

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 539 136⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
A61K 8/25 (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012132276/15, 21.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.02.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.02.2010 US 12/711,321

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2014 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 10.01.2015 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2006110338 A1, 25.05.2006. US
20060137575 A1, 29.06.2006. RU 2242965 C2,
27.12.2004. WO2009072218 A1, 11.06.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.09.2012

(86) Заявка РСТ:
US 2011/025626 (21.02.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/106289 (01.09.2011)

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ", пат. пов. М.В. Хмаре, рег. N 771

(72) Автор(ы):

ХАГАР Уильям Дж. (US),
ГАЛЛИС Карл В. (US)

(73) Патентообладатель(и):

Дж. М. ХУБЕР КОРПОРЕЙШН (US)

R U
2 5 3 9 1 3 6 C 2
C 9 1 3 6
2 5 3 9 1 3 6
R U

(54) НЕПРЕРЫВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПРОДУКТ ДИОКСИДА
КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химико-фармацевтической промышленности и представляет собой композицию средств по уходу за зубами, включающую частицы диоксида кремния в количестве от 5 до 50% от массы композиции, где частицы диоксида кремния имеют коэффициент маслодемкости до 100 см³/100 г,

коэффициент сферичности (S₈₀) выше 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов, где по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют форму от закругленной до округлой, 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 6 пр., 13 ил., 10 табл.

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 539 136⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
A61K 8/25 (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012132276/15, 21.02.2011

(24) Effective date for property rights:
21.02.2011

Priority:

(30) Convention priority:
24.02.2010 US 12/711,321

(43) Application published: 27.03.2014 Bull. № 9

(45) Date of publication: 10.01.2015 Bull. № 1

(85) Commencement of national phase: 24.09.2012

(86) PCT application:
US 2011/025626 (21.02.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/106289 (01.09.2011)

Mail address:
197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-PATENT",
pat. pov. M.V. Khmare, reg. N 771

(72) Inventor(s):
KhAGAR Uil'jam Dzh. (US),
GALLIS Karl V. (US)

(73) Proprietor(s):
Dzh. M. KhUBER KORPOREJShN (US)

R
U
2
5
3
9
1
3
6

C
2

(54) CONTINUOUS METHOD FOR PREPARING SILICONE DIOXIDE AND SILICONE DIOXIDE PRODUCT
PREPARED BY THIS METHOD

(57) Abstract:

FIELD: medicine, pharmaceuticals.

SUBSTANCE: invention refers to the chemical-pharmaceutical industry and represents a composition of oral care agents involving silicone dioxide particles in an amount of 5 to 50 wt % of the composition weight, wherein the silicone dioxide particles have an oil absorption value to 100 cm³/100 g, a sphericity

coefficient (S₈₀) of more than 0.9 and the Brass-Einlener abrasive wear of less than 8.0 mg loss/100,000 revolutions, wherein at least 80% particles of silicone dioxide are shaped from rounded to round.

EFFECT: improving the composition.

13 cl, 6 ex, 13 dwg, 10 tbl

C
2
5
3
9
1
3
6

R
U

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННУЮ ЗАЯВКУ

По данной заявке испрашивается приоритет по дате подачи 24 февраля 2010 г. заявки на патент US 12/711321, раскрытие которой посредством ссылки включено во всей своей полноте в настоящий документ.

5 ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Осажденный диоксид кремния может быть получен добавлением подкисляющего агента к силикату щелочного металла с осаждением аморфного диоксида кремния. Образовавшийся осадок обычно отфильтровывают из реакционной массы и после этого промывают и сушат. Как правило, высушенный диоксид кремния далее

- 10 механически измельчают для получения приемлемого размера частиц и гранулометрического распределения. В промышленном масштабе диоксид кремния может быть получен в ходе ступенчатого периодического процесса, включающего упомянутые выше стадии. Оборудование, необходимое для такого процесса, может потребовать значительных капиталовложений, что зачастую приводит к
- 15 неэффективности процесса, в частности, когда имеет место простой в работе, при котором реагенты не расходуются. Вместе с тем существуют и другие способы получения диоксида кремния, большинство из которых являются сложными для регулирования и масштабирования, а многие, кроме того, требуют проведения масштабных стадий обработки после получения диоксида кремния.

20 Таким образом, существует потребность в улучшенном способе получения диоксида кремния, в котором были бы устранены упоминавшиеся выше недостатки традиционных способов получения диоксида кремния. Эта и другие потребности удовлетворяются настоящим изобретением.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 25 В данной работе раскрыт непрерывный способ получения продукта диоксида кремния, включающий: (а) непрерывную подачу подкисляющего агента и силиката щелочного металла в петлевую реакционную зону, содержащую поток жидкой среды, где по меньшей мере часть подкисляющего агента и силиката щелочного металла реагирует с образованием продукта диоксида кремния в жидкой среде петлевой
- 30 реакционной зоны; (б) непрерывную рециркуляцию жидкой среды через петлевую реакционную зону; и (с) непрерывную выгрузку из петлевой реакционной зоны части жидкой среды, содержащей продукт диоксида кремния.

Также раскрыты частицы диоксида кремния, имеющие коэффициент маслоемкости до 100 см³/100 г, где по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют форму от закругленной до округлой, и где частицы диоксида кремния имеют коэффициент сферичности (S_{80}) выше 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов.

Также раскрыты частицы диоксида кремния, имеющие размер частиц от 3 до 15 мкм, коэффициент маслоемкости выше 100 см³/100 г и степень удаления зубного налета (PCR) при 20% нагрузке диоксида кремния по меньшей мере 85.

Кроме того, раскрыты композиции средств по уходу за зубами, включающие частицы диоксида кремния в количестве от 5 до 50% от массы композиции, где частицы диоксида кремния имеют коэффициент маслоемкости до 10 см³/100 г, коэффициент сферичности (S_{80}) выше 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов; где по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют форму от закругленной до округлой.

Также раскрыты композиции средств по уходу за зубами, включающие частицы

диоксида кремния в количестве от 5 до 50% от массы композиции; где частицы диоксида кремния имеют размер частиц от 3 до 15 мкм, коэффициент маслоемкости выше 100 см³/100 г и степень удаления зубного налета (PCR) при 20% нагрузке диоксида кремния по меньшей мере 85.

⁵ Преимущества изобретения будут частично изложены в следующем разделе описания и частично будут очевидны из описания либо могут быть изучены с помощью практического применения аспектов, описанных ниже. Преимущества, описанные ниже, будут реализованы и достигнуты посредством элементов и комбинаций, особым образом отмеченных в прилагаемой формуле изобретения. Следует понимать, что и изложенное выше общее описание, и последующее подробное описание приведены исключительно в иллюстративных и пояснительных целях и не являются ограничительными.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фиг. 1 представляет собой пример схемы непрерывного петлевого реактора.

¹⁰ Фиг. 2 представляет собой график, показывающий сканограммы Ногіба размеров частиц для Примера 2Е в суспензии (кружки), после распылительной сушки (ромбы) и измельченных с помощью молотка (треугольники). Для сравнения приведен Диоксид кремния ZEODENT 103 (квадраты).

¹⁵ Фиг. 3А и 3В представляют собой микроснимки, выполненные с помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM), Примера 2D, полученного с помощью раскрываемого способа.

²⁰ Фиг. 4А и 4В представляют собой снимки SEM Примера 2R, полученного с помощью раскрываемого способа.

²⁵ Фиг. 5А и 5В представляют собой снимки SEM Примера 2Е, полученного с помощью раскрываемого способа.

Фиг. 6А и 6В представляют собой снимки SEM для ZEODENT 113 и ZEODENT 165.

Фиг. 7 представляет собой снимок SEM Примера 2F, полученного с помощью раскрываемого способа.

Фиг. 8 представляет собой графическое изображение крутизны частиц.

³⁰ Фиг. 9 представляет собой графическое представление вычислений коэффициента крутизны.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Прежде чем настоящие соединения, композиции, композиционные материалы, изделия, устройства и/или способы будут раскрыты и описаны, следует понимать, что аспекты, описанные ниже, не ограничиваются определенными соединениями, композициями, композиционными материалами, изделиями, устройствами, способами или применение, как таковыми, и, разумеется, могут варьироваться. Следует также понимать, что терминология, используемая в данном контексте, предназначена исключительно для описания частных аспектов и не должна быть ограничительной.

⁴⁰ В данном описании и формуле изобретения будут сделаны ссылки на ряд терминов, которые имеют следующие значения:

В объеме данного описания, если по контексту не требуется иного, фраза «включают» или такие варианты, как «включает» или «включающий», будет подразумевать включение указанной единицы или стадии, или группы единиц или стадий, но не исключение какой-либо другой единицы или стадии, или группы единиц или стадий.

⁴⁵ Следует отметить, что используемые в данном описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа "a," "an" и "the" включают множество объектов, если по контексту не требуется иного. Так, например, ссылка на «подкисляющий агент»

учитывает смеси двух или более таких агентов и так далее.

"Необязательный" или "необязательно" означает, что в дальнейшем описанное событие или обстоятельство могут происходить либо не происходить, и что описание охватывает примеры, в которых событие или обстоятельство происходит, а также

5 примеры, в которых оно не происходит.

Диапазоны в данном контексте могут быть выражены как «приблизительно» от одного определенного значения и/или до «приблизительно» другого определенного значения. Когда такой диапазон выражен, другой аспект включает от одного определенного значения и/или до другого определенного значения. Аналогично, если

10 величины выражают как приблизительные величины за счет использования антецедента «приблизительно», следует понимать, что частная величина формирует другой аспект. Также следует понимать, что конечные значения каждого из диапазонов являются существенными как в отношении другого конечного значения, так и независимо от другого конечного значения.

15 Раскрыты соединения, композиции и компоненты, которые могут быть использованы для, могут быть использованы в сочетании с, могут быть использованы при приготовлении либо являются продуктами раскрытых способов и композиций. Эти и другие материалы раскрыты в данном документе, при этом подразумевается, что когда комбинации, подгруппы, взаимодействия, группы и так далее таких материалов

20 раскрыты, хотя конкретная ссылка на каждую из различных отдельных и совокупных комбинаций, а также преобразование этих соединений могут и не быть полностью раскрыты, каждое из них рассматривается в частности и описывается в данной работе. Например, если раскрывают и обсуждают ряд различных подкисляющих агентов и силикатов щелочных металлов, то рассматривают в частности все без исключения

25 комбинации и преобразования подкисляющего агента и силиката металла, если определенным образом не указано иное. Так, если раскрыт класс агентов А, В и С, а также класс агентов D, E и F, и раскрыта в качестве примера комбинация агентов A-D, то даже если каждый из них не перечислен индивидуально, каждый рассматривается индивидуально и в совокупности. Так, в данном примере каждая из комбинаций A-E,

30 A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E и C-F рассматривается в частности и ее следует считать раскрытой из раскрытия А, В и С; D, Е и F; и комбинации примера A-D. Аналогичным образом, любая подгруппа или комбинация этого также рассматривается в частности и раскрывается. Так, например, подгруппа A-E, B-F и C-E в частности рассматривается и ее следует считать раскрытой из раскрытия А, В и С; D, Е и F; и комбинации примера

35 A-D. Эта концепция применяется ко всем аспектам данного раскрытия, включая, но не ограничиваясь перечнем, стадии способа получения и использования раскрытых композиций. Так, если имеется ряд дополнительных стадий, которые могут быть выполнены, подразумевается, что каждая из этих дополнительных стадий может быть выполнена с любым конкретным вариантом осуществления или комбинацией вариантов

40 осуществления раскрываемых способов, и что каждая такая комбинация рассматривается в частности и ее следует считать раскрытой.

Способ получения продукта диоксида кремния

Согласно одному из аспектов, способ изобретения представляет собой непрерывный технологический процесс, при котором подкисляющий агент и силикат щелочного

45 металла непрерывно подаются в петлевую реакционную зону, содержащую поток жидкой среды; где по меньшей мере часть подкисляющего агента и силиката щелочного металла реагирует с образованием продукта диоксида кремния в жидкой среде петлевой реакционной зоны. Поскольку подкисляющий агент и силикат щелочного металла

непрерывно подаются в петлевую реакционную зону, содержимое петлевой реакционной зоны (то есть, жидкая среда) непрерывно рециркулирует. Продукт диоксида кремния собирают, выгружая часть жидкой среды, содержащей продукт диоксида кремния, которая, согласно одному из аспектов, эквивалентна объему сырьевых материалов, добавляемых в петлевую реакционную зону.

В данном контексте "петлевая реакционная зона" относится к зоне внутри реактора, образующей замкнутый цикл, содержащий рециркулирующую жидкую среду, где подкисляющий агент и силикат щелочного металла реагируют с образованием продукта диоксида кремния. Как будет рассмотрено ниже, согласно одному из аспектов, петлевая

реакционная зона определяется стенками непрерывного контура, образованного одной или несколькими трубами петлевого реактора. Вообще говоря, жидкая среда в петлевой

реакционной зоне будет варьироваться по составу в зависимости от стадии процесса. Перед добавлением подкисляющего агента и силиката щелочного металла в жидкую среду среда может содержать только воду, либо подходящий водный раствор, или

дисперсию (сuspензию). Согласно одному из аспектов, перед подачей подкисляющего агента и силиката щелочного металла в реакционную зону, жидкая среда может содержать кристаллы-затравку диоксида кремния, служащие для снижения гелеобразования в петлевой реакционной зоне и способствующие формированию продукта диоксида кремния. В соответствии с частным аспектом, перед добавлением

подкисляющего агента и силиката щелочного металла, при необходимости, в петлевую реакционную зону сначала могут быть добавлены и рециркулированы осажденный диоксид кремния, сульфат натрия, силикат натрия и вода, после чего могут быть добавлены подкисляющий агент и силикат щелочного металла. По мере добавления в петлевую реакционную зону подкисляющего агента и силиката щелочного металла в

жидкой реакционной среде происходит образование продукта диоксида кремния. Продукт диоксида кремния в большинстве случаев будет осажденным продуктом и, следовательно, будет являться дисперсной фазой в жидкой реакционной среде. Согласно одному из аспектов, перед сбором требуемого продукта диоксида кремния кристаллы-затравка продукта диоксида кремния могут быть удалены из петлевой реакционной зоны.

Температура и давление процесса также могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от типа требуемого продукта диоксида кремния. Согласно одному из аспектов способа, в жидкой среде поддерживают температуру приблизительно от комнатной до 130°C. Аналогичным образом, может использоваться широкий диапазон

давлений. Давление может варьироваться от атмосферного давления до повышенных давлений. Например, при использовании в соответствии со способом непрерывного петлевого реактора реактор может быть оборудован клапаном противодавления для регулирования давления внутри реактора в широком диапазоне.

Силикат щелочного металла и подкисляющий агент могут подаваться в реакционную зону с различными скоростями. Скорость добавления силиката щелочного металла обычно должна быть такой, чтобы в реакционной зоне поддерживалась требуемая концентрация силиката, тогда как скорость добавления подкисляющего агента должна быть такой, чтобы в петлевой реакционной зоне поддерживалась требуемая величина pH. Согласно одному из аспектов, силикат щелочного металла подают в петлевую

реакционную зону со скоростью по меньшей мере 0,5 л/мин. Максимальная скорость добавления силиката щелочного металла будет варьироваться в широком диапазоне в зависимости от объема петлевой реакционной зоны и масштабности способа получения диоксида кремния. Высокая скорость добавления силиката потребуется, например, в

случае очень крупномасштабного процесса, где используются значительные объемы реагентов. Согласно одному из частных примеров, силикат щелочного металла подают со скоростью от 0,5 до 5 л/мин или от 0,5 до 3 л/мин.

Подкисляющий агент обычно подают в петлевую реакционную зону со скоростью,

5 достаточной для поддержания в жидкой среде значения pH в диапазоне от 2,5 до 10,5. Согласно другим аспектам, подкисляющий агент подают в петлевую реакционную зону со скоростью, достаточной для поддержания в жидкой среде значения pH в диапазоне от 7,0 до 10 или от 7,0 до 8,5. Например, в соответствии с частным аспектом, в жидкой среде поддерживают величину pH приблизительно 7,5. Величина pH жидкой

10 среды может контролироваться с помощью любого стандартного pH-электрода.

Согласно некоторым примерам, величина pH жидкой среды может оцениваться с помощью непосредственного измерения pH жидкой среды (сuspension). В соответствии с этими примерами величина pH жидкой реакционной среды будет в большинстве случаев варьироваться в диапазоне от 2,5 до 10,5, от 6 до 10 или от 7 до 8,5.

15 Жидкая среда может рециркулировать с различными скоростями в зависимости от условий в петлевой реакционной зоне, таких как степень перемешивания или сдвига в реакционной зоне, а также в зависимости от масштабности производственного процесса. В большинстве случаев жидкую среду рециркулируют через петлевую реакционную зону со скоростью по меньшей мере 15 л/мин. В соответствии с частным примером жидкую

20 среду может рециркулировать через петлевую реакционную зону со скоростью от 15 до 100 л/мин, от 30 до 80 л/мин или от 70 до 80 л/мин.

Может быть использован целый ряд подкисляющих агентов, включая кислоты и другие агенты, способные реагировать с силикатом щелочного металла с образованием

25 продукта диоксида кремния. Кислота или подкисляющий агент может быть кислотой Льюиса или кислотой Бренстеда, такой как сильная минеральная кислота, например серная кислота, соляная кислота, азотная кислота, фосфорная кислота и другие. Такие кислоты могут добавляться в реакционную зону в виде разбавленных растворов. Как частный пример, в петлевую реакционную зону в качестве подкисляющего агента может подаваться раствор серной кислоты с концентрацией от 6 до 35 масс.% и, более

30 предпочтительно, от 10 до 17 масс.%. В соответствии с другими аспектами, в качестве подкисляющего агента может использоваться газ, такой как CO₂. Диоксид углерода образует слабую кислоту (угольную кислоту) и, следовательно, при использовании такой слабой кислоты может быть желательно поддерживать в жидкой среде величину pH выше приблизительно 8,5.

35 Согласно еще одному аспекту, подкисляющий агент может быть выбран на основе типа требуемого продукта диоксида кремния. Например, в качестве подкисляющего агента может быть использован кислый раствор сульфата алюминия, а образующийся в результате продукт диоксида кремния будет, таким образом, алюмосиликатом щелочного металла. В качестве частного примера сульфат алюминия может быть

40 добавлен в серную кислоту, и полученная смесь может использоваться в качестве подкисляющего агента.

