

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816200.2

[51] Int. Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

C09G 1/04 (2006.01)

A61K 8/41 (2006.01)

A61Q 11/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246414C

[22] 申请日 2001.7.25 [21] 申请号 01816200.2

[30] 优先权

[32] 2000.8.18 [33] US [31] 09/641,633

[86] 国际申请 PCT/US2001/023471 2001.7.25

[87] 国际公布 WO2002/016526 英 2002.2.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.24

[71] 专利权人 J·M·休伯有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 Y·H·黄 P·D·迈克基尔

M·J·马丁 M·R·阿培廉

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备磨料组合物的方法及其产品

[57] 摘要

制备磨料组合物的方法及其产品，所述组合物包含结合使用湿研磨而悬浮在水性介质中的不溶于水的磨料磨光剂。该方法所制得的磨料组合物含有无需干燥或者干研磨所提供的大小合适的磨料微粒，同时也提供流变稳定、抗沉降并抗重新凝聚的磨料组合物，即使在运输和/或储存时和之后、最终使用如加入到洁齿剂制剂或者其它口腔清洁组合物中之前。

1. 制备磨料浆液组合物的方法，该方法包括如下步骤：

往反应容器中加入含有碱金属硅酸盐和酸的反应混合物，并将其混合形成

5 沉淀二氧化硅微粒；

当形成沉淀二氧化硅微粒后，通过过滤将反应混合物部分脱水，形成滤饼；

通过在有效搅拌下混合水和沉淀二氧化硅微粒，流化压滤饼中的沉淀二氧化硅微粒，形成沉淀二氧化硅微粒水性悬浮液；

湿研磨沉淀二氧化硅微粒水性悬浮液；

10 通过在有效搅拌下混合润湿剂和所述沉淀二氧化硅微粒，再次流化沉淀二氧化硅微粒，形成沉淀二氧化硅微粒悬浮液。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述湿研磨步骤是在无需对沉淀二氧化硅进行任何会使其含水量降低到低于 20 重量%的预先干燥的条件下进行的。

3. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述湿研磨步骤包括湿介质研磨。

15 4. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述磨料浆液组合物含有粒度中值为 1~30 微米的许多沉淀二氧化硅微粒。

5. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述磨料浆液组合物含有粒度中值为 3~15 微米的许多沉淀二氧化硅微粒。

6. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于该方法还包括将磨料组合物与另外的
20 水、粘合剂、提供氟离子的化合物、增香剂、着色剂、增白剂、防腐剂、抑制牙结石化合物、发泡剂和抗微生物剂中的至少一种混合的步骤。

7. 制备磨料浆液组合物的方法，该方法包括如下步骤：

往反应容器中加入含有碱金属硅酸盐和酸的反应混合物，并将其混合形成沉淀二氧化硅微粒；

25 当形成沉淀二氧化硅微粒后，通过过滤将反应混合物部分脱水，形成滤饼；
通过在有效搅拌下混合润湿剂和沉淀二氧化硅，流化压滤饼中的沉淀二氧化硅，形成含有润湿剂的沉淀微粒悬浮液；

湿研磨所述含有润湿剂的沉淀微粒悬浮液，形成磨料浆液组合物。

8. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述润湿剂以 20~50 重量%的量存在
30 于磨料浆液组合物中。

9. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述润湿剂为多元醇。

10. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述润湿剂选自单独使用或者作为混合物使用的甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、聚丙二醇、氢化淀粉水解产物、木糖醇、乳糖醇和氢化玉米糖浆。

11. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于该方法还包括在所述湿研磨步骤之前或者之后，在搅拌下往沉淀二氧化硅微粒悬浮液中加入防腐剂。
5

12. 权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述防腐剂选自苯甲酸钠、焦磷酸四钠、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基-苯甲酸甲酯。

13. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于该方法还包括在所述过滤步骤之后直到将所述沉淀二氧化硅微粒的悬浮液加入到洁齿剂组合物中的另一步骤，继续保持沉淀二氧化硅微粒液体悬浮液中的总含液量至少为 20 重量%。
10

14. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于该方法还包括将沉淀微粒悬浮液与另外的水、粘合剂、提供氟离子的化合物、增香剂、着色剂、增白剂、防腐剂、抑制牙结石化合物、发泡剂和抗微生物剂中的至少一种混合的步骤。

15. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述湿研磨包括在加入润湿剂之后以及在将沉淀二氧化硅微粒悬浮液加入到洁齿剂组合物中之前进行的沉淀二氧化硅微粒悬浮液的湿介质研磨。
15

16. 权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述过滤通过压滤来进行。

制备磨料组合物的方法及其产品

5 技术领域

本发明涉及制备磨料组合物的方法，更具体的说，本发明涉及用在湿环境下在反应器后的工艺过程中实施磨料微粒粉碎来制备含有不溶于水的磨料磨光剂和润湿剂的水性悬浮液的磨料组合物的方法，及其产品。

10 背景技术

常规的洁齿剂组合物通常包括用于除去牙齿表面上各种沉积物包括表膜的磨料物质。表膜具有牢固的粘附性并且通常含有棕色或者黄色的颜料，使牙齿呈现难看的外观。虽然清洁很重要，但是磨料也不应具有太强的侵蚀性而导致损害牙齿。理想的是，有效的洁齿剂磨料能最大程度地除去表膜，同时对硬
15 牙齿组织的磨损和损害最小。因此，其中洁齿剂的性能和磨料磨光剂成分的关系最密切。通常，加入可流动干粉状的磨料磨光剂或者通过在配制洁齿剂之前或者配制时制备的可流动干粉状磨光剂的再分散来形成洁齿剂组合物。

已经使用或者说明了许多用于洁齿剂组合物的不溶于水的磨料磨光剂。这些磨料磨光剂包括天然和合成粒状磨料。通常已知的合成磨料磨光剂包括无定
20 形沉淀二氧化硅和二氧化硅凝胶、磷酸二钙及其二水合物形式、焦磷酸钙以及沉淀碳酸钙(PCC)。其它用于洁齿剂的磨料磨光剂包括白垩、碳酸镁、硅酸锆、偏磷酸钾、正磷酸镁、磷酸三钙等。

尤其是合成的沉淀二氧化硅由于其清洁能力、相对安全性以及和常规洁齿
25 剂成分如润湿剂、增稠剂、增香剂、防龋剂等的相容性，已经在洁齿剂配方中用作磨料组分。如所知的，往往通过扰动和沉淀在最初形成的初级粒子会相互结合形成许多聚集体(即初级粒子离散的簇)但又没有聚集成三维凝胶结构的条件下通过加入无机酸和/或酸性气体由可溶性强碱金属硅酸盐形成的无定形二氧化硅来制备合成沉淀二氧化硅。通过过滤、洗涤以及干燥步骤从反应混合物的含水部分分离出的沉淀物，然后机械粉碎干燥产物，以提供合适的粒
30 度。

所述二氧化硅干燥步骤通常使用喷雾干燥、喷嘴干燥(例如塔式或者喷泉

式)、闪蒸干燥、转轮式干燥、烘箱/流化床干燥等来完成，通常需要相当多的用于装置和操作成本的经费开支。类似的问题也和其它合成磨光剂如硅胶和PCC有关。

此外，用于洁齿剂的常规磨料磨光剂需要粉碎，以降低干燥沉淀二氧化硅产物的粒度至洁齿剂在用户的嘴中不会感到像有砂一样，另一方面也不会太小而缺乏足够的磨光作用。即在常规实践中，在反应器中通过酸化金属硅酸盐形成的二氧化硅粒度中值对于洁齿剂应用等来说太大。为了粉碎干燥的二氧化硅颗粒，已经一次或多次使用磨碎和研磨装置如锤式或者摆锤式研磨机，并且通过流体能量或者喷气式研磨机进行细磨。这些额外的干燥磨碎操作增加了成本和加工时间。

