

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C01B 33/193
A61K 7/16



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97196178.6

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130309C

[22] 申请日 1997.7.4 [21] 申请号 97196178.6
[30] 优先权
[32] 1996. 7. 5 [33] FR [31] 96/08383
[86] 国际申请 PCT/FR97/01207 1997.7.4
[87] 国际公布 WO98/01391 法 1998.1.15
[85] 进入国家阶段日期 1999.1.5
[71] 专利权人 罗狄亚化学公司
地址 法国库伯瓦
[72] 发明人 F·阿米奇 A·卓玛德
Y·奇瓦利尔
[56] 参考文献
CN1048530A 1991.01.16 C01B33/12
CN1088546A 1994.06.29 C01B33/187
EP0407262A 1991.01.09 C01B33/193
US5342598A 1994.08.30 C01B33/12

审查员 王 静
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 用于牙膏的二氧化硅磨料
[57] 摘要

本发明公开了沉淀法二氧化硅，具有的 BET 比表面积为约 60 - 150m²/g；RDA 研磨性为约 30 - 90；折光率为约 1.440 - 1.450；DOP 油摄取量为约 115 - 170ml/100g，优选高于 120ml/100g - 约 170ml/100g，和 d₅₀ 平均粒径为约 6 - 13 μ m。本发明也公开了含所述二氧化硅的牙膏，其二氧化硅含量为牙膏重量的 5 - 50% (重量)。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用于牙膏组合物的具有下列特性的沉淀法二氧化硅的制备方法,

- BET 比表面积为 $60 - 150 \text{ m}^2/\text{g}$,
- RDA 研磨性为 $30 - 90$,
- 折光率为 $1.440 - 1.450$
- DOP 油摄取量为 $115 - 170 \text{ ml}/100\text{g}$, 和
- 平均粒径 d_{50} 为 $6 - 13 \mu\text{m}$,

并且当其被配制成占牙膏组合物重量 10% 时, 牙膏组合物中清洁力/RDA 研磨性之比大于 1.5 ,

其中包括使 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比为 $2 - 4$ 的碱金属 M 硅酸盐与酸化剂反应, 分离和干燥回收的二氧化硅悬浮液和视具体情况而定进行研磨直至获得平均粒径 d_{50} 为 $6 - 13 \mu\text{m}$ 为止, 形成二氧化硅浆状物的操作根据以下步骤进行:

-a) 使用由水、电解盐和所用硅酸盐总量中的一部分组成的对应于下述固结比的起始原料;

$\text{CR} = \text{用 } \text{SiO}_2 \text{ 表示的硅酸盐总量} / \text{用 } \text{SiO}_2 \text{ 表示的原料中硅酸盐总量}$;
小于或等于 7 ;

-b) 用酸化剂预中和所述原料直至存在的 $50 - 85\% \text{ M}_2\text{O}$ 被中和为止;

-c) 在反应介质的 pH 保持恒定并且为 $8.6 - 9.6$ 的条件下, 向经过预中和的原料中加入剩余部分的碱金属硅酸盐水溶液和酸化剂;

-d) 停止加入硅酸盐, 然后通过添加酸化剂将介质的 pH 调节至 $7 - 8$ 并且随后熟化 $5 - 30$ 分钟;

-e) 继续酸化反应介质直到二氧化硅浆状物的 pH 为 $3.7 - 4.6$ 为止;

其特征在于所述硅酸盐以水溶液的形式使用, 其浓度用 SiO_2 表示为 $50 - 350 \text{ g/l}$; 所述起始原料中的硅酸盐浓度按照 SiO_2 计为 $10 -$

100g/l; 所述电解质是硫酸钠、氯化钠、硝酸钠或碳酸氢钠; 当使用一种碱金属的电解盐时, 原料中电解盐用量为 0.05 - 0.3 摩尔/升, 或当使用一种碱土金属的电解盐时, 原料中电解盐用量为 0.005 - 0.05 摩尔/升; 所述酸化剂是硫酸; 所述硫酸以水溶液形式使用, 其浓度为 40 - 400g/l; 形成二氧化硅浆状物的各个步骤在 70 - 98℃ 的温度下进行。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于在步骤 e) 之后进一步包括熟化形成的二氧化硅浆状物。

