



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0128892  
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 33/12 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)  
A61K 8/25 (2006.01) C01B 33/18 (2006.01)  
C01B 33/193 (2006.01) C09C 1/30 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 33/12 (2013.01)  
A61K 8/0241 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2024-7024016  
(22) 출원일자(국제) 2022년12월08일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년07월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/084901  
(87) 국제공개번호 WO 2023/117446  
국제공개일자 2023년06월29일  
(30) 우선권주장  
63/291,590 2021년12월20일 미국(US)  
22160705.4 2022년03월08일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
에보닉 오퍼레이션즈 게엠베하  
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11  
(72) 발명자  
갈리스, 칼 더블유.  
미국 21903 메릴랜드 페리빌 콘코드 포인트 드라이브 722  
싱클레어, 피츠제럴드 에이.  
미국 19977 델라웨어 스미르나 개리슨 레이크 블러바드 344  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 침강 실리카 및 그의 방법

(57) 요약

본 개시내용은 80 nm 초과 1차 입자 크기 평균, 10-40 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적, 0.75-2.00 cc/g의 총 수은 관입 부피 및 60-120 cc/100g의 오일 흡수를 특징으로 하는 침강 실리카에 관한 것이다. 본 발명의 실리카는 (a) 산 및 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 첨가 속도 V1 및 온도 70-96℃에서 교반하면서 액체 매질에 연속적으로 공급하여 실리카 입자를 형성하는 단계, (b) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산의 공급을 중단한 다음, 온도를 90 내지 100℃로 교반하면서 증가시키는 단계, (c) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산을 교반하면서 첨가하는 단계로서, 여기서 실리케이트 첨가 속도는 실리케이트 첨가 속도 V1의 1 내지 40%이고, 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가 동안 산 속도를 조정함으로써 pH 값은 9.0 내지 10.0으로 일정하게 유지되는 것인 단계, (d) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가를 중단하고, pH 5.0 내지 7.0에 도달할 때까지 교반하면서 산을 첨가하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다. 본 발명의 침강 실리카는 화장품, 케이킹방지 자유/유동, 식품, 담체 적용, 세치제 및 구강세정제에 사용된다.

(52) CPC특허분류

*A61K 8/25* (2013.01)  
*C01B 33/18* (2013.01)  
*C01B 33/193* (2013.01)  
*C09C 1/30* (2013.01)  
*C01P 2004/03* (2013.01)  
*C01P 2004/62* (2013.01)  
*C01P 2004/64* (2013.01)  
*C01P 2006/12* (2013.01)  
*C01P 2006/19* (2013.01)

(72) 발명자

**나시베라, 테리 더블유.**

미국 21054 메릴랜드 캄브릴스 타임 드라이브 2260

**다실로, 마이클 에스.**

미국 19350 펜실베이니아 랜덴버그 노위치 레인  
302

---

**룬드퀴스트, 에릭 쥬.**

미국 21221 메릴랜드 에식스 세인트 메리스 로드  
235

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

80 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 보다 바람직하게는 100 nm 초과, 보다 더 바람직하게는 110 nm 초과, 가장 바람직하게는 120 nm 내지 500 nm의 1차 입자 크기 평균,  $10-40 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $10-26 \text{ m}^2/\text{g}$ , 보다 바람직하게는  $10-23 \text{ m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는  $10-20 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75-2.00 \text{ cc/g}$ , 바람직하게는  $0.80-1.80 \text{ cc/g}$ , 보다 바람직하게는  $0.85-1.65 \text{ cc/g}$ , 보다 바람직하게는  $0.90-1.50 \text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피, 및  $60-120 \text{ cc/100g}$ , 바람직하게는  $60-110 \text{ cc/100g}$ , 보다 바람직하게는  $60-100 \text{ cc/100g}$ , 가장 바람직하게는  $60-90 \text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 특징으로 하는 침강 실리카.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  $10-35 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $20-30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 표면적을 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,  $0.40-0.80 \text{ g/cm}^3$ , 바람직하게는  $0.48-0.75 \text{ g/cm}^3$ 의 팩 밀도를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 18 mg 손실/100,000 회전 미만, 바람직하게는 3 내지 18 mg 손실/100,000 회전의 아인레너 값을 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 3% 미만, 바람직하게는 1% 미만, 보다 바람직하게는 0% 내지 0.5%의 C-함량을 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 90 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10-26 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75-2.00 \text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60-120 \text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 80 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10-30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.80-1.80 \text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $70-110 \text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 90 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10-26 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.80-1.80 \text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $70-110 \text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 100 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10-23 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75-2.00 \text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60-120 \text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 80 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10-30 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.85-1.65 \text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60-100 \text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 100 nm 초과와 1차 입자 크기 평균, 10-23 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적, 0.85-1.65 cc/g의 총 수는 관입 부피 및 60-100 cc/100g의 오일 흡수를 갖는 침강 실리카.

#### 청구항 12

(a) 산 및 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 첨가 속도 V1 및 온도 70-96℃에서 교반하면서 액체 매질에 연속적으로 공급하여 실리카 입자를 형성하는 단계,

(b) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산의 공급을 중단한 다음, 온도를 90 내지 100℃, 바람직하게는 94 내지 96℃로 교반하면서 증가시키는 단계,

(c) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산을 교반하면서 첨가하는 단계로서, 여기서 실리케이트 첨가 속도는 실리케이트 첨가 속도 V1의 1 내지 40%, 바람직하게는 1 내지 30%, 보다 바람직하게는 2 내지 10%, 보다 바람직하게는 3 내지 5%이고, 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가 동안 산 속도를 조정함으로써 pH 값은 9.0 내지 10.0, 바람직하게는 9.5 내지 9.9, 보다 바람직하게는 9.6 내지 9.8로 일정하게 유지되는 것인 단계,

(d) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가를 중단하고, 5.0 내지 7.0, 바람직하게는 5.5 내지 6.5의 pH에 도달할 때까지 교반하면서 산을 첨가하는 단계

를 포함하는 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 단계 (d)의 실리카를 여과하고 (e), 분무 건조기에서 건조하는 (f) 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 단계 (f)의 실리카를 밀링하는 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 15

제12항에 있어서, 단계 (a)에서의 액체 매질이 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 물인 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 16

제12항에 있어서, 단계 (a)에서의 온도 범위가 70 내지 95℃, 바람직하게는 70 내지 90℃, 보다 바람직하게는 80 내지 90℃인 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 17

제12항에 있어서, 단계 (c)의 기간이 100 내지 500 분, 바람직하게는 150 내지 300 분인 침강 실리카의 제조 방법.

#### 청구항 18

화장품, 케이킹-방지 자유/유동, 식품, 담체 적용, 세치제 및 구강세정제에서의 제1항의 침강 실리카의 용도.