U. S. 专利 No. 3, 506, 757(Salzmann)说明含有在多糖胶悬浮剂的帮助下稳定悬浮在水性液体介质中的粒状磨料的液体洁齿剂。类似地，PCT公布的申请No. WO 97/46485说明了以悬浮液形式提供的粒度中值通常为12~30微米的二氧化硅，所述悬浮液可以通过使用水胶体，尤其是所谓的多糖如黄原胶、瓜耳胶以及可溶于水的纤维素醚来稳定。U. S. 专利 No. 5, 310, 543说明了含有微粒硅质磨料清洁剂的液体洁齿剂，所述洁齿剂借助多糖胶并使用基本上不含多元醇型润湿剂的液体介质而稳定悬浮在液体介质中，以获得满意的流变性能。

其中，含有适当磨料粒度的流变稳定液体磨料组合物最好可以无需进行昂贵的干燥和干燥研磨/磨碎后处理来制备。

20

发明概述

通过涉及用在湿环境下在反应器后的工艺过程中实施磨料微粒粉碎来制备含有不溶于水的磨料磨光剂和润湿剂的水性悬浮液的磨料组合物的方法的本发明可以获得上述及其它目的、优点和好处。

一般来说，本发明涉及制备磨料组合物的方法，该方法包括如下步骤：在搅拌下将含有碱金属硅酸盐和酸的反应混合物加入反应容器中形成沉淀二氧化硅；形成沉淀二氧化硅之后，过滤使反应混合物部分脱水，形成湿滤饼或者压滤饼；湿研磨所述沉淀二氧化硅，使悬浮磨料微粒达到所需的粒度中值，而不需对沉淀二氧化硅进行干燥或干研磨中间步骤；在进行湿研磨步骤之前或者之后使用润湿剂分散所述湿研磨后的二氧化硅悬浮液。较佳的是，本发明制备的湿研磨磨料组合物具有粒度中值为1~30微米，最好是3~15微米的沉淀二

氧化硅微粒。

如本发明实现这些目的的几个实施方式，可以在真空气过滤制得的湿滤饼或者压滤制得的压滤饼上直接进行湿研磨步骤，和在压滤饼上进行中间流化步骤，且在对滤饼进行上述湿研磨步骤之前，无需使用中间干燥或脱水步骤，这些干燥和脱水步骤会使所述滤饼的含水量降低为低于 5 重量%，更适宜的是不低于 20 重量%。
5

在另一实施方式中，本发明涉及制备混有润湿剂的磨料组合物的方法，该方法包括如下步骤：往反应容器中加入含有碱金属硅酸盐和酸的反应混合物，并在其中混合形成沉淀二氧化硅；接着当形成沉淀二氧化硅后，通过压滤使反应混合物部分脱水，形成压滤饼并洗涤该压滤饼；然后通过将润湿剂和沉淀二氧化硅混合在压滤饼中流化沉淀二氧化硅，形成含有润湿剂的磨料微粒悬浮液；并将含有润湿剂的磨料微粒悬浮液进行湿研磨，由此在悬浮磨料微粒中获得所需粒度中值，而无需干燥和/或干研磨加工。在这一备选实施方式中，所述湿研磨是通过使用润湿剂在压滤饼的流化形式上进行的，而不是直接在压滤饼本身进行的。
10
15

而且，在进行湿研磨步骤之前，所述二氧化硅悬浮液不论呈来自压滤或真空气过滤的压滤饼或者湿滤饼形式，还是呈二氧化硅反应器下游压滤之后的流化形式，不能脱水至含水量低于 5 重量%，含水量宜不低于约 20 重量%，且在从二氧化硅合成到磨料组合物湿研磨之间连续加工的磨料组合物中宜保持这些含水条件。
20

在本发明上述各种实施方式中使用的湿研磨宜通过单段或者多段过程的湿介质研磨来完成。

使用本发明，可以改良二氧化硅酸化反应的不溶于水的磨料微粒产物，使之具有适于口腔清洁组合物的必需粒度，从而不必进行干燥和研磨干二氧化硅固体。虽然此处不打算结合于任何具体理论，但是至少部分是由于避免了在常规二氧化硅微粒干燥过程中二氧化硅微粒存在的微粒聚集，可以认为本发明制备的磨料组合物的流变性能是优越的，因为还进行湿研磨，所以性能好，这里仅指出其中一部分的原因。对本文来说，二氧化硅微粒的“干燥”是指二氧化硅脱水至其通常干燥流动粉末的含水量降低至低于约 10 重量%的程度。因此，
25
30 “干燥后”或者“干燥”磨料微粒已经进行了上述的干燥。相反，本发明方法制备的磨料组合物产品含有保留或者基本保留了反应器二氧化硅的原始结构

和化学性质的未干燥的二氧化硅微粒。

而且，由于消除了微粒干燥步骤所需的时间以及设备和操作成本，可以更加经济地实施本发明的方法。而且，本发明方法制备的磨料组合物流变稳定、抗沉降并抗重新凝聚，即使在运输和/或储存时和之后、最终使用之前。本发明方
5 法制备的磨料组合物是便于使用的添加剂，用于制备口腔清洁组合物如洁齿剂、牙膏等，尤其适于用作连续牙膏制备工艺中的原料。

附图简要说明

- 图 1A 是本发明生产磨料浆液组合物方法的工艺流程示意图。
10 图 1B 是本发明另一个生产磨料浆液组合物方法的工艺流程示意图。

实施发明的最佳方式

本发明方法所制得的磨料组合物是稳定性高、可携带、可储存的、方便使用的磨料悬浮液，它们可以方便地按需要和其它成分一起配制成具有高清洁效果同时不会对牙齿组织产生不适当磨损的口腔清洁组合物。以下将更加详细地
15 说明本发明方法的基本和任选的步骤。

参见图 1A，说明了用于制备本发明二氧化硅悬浮液或浆液的通用工艺示意图 100A。

在工艺示意图 100A 的第一步中，进行酸化反应 10 来沉淀二氧化硅。在装
20 有适当加热装置的反应系统中进行初始酸化反应。一般来说，在步骤 10 中制得的沉淀二氧化硅可以由淡水或电解质溶液、酸化工艺来制备，其中二氧化硅是通过碱金属硅酸盐和无机酸在水溶液中的反应而沉淀析出的。在淡水工艺中，在酸化反应期间不存在如明矾、 Na_2SO_4 或 NaCl 的电解质。

将一部分硅酸钠溶液加入反应容器或者反应室中，所述反应容器包括用于
25 搅拌容器中物质的搅拌装置。宜往反应容器中加入约 0~30% 总化学计量的硅酸钠溶液，起二氧化硅的初始核的作用。然后将容器中的硅酸钠水溶液预热至约 60~100°C，更好约 80~95°C。在将剩余的硅酸钠加入反应容器之前，宜先将其预热至约 70~95°C。酸溶液宜预热至约 30~35°C。

虽然举例说明了硅酸钠，但是应理解可以使用任何合适的碱金属硅酸盐。
30 术语“碱金属硅酸盐”包括碱金属硅酸盐所有常规的形式，例如，碱金属硅酸盐、碱金属二硅酸盐等。可溶于水的硅酸钾和硅酸钠尤其有利，且优选使用后

