

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-514660
(P2010-514660A)

(43) 公表日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO 1 B 33/193 (2006.01)	CO 1 B 33/193	4 C 08 3
A 6 1 K 8/25 (2006.01)	A 6 1 K 8/25	4 G 07 2
A 6 1 Q 11/00 (2006.01)	A 6 1 Q 11/00	
C 09 K 3/14 (2006.01)	C 09 K 3/14	5 5 0 D

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-544135 (P2009-544135)
(86) (22) 出願日	平成19年11月8日 (2007.11.8)
(85) 翻訳文提出日	平成21年6月29日 (2009.6.29)
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/084020
(87) 国際公開番号	W02008/082795
(87) 国際公開日	平成20年7月10日 (2008.7.10)
(31) 優先権主張番号	11/646,124
(32) 優先日	平成18年12月27日 (2006.12.27)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	501449816 ジェイ・エム・フーバー・コーポレーション アメリカ合衆国 ジョージア州 30339 アトランタ パークウッド サークル 1000 スイート 1000
(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(74) 代理人	100120891 弁理士 林 一好
(72) 発明者	マギル パトリック アメリカ合衆国 メリーランド州 ダーリントン プライス ロード 2215

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化セチルピリジニウムとの高い親和性を示す沈降シリカ物質

(57) 【要約】

【課題】 塩化セチルピリジニウムを含んでいる歯磨き剤に用いる沈降シリカ製品を提供すること。

【解決手段】 沈降シリカは、水銀圧入によって測定されるように、 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ を下回る 500 オングストロームより大きい直径を有する全ての細孔のための累積表面積を有する多孔性シリカ粒子を含み、そして約 85 % を超えるパーセンテージ塩化セチルピリジニウム (% CPC) 親和性を有する。沈降シリカ製品は特に塩化セチルピリジニウムを含んでいたる歯磨き剤に用いるのに適している。そして、有意義なレベルの低表面積シリカ製品に付着せず、このように抗菌作用に利用できるままである。シリカ製品を作製するためのプロセスは、CPC とのこの種の親和性を強化するために異なるプロセステップの間に、硫酸ナトリウム粉の導入が含まれる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

沈降シリカ上の濃密相コーティングを有する研磨沈降シリカ物質であって、前記コーティングされた沈降シリカ物質は、 $5.5 \sim 8$ ミクロンの間のメジアン粒径、最大約 $2.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ で 500 オングストロームより大きい孔直径に相応する細孔領域、そして、 140°F で 7 日間熟成後の% CPC 親和性が少なくとも 90% を示す研磨沈降シリカ物質。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の前記研磨沈降シリカ物質において、少なくとも 92% の% CPC 親和性を呈する研磨沈降シリカ物質。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の前記研磨沈降シリカ物質において、少なくとも 96% の% CPC 親和性を呈する研磨沈降シリカ物質。

【請求項 4】

請求項 1 のシリカ物質を含む歯磨き剤。

【請求項 5】

請求項 2 のシリカ物質を含む歯磨き剤。

【請求項 6】

請求項 3 のシリカ物質を含む歯磨き剤。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は沈降非晶質シリカ及びそれを作るプロセスに関する。沈降シリカは、特に塩化セチルピリジニウムを含む歯磨き剤用によく適用される。

【背景技術】**【0002】**

現代の歯磨き剤は、その中にしばしば歯の機械的クリーニング（表面処理）やポリッシング（研磨）の制御のための摩耗性物質、および選択的に、化学洗浄剤、特に、他の一般的の成分、例えば湿潤剤、香味料、治療的な成分、例えば虫歯予防薬、レオロジー調整剤、バインダ、防腐剤、色物質および泡立ち剤を含む。オーラル・ケア製品はまた、しばしば治療薬、例えば抗菌剤などを含む。塩化セチルピリジニウム（“CPC”）は、このため、例えば、うがい薬（洗口液）および練り歯磨きにおいて使用する抗菌剤である。CPCについてより好まれる一つに、歯磨き剤製造業者のうちで、抗菌剤を、悪臭および/または他の治療効果の制御のために歯磨き剤適用へ取り入れるべく要求が高まっていることがあげられる。それは費用効果的であり、一般に安全と認められる。対照的に、歯磨き剤に現在代替的に使用されている抗菌剤は、抗生物質に対する菌種の耐性増加へ可能な限り関与するため厳しい目に晒してきた。CPCは、この健康課題に影響を及ぼすとは考えられない。

【0003】

CPCは、陽イオンの（“正に”）帯電した化合物である。CPCの抗菌作用は、一般に、口中に存在する細菌細胞上の、陰イオン（“負に”）帯電したタンパク質部分に結合する能力に起因すると考えられている。このCPC付着メカニズムは、バクテリアの通常細胞機能の崩壊をもたらし、ブラーク形成の防止とその他の細菌作用に関与する。

【0004】

歯磨き剤のCPC使用法でみられる課題は、CPCが、負に帯電した表層に無差別に結合する傾向があるということであった。特に、負に帯電した表層を有する、練り歯磨き剤の相互成分は、任意の抗菌作用が機能する前に、CPCに結合する可能性がある。一旦、これらの非標的化された表層に結びつくと、CPCは通常、いかなる有意義な抗菌作用も行えなくなる。

【0005】

この関連で、シリカは、歯磨き剤の研磨剤として、しばしば用いられる。例えば、シリ

10

20

30

40

50

力の摩耗作用は、歯からの菌膜除去のために用いられる。歯磨き剤に用いられる大部分の従来のシリカは、負に帯電した表層を有する。従って、CPCは、この種の従来のシリカ粉上に吸着する。上記説明した理由により、シリカまたは歯磨き剤の他の相互成分へのCPCの吸着は、非常に望ましくない。

【0006】

米国特許第6,355,229号は、グアール塩化ヒドロキシプロピル・トリモニウムを含むCPC親和性歯磨き製剤を記載している。グアール複合体は、負に帯電する種と結合する方へ、より高い親和性を有する。グアール複合体は、優先的に、ブラークと自由に結合できるCPCを残している陰イオン成分と結合する。

【0007】

米国特許第5,989,524号は、アルカリ金属ケイ酸塩と、シリカ面でSi-OHシラノール基またはSiO⁻陰性基を持っている水素またはイオン結合を起こすことのできる有機化合物の活用を伴う無機あるいは有機酸性の薬剤との反応に起因するシリカの表面を扱うことによって得られた加香料（香味料）と適合するシリカを記載している。有機薬剤は、塩類が除去される前に、又は、その後に、スラリーの形態でシリカに加えられることができると、または乾燥シリカに噴霧され得る。

【0008】

多くの特許刊行物は、複合合成シリカ粒子を作るプロセスを記載しており、以下を含む。

【0009】

米国特許第2,731,326号は、乾燥でゲルの細孔が崩壊しないように、シリカゲルが安定するキセロゲルを準備するプロセスを記載している。上記プロセスは、第1段階におけるシリカゲル形成、そして、第2段階で、乾燥で細孔が崩壊しないよう充分な補強を提供するため、高密度非晶質シリカの層がゲル粒子の上に形成される二段階沈殿プロセスを含む。ゲル粒子は5~150ミリミクロン（ナノメートル）の範囲の粒径を有し、そして、好ましくは、5~50ミリミクロンの平均直径を有する。結果として生じる網状粒子は、脱水、乾燥され、粉末形態にすることができる。³²⁶特許は、シリカ粒子が200m²/gを超える特定の表面積を有する場合、水を有機液体と交換する方が好ましく、その後、シリカ粒子を脱水すると記述している。³²⁶特許は、好適な特定の表面積60~400m²/gを有するシリカ製品を記載している。³²⁶特許は、極端に（付着物や堆積で）増大化プロセスを持っていることについて利点がほとんど得られないことを示唆している。（付着物や堆積による）増大化プロセスの³²⁶特許の好適な製品は、アグリゲート（凝集体）の最初の密度の高い最終的な構成単位が固有性を失わないように制限され、最初のアグリゲート構造は被覆されない。

