以便在收集所需二氧化矽產物之前自系統清除不需要的二氧化矽。40 分鐘過後，清空收集容器且棄去其內容物。連續添加酸及矽酸鹽，同時，在 40 RPM 之攪拌下及維持溫度在約 60°C 的同時收集二氧化矽產物於容器中（除非另外說明，否則收集溫度與反應溫度相同）。收集所需量的二氧化矽產物之後，停止添加酸及矽酸鹽。使環路中之內容物循環。藉由人工添加硫酸將收集容器中之二氧化矽產物調節至 pH 5.0，隨後過濾並洗滌至約 1500 μ S 之電導率，隨後乾燥。

【0095】 在表 3 中所示之條件下製得樣品 2B 至 2E。

【0096】 除了在洗滌/過濾步驟之前不進行 pH 調節之外，根據樣品 2A 製得樣品 2F 至 2S。乾燥前，藉由人工添加稀硫酸將產物 pH 調節至 5.5。

【0097】 除了在乾燥前調節 pH 至 6.5 之外，根據樣品 2F 製得樣品 2J。

【0098】 除了移除 SILVERSON 管線混合器中的定子之外，如上所述使用連續環流反應器製得樣品 2N。

【0099】

表 3.樣品 2A 至 2S 之反應條件概述

樣品	硫酸 (%)	矽酸鈉 (%)	再循環速率 (L/min)	平均通過次數	Silverson RPM	矽酸鹽添加速率 (L/min)	pH	反應溫度 (°C)
2A	11.4	13.3	80	29	3485	1.7	9.5	68
2B	11.4	13.3	43	16	3485	1.7	9.5	70
2K	11.4	13.3	80	21	1743	2.6	9.5	58
2C	11.4	13.3	80	21	3600	2.6	9.5	58
2D	11.4	13.3	80	20	1743	2.6	9.5	93
2E	11.4	13.3	80	20	3485	2.6	9.5	93
2F	11.4	13.3	80	19	3485	2.6	7.2	43
2O	5.7	6.7	80	26	3485	1.7	7.5	68
2G	17.0	19.5	80	28	3485	1.7	7.5	68
2L	11.4	13.3	72	18	1743	2.6	7.2	33
2M	11.4	13.3	80	29	1743	1.7	7.3	94
2N	11.4	13.3	80	28	1743	1.7	7.5	94
2J	17.0	19.5	77	30	3485	1.7	7.5	122
2H	11.4	13.3	80	28	1743	1.7	5.5	45
2I	11.4	13.3	80	27	1743	1.7	2.5	44
2P	17.0	19.5	20	19	3485	0.56	7.6	95
2Q	17.0	19.5	40	37	3485	0.56	7.5	95
2R	17.0	19.5	60	71	3485	0.56	8.2	95
2S	11.4	13.3	80	29	3485	1.7	7.0	94

【0100】 參看表 3，酸化劑及鹼金屬矽酸鹽以指定速率添加且相對於液體反應介質維持在指定百分比。該酸化劑為硫酸且該鹼金屬矽酸鹽為矽酸鈉。

【0101】 可用以下方式計算平均通過次數或指定顆粒在排出前圍繞沈澱環路行進之近似次數。參看下文所示之方程式，藉由系統體積除以原

料速率（矽酸鹽添加速率+酸添加速率）來計算二氧化矽產物在排出前於再循環環路中之滯留時間。隨後可藉由再循環速率除以系統體積來計算每分鐘通過次數。滯留時間隨後可乘以每分鐘通過次數，得到平均通過次數。

$$\text{滯留時間(分鐘)} = \frac{\text{系統體積(公升)}}{\text{組合之原料添加速率(公升/分鐘)}}$$

$$\text{每分鐘通過次數} = \frac{\text{再循環速率(公升/分鐘)}}{\text{系統體積(公升)}}$$

$$\text{滯留時間(分鐘)} \times \frac{\text{通過次數}}{\text{(分鐘)}} = \text{平均通過次數}$$

隨著平均通過次數增加，顆粒之球度及圓度特徵得到改良。

【0102】 一般而言，連續環流反應器可易於在反應期間維持指定條件。如上所述，在指定矽酸鹽流速下，調節酸速率以達到所需 pH。一旦酸速率已穩定，則可使連續操作維持在所需條件下。藉由改變酸添加速率實現 pH 調節。已特定試驗範圍為 pH 2.5 至 9.5 之條件及範圍為 24 至 122°C 之溫度，且未觀測到液體反應介質之阻塞或膠化。

實施例 3. 由實施例 2 製備之二氧化矽顆粒

【0103】 特性化實施例 2 中製備之二氧化矽產物。在所試驗之大多數反應條件下，通常發現反應漿液粒徑（再循環環路中顆粒的粒徑）為約 4-8 μm ，其中大部分實施例處於 4-6 μm 範圍內。顆粒之乾燥粒徑及球度/圓度與二氧化矽結構直接相關。隨著結構降低，乾燥後產生較高百分比之具有

高球度及圓度的未聚結顆粒，而漿液粒徑分佈的變化很小。隨著結構增大，乾燥後顆粒聚結度增大，顆粒球度及圓度減小且平均粒徑增大。

【0104】 較高結構樣品可用緩和的雷蒙德粉碎法減小至其漿液粒徑。更劇烈的雷蒙德粉碎法以及空氣粉碎法不能使粒徑實質上減小至比漿液粒徑小得多的粒徑。研磨低結構產物未引起粒徑較大改變。藉由連續方法製造之二氧化矽的粒徑分佈為高斯型（Gaussian）分佈且典型地不比習知方法所製備之沈澱二氧化矽寬。用連續環流反應器製備之顆粒的漿液粒徑、噴霧乾燥粒徑、雷蒙德粉碎粒徑及空氣粉碎粒徑展示於表 4 中。對於其餘實施例而言，未粉碎之經乾燥二氧化矽樣品用「-1」標明，雷蒙德粉碎樣品用「-2」標明且空氣粉碎樣品用「-3」標明。藉由連續環流方法及習知方法製備之二氧化矽產物的粒徑分佈展示於圖 2 中。

【0105】

表 4.藉由連續環流方法製備之二氧化矽產物的漿液粒徑、噴霧乾燥粒徑及
粉碎粒徑

樣品	漿液 APS (Horiba 中值, μm)	乾燥 APS (Horiba 中值, μm)	雷蒙德粉碎 APS (Horiba 中值, μm)	空氣粉碎 APS (Horiba 中值, μm)
2A	4.8	8.8	---	---
2B	5.4	10.3	6.2	5.4
2C	5.3	12.2	5.4	---
2D	4.5	4.8	---	5.0
2E	3.8	5.3	---	4.4
2F	6.4	18.1	5.7	5.7
2G	5.1	9.3	5.9	5.4
2H	---	26.1	11.7	---
2I	---	19.6	10.5	---
2J	4.2	5.5	---	4.6
2K	5.4	12.4	---	---
2L	8.2	20.4	---	---
2M	5.7	8.0	---	---
2N	4.7	8.0	---	---
2O	4.7	14.2	---	---
2P	---	7.2	---	---
2Q	5.0	6.3	---	---
2R	4.3	5.4	---	---
2S	4.6	7.5	---	---