者。应该考虑到根据其它反应参数，碱金属硅酸盐的摩尔比率即二氧化硅对碱金属氧化物的比率对二氧化硅产物平均孔隙大小有影响。一般来说，本发明可以制得碱金属硅酸盐摩尔比率($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$)约为1.0~3.5，宜约为2.4~3.4的合格的二氧化硅产物。如本文其它地方所述，在本发明方法各种工艺步骤中加入反应容器中的碱金属硅酸盐溶液以碱金属硅酸盐溶液的总重计，通常含有8~35重量%、更好是8.0~15.0重量%的碱金属硅酸盐。为了将碱金属硅酸盐源溶液的碱金属硅酸盐浓度降低至上述要求的范围，可以在将碱金属硅酸盐溶液加入反应器之前往碱金属硅酸盐源溶液中加入稀释用水，或者在带有搅拌混合的反应器10中加入稀释用水，在原位和碱金属硅酸盐源溶液混合，用碱金属硅酸盐溶液配制所需的碱金属硅酸盐浓度。

所述酸或者酸化剂可以是路易斯酸或者布朗斯台德酸，且宜为强无机酸如硫酸、盐酸、硝酸、磷酸等，更好为硫酸，以它们的稀溶液加入(例如，约6~35重量%的浓度，更好是9.0~15.0重量%)。

一旦反应溶液和剩余反应物达到所需的温度以后，开始同时加入剩余的硅酸钠溶液和酸。在约30~90分钟的加入时间内往反应器中计量加入硅酸钠溶液和酸。反应物加入的速度取决于摩尔比率、加入时间和硅酸盐浓度和酸的浓度。一般来说，2摩尔钠和1摩尔硫酸中和。

在这共同加入(co-addition)结束时，大部分的二氧化硅已经沉淀且硅酸钠的加入停止。继续加入酸直到反应浆液达到所需的pH。一旦所述浆液的pH达到7.0左右，宜降低酸的流速直到所述浆液pH接近目标pH，这时可停止酸流入并手动调整使之达到目标浆液pH。优选的浆液pH约为4.0~7.0，更好是4.0~5.0，最好是 4.6 ± 0.1 。此时，二氧化硅已经沉淀形成沉淀二氧化硅和反应液的混合物。一旦达到所需的浆液pH，就开始蒸煮(digestion)且反应温度升至约85~99°C，宜为91~97°C，并且在高温下继续蒸煮约5~60分钟，宜为10分钟左右。在蒸煮步骤中加入一定的酸，用于保持恒定的pH。

在用于实施步骤10的反应器中完成蒸煮步骤并进行任何随后的pH调整之后，排出反应批料。虽然优选上述一般方案来合成本发明调湿的沉淀二氧化硅，但是应理解在本发明实际应用中可以使用其它级别的沉淀二氧化硅，如J. Soc. Cosmet. Chem., 29, 497~521(1978年8月)和Pigment handbook:第一卷, Properties and Economics, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1988, 第139~159页中所定义的很小至中等结构的合成二氧化硅。

步骤 10 之后，在本发明的一个实施方式中，如图 1A 中工艺路线“C1”所示，可以将作为反应浆液的固体含量约为 2~12 重量%的反应器二氧化硅悬浮液转移到真空过滤步骤 15 并在之后转移到湿研磨步骤 13，这一点在下文将更加详细地说明。在另一实施方式中，所得反应物则是通过图 1A 中所示工艺路线“C2”进行加工，在步骤 11 中被压滤和洗涤。所述压滤器宜为压滤机、板框式过滤器或者凹室板式过滤器。过滤所述反应物并用水洗涤，将 Na_2SO_4 含量降至 5 重量%以下，宜低于 2 重量%(例如，0.5~1.5 重量%)。所得压滤饼通常含有约 30~70 重量%固体含量。若需要的话，可以调节洗涤后滤饼的 pH。

在进行工艺路线 C2 中步骤 11 的过滤和洗涤之后，所述含有约 30~70 重量%固体的压滤饼可以用少量的水重新变成浆液或者在步骤 12 中通过高剪切进行流化。一般来说，施加的剪切力越高，步骤 12 中流化需要的水量就越低，反之亦然。例如，可以使用 Cowles W. 24x 型或者 Motoregler Dispermat CV 高剪切混合器，用水来流化所述压滤饼。值得提醒的是，由于本发明的磨料组合物将会用于口腔清洁组合物，所以尤其存在能用于促进流化沉淀二氧化硅滤饼的某些常规分散助剂如聚丙烯酸类，由于上述原因是不可接受的。流化过程中剪切搅拌的使用弥补了这种分散助剂的不存在。同时，发现在任何情况下并不是必须存在那些类型的有机分散剂即聚丙烯酸类来成功实施本发明步骤 13 中所用的湿研磨操作。

如图 1A 和 1B 中一般所示的步骤 13，然后将通过工艺路线 C1 从真空过滤步骤 15 直接获得的湿滤饼，或者通过至少包括步骤 11 和步骤 12 的工艺路线 C2 从压滤机获得的压滤饼，或者通过至少包括步骤 11 和步骤 14B(如下所述)的工艺路线 C3 从压滤机获得的压滤饼进行湿研磨步骤，降低所述沉淀二氧化硅微粒的粒度中值至适于口腔清洁组合物用的各值。

由于从步骤 10 中的反应器排出的磨料悬浮液中的二氧化硅微粒通常其粒度中值(MPS)大于约 50 至 100 微米，更加常见的是约 65~85 微米。这些粒度对如口腔清洁组合物应用来说是不合格的。即，需要更小的磨料微粒，使所述微粒对用户来说在质地不含砂粒，但是所述微粒必须足够大以在牙齿上提供必需的磨光作用。对口腔清洁组合物来说，通常需要约 1~30 微米之间的二氧化硅粒度，且在本发明中优选约 3~15 微米的粒度中值。

为了在步骤 13 中磨碎所述磨料微粒(通常是团聚体)，可将通过工艺路线 C1 获得的湿滤饼，或者通过工艺路线 C2 或 C3 获得的流化压滤饼加入湿介质研

磨机中。在进行步骤 13 中的湿研磨之前无需往滤饼中外加有机分散剂。在步骤 13 中可以使用单段湿介质研磨或者多段湿介质研磨。例如，在一个实施方式中，所述多段湿介质研磨工段包括两个或者多个独立的研磨机，在其中所述滤饼进行连续加工。或者，所述多段湿介质研磨工段可以包括单个研磨机，在其中使用循环装置将所述滤饼多次加入通过所述单个研磨机中。在多段研磨中各研磨段或者多次形式中通过单个研磨机进行的各次中消耗在进料滤饼中的能量通常保持近似相同，虽然这一步骤并不是必需的。多段湿介质研磨允许更长的停留时间。

在上述多段研磨工段中用作一个或多个研磨机的湿介质研磨机类型可以 10 各为球磨机、立式湿介质研磨机、卧式湿介质研磨机等。在本发明实践中优选使用的湿介质研磨机类型是由 Draiswerke, Inc., Mahwah, NJ. 制造的 Drais 研磨机。所述 Drais 研磨机是立式介质研磨机。所用的研磨介质宜为陶瓷小珠，例如，大小为 1~3 毫米的氧化锆小珠，以约 40~80 体积%加入研磨机中。