【0010】

米国特許第2,885,366号は、シリカ以外の粒子上にシリカの緻密層を堆積させるために使用するプロセスを記載している。

【0011】

米国特許第2,601,235号は、高分子量シリカの核を作るためシリカゾルのヒル液が60以上に加熱されるビルトアップしたシリカ粒子を製造するためのプロセスを記載している。核は、アルカリ金属ケイ酸塩を酸性にすることによってできた活性シリカの水性分散液を混合し、その混合物は、活性シリカが核に融合するように、8.7~10のpHで60以上に加熱される。

【0012】

米国特許第5,968,470号は、制御多孔性を有するシリカを合成するためのプロセスを記載している。そのプロセスは、電解質添加（塩）の有無にかかわらず、ケイ酸塩および酸のコロイド状シリカの溶液への追加を含む。多孔性は、反応の第1のステップで加えられるコロイド状シリカの量に基づいて制御され得る。20~300m²/gの範囲のBET表面積、10~200m²/gのCTAB比表面積、80~400m²/gの範囲の油吸収（DBP）、1~10cm³/gの細孔体積、および10~50nmの平均細孔

10

20

30

40

50

直径を有するシリカは、合成され得る。このプロセスにより製造された物質の使用目的は、紙および触媒作用市場にある。

【0013】

米国特許第6,159,277号は、高密度非晶質シリカの核とバルク非晶質シリカの殻の二重構造を有するシリカ粒子の形成のためのプロセスを記載している。ゲルは、第1のステップで形成される。ゲルはその後熟成され、湿潤微粉化され、その後、機械加工されたゲル粒子の表面上に非晶質シリカ粒子を形成するために、アルカリ金属塩の存在下でケイ酸ナトリウムが加えられる。結果として生じる二重構造シリカ物質は、2~5マイクロメートルの平均粒子直径および $150\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。上記結果として生じる物質は、塗料やコーティングにおける艶消し剤としての用途の特性が改善されたといわれている。10

【0014】

歯磨き剤または口腔清浄化組成物におけるシリカの活用について記載する特許刊行物は、以下を含む。

【0015】

米国特許第5,744,114号は、亜鉛値と少なくとも50%適合可能に応じて特有の界面化学を有する歯磨き剤組成物の製剤に導入されるシリカ粒子を記載し、最大で15かつ、3~6.5のゼロ電荷点の、 OH/nm^2 として表される多くのOH機能を有する。20 114の特許は、シリカの懸濁液またはゲルを形成するために、ケイ酸塩と酸との反応によってシリカ粒子を準備するプロセスを記載している。ゲル/懸濁液は、その後分離され、水洗浄され、7以下でpHを調整するため、酸で処理される。

【0016】

米国特許第5,616,316号は、通常の歯磨き剤成分とより親和性のあるシリカを記載している。多くの他の成分に加えて、陽イオン・アミンが記載されている。

【0017】

歯磨き剤における従来のシリカの使用法と関連する他の課題は、それらにはしばしば加香料適合性課題があるということである。すなわち、従来のシリカは、口に合い難い製品を作る不快なにおいを生み出す形で同じ歯磨き剤に含まれる加香料と相互に作用する傾向がある。歯磨き剤における、従来のシリカの使用に伴うこの不快なにおいの問題は、消費者満足感の観点から非常に好ましくない。30

【0018】

例えば口腔清浄化組成物（例えばいずれの成分も各々の機能を損なうことのない歯磨き剤）におけるCPCなど、抗菌剤と共に用いられることのできるシリカの要求がある。より多くの加香料適合性を持つシリカもまた必要とされている。一般に、本発明において開示されるシリカは、歯磨き剤製剤で発見される望ましい添加物および成分を含むシリカ微粒子の相互作用を制限するのに望ましいときはいつでも有用である。本発明は、次の開示から容易に明らかになるように、これら要求その他を満足させる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

- 【特許文献1】米国特許第6,355,229号公報
- 【特許文献2】米国特許第5,989,524号公報
- 【特許文献3】米国特許第2,731,326号公報
- 【特許文献4】米国特許第2,885,366号公報
- 【特許文献5】米国特許第2,601,235号公報
- 【特許文献6】米国特許第5,968,470号公報
- 【特許文献7】米国特許第6,159,277号公報
- 【特許文献8】米国特許第5,744,114号公報
- 【特許文献9】米国特許第5,616,316号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明は、なお、プロセス全体に亘る高せん断混合の任意の使用と同様に、シリカ生産のための異なるプロセスステップの間に、硫酸ナトリウム粉の混入による有益な方法で表層を改質したシリカ粒子を含む特有のシリカ製品に関する。

このシリカ製品は、特に、塩化セチルピリジニウム（“CPC”）または他の治療薬を含んでいる歯磨き剤組成物に有用である。CPCは、これらのシリカ製品に認め得るほどには結合しない。従って、歯磨き剤組成物に含まれるときに、シリカ研磨剤がCPC結合によって損なわれてないままであると共に、CPCの増加量はその抗菌性の機能に利用可能なままである。そして、研磨シリカ製品としてそれから要求される機械的クリーニング（表面処理）やポリッシング（研磨）の作用を提供し得る。さらに、シリカ製品は、多くの通常の歯磨き剤の加香料と、高い親和性がある。本発明の実施例のシリカ製品は、加香料と共にあるときに、不快なにおいになる可能性を低減する。また、シリカ製品は、例えばフッ化ナトリウムなどのフッ化物イオン・ソースと、高い親和性がある。シリカ製品は、それらの虫歯予防薬またはそれらの機能について、逆に相互に作用しないかまたは弱めない。

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

したがって、本発明は、沈降シリカ上の濃密相コーティングを有する研磨沈降シリカ物質を含み、そのコーティングされた沈降シリカ物質は、5.5~8ミクロンの間のメジアン粒径、最大約 $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ で500オングストロームより大きい孔直径に相応する細孔領域、そして、140°Fで7日間熟成後の% CPC親和性が少なくとも90%を示す。また、本発明中に含まれる研磨シリカ物質の製造方法は、以下の一連のステップを含む：a) 第1のシリカ物質を形成するため、ケイ酸塩の合計量の5~25質量% / 重量比での任意の電解質の存在下で、ケイ酸塩の第1の量及び酸の第1の量を共に高せん断混合条件下で反応；そして、b) 前記第1のシリカ物質の表面上に濃密相コーティングを形成するために、ケイ酸塩の合計量の5~25質量% / 重量比での任意の電解質の存在下で、前記第1のシリカ物質、ケイ酸塩の第2の量および酸の第2の量を同時存在下で反応、その結果、シリカ被覆シリカ物質を形成し、前記電解質は前記ステップ“a”、“b”的どちらにでも、また両方のステップに存在し、前記ステップ“b”は高せん断混合条件下で任意に実行される。得られたシリカ被覆シリカ物質は、同じように加香料との高い親和性レベルと同様に、極めて高いCPC親和性レベルを示す。

20

【0022】

このように、本発明の実施例の最終的なシリカ被覆シリカ物質は、予め形成された材料またはその場で形成されたものとして多孔性シリカ基材粒子を形成するステップを含むプロセスを経て作ることができる。続いて、細孔サイズ分布要件を満たすのに効果的なシリカ基材粒子に活性シリカを沈降させることができることが記載される。この種の製造プロセス間の硫酸ナトリウム粉の包含は、ちょうど単独のシリカ粒子上へのシリカの濃密相コーティングを含むことのできる方法よりもなおさらに、最終的なシリカ物質のうちで得られる細孔サイズを減少させることができることが分かっている。このことにより、研磨シリカ物質の濃密相コーティング処理のような以前の試みに対して、CPC親和性のレベルが遙かに上回るレベルまで増加することがわかった。それ故、一実施例において、高密度シリカ / 硫酸塩物質は、シリカ基材粒子上に堆積される。これは、水銀圧入ポロシメータによる測定で、表層処理されたシリカ上において大きさを指定された細孔のため、累積細孔面積について大体 $6\text{ m}^2/\text{g}$ を下回るように制限するのに効果的な約500オングストロームより大きいサイズを有する細孔を減らすためにシリカ基材粒子上の細孔の少なくとも一部に浸透及び又は塞ぐ効果がある。本願明細書において報告される実験結果は、細孔が約500オングストロームを超える大きさを設定したことがより小さいサイズを有する細孔よりCPC侵入に利用し易いことを明らかにする。従って、約500オングストロームを超えるサイズを有するシリカ粒子上の細孔の減少は、シリカ粒子の表面でのCPC侵入およびこのように細孔に

