



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 59924
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti- ja rekisterihallitus 10.11.1981

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ A 61 K 7/16

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	750613
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.03.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	04.03.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	08.09.75
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	07.03.74

Englanti-England(GB) 10303/74 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Unilever N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam, Hollanti-Holland(NL)
- (72) James Coulson, Bracknell, Berkshire, Englanti-England(GB),
Malcolm Richard Nearn, Ingleburn, New South Wales, Australia-Australien(AU)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Menetelmä alumiinihammastahnaputkiloiden paisunnan estämiseksi—
Förfarande för att förhindra utsvällning av aluminiumtandkrämstuber

Esillä olevan keksinnön konteena on menetelmä alumiinihammastahnaputkiloiden paisunnan estämiseksi, jotka hammastahnat sisältävät 20-60 % alumiinioksiditrihydraattia, jonka keskimääräinen osaskoko on 3-30 µm.

Unilever'in suomalaisissa patenttihakemuksissa 3078/69 ja 3079/69 on esitetty, että jauhettuja alumiinioksiditrihydraatteja hiovina puhdistusaineina sisältävät hammastahnat voivat syövyttää alumiinisia hammastahnatuubeja myös neutraalilla pH:lla. Tyypillisiä tällaisia materiaaleja on British Chemicals Limited'in tuotteet BACO AF239, BACO AF240, BACO AF260 ja BACO AF280, Martinswerke GmbH:n tuote "Tonerhydrat N" ja Produits Chimiques Pechiney St. Gobain SA:n tuote FB60; näiden materiaalien keskimääräiset osaskoot ovat noin 5-16 µm. On havaittu, että näistä materiaaleista valmistetut hammastahnat voivat varastoitaessa paisua johtuen vetykaasumuodostuksesta, joka seuraa hammastahnojen pakkauksina käytettyjen alumiinituubien syöpymisestä. Hammastahnaputkiloiden huomattava paisuminen saattaa ne kaupallisesti sopimattomaksi.

Tästä syystä olisi hammastahnoihin lisättävä stabilointiaineita, eli putkilon paisumista vähentäviä tai estäviä aineita. Yllä mainituissa

kahdessa aikaisemmassa patenttihakemuksessa on esitetty kaksi tehokasta stabilointiainetta.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan toisenlainen menetelmä näitä alumiinioksiditrihydraatteja sisältävien hammastahnojen stabiloimiseksi.

Nyt on havaittu, että tiettyjä alumiinioksiditrihydraatin muotoja sisältävien hammastahnojen aikaansaamassa alumiinisyöpymisessä muodostuneesta vetykaasusta johtuva alumiiniputkiloiden paisuminen voidaan estää lisäämällä hammastahnaan piihapposoolia, jossa piidioksidiosat on negatiivisesti varattu. Sopivia sooleja ovat sellaiset, joiden piidioksidipitoisuus on 5 - 40 painoprosenttia. Hammastahnaan lisätyn soolin määrä on tavallisesti 0,001 - 3 % (vaikka suurempia määriä voidaan myös käyttää) laskettuna piidioksidina hammastahnan painosta. Soolin pH on tavallisesti alueella 8 - 11.

Hammastahnassa hiovana puhdistavana aineena olevan alumiinioksiditrihydraatin keskimääräinen osaskoko (painokeskiläpimitta) on noin 3 - 30 μm ja tavallisesti sitä on läsnä ainakin 20 % hammastahnan painosta edullisten määrien ollessa noin 25 - 60 % hammastahnan painosta. Alumiinioksiditrihydraatti saadaan hiovaksi kaupallisesti Bayer-menetelmällä, jossa hydratoitu alumiinioksidi saostetaan keskimääräisen osaskoon ollessa noin 50 - 100 μm natriumaluminaattiliuoksesta, pestään, kuivataan alhaisessa lämpötilassa ja jauhetaan. Kokkeellisesti voidaan määritellä johtaako alumiinioksiditrihydraatti alumiiniputkiloiden kaasunmuodostukseen valmistamalla jäljempänä esitetyn standardikoostumuksen mukainen hammastahna, pakkaamalla hammastahna lakalla päällystämättömiin alumiiniputkiloihin ja varastoimalla edullisesti 6 - 12 hammastahnaputkiloa 3 kuukaudeksi 50°C:ssa. Mikäli tapahtuu vetykaasumuodostuksesta johtuvaa paisumista, on kysymyksessä alumiinioksiditrihydraatin syövyttävä muoto.

