



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

**12 PATENTSCHRIFT A5**

11

**641 954**

21 Gesuchsnummer: 11241/77

73 Inhaber:  
J.M. Huber Corporation, Locust/NJ (US)

22 Anmeldungsdatum: 14.09.1977

72 Erfinder:  
Satish Kumar Wason, Churchville/MD (US)

24 Patent erteilt: 30.03.1984

74 Vertreter:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 30.03.1984

**54 Schleifmittel und Verfahren zur Herstellung desselben.**

57 Die Korrosion und Fleckenbildung an den Oberflächen von nicht ausgekleideten Aluminiumtuben durch Zahnputzmittel, wie Zahnpasten, insbesondere wenn die Zahnputzmittel Fluorid enthalten, wird praktisch verhindert, indem man dem Schleifmittel 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall, wie Calcium, pro Million Teile Schleifmittel zusetzt. Das Erdalkalimetall kann in Form einer beliebigen, wasserlöslichen Erdalkalimetallverbindung zugesetzt werden. Das Schleifmittel enthält ein amorphes Material, das aus amorphem gefälltem Siliciumdioxyd, Natriumaluminosilikaten, Siliciumdioxyd-Xerogelen und Mischungen davon gewählt ist. Es hat einen RDA-Wert zwischen 200 und 400.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Schleifmittel, das für die Einverleibung in eine therapeutische Zahnpaste und für die Verhinderung von durch Fluorid verursachter Korrosion und Fleckenbildung bei einer nicht ausgekleideten Aluminiumtube, die die Zahnpaste enthält, brauchbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Schleifmittel ein amorphes Material enthält, das aus amorphem gefälltem Siliciumdioxyd, Natriumaluminosilikaten, Siliciumdioxyd-Xerogelen und Mischungen davon gewählt ist, wobei das amorphe Material 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des amorphen Materials enthält und einen RDA-Wert zwischen 200 und 400 hat.

2. Schleifmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe gefällte Siliciumdioxyd die folgenden Eigenschaften hat:

Ölabsorption – Rub-Out-Methode (ml/100 g) =	80 bis 120
BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) =	75 bis 135
Durchschnittliche MSA-Aggregatgrösse (μm) =	1 bis 10
Schüttdichte (g/Liter) =	160 bis 480

3. Schleifmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumaluminosilikat die folgenden Eigenschaften hat:

Ölabsorption – Rub-Out-Methode (ml/100 g) =	75 bis 125
BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) =	50 bis 300
Durchschnittliche MSA-Aggregatgrösse (μm) =	1 bis 10
Schüttdichte (g/Liter) =	192 bis 560

4. Schleifmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalimetall aus Calcium, Strontium, Magnesium und Gemischen davon gewählt ist.

5. Schleifmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vorhandene Menge an Erdalkalimetall im Bereich von 336 bis 7000 Teilen pro Million Teile liegt.

6. Schleifmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Erdalkalimetall Calcium ist und durch eine aus Calciumhydroxyd, Calciumoxyd, Calciumnitrat und Calciumchlorid gewählte Verbindung zur Verfügung gestellt wird.

7. Verfahren zur Herstellung des Schleifmittels nach Anspruch 1, worin das amorphe Material amorphes gefälltes Siliciumdioxyd ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikates mit einem Molverhältnis SiO<sub>2</sub> zu X<sub>2</sub>O von 2,0 bis 2,7 und eines Alkalimetallsulfates bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 66 bis 83 °C bildet, wobei X das Alkalimetall bedeutet, die wässrige Lösung unter kontinuierlichem Rühren mit einer Mineralsäure angesäuert, bis die Fällung von Siliciumdioxyd bei einem pH von 8,0 bis 10,4 praktisch beendet ist, die Mineralsäurezugabe fortsetzt, bis der pH-Wert 6,0 oder weniger beträgt, während eines Zeitraums von 10 bis 30 Minuten bei einer Temperatur digeriert, die 10 bis 30 °C höher ist als die Reaktionstemperatur, die resultierende Aufschämmung filtriert und das feste Produkt mit frischem Wasser wäscht, den resultierenden feuchten Kuchen wieder in Wasser aufschlämmt und unter Rühren bei Umgebungstemperatur eine wasserlösliche Erdalkalimetallverbindung in einer Menge hinzusetzt, die genügt, um dem feuchten Kuchen 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des trockenen rückgewinnbaren Produktes zuzusetzen, das resultierende Gemisch röhrt, damit eine wirksame Menge des Metalls auf der Oberfläche des Siliciumdioxyds haftet, und das Schleifmittel trocknet und gewinnt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Mineralsäure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Kohlensäure verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Erdalkalimetall Calcium, Strontium, Magnesium oder Mischungen davon verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Erdalkalimetall Calcium verwendet und dieses durch eine aus Calciumnitrat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd und Calciumchlorid gewählte Verbindung zur Verfügung stellt.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mineralsäurezugabe fortsetzt, bis der pH-Wert 4,8 bis 5,0 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Schleifmittel durch Sprühtrocknung trocknet.

15

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Schleifmittel, das für die Einverleibung in eine therapeutische Zahnpaste und für die Verhinderung von durch Fluorid verursachter Korrosion und Fleckenbildung bei einer unausgekleideten Aluminiumtube, die die Zahnpaste enthält, brauchbar ist.

Allgemein sind zwei Typen von modernen Zahnpulzmitteln auf dem Markt, die als undurchsichtige bzw. aus klaren Gelen bestehende Zahnpulzmittel beschrieben werden können.

Jedes der oben erwähnten Zahnpulzmittel wird in zwei verschiedenen Ausführungsformen auf den Markt gebracht:

- A. Kosmetischer Typ
- B. Therapeutischer Typ

Eine kosmetische Zahnpaste ist eine Zahnpaste, die kein Fluorid enthält und zum Weissmachen und Leuchtendmachen der Zähne propagiert wird. Eine therapeutische Zahnpaste enthält jedoch Fluorid als Antikariesmittel.

Therapeutische Zahnpulzmittel, wie Zahnpasten, enthalten normalerweise als therapeutisches Mittel ein Fluorid, wie Stannofluorid, Monofluorophosphate oder Derivate davon, sowie Poliermittel, Feuchthaltemittel und andere Materialien. Diese Zahnpulzmittel werden gewöhnlich in Aluminium- oder Kunststofftuben abgefüllt, um auf dem kommerziellen Markt verkauft zu werden. Es wird gewöhnlich bevorzugt, Aluminiumtuben zu verwenden, aber es wurde gefunden, dass, wenn solche Zahnpasten eine therapeutische Fluoridverbindung enthalten, eine Reaktion mit dem Inneren der unausgekleideten Aluminiumtube stattfindet, so dass Fleckenbildung und andere korrodierende Wirkungen eintreten, und zwar offenbar wegen einer gewissen Reaktion oder Unverträglichkeit zwischen der nackten Aluminiumoberfläche und einem oder mehreren der in der Zahnpaste enthaltenen Materialien. Diese Unverträglichkeit äußert sich in Form von Gaserzeugung, Quellung der Tube, Korrosion und schwarzen Flecken auf der inneren Oberfläche des unausgekleideten Aluminiumbehälters. Demzufolge besteht das heutige Standardverfahren, um therapeutische Zahnpasten auf den Markt zu bringen, darin, die Aluminiumtube mit einem Kunststoff, Lack oder einem anderen Material auszukleiden, wodurch aber die Kosten der Verpackung und des Verkaufs der Zahnpaste erhöht werden.