30

40

50

に対するCPC損失を制限するために不可欠であるということが判明した。例えば、ここで CPC およびシリカは通常の水溶液においてスラリーにされる。 CPC は約 500 オングストロームを超えるサイズを有するシリカ表層細孔に侵入し易いが、より小さい細孔への侵入について多くはより困難である。従って、約 500 オングストロームを超えるサイズを有するシリカ粒子上の細孔を塞ぐことが CPC と相當に親和性を持つシリカを提供すると判明した。

【0023】

本発明の実施例に従って準備される沈降シリカ製品は、大体 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ を下回る約 500 オングストロームより大きいサイズを有する全ての細孔の累積細孔面積を減らすために、通常、少なくとも 85%、特に 87% を超える、さらに特には 90% を超える % CPC 親和値を有する。この % CPC 親和値は、なおさらには特に約 92% を超え、そして、それは通常、約 85% ~ 約 97% の間で変動する。シリカの “ % CPC 親和 ” 値は、下記で提供される、より詳細な説明において述べられる試験手順で測定される。これらの % CPC 親和値は、水銀圧入ポロシメータによる測定で、大きさを指定された細孔の累積細孔面積が一般に $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ をほぼ下回って、より好ましくは、 $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ をほぼ下回る、約 500 オングストロームより大きいサイズを有する表層細孔を減らすのに効果的なシリカ基材粒子の処理のために見つけられる。

10

【0024】

このシリカ製品を含む歯磨き剤は、シリカ研磨剤の共同存在にもかかわらず歯磨き剤において効果的な抗菌性レベルのまま CPC も使える利点を提供する。他の便益および利点として、シリカ製品を含んでいる歯磨き剤は、優れた香味特性を有する。本発明のシリカ製品の香味料親和性は、現在の市販の（商業的な）歯用のシリカ物質より優れている。

20

【0025】

本発明の実施例のシリカ製品の混入によって便益の得られる口腔清浄化組成物は、例えば、歯磨き剤、チュインガムおよびうがい薬（洗口液）などを含む。用語「歯磨き剤」は、制限する意図はないが、練り歯磨き、歯磨き粉および義歯用クリームなど一般的のオーラル・ケア製品を意味する。本発明の実施例のシリカ粒子はまた、例えば、金属、セラミックまたは磁器製品の清浄または洗浄剤としてより広範囲の洗浄効用および有用性（応用）を有する。

30

【0026】

本願明細書における目的のため、用語「シリカ粒子」は、微粉シリカを意味する、そして、その用語は、シリカ一次粒子、シリカ・アグリゲート（すなわち、複数のシリカ一次粒子の単位クラスタ）、シリカ凝集塊（すなわち複数のシリカ・アグリゲートの単位クラスタ）の単独またはそれらの組合せを含む。本願明細書中で使われる表現（用語）の、「より密度の高い」は、低多孔性シリカ微粒子に言及する。

【発明を実施するための形態】

【0027】

前述の概要に従って、本発明は特有のシリカ製品を目指す。そして、それは特に、例えば CPC などの治療薬を含んでいる歯磨き剤組成物に有用である。本発明の実施例のシリカ製品は、これらの製品と結合する CPC の能力を制限する。従って、シリカ研磨粒子を有する不用意な相互作用による CPC の損失は、最小化される。

40

【0028】

本発明の実施例のシリカ製品は、一般的プロセス・スキームによって作ることができる。これについて： 1) 非晶質シリカ粒子のスラリーは、乾燥し微細に分離した形で得られた予め作られたシリカ物質をスラリーに仕上げるか、あるいは、もう一つの方法として進行中の製造工程から、新たな沈降シリカがスラリーに、または粉末形態に乾燥したことのない湿潤ケーキ形態にと、どちらでも提供され、そして、少なくとも一つの電解質が、上記もう一つの方法としての進行中の製造工程および高せん断混合条件下で任意に実行される全ステップの間、以下に続くように任意に含まれる； 2) 少なくとも一つの電解質の任意の存在下での活性シリカの沈降、そしてその全ステップは、水銀圧入ポロシメータ

50

による測定で、細孔サイズ約500オングストロームを超える、 $6\text{ m}^2/\text{g}$ をほぼ下回る、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ をほぼ下回る、さらに好ましくは、 $4\text{ m}^2/\text{g}$ をほぼ下回る全ての細孔の累積細孔面積を減らすのに効果的な基材シリカ粒子に、高せん断混合条件下で任意に実行される。この種の表層の改質がなされたシリカ製品の% CPC親和値は、少なくとも85%、特に87%を超える、さらに特には90%を超える。なおさらには特に約92%を超える、そして、それは通常、約85%～約97%の間で変動する。

【0029】

この発明の方法で利用されなければならない電解質は、水性の環境において容易に解離する塩合成物のいかなる典型的種類のものであってよい。アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩は、この点で潜在的に好まれる。より詳細には、この種の合成物は、ナトリウム塩類、カルシウム塩、マグネシウム塩類、カリウム塩類、などであってもよい。さらに、より詳細には、この種の合成物は、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、などであってもよい。最も好まれるのは硫酸ナトリウムであり、導入にあたっては、反応の範囲内でパウダー形態で導入もしくは、ケイ酸塩との反応の前の酸成分の範囲内で溶解、のいずれかである。

10

【0030】

本願明細書において記載される技術に従って測定されるように、CPC親和性がシリカ全体の細孔面積に関連がないことが判明した。しかし、その代わりに、CPC親和性はほぼ500オングストロームより大きいサイズを有する細孔の累積細孔領域に直接関連がある。一般に、シリカ製品における500オングストロームを超える細孔の減少に優れるほど、より良好な%CPC親和性が達成される。約500オングストローム未満の細孔サイズの存在を減らすこととは、達成されるCPC親和性に大きく影響しない。このように、驚くべきことに、一定量の電解質（例えば制限されない例の一つとして、硫酸ナトリウム粉）の包含がこの種の500オングストローム細孔サイズに起因している累積細孔面積を減少させる、より大きな能力を与えると分かった。同様に、この種の細孔領域低減は、反応状態同様に高せん断混合で強化され得ることが分かった（例えば、制限されない例の一つとして、Silverson LS450型ミキサーなどのミキサー装置を使って、100Lの/分の流れ率および5800回転数/分とする）。それは、いかなる科学理論に制限される意図なしに、この種の高いせん断混合条件が粒子の相互凝集塊を減らし、大量の沈降シリカと、従来生成されたシリカ物質の細孔に圧入される電解質（例えば硫酸ナトリウム粉）と、同様に、その上に鋭い刃を減らしたことにより最終的な製品の摩耗性を減らす可能性があると信じられている。

20

【0031】

BET表面積を測定する目的で、N₂物理吸着は共通して使う。しかしながら窒素ガスの規模のため、従来のBET測定値において使用するガス状のN₂で利用しやすいシリカ粒子上の全体の表面積に寄与している細孔があるが、CPCには容易に利用され難い。すなわち、微細孔から生じている表面積は、気体窒素（N₂物理吸着で測定されるように）を利用（して測定）可能であるが、本願明細書に記載されるように、CPC親和性を測定するために使用する間、CPCの水性スラリーについて、直ちに利用できない。従って、当然、ほぼ85%を超える%CPC親和値を得るために、本願明細書において記載されている有利な細孔サイズ分布を有するシリカ粒子を識別するためにBET表面積測定値を使用することは、不可能である。その代わりに、本発明の実施例において、識別された臨界細孔サイズ値で、シリカ粒子の累積細孔面積測定のための方法として、水銀圧入ポロシメータが使われる。