В соответствии со способом изобретения может быть использован любой подходящий силикат щелочного металла, включая силикаты, дисиликаты металлов и тому подобное. Водорастворимые силикаты калия и силикаты натрия являются особенно

45 предпочтительными. Как правило, приемлемые продукты диоксида кремния данного изобретения могут быть получены с использованием силикатов, имеющих различные молярные соотношения щелочного металла:силикат. В случае силиката натрия, например, молярное соотношение NaO₂:SiO₂ будет, как правило, варьироваться от 1:1 до 1:3,5 и,

предпочтительно, приблизительно от 1:2,4 до 1:3,4. Силикат щелочного металла, подаваемый в петлевую реакционную зону, предпочтительно подают в виде водного раствора, аналогичного подкисляющему агенту. Раствор силиката щелочного металла, подаваемый в петлевую реакционную зону, как правило, может содержать

5 приблизительно от 8 до 35% и, более предпочтительно, приблизительно от 8% до 20 масс.% силиката щелочного металла от общей массы раствора силиката щелочного металла, подаваемого в петлевую реакционную зону.

При необходимости, а также для снижения концентрации силиката щелочного металла или подкисляющего агента в начальном растворе перед подачей раствора в петлевую 10 реакционную зону в него может быть добавлена разбавляющая вода и/или разбавляющая вода может быть добавлена отдельно в петлевую реакционную зону и после этого смешана с силикатом щелочного металла и/или подкисляющим агентом и любым другим содержимым жидкой среды.

По мере того как требуемое количество подкисляющего агента и силиката щелочного 15 металла добавляют в петлевую реакционную зону, жидкая среда будет обычно рециркулировать, проходя через зону рециркуляции в среднем, самое меньшее, трижды. Количество раз, которое в среднем жидкая среда рециркулирует через петлевую реакционную зону, упоминается в данном контексте как "среднее количество проходов", 20 которое рассчитывают в соответствии со следующими уравнениями. Время пребывания продукта диоксида кремния в рециркуляционной петле перед выгрузкой определяют делением объема реакционной системы на скорость добавления сырьевого материала (скорость добавления силиката щелочного металла + скорость добавления подкисляющего агента). Количество проходов/минуту может быть далее рассчитано делением скорости рециркуляции на общий объем системы. После этого время 25 пребывания может быть умножено на количество проходов/минуту с получением среднего числа проходов.

$$\text{Времяпребывания(мин)} = \frac{\text{объемсистемы(л)}}{\text{суммарная скорость добавления сырья(л/мин)}}$$

$$30 \quad \text{Количество проходов/мин} = \frac{\text{скоростьрециркуляции(л/мин)}}{\text{объемсистемы(л)}}$$

$$\text{Времяпребывания(мин)} = x \frac{\text{количество проходов}}{(\text{мин})} = \text{среднеенчислопроходов}$$

35 Продукт диоксида кремния может быть рециркулирован таким образом, что среднее число проходов составит от 3 до 200 или от 10 до 200. В большинстве случаев, чем больше среднее число проходов, тем более сферичным и округлым получается продукт диоксида кремния. Количество проходов при рециркуляции (среднее число проходов) может, таким образом, быть выбрано на основании типа требуемого продукта диоксида 40 кремния.

45 Продукт диоксида кремния может быть выгружен из петлевой реакционной зоны через посредство различных механизмов. Согласно одному из аспектов, в способе, как обсуждалось выше, используют непрерывный петлевой реактор, содержащий клапан для извлечения продукта диоксида кремния из петлевой реакционной зоны. Однако предпочтительно, чтобы продукт диоксида кремния вытесняли из петлевой реакционной зоны путем добавления дополнительной жидкости в реакционную зону, так что часть жидкой среды, содержащей продукт диоксида кремния, будет выгружаться из реакционной зоны (то есть, происходит переполнение реакционной зоны). Это может

быть выполнено, согласно одному из аспектов, путем непрерывного добавления подкисляющего агента и/или силиката щелочного металла в петлевую реакционную зону по мере того, как часть жидкой среды вольюметрически замещается объемом добавляемого подкисляющего агента и/или силиката щелочного металла.

- 5 В соответствии с некоторыми аспектами способа, подкисляющий агент и силикат щелочного металла добавляют непрерывно по мере того как жидкая реакционная среда рециркулирует и по мере того как выгружают продукт диоксида кремния. Таким образом, согласно одному из аспектов, каждая из стадий способа протекает непрерывно и одновременно. Согласно еще одному аспекту, подкисляющий агент и силикат щелочного металла, каждый, подают в петлевую реакционную зону одновременно. Подкисляющий агент и силикат щелочного металла предпочтительно добавляют в петлевую реакцию в различных точках по всей длине петлевой реакционной зоны. Например, силикат щелочного металла может быть добавлен в петлю выше подкисляющего агента, так что когда подкисляющий агент поступает в реакционную зону, силикат щелочного металла уже присутствует там.

- 10 Модификации структуры продукта диоксида кремния могут быть достигнуты путем изменения температуры, ионной силы, скорости добавления и потребляемой энергии. Как правило, изменения температуры, скорости рециркуляции и скоростей добавления подкисляющего агента/силиката щелочного металла приводят к наибольшим 15 изменениям физических характеристик продуктов диоксида кремния. Вообще говоря, чем больше жидкой среды рециркулирует, тем больше время пребывания продукта диоксида кремния в рециркуляционной петле (меньше скорости прибавления), и чем выше температура, тем ниже структура (как определено с помощью масляной абсорбции) получающегося в результате продукта диоксида кремния. Было установлено, что 20 изменения величины pH в жидкой среде сводили к минимуму образование отложений диоксида кремния (обрастание) внутри петлевой реакционной зоны в случаях, когда использовали величину pH ниже приблизительно 9,0.

- 25 Продукт диоксида кремния может накапливаться после выгрузки из петлевой реакционной зоны в подходящем сборнике и обрабатываться по требованию. Согласно некоторым аспектам, продукт диоксида кремния не требует дополнительной обработки (за исключением промывки для удаления солей и тому подобного) и может перевозиться 30 в виде влажного осадка либо, при необходимости, может быть высушен. Согласно одному из аспектов, например, образующийся в результате продукт диоксида кремния может быть высушен распылением в соответствии со способами, известными в данной 35 области техники. Или же может быть получен влажный осадок продукта диоксида кремния, который может повторно суспендироваться и транспортироваться, и поставляться в форме суспензии либо непосредственно в форме отфильтрованного осадка. В большинстве случаев сушка продукта диоксида кремния, описанного в данной работе, может осуществляться с помощью любого стандартного оборудования, 40 используемого для сушки диоксида кремния, например может применяться сушка распылением, сушка с использованием форсунок (например, сушилки башенного или фонтанного типа), сушка в потоке горячего воздуха, сушка во вращающемся барабане или сушка в печи/сушка в псевдосжиженном слое. Высушенный продукт диоксида кремния обычно должен содержать от 1 до 15 масс.% влажности. Природа реакционного 45 продукта диоксида кремния и способ сушки, как известно, влияют на объемную плотность и пропускную способность жидкости.

Согласно другим аспектам, продукт диоксида кремния может быть подвергнут различным обработкам в зависимости от природы требуемого продукта диоксида

кремния. Например, после накопления продукта диоксида кремния величина рН сусpenзии диоксида кремния может быть отрегулирована, например понижена за счет использования кислоты, такой как серная кислота, с последующей фильтрацией и промывкой. Согласно этому примеру, продукт диоксида кремния может быть промыт до требуемой проводимости, например от 1500 мкСм 2000 мкСм, с последующей сушкой, как обсуждалось выше.

Для дополнительного уменьшения размера высушенного продукта диоксида кремния, если это потребуется, может быть использовано стандартное оборудование для размола и измельчения. Для измельчения могут использоваться молотковая или маятниковая мельница в один или более проходов, а тонкий размол может быть получен с помощью жидкоструйной или воздухоструйной мельницы. Продукты, измельченные до требуемого размера, могут быть отделены от продуктов другого класса крупности с помощью стандартных способов разделения, например с помощью циклонов, классификаторов или вибрационных сит с подходящим размером ячеек и тому подобного.

Существуют также способы уменьшения размера частиц образующегося в результате продукта диоксида кремния перед выделением и/или во время синтеза продукта диоксида кремния, влияющие на размер высушенного продукта или продукта в форме сусpenзии. Они включают, не ограничиваясь этим, использование измельчающего материала, использование оборудования с высоким сдвигом (например, насоса с высоким сдвигом или роторно-статорных смесителей) или ультразвуковых устройств, которые согласно некоторым аспектам могут быть использованы во время самого процесса получения, например, в рециркуляционной петле. Уменьшение размера частиц, выполняемое для влажного продукта диоксида кремния, может быть осуществлено в любое время перед сушкой.

25 Продукт диоксида кремния

С помощью раскрытоого способа могут быть получены различные типы продукта диоксида кремния в зависимости от исходных материалов и условий процесса. Согласно одному из аспектов, продукты диоксида кремния согласно изобретению имеют коэффициент маслоемкости до $100 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Согласно этому аспекту, по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют форму от закругленной до округлой. Эти частицы диоксида кремния также имеют коэффициент сферичности (S80) выше 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов.

В данном контексте "закругленные" частицы - это частицы, имеющие слегка закругленные углы с плоскими гранями и небольшими входящими углами, практически отсутствующими. "Округлые" частицы - частицы, имеющие однородный выпуклый зернистый контур без плоских граней, углов или ярко выраженных входящих углов.

Определение формы частиц диоксида кремния изобретения как от закругленной до округлой выполняют в соответствии со следующей методикой. Отбирают 40 репрезентативный образец частиц диоксида кремния и исследуют его с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Делают снимки при двух различных уровнях увеличения, которые являются типичными для всего изображения в целом. Первый снимок делают при увеличении приблизительно в 200 раз и используют для оценки однородности образца. Далее оценивают следующий снимок SEM с увеличением приблизительно в 20000 раз. Предпочтительно, чтобы на снимке были изображены самое меньшее приблизительно 20 частиц, при этом следует позаботиться о том, чтобы гарантировать, что снимок отражает образец в целом. Частицы, изображенные снимке, затем оценивают и классифицируют в соответствии с Таблицей 1. По меньшей мере 80% частиц изобретения, имеющих коэффициенты маслоемкости до $100 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, могут

быть охарактеризованы как имеющие форму от закругленной до округлой.

Таблица 1

Характеристика крутизны частиц

	Класс	Описание
5	Неокатанные	Резко выраженные грани с острыми углами. Четко обозначенные большие входящие углы с многочисленными маленькими входящими углами.
	Плохо округленные	Сильно выраженные плоские поверхности с начинающимися окатанными округлениями углов. Небольшие входящие углы сглаживаются, а большие входящие углы сохраняются.
10	Полуокатанные	Слабо выраженные плоские поверхности с хорошо скругленными углами. Имеется несколько небольших и слегка закругленных входящих углов, а большие входящие углы слабо выражены.
	Закругленные	Плоские поверхности практически отсутствуют, все углы слегка закруглены. Небольшие входящие углы отсутствуют
	Округлые	Плоские поверхности, углы или различимые входящие углы отсутствуют, контуры однородных выпуклых зерен.

15 Для того чтобы помочь в описании крутизны частиц можно воспользоваться схематическими изображениями стандартных контуров, изображенными на Фиг. 8. Частицы, отображающиеся на увеличенных снимках SEM, сравнивают со стандартной диаграммой контроля круглости частиц, изображенной на Фиг. 8 и классифицируют соответствующим образом. Такой способ обычно используют при изучении процессов седиментации. В качестве частного примера, частицы, изображенные на Фиг. 3-5, полученные с помощью раскрываемого способа, были классифицированы на основании сравнения с Фиг. 8, как от закругленных до округлых по природе, что означает, что по меньшей мере 80% частиц имеют форму от закругленной до округлой. В отличии от них продукты диоксида кремния, изображенные на Фиг. 6, полученные в ходе стандартного периодического процесса, при сравнении с Фиг. 8 были классифицированы как преимущественно неокатанные, плохо окатанные и полуокатанные, поскольку можно было заметить плоские грани и поверхности, зубчатые границы.

20 Частицы диоксида кремния изобретения, имеющие коэффициенты маслопемкости менее 100 см³/100 г, также могут быть охарактеризованы в соответствии с коэффициентом круглости. В данном контексте "коэффициент круглости" определяют как отношение радиуса кривизны углов и граней к радиусу наибольшей окружности, вписанной в частицу. Коэффициент круглости можно рассчитать по следующему уравнению:

$$35 \text{ Коэффициент круглости} = \frac{(\sum r)}{R}$$

где r - радиус кривизны каждого угла, N - количество углов, а R - радиус наибольшей окружности, вписанной в частицу. Каждый радиус кривизны, r , вычисляют и суммируют. Далее эту величину усредняют путем деления на количество углов. Затем полученную величину делят на радиус наибольшей вписанной окружности, R . Этот процесс можно осуществлять вручную либо с помощью коммерчески доступного программного обеспечения для графического анализа с использованием снимка SEM с увеличением в 20000 раз.

45 На Фиг. 9 $r_1 \dots r_5$ являются радиусами кривизны каждого из углов, а R - радиус наибольшей окружности, вписанной в частицу. Например, зерно правильной сферической формы, имеющее радиус кривизны, равный среднему радиусу максимальной вписанной окружности, имеет коэффициент круглости 1,0. По мере того как число

граней и поверхностей в частице увеличивается, числитель в уравнении уменьшается и общая круглость частицы снижается. Круглость подробно обсуждается в работе "Stratigraphy and Sedimentation (Стратиграфия и седиментация)," 2^{ая} редакция, Krumbein и Sloss (1963), включенной в настоящий документ посредством ссылки для изучения круглости.

Согласно одному из аспектов, частицы диоксида кремния изобретения имеют коэффициент маслоемкости до 10 см³/100 г, где по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют коэффициент круглости по меньшей мере 0,8 или, более предпочтительно, по меньшей мере 0,9. Такие частицы диоксида кремния также имеют коэффициент сферичности (S_{80}) выше 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов. По меньшей мере 80% этих частиц также могут быть классифицированы сравнением с контурами, изображенными на Фиг. 8, как имеющие форму от закругленной до окружной, как отмечалось выше. Способ вычисления коэффициента круглости такой же, как показано выше, то есть оценивают репрезентативный образец, содержащий, предпочтительно, по меньшей мере 20 частиц на снимке SEM при увеличении в 20000 раз.

Частицы диоксида кремния изобретения, имеющие коэффициент маслоемкости до 10 см³/100 г, также имеют коэффициент сферичности (S_{80}) по меньшей мере 0,9. В данном контексте, " S_{80} " определяют и рассчитывают следующим образом. Снимок SEM, увеличенный в 20000 раз, отображающий репрезентативный образец частицы диоксида кремния, импортируют в программное обеспечение для работы с фотоснимками и вычерчивают контур каждой частицы (двухмерно). Частицы, расположенные близко друг к другу, но не присоединенные друг к другу, при оценке следует считать отдельными частицами. Затем контур частиц заполняют цветом, и снимок импортируют в программное обеспечение для описания частиц (например, IMAGE-PRO PLUS, доступное из компании Media Cybernetics, Inc., Bethesda, Maryland), позволяющее определить периметр и площадь частиц. Далее сферичность частиц может быть рассчитана по следующему уравнению.

$$\text{Сферичность} = \frac{\text{периметр}^2}{4\pi \times \text{площадь}},$$

где периметр - периметр, измеренный с помощью программного обеспечения, полученный на основании рисунка контура частиц, а площадь - площадь, измеренная с помощью программного обеспечения внутри очерченного периметра частиц.

Описанный выше расчет выполняют для каждой частицы, которая полностью помещается на снимке SEM. Затем полученные значения сортируют по величине и самые низкие 20% из этих величин отбрасывают. Остающиеся 80% этих величин усредняют и получают S_{80} . Например, было установлено, что коэффициент сферичности (S_{80}) для частиц, изображенных на Фиг. 5, составляет 0,97.

В большинстве случаев не отмечалось, что частицы диоксида кремния с коэффициентами маслоемкости больше 100 см³/100 г имеют столь же высокую степень сферичности и круглость, как и частицы диоксида кремния, рассмотренные выше. Однако такие частицы обладают способностью увеличивать вязкость, а также обеспечивают очень хорошие очищающие свойства, входя в состав композиций средств для ухода за зубами. Пример изображения таких частиц показан на Фиг. 7, представляющей собой снимок образца 2F, который будет обсуждаться в Примере 2

ниже.

Таким образом, согласно еще одному аспекту, частицы диоксида кремния изобретения могут иметь коэффициент маслоемкости выше 100 см³/100 г. Эти частицы могут не обладать такой же круглостью и сферичностью, как частицы, обсуждавшиеся выше, имеющие коэффициенты маслоемкости до 100 см³/100 г. Тем не менее частицы диоксида кремния, имеющие коэффициент маслоемкости выше 100 см³/100 г, характеризуются как имеющие размер частиц от 3 до 15 мкм и будут в большинстве случаев обладать степенью удаления зубного налета (PCR) при 20% нагрузке диоксида кремния по меньшей мере 85, например, от 85 до 120.

Частицы диоксида кремния изобретения характеризуются также рядом других свойств, которые будут обсуждаться ниже. Следующие характерные свойства относятся как к частицам, имеющим коэффициенты маслоемкости до 100 см³/100 г, так и к частицам с коэффициентом маслоемкости больше 100 см³/100 г, если не указано иное.

Медианные размеры частиц диоксида кремния изобретения определяли на различных стадиях во время процесса и после или перед различными стадиями обработки частиц. В данном контексте, медианный размер частиц, средний размер частиц (APS) и D₅₀, относится к размеру частиц, по отношению к которому 50% образца имеет меньший размер и 50% образца имеет больший размер.

Согласно одному из аспектов, частицы диоксида кремния изобретения, присутствующие в жидкой реакционной среде, имеют медианный размер частиц от 3 до 10 мкм, предпочтительно, от 3 до 8 мкм и, более предпочтительно, от 4 до 6 мкм. В некоторых конкретных примерах медианный размер частиц диоксида кремния в жидкой реакционной среде составляет от 5 до 6 мкм. Для определения медианного размера частиц в жидкой реакционной среде из рециркулирующей реакционной зоны может быть взята аликвотная проба жидкой реакционной среды, например, с помощью объемного вытеснения, и содержащиеся в жидкости частицы могут быть проанализированы.

После выгрузки продукта диоксида кремния из петлевой реакционной зоны и сушки продукта диоксида кремния, но перед любой из стадий измельчения, получающиеся в результате частицы диоксида кремния имеют медианный размер частиц от 3 до 25 мкм. В некоторых примерах частицы диоксида кремния после сушки, но перед измельчением, имеют медианный размер частиц от 3 до 15 мкм. Согласно другим примерам, частицы диоксида кремния после сушки, но перед измельчением, имеют средний размер частиц от 4 до 8 мкм.

Как отмечалось выше, для уменьшения размера частиц высущенного диоксида кремния может быть использовано измельчение. Например, после размола на мельнице Раймонда или помола потоком воздуха частицы диоксида кремния в большинстве случаев будут иметь медианный размер частиц от 3 до 10 мкм. Согласно некоторым конкретным примерам, частица диоксида кремния после помола (включающего размол на мельнице Раймонда и/или помол потоком воздуха) имеет размер от 3 до 7 мкм или даже от 5 до 7 мкм.