【0106】 上述及表 3 中列出之反應條件可供製造具有「低」至「中高結構」且吸油值通常介於 32 至 171 cc/100 g 範圍內的例示性二氧化矽產物。所製得之二氧化矽產物的水分經校正之水 AbC 值介於 57 至 272 cc/100 g 之範圍內。CTAB 表面積介於 10 至 250 m^2/g 之範圍內。BET 表面積介於 17 至 425 之範圍內，高於藉由習知分批法製造之典型沈澱二氧化矽材料。藉由連

續方法製備之二氧化矽產物的亮度值極好，多半可歸因於其高球度及圓度。除了在小於 7 之 pH 下製備之外，藉由本文所揭示之連續方法製造的二氧化矽產物展現典型大於 96 之亮度值。藉由所揭示方法製備之二氧化矽產物的物理性質展示於表 5 中。

【0107】

表 5.連續反應器樣品之物理性質

樣品	水分經校正之水 AbC (cc/100g)	吸油值 (cc/100g)	BET 表面積 (m ² /g)	CTAB 表面積 (m ² /g)	Na ₂ SO ₄ (%)	H ₂ O (%)	壓汞體積 (ml/g)	5% pH	Technidyne 亮度
2A-1	79	68	232	50	5.23	6.5	1.79	4.6	97.7
2B-1	114	88	207	80	0.74	7.1	1.81	8.5	98.6
2B-2	100	64	120	52	0.51	7.5	1.30	8.7	97.5
2B-3	101	74	120	66	0.51	8.0	0.82	8.7	97.8
2C-1	139	106	353	95	0.35	7.9	2.06	8.9	98.3
2C-2	109	83	178	98	0.35	7.6	0.74	9.0	96.4
2D-1	80	60	133	29	0.35	6.5	1.13	8.7	98.2
2E-1	75	60	55	28	0.35	8.1	1.09	8.9	98.3
2E-3	78	60	219	32	0.35	7.7	1.16	7.3	98.3
2F-1	70	58	149	28	0.35	8.1	0.99	7.7	98.1
2F-2	212	134	383	194	3.97	6.3	2.85	7.1	97.5
2F-3	150	125	376	185	3.66	6.6	2.37	7.4	96.8
2F-3	157	130	247	187	3.1	6.9	2.25	7.2	97.1
2G-1	87	54	157	48	2.71	5.0	1.36	7.3	98.8
2G-2	81	53	121	78	2.16	6.0	1.08	7.6	96.6
2G-3	79	67	162	68	2.32	5.8	1.10	7.5	98.1
2H-1	272	171	361	250	1.1	8.6	3.24	8.5	94.2
2H-2	203	158	310	246	0.7	8.3	2.65	8.5	93.2
2I-1	215	160	374	232	0.4	9.0	3.11	8.5	97.2
2I-2	192	140	413	219	0.4	8.9	3.31	8.5	96.8
2J-1	57	32	17	10	0.9	4.2	0.63	8.4	95.4
2K-1	140	101	279	98	0.35	8.7	2.15	8.7	98.7
L2-1	204	148	425	217	2.9	7.4	2.72	7.3	96.8
L2-2	158	125	138	210	2.6	7.2	1.30	7.4	96.7
2M-1	76	62	70	50	1.6	4.6	1.03	7.4	98.0
2M-2	79	59	77	54	1.6	7.2	1.10	7.4	96.8
2N-1	75	59	59	47	1.6	4.6	1.08	7.4	96.7
2N-2	66	51	61	49	1.6	4.0	0.75	7.3	97.0
2O-1	138	101	166	83	2.39	5.8	2.35	6.4	98.5
2P-1	67	56	49	29	2.0	6.5	0.88	7.4	97.8
2Q-1	61	51	24	16	1.5	5.5	0.71	8.0	97.6
2R-1	59	54	39	21	1.7	4.8	0.66	7.8	97.9
2S-1	82	61	95	38	1.92	5.0	1.22	7.6	97.8

【0108】 亦評估使用本文所揭示之連續方法製備之例示性二氧化矽顆粒批料的粒徑分佈。結果展示於表 6 中。均勻係數 (C_u) 定義為 D_{60}/D_{10} 。曲率係數 (C_c) 定義為 $(D_{30}/(D_{10} \times D_{60}))$ 。峰對稱性定義為 $(D_{90}-D_{50})/(D_{50}-D_{10})$ ，其中峰對稱值為 1.0 表示理想的對稱分佈。

表 6. 粒徑分佈性質

樣品	均勻係數	曲率係數	峰對稱性
2B-2	2.47	0.23	1.48
2B-3	2.37	0.26	1.60
2C-2	2.33	0.26	1.60
2C-3	2.43	0.29	1.35
2E-2	2.22	0.30	1.43
2F-2	1.98	0.23	1.44
2F-3	2.20	0.24	1.44

【0109】 藉由本文所揭示之連續方法製備之二氧化矽產物的掃描電子顯微照片相對於習知二氧化矽展現更圓的球形及更均勻的分佈。低結構產物由於在乾燥後不易於聚結而球度/圓度通常較大。隨著結構程度增加，該等顆粒之球度/圓度及均勻性減小。當對用連續環流方法所製備之二氧化矽產物與由傳統分批技術所製造者進行比較時，可明顯觀測到球度及圓度之差異。由連續環流反應器製造之低結構、中結構及中高結構二氧化矽產物及由傳統分批法製備者的掃描電子顯微照片展示於圖 3-6 中。

【0110】 亦研究 SILVERSON 管線混合器賦予系統之剪切程度的改進。將功率輸入由 30 hz 調節至 60 hz 及移除 SILVERSON 管線混合器中的定子實質上不影響所製得顆粒的球度及圓度品質。然而，平均通過次數與顆

粒之球度及圓度相關。除改變再循環速率（及平均通過次數）之外，在相似條件下製得樣品 2P、2Q 及 2R。與樣品 2P 及 2Q 相比，發現具有最高平均通過次數（71）之樣品 2R 具有最高品質球度及顆粒圓度。