30

【0032】

一般に知られているように、水銀ポロシメータ技術は、厳しい制御圧力の下における多孔質構造体への水銀の圧入に基づく。圧力対圧入データから、計測器は、ウォッシュバーン方程式を利用しているボリュームおよびサイズ分布を生成する。水銀は、ほとんどの物質を濡らさず、毛管作用によって孔を自発的に透過しないので、外圧の適用によって孔に圧入されなければならない。必須の圧力は細孔のサイズに反比例し、微細孔に水銀を圧入

40

50

するためにかなり大きな圧力が必要とされるのに対して、大きなマクロ孔に水銀を圧入するためにはわずかな圧力だけ必要とされる。より高い圧力は、細孔サイズおよび本発明のシリカ製品の表面に存在する微細孔の表面積を計量するために必要とされる。本発明の目的を達成するために水銀圧入ポロシメータを使っている微細孔サイズおよび表面積を計量するための適切な機器は、自動化された適合機器の Micromeritics、Autopore II 9220シリーズ、その他である。

【0033】

シリカ基材粒子の調達（供給）

上記の一般的なステップ1)のシリカ粒子供給に関して、非晶質シリカ粒子は準備される。乾燥形態において提供される場合、この発明によって表層を改質する“粒子”として使用する乾燥天然シリカは商業的に入手できる沈降シリカ、例えば、Zeodent 113, Zeodent 115, Zeodent 153, Zeodent 165, Zeodent 623, Zeodent 124 のシリカなどで、J.M.フーバー社から入手可能である。これらの市販のシリカは、概してアグリゲート（凝集体）形態である。

10

【0034】

乾燥し微細に分離したシリカ粒子も、後に実行され得る表面積減少ステップのために使用する処置が、同じであるか異なる生産設備で作られる二次材料の供給から得られることができ。上記の如く、少なくとも一つの電解質（ほとんどは、硫酸ナトリウム粉であることが望ましい）は、この初期ステップのためのシリカ製造の間、反応体として利用され得る。その場合、シリカ粒子の量は、通常、ケイ酸塩の乾燥した重量と比較すると重量ベースに対する約5~25%の重量であり、より好ましくは、6~21%までである。

20

【0035】

一般に表面積減少作用のための基材粒子として使用される乾燥沈降シリカは、1~100 μm のメジアン粒径、大体30~100 m^2/g のBET特定の表面積値、そして、大体40~250 $\text{m}^1/\text{100 g}$ のアマニ油吸収量を有しなければならない、Zeodent 113は、例えば、およそ10 μm のメジアン粒径、およそ80 m^2/g のBET表面積値および、およそ85 $\text{m}^1/\text{100 g}$ のアマニ油吸収量を典型的に有する。後述する被覆作用のための基材物質として使用するシリカ粒子は、好ましくは1~100マイクロメートルのメジアン直径を有するシリカ粒子の中で構成される。100 m^2/g より大きいBET表面積（例えば約100~800 m^2/g ）、または120 $\text{m}^1/\text{100 g}$ より大きいアマニ油吸収量（例えば約120~400 $\text{m}^1/\text{100 g}$ ）を有する基材物質、例えば高構造沈降シリカ、シリカゲルおよび焼成シリカが、本発明において利用し得る。但し、より長い表面積減少時間（活性シリカ堆積時間）は所望のレベルまでBET表面積を低下させることを必要とする。

30

【0036】

乾燥沈降シリカは、それらが本願明細書において記載される高密度シリカの被覆応用手順に従うことができる前に、水性媒体においてスラリーにされなければならない。通常、乾燥シリカは、一般に約1~約50%ポンプ可能混合を作り出す固形成分含有量でもってスラリーにされる。

40

【0037】

あるいは、粗製未乾燥の液相シリカ物質は、表面積減少作用として共同製造工程スキーム中、その場で準備され得る。あるいは、粗製シリカ湿潤ケーキは、シリカ固体を粉末形態にする乾燥をせずに、表面積減少処置がその後の時間に実行されるまで、後のスラリー化のために保管できるか、またはそのスラリーとして保存ができる。表面積減少作用が機能する前に提供されるスラリーの含有固体は、乾燥シリカと関連して上記記載と同様になる。

【0038】

沈降シリカの液相供給源は、一般に、シリカの乾燥ソース形態と関連して上述されているこれらの各値と同等の組成の粒径、全体の粒径、BET特定の表面積値およびアマニ油

50

吸収特性を有しなければならない。それらがそれらの物理的基準を満たすというほどに、液相シリカは、アモルファス沈降シリカ、シリカゲルまたはヒドロゲル、焼成シリカおよびコロイド状シリカを含むことができる。一つの態様では、原位置で供給されるシリカ粒子は、アグリゲート（凝集体）または凝集塊の形態である。

【0039】

シリカは、加熱を伴い、鉛酸、例えば硫酸または有機酸を有するアルカリ金属ケイ酸塩を酸性にすることによって製造され得る。合成アモルファス沈降シリカは通常、アルカリ性ケイ酸塩溶液を酸と、加熱、攪拌を伴い混ぜ合わせることによって準備され、その後、湿潤ケーキの形態として沈降シリカ固体を分離するために、フィルターをかけるか遠心分離機で分離する。シリカの湿潤ケーキは一般に、約40重量%～約60重量%水分を含み、残りは主に固体である。沈降反応塊は、一般にフィルターをかけられて、 Na_2SO_4 レベルを許容できるレベルに下げるために、水洗いされる。反応製品の洗浄は、通常、フィルタリング（濾過）後に行われる。洗われた湿潤ケーキのpHは、必要に応じて、本願明細書において記載されている次のステップへ進む前に調整されることがある。表面積減少処置がそれに実行される前に、必要に応じて、洗われた湿潤ケーキは1～50%間の固形成分含有量でもってスラリーにされる。上記したように、シリカが乾燥するか、または乾燥して、所望のサイズに粉碎される場合、天然シリカに対し表面積減少手順が行われることができる前に、それは再スラリー化されなければならない。

10

【0040】

それらが本願明細書において述べられる他の必要条件を満たすというほどに、本願明細書において記載されている表面積減少の特定のタイプのための基材粒子の供給源として使用される天然シリカは、例えば、W a s o n その他に対する米国特許番号4,122,161、5,279,815および5,676,932、そして、M c G i l l その他に対する米国特許番号5,869,028および5,981,421にて説明したように、作られる沈降シリカでありえる。このような教示は、参照により本願明細書に援用されるものとする。

20

【0041】

シリカ基材粒子の表面積減少

上記の一般的なステップ2)の表面積減少に関して、約500オングストロームよりかなりのポアサイズのために、水性媒体の天然シリカ粒子をslurryingしたあと、活性シリカは時間の同じ媒体で、そして、孔域を減らすのに十分な基板のかけらおよびCPCの可能性上の高密度非晶質シリカ沈澱物をそれと結合するために提供するのに十分な状況の下で発生する。望ましくは、電解質（好ましくは、必然的にでないにしても、硫酸ナトリウム粉末）成分は、より大きなCPC親和性レベルがこのような方法で提供されたように、このステップの間、導入される。また、電解質がこの種のステップ中に含まれる場合、その合計量は、ケイ酸塩（好ましくは6～21%まで）の乾燥した重量と比較すると、重量ベースに対し約5～25%の重量までなければならない。一般に、スラリー化された天然シリカ粒子中間生成物は、活性シリカがその中に鉛酸を有するアルカリ金属ケイ酸塩を酸性にすることによって発生する水性媒体において分散する。例えば、活性シリカおよび基材シリカ粒子が実質的に一様に分散することを確実にする充分な期間の間、パドル・ミキサーで、結果として生じる混合は、穏やかに攪拌されるかまたは混合される。結果として生じるシリカ製品は、濾過されるかまたは、でなければ脱水され、洗われ、必要に応じて乾燥される。

30

【0042】

この点に関しては、一般に基材粒子の表面上の非晶質シリカ物質として沈澱する媒体における活性シリカを供給するために使用する方法論は、類似した化学的性質を含み、そして、活性シリカの形成のために使用するケイ酸塩および酸の添加速度は活性シリカが既存の基材シリカ粒子に沈澱して別々の沈降粒子を形成しないと保証するために十分に遅くならなければならないということを除いては、未加工つまり基材粒子を作るために適用される条件を含む。活性シリカの速過ぎる追加は、別々の沈降シリカ粒子の形成という結果と