#### 청구항 19

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 침강 실리카를 포함하는 세치제 조성물.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 개시내용은 일반적으로 침강 실리카, 및 그의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 다공성 침강 실리카는 전형적으로 알칼리성 실리케이트 용액, 예를 들어 소듐 실리케이트와 무기 산의 반응에 의해 제조된다. 상업적으로, 황산이 주로 사용되지만, 다른 산, 예컨대 염산이 또한 적용될 수 있다. 산 및 소듐 실리케이트 용액은 물에 교반하면서 동시에 첨가된다. 침강 실리카는 중화 반응 및 부산물 나트륨 염 (소듐 술페이트)의 생성에 의해 이 분산액으로부터 실리카가 침강될 때 발생한다. 침강 실리카는 1차 (또는 최종) 콜로이드성 실리카 입자의 집합체 (2차 입자)로 이루어진다. 1차 입자는 대부분 구형이고, 통상적으로 5 내지 50 nm 범위의 직경을 갖는다. 집합체 내의 1차 입자는 실록산 결합의 형성에 의해 서로 공유 결합된다. 집합체는 이들 1차 입자의 3차원 클러스터이다. 집합체는 최대 500 nm의 직경을 갖는다. 집합체는 제조 공정 동안 거대 겔 네트워크에 화학적으로 연결되지 않는다. 응집체 자체는 밀링 전에 그의 표면 상의 실란올 기 사이의 수소 결합의 형성에 의해 직경이 최대 100  $\mu\text{m}$ 인 보다 큰 응집체에 물리적으로 연결될 수 있다. 중앙 응집체 크기는 (밀링 전에) 직경이 약 20-50  $\mu\text{m}$ 이다. 이들 침강 실리카 입자의 다공도 및 표면적은 1차 입자의 크기 및 이들이 집합 및 응집하는 방법에 따라 달라진다. 세공은 1차 입자와 집합체 사이의 공간에 의해 형성된다. 상업적 침강 실리카의 전형적인 표면적은 5-800  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 이들은 분말로서 판매된다. 이들 다공성 분말의 중량의 척도인 탭핑 밀도는 50-500  $\text{kg}/\text{m}^3$ 의 범위이다. 이들은 약 175-320 g/100 g의 높은 흡수 용량을 갖는다.
- [0003] 미국 특허 제8,597,425호는 10-80 nm의 1차 입자 크기를 갖는 다공성 침강 실리카가 고무 및 타이어, 배터리 분리막, 블로킹방지제, 잉크 및 페인트용 소광제, 농업 제품 및 사료용 담체, 코팅 물질, 인쇄 잉크, 소화기 분말, 플라스틱, 비-충격 인쇄 부문, 종이 펄프, 또는 개인 관리 부문에서의 물품을 포함한 적용에 유용하다고 보고하고 있다.
- [0004] 문헌 [J. Soc Cosmet. Chem August 1978, 29, 497-521]에서, 12-51 nm의 1차 입자 크기를 갖는 침강 실리카가 치약을 비롯한 화장품 적용에 유용하다고 보고되었다.
- [0005] 담체 및 케이킹방지-자유 유동 첨가제로서 식품 및 사료 적용에 유용한 시판 제품 시페르나트 22(SIPERNAT 22)는 18 nm의 1차 입자 크기를 갖는 것으로 보고되어 있다 (Degussa literature No. 64, Physiological Behavior of highly dispersed Oxides of Silicon, Aluminum and Titanium 1978, page 26-27).
- [0006] 미국 특허 제6,946,119호에는 실리카 미립자에 대해 1-50  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 제공하기에 효과적인 양으로 존재하는 활성 침강 무정형 실리카 물질을 포함하는, 표면 침착을 지지하는 1-100 마이크로미터의 중앙 직경을 갖는 실리카 입자를 포함하는 실리카 미립자를 포함하는 침강 실리카 생성물이 개시되어 있다. 침강 실리카는 구강 관리 적용에 사용된다.
- [0007] 미국 특허 제7,255,852호에는 다공성 표면을 갖는 실리카 생성물 입자를 포함하는 침강 실리카가 기재되어 있으며, 상기 실리카 입자는 수은 관입에 의해 측정시 500Å초과의 직경을 갖는 모든 세공에 대한 누적 표면적이 8  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이고, BET 비표면적이 대략 20  $\text{m}^2/\text{g}$  미만이고, 백분율 세틸피리디늄 클로라이드 (%CPC) 상용성이 55% 초과이다. 침강 실리카는 구강 관리 적용에 사용된다.
- [0008] 미국 특허 제7,438,895호는 그 위에 침강 실리카의 코팅을 갖는 연마 침강 실리카 물질을 개시하며, 여기서 상기 침강 실리카의 코팅은 그것이 적용되는 물질보다 더 치밀하고, 여기서 상기 코팅된 침강 실리카 물질은 5.5 내지 8 마이크로미터의 중앙 입자 크기, 최대 약 2.4  $\text{m}^2/\text{g}$ 의, 500Å 초과의 직경을 갖는 세공에 대한 세공 면적, 및 적어도 90%의, 상기 물질의 140° F에서의 7일 동안의 에이징 후의 세틸피리디늄 클로라이드 상용성의 백분율을 나타낸다.
- [0009] U.S 20080160053에는 연마 실리카 물질의 제조 방법이 기재되어 있으며, 여기서 상기 방법은 하기 순차적 단계를 포함한다: 고전단 혼합 조건 하에, 제1 양의 실리케이트 및 제1 양의 산을 함께, 임의로 제1 양의 실리케이트의 건조 중량과 비교하여 중량 기준 5 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 적어도 1종의 전해질의 존재 하에, 반응시켜 제1 실리카 물질을 형성하는 단계; 및 상기 제1 실리카 물질의 존재 하에, 임의로 제2 양의 실리케이트 및 제2 양의 산을 함께, 임의로 제2 양의 실리케이트의 건조 중량과 비교하여 중량 기준 5 내지 25 중량%의 양으로 존재하는 적어도 1종의 전해질의 존재 하에 반응시켜 상기 제1 실리카 물질의 표면 상에 치밀한 상 코팅을 형성함으로써 실리카-코팅된 실리카 물질을 형성하는 단계; 여기서 상기 적어도 1종의 전해질은 상기 단계 "a" 또는 "b" 중 어느 하나에 존재하거나 또는 단계 둘 다 동안 존재하고, 여기서 상기 단계 "b"는 임의로 고전단 혼합 조건 하에 수행된다.

- [0010] 미국 특허 제10,328,002호는 약 0.1 내지 약  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 BET 표면적; 약 35 내지 약  $55 \text{ lb/ft}^3$  범위의 팩 밀도; 약 8 내지 약 25 mg 손실/100,000 회전 범위의 아인레너(Einlehner) 연마도 값; 약 0.4-1.2 cc/g 범위의 총 수은 관입 세공 부피; 및 약 70 내지 약 99% 범위의 주석 상용성을 포함하는 것을 특징으로 하는 침강 실리카 입자를 포함하는 연마제를 포함하며, 여기서 연마제는 대략 1000 옹스트롬 이상의 크기의 큰 세공을 포함하고, 대략 500-1000 옹스트롬 미만의 크기의 작은 세공이 결여된 것인 세치제 조성물을 개시한다.
- [0011] WO 2018114280에는 약 0.1 내지 약  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 BET 표면적; 약 35 내지 약  $55 \text{ lb/ft}^3$  범위의 팩 밀도; 약 8 내지 약 25 mg 손실/100,000 회전 범위의 아인레너 연마도 값; 약 0.7 내지 약 1.2 cc/g 범위의 총 수은 관입 세공 부피; 및 (v) 약 70 내지 약 99% 범위의 주석 상용성을 갖는 실리카 입자가 기재되어 있다.
- [0012] U.S. 20190374448은 결합제; 계면활성제; 약 4 내지 약  $25 \text{ }\mu\text{m}$  범위의 d50 중앙 입자 크기, 0 내지 약  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 BET 표면적, 및 약 0.2 내지 약 1.5 cc/g 범위의 총 수은 관입 세공 부피를 포함하는 실리카 입자를 포함하는 치약 조성물을 개시한다.
- [0013] WO 2019238777에는 (i) 약 8 내지 약  $20 \text{ }\mu\text{m}$  범위의 d50 중앙 입자 크기; (ii) 약 0.9 이상의 구형도 계수 (S80); (iii) 약 0.1 내지 약  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  범위의 BET 표면적; (iv) 약 0.35 내지 약 0.8 cc/g 범위의 총 수은 관입 세공 부피; 및 (v) 약 3 내지 약 7 중량% 범위의 강열 감량 (LOI)을 특징으로 하는 실리카 입자가 기재되어 있다.
- [0014] 세정 및 연마의 정확한 균형을 제공하면서 성분과의 상용성을 제공하는 침강 실리카의 능력은 치약 제제에서 중요하다. 선행 기술 중 어느 것도 CPC 및 BAC와 같은 다른 성분과의 상용성의 결여, 및 향미 상용성의 문제를 다루지 않고, 동시에 정상 범위에서 PCR (80-110) 및 RDA (100-220) 값을 달성하지 않는다.