實施例 4.用不同酸化劑製備之二氧化矽顆粒。

【0111】 (i) 4A

製備包含 1.5 kg ZEODENT 103、1.34 kg 硫酸鈉、11.1 L 矽酸鈉（2.65 MR，13.3%）及 20 L 水之溶液。隨後添加約 15.5 L 該溶液至實施例 1 中所述之環流反應器之再循環環路中且將其加熱至 50°C。使用再循環環路中以 60 Hz（3485 RPM）操作之 SILVERSON 管線混合器，使內容物在 78 L/min 下再循環。以 0.5 L/min 之矽酸鹽速率及足以維持 pH 9.3 之二氧化碳速率（近似流速為 47 L/min）同時添加矽酸鈉（2.65 MR，13.3%）及二氧化碳（99.9%）至環路中。必要時，相應地調節二氧化碳流速以維持 pH。二氧化碳及矽酸鹽在此等條件下添加 40 分鐘，以在收集所需物質之前自系統清除不需要的二氧化矽。40 分鐘過後，清空收集容器且棄去其內容物。連續添加二氧化碳及矽酸鹽，同時，在 40 RPM 之攪拌下及維持溫度在約 50°C 的同時收集二氧化矽產物於容器中。收集所需量產物之後，停止添加二氧化碳及矽酸鹽。使環路中之內容物循環。藉由人工添加硫酸將收集容器中之二氧化矽產物調節至 pH 6.0，隨後過濾、洗滌至約 1500 μ S 之電導率，乾燥且必要時粉碎。

【0112】 (ii) 4B

除了矽酸鈉含有 10 wt%硫酸鈉、pH 維持在 8.5 且二氧化碳流速為約 64 L/min 之外，根據實施例 4A 之方法執行實施例 4B。

【0113】 (iii) 4C

製備包含 1.5 kg ZEODENT 103、1.34 kg 硫酸鈉、11.1 L 矽酸鈉(2.65 MR, 13.3%) 及 20 L 水之溶液。隨後添加約 15.5 L 該溶液至環流反應器之再循環環路中且將其加熱至 43°C。使用再循環環路中以 60 Hz (3485 RPM) 操作之 SILVERSON 管線混合器, 使內容物在 80 L/min 下再循環。以 2.55 L/min 之矽酸鹽速率及足以維持 pH 7.5 之酸速率同時添加矽酸鈉 (2.65 MR, 13.3%) 及含有 23 g/L 濃度之硫酸鈉的硫酸 (11.4%) 至環路中。必要時, 相應地調節酸速率以維持 pH。酸(含有硫酸鈉)及矽酸鹽在此等條件下添加 40 分鐘, 以在收集所需物質之前自系統清除不需要的二氧化矽。40 分鐘過後, 清空收集容器且棄去其內容物。連續添加酸(含有硫酸鈉)及矽酸鹽, 同時, 在 40 RPM 之攪拌下及維持溫度在約 45°C 的同時收集二氧化矽產物於容器中。收集所需量產物之後, 停止添加酸及矽酸鹽。使環路中之內容物循環。隨後過濾收集容器中之二氧化矽產物且洗滌至約 1500 μ S 之電導率。噴霧乾燥之前, 藉由人工添加硫酸調節 pH 至 pH 6.0。

【0114】 (iv) 4D

除了矽酸鹽速率為 1.7 L/min、pH 維持在 7.1、反應溫度為 95°C 且收集溫度維持在約 90°C 之外, 根據實施例 4C 執行實施例 4D。

【0115】 (v) 4E

除了矽酸鹽濃度為 19.5%、17%硫酸含有濃度 8.5 g/L 之硫酸鋁、反應溫度為 40°C 且 pH 維持在 7.5 之外, 根據實施例 5D 執行實施例 4E。

【0116】

表 7. 實施例 4 中製備之二氧化矽樣品的物理性質

實施例	水 AbC ($\infty/100$ g)	吸油值 ($\infty/100$ g)	BET 表面積 (m^2/g)	CTAB 表面積 (m^2/g)	Na ₂ SO ₄ (%)	H ₂ O (%)	壓汞體積 (ml/g)	5% pH	中值粒徑 (μm)	Technidyne 亮 度
4A-1	76	134	193	194	5.6	8.4	1.14	7.7	6.5	99.1
4B-1	77	128	16	19	---	---	---	---	6.4	---
4C-2	155	121	424	186	4.0	5.4	2.02	7.1	5.8	97.1
4D-1	81	60	94	45	2.0	4.9	0.78	7.6	7.6	97.4
4E-2	119	104	358	164	3.6	6.5	1.28	7.5	5.7	97.8

【0117】 除硫酸之外，連續環流反應器中亦可使用添加劑及其他酸化劑製造沈澱二氧化矽。實施例 4A 及 4B 使用二氧化碳代替硫酸作為酸化劑。此舉藉由將該氣體經由 SILVERSON 混合器引入連續環流反應器中來實現。因為二氧化碳之流動受到限制，所以此等實施例中使用較慢矽酸鹽速率（0.5 L/min），以便讓所引入之二氧化碳有足夠的時間反應且維持所需 pH。由於二氧化碳產生弱酸（碳酸），故使用大於 8.5 之 pH 目標。如（SEM）所觀測，由實施例 4A 產生之二氧化矽產物具有高球度及圓度。無需雷蒙德或空氣粉碎來達到 5 至 7 μm 範圍內之中值粒徑。實施例 4C、4D 及 4E 使用硫酸鈉水溶液與硫酸之混合物作為酸化劑且物理性質展示於表 7 中。

實施例 5. 牙粉組成物

【0118】 製備包含所揭示二氧化矽顆粒之牙粉組成物。評估適用於牙粉組成物之二氧化矽產物的許多重要性質。藉由所揭示連續方法製造之例示性二氧化矽顆粒的 Einlehner 磨耗值顯著低於預期值，範圍為 1.8 至 8.1 mg

損耗/100,000 轉。習知沈澱二氧化矽產物隨著結構降低，Einlehner 值典型地增加。對於所揭示連續方法的二氧化矽產物而言，並未觀測到此傾向。Einlehner 值與粒徑一致。所試驗之例示性二氧化矽產物的珀斯佩有機玻璃（Perspex）磨耗值亦比預期值低得多，範圍為 3.3 至 8.7。

【0119】 利用以 4% 含於山梨糖醇中之試驗方法所測定的百分比透射率（%T）值介於約 20% 至 80% 之範圍內。觀測到所製備之所有樣品折射率（RI）值皆大於 1.439。RI 值大於典型沈澱二氧化矽產物可能係由於反應溫度降低。如使用何費倫法（Hefferren method）所試驗，四種所試驗樣品之粉末 RDA 值介於 105 至 221 範圍內。此試驗由印地安那大學牙科學院（Indiana University School of Dentistry）執行。