40

50

なり、基材シリカの表面積の所望の減少をもたらすことにならない。60～100まで変動している温度、pHが7～10を使用すること、そして、シリカ粒子物質の特定の表面積が減少するような活性シリカ沈着速度が望ましい。任意には、表面積の所望の減少がまだ得られるように、 Na_2SO_4 のような塩は量において追加し得る。90およびpH9を超える反応温度は、プロセスの表面積減少部分に相当する間、用途のために好まれる。

【0043】

一つの態様では、細孔領域減少プロセスは、水銀圧入で測定されるように、1グラムにつき好ましくは約7平方メートル未満、1グラムにつきより好ましくは、約6平方メートル未満、1グラムにつき約8平方メートル未満の約500オングストロームを超える細孔サイズのために、活性シリカの堆積が割合で、そして、細孔領域を提供するのに効果的な量においてあることを確実にするために、適切に操作される。それも、細孔領域減少プロセスを経なかったシリカ粒子と比較して、それに対してCPCの結合を減らすのに効果的な量においてなければならない。

10

【0044】

沈降シリカ製品は、一般に少なくとも約85%、特に87%を超える、特に90%を超える%CPC親和値を有し、92%を超えることさえあり得る。%CPC親和値は、一般に約85%～約97%の間で変動することができる。シリカに特有の“%CPC親和値”は、後に続く実施例において説明される試験ステップで測定される。

20

【0045】

結果として生じるシリカ被覆シリカ物質も、一般に約1～約100ミクロンの間で変動しているメジアン粒径を有して、好ましくは実施例において、約5および約20ミクロンの間で変動する。シリカの粒径は、Horiba粒子分析器を使用して計測される。ペンシルバニア、Boothwyn、Horiba計測器によって製造されるモデルLA-910である。

20

【0046】

結果として生じるシリカ製品は、未加工で新しく準備されたシリカに処理が実行されたような同様の方法でスプレー乾燥でありえる。あるいは、得られた湿潤ケーキは、再スラリー化できることができる、取り扱われることができ、スラリー形態で供給されることができるかまたは、直接、ろ過ケーキとして供給され得る。

30

【0047】

また、本願明細書において記載されているシリカの乾燥は、例えば、噴霧乾燥、ノズル乾燥（例えば塔または噴水）、気流乾燥、回転車輪乾燥、または、オープン／流動床乾燥など、シリカを乾燥させるために使用するいかなる通常装備によっても遂行され得る。乾燥シリカ製品は、一般に1～15の重量%水分レベルを備えていなければならない。シリカ反応製品の性質および乾燥プロセスは、両方とも、容積密度および液収容量に影響を及ぼすことは既に知られている。更に、乾燥作業および次の作業が沈降段階において得られたシリカの構造に悪影響を及ぼさない慎重さも必要である。乾燥シリカ製品は、微細に分離した形態である。ある特定の実施例では、乾燥処置がシリカ製品に実行されるまで、沈降シリカを含有する断片の含水量は全ての時間の約25重量%以上である。

40

【0048】

更なる乾燥シリカ粒子のサイズを減少させるために、必要に応じて、通常研磨でミリング装置が用いられ得る。ハンマーまたは振り子ミルが、一つまたは、流体エネルギーまたはエアジェット工場によって実行され得る粉碎および微細に挽くための多数のパスにおいて用いられ得る、所望のサイズに挽かれる製品は、従来の分離技術、例えばサイクロン、分類器、すなわち適切なメッシュ・サイジングの振動スクリーン、その他によって、他のサイズから切り離されることができる。

【0049】

また、分離の前および／または乾燥製品の寸法またはスラリー形態の製品に影響を及ぼすシリカ製品の合成の間、結果として生じるシリカ製品の粒径を減らす方法がある。これ

50

らは、メディア・ミリング、高せん断装置（例えば高せん断ポンプまたはローター・固定子ミキサー）の使用または超音波装置を含むが、これに限定されるものではない。湿式シリカ製品に行われる粒径縮小は、乾燥する前、しかしそれ好ましくは、核上の活性シリカにおける核および／または堆積の形成の間に、いつでもされ得る。乾燥または湿式のシリカ製品にされるいかなる粒径減少も、最終製品の CPC 親和性を著しく減らさない方法でされなければならない。

【0050】

本発明の乾燥シリカの回収は、シリカ脱水および有機溶剤の交替手順を伴って実行される脱水を必要としない。シリカ製品の分離は、製品分解の発生のない水性媒体から実行され得る。歯磨き剤組成物

10

【0051】

歯磨き剤組成物

上記のシリカ製品を含む歯磨き剤は、例えば、シリカ研磨剤の存在にもかかわらず歯磨き剤の効果的抗菌性レベルを残す CPC も使われる治療薬という利点を提供する。シリカ粒子は、 CPC を伴う減少した相互作用を示し、その結果、抗菌性効力を向上させるために利用できる歯磨き剤の自由な CPC の増加は残る。

【0052】

CPC が歯磨き剤の代表として本願明細書において使われる一方、治療薬、他の抗菌薬、（陽イオン、陰イオン、そして、非イオン物質）は本発明によって考察される。他の適切な抗菌剤は、例えばアレキシジン、クロルヘキシジンおよびクロルヘキシジン・グルコン酸塩などのビグアノイド、例えば塩化ベンザルコニウム（BZK）、塩化（BZT）ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム（CPC）および臭化ドミフェンなどの第4アンモニウム合成物、例えば亜鉛クエン酸塩塩化亜鉛およびフッ化第一スズなどの金属塩類、サンギナリン抽出物およびサンギナリン、例えばオイカリプトール、メントール、チモールおよびメチルサリチレートなどの揮発性油、を含む。治療薬が、単独に又は組合わせて、歯磨き剤製剤において使われることができる。

20

【0053】

他の便益および利点として、シリカ製品を含んでいる歯磨き剤は、優れた香味特性を有する。一般に本願明細書において記載されているシリカ製品を組み込んでいる歯磨き剤組成物は、研磨剤およびポリッシング（研磨）作用のための有効量のシリカを含む。この量は、製剤の他の成分に従い、様々である。例えば、しかし一般には約 5 ~ 約 60 重量% の範囲になる。

30

【0054】

好ましくは本願明細書においても記載されているシリカ製品を組み込んでいる歯磨き剤組成物は、抗菌性の有効量の CPC を含む。この量は、製剤の他の成分や課せられた制限に従い、様々である。例えば、関係当局（例えば FDA）を調整することによってこの量は異ならせることができるが、通常、約 0.01 ~ 約 1 wt % の範囲、好ましくは約 0.1 ~ 約 0.75 重量% の範囲、最も好ましくは約 0.25 から 0.50 重量% の範囲である。

40

【0055】

共通して使うかそれ以外は歯磨き剤中で有益な他の添加物もまた、任意に製剤に含まれることができる。本発明のシリカ製品を含んでいる歯磨き剤組成物の構成要素のための薬学的に受け入れることのできるキャリアは、口腔用の適切な任意の歯磨き剤の媒剤でもありえる。この種のキャリアは、練り歯磨き、歯磨き粉、歯みがき、歯磨き剤、予防ペースト、薬用キャンディー、ガム、などの通常の構成要素を含んで、その後で、より完全に記載されている。

【0056】

香味剤は、任意に歯磨き剤組成物に加えられることがある。適切な香味剤は、ウインターフィーリングの油、ペパーミントの油、スペアミントの油、サッサフラスの油およびクローブ、シナモン、アネトール、メントールの油を有し、果物覚、スパイス覚、その他を加

50

えるこの種の他のフレーバー化合物などを含む。これらの香味剤は、化学的にアルデヒド、ケトン類、エステル類、フェノール類、酸および脂肪族で、芳香族で、他のアルコール類の混合物から成る。

【0057】

使用され得る甘味料は、アスパルテーム、アセサルフェーム、サッカリン、ブドウ糖、果糖およびシクラミン酸ナトリウムを含む。香味剤および甘味料は、通常、歯磨き剤において約0.005%～約2重量%までレベルで用いられる