Koska huomattavan happamat tai emäksiset hammastahnat voivat syövyttää alumiinia johtuen alumiiniin kohdistuvasta happo- tai emäshyökkäyksestä, keksinnön mukaisten hammastahnojen pH:n pitäisi olla alueella noin 6 - 8.

Keksinnön mukaisesti valmistetut stabiloidut hammastahnat voidaan pakata lakalla käsittelemättömiin alumiiniputkiloihin. Haluttaessa pakata hammastahna lakattuihin putkiloihin on piihapposoolin stabiloiva

vaikutus joka tapauksessa arvokas, koska käytännössä on vaikeata välttää lievien viallisuuksien esiintymistä lakkapinnoitteessa.

Keksintöä kuvataan seuraavassa viittaamalla seuraaviin suoritettuihin kokeisiin. Prosentit ovat painoprosentteja.

Tässä esitetyn vakiohammastahnan koostumus on seuraava:

	<u>%</u>
Jauhettu alumiinioksiditrihydraatti	55,00
Sorbitoli (70 % siirappi)	27,00
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,80
Natriumlauryylisulfaatti	1,50
Titaanidioksidi	1,50
Natriumsakkariini	0,20
Bentsoehappo	q.s.*
Aromiaineita	1,00
Vesi	ad 100,00

* antaa pH-alueeksi 6,8 - 7,2

Yllä olevan standardikoostumuksen mukainen hammastahna (hammastahna A) valmistettiin käyttämällä alumiinioksiditrihydraattia, jota myydään tavaramerkillä Tonerdehydrat N (Martinswerke GmbH, Saksa-BRD), jonka materiaalin keskimääräinen osaskoko on noin 12 μ m. Hammastahna pakattiin lakalla käsittelemättömiin alumiiniputkiloihin ja 6 putki-
loa varastoitiin 50°C:ssa 3 kuukaudeksi. Tämän ajan kuluttua kaikki hammastahnaputkilot olivat paisuneet voimakkaasti johtuen vetykaasun muodostuksesta ja putkiloiden puristussauvan päät alkoivat työntyä auki.

Yllä mainittua koostumusta muutettiin seuraavien keksintöä kuvaavien esimerkkien mukaisesti.

Esimerkit 1 - 6

Yllä mainittuun koostumukseen lisättiin piihapposoolia, jota on saatavissa tavaramerkillä Ludox SM-30: Sen piidioksidipitoisuus on 30 painoprosenttia ja pH 9,5. Soolin piidioksidiosasten koko oli noin 7 - 8 nm ja ne olivat negatiivisesti varautuneita. Hammastahanssa olevan veden määrää vähennettiin vastaavasti. Piihapposooli esisekoi-

tettiin veden, sorbitolisiirapin ja muiden liukenevien aineosien kanssa ennen liukenemattomien ainesosien lisäämistä.

6 hammastahnaputkiloa varastoitiin 50°C:ssa 3 kuukaudeksi ja paisuminen merkittiin muistiin. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

Esimerkki	Lisätyn piihapposoolin määrä (painoprosenttia hammastahnasta)	Paisumisaste
1	0,01	Hyvin vähäinen paisunta
2	0,03	"
3	0,10	"
4	0,30	Ei havaittavaa paisuntaa
5	1,00	"
6	5,00	"

Kokeet osoittivat, että piihapposooli estää merkittävästi putkiloiden kassunmuodostusta varastoitaessa.