## 발명의 내용

- [0015] 요약
- [0016] 본 발명의 발명자들은 높은 1차 입자 크기를 갖는 실리카가 구강 관리 적용에서 CPC, BAC 및/또는 향미제와의 높은 상용성을, 현행 실리카 세정제의 범위에서 허용되는 PCR/RDA 값으로 유도할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0017] 따라서, 본 발명의 대상은 80 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 보다 바람직하게는 100 nm 초과, 보다 더 바람직하게는 110 nm 초과, 가장 바람직하게는 120 nm 내지 500 nm의 1차 입자 크기 평균,  $10\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $10\text{-}26 \text{ m}^2/\text{g}$ , 보다 바람직하게는  $10\text{-}23 \text{ m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는  $10\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적, 0.75-2.00 cc/g, 바람직하게는 0.80-1.80 cc/g, 보다 바람직하게는 0.85-1.65 cc/g, 보다 바람직하게는 0.90-1.50 cc/g의 총 수은 관입 부피 및 60-120 cc/100g, 바람직하게는 60-110 cc/100g, 보다 바람직하게는 60-100 cc/100g, 가장 바람직하게는 60-90 cc/100g의 오일 흡수를 특징으로 하는 침강 실리카이다.
- [0018] 본 발명의 대상은 또한
- [0019] (a) 산 및 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트를 실리케이트 첨가 속도 V1 및 온도 70-96°C에서 교반하면서 액체 매질에 연속적으로 공급하여 실리카 입자를 형성하는 단계,
- [0020] (b) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산의 공급을 중단한 다음, 교반하면서 온도를 90 내지 100°C, 바람직하게는 94 내지 96°C로 증가시키는 단계,
- [0021] (c) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산을 교반하면서 첨가하는 단계로서, 여기서 실리케이트 첨가 속도는 실리케이트 첨가 속도 V1의 1 내지 40%, 바람직하게는 1 내지 30%, 보다 바람직하게는 2 내지 10%, 보다 바람직하게는 3 내지 5%이고, 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가 동안 산 속도를 조정함으로써 pH 값은 9.0 내지 10.0, 바람직하게는 9.5 내지 9.9, 보다 바람직하게는 9.6 내지 9.8로 일정하게 유지되는 것인 단계,
- [0022] (d) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가를 중단하고, 5.0 내지 7.0, 바람직하게는 5.5 내지 6.5의 pH에 도달할 때까지 교반하면서 산을 첨가하는 단계
- [0023] 를 포함하는 방법이다.
- [0024] 본 발명의 추가의 대상은 화장품, 케이크방지 자유/유동, 식품, 담체 적용, 세치제 및 구강세정제에서의 본 발

명의 실리카의 용도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 침강 실리카는 80 nm 초과, 바람직하게는 90 nm 초과, 보다 바람직하게는 100 nm 초과, 보다 더 바람직하게는 110 nm 초과, 가장 바람직하게는 120 nm 내지 500 nm의 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}40\text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $10\text{--}26\text{ m}^2/\text{g}$ , 보다 바람직하게는  $10\text{--}23\text{ m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는  $10\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75\text{--}2.00\text{ cc/g}$ , 바람직하게는  $0.80\text{--}1.80\text{ cc/g}$ , 보다 바람직하게는  $0.85\text{--}1.65\text{ cc/g}$ , 보다 바람직하게는  $0.90\text{--}1.50\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}120\text{ cc/100g}$ , 바람직하게는  $60\text{--}110\text{ cc/100g}$ , 보다 바람직하게는  $60\text{--}100\text{ cc/100g}$ , 가장 바람직하게는  $60\text{--}90\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 갖는다.
- [0026] 본 발명의 실리카는 높은 1차 입자 크기를 갖는다.
- [0027] 본 발명에 따른 침강 실리카는  $10\text{--}35\text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는  $20\text{--}30\text{ m}^2/\text{g}$ 의 CTAB 표면적을 가질 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 침강 실리카는  $0.40\text{--}0.80\text{ g/cm}^3$ , 바람직하게는  $0.48\text{--}0.75\text{ g/cm}^3$ 의 팩 밀도를 가질 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 침강 실리카는 18 mg 손실/100,000 회전 미만, 바람직하게는 3 내지 18 mg 손실/100,000 회전의 아인레너(Einlehner) 값을 가질 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 실리카의 C-함량은 3% 미만, 바람직하게는 1% 미만, 보다 바람직하게는 0% 내지 0.5%, 가장 바람직하게는 0% 내지 0.1%일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 침강 실리카는 90 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}26\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75\text{--}2.00\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}120\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 침강 실리카는 80 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}30\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.80\text{--}1.80\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $70\text{--}110\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 침강 실리카는 90 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}26\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.80\text{--}1.80\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $70\text{--}110\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 침강 실리카는 100 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}23\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75\text{--}2.00\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}120\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 침강 실리카는 80 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}30\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.85\text{--}1.65\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}100\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 침강 실리카는 100 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}23\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.85\text{--}1.65\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}100\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 침강 실리카는 120-500 nm의 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.75\text{--}2.00\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}120\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 침강 실리카는 80 nm 초과, 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}30\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.90\text{--}1.50\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}90\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 침강 실리카는 120-500 nm의 1차 입자 크기 평균,  $10\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적,  $0.90\text{--}1.50\text{ cc/g}$ 의 총 수은 관입 부피 및  $60\text{--}90\text{ cc/100g}$ 의 오일 흡수를 가질 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 방법은 적어도 4 단계를 포함한다:
- [0041] (a) 산 및 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트를 액체 매질에 실리케이트 첨가 속도 V1 및  $70\text{--}96^\circ\text{C}$ 의 온도에서 교반하면서 연속적으로 공급하여 실리카 입자를 형성하는 단계
- [0042] (b) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산의 공급을 중단한 다음, 교반하면서 온도를