Es sind viele Versuche bekannt, dieses Problem zu lösen, weil die Verwendung von unausgekleideten Aluminiumtuben viel wirtschaftlicher ist und diese im allgemeinen ein geringeres Gewicht haben als die ausgekleideten Tuben.

Zum Beispiel offenbaren die USA-Patentschriften Nr. 3 662 060 und 3 624 199 Zubereitungen, die dieses Problem

lösen sollen. Ferner offenbart die USA-Patentschrift Nr. 3 678 155, dass Monofluorophosphate die Korrosion von nicht lackierten Aluminiumtuben verhindern, wenn die Zahnpaste gemahlene α-Aluminumoxyd-Trihydrate als

Schleifmittel enthalten. Auch die USA-Patentschrift Nr. 3 864 471 offenbart ein Zahnpulpamittel, das ein Mono-fluorophosphat und ein Poliermittel enthält, wobei das Poliermittel Erdalkalimetallcarbonat und unlösliches Alkalimetallphosphat, Aluminiumoxyd oder Gemische davon enthält, um die Korrosion in nicht ausgekleideten Aluminiumbehältern auf ein Minimum herabzusetzen.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, diese Probleme des Standes der Technik zu lösen.

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Schleifmittel, das für die Einverleibung in eine therapeutische Zahnpaste und für die Verhinderung von durch Fluorid verursachter Korrosion und Fleckenbildung bei einer nicht ausgekleideten Aluminiumtube, die die Zahnpaste enthält, brauchbar ist und dadurch gekennzeichnet ist, dass das Schleifmittel ein amorphes Material enthält, das aus amorphem gefälltem Siliciumdioxyd, Natriumaluminosilikaten, Siliciumdioxoxyd-Xerogelen und Mischungen davon gewählt ist, wobei das amorphe Material 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des amorphen Materials enthält und einen RDA-Wert zwischen 200 und 400 hat.

Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Schleifmittels, worin das amorphe Material amorphes gefälltes Siliciumdioxyd ist; dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsilikates mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{X}_2\text{O}$  von 2,0 bis 2,7 und eines Alkalimetallsulfates bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 66 bis 83 °C bildet, wobei X das Alkalimetall bedeutet, die wässrige Lösung unter kontinuierlichem Röhren mit einer Mineralsäure ansäuert, bis die Fällung von Siliciumdioxyd bei einem pH von 8,0 bis 10,4 praktisch beendet ist, die Mineralsäurezugabe fortsetzt, bis der pH-Wert 6,0 oder weniger beträgt, während eines Zeitraums von 10 bis 30 Minuten bei einer Temperatur digiert, die 10 bis 30 °C höher ist als die Reaktionstemperatur, die resultierende Aufschämmung filtriert und das feste Produkt mit frischem Wasser wäscht, den resultierenden feuchten Kuchen wieder in Wasser aufschlämmt und unter Röhren bei Umgebungstemperatur eine wasserlösliche Erdalkalimetallverbindung in einer Menge hinzusetzt, die genügt, um dem feuchten Kuchen 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des trockenen rückgewinnbaren Produktes zuzusetzen, das resultierende Gemisch röhrt, damit eine wirksame Menge des Metalls auf der Oberfläche des Siliciumdioxys haftet, und das Schleifmittel trocknet und gewinnt.

Wie oben dargelegt wurde, war es seit der Einführung von Therapeutika enthaltenden Zahnpulpamitteln nicht möglich, ein kommerziell brauchbares Produkt zu erzeugen, das in nicht ausgekleidete Aluminiumtuben verpackt werden konnte, und zwar wegen der Unverträglichkeitsprobleme zwischen der Aluminiumoberfläche der Tube und den anderen Komponenten des Zahnpulpamittels, insbesondere den Fluoriden. Es wurde zwar erhebliche Arbeit aufgewendet, um dieses Problem zu lösen, wie aus dem oben diskutierten Stand der Technik hervorgeht, aber auf diesem Gebiet sind immer noch Probleme vorhanden. Die vorliegende Erfindung löst Probleme dieses Typs in einer kommerziell brauchbaren Weise.

Es wurde festgestellt, dass das Problem der Korrosion von nicht ausgekleideten Aluminiumtuben, wenn sie mit einem therapeutischen Zahnpulpamittel gefüllt sind, erfindungsgemäß gelöst werden kann, indem man die oben angegebene Menge eines Erdalkalimetalls in eines der oben angegebenen amorphen Materialien einverleibt. Das Erdalkalimetall, das für diese Erfindung in erster Linie in Betracht kommt, ist insbesondere Calcium, aber es kann auch Magnesium oder Strontium verwendet werden. Calcium wird

wegen seiner leichten Zugänglichkeit, Billigkeit und leichten Einverleibung in das amorphe Material bevorzugt. Das Metall kann in einer beliebigen, praktisch wasserlöslichen Form, wie als Nitrat, Oxyd, Hydroxyd oder Chlorid, in das amorphe Material einverleibt werden. Die für die Einverleibung in die erfindungsgemäßen Schleifmittel besonders bevorzugten Materialien sind Calciumnitrat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd und Calciumchlorid. Es sollte jedoch auch festgehalten werden, dass organische Salze, wie Calciumacetat, Calciumformiat u. dgl., ebenfalls verwendet werden können. Auch entsprechende Strontium- und Magnesiumsalze können verwendet werden. Die einzige Beschränkung, die die erfindungsgemäße verwendete Erdalkalimetallverbindung unterliegt, besteht darin, dass sie in Wasser löslich sein muss.

Es sind natürlich aus dem Stande der Technik Zahnpulpamittel und andere Zahnpasten bekannt, die Calciumsalze in wesentlichen Mengen enthalten, wie z. B. aus der USA-Patentschrift Nr. 3 864 471, die 40 bis 50% Calciumcarbonat enthält, und aus der USA-Patentschrift Nr. 3 624 199, die 20 bis 75% Calciumcarbonat enthält. Jedoch ist Calciumcarbonat im allgemeinen unlöslich und bewirkt keine Hemmung der Korrosion der Tube. Daher liegt ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung in der Menge des Erdalkalimetalls, das in das amorphe Material einverleibt wird. Die Menge des Erdalkalimetalls, die genügt, um für die Verhinderung der Korrosion wirksam und verfügbar zu sein, aber nicht genügt, um stöchiometrisch in die Zugänglichkeit des Fluorids in der Zahnpaste einzutreten, beträgt, wie oben angegeben, 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des amorphen Materials.