В большинстве случаев наблюдалось, что размер сухих частиц, сферичность и круглость частиц были связаны со структурой диоксида кремния. При понижении структуры после сушки получали более высокий процент округлых/более сферичных частиц с небольшим изменением в гранулометрическом распределении частиц в жидкой реакционной среде (сuspension). При увеличении структуры уровень округлых частиц/

более сферичных снижался, и средний размер частиц после сушки увеличивался. Образцы с более высокими структурами могут быть уменьшены до их размеров частиц в суспензии с помощью легкого помола на мельнице Раймонда. Более интенсивный помол с помощью мельницы Раймонда, а также помол потоком воздуха по существу не делали 5 размер частиц намного меньшим, чем размер частиц в суспензии. Помол продуктов с низкой структурой не приводил к значительному изменению размера частиц. Структура частиц диоксида кремния, как правило, соотносится с маслосъемкостью. Диоксид кремния с низкой структурой, таким образом, имеет низкую маслосъемкость, тогда как диоксид кремния с высокой структурой имеет высокую маслосъемкость.

10 Медианный размер частиц определяли при использовании прибора для измерения рассеяния лазерного излучения Model LA-930 (или LA-300, или аналога), доступного из компании Horiba Instruments, Boothwyn, Pa (Бутвин, Пенсильвания).

Как правило, частицы диоксида кремния изобретения имеют узкие гранулометрические распределения частиц. Гранулометрическое распределение частиц 15 может быть оценено на основании ряда параметров, включая коэффициент однородности, коэффициент формы кривой гранулометрического состава и симметрию распределения. Коэффициент однородности (Cu) определяют как D_{60}/D_{10} . Коэффициент формы кривой гранулометрического состава (Cc) определяют как $(D_{30}/(D_{10} \times D_{60}))$.

Симметричность пика также может быть определена как $(D_{90}-D_{50})/(D_{50}-D_{10})$, где 20 коэффициент формы, равный 1,0, будет соответствовать идеально симметричной кривой. Коэффициенты однородности частиц диоксида кремния обычно изменяются в диапазоне от 1,8 до 2,5. Коэффициенты формы кривой гранулометрического состава обычно изменяются в диапазоне от 0,2 до 0,31, а величины коэффициента формы обычно 25 изменяются в диапазоне от 1,3 до 1,7. Согласно некоторым конкретным примерам, симметричность пика изменяется в диапазоне от 1,3 до 1,5, свидетельствуя об очень симметричном распределении частиц диоксида кремния.

Частицы диоксида кремния изобретения имеют величины влагопоглощения в 30 диапазоне от 57 до 272 см³ воды на 100 г диоксида кремния, хотя величины влагопоглощения могут быть увеличены. Величины влагопоглощения определяют с помощью абсорбтометра "С" вискозиметра с коаксиальными цилиндрами из компании C.W.Brabender Instruments, Inc. Приблизительно 1/3 стакана диоксида кремния (или силиката) помещают в смесительную камеру абсорбтометра и перемешивают со скоростью 150 об/мин. После этого добавляют воду со скоростью 6 мл/мин и фиксируют 35 крутящий момент, необходимый для смешения порошкообразного вещества. По мере того как вода абсорбируется порошком, крутящий момент будет достигать максимального значения, так как порошок из свободно текущего порошкообразного вещества превращается в пасту. Общий объем добавленной воды, при котором достигается максимальный врачающий момент, затем стандартизируют для количества 40 воды, которое может быть абсорбировано 100 г порошка. Поскольку порошок используют как рабочую массу (не высушиваемую предварительно), величину свободной влаги порошка используют для расчета "величины AbC воды с поправкой на влажность" в соответствии со следующим уравнением:

$$45 \text{ Абсорбция воды} = \frac{\text{абсорбионная вода (см}^3\text{)} + \% \text{ влажности}}{(100 \text{ (г)} - \% \text{ влажности}) \cdot 100}$$

Абсорбтометр обычно используют для определения маслосъемки углеродной сажи в соответствии со стандартом ASTM D 2414, методы B и C, и ASTM D 3493.

Как отмечалось выше, согласно одному из аспектов, частицы диоксида кремния изобретения имеют коэффициенты маслосъемности до 10 см³/100 г, например от 30 до 100 см³/100 г, при этом, согласно еще одному аспекту, частицы диоксида кремния имеют 5 коэффициенты маслосъемности выше 100 см³/100 г, например, варьируясь от больше 100 см³/100 г до 150 см³/100 г. В большинстве случаев наблюдалось, что частицы диоксида кремния изобретения имеют величины маслосъемности в диапазоне от 30 до 171 см³ (см³ или мл) масла, абсорбированного 100 г диоксида кремния.

10 Коэффициенты маслосъемности определяли методом перетирания с маслом (ASTM D281). Этот метод основан на принципе смешивания льняного масла с диоксидом кремния путем растирания смеси льняное масло/диоксид кремния с помощью шпателя на гладкой поверхности до тех пор, пока не образуется паста, похожая на густую замазку. Благодаря измерению количества масла, необходимого для получения 15 пастообразной смеси, которая будет образовывать завитки при размазывании, можно рассчитать коэффициент маслосъемности диоксида кремния - величину, представляющую собой объем масла, необходимого на единицу массы диоксида кремния для насыщения сорбционной емкости диоксида кремния. Более высокий уровень маслосъемности свидетельствует о более высокой структуре диоксида кремния. Низкое значение является 20 признаком того, что считают низкоструктурным диоксидом кремния. Коэффициент маслосъемности может быть определен с помощью следующего уравнения.

$$\text{Маслосъемность} = \frac{\text{см}^3 \text{ поглощенного масла}}{\text{масса диоксида кремния(г)}} \times 100 = \frac{\text{см}^3 \text{ поглощенного масла}}{100 \text{ г диоксида кремния}}$$

25 Частицы диоксида кремния изобретения обычно имеют площадь удельной поверхности BET (по методу Брунауэра-Эммета-Тэйлора) в диапазоне от 10 до 425 м²/г. Согласно некоторым частным примерам, частицы диоксида кремния имеют 30 удельную поверхность BET в диапазоне от 10 до 300 м²/г и, предпочтительно, от 50 до 350 м²/г. Удельные поверхности BET раскрываемых частиц диоксида кремния определяли по методу адсорбирования азота BET в соответствии с работой Brunauer et al., J. Am. Chem. Soc, 60, 309 (1938), которая включена в настоящий документ посредством ссылки для изучения измерения удельной поверхности BET.

Удельная поверхность СТАВ (по цетилtrimетиламмонийбромиду) раскрываемых 35 частиц диоксида кремния обычно лежит в диапазоне от 10 до 250 м²/г и, согласно некоторым примерам, от 50 до 200 м²/г. Удельную поверхность СТАВ диоксида кремния определяют по поглощению СТАВ (цетилtrimетиламмонийбромида) поверхностью диоксида кремния, избыток отделяют центрифугированием и в присутствии 40 поверхностно-активного электрода проводят титрометрическое определение с использованием лаурилсульфата натрия. В частности, в лабораторный стакан емкостью 250 мл, содержащий 100,00 мл раствора СТАВ (5,5 г/л), помещают приблизительно 0,5 г диоксида кремния, перемешивают в течение 1 часа с помощью электрической 45 перемешивающей пластины, затем центрифугируют в течение 30 минут со скоростью 10000 об/мин. К 5 мл прозрачной надсадочной жидкости в химическом стакане емкостью 100 мл добавляют 1 мл 10% раствора Triton X-100. Величину pH доводят до 3,0-3,5 с помощью 0.1N раствора HCl и пробу титруют 0,0100M раствором лаурилсульфата натрия при использовании поверхностно-активного электрода (Brinkmann SUR1501-DL) до установления точки эквивалентности.

Объем ртути (Hg), введенной в раскрываемые частицы диоксида кремния, как правило, варьируется в диапазоне от 0,5 до 3 мл/г. Объем введенной ртути или совокупный объем пор (Hg) определяют по способу ртутной порометрии при использовании аппарата Micromeritics Autopore II 9220. Диаметры пор можно рассчитать по уравнению Вашбурна (Washburn), использующему краевой угол смачивания тета (Θ), равный 130° , и поверхностное натяжение гамма, равное 485 дин/см. Ртуть нагнетается в пустоты частиц в зависимости от давления, а объем ртути, введенной в один грамм образца, рассчитывают для каждого заданного значения давления. Совокупный объем пор, в контексте настоящего документа, характеризуется совокупным объемом ртути, введенной при давлениях в диапазоне от вакуума до 60000 psi (фунтов на кв. дюйм).

Строят зависимость увеличений объема ($\text{см}^3/\text{г}$) при каждом заданном значении давления от радиуса или диаметра пор, соответствующих увеличениям заданного значения давления. Пик на кривой зависимости введенного объема от радиуса или диаметра пор соответствует варианту распределения пор по размерам и характеризует наиболее часто встречающийся размер пор в образце. В частности, размер образца доводят до 25-75% от объема плунжера в порошковом пенетрометре при объеме сосуда 5 мл и объеме плунжера, равном приблизительно 1,1 мл. Ртуть заполняет поры при давлении в диапазоне от 1,5 до 60000 psi с 10-секундным временем установления равновесия для каждой из приблизительно 103 точек совокупности данных.

Водный раствор частиц диоксида кремния изобретения будет в большинстве случаев иметь величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру (BEA) менее 10 мг потерь на 100000 оборотов, предпочтительно, менее 8 мг потерь на 100000 оборотов и, более предпочтительно, менее 5 мг потерь на 100000 оборотов. Величина BEA в большинстве случаев будет составлять по меньшей мере 1. Частный диапазон величин BEA включает от 1 до 10, от 1 до 8, от 1 до 7 и от 1 до 5 мг потерь на 100000 оборотов.

Испытание на абразивный износ по Брассу-Эйнленеру (BEA), использованное для определения твердости продуктов диоксида кремния изобретения, подробно описано в патентном документе US 6616916 Karpe et al., который включен в настоящий документ посредством ссылки для изучения испытания на абразивный износ по BE, при этом испытание включает аппарат для испытания истиранием Эйнленера (Einleher) AT-1000, используемый следующим образом: (1) латунное проволочное сито Фурдриньера (Fourdrinier) взвешивают и подвергают воздействию 10% водной суспензии диоксида кремния в течение определенного периода времени; (2) затем определяют количество истирания в миллиграммах потери массы латуни из проволочного сита Фурдриньера на 100000 оборотов. Результат, измеренный в мг потерь, может быть охарактеризован, как величина абразивного износа по Эйнленеру, соответствующая 10% потери латуни.

Уровень белизны (на приборе Technidyne) частиц диоксида кремния обычно лежит в диапазоне от 95 до 100. Согласно некоторым конкретным примерам, уровень белизны (Technidyne) лежит в диапазоне от 97 до 100 или даже от 98 до 100. Для измерения белизны тонкоизмельченный порошкообразный диоксид кремния спрессовывают в таблетки с гладкой поверхностью и анализируют с помощью прибора Technidyne Brightmeter S-5/BC. Этот прибор имеет двухлучевую оптическую систему, где образец освещают под углом 45° , а отраженный свет наблюдают под углом 0° . Данный способ соответствует способам испытаний TAPPI T452 и T646 и стандарту ASTM D985.

Порошкообразные материалы спрессовывают в таблетки размером приблизительно 1 см под действием давления, достаточного для получения у таблетки поверхности, которая является гладкой и не имеет осыпающихся частиц или блеска.

Дисперсии раскрываемых частиц диоксида кремния будут в большинстве случаев

иметь величину коэффициента преломления (RI) больше 1,4. Согласно некоторым примерам, дисперсия раскрываемых частиц диоксида кремния имеет величину RI от 1,4 до 1,5. Как правило, дисперсии имеют коэффициент пропускания (%T) в диапазоне от 20 до 75.

- 5 Для измерения коэффициента преломления и степени светопропускания готовили ряд маточных растворов глицерин/вода (приблизительно 10), так чтобы коэффициент преломления данных растворов находился в диапазоне от 1,428 до 1,460. Как правило, такие маточные растворы будут перекрывать диапазон от 70 масс.% до 90 масс.% глицерина в воде. Для определения величины RI одну или более капель каждого
- 10 стандартного раствора по отдельности наносили на неподвижную пластину рефрактометра (Abbe 60 Refractometer Model 10450). Покровную пластину закрепляли и фиксировали по месту. Включали источник света и рефрактометр и считывали показания по коэффициенту преломления для каждого стандартного раствора.

В индивидуальные пробирки емкостью 20 мл отвешивали по 2,0+-0,01 мл

- 15 раскрываемого продукта диоксида кремния и добавляли по 18,0+-0,01 мл каждого соответствующего маточного раствора глицерин/вода (для продуктов с измеренной маслодемкостью, превышающей 150, в испытании использовали 1,0 г раскрываемого продукта диоксида кремния и 19,0 г маточного раствора глицерин/вода). Пробирки интенсивно встряхивали для образования дисперсии диоксида кремния, после чего из
- 20 пробирок удаляли пробки и пробирки помещали в эксикатор, который вакуумировали с помощью вакуумного насоса (приблизительно 24 дюймов рт.ст.).

После этого дисперсии деаэрировали в течение 120 минут и визуально оценивали для выявления полноты деаэрации. "%T" при длине волны 590 нм (Spectronic 20 D+) измеряли после того, как температура образцов возвращалась к комнатным значениям (приблизительно 10 минут), в соответствии с рабочими инструкциями производителя. Величину %T измеряли для раскрываемого продукта диоксида кремния путем помещения аликвотного количества каждой дисперсии в кварцевую кювету и считывания показаний величины %T при длине волны 590 нм для каждого образца на шкале 0-100. Процент пропускания в зависимости от RI маточных растворов наносили на кривую. Величину RI диоксида кремния определяли как положение максимума пика на графике (ордината или значение X) кривой, представляющей зависимость %T от RI. Значение Y (или абсцисса) максимума пика соответствовало %T.

Частицы диоксида кремния могут быть отфильтрованы и промыты водой для снижения содержания сульфата натрия (если таковой присутствует) до допустимого уровня. Промывку продукта реакции обычно осуществляют после фильтрации. Величина pH промытого фильтрованного осадка может быть отрегулирована, при необходимости, перед переходом к последующим стадиям, описанным в данном контексте. Содержание сульфата натрия в частице диоксида кремния изобретения может составлять приблизительно до 6%. Содержание сульфата натрия измеряли по проводимости супензии диоксида кремния с известной концентрацией. В частности, в чашку смесителя Hamilton Beach Mixer, model Number 30, вместимостью 1 кварт, отвешивали 38 г образца в виде влажного осадка диоксида кремния и добавляли 140 мл деионизованной воды. Супензию перемешивали в течение от 5 до 7 минут, после чего супензию переносили в мерный цилиндр объемом 250 мл и цилиндр заполняли деионизированной водой до отметки 250 мл, используя воду для ополаскивания чаши смесителя. Образец перемешивали путем переворачивания мерного цилиндра (закрытого) несколько раз. Для определения проводимости супензии использовали кондуктометр, такой как Cole Parmer CON 500 Model #19950-00. Содержание сульфата натрия определяли путем

сравнения проводимости образца со стандартной кривой, полученной при помощи известного способа добавления суспензий с составом сульфат натрия/диоксид кремния.

Композиции средств по уходу за зубами

Продукт диоксида кремния изобретения особенно полезен для использования в

5 составе композиций средств по уходу за зубами в качестве части, или всего очищающего, или абразивного агента. В данном контексте "композиция средств по уходу за зубами" относится к композиции, которая может быть использована для поддержания гигиены ротовой полости, например, путем очистки доступных поверхностей зубов. Композиция средств по уходу за зубами может быть жидкой, порошкообразной или пастообразной.

10 Как правило, композиции средств по уходу за зубами состоят, главным образом, из воды, дегергента (очищающего вещества), влагоудерживающего вещества, связующего, ароматизирующих и вкусовых добавок и тонкоизмельченного абразива (раскрываемого продукта диоксида кремния). Частицы диоксида кремния изобретения, входя в состав композиций средств по уходу за зубами, могут присутствовать в количестве

15 приблизительно от 5% до 50 масс.%, предпочтительно, приблизительно от 10% до 50 масс.% и, более предпочтительно, приблизительно от 10% до 35 масс.%. В качестве частного примера, композиция средств по уходу за зубами может включать частицы диоксида кремния в количестве приблизительно 20 масс.%.

20 Примерные композиции средств по уходу за зубами или композиции для очистки ротовой полости могут включать любой один или более из следующих ингредиентов в любом приемлемом количестве, например, в следующих количествах (масс.%).

25 Загуститель на основе диоксида кремния в приведенном ниже примере может быть любым загустителем, известным в данной области техники, таким как продукты ZEODENT, как указаны ниже, и/или может включать частицы диоксида кремния согласно изобретению. Абразив предпочтительно содержит частицы диоксида кремния согласно изобретению в количествах, представленных в Таблице 2.

Таблица 1

Ингредиенты и относительные количества примерной композиции средств по уходу за зубами

30 Примерная композиция средств по уходу за зубами

Ингредиент	Количество, масс.%
Влагоудерживающее вещество (вещества) (всего)	5-70
Деионизированная вода	5-70
Связующее	0,5-2,0
Терапевтическое средство	0,1-2,0
Хелатообразователь	0,4-10
Загуститель	0-15
Поверхностно-активное вещество	0,5-15
Абразив	10-50
Подсластитель	<1,0
Краситель	<1,0
Ароматическая и вкусовая добавка	<5,0
40 Консервант	<0,5

45 Раскрываемые частицы диоксида кремния могут быть использованы отдельно в качестве абразива в составе композиции средств по уходу за зубами либо в качестве добавки или со-абразива вместе с другими абразивными материалами, обсуждавшимися в контексте настоящего документа или известными в данной области техники. Таким образом, любое количество других стандартных абразивных добавок может присутствовать в составе композиции средств по уходу за зубами согласно изобретению. Другие такие абразивные частицы включают, например, осажденный карбонат кальция (РСС), измельченный карбонат кальция (GCC), мел, бентонит, дикальцийфосфат или

его дигидратные формы, гель диоксида кремния (сам по себе, а также любой структуры), осажденный диоксид кремния, аморфный осажденный диоксид кремния (сам по себе, а также любой структуры), перлит, диоксид титана, дикальцийфосфат, пирофосфат кальция, оксид алюминия, гидратированный оксид алюминия, кальцинированный оксид алюминия, силикат алюминия, нерастворимый метаfosfat натрия, нерастворимый метаfosfat калия, нерастворимый карбонат магния, силикат циркония, дисперсные термоотверждающиеся смолы и другие приемлемые абразивные материалы. Такие материалы могут вводиться в состав композиций средств по уходу за зубами для придания целевой композиции полирующих свойств.