90 내지 100℃, 바람직하게는 94 내지 96℃로 증가시키는 단계,

- [0043] (c) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 산을 교반하면서 첨가하는 단계로서, 여기서 실리케이트 첨가 속도는 실리케이트 첨가 속도 V1의 1 내지 40%, 바람직하게는 5 내지 30%, 보다 바람직하게는 7 내지 25%, 보다 바람직하게는 10 내지 20%이고, 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가 동안 산 속도를 조정함으로써 pH 값은 9.0 내지 10.0, 바람직하게는 9.5 내지 9.9, 보다 바람직하게는 9.6 내지 9.8로 일정하게 유지되는 것인 단계,
- [0044] (d) 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 첨가를 중단하고, 5.0 내지 7.0, 바람직하게는 5.5 내지 6.5의 pH에 도달할 때까지 교반하면서 산을 첨가하는 단계.
- [0045] 단계 (d)의 실리카는 예를 들어 필터 프레스에서 여과될 수 있다 (e).
- [0046] 단계 (e)의 실리카는, 예를 들어 분무 건조기에서 건조될 수 있다 (f).
- [0047] 단계 (f)의 실리카는 밀링될 수 있다.
- [0048] 바람직하게는 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트의 총 부피의 35-65%가 단계 (a) 동안 첨가된다.
- [0049] 단계 (a)에서의 액체 매질은 알칼리 금속 실리케이트 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 물일 수 있다.
- [0050] 단계 (a)에서의 온도 범위는 70 내지 95℃, 바람직하게는 70 내지 90℃, 보다 바람직하게는 80 내지 90℃일 수 있다.
- [0051] 단계 (a)에서의 산 속도는 pH를 8.5-10.5, 보다 바람직하게는 9.5-10.2로 유지하기에 충분할 수 있다.
- [0052] 단계 (c)에서의 실리케이트 속도는 단계 (a)에서의 속도의 5-30%, 보다 바람직하게는 10-20%로 느려질 수 있다.
- [0053] 단계 (a) 및 (c)에서의 알칼리 금속 실리케이트는 소듐 실리케이트일 수 있다.
- [0054] 단계 (c)에서의 실리케이트 첨가 속도는 이 단계에서 첨가된 실리케이트 %/hr이 배치 동안 첨가된 실리케이트의 총량을 기준으로 30 %/hr 미만, 바람직하게는 15-25 %/hr이도록 조정될 수 있다. 첨가된 실리케이트 %/hr은: 단계 (c)에서 사용된 실리케이트의 부피 / 단계 (c)의 시간 (시간) / 단계 (a) 및 단계 (c)에서 사용된 실리케이트의 부피 \*100으로 계산된다.
- [0055] 단계 (a), (c) 및 (d)에서의 산은 황산일 수 있다.
- [0056] 단계 (c)에 대한 기간은 100 내지 500분, 바람직하게는 150 내지 300분일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 침강 실리카는 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 침강 실리카는 화장품, 케이킹방지 자유/유동, 식품, 담체 적용, 세치제 및 구강세정제에 사용될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 침강 실리카는 구강 관리 적용에서 세틸피리디늄 클로라이드 (CPC), 벤즈알코늄 클로라이드 (BAC) 및 향미제와 개선된 상용성을 갖는다.
- [0060] 실시예
- [0061] SEM에 의한 1차 입자 크기 평균
- [0062] 영상을 50,000배의 배율로 주사 전자 현미경검사에 의해 촬영하였다. 영상을 백금으로 스퍼터링하고 주의를 기울여, 스퍼터링이 입자 표면의 텍스처화를 유발하지 않도록 하는데, 이는 이것이 1차 구조로 오인될 수 있기 때문이다. 영상은 전체 샘플을 대표해야 하고 최소 30개의 입자를 함유해야 한다. 이어서, 1차 입자를 측정하였다. 입자가 완전히 둥글지 않은 경우, 각각의 입자에 걸쳐 최소 직경을 사용하였다. 완전히 관찰될 수 없는 영상의 가장자리 상에 있는 입자는 사용되지 않아야 한다. 이어서, 평균 및 중앙값을 데이터 세트에 기초하여 계산하였다.
- [0063] 탄소 함량
- [0064] 탄소 함량을 LECO SC832 탄소/황 분석기 상에서 측정하였다.

- [0065] 명도
- [0066] 실리카 샘플을 매끄러운 표면 펠릿으로 압착하고, 테크니딘 브라이트미터(Technidyne Brightmeter) S-5/BC를 사용하여 분석하였다. 이 기기는 샘플이 45°의 각도로 조명되고 반사광이 0°에서 관찰되는 이중 빔 광학 시스템을 갖는다. 이는 TAPPI 시험 방법 T452 및 T646, 및 ASTM 표준 D985에 따른다. 분말화된 물질을 충분한 압력으로 약 1 cm 펠릿으로 압착하여 매끄럽고, 느슨한 입자 또는 광택이 없는 펠릿 표면을 제공하였다.
- [0067] 수분
- [0068] 실리카를 105℃에서 2시간 동안 가열함으로써 수분을 결정하였다.
- [0069] BET 표면적
- [0070] 본 발명의 실리카의 BET 표면적은 미립자 물질, 예컨대 실리카 및 실리케이트 물질 분야에 공지된 문헌 [Brunaur et al., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)]의 BET 질소 흡착법에 의해 마이크로메트릭스 트라이스타(Micromeritics TriStar) 3020 기기로 결정되었다.
- [0071] 오일 흡수
- [0072] 오일 흡수 값은 아마인유를 사용하여 ASTM D281에 기재된 립-아웃 방법에 따라 결정하였다 (입자 100 g당 흡수된 오일 cc). 일반적으로, 보다 높은 오일 흡수 수준은 보다 높은 구조 입자를 나타내는 반면, 보다 낮은 값은 전형적으로 보다 낮은 구조 입자를 나타낸다.
- [0073] 총 수은 관입 부피
- [0074] 수은 관입 부피 또는 총 세공 부피 (Hg)를 마이크로메리틱스 오토포어(Micromeritics AutoPore) IV 9520 (또는 마이크로메리틱스 오토포어 V 9620) 장치를 사용하여 수은 세공측정법에 의해 측정하였다. 세공 직경은 130°과 등가의 접촉각 세타 ( $\Theta$ ) 및 484 다인/cm과 등가의 표면 장력 감마를 사용하여 워시번(Washburn) 방정식에 의해 계산하였다. 수은을 압력에 의해 입자의 공극 내로 밀어넣고, 샘플의 그램당 관입된 수은의 부피를 각각의 압력 설정에서 계산하였다. 본원에서 표현된 총 세공 부피는 진공 내지 60,000 psi의 압력에서 관입된 수은의 누적 부피를 나타낸다. 각각의 압력 설정에서의 부피 증분 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )을 압력 설정 증분에 상응하는 세공 반경 또는 직경에 대해 플롯팅하였다. 관입 부피 대 세공 반경 또는 직경 곡선에서의 피크는 세공 크기 분포에서의 모드에 상응하고, 샘플에서 가장 흔한 세공 크기를 확인한다. 구체적으로, 5 mL 밸브 및 약 1.1 mL의 스템 부피를 갖는 분말 침입도계에서 25-90%의 스템 부피를 달성하도록 샘플 크기를 조정하였다. 샘플을 50  $\mu\text{m}$ 의 Hg의 압력으로 배기시키고, 5분 동안 유지하였다. 수은은 각각의 데이터 수집 지점에서 10초 평형 시간으로 4.0 내지 60,000 psi의 세공을 채웠다. 상기 기재된 바와 같은 총 세공 부피는 개별 입자 내의 세공 구조로부터 생성된 입자내 다공도, 뿐만 아니라 압력 하에 패킹된 입자의 틈새 간격으로부터 형성된 입자간 다공도로부터 부피를 포착한다. 제조된 무정형 실리카의 실제 입자내 다공도 조사를 보다 잘 분리하고 측정하기 위해, <0.11  $\mu\text{m}$ 의 세공 부피를 사용할 수 있다.
- [0075] 아인레너
- [0076] 아인레너 AT-1000 아브라더(Abrader)를 하기와 같이 사용하였다: (1) 미리 세정하고 건조시킨 포드리니어(Fourdrinier) 황동 와이어 스크린을 이어서 칭량하고, 고정된 시간 동안 10% 수성 실리카 현탁액, 구체적으로 탈이온수 900g 중의 샘플 100g의 작용에 노출시키고; (2) 이어서, 연마된 양을 100,000 회전 당 포드리니어 와이어 스크린으로부터 손실된 황동 밀리그램으로서 결정하였다. 손실 mg 단위로 측정된 결과는 10% 황동 아인레너(BE) 연마도 값으로서 특징화되었다.
- [0077] CTAB 표면적
- [0078] 본원에 개시된 CTAB 표면적은 실리카 표면 상의 CTAB (세틸트리메틸암모늄 브로마이드)의 흡수에 의해 결정되었고, 잉여량 원심분리에 의해 분리되었고, 계면활성제 전극을 사용하여 소듐 라우릴 술페이트로 적정하여 양을 결정하였다. 구체적으로, 약 0.5 그램의 실리카 입자를 100 mL CTAB 용액 (5.5 g/L)을 갖는 250-mL 비커에 넣고, 전기 교반 플레이트 상에서 1시간 동안 혼합한 다음, 10,000 RPM으로 30분 동안 원심분리하였다. 10% 트리톤 X-100 1 mL를 100-mL 비커 내의 투명한 상청액 5 mL에 첨가하였다. pH를 0.1 N HCl을 사용하여 3-3.5로 조정하고, 시편을 계면활성제 전극 (브링크만(Brinkmann) SUR1501-DL)을 사용하여 0.01 M 소듐 라우릴 술페이트로 적정하여 종점을 결정하였다.