Yllä mainitun standardikoostumuksen mukainen toinen hammastahna (hammastahna B) valmistettiin käyttämällä alumiinioksiditrihydraattia, jota myydään tavaramerkillä BACO AF239 (British Aluminium Chemicals Limited), jonka materiaalin keskimääräinen osaskoko on noin 16 μ m. Hammastahna pakattiin lakalla käsittelemättömiin alumiiniputkiloihin ja 6 hammastahnaputkiloa varastoitiin 50°C:ssa 3 kuukauden ajaksi. Tämän ajan kuluttua putkilot olivat paisuneet huomattavasti, vaikkakin putkiloiden puristussaumatut päät olivat edelleen ehjät.

Hammastahnaa B muutettiin lisäämällä keksinnön lisäesimerkin mukaisesti (esimerkki 7) 0,1 % LUDOX SM-30 piihapposoolia, joka lisättiin samalla tavoin kuin edellisissä esimerkeissä. Kun lakalla käsittelemättömiin alumiiniputkiloihin pakatut kuusi esimerkin 7 mukaista hammastahnaputkiloa varastoitiin 50°C:ssa 3 kuukauden ajaksi, yhdenkään putkilon paisumista ei ollut havaittavissa.

Kolmas hammastahna (hammastahna C) valmistettiin käyttämällä niinikään BACO AF239 alumiinioksiditrihydraattia koostumuksen ollessa seuraava:

	<u>g</u>
Jauhettu alumiinioksiditrihydraatti	50,00
Sorbitoli (70 % siirappi)	27,00
Ksantaanikumi	1,20
Natriumlauryylisulfaatti	1,50
Titaanidioksidi	1,50
Natriumsakkariini	0,21
Formaliini	0,05
Bentsoehappo	0,27
Natriumhydroksidi	0,01
Aromiaineet	1,30
Vesi	ad 100,00
pH = 6,8.	

Varastoitaessa tämä hammastahna 65°C:ssa 1 kuukaudeksi sai hammas-
tahna aikaan alumiiniputkiloiden rajun paisumisen. Tätä hammastahnaa
muutettiin seuraavien esimerkkien 8 - 11 mukaisesti lisäämällä seok-
seen eri määriä LUDOX SM-30, jolloin aikaisempaan tapaan vesimäärää
vastaavasti vähennettiin. Menetelmässä näiden hammastahnojen valmis-
tamiseksi piihapposooli kuitenkin lisättiin sekoitusvaiheen lopussa
juuri ennen lopullista pH:n säätöä bentsoehapolla. Lisätyn piihappo-
soolin määrät on esitetty seuraavassa.

<u>Esimerkki</u>	<u>Lisätyn piihapposoolin määrä (painoprosenttia hammastahnasta)</u>
8	0,1
9	0,5
10	1,0
11	3,0

Nämä hammastahnat varastoitiin myös 65°C:ssa 1 kuukaudeksi. Esimer-
kin 8 tapauksessa ei hammastahnaputkien paisumista ollut havaitta-
vissa ja esimerkkien 9 - 11 tapauksessa esiintyi vain vähäistä pai-
sumista, mikä jälleen osoitti piihapposoolin estovaikutuksen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alumiinihammastahnaputkiloiden paisunnan estämiseksi, jotka hammastahnat sisältävät 20-60 % alumiinioksiditrihydraattia, jonka keskimääräinen osaskoko on 3-30 um, t u n n e t t u siitä, että lisätään hammastahnaan piihapposoolia, jonka piidioksidiosat ovat negatiivisesti varatut, vähintään noin 0,001 % laskettuna piidioksidina hammastahnan painosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että piihapposoolia lisätään noin 0,001-3 % laskettuna piidioksidina hammastahnan painosta.

Patenttkrav

1. Förfarande för att förhindra utsvällning av aluminiumtandkrämstuber, vilka tandkrämer innehåller 20-60 % aluminiumoxidtrihydrat med en medelpartikelstorlek på 3-30 um, k ä n n e t e c k n a t därav, att i tandkrämen tillsättes en silikonsyrasol, vars silikonoxidpartiklar är negativt laddade, åtminstone c:a 0,001 % räknat som silikondioxid av tandkrämens vikt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att silikonsyrasol tillsättes c:a 0,001-3 % räknat som silikondioxid av tandkrämens vikt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksen Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 521 722(C 23 F 11/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 506 499(C 23 f 7/26).