为了达到本发明无需进行干燥和干研磨步骤而降低二氧化硅粒度的目的， 15 在湿研磨过程中加在湿滤饼或流化压滤饼上的剪切力总量应足以将粒度中值 (MPS) 降至约 1~30 微米，宜约为 1~25 微米，更好是约为 3~15 微米。湿研磨磨料组合物中的磨料微粒具有低于 1.5 重量%+325 目大小的微粒。

当通过工艺路线 C1 或 C2(图 1A)进行加工时，必须在搅拌下以本文所述的量加入的本文所述类型的润湿剂(步骤 14A)来再次流化研磨物质。对图 1A 中的 20 步骤 14A(或图 1B 中的步骤 14B)，以总浆液重量计，以约 3~80 重量%、宜约为 5~60 重量%、更好约为 20~50 重量%且甚至可以低于 30 重量%(例如，3~<30 重量%)的量加入润湿剂。所述湿润剂宜为多元醇，如甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、聚丙二醇、氢化淀粉水解产物、木糖醇、乳糖醇和氢化玉米糖浆，它们可以单独使用或者作为其混合物使用。优选使用甘油和山梨糖醇，它们可以 25 单独使用或者混合使用。甘油容易以 99.5 重量%溶液获得，而山梨糖醇通常可以以 70 重量%固体的水溶液购得。从功能上说，术语润湿剂一般理解为是指通过掺有它的组合物帮助并确保水分保留，以防止将组合物暴露在空气中时所述组合物变干的化合物。宜在高剪切混合器中进行润湿剂和二氧化硅的混合，如通过将湿滤饼加入含有规定量润湿剂的混合槽中，然后进行混合。关于这一点， 30 有用的混合器例子为 Cowles W. 24x 型高剪切混合器、Motoregler Dispermat CV 高剪切混合器或者从 Hockmeyer Equipment Company 购得的 Hockmeyer Lab 2

型分散器。

或者，根据工艺路线 C3 制得的步骤 13 的研磨磨料悬浮液产品可以用作图 1B 的步骤 17B 中所示的成品，而无需在将所述磨料组合物加入到口腔清洁组合物之前再进行所述组合物需要的任何加工工艺。即，在显示为图 1B 工艺路线 5 C3 的另一本发明替换工艺路线中，包括上述用于图 1A 中工艺路线 C2 的工艺步骤 10 和 11，但是之后是不同的步骤 14B(代替步骤 12)，在进行步骤 13 中的湿研磨操作之前(代替之后)，用润湿剂流化步骤 11 中洗涤后的压滤饼。在工艺路线 C3 中，宜在强烈搅拌下将润湿剂和所述压滤饼混合，所述润湿剂宜为以和上述步骤 14A 相同的加入量范围加入的相同多元醇类型润湿剂(即，以总浆液重量计，约 3~80 重量%、宜约为 5~60 重量%、更好约为 20~50 重量%且甚至可以低于 30 重量%(例如，3~<30 重量%)的润湿剂)，然后在步骤 13 中球磨所述物质，直到浆液+325 目残留含量低于 1.5%(以干二氧化硅重量计)，形成含有润湿剂的磨料微粒悬浮液或者浆液，所述润湿剂具有抗沉降的类似于“胶凝化”的流变性能。和步骤 14A 类似，在步骤 14B 中所述二氧化硅和润湿剂的 10 混合宜在高剪切混合器中进行，如通过将压滤饼加入含有规定量润湿剂的混合槽中，然后进行混合。用于进行这种高剪切搅拌的有用混合器例子为 Cowles 15 W. 24x 型高剪切混合器或者步骤 14A 中所述的其它混合器。使用润湿剂进行的流化提供在液体介质(载体)中基本上均匀、彻底的分散和二氧化硅微粒分布。

图 1B 中所用的湿研磨步骤 13 在和本文所述用于图 1A 工艺示意图的步骤 20 13 相同的一般条件下进行。

来自工艺流程路线 C3 的磨料悬浮液通常含有约 10~60 重量%的磨料微粒，约 3~80 重量%的润湿剂和约 5~50 重量%的水(宜为 5~30 重量%的水)。来自工艺流程路线 C1 和 C2 步骤 14A 的浆液一般组成相同。

在图 1A 或图 1B 中供选择的步骤 16 中，若需要的话，可以加入来自单独 25 工艺的干沉淀二氧化硅，来提高浆液中的固体含量。在任何时候，可以用管道输送、装车输送或者储存图 1A 所示步骤 14A 或 16(若使用的话)、或者图 1B 所示步骤 13 或 16(若使用的话)中任一步骤获得的成品磨料悬浮液或者浆液，直到需要用于随后的应用，如制备洁齿剂或其它口腔清洁组合物。关于这一点，磨料颗粒的水性悬浮液一般将与额外的水、所需额外润湿剂、粘合剂、提供氟 30 离子的化合物、增香剂、着色剂、增白剂、防腐剂、防牙菌斑(anti-plaque) 化合物、发泡剂和抗微生物剂中的至少一种混合。

本发明制得的磨料悬浮液 17B 或 17A 在 25°C 下使用带 T-F 纺锤体的 Brookfield^{1/2}, RVDV II 粘度计在 Helipath 台上以 5.0 转/分钟的转速测得的粘度通常约为 100~700,000 厘泊，在约 25°C 下储存 3 个星期后固体沉降率低于 30 重量%。所得磨料悬浮液也具有优良的粘度增加性能。即，本发明的磨料组合物具有有利的粘度增加性能，因为其性能足够高以降低对常用于洁齿制剂和其它相关最终用途的增稠剂或者粘合剂的要求，但不要高得由于在加入时反而导致粘度增大过快而对有用的二氧化硅负载含量有不利的影响。

不论是将本发明待湿研磨的沉淀二氧化硅作为湿滤饼直接加入还是使用剪切力或者相对少量的与压滤饼混合的多元醇润湿剂或者水预流化压滤饼，已 10 经用实验方法观察了任何这些路线通过在湿研磨操作之前或者之后加入润湿剂来生产保留高流变稳定性和抗沉降性的磨料浆液或者悬浮液。而且在湿研磨操作之后，所述湿研磨产物浆液也不会出现二氧化硅明显重新团聚成更大的粒度。因此，在这一工艺阶段即在路线 C1 或 C2 的经步骤 14A 加入润湿剂之后或者路线 C3 的经步骤 13 湿研磨之后形成的磨料组合物很稳定且微粒大小合适， 15 使之可携带、可储存，而且可以按需要用作更多复合制剂如洁齿剂和其它液体口腔清洁组合物的即用多组分添加剂。

所得磨料组合物的高抗沉降性也可以避免在最终使用前加入临时稳定剂如无机悬浮剂(例如，粘土、热解法二氧化硅)或者有机粘合剂(例如，多糖)。在本发明磨料组合物 17 中不宜存在多糖粘合剂，或者至多为极少量，即若有的话，在磨料组合物中存在低于 0.20 重量% 的多糖，且更好是低于 0.05 重量% 的多糖。所述多糖粘合剂包括水溶性纤维素醚、瓜耳胶和黄原胶等，这些粘合剂材料不需要进行流变稳定并在本发明磨料组合物中提供足够的粘度增加性能。当本发明的磨料组合物最终和其它必需的原料如增稠剂、液体介质、氟化物、抑制牙结石化合物等混合形成洁齿剂或其它口腔清洁组合物时，已观察到所述粘合剂可以和本发明磨料组合物和其它洁齿成分如增稠剂和液体介质混合，同时不会对流变性或者二氧化硅沉降性能产生不利影响。