- [0079] 입자 크기
- [0080] 본 발명의 실리카의 입자 크기의 측정은 산란된 레이저 광의 각도를 통해 호리바(HORIBA) 레이저 산란 건조 입자 크기 분포 분석기 LA-960 상에서 수행하였다.
- [0081] 물 보정된 AbC 값
- [0082] 물 흡수 값은 C.W. 브라벤더 인스트루먼츠, 인크.(C.W. Brabender Instruments, Inc.)로부터의 흡수계 "C" 토크 레오미터로 결정하였다. 실리카 샘플 컵의 대략 1/3을 흡수계의 혼합 챔버로 옮기고, 150 RPM으로 혼합하였다. 이어서, 물을 6 mL/분의 속도로 첨가하고, 분말을 혼합하는데 필요한 토르크를 기록하였다. 물이 분말에 의해 흡수됨에 따라, 분말이 자유-유동에서 페이스트로 변환되어 토르크가 최대에 도달하였다. 이어서, 최대 토르크에 도달하였을 때 첨가된 물의 총 부피를 100 g의 분말에 의해 흡수될 수 있는 물의 양에 대해 표준화하였다. 분말을 입수한 그대로의 기준 (이전에 건조되지 않음)으로 사용하였기 때문에, 분말의 자유 수분 값을 사용하여 하기 식에 의해 "수분 보정된 물 AbC 값"을 계산하였다.
- $$\text{물 보정된 AbC 값} = \frac{\text{물 흡수(cc)} + \% \text{수분}}{(\text{100(g)} - \% \text{수분}) / \text{100}}$$
- [0083]
- [0084] 5 중량% pH
- [0085] 5% pH를 5.0 g의 샘플로 가장 가까운 0.1g까지 칭량하고, 칭량된 샘플을 250mL 비커로 옮김으로써 측정하였다. 탈이온수 95mL를 첨가하고, 샘플을 5분 동안 교반하였다. 이어서, 샘플을 교반하면서 pH 미터로 pH를 측정하였다.
- [0086] 팩 밀도 및 푸어 밀도
- [0087] 20.0g의 샘플을 편평한 고무 바닥을 갖는 250 mL 눈금 실린더에 넣음으로써 팩 밀도 및 푸어 밀도를 측정하였다. 초기 부피를 기록하고, 이를 사용된 샘플의 중량으로 나눔으로써 푸어 밀도를 계산하는데 사용하였다. 이어서, 실린더를 탭 밀도 기계 상에 놓고, 여기서 이를 캠 상에서 특정 RPM으로 회전시켰다. 캠은 샘플 부피가 일정해질 때까지, 전형적으로 15분 동안, 실린더를 초당 1회 5.715 cm의 거리로 상승 및 강하시키도록 설계되었다. 이 최종 부피를 기록하고, 이를 사용된 샘플의 중량으로 나눔으로써 패킹 밀도를 계산하는데 사용하였다.
- [0088] 실시예 1A: (본 발명의 실시예)
- [0089] 383 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 957 mL의 물을 7 L 실험실 크기의 반응기에 첨가하고, 프로펠러 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기로 350 RPM으로 교반하면서 85°C로 가열하였다. 85°C에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 39.0 mL/분 및 16.4 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95°C로 가열하였다. 95°C에 도달하면, 추가 150분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL)를 10.2 mL/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/mL)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 150분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 5.1 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14L로 세척하고, 105°C에서 밤새 건조시켰다.
- [0090] 실시예 1B: (본 발명의 실시예)
- [0091] 273 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 681 mL의 물을 7 L 실험실 크기의 반응기에 첨가하고, 프로펠러 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기로 350 RPM으로 교반하면서 85°C로 가열하였다. 85°C에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 27.7 mL/분 및 11.7 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95°C로 가열하였다. 95°C에 도달하면, 추가 210분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL)를 10.7 mL/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/mL)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 210분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 5.1 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14L로 세척하고, 105°C에서 밤새 건조시켰다.
- [0092] 실시예 1C: (본 발명의 실시예)

[0093] 273 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 681 mL의 물을 7 L 실험실 크기의 반응기에 첨가하고, 프로펠러 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기로 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 43.8 mL/분 및 18.4 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95℃로 가열하였다. 95℃에 도달하면, 추가 120분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL)를 9.8 mL/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/mL)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 120분 경과한 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 4.7 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14L로 세척하고, 105℃에서 밤새 건조시켰다.

[0094] 실시예 2A: (본 발명의 실시예)

[0095] 320 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 824 mL의 물을 7 L 실험실 크기의 반응기에 첨가하고, 프로펠러 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기로 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 33.8 mL/분 및 15.1 mL/분의 속도로 47분 동안 동시에 첨가하였다. 47분 경과 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95℃로 가열하였다. 95℃에 도달하면, 추가 150분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL)를 10.4 mL/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/mL)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 150분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 5.0 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14L로 세척하고, 105℃에서 밤새 건조시켰다.