【0120】 亦發現該連續方法適用於製備與陽離子成份（諸如西吡氯銨（CPC））相容之二氧化矽產物。CPC 為陽離子抗微生物劑，其用於漱口劑調配物中以減少牙菌斑、牙垢及齒齦炎。習知二氧化矽物質由於 CPC 分子陽離子部分與帶負電荷的二氧化矽表面之間的強相互作用而典型地與 CPC 不相容。為改良二氧化矽與 CPC 之相容性，可在供 CPC 結合之有效表面積減少的情況下製備極低結構的二氧化矽產物。習知分批技術可能難以製造 CPC 相容性二氧化矽，原因為典型地需要增加分批次數以獲得必要結構，且粉碎此高度緻密性二氧化矽可能產生低亮度值。使用所揭示之連續方法可以可接受之製造速率製備具有優良亮度值的低結構二氧化矽產物（由於無需錘碎或空氣粉碎來獲得所需粒徑範圍）。執行牙用二氧化矽試驗的總結展示於表 8 中。

表 8.由連續方法所製備之二氧化矽產物的磨耗及光學資料

樣品	Einlehner (mg 損耗/100k 轉)	珀斯佩有機玻璃磨耗 (光澤度減少)	粉末 RDA	RI (在最大%T 下)	%T (4%含於山梨糖醇中)
2A-1	2.5	3.8	221	1.448	58.8
2B-1	2.9	4.5	---	1.444	56.4
2B-2	3.2	---	169	1.439	48.2
2B-3	4.5	---	---	1.439	46.0
2K-1	3.5	7.0	---	1.439	64.0
2C-1	5.2	5.2	---	1.439	64.4
2D-1	3.3	7.8	---	1.439	22.8
2D-3	5.4	---	---	1.435	24.4
2E-1	1.8	3.9	130	1.439	20.0
2E-3	3.0	---	---	1.435	26.0
2S-1	4.7	8.7	---	1.439	42.8
2F-1	6.0	---	---	1.453	70.3
2F-2	4.3	---	105	1.447	60.2
2F-3	4.1	---	---	1.447	55.8
4C-1	2.1	---	---	1.453	80.6
4C-2	3.6	---	---	1.453	72.3
4C-3	3.6	---	---	1.453	73.0
4C-1	4.2	---	---	1.444	46.2
2O-1	3.9	---	---	1.444	70.4
2G-1	1.8	---	---	1.439	56.1
2G-2	2.2	---	---	1.439	54.2
2G-3	3.8	---	---	1.439	54.5
2A-1	3.6	---	---	1.439	45.8
2L-1	2.3	---	---	---	---
2L-2	2.8	---	---	---	---
2M-1	5.8	---	---	---	---
2M-2	6.2	---	---	---	---
2N-1	7.5	---	---	---	---
2N-2	7.0	---	---	---	---
2J-1	7.9	---	---	---	---
2P-1	7.1	---	---		
2Q-1	8.1	---	---		
2R-1	5.6	---	---		

【0121】 選擇結構跨越結構範圍的若干樣品調配為牙膏用於 PCR、RDA 及 REA 試驗。將樣品以 20%裝載量以及較低裝載量與傳統二氧化矽物質組合調配為牙粉。調配物展示於表 9-12 中。將若干此等樣品及一系列其他物質置於兩種不同調配物中，評估牙粉穩定性。

【0122】

表 9.牙膏調配物

實施例	分批調配物編號								
5	A	B	C	D	E	F	G	H	I
甘油, 99.5%	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
山梨糖醇, 70.0 %	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
去離子水	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
CARBOWAX 600	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
CEKOL 500T	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
焦磷酸四鈉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
糖精鈉	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氟化鈉	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
Zeodent 165	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Zeodent 103	20.0	---	10.0	---	---	---	---	---	---
Zeodent 113	---	20.0	10.0	---	---	---	10.0	10.0	10.0
2F-2	---	---	---	20.0	---	---	10.0	---	---
2B-2	---	---	---	---	20.0	---	---	10.0	---
2E-1	---	---	---	---	---	20.0	---	---	10.0
二氧化鈦	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
月桂基硫酸鈉	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
香料	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
總計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0123】

表 10.牙膏調配物

實施例	分批調配物編號							
5	J	K	L	M	N	O	P	Q
甘油, 99.5%	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
山梨糖醇, 70.0 %	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4	36.4
去離子水	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8
CARBOWAX 600	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
CEKOL 2000	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
焦磷酸四鈉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
糖精鈉	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氟化鈉	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
Zeodent 165	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Zeodent 103	20.0	---	---	---	---	---	---	---
Zeodent 124	---	20.0	---	---	---	---	---	---
Zeodent 113	---	---	20.0	---	---	---	---	---
2B-2	---	---	---	20.0	---	---	---	---
2E-1	---	---	---	---	20.0	---	---	---
2E-3	---	---	---	---	---	20.0	---	---
2G-1	---	---	---	---	---	---	20.0	---
2G-3	---	---	---	---	---	---	---	20.0
二氧化鈦	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
月桂基硫酸鈉	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
香料	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
總計	100	100	100	100	100	100	100	100

【0124】

表 11.牙膏調配物

實施例	分批調配物編號						
5	R	S	T	U	V	W	X
甘油，99.5%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
山梨糖醇, 70.0 %	57.36	57.36	57.36	57.36	57.36	57.36	57.36
去離子水	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Carbowax 600	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Cekol 2000	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
糖精鈉	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氟化鈉	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Zeodent 113	20.0	---	---	---	---	---	---
2B-1	---	20.0	---	---	---	---	---
2B-2	---	---	20.0	---	---	---	---
2C-1	---	---	---	20.0	---	---	---
2C-2	---	---	---	---	20.0	---	---
2F-2	---	---	---	---	---	20.0	---
4C-2	---	---	---	---	---	---	20.0
1.0%藍染色溶液	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
月桂基硫酸鈉	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
總計	100	100	100	100	100	100	100

【0125】

表 12.牙膏調配物

實施例	分批調配物編號						
5	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
甘油，99.5%	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
山梨糖醇，70.0 %	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
去離子水	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Carbowax 600	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Cekol 500T	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
焦磷酸四鈉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
糖精鈉	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
氟化鈉	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
Zeodent 165	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Zeodent 103	20.0	---	---	---	---	---	---
Zeodent 113	---	---	---	10.0	15.0	---	---
2G-2	---	20.0	---	---	---	---	---
2H-2	---	---	---	---	---	20.0	15.0
2J-1	---	---	20.0	10.0	5.0	---	---
二氧化鈦	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
月桂基硫酸鈉	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
香料	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
總計	100	100	100	100	100	100	100

【0126】 表 9-12 中列出之牙膏調配物的性質展示於表 13 中。所製備之牙膏樣品在 25°C 下陳化 6 週後發現具有可接受之美觀性。在相同時段之後，氟化物可用率值均大於 85%。藉由連續二氧化矽方法所製造之二氧化矽產物的增黏作用與用於除實施例 5W 及 5X 之外的所有樣品之低結構二氧