Wie oben dargelegt, kann das Erdalkalimetall in das amorphe Material in Form eines beliebigen wasserlöslichen Salzes einverlebt werden. Das amorphe Material kann z. B. Siliciumdioxyd oder ein Silicat sein. Gemäß einer solchen Ausführungsform kann ein amorphes gefälltes Siliciumdioxyd mit bestimmter Struktur verwendet werden. Solche gefällten Siliciumdioxide mit bestimmter Struktur für Zahnpulpamittelzwecke enthalten vorzugsweise Calciumionen auf der Siliciumdioxidoberfläche.

Die gefällten Siliciumdioxide mit bestimmter Struktur für Zahnpulpamittelzwecke, die oben erwähnt wurden, sind neue Produkte, die von der Patentinhaberin erhältlich sind; es handelt sich um Siliciumdioxypprodukte des Typs, der z. B. in den USA-Patentschriften Nr. 3 960 586 und 3 928 541 beschrieben ist und mit einem Erdalkalimetallsalz behandelt worden ist, um die Erdalkalimetallionen in dem Material zur Verfügung zu stellen. Die in diesen Patentschriften beschriebenen Produkte sind gefällte Kieselsäure- oder Siliciumdioxypigmente, die durch Ansäuern eines Alkalimetallsilicates, wie Natriumsilicat, mit einer Säure, wie Schwefelsäure, in Gegenwart eines Salzes oder Elektrolyten, wie Natriumsulfat, hergestellt werden. Die bei dieser Reaktion, bei der das Sulfat einen notwendigen Reaktionsteilnehmer des Verfahrens darstellt, erhaltenen gefällten Siliciumdioxide können als Sulfatlaugenprodukte bezeichnet werden. Nach der Herstellung eines solchen gefällten Siliciumdioxys in der oben beschriebenen Weise in Form eines feuchten Kuchens wird es wieder in Wasser aufschlämmt und mit einer wasserlöslichen Erdalkalimetallverbindung, wie Calciumhydroxyd, Calciumoxyd, Calciumnitrat oder Calciumchlorid, unter Röhren bei Umgebungstemperatur versetzt, und zwar in solchen Mengen, um dem feuchten Kuchen 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des trockenen rückgewinnbaren Produktes zuzusetzen. Das resultierende Gemisch wird geröhrt, damit eine wirksame Menge des Metalls auf der Oberfläche des Siliciumdioxys haftet, und das Schleifmittel wird getrocknet und gewonnen.

Die gefällten Siliciumdioxide mit bestimmter Struktur für Zahnpulpaittelzwecke, die oben erwähnt wurden, sind neue Produkte, die von der Patentinhaberin erhältlich sind; es handelt sich um Siliciumdioxypprodukte des Typs, der z. B. in den USA-Patentschriften Nr. 3 960 586 und 3 928 541 beschrieben ist und mit einem Erdalkalimetallsalz behandelt worden ist, um die Erdalkalimetallionen in dem Material zur Verfügung zu stellen. Die in diesen Patentschriften beschriebenen Produkte sind gefällte Kieselsäure- oder Siliciumdioxypigmente, die durch Ansäuern eines Alkalimetallsilicates, wie Natriumsilicat, mit einer Säure, wie Schwefelsäure, in Gegenwart eines Salzes oder Elektrolyten, wie Natriumsulfat, hergestellt werden. Die bei dieser Reaktion, bei der das Sulfat einen notwendigen Reaktionsteilnehmer des Verfahrens darstellt, erhaltenen gefällten Siliciumdioxide können als Sulfatlaugenprodukte bezeichnet werden. Nach der Herstellung eines solchen gefällten Siliciumdioxys in der oben beschriebenen Weise in Form eines feuchten Kuchens wird es wieder in Wasser aufschlämmt und mit einer wasserlöslichen Erdalkalimetallverbindung, wie Calciumhydroxyd, Calciumoxyd, Calciumnitrat oder Calciumchlorid, unter Röhren bei Umgebungstemperatur versetzt, und zwar in solchen Mengen, um dem feuchten Kuchen 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des trockenen rückgewinnbaren Produktes zuzusetzen. Das resultierende Gemisch wird geröhrt, damit eine wirksame Menge des Metalls auf der Oberfläche des Siliciumdioxys haftet, und das Schleifmittel wird getrocknet und gewonnen.

Diese Siliciumdioxydpräparate ergeben gute Reinigungseigenschaften bei RDA-Werten zwischen 200 und 400 [RDA – Grabenstetter et al., Jour. of Dental Research 37, 1060 (1958)]. RDA = Radioactive Dentin Abrasion.

Die erfundungsgemässen Schleifmittel werden vorzugsweise hergestellt, indem man eine 3- bis 15gewichtsprozentige wässrige Lösung eines Alkalimetallsulfates, vorzugsweise Natriumsulfat, in ein Reaktionsgefäß füllt und eine Lösung eines Alkalimetallsilicates mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{X}_2\text{O}$  von 2,0 bis 2,7, wobei das X das Alkalimetall bedeutet, vorzugsweise eine Natriumsilicatlösung, in das Reaktionsgefäß zugibt, um einen pH-Wert von 8 bis 10,4 zu erzielen. Dies führt zur Vorpolymerisation des Alkalimetallsilicates. Die wässrige Natriumsilicatlösung hat vorzugsweise eine Silicatkonzentration im Bereich von ca. 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere 18 bis 22 Gew.-%, und die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,6 \text{ SiO}_2$ , damit die besten Resultate erzielt werden. Die wässrige Lösung wird dann auf eine Reaktionstemperatur von 66 bis 83 °C gebracht und unter kontinuierlichem Rühren durch Zugabe einer wässrigen Lösung einer Mineralsäure mit einer Konzentration von ca. 10 bis 25 Gew.-% auf einen praktisch konstanten pH-Wert im Bereich von 8,0 bis 10,4 angesäuert. Vorzugsweise werden die Mineralsäure und das Alkalimetallsilicat gleichzeitig zugegeben, wie in der USA-Patentschrift Nr. 3 960 586 beschrieben. Für die Herstellung von basischem gefälltem Siliciumdioxyd sei auf die USA-Patentschriften Nr. 3 960 586 und 3 928 541 verwiesen. Die Mineralsäure ist vorzugsweise Schwefelsäure, da Schwefelsäure die besten Ergebnisse liefert, aber wie dem Fachmann bekannt ist, können wie in der USA-Patentschrift 3 960 586 auch andere Ansäuerungsmittel, wie Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Kohlensäure u. dgl., verwendet werden. Der Zeitraum, innerhalb dessen das Alkalimetallsilicat und/oder die Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß gegeben wird, kann vorher festgelegt werden und beruht im allgemeinen auf dem Volumen des Reaktionsgefäßes und den Schwierigkeiten bei der Regelung der Temperatur und des Rührens. Nach Beendigung der Zugaben wird die zur Ansäuerung dienende Säure weiter zugesetzt, bis der pH-Wert der Aufschlammung unter 6,0 und vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von ca. 4,8 bis 5,0 fällt. Die resultierende Aufschlammung ist ein Reaktionsmedium, welches das ausgefällte Siliciumdioxyd enthält.