Помимо абразивного компонента средство по уходу за зубами может также содержать один или более органолептических усилителей. Органолептические усилители включают влагоудерживающие вещества, подсластители, поверхностно-активные вещества, ароматизирующие и вкусовые добавки, красители и загустители (также иногда известные как связующие, камеди или стабилизирующие агенты).

Влагоудерживающие вещества служат для придания консистенции или "ротовой текстуры" средству по уходу за зубами, а также для предотвращения высыхания средства по уходу за зубами. Приемлемые влагоудерживающие вещества включают полиэтиленгликоль (с целым рядом различных молекулярных масс), пропиленгликоль, глицерин (глицерол), эритрит, ксилит, сорбит, маннит, лактит и гидролизаты гидрированных крахмалов, а также смеси этого. Согласно некоторым конкретным примерам, влагоудерживающие вещества присутствуют в количестве приблизительно от 20 масс.% до 50 масс.% от композиции средств по уходу за зубами, например, 40%.

Подсластители могут быть добавлены в композицию средств по уходу за зубами (например, в зубную пасту) для придания продукту приятного вкуса. Приемлемые подсластители включают сахарин (в виде сахарина натрия, калия или кальция), цикламат (в виде натриевой, калиевой или кальциевой соли), ацесульфам К, тауматин, неогесперидин, дигидрохалкон, аммонизированный глицирризин, декстрозу, левулозу, сахарозу, маннозу и глюкозу.

Поверхностно-активные вещества могут быть использованы в составе композиций средств по уходу за зубами согласно изобретению для того, чтобы сделать композиции более косметически приемлемыми. Поверхностно-активное вещество предпочтительно является моющим средством, придающим композиции очищающую и пенообразующую способность. Приемлемые поверхностью-активные вещества представляют собой безопасные и эффективные количества анионных, катионных, неионных, цвиттерионных, амфотерных и бетаиновых поверхностно-активных веществ, таких как лаурилсульфат натрия, додецилбензенсульфонат натрия, соли щелочных металлов или аммония лауроилсарказината, миристоилсарказината, пальмитоилсарказината, стеароилсарказината и олеоилсарказината, полиоксиэтиленсорбитан моностеарат, изостеарат и лаурат, лаурилсульфоацетат натрия, N-лаурилсарказин, натриевые, калиевые соли и соли этианоламина N-лауроил-, N-миристоил- или N-пальмитоилсарказина, конденсаты полиэтиленоксида и алкилфенолов, кокоамидопропилбетаин, лаурамидопропилбетаин, пальмитилбетаин и тому подобное. Лаурилсульфат натрия является предпочтительным поверхностно-активным веществом. Поверхностно-активное вещество обычно присутствует в композициях для ухода за полостью рта согласно настоящему изобретению в количестве приблизительно от 0,1 до 15 масс.%, предпочтительно, приблизительно от 0,3% до 5 масс.%, как, например, приблизительно от 0,3% до 2,5 масс.%.

В композиции средств по уходу за зубами также могут быть добавлены

ароматизирующие и вкусовые добавки. Приемлемые ароматизирующие и вкусовые добавки включают, не ограничиваясь перечнем, винтегреновое масло, масло перечной мяты, масло кудрявой мяты, масло сассафаса и гвоздичное масло, корицу, анетол, ментол, тимол, эвгенол, эвкалиптол, лимон, апельсин и другие подобные

5 ароматизирующие вещества, придающие фруктовые, пряные оттенки и так далее. Такие ароматизирующие и вкусовые добавки обычно включают смеси альдегидов, кетонов, эфиров, фенолов, кислот и алифатических, ароматических и других спиртов.

Для улучшения эстетического внешнего вида продукта в него могут быть добавлены красители. Подходящие для использования красители включают, не ограничиваясь

10 перечнем, красители, одобренные соответствующими регулирующими органами, такими как FDA (Food and Drug Administration - Управление по контролю за качеством пищевых продуктов и медикаментов) и органы, перечисленные в Европейских директивах по пищевым и фармацевтическим продуктам (European Food and Pharmaceutical Directives), и включают пигменты, такие как TiO₂, и красящие вещества, такие как красители FD&C

15 (food, drug and cosmetic - красители для пищевой, фармацевтической и косметической промышленности) и D&C (красители для фармацевтической и косметической промышленности).

Загустители подходят для использования в композициях средств по уходу за зубами для обеспечения гелеобразной структуры, придающей зубной пасте устойчивость в

20 отношении фазового разделения. Приемлемые загустители включают загуститель на основе диоксида кремния; крахмал; глицерит крахмала; камеди, такие как камедь карайи (камедь стеркулии), трагакантовую камедь, аравийскую камедь, гхатти камедь, гуммиарабик, ксантановую камедь, гуаровую камедь и целлюлозную камедь;

25 алюмосиликат магния (Вигум); каррагенан; альгинат натрия; агар-агар; пектин; желатин; соединения целлюлозы, такие как целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксиметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, этилцеллюлоза и сульфатная целлюлоза; природные и синтетические глины, такие как гекторитовые глины; а также смеси этого. Стандартные уровни содержания загустителей или связующих составляют

30 приблизительно от 0 масс.% до 15 масс.% от композиции зубной пасты.

Подходящие загустители на основе диоксида кремния для использования в составе композиции зубной пасты, например, включают в качестве неограничивающего примера аморфный осажденный диоксид кремния, такой как ZEODENT 165. Другие

35 предпочтительные (хотя и неограничивающие) загустители на основе диоксида кремния представляют собой разновидности диоксида кремния ZEODENT 153, 163 и/или 167 и ZEOFREE, 177, и/или 265, все из которых доступны в компании J.M.Huber Corporation.

Терапевтические средства также могут использоваться в композициях для обеспечения профилактики и лечения зубного кариеса, периодонтальных заболеваний и температурной чувствительности. Примерами терапевтических средств, не

40 ограничиваясь перечнем, являются источники фторида, такие как фторид натрия, монофторфосфат натрия, монофторфосфат калия, фторид олова, фторид калия, фторсиликат натрия, фторсиликат аммония и тому подобное; конденсированные фосфаты, такие как четырехнатриевая соль пирофосфорной кислоты, четырехкалиевая соль пирофосфорной кислоты, двунатриевая соль дигидропирофосфорной кислоты,

45 тринатриевая соль моногидропирофосфорной кислоты; триполифосфаты, гексаметаfosфаты, trimetafosфаты и пирофосфаты, такие как противомикробные средства, такие как триклозан, бисгуваниды, такие как алексидин, хлоргексидин и хлоргексидинглюконат; ферменты, такие как папаин, бромелин, глюкоамилаза, амилаза,

декстраназа, мутаназа, липазы, пектиназа, танназа и протеазы; соединения четвертичного аммония, такие как хлорид бензалкония (BZK), хлорид бензетония (BZT), хлорид цетилпиридиния (CPC) и домифенбромид; соли металлов, такие как цитрат цинка, хлорид цинка и фторид олова; экстракт тысячелистника и сангвинарин; летучие масла, такие как эвкалиптол, ментол, тимол и метилсалцилат; аминофториды; перекиси и тому подобное. Терапевтические средства могут использоваться в композициях средств по уходу за зубами отдельно или в комбинации при терапевтически безопасном и эффективном уровне.

Для предотвращения роста бактерий к композициям настоящего изобретения также

могут быть добавлены консерванты. Приемлемые консерванты, одобренные для использования в композициях для ухода за полостью рта, такие как метилпарабен, пропилпарабен и бензоат натрия, могут быть добавлены в безопасных и эффективных количествах.

Средства по уходу за зубами, раскрываемые в настоящем документе, также могут

содержать широкий ассортимент дополнительных ингредиентов, таких как десенсибилизаторы, вещества с лечебным действием, другие средства, предотвращающие возникновение кариеса,

хелатообразователи/комплексообразователи, витамины, аминокислоты, белки, другие средства, предотвращающие появление зубного налета/зубного камня,

замутнители, антибиотики, антиферменты, ферменты, регуляторы величины pH, окислители, антиокислители и тому подобное.

Композиция средств по уходу за зубами также, как правило, включает растворитель, которым обычно является вода. В большинстве случаев вода обеспечивает баланс композиции в дополнение к добавкам, упоминавшимся ранее. Вода предпочтительно является деионизированной и не содержит примесей. Средство по уходу за зубами будет содержать приблизительно от 20 масс.% до 70 масс.% воды, например, от 5 масс.% до 35 масс.% воды, как, например, 11 масс.%.

Частным примером раскрываемой композиции средств по уходу за зубами является композиция, включающая 10-50 масс.% раскрываемых частиц диоксида кремния,

глицерин, сорбит, воду, CARBOWAX 600, CEKOL, тетранатриевую соль пирофосфорной кислоты, фторид натрия, ZEODENT, диоксид титана, лаурилсульфат натрия, ароматизатор и необязательно краситель.

Композиции средств по уходу за зубами, раскрываемые в данном документе, могут быть оценены с помощью целого ряда измерений. Очищающие свойства композиций

средств по уходу за зубами обычно выражают через степень удаления зубного налета («PCR»). При испытаниях для определения PCR измеряют способность композиции средства по уходу за зубами удалять с зуба пленки зубного налета в фиксированных условиях чистки зубной щеткой. Испытание для определения PCR описано в работе «In Vitro Removal of Stain With Dentifrice (Удаление пятен in vitro с помощью средства

для ухода за зубами») G.K.Stookey, et al., J.Dental Res., 61, 1236-9, 1982, которая посредством ссылки включена в настоящую работу для изучения PCR. Как правило, композиции по уходу за зубами согласно изобретению имеют величину PCR по меньшей мере 85 при уровнях нагрузки 20%, например, приблизительно от 85 до 107.

Величины абразивного износа дентина по радиоактивному методу (RDA) для

композиций средств по уходу за зубами согласно изобретению будут, как правило, составлять по меньшей мере 100, например, приблизительно от 100 до 315. Величины RDA для средств по уходу за зубами, содержащих частицы диоксида кремния, используемые в данном изобретении, определяются в соответствии со способом,

изложенным в работе Hefferen, Journal of Dental Res., July-August 1976, 55 (4), p.563-573 и описанным в патентных документах U.S.Pat. Nos. 4340583, 4420312 и 4421527 автора Wason, каждые из которых включены в настоящий документ посредством ссылки для изучения измерений RDA. Результаты как по PCR, так и по RDA варьируются в

5 зависимости от природы и концентрации компонентов композиции средства по уходу за зубами. Величины PCR и RDA являются безразмерными.

Вязкость зубной пасты (средства по уходу за зубами) раскрываемых композиций средств по уходу за зубами варьируется и может быть измерена с помощью вискозиметра Брукфильда Brookfield Viscometer Model RVT, оборудованного шпинделем Helipath T-F 10 и установленного на 5 об/мин при проведении измерения вязкости зубной пасты при температуре 25°C на трех различных уровнях по мере опускания шпинделя сквозь подвергаемый испытанию образец зубной пасты и усреднением результатов. Вязкость по Брукфильду выражают в сантипуазах (сПз).

Непрерывный петлевой реактор

15 Способ изобретения, в различных аспектах, может быть осуществлен при использовании непрерывного петлевого реактора или трубчатого реактора. Приемлемый непрерывный петлевой реактор обычно имеет впускное отверстие для подкисляющего агента, впускное отверстие для силиката щелочного металла и выпускное отверстие для продукта, все находятся в гидравлическом сообщении с непрерывным контуром, 20 определяемым одной или несколькими трубами. Жидкая среда в непрерывном контуре может быть рециркулирована с помощью различных средств, таких как насос, находящийся непосредственно в самом контуре. Другие компоненты непрерывного петлевого реактора могут включать, не ограничиваясь перечнем, теплообменное устройство в контуре для регулирования температуры жидкой среды, клапан 25 регулирования противодавления для регулирования давления и/или встроенное перемешивающее устройство в контуре для перемешивания содержимого жидкой реакционной среды.

На Фиг. 1 представлен пример непрерывного петлевого реактора 100, включающего впускное отверстие 110 для подкисляющего агента для введения подкисляющего агента 30 в жидкую среду петлевой реакционной зоны и выпускное отверстие 120 для силиката щелочного металла для введения силиката щелочного металла в петлевую реакционную зону. Петлевая реакционная зона определена одной или несколькими трубами 130, ограничивающими непрерывный контур. В непрерывном петлевом реакторе 100 могут также присутствовать и некоторые другие компоненты, включая насос 140 для 35 рециркулирования жидкой среды через одну или более труб 130. Во время процесса согласно изобретению насос 140 должен иметь гидравлическую связь с жидкостью реакционной средой. Непрерывный контур может также иметь гидравлическую связь с встроенным перемешивающим устройством 150. В примере, изображенном на Фиг. 1, встроенное перемешивающее устройство 150 также имеет гидравлическую связь с 40 впускным отверстием для подкисляющего агента и служит как для облегчения ввода подкисляющего агента в непрерывный контур, так и для перемешивания жидкой среды внутри петлевой реакционной зоны. Также может присутствовать теплообменное устройство 160 для регулирования температуры жидкой среды в непрерывном контуре. Теплообменное устройство 160, таким образом, находится в тепловом контакте с одной 45 или несколькими трубами 130, определяющими непрерывный контур. Поскольку в реакцию непрерывно добавляются подкисляющий агент, силикат щелочного металла или другая жидкость, как отмечено выше, жидкая среда будет перетекать из непрерывного контура и покидать петлевую реакционную зону через выпускное

отверстие 170 для продукта. Далее продукт собирают. В соответствии с частным аспектом, реакция может быть оборудована одним или несколькими устройствами для регулирования давления, находящимися в гидравлической связи с одной или несколькими трубами 130, такими как клапан регулирования противодавления (не показан) для регулирования давления внутри петлевого реактора.

С петлевым реактором может быть использован любой приемлемый насос 140.

Встроенное перемешивающее устройство 150 используют частично для обеспечения среды с высоким сдвигом для рециркулирования жидкой среды, оно предпочтительно представляет собой встроенный смеситель роторно/статорного типа. Примеры

подходящих роторно/статорных смесителей включают встроенные смесители SILVERSON, такие как SILVERSON Model 450LS, изготавливаемые компанией SILVERSON Machines, Inc.; или смесители, коммерчески доступные из компании IKA-Works Inc., Wilmington, N.C. 28405, а также из компании Charles Ross and Son Company, Hauppauge, N.Y. 11788, включая модели ME-410/420X и 450X.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Следующие примеры использованы для обеспечения специалистов в данной области техники полным раскрытием и описанием того, каким образом получены и оценены соединения, композиции, изделия, устройства и/или способы, заявляемые здесь; они приведены исключительно в качестве примера изобретения и не предназначены для

ограничения объема того, что авторы изобретения рассматривают в качестве своего изобретения. Были предприняты попытки обеспечить точность числовых данных (например, количеств, температуры и так далее), однако следует принимать во внимание некоторые неточности и погрешности. Если не указано иное, части представляют собой массовые части, температура выражена в ПС или соответствует температуре

окружающей среды, а давление является атмосферным или близким к атмосферному.

Пример 1

Непрерывный петлевой реактор

Непрерывный петлевой реактор оснащали петлей рециркуляции, где реакционная суспензия могла бы многократно циркулировать перед ее выгрузкой (см. Фиг. 1). Петля

рециркуляции состоит из секций негибких труб, соединенных вместе секциями из гибких шлангов. Внутренний диаметр трубопровода/шланга составлял приблизительно 1". На одной стороне петли размещали насос для циркуляции реакционной массы, а на противоположной стороне устанавливали встроенный смеситель SILVERSON для обеспечения системе дополнительного сдвигающего усилия, а также для использования

его в качестве впускного отверстия для введения подкисляющего агента. Между насосом и смесителем устанавливали статическое перемешивающее теплообменное устройство (KENICS Model 1-Pilot-HT-EX 32, доступное из компании Chemineer, Inc., Dayton, Ohio) для обеспечения средства регулирования температуры во время получения диоксида кремния. Разгрузочная труба, расположенная после впускного отверстия для

подкисляющего агента, позволяет выгружать продукт в зависимости от скоростей, с которыми добавляют силикат и подкисляющий агент. Разгрузочная труба также может быть оборудована клапаном обратного давления, позволяющим реакторной установке работать при температурах выше 100°C. Труба для выгрузки продукта может быть ориентирована на сбор продукта в емкость для последующего его изменения (например,

для регулирования величины pH), либо продукт может выгружаться непосредственно на фильтр роторного типа или пресс-фильтр. Неизбежно, в линию выгрузки продукта также может быть добавлена кислота, чтобы избежать регулирования величины pH после синтеза в случае, когда продукт получают при значениях pH выше 7,0.

Пример 2

Приготовление продукта диоксида кремния

Продукт диоксида кремния готовили с помощью непрерывного петлевого реактора, описанного в Примере 1. Перед введением подкисляющего агента и силиката щелочного металла в непрерывный петлевой реактор сначала добавляли осажденный диоксид кремния, сульфат натрия, силикат натрия и воду и рециркулировали со скоростью 80 л/мин. В данном контексте это называется жидкой реакционной средой, в которую могут быть добавлены дополнительные подкисляющий агент и силикат щелочного металла, как отмечалось выше. Эту начальную стадию заполняли для заполнения рециркуляционной петли ориентировочным содержимым и концентрациями типичной загрузки, чтобы тем самым минимизировать время продувки перед сбором требуемого продукта диоксида кремния. Предполагается, что эта стадия также минимизирует гелеобразование в содержимом петлевого реактора. Однако следует отметить, что подкисляющий агент и силикат щелочного металла могут быть добавлены напрямую в петлевой реактор, заполненный только водой, без гелеобразования или закупоривания системы. Таким образом, жидкая реакционная среда перед введением подкисляющего агента и силиката щелочного металла может включать воду без кристаллов-затравки диоксида кремния.

Готовили раствор 1,5 кг ZEODENT 103, 1,34 кг сульфата натрия, 11,1 л силиката

натрия (2,65 MR, 13,3%) в 20 л воды. Затем приблизительно 15,5 л этого раствора добавляли в рециркуляционную петлю петлевого реактора и после этого нагревали до температуры 68°C. Содержимое рециркулировали со скоростью 80 л/мин с помощью встроенного смесителя SILVERSON в рециркуляционной петле, работающей при 60 Гц (3485 об/мин). Силикат натрия (2,65 MR, 13,3%) и серную кислоту (11,4%) добавляли в петлю одновременно при скорости подачи силиката 1,7 л/мин и скорости подачи кислоты, достаточной для поддержания величины pH 9,5. При необходимости скорость подачи кислоты регулировали соответственно для поддержания величины pH. Кислоту и силикат добавляли в этих условиях в течение 40 минут для выдувания нежелательного диоксида кремния из системы перед сбором требуемого продукта диоксида кремния.