化矽類似，其增加黏度比 ZEODENT 113 更有效。

【0127】 量測一系列二氧化矽產物之 PCR、RDA 及 REA 值。所試驗樣品的 PCR 值介於 83（實施例 5AE）至 107（實施例 5AA）之範圍內。當以 10%至 15%之裝載量調配時，PCR 值通常在 90-100 之範圍內。視所試驗二氧化矽之結構及裝載量而定，牙粉 RDA 值介於 94 至 315 之範圍內。實施例 5AA（於 2J 中製備，二氧化矽裝載量為 20%）具有最高 RDA 值 315。其為所製造之結構最低的二氧化矽產物且因此磨耗最大。當以 5 至 10%裝載量範圍中之裝載量與傳統二氧化矽物質（諸如 ZEODENT 113）組合調配時，觀測到清潔性優於單獨 ZEODENT 113。亦試驗由連續環流反應器所製造之較高結構度的若干二氧化矽產物，且發現具有與傳統高清潔性二氧化矽物質類似的 PCR 值（實施例 5X 及 5W）並發現增加黏度比含有 20%裝載量之 ZEODENT 113 的牙粉更有效（實施例 5R）。使用連續環流反應器所製備之較高結構二氧化矽產物的清潔性展現比傳統中至高結構二氧化矽物質高得多的 PCR 值及 RDA 值。實施例 5X 及 5W 之二氧化矽產物展現雙功能性質，因為其提供優良清潔性，同時提供足夠的增黏作用。

【0128】 由連續環流反應器所製造之低至中結構二氧化矽產物的 REA 值低於或等於 ZEODENT 113 之 REA 值，表明該等物質之球面性質對牙釉質的磨耗可能小於傳統高清潔性二氧化矽物質（諸如 ZEODENT 103）。牙粉試驗資料總結於表 13 中。

表 13.表 7-10 中所示之調配物的牙粉資料

實施例	25%pH	1 週黏度 (cps)	3 週黏度 (cps)	6 週黏度 (cps)	在 25°C 下 6 週氟 化物可用率 (%)	PCR	RDA	REA
5A	---	---	---	---	---	98	156	7.2
5B	---	---	---	---	---	---	---	5.8
5C	---	---	---	---	---	94	129	---
5D	---	---	---	---	---	96	122	4.6
5E	---	---	---	---	---	92	133	4.7
5F	---	---	---	---	---	99	174	5.8
5G	---	---	---	---	---	88	113	---
5H	---	---	---	---	---	92	125	---
5I	---	---	---	---	---	100	161	---
5J	7.5	319,000	370,000	354,000	93	---	---	---
5K	7.4	505,000	601,000	631,000	92	---	---	---
5L	7.2	997,000	895,000	1,036,000	91	---	---	---
5M	8.0	493,000	531,000	591,000	90	---	---	---
5N	7.3	241,000	262,000	300,000	88	---	---	---
5O	7.3	275,000	293,000	319,000	86	---	---	---
5P	7.6	317,000	379,000	380,000	88	---	---	---
5Q	7.4	299,000	319,000	362,000	89	---	---	---
5R	6.6	222,000	257,000	260,000	98	---	---	---
5S	8.2	144,000	156,000	170,000	100	---	---	---
5T	8.1	143,000	155,000	171,000	100	---	---	---
5U	8.0	195,000	206,000	242,000	97	---	---	---
5V	8.0	175,000	187,000	196,000	95	---	---	---
5W	7.6	288,000	317,000	328,000	93	---	---	---
5X	7.4	353,000	384,000	370,000	92	---	---	---
5Y	---	---	---	---	---	100	228	---
5Z	---	---	---	---	---	104	261	---
5AA	---	---	---	---	---	107	315	---
5AB	---	---	---	---	---	104	290	---
5AC	---	---	---	---	---	103	231	---
5AD	---	---	---	---	---	87	111	---
5AE	---	---	---	---	---	83	94	---

實施例 6.製備矽酸鋁鈉及矽酸鋁鎂鈉**【0129】 (i) 6A**

製備含有 1.5 kg ZEODENT 103、1.34 kg 硫酸鈉、11.1 L 矽酸鈉(3.32 MR，20.0%) 及 20 L 水之溶液。隨後添加約 15.5 L 該溶液至實施例 1 中所述之環流反應器的再循環環路中且將其加熱至 60°C。使用再循環環路中以 60 Hz (3485 RPM) 操作之 SILVERSON 管線混合器，使內容物在 80 L/min 下再循環。以 1.7 L/min 之矽酸鹽速率及足以維持 pH 8.5 之硫酸鋁速率同時添加矽酸鈉 (3.32 MR，20.0%) 及硫酸鋁水溶液 (11.4%) 至環路中。必要時，相應地調節酸速率以維持 pH。酸及矽酸鹽在此等條件下添加 40 分鐘，以在收集所需物質之前自系統清除不需要的二氧化矽。40 分鐘過後，清空收集容器且棄去其內容物。連續添加酸及硫酸鋁，同時，在 40 RPM 之攪拌下及維持溫度在約 60°C 的同時收集矽酸鹽產物於容器中。收集所需量產物之後，停止添加硫酸鋁及矽酸鹽。使環路中之內容物循環。隨後過濾收集容器中之矽酸鹽產物，洗滌至約 1500 μ S 之電導率且乾燥。

【0130】 (ii) 6B

除了再循環速率為 77 L/min 且反應溫度為 36°C 且收集容器溫度維持在環境溫度之外，根據實施例 6A 執行實施例 6B。乾燥後對樣品進行雷蒙德粉碎。

【0131】 (iii) 6C

除了自裝置中移除靜態混合熱交換器且反應溫度為 32°C 之外，根據實施例 6B 執行實施例 6C。

【0132】 (iv) 6D

除了硫酸鋁水溶液濃度為 14.5%、矽酸鹽速率為 3.4 L/min 且反應溫度為 24°C 之外，根據實施例 6C 執行實施例 6D。

【0133】 (v) 6E

自環流反應器中移除靜態混合熱交換器。製備包含 1.5 kg ZEODENT 103、1.34 kg 硫酸鈉、11.1 L 矽酸鈉 (3.32 MR, 20.0%) 及 20 L 水的溶液。隨後添加約 15.5 L 該溶液至環流反應器的再循環環路中且將其加熱至 39°C。使用再循環環路中以 60 Hz (3485 RPM) 操作的 SILVERSON 管線混合器，使內容物在 110 L/min 下再循環。以 2.5 L/min 之矽酸鹽速率及足以維持 pH 8.8 之硫酸鋁水溶液速率同時添加含有 4.5 g/L 氫氧化鎂之矽酸鈉 (3.32 MR, 20.0%) 及硫酸鋁水溶液 (34.0%) 至環路中。必要時，相應地調節硫酸鋁水溶液速率以維持 pH。硫酸鋁水溶液及含有氫氧化鎂之矽酸鹽在此等條件下添加 25 分鐘，以在收集所需物質之前自系統清除不需要的二氧化矽。25 分鐘過後，清空收集容器且棄去其內容物。連續添加硫酸鋁水溶液及含有氫氧化鎂之矽酸鹽，同時，在 40 RPM 之攪拌下及維持溫度在約 39°C 的同時收集矽酸鹽產物於容器中。收集所需量產物之後，停止添加硫酸鋁水溶液及含有氫氧化鎂之矽酸鹽。使環路中之內容物循環。隨後過濾收集容器中之矽酸鹽產物，洗滌至約 1500 μ S 之電導率且乾燥。