3. 权利要求 1 的方法, 其特征在于所述二氧化硅的 BET 比表面积为 70 - 130m²/g, RDA 研磨性为 40 - 80, DOP 油摄取量为 120 - 170ml/100g, 和平均粒径 d₅₀ 为 7 - 12μm; 且其中碱金属 M 硅酸盐的 SiO₂/M₂O 比为 3 - 3.8, 和在所述步骤 a) 中起始原料的固结比 CR 为 4 - 6.5。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于在步骤 e) 之后进一步包括熟化形成的二氧化硅浆状物。

5. 权利要求 3 的方法, 其特征在于所述二氧化硅的 RDA 研磨性为 40 - 70。

6. 权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其特征在于所述碱金属硅酸盐是硅酸钠。

7. 权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其特征在于所述硅酸盐以水溶液的形式使用, 其浓度用 SiO₂ 表示为 100 - 250g/l。

8. 权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其特征在于所述起始原料中的硅酸盐浓度按照 SiO₂ 计为 25 - 90g/l。

9. 权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其特征在于所述硫酸是以水溶液形式使用, 其浓度为 60 - 400g/l。

10. 权利要求 1 - 5 中任一项的方法, 其特征在于形成二氧化硅浆状物的各个步骤在 80 - 95℃ 的温度下进行。

用于牙膏的二氧化硅磨料

发明领域

本发明涉及特别适用于牙膏组合物的沉淀法二氧化硅磨料，它们的制备方法，它们在牙膏组合物中的用途，尤其是常见用途，以及含所述二氧化硅的牙膏组合物。

背景技术

基于牙膏组合物应具有高质量的清洁能力，在所述组合物中通常使用高质量的二氧化硅磨料，它们使所述组合物具有清洁能力；但是，由于这类二氧化硅频繁刷洗时会存在损伤口腔组织的危险，因此，人们需要一种研磨性比普通牙膏中的二氧化硅小，而同时保持制剂高清洁力的二氧化硅。

发明内容

本申请人已经发现了一种能解决该问题的二氧化硅。

本发明的第一个目的是提供一种可在牙膏组合物中作为磨料使用的沉淀法二氧化硅，所述二氧化硅具有：

- BET 比表面积为约 $60-150\text{m}^2/\text{g}$ ，优选约 $70-130\text{m}^2/\text{g}$
- RDA 研磨性为约 $30-90$ ，优选约 $40-80$ ，更优选约 $40-70$
- 折光率为约 $1.440-1.450$
- DOP 油摄取量为约 $115-170\text{ml}/100\text{g}$ ，优选高于 $120\text{ml}/100\text{g}$ —约 $170\text{ml}/100\text{g}$ ，和
- 平均粒径 d_{50} 为约 $6-13\mu\text{m}$ ，优选约 $7-12\mu\text{m}$ 。

所述二氧化硅具有的 CTAB 比表面积为约 $20-80\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为约 $30-60\text{m}^2/\text{g}$ 。

BET 比表面积是根据《美国化学协会》杂志，第 60 卷，第 309 页，1938 年 2 月描述的 Brunauer-Emmett-Teller 法并对应于 NFT 标准 45007（1987 年 11 月）测定的。

CTAB 比表面积是根据 NFT 标准 45007（1987 年 11 月）（5.12）测定的外表面积。

RDA（“放射性牙本质磨蚀度”）研磨性是根据 J. J. Hefferren 在

《牙科研究》杂志，第 55（4）卷，第 563 - 573 页，1976 年描述的方法测定的。

根据该方法，对受到中子流照射的人的牙齿进行一定程度的机械刷洗；实验二氧化硅的研磨指数对应于从牙本质放射的 ^{32}P 放射性。选择分散在 50ml 90/10（体积）水/甘油溶液中含 10g 焦磷酸钙和 0.5 % 羧甲基纤维素钠的悬浮液作为参照物，这种参照物的 RDA 值人为地确定为 100。其 RDA 需要进行测定的二氧化硅像焦磷酸钙一样被置于悬浮液中并进行相同的机械刷洗。