【0058】

付加的な虫歯予防薬効果を提供するために、水溶性フッ化物合成物は、任意に加えられることができて、25で構成のフッ化物イオン濃度を与えるのに十分な量および／またはそれが、約0.0025%～5.0重量%の範囲で、好ましくは約0.005%から約2.0重量%の範囲で使われる時の歯磨き剤および他の口腔用組成物において示すことができる。多種多様なフッ化物イオンを産出している材料は、現在の組成物の可溶なフッ化物の供給源として使用されることができる。適切なフッ化物イオン産出物質の実施例は米国特許第3,535,421号および米国特許第3,678,154号で見つけることができ、両方とも参考により本願明細書に援用されるものとする。代表的なフッ化物イオン・ソースは、フッ化第一スズ、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、ナトリウム・モノ・フルオロ・リン酸塩、その他多くを含む。フッ化第一スズおよびフッ化ナトリウムは、その混合物も同様に、特に好まれる。

10

【0059】

水は、また、本発明の他の実施例によれば練り歯磨きおよび歯磨き剤に存在する。適切な練り歯磨きの準備において使用される水は、好ましくは脱イオン化されなければならず、有機不純物から解放する。練り歯磨き組成物の中で、水は、一般に、重量によって約2%～50%、好ましくは約5%～20%含む。これらの量の水は、例えば湿潤剤など他の添加物および物質によって導入される、それに加えられる遊離水を含む。

20

【0060】

練り歯磨きの準備において、望ましい稠度およびチクソ性を提供するために若干の増粘剤または結合剤物質を加えることはしばしば必要である。好適な増粘剤は、カルボキシビニル重合体、カラギーナン、ヒドロキシエチルセルロース、および、例えばナトリウム・カルボキシメチル・セルロースおよびナトリウム・カルボキシメチル・ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース・エーテルの水溶性塩である。天然ガム・カラヤゴム、キサンタンゴム、アラビアゴムおよびトラガカントゴムのような天然ゴムが、また、用いられることができる。一般に組成物全体の約0.5%～約5.0重量%の量の増粘剤が使用され得る。

30

【0061】

シリカ増粘剤は、また、練り歯磨きのレオロジー（流動学）を修正するために用いることができる。沈降シリカ、シリカゲルおよびフュームド・シリカが、用いられ得る。シリカ増粘剤は、一般に約5%～約15%のレベルに、加えられ得る。

【0062】

また、しばしばそれが堅くならないようにするために若干の湿潤剤物質を練り歯磨きに含むことは、望ましい。望ましい湿潤剤にはグリセリン（グリセロール）、ソルビトール、ポリ・アルキレンジリコール（例えばポリエチレンジリコールおよびポリプロピレンジリコール）、水素化された澱粉水解物、キシリトール、ラクチトール、水素化されたコーンシロップ、および他の単独でまたはその混合物として使われる食用の多価アルコール類が、含まれる。適切な湿潤剤は、一般に約15%～約70%までのレベルに、加えられることがある。

40

【0063】

キレート剤は、例えば酒石酸およびクエン酸のアルカリ金属塩またはピロリン酸塩またはポリリン酸塩のアルカリ金属塩など、任意に本発明の歯磨き剤に加えられ得る。

【0064】

50

他の任意の成分、そして、歯磨き剤のアジュバント、例えば、米国特許第5,676,932号およびPader M., Oral Hygiene ProductsおよびPractice, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988などに記載されているものが必要に応じて加えることができ、または要求することができる。これらの他の任意のアジュバント、添加物および本発明の歯磨き剤組成物に加えられることができる材料は、例えば、発泡剤（例えばナトリウム・ラウリル硫酸塩）、洗剤または界面活性剤、カラーリングまたは白色剤（例えば二酸化チタン、FD&C染料）、防腐剤（例えば安息香酸ナトリウム、メチルパラベン）、キレート剤、抗菌剤および歯磨き剤組成物において使われることができる他の材料を含む。任意の添加物があるならば通常、少量（例えばそれぞれ約6重量%以下）に存在する。

10

【0065】

全ての場合において、例えば増粘化ガム、発泡剤、その他の歯磨き剤製剤において使用する成分は、治療薬および香味と親和性を得るのに選ばれる。

【0066】

本発明の研磨クリーニング材料の有用性が口腔清浄化組成物において特に例示されると共に、加えて当然のことながら、本発明のシリカが、より広範囲の有用性を有する。例えば、金属、セラミックまたは磁器において、清浄または洗浄およびCMP（化学的機械的平坦化）の研磨剤として使用され得る。

【0067】

本発明の目的を達成するために、「歯磨き剤」はOral Hygiene ProductsおよびPractice、Morton Pader、Consumer ScienceおよびTechnology Series、第6巻、Marcel Dekker、NY 1988、200ページにおいて定められる意味を有する。そして、それは本願明細書に引用したものとする。すなわち、「歯磨き剤」は、歯の表層に届き清浄化する歯ブラシで使用する材料である。歯磨き剤は、主に主要な成分として水、洗剤、湿潤剤、バインダ、香料および微細に粉末状の研磨剤からなる。歯磨き剤は、虫歯予防薬を歯に届けるための研磨剤を含む調剤形態であると考慮される。歯磨き剤製剤は、その歯磨き剤製剤への取り込みの前に溶解されなければならない成分（例えば、フッ化ナトリウム、リン酸ナトリウムのような虫歯予防薬、例えばサッカリンのような香料）を含む。

20

【0068】

別途示されない限り、本願明細書において記載されているさまざまなシリカおよび歯みがき（歯磨き剤）特性は以下の通りに測定された。

30

【0069】

本出願において報告された沈降シリカ／シリカゲルの硬度を測定するために使用するBrass Einlehner (BE) 摩耗試験が、米国特許第6,616,916号に詳述され、参照により本出願に援用され、以下の通りに一般に使用されるEinlehner AT-1000 研磨器を含む：(1) 長網抄紙機黄銅ワイヤスクリーンは、計量され、一定の時間の間の10%の水溶性シリカ懸濁液の作用に晒される；(2) 摩耗量は、その後、100,000回転毎に長網抄紙機ワイヤスクリーンから失われるミリグラム黄銅として決定される。その結果(mg損失を単位にして測定される)は、10%の真鍮製Einlehner (BE) 摩耗値として特性化され得る。

40

【0070】

油吸収値は、練り合わせ(rub-out)法を使用して計測される。この方法は、固いパテのようなペーストが形成されるまで、なめらかな表面のへらでラビングすることによってアマニ油とシリカを混ぜ合わせる原則に基づく。広げられるときに、カールするペースト混合を有することを必要とする油の量を計測することによって、シリカの油吸収値を算出することができる。油の量を表す値はシリカ収着容量を飽和させるためにシリカの単位重量あたりにつき要求した。より高い油吸収レベルは、沈降シリカのより高い構造を示し、同様に、低い値は、低構造沈降シリカと考えられることを示す。油吸収値の算出は、以下の通りである。

50

【数1】

$$\text{油吸收 (値)} = \frac{\text{吸収された油 (m l)}}{\text{シリカの重さ (g)}} \times 100$$

$$= \text{油 (m l)} / 100 \text{ gシリカ}$$

【0071】

メジアン粒径は、ペンシルバニア、Boothwyn、Horiba計測器から入手可能なモデルLA-930（またはLA-300または等価物）のレーザー光散乱計測器を使用して決定される。

10

【0072】

発明のシリカの%325メッシュの残留物がUS・スタンダードのふるいNo.325を利用して測定される。すなわち、%325メッシュは、蒸留して得たか脱イオン化されて得たおよそ170mlの水を加えて、少なくとも7分間スラリーを攪拌して、1クオートのHamiltonミキサー モデル No.30のカップへの最も近い0.1グラムに対する10.0グラムのサンプルの重さを測ることによる44ミクロンまたは0.0017インチの開口部（ステンレス鋼すき網）を有するUS・スタンダードのふるいNo.325を利用して測定される。混合物を325メッシュスクリーン上へ移動、カップを洗い落として、スクリーン上に洗浄物を加える。水スプレーを20psiに調整し、スクリーン上へ2分間直接スプレーする。（スプレー ヘッドは、スクリーン布より上に約4~6インチ保たれなければならない。洗うことによって、洗瓶からの蒸留されたもしくは脱イオン化された水を使用している蒸発皿に、残留物をスクリーンの一方側に流し、移す。2~3分間そのままにしておき、そして、澄んだ水を移す。乾燥（150度対流式オーブン@または赤外線下の約15分間オーブン）冷却および、分析用天秤上の残留物の重さである。