【0134】

表 14. 實施例 6 中製備之二氧化矽產物的物理性質

實施例	水 AbC ($\infty/100\text{g}$)	吸油值 ($\infty/100\text{g}$)	BET 表 面積 (m^2/g)	CTAB 表 面積 (m^2/g)	Na_2SO_4 (%)	H_2O (%)	壓汞體積 (ml/g)	5% pH	中值粒徑 (μm)	Technidyne 亮度
6A-1	79	68	232	50	5.2	6.5	1.30	4.7	8.8	97.7
6B-1	91	68	198	109	0.1	6.5	0.53	8.4	11.7	99.2
6B-2	79	68	180	80	0.1	7.3	0.80	8.4	5.7	98.0
6C-1	91	78	222	93	0.1	7.7	1.16	7.9	9.9	99.3
6C-2	83	60	178	86	0.1	7.4	1.67	8.0	6.6	98.9
6D-2	137	122	272	160	1.1	8.4	1.02	9.6	6.4	97.6
6E-1	115	68	369	153	0.3	10.8	1.53	10.3	10.7	98.4
6E-2	119	68	213	174	0.3	10.2	0.96	10.2	6.2	97.8

【0135】 實施例 6A、6B、6C 及 6D 描述在連續環流反應器中藉由硫酸鋁水溶液中和矽酸鈉來製備矽酸鋁鈉。將硫酸鋁水溶液經 SILVERSON 管線混合器引入環流反應器中。利用修改通過次數來製造吸油值範圍為約 60 至 122 cc/100 g 的一系列產物。實施例 6E 描述藉由硫酸鋁水溶液中和矽酸鈉/氫氧化鎂來製備鋁矽酸鈉鎂。該等二氧化矽產物之性質列於表 14 中。該等實施例中所製造之物質具有高球度值且實質上圓潤。諸如此等物質可適用於油漆及塗料及造紙應用中。

【0136】 可對本文所述之化合物、複合物、套組、物品、裝置、組成物及方法進行各種改進及變更。根據本文所揭示之化合物、複合物、套組、物品、裝置、組成物及方法的特定說明及實務，將顯而易知本文所述之化合物、複合物、套組、物品、裝置、組成物及方法的其他態樣。希望此特定說明及實施例視為具有例示性。

【符號說明】

【0137】

100：連續環流反應器

110：酸化劑入口

120：鹼金屬矽酸鹽入口

130：管道

140：泵

150：管線混合裝置

160：熱交換器

170：產物排出口

r_1 、 r_2 、 r_3 、 r_4 、 r_5 ：各角落之曲率半徑

R ：該粒子最大內切圓之半徑

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※ IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

連續製造二氧化矽之方法和由其製備而得之二氧化矽產物

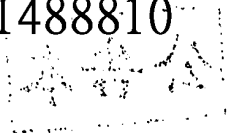
Continuous Silica Production Process and Silica Product Prepared from Same

【中文】

本文揭示一種製備二氧化矽產物之連續方法，其包含：(a) 將酸化劑及鹼金屬矽酸鹽連續饋入包含液體介質流之環流反應區中；其中至少一部分該酸化劑與該鹼金屬矽酸鹽在該環流反應區之液體介質中反應形成二氧化矽產物；(b) 使該液體介質在該環流反應區中連續再循環；及(c) 自該環流反應區連續排出一部分包含該二氧化矽產物之液體介質。亦揭示二氧化矽產物及包含該等二氧化矽產物之牙粉組成物。亦揭示一種連續環流反應器。

【英文】

Disclosed herein is a continuous process for preparing a silica product, comprising: (a) continuously feeding an acidulating agent and an alkali metal silicate into a loop reaction zone comprising a stream of liquid medium; wherein at least a portion of the acidulating agent and the alkali metal silicate react to form a silica product in the liquid medium of the loop reaction zone; (b) continuously recirculating the liquid medium through the loop reaction zone; and (c) continuously discharging



from the loop reaction zone a portion of the liquid medium comprising the silica product. Silica products and dentifrice compositions comprising the silica products are also disclosed. A continuous loop reactor is also disclosed.