Nachdem der pH-Wert unter 6,0 erhalten wird, wird die Aufschlammung dann während eines Digerierzeitraums von 10 bis 30 Minuten auf eine Temperatur von 10 bis 30 °C oberhalb der Reaktionstemperatur erhitzt und der Reaktions-pH-Wert erforderlichenfalls wieder eingestellt. Die resultierende Aufschlammung wird dann filtriert und mit zusätzlichem frischem Wasser gewaschen, um alle Nebenprodukte der Reaktion, wie Natriumsulfat, die in dem Siliciumdioxydprodukt enthalten sein können, zu entfernen.

Im erfundungsgemässen Verfahren wird das Material nach der Filtration und dem Waschen des feuchten Siliciumdioxydkuchens mit Erdalkalimetallionen behandelt, um die neuen Schleifmittelprodukte gemäss vorliegender Erfindung zu erzeugen. Nach dem erfundungsgemässen Verfahren wird der feuchte, gewaschene Filterkuchen dann in seinem eigenen Wasser oder unter Zugabe von frischem Wasser bei Umgebungstemperatur unter Röhren wieder aufgeschlammmt. Während diese Aufschlammung gerührt wird, behandelt man sie dann mit einer wasserlöslichen Erdalkalimetallverbindung, vorzugsweise Calciumverbindung, in einer Menge, die genügt, um dem feuchten Kuchen 168 bis 7000 Teile Erdalkalimetall pro Million Teile des trockenen rückgewinnbaren Produktes zuzusetzen.

Die in diesem Zeitpunkt zugesetzten Erdalkalimetallionen sind vorzugsweise Calciumionen, weil sie leicht zugänglich und billig sind und leicht in das Siliciumdioxyd einverleibt werden können. Die Calciumionen können in dieser 5 Stufe in einer beliebigen praktisch wasserlöslichen Form, wie als Nitrat, Oxyd, Hydroxyd oder Chlorid, in das Siliciumdioxyd einverlebt werden, aber Kalk oder Calciumhydroxyd wird bevorzugt. Vorzugsweise werden für Nahrungsmittel geeignete Salze verwendet. Unter wasserlöslichen Verbindungen wird verstanden, dass jedes beliebige, ziemlich wasserlösliche Calciumsalz verwendet werden kann, da es nur erforderlich ist, extrem kleine Mengen der Calciumionen in das Gemisch einzuverleben. Auch organische Salze, wie Calciumacetat, Calciumformiat u. dgl., können verwendet werden. Die entsprechenden Strontium- und Magnesiumsalze können ebenfalls verwendet werden.

Nach der Behandlung mit den Erdalkalimetallionen wird der aufgeschlammte Kuchen dann z. B. 10 bis 20 Minuten lang, vorzugsweise 15 Minuten lang, kräftig gerührt, um eine 20 wirksame Menge Erdalkalimetall für die Behandlung der Oberfläche des Siliciumdioxydschleifmittels zur Verfügung zu stellen. Das resultierende Produkt wird darauf z. B. abfiltriert, sprühgetrocknet, vorzugsweise, wie dem Fachmann bekannt, bei einer Einlasstemperatur von 483 °C und einer 25 Auslasstemperatur von 122 °C, und schliesslich auf den gewünschten Feinheitsgrad gemahlen.

Die gefällten amorphen Siliciumdioxyde, die in dieser Ausführungsform vorzugsweise verwendet werden, können durch die folgenden Kombinationen von Eigenschaften charakterisiert werden:

Ölabsorption – Rub-Out-Methode (ml/100 g) =	80 bis 120
BET-Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) =	75 bis 325
Durchschnittliche MSA*-Aggregatgrösse (Mikron) =	1 bis 10
Schüttdichte [g/l (engl. Pfund/Kubikfuss)] =	160 bis 480 (10 bis 30)

Es versteht sich jedoch auch, dass für die Erfindung auch andere Arten von Siliciumdioxydpoliermitteln, einschliesslich der in der USA-Patentschrift 3 538 230 beschriebenen 40 Xerogele, verwendet werden können. Im Handel erhältliche Xerogele, wie «Sylloid 63», hergestellt von Davison Division of W. R. Grace & Co., können verwendet werden, wenn ihnen in der oben beschriebenen Weise die angegebenen Mengen Calcium oder eines anderen Erdalkalimetalls einverleibt 45 oder sie mit Calciumionen oder anderen Erdalkalimetallionen behandelt werden. Es versteht sich auch, dass Natriumaluminosilicate verwendet werden können, wenn die Natriumaluminosilicatmaterialien mit den angegebenen Mengen Erdalkalimetall in der hier beschriebenen Weise 50 kombiniert werden.

Wie dem Fachmann bekannt, kann ein Zahnpoliermittel z. B. Feuchthaltemittel und Bindemittel enthalten, um dem Zahnpoliermittel eine glatte Beschaffenheit und eine gute Fliessfähigkeit zu verleihen. Die spezifischen Formulierungen von Zahnpasten sind dem Fachmann wohlbekannt und z. B. in den USA-Patentschriften Nr. 2 994 642 und 2 538 230 sowie in zahlreichen Publikationen geoffenbart. Eine weitere detaillierte Offenbarung von Zahnpoliermittel-formulierungen findet sich in der USA-Patentschrift Nr. 60 3 726 961.

In dieser Hinsicht wurden Zahnpoliermittel-formulierungen im Bereich von Flüssigkeiten und Pulvern bis zu den äusserst populären Pasten oder Zahncremes erzeugt. Zahncremes sind schwerer mit Erfolg zu formulieren, da sie eine 65 sorgfältige Ausbalancierung von Poliermittel, Feuchthaltemittel, Wasser, Bindemittel, Konservierungsmitteln, De-

\* MSA = Mine Safety Appliance

tergentien, Aromastoffen, Süßungsmitteln und therapeutischen Mitteln erfordern, um eine glatte homogene Paste herzustellen.

In den meisten Zahncremeformulierungen wird eines von mehreren herkömmlichen Phosphatmaterialien als Poliermittel verwendet. Beispiele von Phosphatpoliermitteln sind Dicalciumphosphat, wasserfreies Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat, thermisch umgewandeltes Dicalciumphosphat und unlösliches Natriummetaphosphat. Die Menge an Phosphatmaterialien, die den Zahncremeformulierungen zugesetzt wird, liegt im Bereich von ca. 5 bis 60 Gew.-%.

Die am häufigsten in Zahnpasten verwendeten Feuchthaltemittel sind Glycerin und Sorbit. Propylenglycol wird ebenfalls in kleinen Mengen und in sehr beschränktem Umfang verwendet. Die primäre Aufgabe eines Feuchthaltemittels als Teil der flüssigen Phase besteht darin, Feuchtigkeit zurückzuhalten, die eine gute Beschaffenheit ergibt und ein reizvolles glänzendes Aussehen aufrechterhält, wenn die Paste der Luft ausgesetzt wird.