20

【0073】

水分すなわち乾燥における損失（LOD）は、測定された105で2時間のシリカサンプルの重量損失である。強熱上の損失（LOI）は、測定された900で2時間（105で2時間の予め乾燥サンプル）のシリカサンプルの重量損失である。

30

【0074】

本発明において現出される反応混合物（5重量%スラリー）のpH値は、いかなる従来のpH感受性電極によってもモニタされ得る。

【0075】

明度を測定するために、滑らかな表面処理を施されたペレットに押圧される微細粉物質は、Technidyne Brightmeter S-5/BCを使用して評価された。この計測器は、サンプルが45度の角度で照らされる二光束光学システムおよび0度で観察される反射光を有する。それは、TAPP I試験方法T452およびT646およびASTM standard D985に合致する。粉末状物質は、1cmのペレットについて押圧される。ペレット表面は滑らかでかつルース粒子ではないまたは光沢のないものでペレット表面に十分な圧力を与える。

40

【実施例】

【0076】

[本発明の好ましい実施例]

以下の実施例は、本発明を説明するために示される。しかし、それについて本発明は限定されるものではない。以下の実施例では、別途示されない限り、パーツ（対象）は重量によってある。

【0077】

以下の実施例では、一連のシリカ製品は、シリカ製品のために達成される様々な細孔サイズ値およびCPC親和性のために提供される累積細孔面積の可能な関係を調査するために、様々な表層処理によって準備された。

50

【0078】

本発明の比較サンプルの準備

比較参照(制御)サンプルが、以下の手順に従って製作した：対照例 50 リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32 の M.R.(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50 回転数/分の攪拌を伴い 95 分まで加熱された。その後、Silverson インライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320 のモル比率(M.R.))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は 47 分間に同時に 9.8 L/分ならびに 2.9 L/分の速度で反応炉に加えられた。前半 15 分で、攪拌速度は、間もなく 100 回転数/分に調整された。47 分経過後、ミキサーは停止され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは 2.8 L/分まで遅くなり、2.9 L/分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながら pH は 9.5 に調整された。pH が 9.5 のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、それからさらに 197 分間は 1 L/分に調整された。その時、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物の pH が 5.0 であるまで、酸性化(速度)は持続した。反応混合物は、それから 93 分でその pH レベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

10

【0079】

発明の実施例は、その後、異なる段階で加えられる硫酸ナトリウムによって実現され、特定の状況において高せん断混合を用いている。

【0080】

発明の実施例 1

50 リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32 の M.R.(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50 回転数/分の攪拌を伴い 95 分まで加熱された。その後、Silverson インライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320 のモル比率(M.R.))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は 47 分間に同時に 9.8 L/分ならびに 2.9 L/分の速度で反応炉に加えられた。前半 15 分で、攪拌速度は、間もなく 100 回転数/分に調整された。47 分経過後、ミキサーは停止され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは 2.8 L/分まで遅くなり、2.9 L/分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながら pH は 9.5 に調整された。pH が 9.5 のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1 L/分に調整され、10 キログラムの硫酸ナトリウムが徐々に反応炉スラリーに加えられた。その後、197 分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物の pH が 5.0 であるまで、酸性化(速度)持続した。反応混合物は、それから 93 分でその pH レベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

20

30

【0081】

発明の実施例 2

50 リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32 の M.R.(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50 回転数/分の攪拌を伴い 95 分まで加熱された。その後、Silverson インライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320 のモル比率(M.R.))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は 47 分間に同時に 9.8 L/分ならびに 2.9 L/分の速度で反応炉に加えられた。前半 15 分で、攪拌速度は、間もなく 100 回転数/分に調整された。47 分経過後、ミキサーは停止され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは 2.8 L/分まで遅くなり、2.9 L/分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながら pH は 9.5 に調整された。pH が 9.5 のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1 L/分に調整され、20 キログラムの硫酸ナトリウムが徐々に反応炉スラリーに加えられた。その後、197 分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物の pH が 5.0 であるまで、酸性化(速度)持続した。反応混合物は、それから 93 分でその pH レベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

40

【0082】

発明の実施例 3

50

50リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32のM.R(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50回転数/分の攪拌を伴い95まで加熱された。その後、Silversonインライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320のモル比率(M.R。))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は47分間に同時に9.8L/分ならびに2.9L/分の速度で反応炉に加えられた。前半15分で、攪拌速度は、間もなく100回転数/分に調整された。47分経過後、ミキサーは停止され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは2.8L/分まで遅くなり、2.9L/分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながらpHは9.5に調整された。pHが9.5のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1L/分に調整され、40キログラムの硫酸ナトリウムが徐々に反応炉スラリーに加えられた。その後、197分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物のpHが5.0であるまで、酸性化(速度)持続した。反応混合物は、それから93でそのpHレベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

10

20

30

40

50

【0083】

発明の実施例4

50リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32のM.R(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50回転数/分の攪拌を伴い95まで加熱された。その後、Silversonインライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320のモル比率(M.R。))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は47分間に同時に9.8L/分ならびに2.9L/分の速度で反応炉に加えられた。前半15分で、攪拌速度は、間もなく100回転数/分に調整された。47分経過後、ミキサーは連続され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは2.8L/分まで遅くなり、2.9L/分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながらpHは9.5に調整された。pHが9.5のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1L/分に調整され、40キログラムの硫酸ナトリウムが徐々に反応炉スラリーに加えられた。その後、197分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物のpHが5.0であるまで、酸性化(速度)持続した。反応混合物は、それから93でそのpHレベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

【0084】

発明の実施例5

50リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32のM.R(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50回転数/分の攪拌を伴い95まで加熱された。その後、間もなく10キログラムの硫酸ナトリウム粉が徐々に反応炉に加えられた。その後、Silversonインライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320のモル比率(M.R。))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は47分間に同時に9.8L/分ならびに2.9L/分の速度で反応炉に加えられた。前半15分で、攪拌速度は、間もなく100回転数/分に調整された。47分経過後、ミキサーは停止され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは2.8L/分まで遅くなり、2.9L/分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながらpHは9.5に調整された。pHが9.5のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1L/分に調整された。その後、197分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物のpHが5.0であるまで、酸性化(速度)持続した。反応混合物は、それから93でそのpHレベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

【0085】

発明の実施例6

50リットルのケイ酸ナトリウム溶液(13%、3.32のM.R(モル比率))は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50回転数/分の攪拌を伴い95まで加熱された。その後、Silversonインライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム(13%、3.320のモル比率(M.R。))の中で開始され、それぞれ、硫酸(11.4%)は47分間に同時に9.8L/分ならびに2.9L/分の速度

で反応炉に加えられた。前半15分で、攪拌速度は、間もなく100回転数／分に調整された。47分経過後、ミキサーは連続され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは2.8L／分まで遅くなり、2.9L／分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながらpHは9.5に調整された。pHが9.5のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1L／分に調整され、40キログラムの硫酸ナトリウムが徐々に反応炉スラリーに加えられた。その後、197分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物のpHが5.0であるまで、酸性化（速度）持続した。反応混合物は、それから93でそのpHレベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