圖式

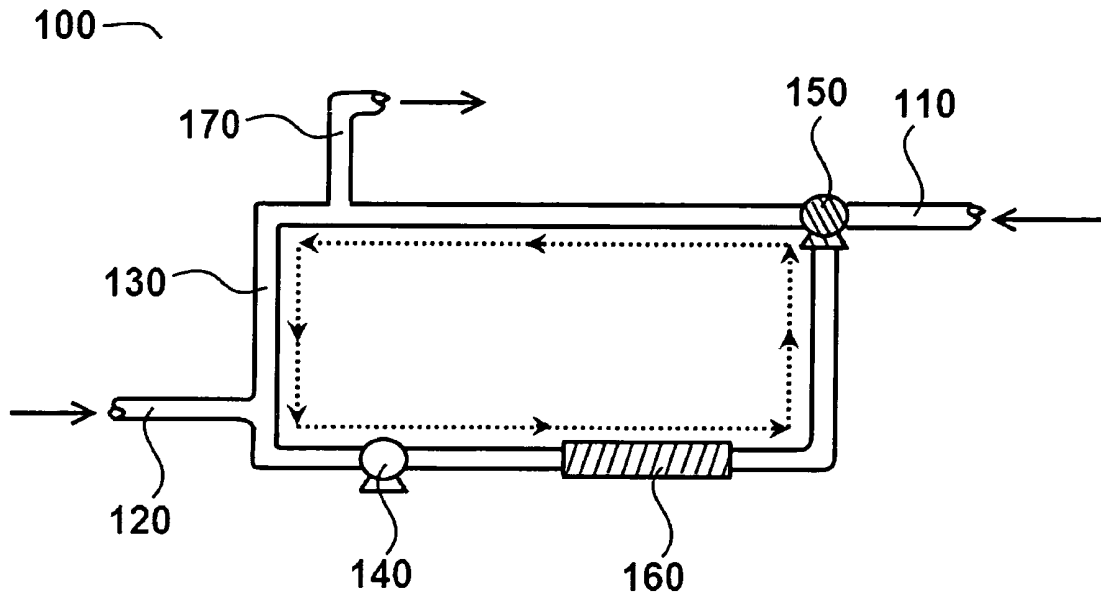


圖 1

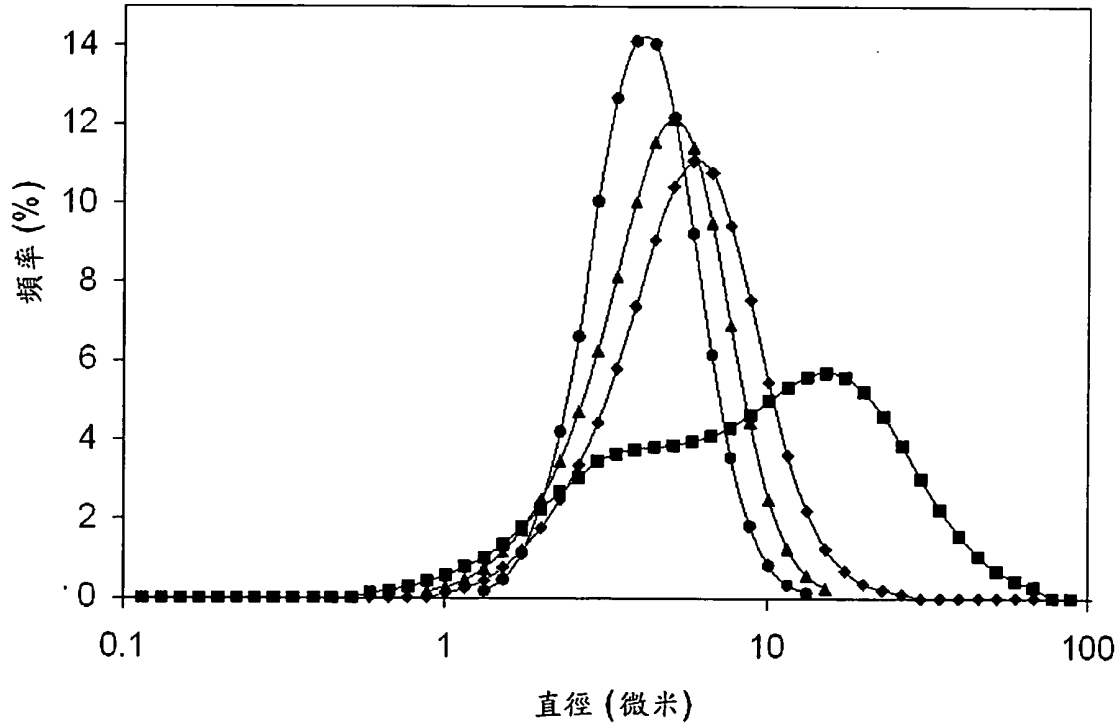
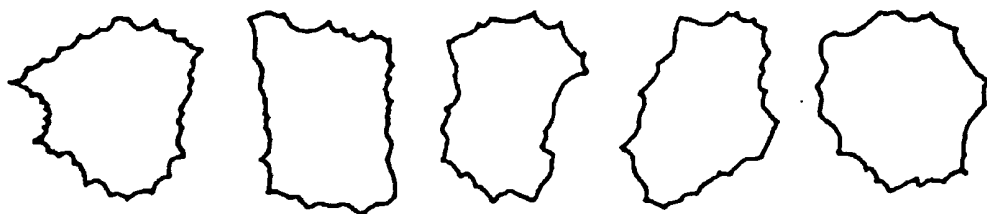
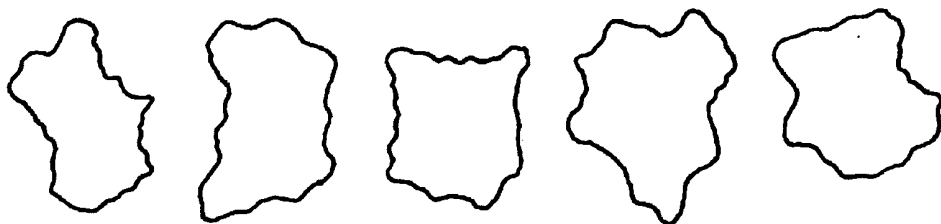