DOP 油摄取量是根据 ISO 标准 787/5，使用邻苯二甲酸二辛酯测定的。

在山梨糖醇中测定的折光率是二氧化硅在各种水/山梨糖醇溶液中的最透明（于是具有最大透射性）的悬浮液的折光率，这种透射性是用分光光度计通过在 589nm 处的透射性来测定的。在分光光度计上读出透射性（用无二氧化硅的水/山梨糖醇溶液作为参照物读出读数）和在折光仪上读出折光率前，通过将 1g 二氧化硅分散在 19g 水/山梨糖醇溶液中，接着在轻度的真空下脱气来制备各种悬浮液。

二氧化硅颗粒的重均直径 d_{50} 采用 Sympatec Helos 仪器测定。该仪器应用了 Fraunhofer 的散射原理并使用了低功率的 He/Ne 激光仪。通过使用超声波，将试样预分散在水中 30 秒，以获得含水悬浮液。

本发明的第二个目的是提供一种所述二氧化硅的制备方法。

本发明的第二个目的是制备沉淀法二氧化硅的方法，包括将 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比为约 2 - 4，优选约 3 - 3.8 的碱金属 M 硅酸盐与酸化剂反应，视具体情况而定熟化形成的二氧化硅浆状物，分离和干燥回收的二氧化硅悬浮液和视具体情况而定进行研磨，形成二氧化硅浆状物的操作根据如下步骤进行：

--第一步包括使用由水，电解盐和所用硅酸盐总量中的一部分组成的起始原料；

--第二步包括用酸化剂预中和所述的原料，直到存在的约 50 - 85 % M_2O 已经被中和掉为止；

--第三步包括在诸如反应介质的 pH 基本上保持恒定并为约 8.6 - 9.6 的条件下,向所述预中和原料中加入剩余部分的碱金属硅酸盐水溶液和酸化剂;

--第四步包括在停止加入硅酸盐后,继续加入酸化剂直到介质的 pH 达到约 7 - 8 为止;

--第五步包括在熟化后,继续酸化反应介质直到二氧化硅浆状物的 pH 为约 3.7 - 4.6 为止;

所述方法的特征在于固结比 CR

CR = 用 SiO_2 表示的硅酸盐总投入量/用 SiO_2 表示的原料中硅酸盐总量

小于或等于 7, 优选约 4 - 6.5,

其特征还在于必要时研磨经过分离和干燥的二氧化硅,直到平均粒径 d_{50} 为约 6 - 13 μm , 优选约 7 - 12 μm 为止.

用于实施本发明方法的硅酸盐和酸化剂按照公知方式进行选择.

碱金属硅酸盐优选地是硅酸钠或硅酸钾. 硅酸钠是特别优选的.

所述硅酸盐以水溶液的形式使用, 浓度按 SiO_2 计为约 50 - 350g/l, 优选为约 100 - 250g/l.

通常用强无机酸例如硫酸、硝酸或盐酸, 或有机酸例如乙酸、甲酸或碳酸作为酸化剂. 优选地是硫酸. 该酸可以以稀酸或浓酸的形式使用, 优选地以水溶液的形式使用, 浓度为约 40 - 约 400g/l, 优选约 60 - 400g/l.

可提及的电解质优选地是碱金属盐或碱土金属盐, 尤其是起始硅酸盐和酸化剂的金属盐, 即优选地为硫酸钠; 氯化钠、硝酸钠和碳酸氢钠也是令人感兴趣的.

第一步包括形成由水, 至少一种电解盐和硅酸盐总量中的一部分组成的起始原料.