Das verwendete Bindemittel dient zur Verhinderung der Trennung der flüssigen von der festen Phase. Die häufigsten herkömmlichen Bindemittel sind Kolloide aus Meerespflanzen und synthetische Derivate der Cellulose, speziell Carrageenan und Natriumcarboxymethylcellulose. Andere Bindemittel, wie Gummis, wurden ebenfalls verwendet. Auch Kombinationen dieser Bindemittel wurden verwendet.

Da die wässrigen Dispersionen von natürlichen und synthetischen Bindemitteln dem Angriff durch Mikroben oder Schimmelpilze unterliegen, wird der Paste zweckmäßig eine verhältnismässig geringe Menge Konservierungsmittel zugesetzt. Beispiele von in der Industrie verwendeten Konservierungsmitteln sind die Ester der p-Hydroxybenzoësäure.

Die Aufgabe der Detergentien in Zahnpulzmitteln besteht darin, durch Senkung der Oberflächenspannung und durch die Schaumbildungswirkung im Munde eine grössere Reinigungswirkung zu liefern. Zu den verwendbaren Detergentien gehören Natrium-N-laurylsarcosinat, Natrium-laurylsulfat, «Sulfocolaurate», Natriumalkylsulfoacetate und Natriumdiocetylulfosuccinat.

Da die Aromatisierung von Zahnpasten wahrscheinlich den wichtigsten einzelnen Faktor für eine günstige Aufnahme durch den Verbraucher darstellt, wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, ausgewogene Mischungen von verschiedenen ätherischen Ölen auszuwählen. Diese werden jedoch, falls überhaupt, nur selten allein verwendet. Kombinationen von Hauptaromatisierungsmitteln sind Wintergrünöl, Pfefferminzöl und Sassafrasöl; diese werden mit sekundären Ölen, wie Pimentöl, Nelkenöl und Anisoöl, verwendet.

Saccharin und Natriumcyclamat werden in grossem Umfang verwendet, um den Geschmack zu verbessern und die Aromagenschaften der Zahnpaste zu steigern. Die synthetischen Süsstoffe können in Kombination verwendet werden, um eine optimale Süsse ohne Nachgeschmack zu erzielen. Ihre erwünschten Eigenschaften werden bei sehr niedrigen Konzentrationen erhalten, weshalb sie einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Konsistenz der Zahnpasta haben.

Da Wasser ein so allgemein verbreitetes Element darstellt, ist es wichtig, praktisch reines Wasser zu verwenden, um beständige Zahnpastenformulierungen zu erhalten. Es ist allgemein üblich, das verwendete Wasser zu demineralisieren.

Die Erfindung ist anwendbar in bezug auf beliebige der zur Zeit in therapeutischen Zahnpulzmitteln verwendeten therapeutischen Mittel, einschliesslich der Alkalimetallfluoride, wie Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat, Stannofluorid u. dgl., die alle gut bekannt sind.

Im allgemeinen enthalten derartige Zahnpulzmittel normalerweise ca. 5 bis 50 Gew.-% Poliermittel, bis zu ca. 1 Gew.-% fluoridhaltiges therapeutisches Mittel, ca. 30 bis

40 Gew.-% entionisiertes Wasser, während der Rest aus in flüssiger Phase vorliegenden Trägermaterialien, wie Glycerin, Sorbit u. dgl., besteht.

Bezüglich der Einverleibung der gesteuerten Menge Erdalkalimetall in die erfundungsgemässen Schleifmittel sei darauf hingewiesen, dass in Degussa Technical Bulletin No. 49 ein «Aerosil 200»-Poliermittel für die Verwendung in Kreidezahnpasten beschrieben ist und dass auf Seite 8 dieses Bulletins dargelegt wird, dass in Zahnpasten, die das billigere Poliermittel Kreide enthalten, die Verwendung von «Aerosil 200» lohnend ist, weil die billigeren nicht lackierten Aluminiumtuben verwendet werden können, da der Korrosionsschutz für nicht lackierte Aluminiumtuben durch Bildung winziger Mengen von unlöslichem Calciumsilicat aus diesem Material erzielt wird. Eine Mindestmenge von 1% «Aerosil 200» ist erforderlich. Auf Seite 8 des gleichen Bulletins wird jedoch festgestellt, dass es selbst bei Verwendung von «Aerosil» nicht möglich ist, einen wirksamen Korrosionsschutz für nicht behandelte Aluminiumtuben zu erzielen, wenn die Zahnpasten Fluor in Form von Monofluoronatriumphosphat enthalten. Diese Veröffentlichung beschreibt jedoch auf Seite 8, dass bei Einverleibung von 3 bis 5 Gew.-% Light Hydrated Alumina W-16 in eine fluoridhaltige Zahnpaste ein Korrosionsschutz erzielt werden kann. Im Gegensatz zu den Lehren dieses Technical Bulletin wurde festgestellt, dass fluoridhaltige Zahnpasten in nicht ausgekleidete Aluminiumtuben gefüllt werden können, wenn sie ein erfundungsgemässes Schleifmittel enthalten.

Hinsichtlich der Einverleibung von Produkten vom Typ des Siliciumdioxyds in die erfundungsgemässen Schleifmittel versteht es sich, dass alle Siliciumdioxydprodukte und -rohmaterialien zufällige Mengen Calcium enthalten. Zum Beispiel geben Handelsveröffentlichungen betreffend die Xerogele, die als Syloid 63 in den Handel gebracht werden, das Vorhandensein von 0,01% Calcium als Calciumoxyd an. Dies entspricht 0,007% Calcium oder bis zu 70 Teilen Calcium pro Million Teile Syloid 63. Da jedoch nur bis zu 35 Gew.-% der Siliciumdioxydprodukte in Zahnpasten einverleibt werden können, weist dies darauf hin, dass die resultierenden Zahnpulzmittel nur 0,0035% Calciumoxyd oder 25 Teile Calcium pro Million Teile enthalten können; diese Menge genügt nicht für den Korrosionsschutz. Es sei auch darauf hingewiesen, dass die gefällten Siliciumdioxyde der Patentinhaberin, die oben beschrieben wurden, eine Neigung haben, Calciumionen aufzunehmen oder mit ihnen zu reagieren, so dass diese Produkte außerordentlich interessant für die Kombination mit der richtigen Menge Calciumionen und die Einverleibung in Zahnpasten sind, da die Siliciumdioxyde auch hervorragende Schleifeigenschaften für Zahnpasten ergeben.

Die hier beschriebenen Siliciumdioxydschleifmittel können in Mengen von ca. 15 bis 30 Gew.-% in den Zahnpulzmitteln verwendet werden. Daher enthalten sie mindestens 168 Teile Calcium. Jedoch können sie bis zu 7000 Teile Calcium pro Million Teile oder mehr enthalten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Vorteile der Erfindung. Die Zahnpulzmittel werden in herkömmlicher Weise hergestellt, und alle Mengen der verschiedenen Bestandteile sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes erwähnt ist. In der ganzen Beschreibung sind Teile Gewichtsteile, wenn nichts anderes angegeben ist.