圖 2

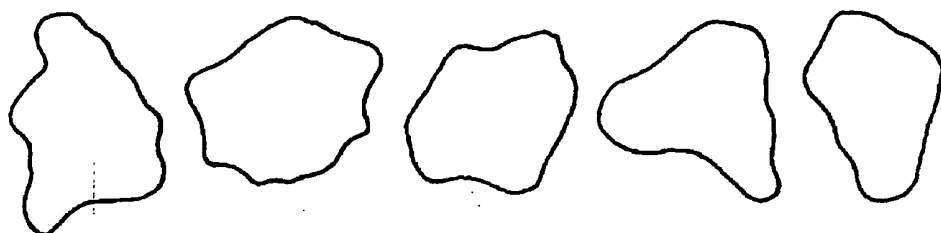
稜角形



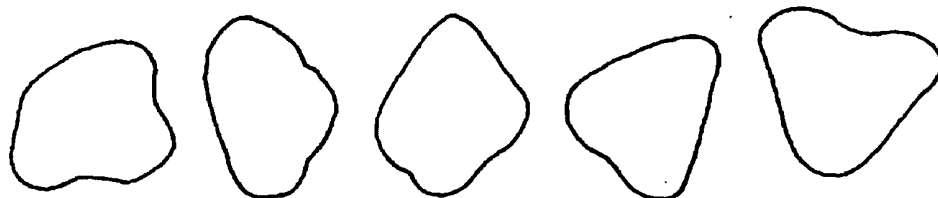
● 次稜角形



次圓整



● 圓整



● 圓潤

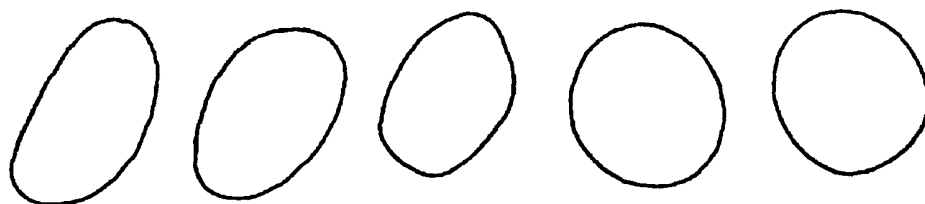


圖8

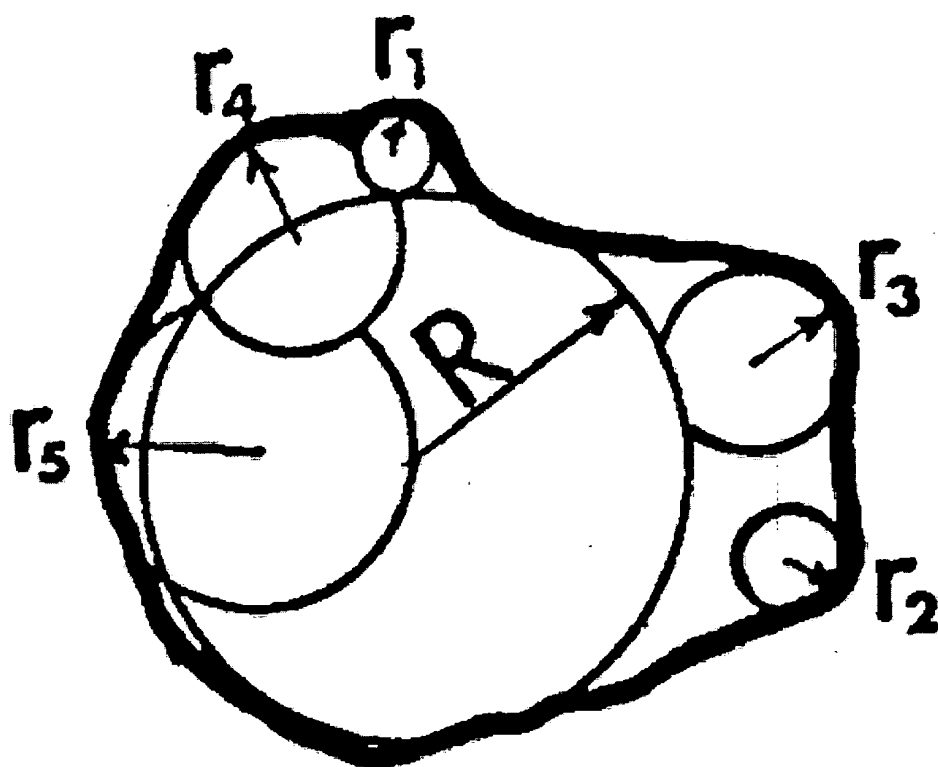


圖 9

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：連續環流反應器

110：酸化劑入口

120：鹼金屬矽酸鹽入口

130：管道

140：泵

150：管線混合裝置

160：熱交換器

170：產物排出口

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1.一種二氧化矽顆粒，其具有 3 至 15 μm 之中值粒徑、大於 100 cc/100 g 之吸油值、在 20%二氧化矽裝載量下至少 85 之表層清潔比(Pellicle Cleaning Ratio；PCR) 值及 3.3 至 8.7 之珀斯佩有機玻璃(Perspex) 磨耗值。

2.如申請專利範圍第 1 項之二氧化矽顆粒，其中該等二氧化矽顆粒具有 3 至 10 μm 之中值粒徑。

3.如申請專利範圍第 1 項之二氧化矽顆粒，其中該等二氧化矽顆粒具有大於 100 cc/100 g 至 150 cc/100 g 之吸油值。

4.如申請專利範圍第 1 項之二氧化矽顆粒，其中該等二氧化矽顆粒在 20%裝載量下具有 85 至 120 之表層清潔比(PCR) 值。

5.如申請專利範圍第 1 項之二氧化矽顆粒，其中該等二氧化矽顆粒具有 50 至 350 m^2/g 之 BET 表面積。

6.一種牙粉組成物，其包含含量在該組成物之 5 至 35 wt%範圍內的二氧化矽顆粒；其中該等二氧化矽顆粒具有 3 至 15 μm 之中值粒徑、大於 100 cc/100 g 之吸油值、在 20%二氧化矽裝載量下至少 85 之表層清潔比(PCR) 值及 3.3 至 8.7 之珀斯佩有機玻璃(Perspex) 磨耗值。

7.如申請專利範圍第 6 項之牙粉組成物，其中該組成物包含以下一或多者：保濕劑、溶劑、黏合劑、治療劑、螯合劑、除該等二氧化矽顆粒以外之增稠劑、界面活性劑、除該等二氧化矽顆粒以外之研磨劑、甜味劑、著色劑、調味劑或防腐劑。

8.如申請專利範圍第 6 項之牙粉組成物，其中該等二氧化矽顆粒具有 3 至 10 μm 之中值粒徑。

9.如申請專利範圍第 6 項之牙粉組成物，其中該等二氧化矽顆粒展現大於 100 cc/100 g 至 171 cc/100 g 之吸油值。

10.如申請專利範圍第 6 項之牙粉組成物，其中該等二氧化矽顆粒具有 50 至 350 m²/g 之 BET 表面積。

11.如申請專利範圍第 6 項之牙粉組成物，其中該組成物展現至少 100 之粉末放射性牙本質磨耗（RDA）值。

12.一種二氧化矽顆粒，其具有 3 至 15 μm 之中值粒徑、大於 100 cc/100 g 之吸油值、在 20%二氧化矽裝載量下至少 85 之表層清潔比（Pellicle Cleaning Ratio；PCR）值、10 至 425 m²/g 之 BET 表面積及 3.3 至 8.7 之珀斯佩有機玻璃（Perspex）磨耗值。

13.一種牙粉組成物，其包含含量在該組成物之 5 至 35 wt%範圍內之如申請專利範圍第 12 項的二氧化矽顆粒。

14.如申請專利範圍第 13 項之牙粉組成物，其中該組成物包含以下一或多者：保濕劑、溶劑、黏合劑、治療劑、螯合劑、除該等二氧化矽顆粒以外之增稠劑、界面活性劑、除該等二氧化矽顆粒以外之研磨劑、甜味劑、著色劑、調味劑或防腐劑。

15.如申請專利範圍第 12 項的二氧化矽顆粒，其中該二氧化矽顆粒具有：

3 至 10 μm 之中值粒徑；

大於 100 cc/100 g 至 171 cc/100 g 之吸油值；

在 20%二氧化矽裝載量下 85 至 120 之表層清潔比（Pellicle Cleaning Ratio；PCR）值；及

50 至 350 m²/g 之 BET 表面積。

16.一種牙粉組成物，其包含含量在該組成物之 5 至 35 wt%範圍內之如申請專利範圍第 15 項的二氧化矽顆粒。

17.如申請專利範圍第 16 項之牙粉組成物，其中該組成物包含以下一或多者：保濕劑、溶劑、黏合劑、治療劑、螯合劑、除該等二氧化矽顆粒以

外之增稠劑、界面活性劑、除該等二氧化矽顆粒以外之研磨劑、甜味劑、著色劑、調味劑或防腐劑。

18.如申請專利範圍第 15 項的二氧化矽顆粒，其中該二氧化矽顆粒具有：

3 至 8 μm 之中值粒徑；及

大於 100 cc/100 g 至 150 cc/100 g 之吸油值。

19.一種牙粉組成物，其包含含量在該組成物之 5 至 35 wt%範圍內之如申請專利範圍第 18 項的二氧化矽顆粒。

20.如申請專利範圍第 19 項之牙粉組成物，其中該組成物包含以下一或多者：保濕劑、溶劑、黏合劑、治療劑、螯合劑、除該等二氧化矽顆粒以外之增稠劑、界面活性劑、除該等二氧化矽顆粒以外之研磨劑、甜味劑、著色劑、調味劑或防腐劑。