Через 40 минут сборник опорожняли и его содержимое выгружали. Кислоту и силикат добавляли непрерывно, по мере того как продукт диоксида кремния собирали в сборник при перемешивании со скоростью 40 об/мин, в то же время поддерживая температуру приблизительно 60°C (если не указано иное, температура в сборнике была такой же как температура реакции). После накопления требуемого количества продукта диоксида кремния подачу кислоты и силиката останавливали. Содержимое петли оставляли циркулировать. Величину pH продукта диоксида кремния в сборнике доводили до 5,0, добавляя вручную серную кислоту, после чего фильтровали и промывали до получения проводимости приблизительно 1500 мкСм и после этого сушили.

Образцы со 2В по 2Е получали в условиях, указанных в Таблице 3.

Образцы со 2F по 2S получали в соответствии с образцом 2А за исключением того, что перед стадией промывки/фильтрации не регулировали величину pH. Перед сушкой величину pH продукта доводили до 5,5, добавляя вручную разбавленную серную кислоту.

Образец 2J получали в соответствии с образцом 2F за исключением того, что величину pH доводили до 6,5 перед сушкой.

Образец 2N получали с помощью непрерывного петлевого реактора, как описано выше, за исключением того, что из встроенного смесителя SILVERSON убирали статор.

Таблица 2

Краткий обзор условий реакции для образцов со 2А по 2S									
Образец	Серная кислота (%)	Силикат натрия (%)	Скорость рециркуляции (л/мин)	Среднее число проходов	Silverson, об/мин	Скорость добавления силиката (л/мин)	pH	темпер. рец. (°C)	
5	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
10	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
	20	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
15	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
	21	11,4	13,3	80	27	1743	1,7	2,5	44
20	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

20 В Таблице 3 подкисляющий агент и силикат щелочного металла добавляли с заданной скоростью и поддерживали при заданном процентном соотношении относительно жидкой реакционной среды. Подкисляющим агентом была серная кислота, а силикатом щелочного металла - силикат натрия.

25 Среднее число проходов, или приблизительное число раз, которое данная частица будет перемещаться вокруг осадительной петли, прежде чем ее выгрузят, может быть вычислено следующим образом. В приведенном ниже уравнении время пребывания продукта диоксида кремния в рециркуляционной петле перед выгрузкой рассчитывают делением объема системы на скорость сырьевого материала (скорость добавления силиката + скорость добавления кислоты). После этого количество проходов/минуту может быть вычислено делением скорости рециркуляции на объем системы. Далее время пребывания может быть умножено на число проходов/минуту с получением среднего числа проходов.

$$\text{Времяпребывания(мин)} = \frac{\text{объемсистемы(л)}}{\text{Суммарнаяскоростьдобавлениясырья(л/мин)}}$$

$$\text{Количество проходов/мин} = \frac{\text{скоростьрециркуляции(л/мин)}}{\text{объемсистемы(л)}}$$

$$40 \quad \text{Времяпребывания(мин)} \times \frac{\text{количество проходов}}{(\text{мин})} = \text{среднеенчислопроходо}$$

По мере увеличения среднего числа проходов характеристики сферичности и круглости частиц улучшаются.

45 В большинстве случаев непрерывный петлевой реактор легко мог поддерживать заданные условия во время реакции. Как отмечалось выше, при заданном расходе силиката скорость подачи кислоты регулируют для получения требуемой величины pH. После стабилизации скорости подачи кислоты в заданных условиях может поддерживаться непрерывная работа. Регулирование величины pH достигают изменением скорости добавления кислоты. Условия с диапазоном pH от 2,5 до 9,5 и

температурами в диапазоне от 24 до 122°C изучали особым образом, при этом не наблюдалось какого-либо блокирования или гелеобразования жидкой реакционной среды.

Пример 3

5 Частицы диоксида кремния, полученные из Примера 2

Описывали продукты диоксида кремния, полученные в Примере 2. Было установлено, что размер частиц реакционной суспензии (размер частиц в петле рециркуляции) в большинстве изучаемых реакционных условий составляет, как правило, приблизительно 4-8 мкм, при этом большинство образцов попадали в диапазон 4-6 мкм. Размер сухих 10 частиц и сферичность/круглость частиц непосредственно соотносились со структурой диоксида кремния. При понижении структуры после сушки получали более высокий процент неагломерированных частиц с высокой сферичностью и круглостью с незначительным изменением по отношению к гранулометрическому распределению частиц в суспензии. По мере повышения структуры уровень агломерации частиц 15 возрастал, сферичность и круглость частиц снижалась, а средний размер частиц во время сушки увеличивался.

Образцы с более высокими структурами могут быть уменьшены до их размеров частиц в суспензии с помощью легкого помола на мельнице Раймонда. Более 20 интенсивный помол с помощью мельницы Раймонда, а также помол потоком воздуха по существу не делали размер частиц намного меньше, чем размер частиц в суспензии. Помол продуктов с низкой структурой не приводил к значительному изменению размера частиц. Гранулометрические распределения частиц диоксида кремния, полученного с помощью непрерывного технологического процесса, были гауссовскими и обычно менее широкими, чем в случае осажденного диоксида кремния, получаемого 25 стандартными способами. Размеры частиц в суспензии, после сушки распылением, после помола на мельнице Раймонда и помола потоком воздуха, полученных с помощью непрерывного петлевого реактора, представлены в Таблице 4. Для остальных примеров образцы немолотого высущенного диоксида кремния обозначены как образцы после помола на мельнице Раймонда - "-2" и образцы после помола потоком воздуха - "-3." 30 Гранулометрические распределения частиц для продукта диоксида кремния, полученного с помощью непрерывного петлевого процесса и с помощью стандартных процессов, представлены на Фиг. 2.

Таблица 3

Размер частиц продуктов диоксида кремния в суспензии, после сушки распылением и после помола, полученных с помощью 35 непрерывного петлевого процесса

Образец	APSb суспензии (Horiba median, мкм)	APS сухих частиц (Horiba median, мкм)	APS после помола на мельнице Раймонда (Horiba median, мкм)	APS после помола потоком воздуха (Horiba median, мкм)
---------	-------------------------------------	---------------------------------------	--	---

Образец	APS в суспензии (Horiba median, мкм)	APS сухих частиц (Horiba median, мкм)	APS после помола на мельнице Раймонда (Horiba median, мкм)	APS после помола потоком воздуха (Horiba median, мкм)
			на мельнице Раймонда (Horiba median, мкм)	
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	-	-	-
20	4,7	14,2	-	-	-
2P	-	7,2	-	-	-
2Q	5,0	6,3	-	-	-
2R	4,3	5,4	-	-	-
2S	4,6	7,5	-	-	-

Реакционные условия, описанные выше и представленные в Таблице 3, позволили получить продукты диоксида кремния со структурами от "низких" до "умеренно высоких" структур," с коэффициентами маслоемкости в большинстве случаев в диапазоне от 32 до 171 см³/100 г. Величины AbC скорректированного влагопоглощения полученных продуктов диоксида кремния составляли от 57 до 272 см³/100 г. Удельные поверхности СТАВ составляли от 10 до 250 м²/г. Удельные поверхности BET, составлявшие от 17 до 425, были выше, чем для типичных материалов осажденного диоксида кремния, полученного с помощью стандартных периодических процессов. Характеристики белизны для продуктов диоксида кремния, полученных с помощью непрерывного технологического процесса, были очень хорошими, что, вероятно, объясняется их высокой сферичностью и круглостью. Продукты диоксида кремния, полученные с помощью непрерывного технологического процесса, раскрываемого в данном документе, в большинстве случаев имели уровень белизны выше 96, за исключением продуктов, полученных при pH меньше 7. Физические свойства продуктов диоксида кремния, полученных с помощью раскрываемого способа, представлены в Таблице 5.

Таблица 4 Физические свойства образцов из непрерывного реактора									
Образец	AbC воды (см ³ /100г)	Маслоем- кость (см ³ /100г)	Удельная по- верхность BET (м ² /г)	Удельная по- верхность СТАВ (м ² /г)	Na ₂ SO ₄ (%)	H ₂ O(%)	Введенный объем Hg (мл/г)	5% pH	Белизна (Technidyne)
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
2D-3	75	60	55	28	0,35	8,1	1,09	8,9	98,3
2E-1	78	60	219	32	0,35	7,7	1,16	7,3	98,3
2E-3	70	58	149	28	0,35	8,1	0,99	7,7	98,1
2F-1	212	134	383	194	3,97	6,3	2,85	7,1	97,5
2F-2	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

Образец	AbC воды (см ³ /100г)	Маслоемкость (см ³ /100г)	Удельная поверхность BET (м ² /г)	Удельная поверхность СТАВ (м ² /г)	Na ₂ SO ₄ (%)	H ₂ O (%)	Введенный объем Hg (мл/г)	5% pH	Белизна (Technidyne)
20-1	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

Также были оценены гранулометрические распределения частиц типичных партий частиц диоксида кремния, получаемых с помощью непрерывного технологического процесса, раскрытоого здесь. Результаты представлены в Таблице 6. Коэффициент однородности (Cu) определяют как D₆₀/D₁₀. Коэффициент формы кривой

гранулометрического состава (Cc) определяют как (D₃₀/(D₁₀ × D₆₀)). Симметричность пика определяют как (D₉₀-D₅₀)/(D₅₀-D₁₀), где величина симметричности пика, равная 1,0, будет соответствовать абсолютно симметричному распределению.

Таблица 6 Свойства гранулометрического распределения частиц			
Образец	Коэффициент однородности	Коэффициент формы кривой гранулометрического состава	Симметричность пика
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

Снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, продуктов диоксида кремния, приготовленных в ходе непрерывного технологического процесса, раскрыываемого в настоящем документе, продемонстрировали значительно более сферическое и гомогенное распределение по сравнению со стандартным диоксидом кремния. Уровень сферичности/круглости был значительно выше в случае продуктов с низкой структурой, поскольку они не агломерировали так легко после сушки. По мере возрастания уровня структуры уровня сферичности/круглости и гомогенности частиц снижались. При сравнении продуктов диоксида кремния, полученных с помощью непрерывного петлевого процесса, с продуктами, полученными с помощью традиционного периодического способа, можно было легко увидеть различие в их сферичности и круглости. Снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, продуктов диоксида кремния с низкой, средней и умеренно высокой структурой, синтезированных с помощью непрерывного петлевого реактора, и продуктов, полученных традиционными периодическими способами, представлены на Фиг. 3-6.

Также изучали изменение для уровня сдвига, передаваемого в систему с помощью встроенного смесителя SILVERSON. Регулирование подводимой мощности от 30 до 60 Гц и удаление статора из встроенного смесителя SILVERSON по существу не влияли на качество сферичности и круглости получаемых частиц. Среднее число проходов, однако, коррелировало со сферичностью и круглостью частиц. Образцы 2P, 2Q и 2R

были получены в одинаковых условиях, за исключением того, что изменялась скорость рециркуляции (и среднее число проходов). Было установлено, что образец 2R, с наивысшим средним числом проходов (71), имеет самую высококачественную сферичность и круглость частиц по сравнению с образцами 2P и 2Q.

⁵ Пример 4

Частицы диоксида кремния, полученные с помощью разных подкисляющих агентов
(i) 4A

Готовили раствор, состоящий из 1,5 кг ZEODENT 103, 1,34 кг сульфата натрия, 11,1 л силиката натрия (2,65 MR, 13,3%) в 20 л воды. Затем приблизительно 15,5 л этого раствора добавляли в рециркуляционную петлю петлевого реактора, описанного в Примере 1, и после этого нагревали до температуры 50°C. Содержимое рециркулировали со скоростью 78 л/мин с встроенным смесителем SILVERSON в рециркуляционной петле, работающим при 60 Гц (3485 об/мин). Силикат натрия (2,65 MR, 13,3%) и диоксид углерода (99,9%) добавляли в петлю одновременно при скорости подачи силиката 0,5 л/мин и скорости подачи диоксида углерода, достаточной для поддержания величины pH 9,3 (приблизительный расход составлял 47 л/мин). При необходимости расход диоксида углерода регулировали для поддержания величины pH. Диоксид углерода и силикат добавляли в этих условиях в течение 40 минут для выдувания нежелательного диоксида кремния из системы перед сбором требуемого материала. Через 40 минут сборник опорожняли и его содержимое выгружали. Диоксид углерода и силикат добавляли непрерывно, при этом продукт диоксида кремния собирали в емкость с перемешиванием со скоростью 40 об/мин, в то же время поддерживая температуру приблизительно 50°C. После того как было собрано требуемое количество продукта, подачу диоксида углерода и силиката прекращали. Содержимое петли оставляли циркулировать. Величину pH продукта диоксида кремния в сборнике доводили до 6,0, добавляя вручную серную кислоту, после чего фильтровали, промывали до проводимости приблизительно 1500 мкСм, сушили и измельчали при необходимости.

(ii) 4B

Пример 4B осуществляли в соответствии со способом Примера 4A, за исключением того, что силикат натрия содержал 10 масс.% сульфата натрия, величину pH поддерживали на уровне 8,5 с помощью приблизительного расхода диоксида углерода 64 л/мин.

(iii) 4C

Готовили раствор, состоящий из 1,5 кг ZEODENT 103, 1,34 кг сульфата натрия, 11,1 л силиката натрия (2,65 MR, 13,3%) в 20 л воды. Затем приблизительно 15,5 л этого раствора добавляли в рециркуляционную петлю петлевого реактора и после этого нагревали до температуры 43°C. Содержимое рециркулировали со скоростью 80 л/мин с встроенным смесителем SILVERSON в рециркуляционной петле, работающим при 60 Гц (3485 об/мин). Силикат натрия (2,65 MR, 13,3%) и серную кислоту (11,4%), содержащую сульфат натрия с концентрацией 23 г/л, добавляли в петлю одновременно при скорости подачи силиката 2,55 л/мин и скорости подачи кислоты, достаточной для поддержания величины pH of 7,5. При необходимости скорость подачи кислоты регулировали соответственно для поддержания величины pH. Кислоту (содержащую сульфат натрия) и силикат добавляли в этих условиях в течение 40 минут для выдувания нежелательного диоксида кремния из системы перед сбором требуемого материала. Через 40 минут сборник опорожняли и его содержимое выгружали. Кислоту (содержащую сульфат натрия) добавляли непрерывно, пока продукт диоксида кремния собирали в емкость с перемешиванием со скоростью 40 об/мин, в то же время

поддерживая температуру приблизительно 45°C. После того как было собрано требуемое количество продукта, подачу кислоты и силиката останавливали. Содержимое петли оставляли циркулировать. Продукт диоксида кремния в сборнике затем фильтровали и промывали до проводимости приблизительно 1500 мкСм. Перед сушкой распылением, величину pH доводили до pH 6,0, добавляя вручную серную кислоту.

5 (iv) 4D

Пример 4D осуществляли в соответствии с Примером 4C, за исключением того, что скорость подачи силиката составляла 1,7 л/мин, величину pH поддерживали на уровне 7,1, температура реакции составляла 95°C и температуру в сборнике поддерживали на

10 уровне приблизительно 90°C.

(v) 4E

Пример 4E осуществляли в соответствии с Примером 5D, за исключением того, что концентрация силиката составляла 19,5%, использовали 17% серную кислоту, содержащую сульфат алюминия с концентрацией 8,5 г/л, температура реакции составляла

15 40°C, и величину pH поддерживали на уровне 7,5.

Таблица 5

Физические свойства образцов диоксида кремния, полученных в Примере 4

При- мер	AbC воды (см ³ /100 г)	Маслоемкость (см ³ /100 г)	Удельная поверхность BET (м ² /г)	Удельная по- верхность СТАВ (м ² /г)	Na ₂ O ₄ (%)	H ₂ O (%)	Введенный объем Hg (мл/г)	5% РН	Медиан- ный размер частиц (мкм)	Белизна (Technidyne)
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

25 Помимо серной кислоты в непрерывном петлевом реакторе для получения осажденного диоксида кремния могут использоваться добавки и другие подкисляющие агенты. В примерах 4A и 4B в качестве подкисляющего агента вместо серной кислоты использовали диоксид углерода. Это осуществляли путем подачи газа в непрерывный петлевой реактор через смеситель SILVERSON. В указанных примерах использовали меньшие скорости подачи силиката (0,5 л/мин), чтобы обеспечить подаваемому диоксиду углерода достаточное время для реакции и поддержания требуемого уровня pH, поскольку поток диоксида углерода был ограниченным. Так как диоксид углерода производит слабую кислоту (угольную кислоту), использовали pH выше 8,5. Продукты диоксида кремния, получаемые в Примере 4A, имели высокую сферичность и круглость, что наблюдалось с помощью снимков (SEM). Для получения медианного размера частиц в диапазоне от 5 до 7 мкм не потребовалось помола с помощью мельницы Раймонда или потоком воздуха. В Примерах 4C, 4D и 4E в качестве подкисляющего агента использовали смесь водного раствора сульфата натрия и серной кислоты, физические свойства представлены в Таблице 7.

40 Пример 5

Композиции средств по уходу за зубами

Готовили композиции средств по уходу за зубами, включающие раскрываемые частицы диоксида кремния. Оценивали ряд важных свойств продуктов диоксида кремния, используемых в композициях средств по уходу за зубами. Величины абразивного износа по Эйнленеру для примеров частиц диоксида кремния, полученных с помощью раскрываемого непрерывного технологического процесса, были значительно ниже ожидаемых, в диапазоне от 1,8 до 8,1 мг потерь/100000 оборотов. В случае стандартного осажденного продукта диоксида кремния по мере снижения структур величины

Эйнленера обычно увеличиваются. В случае продуктов диоксида кремния раскрываемого непрерывного технологического процесса такой тенденции не наблюдалось. Величины Эйнленера находились в соответствии с размером частиц. Величины абразивного износа плексиглаза для изучаемых примеров продуктов диоксида кремния также были значительно ниже ожидаемых, в диапазоне от 3,3 до 8,7.

Величины коэффициента пропускания (%T) варьировались приблизительно от 20 до 80% при испытании 4% в сорбите. Величины коэффициента преломления (RI), большие чем 1,439, наблюдались для всех полученных образцов. Увеличение RI по сравнению с обычными осажденными продуктами диоксида кремния были, вероятно, обусловлены более низкими реакционными температурами. Величины RDA порошков четырех исследованных образцов лежали в диапазоне приблизительно от 105 до 221, по результатам испытаний с использованием метода Hefferren. Это испытание осуществляли с помощью стоматологической школы университета штата Индиана.

Также было установлено, что непрерывный технологический процесс является

полезным для получения продуктов диоксида кремния, совместимых с катионными ингредиентами, такими как цетилпиридиний хлорид (CPC). CPC является катионным противомикробным агентом, используемым в композициях ополаскивателей для рта для снижения образования зубного налета, зубного камня и воспаления десен.