In den folgenden Beispielen wurden Zahnpulzmittel hergestellt und mit handelsüblichen Produkten oder Vergleichsmitteln verglichen. Bei der Bewertung der Zahnpasten wurde eine Tabelle verwendet, um die innere Tubenwandung zu bewerten, um das Vorhandensein oder Fehlen von Fleckenbildung oder Korrosion festzustellen. Als Grundlage für die Tabelle wurde jedes Mittel hergestellt und dann neun Wo-

chen lang bei 49 °C gealtert. Der Prozentsatz an löslichem Fluoridionen und die Daten bezüglich der Tubenverträglichkeit wurden während des neunwöchigen Zeitraums der Lagerbeständigkeit sprüfung periodisch bestimmt. Bei dieser Untersuchung entsprechen jeweils drei Wochen unter den Alterungsbedingungen (49 °C) ca. 1 Jahr Alterung bei

Raumtemperatur. Während der Untersuchungen wurden die nicht ausgekleideten Tuben, welche die Mittel enthielten, periodisch geöffnet und auf jegliche Fleckenbildung bzw. Korrosion auf der inneren Tubenwandung untersucht. Die Eigenschaften der Mittel, bezogen auf die Tuben, wurden in folgender Weise bewertet:

Bewertung	Innere Tubenwandung
10	keine Luft auf der Wandung, keine Verfärbung der Wandung
8-9	keine Luft auf der Wandung, hellgraue Flecken auf der Wandung
6-7	Luft auf der Wandung, hellgraue Flecken auf der Wandung
4-5	Luft auf der Wandung, graue Flecken auf der Wandung
2-3	Luft auf der Wandung, dunkelgraue Flecken auf der Wandung
1	Luft auf der Wandung, schwarze Flecken mit Lochfrass auf der Wandung.

In allen folgenden Beispielen war das Erdalkalimetall Calcium und wurde als lösliches Calciumnitrat zugesetzt, um die in jedem Mittel angegebene Menge Calcium zur Verwendung zu stellen.

#### Beispiele 1 bis 4

##### Zahnputzmittel mit Calciumzusatz

Die folgenden Zahnputzmittel wurden mit einem Siliciumdioxyd-Poliermittel mit geringer Struktur hergestellt, und eine bekannte Menge Calcium wurde dem Mittel zugesetzt, um Verträglichkeit mit der Tube zu ergeben.

Beispiel	Zusammensetzung			
	1	2	3	4
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,76	0,76	0,76
Siliciumdioxyd mit geringer Struktur	30,00*	29,970	29,941	29,587
Calcium als wasserlösliches				
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O**	0,00	0,0295	0,059	0,413
Glycerin	23,00	23,00	23,00	23,00
Natriumcarboxymethylcellulose	1,30	1,30	1,30	1,30
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	1,00	1,00	1,00	1,00
Natriumlaurylsulfat	2,00	2,00	2,00	2,00
Natriumbenzoat	0,50	0,50	0,50	0,50
Natrium-Saccharin	0,20	0,20	0,20	0,20
Aromastoffe	0,90	0,90	0,90	0,90
Wasser (entionisiert)	Rest	Rest	Rest	Rest
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

\* Siliciumdioxyd mit geringer Struktur, das 5 Teile Calcium pro Million Teile enthält;

\*\* Der Umrechnungsfaktor für Calciumnitrat-tetrahydrat im Calcium beträgt 5,9. Das Molekulargewicht von Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O ist 236. Das Atomgewicht von Calcium ist 40. Daher ergeben 236 Teile Calciumnitrat-tetrahydrat 40 Teile Calciumionen oder 236 : 40 bzw. 5,9 Teile Calciumnitrat-tetrahydrat, was einem Teil Calcium entspricht.

In den Mitteln 2, 3 und 4 wurde dem Zahnputzmittel Calciumnitrat-tetrahydrat zugesetzt, und zwar entsprechend einem Calciumgehalt von 0,0295 : 5,9 oder 50 Teilen pro Million Teile (0,005%) bzw. 100 Teilen pro Million Teile

65 (0,01%) bzw. 700 Teilen pro Million Teile (0,07%). Die Werte der Verträglichkeit mit der Tube sind für diese Beispiele in der folgenden Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

Bewertung der Tubeneigenschaften – Alterung bei 49°C

Beispiel	0	1 Woche	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
1	10	4	3	3	1
2	10	10	10	10	10
3	10	10	10	10	10
4	10	10	10	10	10

Es ist aus den obigen Daten ersichtlich, dass das Mittel 1 hinsichtlich der Verträglichkeit mit der Tube nicht akzeptabel war, weil es nicht den kritischen Mindestgehalt an Calcium in dem Schleifmittel enthielt.

5

## Beispiele 5 bis 8

Die folgenden Zahnpulpamittel wurden hergestellt, wobei der Gehalt an Natriummonofluorophosphat in jedem Mittel 0,1% Fluoridionen äquivalent ist.

10

Beispiel	Zusammensetzung (Teile)			
	5	6	7	8
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,76	0,76	0,76
Siliciumdioxyd mit geringer Struktur	30,00(A)	30,00(B)	30,00(C)	30,00(D)
Glycerin	23,00	23,00	23,00	23,00
Natriumcarboxymethylcellulose	1,30	1,30	1,30	1,30
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	1,00	1,00	1,00	1,00
Natriumlaurylsulfat	2,00	2,00	2,00	2,00
Natriumbenzoat	0,50	0,50	0,50	0,50
Natrium-Saccharin	0,20	0,20	0,20	0,20
Aromastoffe	0,90	0,90	0,90	0,90
Wasser (entionisiert)	40,34	40,34	40,34	40,34
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

- (A) Das Siliciumdioxyd mit geringer Struktur von Beispiel 5 enthielt 5 Teile Calcium pro Million Teile  
 (B) das Siliciumdioxyd mit geringer Struktur von Beispiel 6 enthielt 168 Teile Calcium pro Million Teile  
 (C) das Siliciumdioxyd mit geringer Struktur von Beispiel 7 enthielt 406 Teile Calcium pro Million Teile  
 (D) das Siliciumdioxyd mit geringer Struktur von Beispiel 8 enthielt 688 Teile Calcium pro Million Teile

Die in den Beispielen 5 bis 8 verwendeten Siliciumdioxyde mit geringer Struktur waren durch die folgende Kombination von Eigenschaften gekennzeichnet:

Ölabsorption – Rub-Out-Methode (ml/100 mg)

= 80 bis 120

BET-Oberfläche (m<sup>2</sup>/g)

= 75 bis 325

Durchschnittliche MSA-Aggregatgrösse (Mikron)

= 1 bis 10

Schüttdichte [g/l (engl. Pfund/Kubikfuss)]

= 160 bis 480 (10 bis 30)

Die mit Calcium behandelten Siliciumdioxyde mit geringer Struktur für die Beispiele 5 bis 8 wurden nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