[0096] 표 1은 실시예의 분석 값을 나타낸다.

[0097] 표 1

| 실시예 | 1차 입자 크기 평균, SEM (nm) | 1차 입자 크기 중앙값, SEM (nm) | 계수된 입자의 수 | 총 Hg 관입 부피 (cc/g) | 기공 < 1μm에 대한 HgI 기공 부피 (cc/g) | BET SA (m <sup>2</sup> /g) | CTAB SA (m <sup>2</sup> /g) |
|-----|-----------------------|------------------------|-----------|-------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1A  | 120                   | 110                    | 51        | 1.68              | 1.29                          | 20                         | 21                          |
| 1B  | 145                   | 100                    | 38        | 0.93              | 0.43                          | 11                         | 10                          |
| 1C  | 150                   | 115                    | 38        | 0.78              | 0.36                          | 38                         | 14                          |
| 2A  | 113                   | 100                    | 50        | 1.35              | 0.74                          | 17                         | 16                          |

[0098]

[0099] 비교 실시예 5A:

[0100] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고, 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 25.3 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 25.3 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0101] 비교 실시예 5B:

[0102] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고, 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 21.6 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 21.6 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0103] 비교 실시예 5C:

[0104] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고, 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 29.2 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 29.2 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0105] 비교 실시예 5D:

[0106] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고, 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 29.2 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 29.2 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0107] 비교 실시예 5E:

[0108] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고, 350 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 19.1 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 19.1 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0109] 표 2는 실시예의 분석 값을 나타낸다-

[0110] 표 2

| 실시예 | 유백광 시간<br>(min) | 1차 입자 크기<br>평균, SEM<br>(nm) | 총 Hg 관입 부피<br>(cc/g) | BET SA<br>(m <sup>2</sup> /g) | CTAB SA<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-----|-----------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 5A  | 15              | 20                          | 2.87                 | 62                            | 61                             |
| 5B  | 25              | 60                          | 2.73                 | 217                           | 47                             |
| 5C  | 11              | 10                          | 2.62                 | 58                            | 52                             |
| 5D  | 26              | 50                          | 2.96                 | 272                           | 66                             |
| 5E  | 33              | 60                          | 2.75                 | 46                            | 55                             |

[0111]

[0112] 비교 실시예 6A

[0113] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 21.6 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 21.6 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0114] 비교 실시예 6B

[0115] 594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 85℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 90℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 85℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 21.6 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 21.6 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

비교 실시예 6C

594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 90℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 95℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 90℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 21.6 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 21.6 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

표 3은 실시예의 분석 값을 나타낸다

표 3

| 실시예 | 반응 온도 (°C) | 유백광 시간 (min) | 1 차 입자 크기 평균, SEM (nm) | 총 Hg 관입 부피 (cc/g) | BET SA (m <sup>2</sup> /g) | CTAB SA (m <sup>2</sup> /g) |
|-----|------------|--------------|------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 6A  | 80         | 24           | 20                     | 2.14              | 62                         | 47                          |
| 6B  | 90         | 20           | 25                     | 2.96              | 52                         | 52                          |
| 6C  | 95         | 18           | 50                     | 2.00              | 39                         | 38                          |

비교 실시예 7A:

594 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1483 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고, 650 RPM으로 교반하면서 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 60.4 mL/분 및 25.4 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 25.4 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

표 4는 실시예의 분석 값을 나타낸다.

표 4

| 실시예 | 1 차 입자 크기 평균, SEM (nm) | 총 Hg 관입 부피 (cc/g) | BET SA(m <sup>2</sup> /g) | CTAB SA (m <sup>2</sup> /g) |
|-----|------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 7A  | 40                     | 2.12              | 29                        | 23                          |

비교 실시예 8A

510 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1310 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 53.7 mL/분 및 24.0 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 24.0 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

비교 실시예 8B

510 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1310 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 53.7 mL/분 및 27.5 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 27.5 mL/분의 속도로 계속하여 pH를

pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0130] 비교 실시예 8C

[0131] 510 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1310 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 53.7 mL/분 및 20.4 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 20.4 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0132] 비교 실시예 8D

[0133] 510 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1310 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 53.7 mL/분 및 19.2 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 19.2 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0134] 비교 실시예 8E

[0135] 510 mL의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 1310 mL의 물을 7 L 반응기에 첨가하고 350 RPM으로 교반하면서 80℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 53.7 mL/분 및 18.0 mL/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 18.0 mL/분의 속도로 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, 물 14 L로 세척하고, 밤새 오븐 건조시켰다.

[0136] 표 5는 실시예의 분석 값을 나타낸다

[0137] 표 5

| 실시예 | 유백광 시간<br>(min) | 1 차 입자<br>크기 평균,<br>SEM (nm) | 총 Hg 관입 부피<br>(cc/g) | BET SA<br>(m <sup>2</sup> /g) | CTAB SA<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-----|-----------------|------------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 8A  | 14              | 40                           | 2.45                 | 49                            | 43                             |
| 8B  | 11              | 15                           | 2.48                 | 58                            | 51                             |
| 8C  | 20              | 50                           | 2.45                 | 52                            | 36                             |
| 8D  | 20              | 40                           | 2.63                 | 54                            | 33                             |
| 8E  | 25              | 70                           | 2.54                 | 47                            | 35                             |

[0138]

[0139] 실시예 10A: (본 발명의 실시예)

[0140] 62 L의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 154 L의 물을 1200 L 반응기에 첨가하고, 80 RPM으로 교반하면서 80 L/분으로 재순환 하에 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 6.27 L/분 및 2.24 L/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95℃로 가열하였다. 95℃에 도달하면, 추가 150분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨)를 1.63 L/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/mL)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 150분이 경과한 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 0.82 mL/분의 속도로 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, <1500 μS의 전도도까지 세척하고, 5%의 표적 수분으로 분무 건조시키고, 대략 10 μm의 입자 크기로 밀링하였다.

[0141] 실시예 10B: (본 발명의 실시예)

[0142] 53 L의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 133 L의 물을 1200 L 반응기에 첨가하고, 80

RPM으로의 교반하면서 80 L/분으로 재순환 하에 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/ml, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 5.42 L/분 및 1.82 L/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과한 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95℃로 가열하였다. 95℃에 도달하면, 추가 180분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨)를 1.63 L/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/ml)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 180분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 0.82 mL/분의 속도로 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, <1500  $\mu$ S의 전도도까지 세척하고, 5%의 표적 수분으로 분무 건조시키고, 대략 10  $\mu$ m의 입자 크기로 밀링하였다.