Стандартные материалы диоксида кремния обычно несовместимы с CPC из-за сильного взаимодействия между катионным фрагментом молекулы CPC и отрицательно заряженной поверхностью диоксида кремния. Для улучшения совместимости диоксида кремния с CPC могут быть получены продукты диоксида кремния очень низкой структуры с уменьшенной свободной поверхностью для связывания с CPC. Получение совместимых с CPC продуктов диоксида кремния с помощью стандартных

периодических процессов может быть проблематичным, поскольку для достижения необходимой структуры, как правило, требуется большее время, при этом помол такого диоксида кремния высокой плотности может привести к низким уровням белизны.

Использование раскрываемого непрерывного технологического процесса позволяет получать продукты диоксида кремния низкой структуры с приемлемой

производительностью и очень хорошим уровнем белизны, поскольку для достижения требуемого диапазона размера частиц не требуется помола с помощью молотка или потоком воздуха. Краткое изложение проведенного испытания силикатного зубного геля представлено в Таблице 8.

Абразивные и оптические данные продуктов диоксида кремния, получены с помощью непрерывного технологического процесса					
Образец	Эйнленер (мг потерь/ 100000 оборотов)	Абразивный износ плексиглаза (уменьшение блеска)	RDA, порошок	RI (при максимальном %T)	%T (4% в сорбите)
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

Образец	Эйнленер (мг потерь/100000 оборотов)	Абразивный износ плексиглаза (уменьшение блеска)	RDA, порошок	RI (при максимальном %T)	%T (4% в сорбите)
4C-2	3,6	-	-	1,453	72,3
4C-3	3,6	-	-	1,453	73,0
4C-1	4,2	-	-	1,444	46,2
20-1	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
4A-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	-	-	-	-

Для введения в состав зубной пасты для испытаний на PCR, RDA и REA (абразивный износ эмали по радиоактивному методу) выбирали несколько образцов со структурами, охватывающими диапазон структур. Образцы вводили в состав средства для ухода за зубами с нагрузкой 20% и при более низких уровнях нагрузки в сочетании с

традиционными материалами диоксида кремния. Композиции представлены в Таблицах 9-12. Некоторые из этих образцов, а также ряд других вводили в две различные композиции для оценки стабильности средства по уходу за зубами.

Таблица 9
Композиция зубной пасты

Пример	Номер серии композиции									
	5	A	B	C	D	E	F	G	н	I
Глицерин, 99,5%	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Сорбит, 70,0%	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Деионизированная вода	20,0	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	3,0
CEKOL 500Т	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Пирофосфат тетранатрия	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сахарин натрия	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Фторид натрия	0,243	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	1,5
Zeodent 103	20,0	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-
Zeodent113	-	20,0	10,0	-	-	-	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
Диоксид титана	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Лаурил сульфат натрия	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Вкусовое ароматизирующее вещество	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 10

Композиция зубной пасты								
Пример	Номер серии композиции							
5	J	K	L	M	N	O	p	Q
Глицерин, 99,5%	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Сорбит, 70,0%	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4	36,4
Деионизированная вода	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
Пирофосфат тетранатрия	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сахарин натрия	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Фторид натрия	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243
Zeodent165	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Zeodent103	20,0	-	-	-	-	-	-	---
Zeodent124	-	20,0	-	-	-	-	-	-
Zeodent113	-	-	20,0	-	-	-	-	-
2B-2	-	-	-	20,0	-	-	-	-
2E-1	-	-	-	-	20,0	-	-	-
2E-3	-	-	-	-	-	20,0	-	-
2G-1	-	-	-	-	-	-	20,0	-
2G-3	-	-	-	-	-	-	-	20,0
Диоксид титана	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Лаурилсульфат натрия	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Вкусовое ароматизирующее вещество	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 7

Композиция зубной пасты.

Пример		Номер серии композиции						
5		R	S	T	и	V	W	X
Глицерин, 99,5%	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Сорбит, 70,0%	57,36	57,36	57,36	57,36	57,36	57,36	57,36	57,36
Деионизированная вода	11,0	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	3,0
Cekol 2000	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Сахарин натрия	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Фторид натрия	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Zeodent113	20,0	-	-	-	-	-	-	-
2B-1	-	20,0	-	-	-	-	-	-
2B-2	-	-	20,0	-	-	-	-	-

Таблица 8

Композиция зубной пасты								
Пример	H		Номер серии композиции					
5	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	
Глицерин, 99,5%	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Сорбит, 70,0%	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Деионизированная вода	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
Cekol 500T	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Пирофосфат тетранатрия	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сахарин натрия	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 8

Пример		Номер серии композиции						
5		Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
Глицерин, 99,5%	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0	11,0
Сорбит, 70,0%	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Деионизированная вода	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
Cekol 500T	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Пирофосфат тетранатрия	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сахарин натрия	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100

Фторид натрия	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243	0,243
Zeodent165	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Zeodent103	20,0	-	-	-	...	-	-
Zeodent113	-	-	-	10,0	15,0	-	-
2G-2	-	20,0	-	-	-	-	-
2H-2	-	-	-	-	-	20,0	15,0
2J-1	-	-	20,0	10,0	5,0	-	-
Диоксид титана	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Лаурилсульфат натрия	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Вкусовое ароматизирующее вещество	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Всего	100	100	100	100	100	100	100

Было установлено, что полученные образцы зубной пасты имеют приемлемые эстетические свойства после 6 недель выдерживания при температуре 25°C. По истечении этого периода времени величины доступности фторида во всех случаях превышали 85%. Увеличение вязкости продуктов диоксида кремния, получаемых с помощью непрерывного способа получения диоксида кремния, было аналогично диоксиду кремния низкой структуры для всех образцов за исключением Примеров 5W и 5X, которые были более эффективными в плане увеличения вязкости, чем ZEODENT 113.

Для ряда продуктов диоксида кремния измеряли величины PCR, RDA и REA. Для исследованных образцов величины PCR лежали в диапазоне от 83 (Пример 5AE) до 107 (Пример 5AA). При уровнях нагрузки от 10 до 15% величины PCR обычно составляли 90-100. Величина RDA средства по уходу за зубами составляла от 94 до 315 в зависимости от структуры и уровня нагрузки испытываемого диоксида кремния. Пример 5AA, 20% нагрузка диоксида кремния, полученного в 2J, показал наивысшее значение RDA, соответствующее 315. Это был продукт диоксида кремния с самой низкой структурой из всех полученных, и вследствие этого он был наиболее абразивным. При использовании его в сочетании с традиционными материалами диоксида кремния, такими как ZEODENT 113, при уровнях нагрузки в диапазоне от 5 до 10%, наблюдались улучшения в плане очистки по сравнению с использованием одного ZEODENT 113. Также были испытаны некоторые продукты диоксида кремния, полученные с помощью непрерывного петлевого реактора при более высоких структурных уровнях, при этом было установлено, что они имеют величины PCR, аналогичные традиционным хорошо очищающим материалам диоксида кремния (Примеры 5X и 5W) и являются более эффективными в плане увеличения вязкости, чем средство по уходу за зубами, содержащее 20% нагрузку ZEODENT 113 (Пример 5R). Очищающие свойства продуктов диоксида кремния с более высокой структурой, полученных с помощью непрерывного петлевого реактора, характеризуются более высокими значениями PCR и RDA, чем традиционные средства для материалов диоксида кремния с высокой структурой. Продукты диоксида кремния Примеров 5X и 5W продемонстрировали бифункциональную природу, обеспечивая очень хорошую очистку и в то же время создавая достаточное увеличение вязкости.

Величины REA продуктов диоксида кремния со структурами от низкой до средней, получаемых с помощью непрерывного петлевого реактора, были ниже или равны величине REA для ZEODENT 113, указывая на то, что сферическая природа этих материалов может быть менее абразивной в отношении эмали, чем традиционные хорошо очищающие материалы диоксида кремния, такие как ZEODENT 103.

Таблица 9 Результаты испытаний средств по уходу за зубами для композиций, показанных в Таблицах 7-10								
Пример	25% pH	Вязкость через 1 неделю (сП)	Вязкость через 3 недели	Вязкость через 6 недель (сП)	Доступность фторида через 6 недель при	PCR	RDA	REA

			(сП)		25°C (%)			
5	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	-

Пример	25% pH	Вязкость через 1 неделю (сП)	Вязкость через 3 недели (сП)	Вязкость через 6 недель (сП)	Доступность фторида через 6 недель при 25°C (%)	PCR	RDA	REA
5I	-	-	-	-	-	100	161	-
5J	7,5	319000	370000	354000	93	-	-	-
5K	7,4	505000	601000	631000	92	-	-	-
5L	7,2	997000	895000	1036000	91	-	-	-
5M	8,0	493000	531000	591000	90	-	-	-
5N	7,3	241000	262000	300000	88	-	-	-
5O	7,3	275000	293000	319000	86	-	-	-
5P	7,6	317000	379000	380000	88	-	-	-
5Q	7,4	299000	319000	362000	89	-	-	-
5R	6,6	222000	257000	260000	98	-	-	-
5S	8,2	144000	156000	170000	100	-	-	-
5T	8,1	143000	155000	171000	100	-	-	-
5U	8,0	195000	206000	242000	97	-	-	-
5V	8,0	175000	187000	196000	95	-	-	-
5W	7,6	288000	317000	328000	93	-	-	-
5X	7,4	353000	384000	370000	92	-	-	-
5Y	-	-	-	-	-	100	228	-
5Z	-	-	-	-	-	104	261	-
5AA	-	-	-	-	-	107	315	-
5AB	-	-	-	-	-	104	290	-
5AC	---	-	-	-	-	103	231	-
5AD	-	-	-	-	-	87	111	-
5AE	-	-	-	-	-	83	94	-

Пример 6

Получение алюмосиликата натрия и магнийалюмосиликата натрия

(i) 6A

Готовили раствор 1,5 кг ZEODENT 103, 1,34 кг сульфата натрия, 11,1 л силиката натрия (3,32 MR, 20,0%) в 20 л воды. Затем приблизительно 15,5 л этого раствора добавляли в рециркуляционную петлю петлевого реактора, описанного в Примере 1, и после этого нагревали до температуры 60°C. Содержимое рециркулировали со скоростью 80 л/мин с помощью встроенного смесителя SILVERSON в рециркуляционной петле, работающей при 60 Гц (3485 об/мин). Силикат натрия (3,32 MR, 20,0%) и водный раствор сульфата алюминия (11,4%) добавляли в петлю одновременно, при скорости подачи силиката 1,7 л/мин и скорости подачи сульфата алюминия, достаточной для поддержания величины pH на уровне 8,5. При необходимости скорость подачи кислоты регулировали соответственно для поддержания величины pH. Кислоту и силикат добавляли в этих условиях в течение 40 минут для выдувания нежелательного диоксида кремния из системы перед сбором требуемого материала. Через 40 минут сборник опорожняли и его содержимое выгружали. Кислоту и сульфат алюминия добавляли непрерывно, пока продукт силиката собирали в емкость с перемешиванием со скоростью 40 об/мин, в то же время поддерживая температуру приблизительно 60°C. После того

как было собрано требуемое количество продукта, добавление сульфата алюминия и силиката прекращали. Содержимое петли оставляли циркулировать. Далее продукт силиката в сборнике фильтровали, промывали до проводимости приблизительно 1500 мкСм и сушили,

5 (ii) 6В

Пример 6В осуществляли в соответствии с Примером 6А за исключением того, что скорость рециркуляции составляла 77 л/мин, а температура реакции составляла 36°C и в сборнике поддерживали комнатную температуру. Образец после сушки перемалывали на мельнице Раймонда.

10 (iii) 6С

Пример 6С осуществляли в соответствии с Примером 6В, за исключением того, что из аппарата удаляли статическое смесительное теплообменное устройство, а температура реакции составляла 32°C.

(iv) 6Д

15 Пример 6Д осуществляли в соответствии с Примером 6С, за исключением того, что концентрация водного раствора сульфата алюминия составляла 14,5%, скорость подачи силиката - 3,4 л/мин, а температура реакции - 24°C.

(v) 6Е

Статическое смесительное теплообменное устройство удаляли из петлевого реактора.

20 Готовили раствор, состоящий из 1,5 кг ZEODENT 103, 1,34 кг сульфата натрия, 11,1 л силиката натрия (3,32 МР, 20,0%) в 20 л воды. Приблизительно 15,5 л этого раствора затем добавляли в рециркуляционную петлю петлевого реактора и после этого нагревали до температуры 39°C. Содержимое рециркулировали со скоростью 110 л/мин с встроенным смесителем SILVERSON в рециркуляционной петле, работающим при 60

25 Гц (3485 об/мин). Силикат натрия (3,32 МР, 20,0%), содержащий гидроксид магния в концентрации 4,5 г/л, и водный раствор алюминия (34,0%) добавляли в петлю одновременно, при скорости подачи силиката 2,5 л/мин и скорости подачи водного раствора сульфата алюминия, достаточной для поддержания величины pH на уровне 8,8. При необходимости скорость подачи водного раствора сульфата алюминия

30 регулировали соответствующим образом для поддержания величины pH. Водный раствор сульфата алюминия и силикат, содержащий гидроксид магния, добавляли в этих условиях в течение 25 минут для выдувания нежелательного диоксида кремния из системы перед сбором требуемого материала. По истечении 25 минут сборник опорожняли и его содержимое выгружали. Водный раствор сульфата алюминия и

35 силикат, содержащий гидроксид магния, добавляли непрерывно, пока продукт силиката собирали в емкость с перемешиванием со скоростью 40 об/мин, в то же время поддерживая температуру приблизительно 39°C. После того как было собрано требуемое количество продукта, добавление водного раствора сульфата алюминия и силиката, содержащего гидроксид магния, прекращали. Содержимое петли оставляли

40 циркулировать. Продукт силиката в сборнике фильтровали, промывали до проводимости приблизительно 1500 мкСм и сушили.

Таблица 10

Физические свойства продуктов диоксида кремния, полученных в Примере 6

Пример	AbС воды (см ³ /100г)	Маслоемкость (см ³ /100г)	Удельная поверхность BET (м ² /г)	Удельная поверхность СТАВ (м ² /г)	Na ₂ SO ₄ (%)	H ₂ O (%)	Введенный объем Hg (мл/г)	5% РН	Средний размер частиц (μm)	Белизна (Technidyne)
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

5 Примеры 6А, 6В, 6С и 6Д описывают получение алюмосиликатов натрия в непрерывном петлевом реакторе путем нейтрализации силиката натрия водным раствором сульфата алюминия. Водный раствор сульфата алюминия вводили в петлевой реактор через встроенный смеситель SILVERSON. Изменение количества проходов использовали для получения целого ряда продуктов с коэффициентами маслоемкости 10 в диапазоне приблизительно от 60 до 122 см³/100 г. Пример 6Е описывает получение магнийалюмосиликата натрия путем нейтрализации силиката натрия/гидроксида магния водным раствором сульфата алюминия. Материалы, получаемые в этих примерах, обладали высокими величинами сферичности и были округлыми по природе. Материалы, 15 такие как эти, могут использоваться в лакокрасочных покрытиях и при производстве бумаги.

20 Различные модификации и изменения могут быть сделаны в соединениях, композиционных материалах, инструментах, изделиях, устройствах, композициях и способах, описанных в данном документе. Другие аспекты соединений, композиционных материалов, инструментов, изделий, устройств, композиций и способов, описанных в данном документе, будут очевидны из рассмотрения подробного описания и практического осуществления соединений, композиционных материалов, инструментов, изделий, устройств, композиций и способов, раскрытых в данном документе. Это предполагает, что подробное описание и примеры будут рассматриваться как 25 иллюстративные.

Формула изобретения

1. Частицы диоксида кремния, имеющие коэффициент маслоемкости до 100 см³/100 г, причем по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют форму от закругленной 30 до округлой, и частицы диоксида кремния имеют коэффициент сферичности (S₈₀) более 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов.

2. Частицы диоксида кремния по п.1, отличающиеся тем, что частицы диоксида кремния имеют медианный размер от 3 до 15 мкм.

35 3. Частицы диоксида кремния по п.1, отличающиеся тем, что частицы диоксида кремния имеют медианный размер от 3 до 10 мкм.

4. Частицы диоксида кремния по п.1, отличающиеся тем, что частицы диоксида кремния имеют коэффициент маслоемкости от 30 до 80 см³/100 г.

5. Частицы диоксида кремния по п.1, отличающиеся тем, что частица диоксида кремния имеет удельную поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Тэйлора (BET) от 40 50 до 350 м²/г.

6. Композиция средств по уходу за зубами, включающая частицы диоксида кремния в количестве от 5 до 50% от массы композиции, где частицы диоксида кремния имеют 45 коэффициент маслоемкости до 100 см³/100 г, коэффициент сферичности (S₈₀) выше 0,9 и величину абразивного износа по Брассу-Эйнленеру менее 8,0 мг потерь/100000 оборотов; где по меньшей мере 80% частиц диоксида кремния имеют форму от закругленной до округлой.

7. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что композиция включает одно или более влагоудерживающих веществ, растворитель, связующее, терапевтическое средство, хелатообразователь, загуститель, отличный от частиц диоксида кремния, поверхностно-активное вещество, абразив, отличный от частиц диоксида кремния, подсластитель, краситель, ароматическую и вкусовую добавку или консервант.

8. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что частицы диоксида кремния имеют медианный размер от 3 до 15 мкм.

9. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что частицы

10 диоксида кремния имеют медианный размер от 3 до 10 мкм.

10. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что частицы диоксида кремния имеют коэффициент маслоемкости от 30 до 80 см³/100 г.

11. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что частицы диоксида кремния имеют удельную поверхность BET от 50 до 350 м²/г.

15 12. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что композиция имеет величину абразивного износа дентина по радиоактивному методу (RDA) по меньшей мере 100.

13. Композиция средств по уходу за зубами по п.6, отличающаяся тем, что композиция
20 имеет степень удаления зубного налета (PCR) по меньшей мере 85.