Trockenes Natriumsulfat wurde zu 37,85 Liter Wasser in einem 757-Liter-Reaktionsgefäß gegeben, so dass die Natriumsulfatkonzentration in dem Reaktionsmedium 10% betrug. Der pH-Wert des Reaktionsmediums wurde dann durch Zugabe von Natriumsilicat auf 9,0 eingestellt. Die Reaktionstemperatur betrug 65°C. Die Natriumsilicatlösung hatte ein SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O-Molverhältnis von 2,5 und eine Konzentration von 0,240 kg/Liter. Dem Reaktionsmedium wurde 4 Minuten lang Natriumsilicat zugesetzt. Dann wurde die Natriumsilicatzugabe abgebrochen und Schwefelsäure mit einer Konzentration von 11,4% zu dem Reaktionsmedium gegeben, bis der pH-Wert von 9,0 erreicht war. In diesem Zeitpunkt wurden die Natriumsilicatlösung und die Schwefelsäurelösung gleichzeitig 35 Minuten lang zugegeben. Am Ende des Silicatzugabezeitraums von 35 Minuten wurde kein Silicat mehr zugegeben und die Säurezugabe fortgesetzt, bis eine Aufschämmung mit einem pH-Wert von 5,5 erhalten worden war. Der Ansatz wurde 20 Minuten lang bei 77°C digeriert und der resultierende feuchte Kuchen gewonnen und gewaschen.

Der feuchte Kuchen wurde dann in vier getrennte Portionen unterteilt und nach dem folgenden Verfahren behandelt:

Jeder Ansatz von gewaschenem feuchtem Filterkuchen wurde ohne Wasserzugabe unter Rühren bei Umgebungs-35 Temperatur wieder aufgeschämmmt. Während die Aufschämmung gerührt wurde, wurde sie mit so viel hydratisiertem Kalt [Calciumhydroxyd von Codex grade (U.S. purity food grade)] behandelt, dass die in den Beispielen 5, 6, 7 bzw. 8 angegebenen Calciumionengehalte erzielt wurden. Die Menge an Calciumhydroxyd wurde auf das Gewicht des trockenen, gewinnbaren festen Produktes in dem feuchten Kuchen bezogen. Nach Behandlung mit den Calciumionen wurde die Aufschämmung des Filterkuchens 15 Minuten lang kräftig gerührt, um eine wirksame Calciumionenbehandlung 40 auf der Oberfläche des Siliciumdioxyd-Schleifmittels zu erzielen. Jedes resultierende Produkt wurde dann bei einer Einlasstemperatur von 483°C und einer Auslasstemperatur von 122°C sprühgetrocknet, gemahlen und charakterisiert.

Die Mittel der Beispiele 5 bis 8 wurden neun Wochen 50 lang bei 49°C gealtert, wobei die Daten der Verträglichkeit mit der Tube im Verlauf des neunwöchigen Testzeitraums periodisch bestimmt wurden. Die Resultate der Verträglichkeit mit der Tube sind in Tabelle II aufgeführt.

55

Tabelle II  
Bewertung der Tubeneigenschaften – Alterung bei 49°C

Beispiel	0	1 Woche	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
5	10	4	3	3	1
6	10	10	10	10	10
7	10	10	10	10	10
8	10	10	10	10	10

65

Es ist aus Tabelle II ersichtlich, dass das Zahnpulpamittel 5 nach neunwöchiger Alterung in hohem Grade schwarze Flecken und Lochfrass auf der Tubenwandung verursachte.

Die Mittel 6, 7 und 8 waren beständig und zeigten hervorragende Verträglichkeit mit der Tube. Somit ist es ganz klar, dass ein Siliciumdioxyd-Schleifmittel, das die oben angegebene Mindestmenge Calcium enthält, nicht ausgekleidete Aluminiumtuben nicht korrodiert.

#### Beispiele 9 bis 11

##### Stabilisierung von Xerogel enthaltenden therapeutischen Zahnpulpaumitteln mit Calcium

Therapeutische Zahnpulpaumittel wurden mit Xerogel-Schleifmitteln hergestellt. Alle Mittel enthielten eine bekannte Menge Calciumionen (als wasserlösliches Calciumnitrat zugesetzt), mit Ausnahme von Mittel 9. Die Mittel wurden in herkömmlicher Weise hergestellt und in nicht ausgekleideten Aluminiumtuben verpackt. Alle Mengen der verschiedenen Bestandteile sind auf das Gewicht bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Die folgenden Zahnpulpaumittel wurden hergestellt. Der Natriummonofluorophosphatgehalt in jedem Mittel war 0,1% Fluoridionen äquivalent.

##### Zusammensetzung (Teile)

Beispiel	9	10	11
Glycerin (99,5%ige Lösung)	22,00	22,00	22,00
Natriumbenzoat	0,50	0,50	0,50
Natrium-Saccharin	0,20	0,20	0,20
CMC-7 MF	1,00	1,00	1,00
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,76	0,76
Wasser (entionisiert)	36,54	36,54	36,54
Xerogel (Syloid 63)	35,00	34,82	34,70
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	1,00	1,00	1,00
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,50	0,50
Natriumlaurylsulfat	1,50	1,50	1,50
Calciumnitrat · 4H <sub>2</sub> O*	0,00	0,18	0,30
Aromastoffe	1,00	1,00	1,00

\*0,18 bzw. 0,30% Calciumnitrat · 4H<sub>2</sub>O in den Beispielen 10 und 11 entsprechen 0,18:5,9 oder 0,03% Calcium (300 Teile Calcium pro Million Teile) bzw. 0,30:5,9 oder 0,05% Calcium (500 Teile Calcium pro Million Teile)

Es ist ersichtlich, dass das Mittel von Beispiel 9 keinerlei Calcium enthielt. Die Tubeneigenschaften wurden dann bestimmt, während die Zahnpulpaumittel neun Wochen lang bei 49 °C gealtert wurden und wurden nach 1, 3, 6 und 9 Wochen bewertet. Die folgende Tabelle III zeigt den Grad der Korrosion oder Fleckenbildung auf den nicht ausgekleideten Aluminiumtuben.

Tabelle III  
Bewertung der Tubeneigenschaften – Alterung bei 49 °C

Beispiel	0'	1 Woche	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
9	10	7	6	6	5
10	10	10	10	10	10
11	10	10	10	10	10

Aus den Daten in Tabelle III ist ersichtlich, dass die Mittel der Beispiele 10 und 11 hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Verträglichkeit mit Tuben aufweisen. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Bewertung von 10 bedeutet, dass keine Verfärbung des nicht ausgekleideten Tubenbehälters eintritt. Da das Mittel von Beispiel 9 nicht die kritische Menge Calcium enthielt, erwiesen sich die Eigenschaften hin-

sichtlich der Verträglichkeit mit der Tube nach neun Wochen Aufbewahrung bei 49 °C als nicht akzeptierbar.