起始原料中的硅酸盐浓度按每升原料中的 SiO_2 计为约 10 - 100g, 优选为约 25 - 90g.

当使用一种碱金属的电解盐时，原料中存在的电解盐的量可为约 0.05 - 0.3 摩尔/升，或当使用一种碱土金属的电解盐时，可以为约 0.005 - 0.05 摩尔/升。

将制成的原料加热到约 70 - 98 °C 的温度，优选约 80 - 95 °C，同时进行搅拌。

第二步包括在相同的条件下，向所述的起始原料中加入酸化剂，直到存在的约 50 - 85 %，优选约 55 - 80 % M_2O 已经被中和掉为止。

第三步包括向保持搅拌下的预中和原料中加入剩余部分的硅酸盐溶液，同时加入酸化剂。

在加入两种试剂的整个过程中，应选择碱金属硅酸盐和酸化剂的各自用量，使得反应介质的 pH 值大体上保持恒定，为约 8.6 - 9.6，优选约 9 - 9.4。

加入这两种溶液，同时使介质的温度保持在约 70 - 98 °C，优选约 80 - 95 °C。

然后停止加入硅酸盐溶液，目的是使获得的如上定义的固结比 CR 小于或等于 7，优选为约 4 - 6.5。

第三步通常持续约 20 - 50 分钟。

第四步是在相同的温度条件下通过连续地向搅拌下的反应介质中加入酸化剂来完成直到介质的 pH 值达到约 7 - 8，优选约 7.3 - 7.8 为止。

然后，在再次加入用于实施第 5 步骤的酸化剂直到介质（酸化的浆状物）的 pH 达到约 3.7 - 4.6，优选约 3.9 - 4.5 之前，使介质在相同的温度条件下熟化约 5 - 30 分钟，优选约 5 - 10 分钟。

在第五步结束时，在完全停止加入酸化剂之后，使反应介质在相同温度条件下熟化。熟化操作可持续约 5 - 30 分钟，优选约 5 - 10 分钟。

在如上所述的操作后，制得二氧化硅浆状物，然后进行分离（液-固分离）；该操作通常包括过滤（例如在真空下，采用旋转式过滤器），接着用水进行洗涤。由此回收一种二氧化硅悬浮液（滤饼），然后进行干燥，优选地进行喷雾干燥（例如汽轮混合器喷雾器）。

必要时，研磨由此获得的二氧化硅直到平均粒径 d_{50} 为约 6 - 13 μm ，优选约 7 - 12 μm 。

构成本发明目的的，可按上述方法制备的二氧化硅具有的优点是在将它们混入到牙膏组合物中时，会使所述的牙膏组合物具有较低或中度的研磨力，而不存在任何损伤口腔组织的危险，同时能提供足以有效除去牙菌斑和各种类型残屑的清洁力。因此，该二氧化硅特别适用于配制成频繁使用的牙膏。

牙膏的 RDA 研磨力也是根据 J.J.Hefferren 在《牙科研究》杂志（“Journal of Dental Research”），第 55（4）卷，第 563 - 573 页，1976 年中描述的方法，采用 25g 牙膏测定的。

牙膏的清洁力是根据 G.K.Stookey, T.A.Burkhard 和 B.R.Schemehorn 在《牙科研究》杂志，第 61 卷，第 11 期，1982 年，11 月第 1236 - 1239 页中描述的方法测定。

本发明的目的也涉及上述二氧化硅作为牙膏组合物中磨料的用途以及含所述二氧化硅的牙膏组合物。

所述二氧化硅在所述牙膏组合物中的含量按所述组合物的重量计为约 5 - 50 %（重量），优选约 5 - 30 %（重量）。

构成本发明目的的牙膏组合物通常按上述方法测定的 RDA 研磨性，对于 100g 牙膏本发明二氧化硅含量为约 10g 而言，小于 55，具有的清洁力/RDA 比大于 1，优选大于 1.5。