任选地可以在作为工艺路线 C1 或 C2 一部分的步骤 14A 中在搅拌下将防腐剂如抗微生物剂(即，抗菌剂和/或防霉剂)加入研磨后湿滤饼中，或者在作为工艺路线 C3 一部分的步骤 14B 中在搅拌下将其加入用润湿剂流化的沉淀二氧化硅压滤饼中。关于这一点，所述防腐剂可以选自例如苯甲酸钠、焦磷酸四钠、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸甲酯(对羟苯甲酸甲酯)。防腐剂足以防止微

生物生长的有效量以成品牙膏重量计低于约 0.5 重量%。以这些量使用的防腐剂不会影响磨料组合物的有利流变性能。

本发明重要的方面是步骤 17A(图 1A)或者步骤 17B(图 1B)形成的研磨磨料微粒的水性悬浮液可以持续保持在至少 5 重量% 的总液体含量，宜至少为 20 重量%，直到将所述磨料微粒的水性悬浮液加入到洁齿剂组合物或其它口腔清洁组合物中且无需干燥二氧化硅或者进行干研磨的另外步骤。从二氧化硅合成到将其加入到口腔清洁组合物无需干燥或者干研磨沉淀二氧化硅。虽然此处不打算结合任何具体理论，但是认为干燥和干研磨工艺会以不可预料甚至不利的方式影响二氧化硅微粒的表面和化学性质。本发明避免了这些干燥和干研磨的影响。

上述磨料组合物中形成的二氧化硅宜称为合成水合无定形二氧化硅，已知为二氧化硅或者 SiO_2 。如 J. Soc. Cosmet. Chem., 29, 497-521 (1978 年 8 月) 和 Pigment handbook: 第一卷, Properties and Economics, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1988, 第 139-159 页中所定义的，这些沉淀二氧化硅可以认为是很小至中间结构的合成二氧化硅。

除了上述步骤 10 在反应器中沉淀粗的合成无定形二氧化硅的方法以外，粗二氧化硅的制备并不局限于此，它通常也可以例如在先美国专利 Nos. 3, 893, 840、3, 988, 162、4, 067, 746、4, 340, 583 和 5, 225, 177 中所述的方法来完成，只要增加至少在本发明方法的步骤 13 中所用的后加工处理，适当 20 改进这些方法即可，上述专利参考结合于此。如本领域技术人员可以理解的，影响所得沉淀二氧化硅特性的反应参数包括：各种反应物加入的速度和时间、各种反应物的浓度水平、反应 pH、反应温度和/或加入任何电解质的速度。

本发明磨料组合物中所得到的沉淀二氧化硅通常具有以下的性质：10% Brass Einlehner 硬度值为 0.5-30，亚麻油吸收量约为 40~200 毫升/100 克，RDA(放射性牙质磨耗)值约为 30~200 且 PCR(表膜清洁率)值为 50~200。

虽然本文已经说明了由本发明制造的磨料组合物形成的作为磨料抛光剂组分的二氧化硅，但是应理解本发明的原理也适用于其它可在反应器中合成的不溶于水的磨料颗粒的悬浮液或者浆液，无需任何插入的干燥或干研磨步骤。其它这种不溶于水的颗粒包括例如硅胶、磷酸二钙及其衍生物形式、焦磷酸钙 30 和沉淀碳酸钙(PCC)。

在任何时候，可用管道输送、装车输送或者储存图 1A 和图 1B 所示步骤 17A

和 17B 获得的成品磨料悬浮液或者浆液，直到需要用于随后的应用，如制备洁齿剂或其它口腔清洁组合物。关于这一点，磨料颗粒的水性悬浮液一般将与额外的水、所需额外润湿剂、粘合剂、提供氟离子的化合物、增香剂、着色剂、增白剂、防腐剂、防牙菌斑(anti-plaque)化合物、发泡剂和抗微生物剂中的 5 至少一种混合。

本文和/或例如再颁的 29,634、美国专利 Nos. 5,676,932、6,074,629 和 5,658,553 以及本文引用的专利说明了使用这些任选洁齿剂成分的实例，以上均参考结合于此。若使用的话，这些任选成分可以以洁齿剂配方中常见的含量使用。

10 上述二氧化硅悬浮液产物(附图中步骤 17A 和 17B 的产物)的沉淀二氧化硅组分当加入洁齿剂组合物中时，其含量约为 10~50 重量%，当所述洁齿剂为牙膏时，更好约为 10~35 重量%。加入本发明磨料组合物的全部洁齿剂或者口腔清洁制剂一般含有以下可能的成分以及它们的相对量(所有量均以重量%表示)：

15 洁齿剂配方：

<u>成分</u>	<u>用量</u>
液体介质：	
润湿剂(总共)	5-70
去离子水	5-70
粘合剂	0.5-2.0
防龋剂	0.1-2.0
螯合剂	0.4-10
二氧化硅增稠剂	3-15
阴离子表面活性剂	0.5-2.5
磨料	10-50
脱臭剂	<1.0
着色剂	<1.0
增香剂	<5.0
防腐剂	<0.5

有用的二氧化硅增稠剂包括如无定形沉淀二氧化硅如 Zeodent®165 二氧化硅。其它优选的二氧化硅增稠剂是 Zeodent®163 和 Zeofree®153 二氧化硅，这

些均可以从 J. M. Huber Corporation, Havre de Grace Maryland, U. S. A. 购得。

实施例

以下实施例用于说明本发明，但是本发明并不受这些实施例的限制。在以下实施例中，除另有说明外，所述份数均指重量份。

实施例 1

按如下所述在反应器中制备一系列沉淀二氧化硅批料，之后进行以下所述的特定过滤(在所有情况下)、流化(在某些情况下)以及湿研磨(在所有情况下)，且无需进行任何干燥或干研磨，来观察所施加的后处理步骤的影响。

按如下所述制备 8 个沉淀二氧化硅单独批料：

往 400 加仑装有蒸汽加热用夹套的不锈钢反应器中加入 61.4 升(L) 硅酸钠 (13.3%Na₂O, SiO₂: Na₂O 的摩尔比为 2.65；比重为 1.123)。将置于反应器内部的 A200Lightin 搅拌器设定为 80rpm。将反应介质预热至 85℃，并在反应过程中保持这一温度。然后，同时往反应系统中加入酸流和硅酸盐流，并持续一给定时间。以 12.25 升/分钟的速度将预热至 85℃、具有上述相同浓度/组成的稀硅酸钠加入反应器中，与此同时，以 5.46 升/分钟的速度(酸起始速度较慢为 1 升/分钟)将稀硫酸(11.4 重量%，SG=1.079, 39℃)加入反应器中。共同加入 48 分钟后停止加入硅酸盐流。以 5.46 升/分钟的速度继续加入酸流，直到批料 pH 降至 4.6。这时，停止加入酸流。然后，所述批料在 93℃下蒸煮 10 分钟，需要时，在整个蒸煮过程中，可将 pH 往 4.6 回调。蒸煮之后，将 pH 手动调至 4.6±0.1pH，并排出所述批料。将所述批料旋转真空过滤并洗涤至硅酸钠低于约 2%。