Nach dem Bulletin des Lieferanten hatte das Xerogel Syloid 63 die folgenden Eigenschaften:

5	Glühverlust	6,5
	pH einer 5%igen Aufschlämung	4,1
	% SiO <sub>2</sub> , gegläut	99,5
	Partikelgrösse, Mikron	9,0
	spezifische Oberfläche, m <sup>2</sup> /g	625
10	Ölabsorption, kg/100 kg	60
	Schüttdichte [g/l (engl. Pfund/Kubikfuss)]	464(29)
	Ferner hat Syloid 63 die folgende chemische Zusammensetzung (aus dem Bulletin des Lieferanten).	
15	Chemische Analyse (Trockenbasis)	%
	Aluminium als Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
	Titan als TiO <sub>2</sub>	0,03
	Calcium als CaO	0,01
20	Natrium als Na <sub>2</sub> O	0,02
	Zirkonium als ZrO <sub>2</sub>	0,01
	Spurenelemente (Oxyde)	0,02

25

#### Beispiel 12

##### Wirkung von Calcium auf handelsübliche Zahnpasten

Die aus einem klaren Gel bestehende therapeutische Zahnpaste «Aim» wird in einen ausgekleideten Behälter verpackt, um Korrosion und Fleckenbildung auf der inneren Tubenwandung zu verhindern. «Colgate Dental Cream» (CDC) wird ebenfalls in einen ausgekleideten Behälter verpackt, um die Korrosion und Fleckenbildung auf der inneren Tubenwandung zu verhindern.

Um die Wirksamkeit des Calciumzusatzes bei der Lösung des Problems der Verträglichkeit mit der Tube zu studieren, wurden sowohl «Aim» als auch «CDC» in einem Supermarkt gekauft; jede Paste wurde in drei Teile geteilt.

Die Zahnpaste «Aim» wurde in die Teile A, B und C unterteilt. Der Teil A wurde ohne irgendwelchen Zusatz von Calcium zur Zahnpaste in einer unausgekleideten Aluminiumtube verpackt. Die Teile B und C wurden mit einer bekannten Menge Calcium gemischt und dann in nicht ausgekleidete Aluminiumtuben verpackt.

«CDC» (Colgate Dental Cream) wurde auch in drei Teile D, E und F unterteilt. Der Teil D wurde ohne irgendwelchen Zusatz von Calcium in einer nicht ausgekleideten Aluminiumtube verpackt. Die Teile E und F wurden mit einer bekannten Menge Calcium versetzt. Die mit den Mitteln «Aim» und «CDC», die in nicht ausgekleidete Behälter verpackt waren, erhaltenen Daten sind in Tabelle IV angegeben, und die einzelnen Mittel haben die folgende Zusammensetzung:

55

Mittel	% Calcium <sup>3</sup>	% Handelsübliches Zahnpulpaumittel
A	0,00	100,00 <sup>1</sup>
B	0,10	99,41 <sup>1</sup>
C	0,16	99,16 <sup>1</sup>
D	0,00	100,00 <sup>2</sup>
E	0,10	99,41 <sup>2</sup>
F	0,16	99,16 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zahnpaste «Aim», im Supermarkt gekauft

<sup>2</sup> Colgate Dental Cream, im Supermarkt gekauft

<sup>3</sup> Als Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O zugesetzt.

Tabelle IV  
Bewertung der Tubeneigenschaften – Alterung bei 49%

Mittel	1 Woche	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
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

Die Mittel B, C, E und F haben eine hervorragende Verträglichkeit mit der Tube, verglichen mit den Mitteln A und

D. Der Zusatz von Calcium trug somit dazu bei, diese therapeutischen Zahnpulpamittel zu stabilisieren.

5

#### Beispiele 13 bis 17

Die folgenden Zahnpulpamittel wurden hergestellt, um die Verwendung von Natriumaluminosilikaten (NAS) als Poliermittel zu erläutern. Das Mittel von Beispiel 13, dem kein Calcium zugesetzt wurde, diente als Vergleichsversuch. Den Mitteln der Beispiele 14 bis 17 wurden bekannte Mengen Calcium zugesetzt. Die Zusammensetzung war folgendermassen:

Zusammensetzung (Teile)

Beispiel	13	14	15	16	17
Glycerin (99,5%ig)	22,00	22,00	26,00	25,00	30,00
Natriumbenzoat	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Natrium-Saccharin	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CMC – 7 MF	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Natriummonofluorophosphat	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
Calciumnitrat · 4H <sub>2</sub> O *	0,00	0,20	0,20	0,20	0,24
Entionisiertes Wasser	36,54	36,34	39,54	38,54	43,30
NAS-Poliermittel	35,00(A)	35,00(A)	27,80(B)	29,80(C)	20,00(D)
Hydratisiertes Aluminiumoxyd	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Natriumlaurylsulfat	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Aromastoffe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

\* In den Mitteln 14 bis 16 entsprechen 0,2% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0,03% Calciumionen, und in Mittel 17 entsprechen 0,24% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 0,04% Calciumionen.

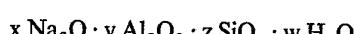
(A) Das in den Beispielen 13 und 14 verwendete Natriumaluminosilikatprodukt hat ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 11,0.

(B) Das Natriumaluminosilikatprodukt von Beispiel 15 hat ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 2,5.

(C) Das in Beispiel 16 verwendete Natriumaluminosilikatprodukt hat ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 130.

(D) Das Natriumaluminosilikatprodukt von Beispiel 17 hat ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 400.

Die bevorzugten Natriumaluminosilikate haben die folgende molare chemische Zusammensetzung:



worin x die Anzahl Mole Na<sub>2</sub>O bedeutet, y die Anzahl Mole Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedeutet, z die Anzahl Mole SiO<sub>2</sub> bedeutet und w die Anzahl Mole Wasser bedeutet. Wenn y als 1 festgelegt wird, entspricht der Wert von z dem Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd-Molverhältnis des Natriumaluminosilikates. Die Natriumaluminosilikat-Schleifmittel und -Poliermittel mit geringerer Struktur haben ein Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd-Verhältnis oder z-Werte von 2,5 bis 400.

Die Eigenschaften der Natriumaluminosilikat-Poliermittel sind folgendermassen:

Ölabsorption, Rub-Out-Methode (ml/100 g) = 75 bis 125  
BET-Oberfläche (m<sup>2</sup>/g) = 50 bis 300

Durchschnittliche MSA-Aggregatgrösse (Mikron) = 1 bis 10  
Schnittdichte [g/l (engl. Pfund/Kubikfuss)]

= 192 bis 560 (12 bis 35)

40 Die Mittel der Beispiele 13 bis 17 wurden 9 Wochen lang bei 49 °C gealtert, worauf die Eigenschaften hinsichtlich der Verträglichkeit mit der Tube nach 1, 3, 6 bzw. 9 Wochen bewertet wurden; die Resultate sind in der folgenden Tabelle V zusammengefasst.

45

Tabelle V  
Bewertung der Tubeneigenschaften – Alterung bei 49 °C

Beispiel	1 Woche	3 Wochen	6 Wochen	9 Wochen
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

Es ist ersichtlich, dass die Mittel der Beispiele 14 bis 17 hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Verträglichkeit mit der Tube haben.