실시예 10C: (본 발명의 실시예)

44 L의 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨) 및 115 L의 물을 1200 L 반응기에 첨가하고, 80 RPM으로의 교반하면서 80 L/분으로의 재순환 하에 85℃로 가열하였다. 85℃에 도달하면, 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/ml, 80℃로 가열됨) 및 황산 (1.121g/mL)을 각각 4.48 L/분 및 1.51 L/분의 속도로 38분 동안 동시에 첨가하였다. 38분 경과 후, 소듐 실리케이트 및 황산의 유동을 멈추고, 반응 혼합물을 95℃로 가열하였다. 95℃에 도달하면, 추가 210분 동안 소듐 실리케이트 (2.65 MR, 1.193g/mL, 80℃로 가열됨)를 1.73 L/분으로 첨가하고, 황산 (1.121 g/ml)을 pH 9.6 (+/- 0.1)을 유지하기에 충분한 속도로 첨가하였다. 추가 210분 경과 후, 소듐 실리케이트의 유동을 멈추고, 0.82 mL/분의 속도로 황산 (1.121 g/mL)의 유동을 계속하여 pH를 pH 6.0으로 조정하였다. pH가 pH 6.0에서 안정화되면, 배치를 여과하고, <1500  $\mu$ S의 전도도까지 세척하고, 5%의 표적 수분으로 분무 건조시키고, 대략 10  $\mu$ m의 입자 크기로 밀링하였다.

표 6a 및 6b는 실시예의 분석 값을 나타낸다.

표 6a

| 실시예 | 총 Hg<br>관입 부피<br>(cc/g) | BET<br>SA(m <sup>2</sup> /g) | CTAB SA<br>(m <sup>2</sup> /g) | 오일 흡수<br>(cc/100g) | AbC 물<br>흡수<br>(cc/100g) | APS<br>중량값<br>( $\mu$ m) | APS 평균<br>( $\mu$ m) | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>조건<br>( $\mu$ S/cm) | 푸어 밀도<br>(lb/ft <sup>3</sup> ) | 백 밀도<br>(lb/ft <sup>3</sup> ) | 5%<br>pH | 325 메쉬<br>잔류물 (%) | 수분<br>(%) | 명도   |
|-----|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------|-----------|------|
| 10A | 1.50                    | 20                           | 30                             | 84                 | 102                      | 6.9                      | 7.4                  | 850                                                    | 16.4                           | 32.9                          | 6.9      | 0                 | 6.1       | 96.4 |
| 10B | 1.20                    | 14                           | 23                             | 74                 | 91                       | 7.3                      | 8.0                  | 650                                                    | 22.3                           | 41.6                          | 7.1      | 0                 | 4.6       | 95.4 |
| 10C | 0.95                    | 15                           | 21                             | 64                 | 82                       | 6.6                      | 7.2                  | 600                                                    | 25.0                           | 48.0                          | 7.1      | 0                 | 3.4       | 94.5 |

표 6b

| 실시예 | 1 차 입자<br>크기 평균,<br>SEM (nm) | 1 차 입자<br>크기 중앙값,<br>SEM (nm) | 계수된<br>입자의<br>SEM 수 | C-함량 (%) |
|-----|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------|
| 10A | 106                          | 100                           | 114                 | 0        |
| 10B | 150                          | 100                           | 77                  | 0        |
| 10C | 130                          | 90                            | 70                  | 0        |

실시예 11: 치약 제제

상기로부터의 본 발명의 실리카를 레올로지 및 PCR/RDA 측정을 위해 치약에 혼입하였다. 제제 및 결과 (표 7 a)를 하기에 나타내었다. 본 발명의 실시예의 주석 상용성 및 플루오라이드 상용성을 표 7b에 나타낸다.

[0152] 표 7a

| 실시예                     | 11A   | 11B   | 11C   | 11D   | 11E   | 11F   | 11G   | 11H   |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 글리세린, 99.7%             | 11.0  | 11.0  | 11.0  | 11.0  | 11.0  | 13.2  | 13.2  | 13.2  |
| 소르비톨, 70.0%             | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 42.2  | 42.2  | 42.2  |
| 탈이온수                    | Q.S.  | Q.S.  | Q.S.  | Q.S.  | Q.S.  | Q.S.  | Q.S.  | Q.S.  |
| PEG-12                  | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   |
| 세콜 2000                 | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
| 테트라소듐<br>피로포스페이트        | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 소듐 사카린                  | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| 소듐<br>플루오라이드            | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 | 0.243 |
| 제오텐트®(ZEOD<br>ENT®) 165 | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| 제오텐트® 103               | 20.0  |       |       |       |       |       |       |       |
| 제오텐트® 113               |       | 20.0  |       |       |       |       |       |       |
| 실시예 10A                 |       |       | 20.0  |       |       | 10.0  |       |       |
| 실시예 10B                 |       |       |       | 20.0  |       |       | 10.0  |       |
| 실시예 10C                 |       |       |       |       | 20.0  |       |       | 10.0  |
| TiO <sub>2</sub>        | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 소듐 라우릴<br>술페이트          | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
| 향미제                     | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   |
| 총합                      | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| PCR                     | 113   | 72    | 93    | 109   | 116   | 70    | 94    | 96    |
| RDA                     | 220   | 109   | 114   | 154   | 200   | 78    | 119   | 149   |

[0153]

[0154] (PCR/RDA는 인디애나 대학교 치의과 대학에서 수행됨)

[0155] 표 7b

| 실시예 | 주석 상용성 (%) | 플루오라이드 상용성 (%) |
|-----|------------|----------------|
| 10A | 49         | 93             |
| 10B | 60         | 94             |
| 10C | 62         | 92             |

[0156]

[0157] 표 7a의 데이터는 본 발명의 실리카를 함유하는 치약이 정상 범위의 PCR 및 RDA 값을 달성한다는 것을 나타낸다.

[0158] 주석 상용성 (%)

[0159] 상기 샘플의 주석 상용성을 하기와 같이 결정하였다. 431.11 g의 70% 소르비톨, 63.62 g의 탈산소화 탈이온수, 2.27 g의 염화주석 이수화물, 및 3 g의 글루콘산나트륨을 함유하는 원액을 제조하였다. 원액 34 g을 시험할 실리카 샘플 6 g을 함유하는 50 mL 원심분리 튜브에 첨가하였다. 원심분리 튜브를 5 RPM의 회전 횟 상에 놓고, 40℃에서 1주 동안 에이징 하였다. 에이징 후, 튜브를 12,000 RPM에서 10분 동안 원심분리하고, 상청액 중 주석 농도를 ICP-OES (유도 결합 플라즈마 광학 방출 분광계)에 의해 결정하였다. 주석 상용성은 샘플의 주석 농도를, 실리카를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 절차에 의해 제조된 용액의 주석 농도의 백분율로서 표현함으로써 결정하였다.

[0160] 플루오라이드 상용성 (%)

[0161] 상기 샘플의 플루오라이드 상용성을 하기와 같이 결정하였다. 1624ppm을 함유하는 플루오라이드 원액을 제조하였다. 원액 30.0 g을 시험할 실리카 샘플 7.0 g을 함유하는 50 mL 원심분리 튜브에 첨가하였다. 원심분리 튜브를 5 RPM (또는 등가의 교반 수단)의 회전 횟 상에 놓고, 60℃에서 1시간 동안 에이징하였다. 에이징 후, 원심분리 튜브를 12,000 RPM에서 10분 동안 (또는 상청액이 투명해질 때까지) 원심분리하였다. 상청액 중 플루오라이드 농도는 먼저 분취액을 취하고, 이를 자기 교반 막대 및 동등 부피의 TISAB II 완충제를 함유하는 플라스틱 바이알로 옮김으로써 결정하였다. 이어서, 농도를 사전-보정된 플루오라이드 특이적 이온 전극 (오리온 모델 #96-09BN 또는 등가물)을 사용하여 측정하였다. 플루오라이드 상용성은 샘플의 플루오라이드 농도를 원액의 플루오라이드 농도의 백분율로서 표현함으로써 결정하였다.