这一阶段所有 8 个湿滤饼二氧化硅批料的粒度中值为 71 微米，+325 目残留物重量%约为 62 重量%，且湿滤饼固体含量为 34±1 重量%。

编号标为 1、2 和 3 的湿滤饼批料如下所述直接进行三种各不相同的湿研磨方案。

往具有 5.6 升研磨室、型号为 PM5 的立式 Drais 研磨机中加入 3.45 升大小为 1.2~2.0 毫米、比重为 3.7 的氧化锆介质小珠。用泵加入编号 1 的二氧化硅湿滤饼批料 1，使之以 1.1 升/分钟的流速经过球磨机，此时所述球磨机的转速设定为 1590rpm。在相同的研磨条件下用泵加入编号 1 的二氧化硅湿滤饼

批料 2，使之以 0.6 升/分钟的流速经过球磨机。用泵加入编号 1 的二氧化硅湿滤饼批料 3，使之以 2.5 升/分钟的流速经过球磨机三次。用泵加入编号 1 的二氧化硅湿滤饼批料 4，使之以 1.0 升/分钟的流速经过球磨机两次。结果，各批料 1-4 浆液中湿研磨二氧化硅微粒的粒度中值和+325 目残留物%总结在下表 1 中。

对编号 2 的单独批料 5 和 6，将真空过滤器获得的湿滤饼用泵加入压滤机中，在板框式过滤器上在 90psi 下进行脱水。所得压滤饼固体含量约为 50 重量%。然后通过混合 100 磅。50%的固体滤饼和 100 磅。山梨糖醇(70%)分别流化这些批料，形成二氧化硅:水:山梨糖醇组成为 1:1:2 的浆液。使用 Cowles W. 24x 型高剪切分散器来达到压滤饼和山梨糖醇润湿剂的混合。

然后，所述这三个流化二氧化硅压滤饼分别进行湿研磨，其中所述研磨条件除所述浆液各含有 25 重量%二氧化硅外和上述用于编号 1 的条件相同。对批料 5 和 6 来说，流经研磨机的浆液进料流速为 2.5 升/分钟。批料 5 的流化浆液循环/经过所述研磨机累计两次，而批料 6 的流化浆液只经过研磨机一次。在下表 1 中总结了编号 2 中批料 5 和 6 各浆液中湿研磨二氧化硅微粒的粒度中值和+325 目残留物%的结果。

对编号 3 的单独批料 7 和 8，将真空过滤器获得的湿滤饼用泵加入压滤机中，在板框式过滤器上在 90psi 下进行脱水。所得压滤饼固体含量约为 50 重量%。然后通过混合 2141.3 克 50%的固体压滤饼和 699.7 克山梨糖醇(70%)分别流化这些批料，形成二氧化硅:水:山梨糖醇为 1.5:1.5:1 的组合物。使用 Hockmeyer Lab 2 型混合器来达到压滤饼和山梨糖醇润湿剂的混合。

然后，所述这两个流化二氧化硅压滤饼分别进行湿研磨。将 1.2 升大小为 0.6~1.0 毫米、比重为 3.7 的氧化锆介质小珠加入具有 1.5 升研磨室、型号为 HML-1.5 的第一球磨机。所述球磨机的速度设定为 1000 英尺/分钟。将编号 3 批料 7 的流化压滤饼用泵加入，使之以 0.26 升/分钟的流速经过球磨机。将编号 3 批料 8 的流化压滤饼用泵加入，使之以 0.63 升/分钟的流速经过球磨机。

在下表 1 中总结了编号 3 中批料 7 和 8 各浆液中湿研磨二氧化硅微粒的粒度中值和+325 目残留物%的结果。

对于批料 9，往 400 加仑装有蒸汽加热用夹套的不锈钢反应器中加入 24.8 升(L)硅酸钠(13.3%Na₂O, SiO₂: Na₂O 的摩尔比为 2.65; 比重为 1.123)和 1.78 千克 Na₂SO₄。将置于反应器内部的 A200 Lightin 搅拌器设定为 60rpm。将反应

介质预热至 93°C，在反应过程中保持这一温度。然后，同时往反应系统中加入酸流和硅酸盐流，并持续一给定时间。以 13.00 升/分钟的速度将预热至 88°C、具有上述相同浓度/组成的稀硅酸钠加入反应容器中，与此同时，以 4.74 升/分钟的速度（酸起始速度较慢为 1 升/分钟）将稀硫酸（11.4 重量%，SG=1.079, 39.5 °C）加入反应器中。共同加入 47 分钟后停止加入硅酸盐流。以 4.74 升/分钟的速度继续加入酸流，直到批料 pH 降至 7.0。当批料 pH 为 7.0 时，将酸流降低至 1.5 升/分钟，继续加入酸直到 pH 接近 4.6，当所述酸流接近 4.6 时，手动调整到 4.6 ± 0.1 pH。然后，所述批料在 98°C 下蒸煮 10 分钟，需要时，在整个蒸煮过程中可将 pH 往 4.6 回调。蒸煮之后，将 pH 手动调至 4.6 ± 0.1 pH，排出并搅拌 1/2 的批料，然后用泵加到压滤机中，在板框式过滤器上过滤。在 40psi 下对所述批料进行脱水，洗涤除去大部分（至 <2.0%）的反应副产物（硫酸钠）。所得压滤饼的固体含量为 52.35 重量%，粒度中值为 69.5 微米，+325 残留物重量% 为 56.73 重量%。

然后通过混合 3031.2 克 52.35 重量% 固体压滤饼和 968.8 克甘油（99.5%）流化所述批料，形成二氧化硅：水：甘油组成为 1.65:1.5:1 的浆液。使用 Hockmeyer Lab 2 型混合器来达到压滤饼和山梨糖醇润湿剂的混合。

然后，所述流化浆液进行湿研磨。将 1.2 升大小为 0.6~1.0 毫米、比重为 3.7 的氧化锆介质小珠加入具有 1.5 升研磨室、型号为 HML-1.5 的第一球磨机。所述球磨机的速度设定为 2000 英尺/分钟，将编号 4 批料 9 的流化二氧化硅浆液用泵加入，使之以 0.3 升/分钟的流速经过球磨机。

为进行比较，将上述制备的批料 9 的另外 1/2 批料在约 480°C 的进口温度下喷雾干燥至含湿量为 7.0 重量%。

在下表 1 中，和编号 1 的批料 1~4、编号 2 的批料 5~6 以及编号 3 的批料 7~8 一起，总结了编号 4 中批料 9 浆液中湿研磨二氧化硅微粒的粒度中值和 +325 目残留物% 的结果。

表 1

试验 编号	批料	流经 次数	流速 (升/分钟)	MPS (微米)	+325 残留物 (重量%)
1	1	1	1.1	11.91	1.04
1	2	1	0.6	4.02	0.015
1	3	3	2.5	6.80	0.091
1	4	2	2.5	7.29	0.130
2	5	1	2.5	10.62	0.90
2	6	2	1.0	6.76	0.049
3	7	1	0.26	6.19	1.87
3	8	1	0.63	5.48	1.36
4	9	1	0.3	4.56	1.75

以下测量本文所述的二氧化硅性能。

用于本发明洁齿剂组合物的沉淀二氧化硅具有使用 Microtrac II 装置
5 (Leeds and Northrup 制造) 所测得的粒度中值。

使用开孔为 44 微米或者 0.0017 英寸的美国标准筛 No. 325(不锈钢丝布)，
通过称量 10.0 克样品精确至 0.1 克，并将其加入 1 夸脱 Hamilton No. 30 型混
合器的杯子中，加入将近 170 毫升的蒸馏水或者去离子水，并搅拌该浆液至少
7 分钟来测量 325 目残留物 (+325)。将此混合物转移到 325 目的过滤网上，洗
10 涤所述杯子并将洗涤液加入过滤网上。将喷水调至 20psi 并直接喷向过滤网 2
分钟。(喷头应置于滤网上方约 4~6 英寸处。) 清洗过滤网一侧的残留物并通过
使用蒸馏水或去离子水清洗将残留物转移到蒸发皿。当静置所述残留物 2~3
分钟之后，轻轻倒出干净的水。将残留物干燥(对流烘箱@150℃中约 15 分钟)，
冷却并用分析天平称重。