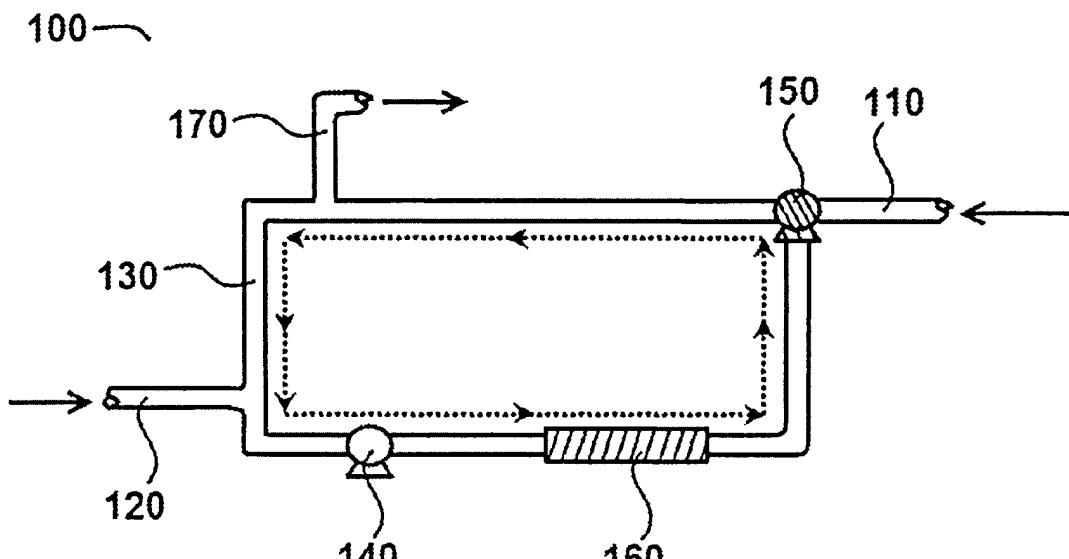
25

30

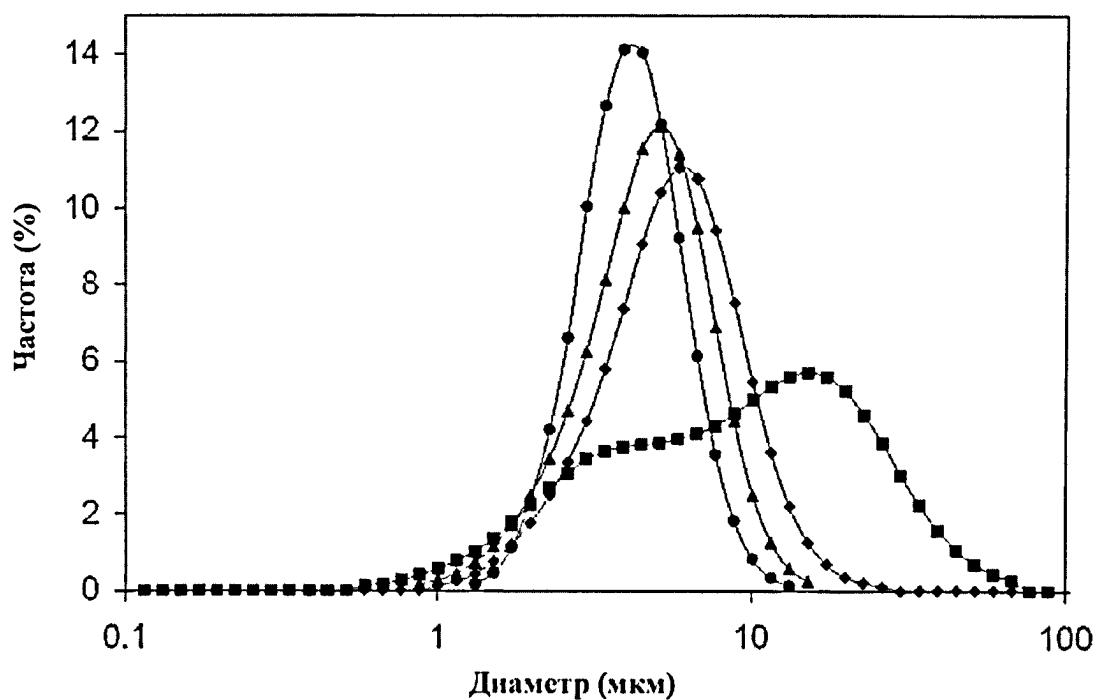
35

40

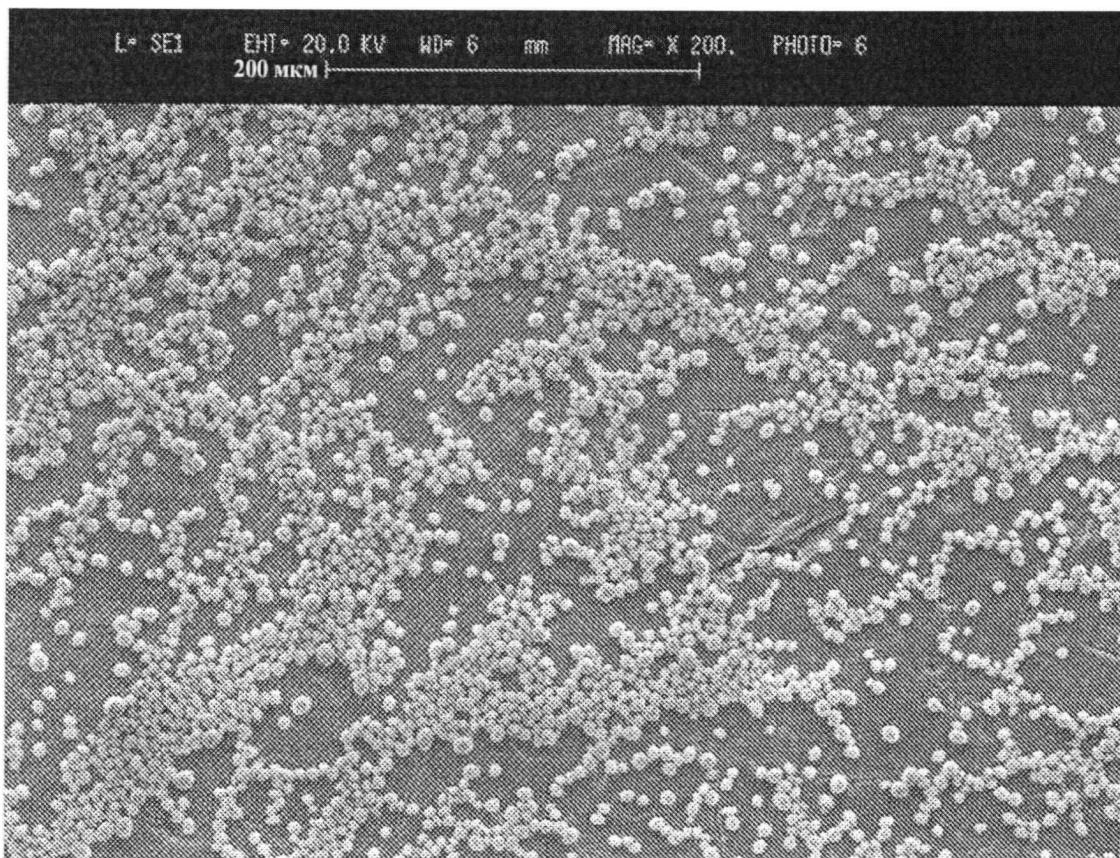
45



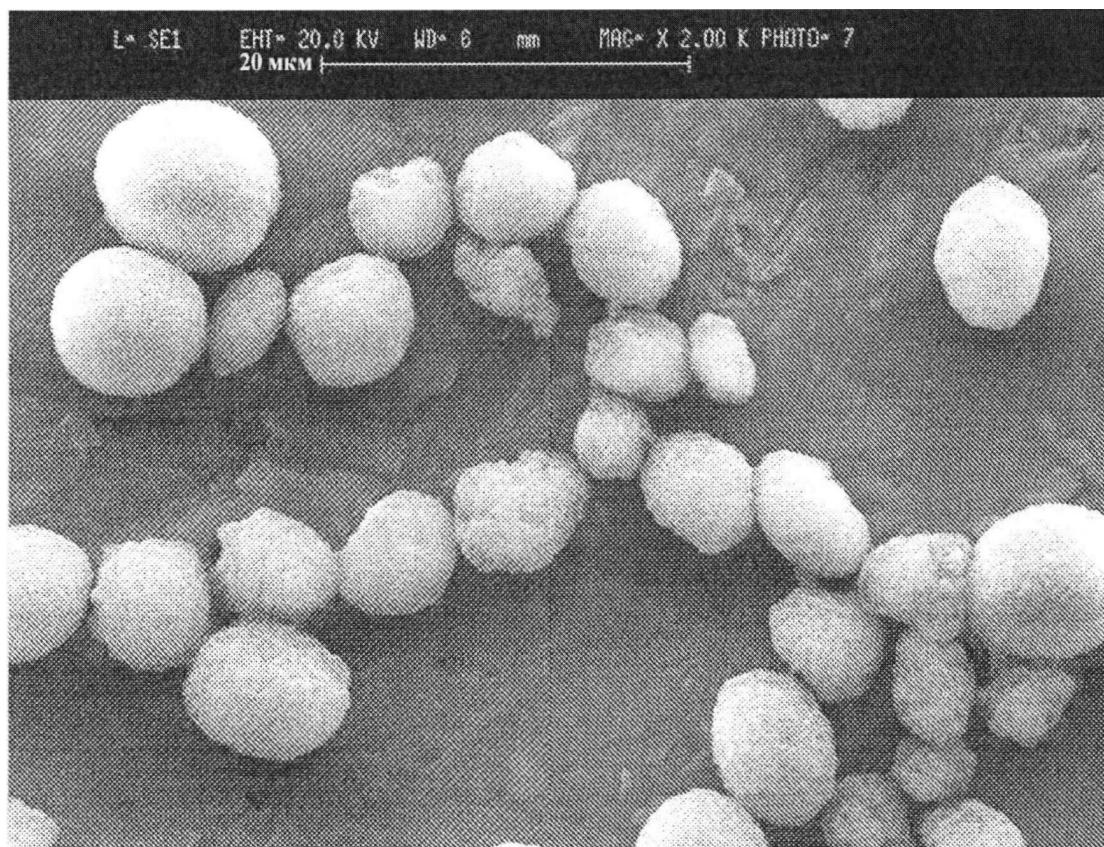
ФИГ. 1



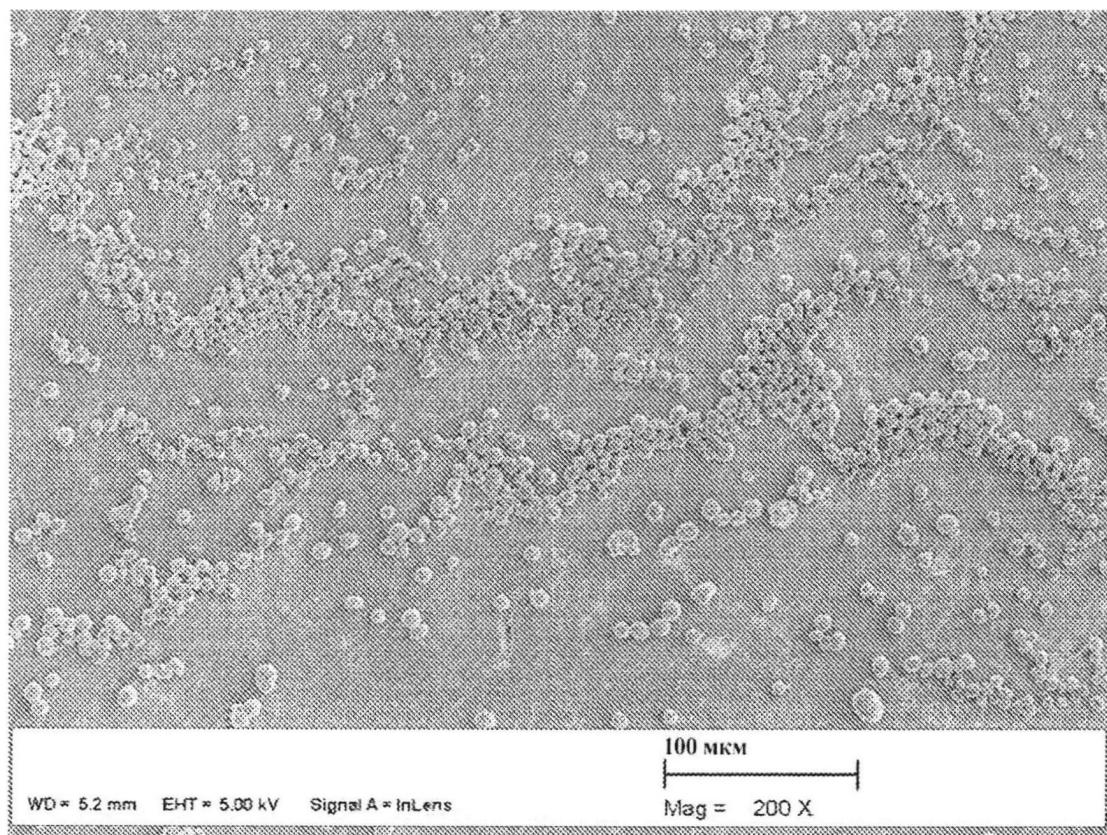
ФИГ. 2



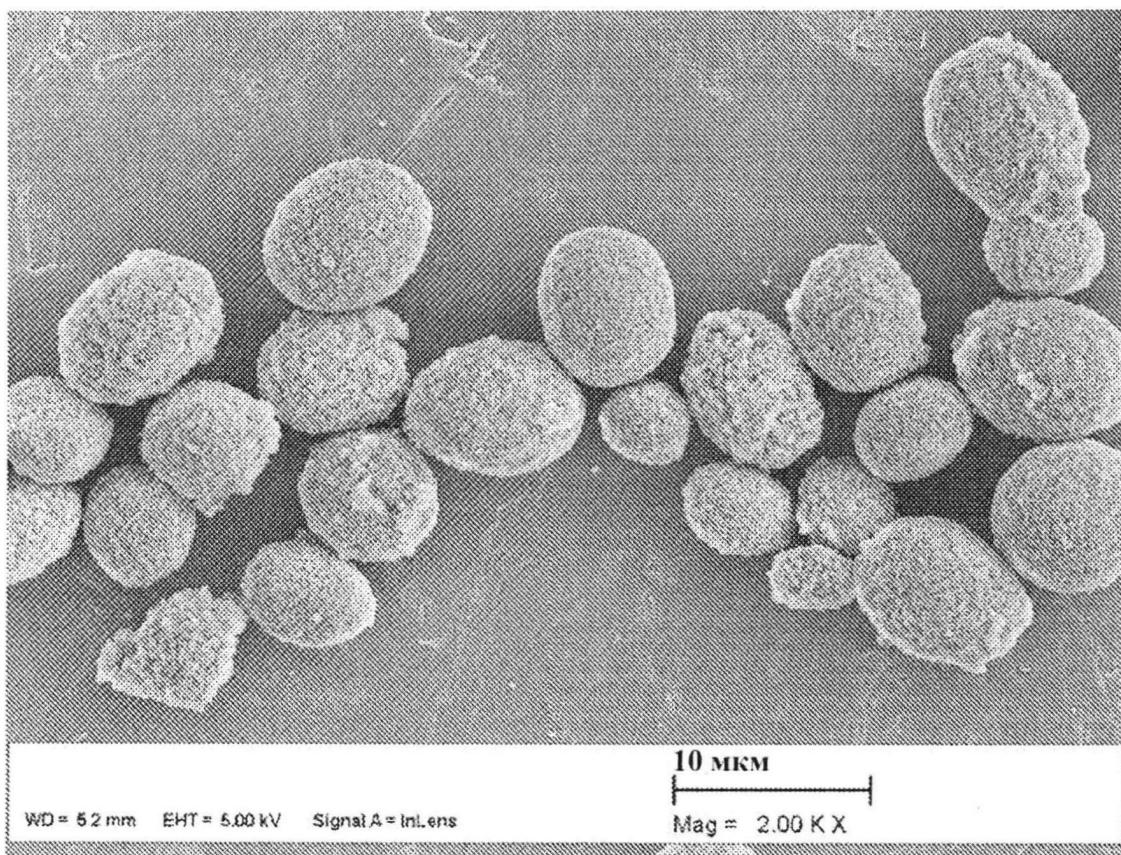
ФИГ. 3А



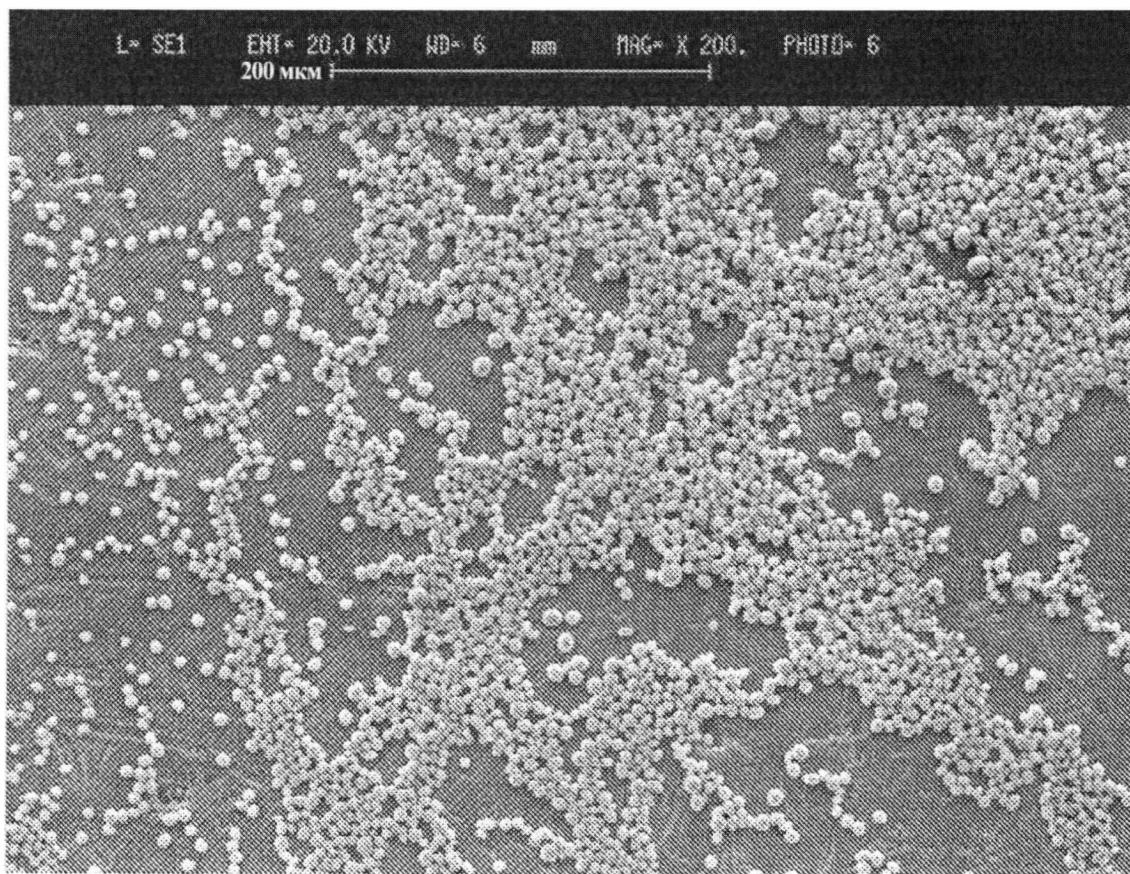
ФИГ. 3В