【0086】

発明の実施例7

50リットルのケイ酸ナトリウム溶液（13%、3.32のM.R（モル比率））は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50回転数／分の攪拌を伴い95まで加熱された。同時に、10キログラムの硫酸ナトリウム粉が、酸性タンク中の420リットルの硫酸（11.4%）に加えられた。その後、Silverstonインライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム（13%、3.320のモル比率（M.R.））の中で開始され、それぞれ、硫酸ナトリウムを含有する硫酸（11.4%）は47分間に同時に9.8L／分ならびに2.9L／分の速度で反応炉に加えられた。前半15分で、攪拌速度は、間もなく100回転数／分に調整された。47分経過後、ミキサーは連続され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは2.8L／分まで遅くなり、2.9L／分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながらpHは9.5に調整された。pHが9.5のレベル目標を達成すると、酸性の添加速度は、1L／分に調整された。その後、197分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物のpHが5.0であるまで、酸性化（速度）持続した。反応混合物は、それから93でそのpHレベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

【0087】

発明の実施例8

50リットルのケイ酸ナトリウム溶液（13%、3.32のM.R（モル比率））は、ステンレス鋼反応炉に加えられ、50回転数／分の攪拌を伴い95まで加熱された。その後、Silverstonインライン式せん断ミキサーは、間もなく反応炉とより多くのケイ酸ナトリウム（13%、3.320のモル比率（M.R.））の中で開始され、それぞれ、硫酸（11.4%）は47分間に同時に9.8L／分ならびに2.9L／分の速度で反応炉に加えられた。前半15分で、攪拌速度は、間もなく100回転数／分に調整された。47分経過後、ミキサーは連続され、反応炉に対するケイ酸塩の流れは2.8L／分まで遅くなり、2.9L／分の速度で硫酸の継続的な追加を伴いながらpHは9.5に調整された。その時、10キログラムの硫酸ナトリウム粉が、酸性タンク中の250リットルの硫酸（11.4%）に加えられた。pHが9.5のレベル目標を達成すると、硫酸ナトリウムを含有する酸は、その後1L／分の添加速度で反応炉スラリーに加えられた。その後、197分経過後、ケイ酸塩の流動速度は停止され、混合物のpHが5.0であるまで、酸性化（速度）持続した。反応混合物は、それから93でそのpHレベルで消化された。シリカ湿潤ケーキは、反応混合物から回収された。

【0088】

“% CPC 親和性”試験

0.3%CPC溶液27.00gは、試験対象のシリカのサンプル3.00gに加えられた。シリカは予め2%以下の含水量に対して105～150で乾燥され、サンプルのpHは、全体で5%のpHを確保するために5.5～7.5の間に調整された。混合物は、10分間シェイクされた。加速エージング試験は、140で1週間の検査サンプルの攪拌を必要とする。攪拌が終了した後、サンプルは遠心分離され、上清の5m1は0.45μm PTFEミリポアフィルタに通されて、廃棄された。さらに上清の2.00gは、その後同じ0.45μm PTFEミリポアフィルタに通され、それから、38.00gの蒸留水を含んでいるバイアルに加えられた。混合後、サンプルの一一定分量は、キュ

10

20

30

40

50

ベット(メタクリル酸メチル)に配置され、そして、UV吸収度は250～270nmの範囲において測定された。水が、ブランク水として使われた。% CPC親和値は、シリカが加えられなかった例外を有するこの手順によって準備されるCPC標準溶液のそれにサンプルの吸収度をパーセンテージとして表現することによって決定された。下記の表1は、上記各々のサンプルの他の特性と同様、CPC親和性の概要である。

【0089】

【表1】

表
物質特性

10

実施例	比較対照	本発明 試験1	本発明 試験2	本発明 試験3	本発明 試験4	本発明 試験5	本発明 試験6	本発明 試験7	本発明 試験8
% 水分	5.7	3.4	3.6	4.8	—	3.3	3.3	4.4	5
% LOI	4	5.7	5.5	4.8	5.6	5.7	5.3	5.6	6.8
% 325 メッシュ 残留物	1.97	1.43	1.2	0.39	1.1	1.7	0.42	0.35	0.47
5% pH	7.55	7.13	7.21	7.12	7.33	7.3	5.92	6.34	6.9
% 硫酸ナトリウム (伝導率) <0.35	0.51	0.59	0.35	0.35	0.35	0.43	0.35	0.35	0.35
明度 (technidyne)	97.9	96.9	97.1	96.8	96.9	97.1	96.8	96.8	96.7
500Å(m ² /g) より大きい 細孔径相応の 累積細孔面積	3.09	2.24	2.35	2.13	2.20	1.54	1.89	2.16	2.42
メジアン粒径 (Horiba)	7.43	8.33	6.83	7.32	5.71	11.34	7.52	7.5	6.78
平均粒径 (Horiba)	7.85	8.57	7.24	7.76	6.33	11.6	7.99	8.09	7.32
BET S/A DEGASS 240C	21	14	2	1	3	7	1	9	15
Einlechner 摩耗(mg 損失/ 100,000回転)	20.88	21.3	21.44	22.41	18.61	30.25	20.32	22.09	19.39
油吸収値 (cc/100g)	55	45	44	39	46	33	40	41	40
水銀 全体 圧入量	1.037	0.82	0.83	0.82	0.79	0.51	0.81	0.74	0.81
140° Fで7日間 熱成後の%CPC 親和性	78	88	96	90	90	87	92	86	88

20

30

40

50

【0090】

これらシリカサンプルのためのトータルの細孔容積(Hg)は、Micromeritics Autopore II 9220装置を用いる水銀ポロシメータによって、一連の異なる細孔直径範囲が測定された。細孔直径は、接触角度シータ(θ)が130°および表面張力が484 dynes/cmを用いるウォッシュバーン方程式によって算

出され得る。この計測器は、様々な物質の間隙量や細孔サイズ分布を測定する。水銀は圧力の関数として、孔隙に圧入され、そして、サンプルのグラム毎に圧入された水銀の量は各々の圧力設定で算出される。ここに表されたトータルの細孔容積は、真空から 60, 000 p s iまでの圧力で圧入された水銀の累積的な量を表す。各々の圧力設定の増加量 (cm³ / g) は、圧力設定の増分に対応する細孔半径または直径に対してプロットされる。圧入量対細孔半径または直径カーブのピークは、細孔サイズ分布のモードに対応し、サンプルにおいて最も一般的な細孔サイズを特定する。具体的には、サンプル・サイズは、5 m¹ のバルブおよび充填量約 1.1 m¹ の針入度計において充填量 30 - 50 % を達成するように調整される。サンプルは、Hg の 50 μm の圧力を抜き、5 分間保たれる。水銀は、各々およそ 150 のデータ収集位置で、10 秒の平衡時間を伴い 1.5 から 60, 000 p s i で、細孔を充填する。
10

【0091】

Hg (水銀) 圧入ポロシメータは、大体 100 オングストロームから 1 μm 以上のサイズの細孔に関する情報を与えた。比較として、N₂物理吸収 (BET) は、大体 5 ~ 100 オングストロームのサイズの細孔の情報を与える。

【0092】

データは、シリカ物質の認め得る他の特性を変えることなくプロセス中に硫酸ナトリウムが含まれたときに、% CPC 親和値が著しく増加することを示す。

【0093】

以下の請求項において表されるように、細部、物質、および本発明の特質を説明するために本願明細書において図と共に説明された部分の配置の様々な変更は、本発明の原則および範囲から逸脱することなく、当業者によって作られ得ると理解される。
20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 07/84020
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - A61K 8/00 (2008.01); A61K 8/18 (2008.01) USPC - 424/49 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - A61K 8/00 (2008.01); A61K 8/18 (2008.01) USPC - 424/49		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 424/58		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Search Terms Used abrasive,silica,pore area,dentifrice,CPC compatibility,silica coated precipitated silica		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0161390 A1 (GALLIS et al.) 19 August 2004 (19.08.2004) entire document especially abstract; para [0023], [0024], [0088]	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 28 February 2008 (28.02.2008)	Date of mailing of the international search report 31 MAR 2008	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4500 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ガリス カール

アメリカ合衆国 メリーランド州 ペリーヴィル コンコード ポイント ドライブ 722

F ターム(参考) 4C083 AB171 AB172 AB372 CC41 EE36 EE37

4G072 AA25 AA28 CC14 DD06 DD07 GG01 GG02 HH21 JJ15 KK06
MM02 MM03 MM28 MM31 SS01 SS05 SS06 SS07 SS10 SS12
SS14 TT01 TT05 UU22