15

实施例 2

使用本发明批料 3 的二氧化硅湿滤饼、批料 5 和 9 的流化压滤饼制备牙膏
制剂。为了进行比较，使用喷雾干燥并研磨的批料 3 湿滤饼和批料 9 压滤饼制
备对比牙膏制剂，分别标为“3C”和“9C”。在对比样品中所用的喷雾干燥包
20 括使用进口温度为 480℃的雾化干燥装置将湿滤饼干燥至 7.0±1%的水。然后所

述对比二氧化硅喷雾干燥的样品用锤粉碎至 8-14 微米。在下表 2A 中给出了这些产品的性能。

表 2A

批 料	批料 3	批料 3C	批料 5	批料 9	批料 9C
未干燥/干燥	未干燥	干燥	未干燥	未干燥	干燥
%含湿量	-	6.5	-	-	4.6
%325 目	0.091	0.00	0.13	1.75	0.10
5%pH	-	7.36	-	-	7.52
%Na ₂ SO ₄	-	0.74	-	-	<0.35
MPS, 微米	6.80	6.61	7.29	4.56	10.40
TAPPI 白度	-	97.3	-	-	94.2
CTAB 表面积, 米 ² /克	-	44	-	-	26
BET 表面积, 米 ² /克	-	162	-	-	240
吸油量, 毫升/100 克	-	84	-	-	65
Hg 侵入, 毫升/克	-	2.4826	-	-	-
Einlehner 磨损, 毫克 (干产物)	-	4.93	-	-	10.24
Einlehner 磨损, 毫克 (湿滤饼)	3.6	-	-	8.65	-

5

制备牙膏制剂来证明本发明磨料浆液组合物便于一经要求即可使用的能力，按下表 2B 中所述的量使用甘油或者山梨糖醇如上所述流化一部分二氧化硅湿滤饼 3、流化压滤饼 5 和 9，之后使用这些流化二氧化硅湿滤饼如下表 2C 所述配制洁齿剂。为了进行比较，分开将上述干燥和研磨二氧化硅部分加入到 10 牙膏制剂中。这些洁齿剂制剂的性能列于下表 2D 中。

为了制备洁齿剂，进行如下步骤。将和通过磨料-润湿剂悬浮液加入的润湿剂量混合来获得洁齿剂所需的润湿剂总量的附加的润湿剂(甘油、山梨糖醇)、羧甲基纤维素钠盐、聚乙二醇混合在一起，形成第一种混合物。将其量不包括在磨料-润湿剂悬浮液中的去离子水、氟化钠、焦磷酸四钠和糖精钠盐

也混合在一起，直到这些成分溶解形成第二种混合物。将这两种混合物搅拌混合。之后，任选地加入着色剂并用 Lightnin 混合器搅拌该混合物，制得“预混物”。

将所述“预混物”置于 Ross 混合器(130LDM 型)中，加入磨料-润湿剂悬浮液、二氧化硅增稠剂和任意所需的 TiO₂ 并且不在真空下进行混合。然后降低 30 英寸的真空度，并搅拌所得混合物约 15 分钟。最后，加入十二烷基硫酸钠和增香剂并以较低的搅拌速度混合所述混合物约 5 分钟。

将所得洁齿剂组合物密封在牙膏管中，保持在合适的条件下供以后试验用。所述组合物的 PH 值约为 7。

10

表 2B

浆液组分组成

磨料浆液 No.	1	2	3	4	5
山梨糖醇，70%，克	94	-	38	-	-
甘油，99.5%，克	-	-	-	968.8	-
批料 3 湿滤饼，克	272.3	-	-	-	-
批料 3C，干燥和研磨，克	103.7	20	-	-	-
批料 4 压滤饼，克	-	-	38	-	-
批料 9 压滤饼，克	-	-	-	3031.2	-
批料 9C，干燥和研磨，克	-	-	-	-	20
总重	470	20	76	4000	20
325 残留物，%	1.55	-	0.13	1.75	-

表 2C

牙膏配方#	1	2	3	4	5
甘油 99.5%, 克	11.6	11.6	11.6	0	11.6
CMC-7MF, 克	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
山梨糖醇 70%, 克	27.86	38.257	0.257	38.257	38.257
去离子水, 克	7.4	25	7	8.71	25
氟化钠, 克	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
糖精钠, 克	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
苯甲酸钠, 克	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TiO ₂ , 克	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
磨料浆液编号					
1, 克	48	-	-	-	-
2, 克	-	20	-	-	-
3, 克	-	-	76	-	-
4, 克	-	-	-	47.89	-
5, 克	-	-	-	-	20
十二烷基硫酸钠, 克	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
增香剂, 克	1	1	1	1	1
总重	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

CMC-7MXF 是羧甲基纤维素, 购自 Aqualon, division of Hercules Corporation, Wilmington, DE.

5

表 2D

牙膏配方#	1	2	3	4	5
初始粘度, 24 小时	820,000	320,000	160,000	320,000	240,000
1 周后粘度	800,000	350,000	220,000	450,000	280,000
3 周后粘度	1,010,000	410,000	220,000	300,000	430,000
6 周后粘度	920,000	350,000	-	-	-
25% pH	7.9	8.91	6.62	6.55	6.53
比重	1.292	1.258	1.225	1.279	1.296
L 值	89.5	90.7	90.6	89.0	84.5
a _L	-2.2	-2.1	-1.7	-1.5	-1.3
b _L	3.1	2.6	2.3	2.3	1.6

用本发明二氧化硅浆液组合物制得的牙膏具有良好的粘度和美学性能。

除另有说明外，如下所述测量本文所述的二氧化硅、二氧化硅浆液和牙膏的性能。

本申请中所述用于测量沉淀二氧化硅硬度的 Brass Einlehner (BE) 磨损性试验包括 Einlehner AT-1000 磨耗试验机，通常如下所述进行使用：(1) 称量长网黄铜丝过滤网的重量，并置于 10% 水性二氧化硅悬浮液中一固定时间；(2) 然后以每 100,000 转从长网黄铜丝过滤网上损失的黄铜的毫克数来确定磨损量。以毫克损失为单位所测得的结果可称为 10% brass Einlehner (BE) 磨损值。

使用 rubout 方法测量吸油值。这方法是根据通过使用刮刀在光滑表面揉搓直到形成类似于油灰状的稠膏体，将亚麻油和二氧化硅混合的原理。通过测量获得铺开时会卷起的膏状混合物所需的油的量，可以计算二氧化硅的吸油值，该值表示为饱和二氧化硅的吸收能力，每单位重量的二氧化硅所需油的体积。所述吸油值的计算如下：

$$\begin{aligned} \text{吸油} &= \text{所吸收的油的毫升数}/\text{二氧化硅的重量(克)} \times 100 \\ 15 &= \text{油的毫升数}/100 \text{ 克二氧化硅} \end{aligned}$$

用 Brunaur 等，J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) 所述 BET 氮气吸收方法测定本文所述沉淀二氧化硅的表面积。