[0162] 상대 상아질 연마도 (RDA)

[0163] 본 발명의 실리카를 함유하는 실시예 DC1-DC14의 세치제 조성물의 RDA 값을 문헌 [Hefferen, Journal of Dental Res., July-August 1976, 55 (4), pp. 563-573]에 의해 제시되고, 와슨(Wason) 미국 특허 번호 US4,340,583, 4,420,312 및 4,421,527 (이들의 내용은 전문이 본원에 참조로 포함됨)에 기재된 방법에 따라 결정하였다.

[0164] 펠리클 세정 비 ("PCR")

[0165] 세치제 조성물의 세정 특성은 전형적으로 펠리클 세정 비 ("PCR") 값으로 표현되었다. PCR 시험은 고정된 브리싱 조건 하에 치아로부터 펠리클 막을 제거하는 세치제 조성물의 능력을 측정한다. PCR 시험은 문헌 ["In Vitro Removal of Stain with Dentifrice" G. K. Stookey, et al., J. Dental Res., 61, 12-36-9, 1982]에 기재되어 있다. PCR 및 RDA 결과 둘 다는 세치제 조성물의 성분의 성질 및 농도에 따라 달라진다. PCR 및 RDA 값은 단위가 없다.

[0166] 실시예 12: CPC 및 BAC 상용성

[0167] 4급 암모늄 화합물에 대해 주어진 실리카 용량을 결정하기 위해, 제타 전위 적정을 수행하였다. 적정에서, 원하는 양의 건조 실리카를 취하고 탈이온수로 160 g으로 희석함으로써 원하는 실리카의 5 중량% 현탁액을 제조하였다. 160g 현탁액 중 원하는 5 중량% (8g)의 실리카에 가깝게 하기 위해, 사용된 받은 그대로의 실리카의 양을 존재하는 유리 수분 (건조시 손실됨) 및 황산나트륨의 양을 보상하도록 조정하였다. 이 현탁액을 500 rpm에서 10분 동안 자기 교반하여 실리카가 완전히 습윤되도록 한 다음, 현탁액을 0.5M NaOH 또는 0.5M HCl을 사용하여 ~8.5의 pH로 조정하여, 초기 표면 화학의 일관성 및 보다 직접적인 비교를 도왔다.

[0168] 이어서, 현탁액을 5 중량% 세틸 피리디늄 클로라이드 (CPC) 또는 5 중량% 벤즈알코늄 클로라이드 (BAC)의 0.25ml 증분을 사용하여 적정하고, 각각의 실리카의 용량을 0 mV의 제타 전위에 도달하는데 요구되는 CPC 또는 BAC의 부피에 의해 결정하였다. 대부분의 시험이 0 mV 크로스오버에 접근할 때 아티팩트를 나타내었음을 보아, 용량은 제타 전위가 양성이 되는 제1 지점으로서 정의되었다. 이어서, 이 지점에서의 부피를 사용하여 실리카 그램당 CPC 또는 BAC의 질량을 mg/g의 단위로 결정하였다.

[0169] 본 발명의 실시예 10A, 10B 및 10C는 보다 낮은 CPC 및 BAC 값 및 따라서 개선된 CPC/BAC 상용성을 나타낸다 (표 8).

[0170] 표 8

|           | CPC 용액<br>(g) | CPC- 건조<br>질량 (g) | 실리카-<br>건조 질량<br>(g) | mg CPC/g<br>실리카 | BAC 용액 (g) | BAC - 건조<br>질량 (mg) | 실리카- 건조<br>질량 (g) | mg BAC/g<br>실리카 |
|-----------|---------------|-------------------|----------------------|-----------------|------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| 제오덴트® 113 | 5.00          | 250.0             | 4.66                 | 53.66           | 4.00       | 200.0               | 4.66              | 42.96           |
| 제오덴트® 120 | 6.75          | 337.5             | 4.62                 | 73.05           | 5.25       | 262.5               | 4.62              | 56.82           |
| 제오덴트® 103 | 4.25          | 212.5             | 4.70                 | 46.40           | 3.75       | 187.5               | 4.58              | 40.94           |
| 실시예 10A   | 1.50          | 75.0              | 4.77                 | 15.97           | 1.50       | 75.0                | 4.70              | 15.97           |
| 실시예 10B   | 1.00          | 50.0              | 4.77                 | 10.49           | 1.25       | 62.5                | 4.77              | 13.12           |
| 실시예 10C   | 1.00          | 50.0              | 4.82                 | 10.38           | 1.25       | 62.5                | 4.82              | 12.98           |

[0171]

[0172] 실시예 13: 향미제

[0173] 방법: 실리카 500 mg을 헤드스페이스 바이알에 넣었다. 10 µl의 향미제 (라임 오일, 로트 MKCF9356 향미 매트릭스)를 첨가하고, 바이알을 밤새 평형화시켰다. 샘플을 온화하게 진탕시키면서 60℃에서 60분 동안 인큐베이션한 후, 헤드스페이스를 샘플링하였다. 1 mL의 헤드 스페이스를 1.606 mL/분의 칼럼 유량 및 40℃ 내지 230℃

의 온도 범위에 걸친 6℃/분의 온도 경사로 스태빌왁스(Stabilwax) 칼럼 (0.25mm x 60m)이 장착된 GC/MS에서 분석하였다 (HS 샘플링: 헤드 스페이스 1ml를 65℃에서 기밀 시린지 내로 샘플링함). 제오덴트® 113에 대한 피크 강도에 대해 피크 면적을 표준화하였다.

본 발명의 실시예 10A, 10B 및 10C는 보다 높은 값 및 따라서 개선된 향미제 상용성을 나타내었다 (표 9).

표 9

|           | $\alpha$ -피넨 | $\beta$ -피넨 | $\beta$ -미르센 | $\alpha$ -테르피넨 | 리모넨  | 유칼립톨 | $\gamma$ -테르피넨 | $\alpha$ -시넨 | 테르피놀렌 | 데히드로-p-시넨 | 비의<br>합 |
|-----------|--------------|-------------|--------------|----------------|------|------|----------------|--------------|-------|-----------|---------|
| 제오덴트® 113 | 1            | 1           | 1            | 1              | 1    | 1    | 1              | 1            | 1     | 1         | 10.00   |
| 제오덴트® 120 | 0.87         | 0.79        | 0.76         | 0.90           | 0.85 | 0.81 | 0.83           | 0.76         | 0.80  | 0.00      | 7.37    |
| 제오덴트® 103 | 1.02         | 1.06        | 1.27         | 1.34           | 1.09 | 1.24 | 1.13           | 1.06         | 1.16  | 1.25      | 11.62   |
| 실시예 10A   | 1.35         | 1.46        | 2.04         | 1.51           | 1.53 | 2.38 | 1.64           | 2.79         | 1.71  | 2.38      | 18.80   |
| 실시예 10B   | 1.54         | 1.68        | 2.50         | 2.01           | 1.79 | 4.55 | 1.85           | 4.60         | 1.98  | 3.40      | 25.91   |
| 실시예 10C   | 1.49         | 1.50        | 2.33         | 2.02           | 1.70 | 3.69 | 1.89           | 3.50         | 2.00  | 3.06      | 23.18   |