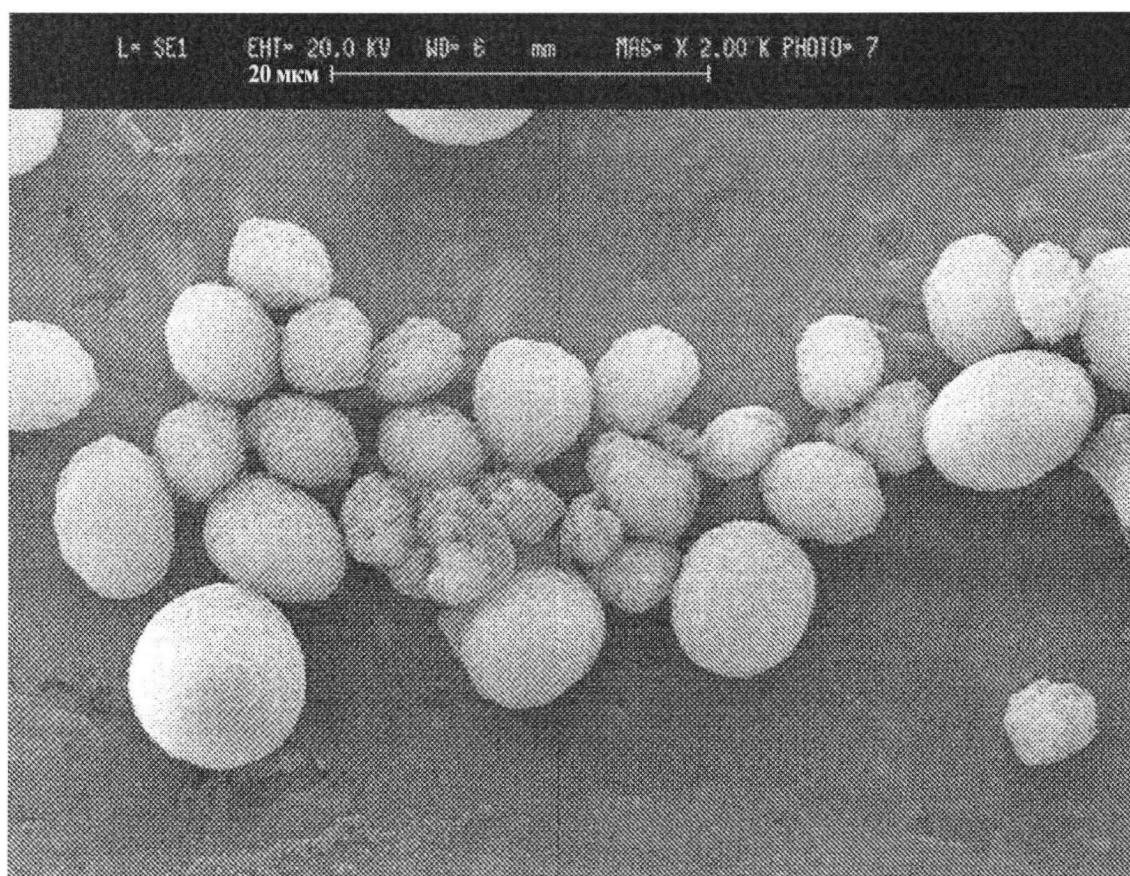
ФИГ. 4А



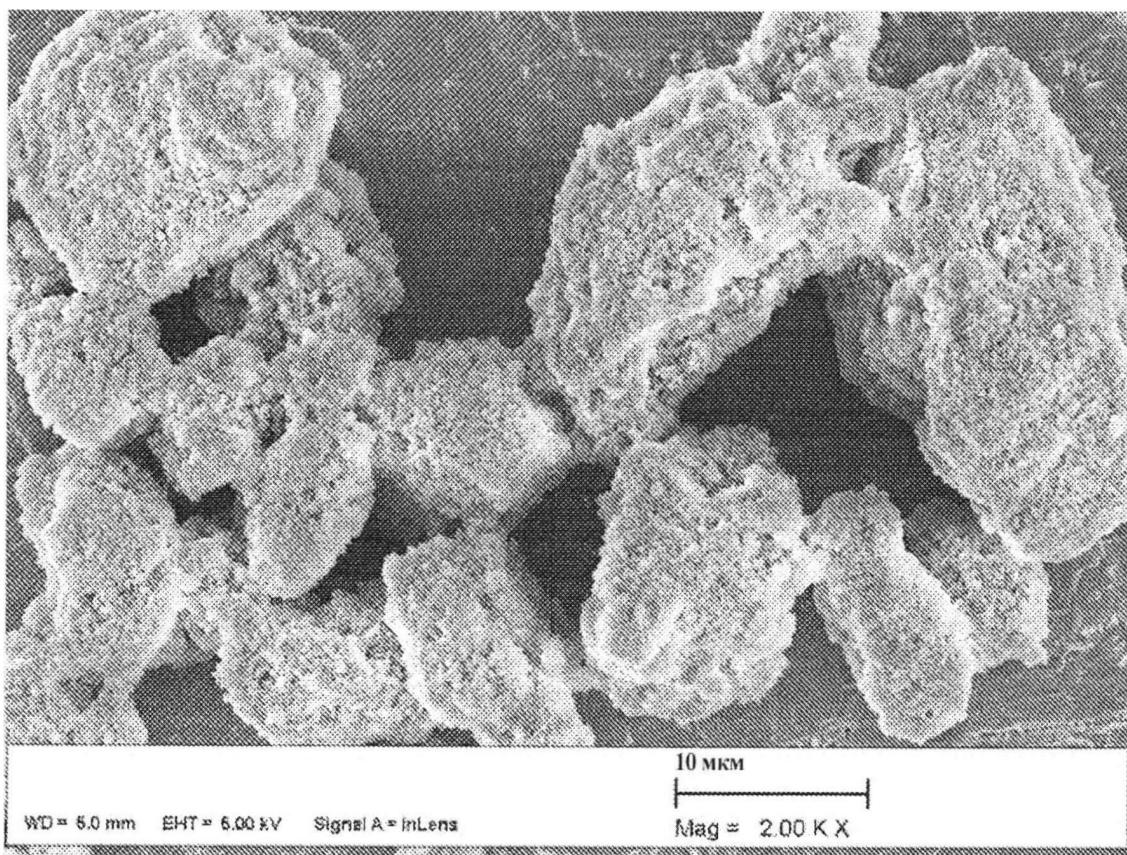
ФИГ. 4В



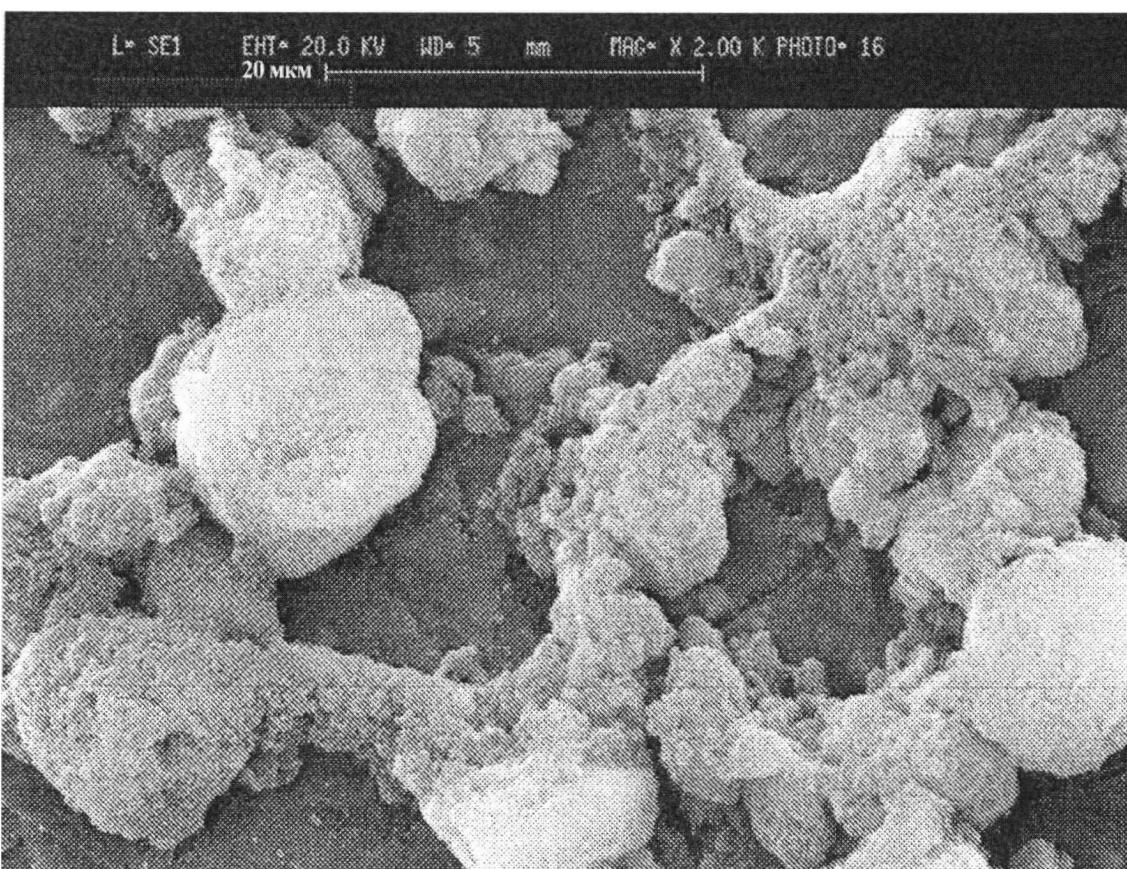
ФИГ. 5А



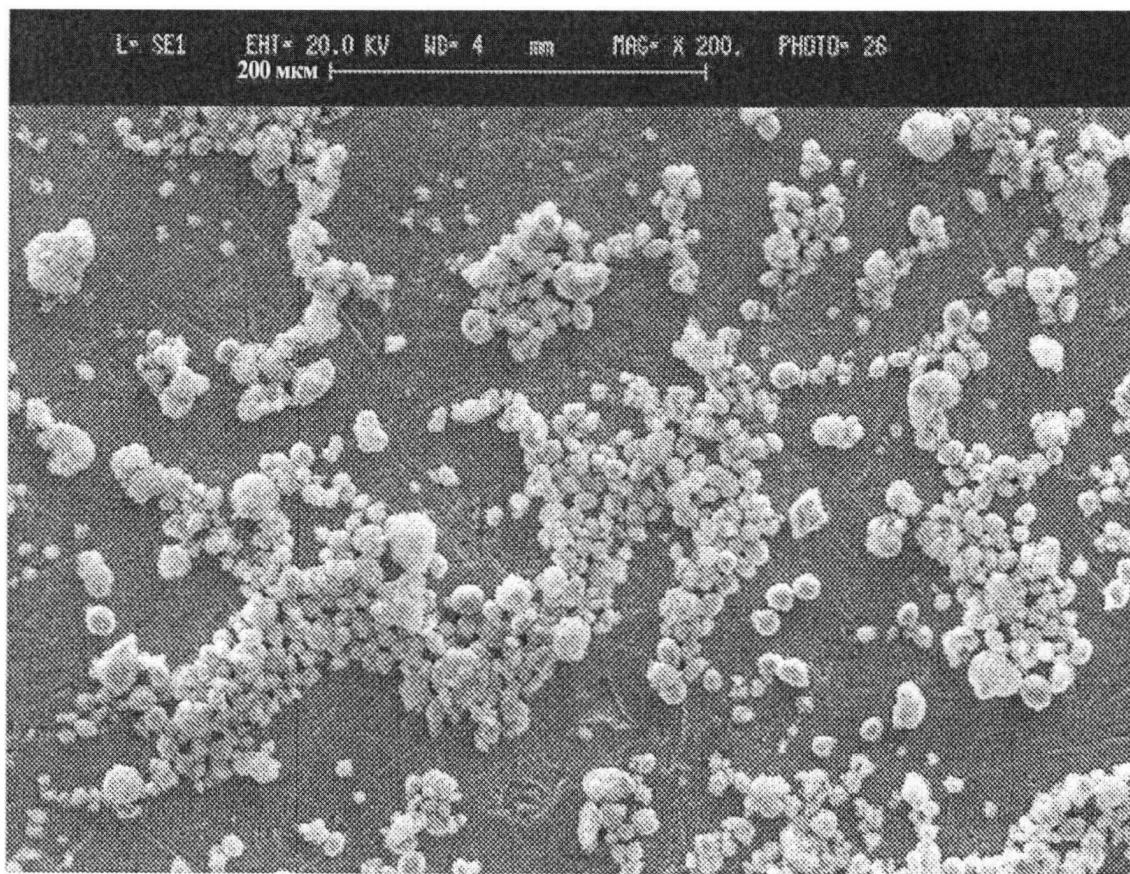
ФИГ. 5В



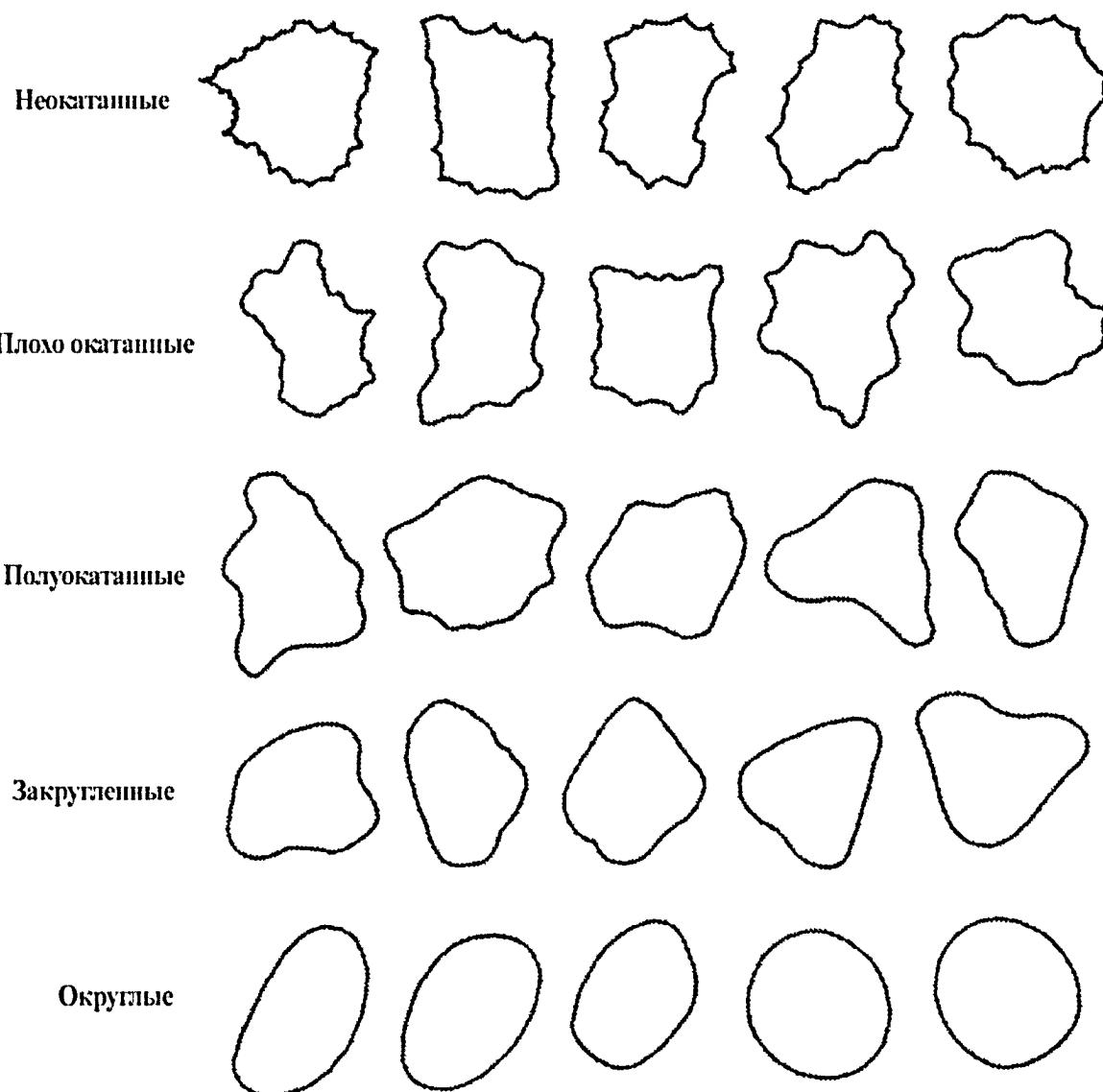
ФИГ. 6А



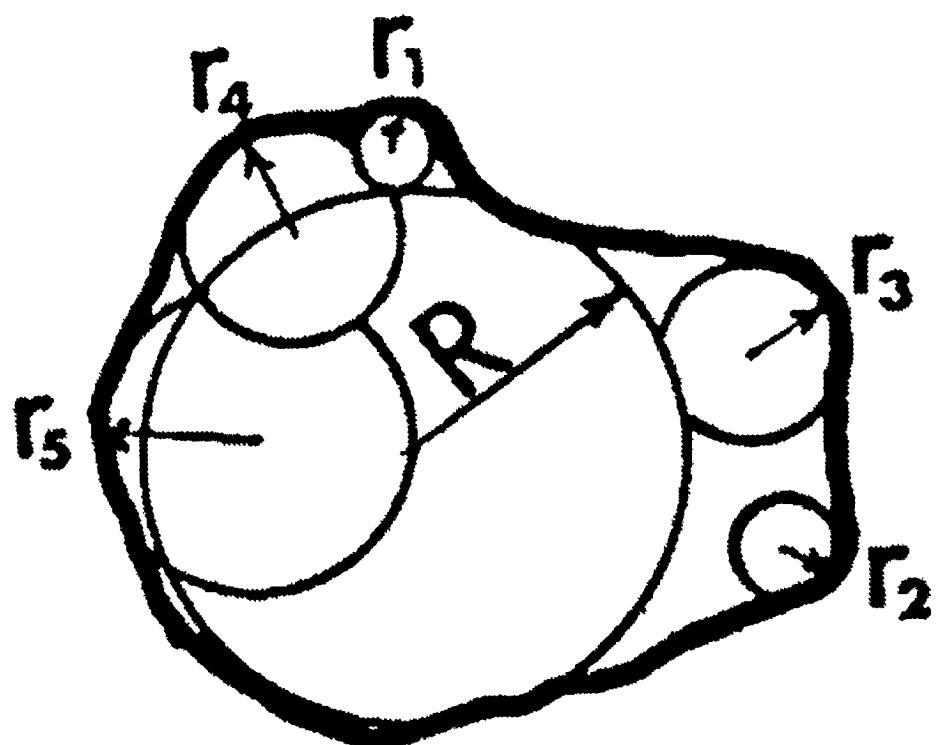
ФИГ. 6В



ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9