为了测量白度，将细粉末材料压成光滑表面的小片，并使用 Technidyne Brightmeter S-5/BC 进行评价。这种仪器具有双光束光学系统，在该系统中以 20 45° 的角度照射所述样品，并在 0° 角观察反射光。它依照 TAPPI 试验方法 T452 和 T646，以及 ASTM 标准 D985。以足够的压力将粉末状材料压成约 1 厘米厚的小片，提供光滑且平的小片，同时不存在疏松的颗粒或光泽。

使用 Micromeritics Autopore II 9220 装置通过水银孔隙率测定法测量所述总孔隙容积 (Hg)。取接触角 (θ) 为 130°、表面张力 γ 为 484 达因/厘米，通过 25 Washburn 方程式来计算空隙直径。这种仪器测量各种材料的空隙容积和孔径分布。在压力作用下，迫使水银进入所述空隙，并计算各压力设定值下每克样品被侵入的水银体积。本文所示的总孔隙容积表示在真空到 60,000 psi 的压力下侵入的水银的累加体积。将各压力设定值下的体积增量 (厘米³/克) 对压力设定增量相应的孔隙半径或者直径作图。侵入的体积对孔隙半径或者直径的曲线中的峰对应孔径分布的模式，并确定样品中最普遍孔径。具体地说，调节样品的大小至在具有 5 毫升小球和约 1.1 毫升杆体积的粉末穿透计中获得 30~50% 的

杆体积。将样品排空至 50 微米汞柱压力并维持 5 分钟。在约 150 个的数据收集点的各点处从 1.5~60,000psi 以 10 秒平衡时间将水银充入空隙中。

通过二氧化硅表面上 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)的吸收，过量部分用离心方法分离并通过使用表面活性剂电极，用十二烷基硫酸钠进行滴定来测定二氧化硅的 CTAB 的外表面积。所述二氧化硅的外表面由吸收的 CTAB 量(分析吸收前和吸收后的 CTAB)来确定。具体地说，将约 0.5 克二氧化硅置于 250 毫升装有 100.00 毫升 CTAB 溶液(5.5 克/升)的烧杯中，并在电搅拌盘上搅拌 1 小时，然后以 10,000rpm 的转速离心 30 分钟。往 100 毫升烧杯中的 5 毫升透明上层清液中加入 1 毫升 10% Triton X-100。用 0.1N HCl 将其 pH 调至 3.0~3.5，
10 并用 0.0100M 的十二烷基硫酸钠滴定所述样品，使用表面活性剂电极(Brinkman SUR1501-DL)来确定滴定终点。

水分是所测样品在 105℃下 2 小时的重量损失。本发明提到的反应混合物(5 重量%浆液)的 pH 值可以由常规 pH 敏感电极来监控。

15 牙膏的粘度测量如下：使用装有 Helipath 台并带有纺锤体(Spindle)的 Brookfield RVT 型粘度计，转速设定为 5 转/分钟，在 25℃下当纺锤体下落通过牙膏试样时在三个不同的高度处测量牙膏的粘度，并取结果的平均值。 Brookfield 粘度以厘泊(cP)表示。

20 使用 Gardner XL-835 比色计来测量牙膏的颜色(L, a_L, b_L)。具体地说，在平表面上放置两块 38×75×1 毫米的显微镜载玻片。在所述一块载玻片上放置有机玻璃垫板(38×75×3 毫米厚，带有 24×47 毫米切掉的敞开部分)。将牙膏挤到有机玻璃垫板的敞开区中，并以足够的压力(用手)将第二块显微镜载玻片压在垫板的上部，除去过多的空气和牙膏。将所述载玻片置于比色计背孔上，在不同样品垫板位置处获得三个读出值并进行平均。所述样品不应具有可见的气泡。

25 应该理解，为解释本发明的性质，在不背离以下权利要求书所述的本发明的原理和范围的条件下，本领域技术人员可以对本文所述和例举的部件细节、材料和配置进行各种改变。

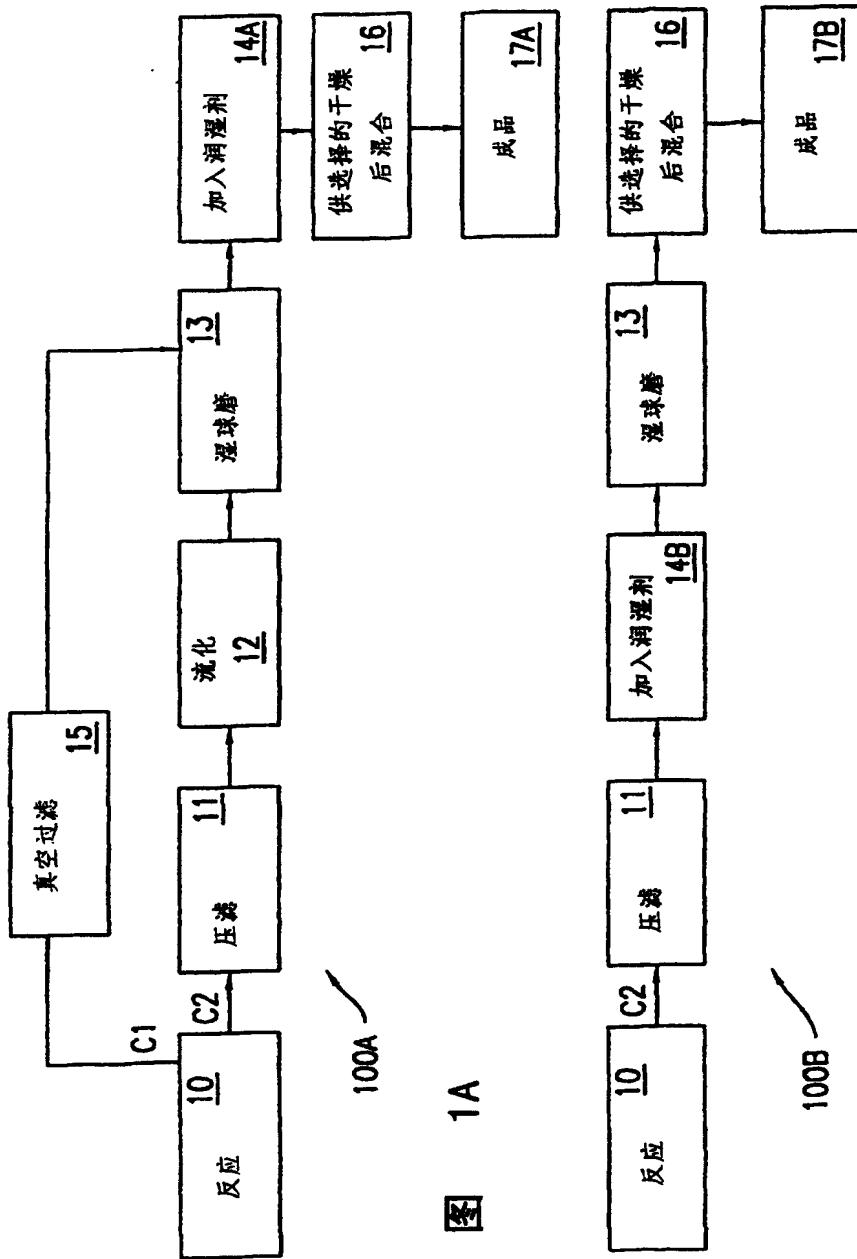


图 1A

图 1B