这些组合物也可含有其它常规组分，尤其是其它难溶于水的无机磨料，增稠剂，润湿剂等。

作为其它磨料，特别可提及的是碳酸钙、水合氧化铝、膨润土、硅酸铝、硅酸锆，和钠、钾、钙和镁的偏磷酸盐和磷酸盐。磨料粉末的总量占牙膏组合物重量的约 5 - 50 %（重量）。

可提及的增稠剂优选地是增稠二氧化硅，其含量占所述组合物重量的约 1 - 15 %（重量），合成生物聚合胶、瓜耳胶、角叉菜胶、纤维素衍生物、藻酸盐、其量至多可占所述组合物重量的 5 %（重量），等。

可提及的润湿剂的实例是甘油、山梨糖醇、聚乙二醇、聚丙二醇和

木糖醇，其含量占用固体表示的牙膏组合物重量的约 2 - 85 %，优选约 10 - 70 %（重量）。

这些牙膏组合物也可含有表面活性剂，洗涤剂，染料，抗菌剂，氟代衍生物，遮光剂，香料，增甜剂，防牙垢剂，防牙菌斑剂，漂白剂，碳酸氢钠，防腐剂，酶，天然提取物（春黄菊，百里香等）等。

下面给出说明性实施例。

实施例 1

制备原料

向 25 升反应器中加入如下物质：

- 2.2 升自来水
- 966g 硅酸钠水溶液，其 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.5，含有 135g/l SiO_2
- 72g 硫酸钠。

在剧烈搅拌下使温度升至 90 °C。

预中和

然后在相同条件下加入 80g/l 硫酸溶液直到 71 % 原料被中和为止。

同时添加

然后，在 30 分钟内，同时加入 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.5，含有 135g/l SiO_2 的硅酸钠水溶液和含 80g/l 硫酸的水溶液，以使 pH 值大体上恒定在 9 - 9.2，直到固结比 CR 为 6.2 为止。

第 1 次酸化

在停止加入硅酸盐后，在相同的条件下继续加入硫酸溶液直到 pH 值为 7.5 为止。

熟化

停止加入酸并使反应介质在相同的温度条件下熟化 5 分钟。

第 2 次酸化

在相同的条件下，再次加入硫酸溶液直到 pH 值为 4.2 为止。

然后过滤，洗涤和喷雾干燥该产品。

所获得的产品的特性示于表 1 中。

实施例 2

制备原料

向 2m^3 反应器中加入如下物质:

- 94 升自来水
- 125 升硅酸钠水溶液, 其 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.5, 含有 135g/l SiO_2
- 4kg 硫酸钠,

相当于原料中含 77g/l SiO_2 和 18.3 g/l 硫酸钠。

在剧烈搅拌下使温度升至 92°C 。

预中和

然后, 在相同的条件下, 加入 80g/l 硫酸溶液, 直到原料的 71 % 被中和为止。

同时添加

然后, 在 40 分钟内, 同时加入 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.5, 含有 135g/l SiO_2 的硅酸钠水溶液和含 80g/l 硫酸的水溶液, 以使 pH 值大体上恒定在 9 - 9.2, 直到固结比 CR 为 7 为止。

第 1 次酸化

在停止加入硅酸盐后, 在相同的条件下继续加入硫酸溶液直到 pH 值为 7.5 为止。

熟化

停止加入酸并使反应介质在相同的温度条件下熟化 5 分钟。

第 2 次酸化

在相同的条件下, 再次加入硫酸溶液直到 pH 值为 4.2 为止。

然后过滤, 洗涤, 喷雾干燥和研磨该产品。

所获得的产品的特性示于表 1 中。

实施例 3 - 5

通过采用表 1 中所示的变化方式重复实施例 2 所述的操作。所制得的产品的特性示于表 1 中。

对比实施例 6 和 7

通过采用表 1 中所示的变化方式重复实施例 2 所述的操作。所制得

的产品的特性示于表 1 中。

固结比 CR 至多为 7 时进行的上述实施例 1 - 5 表明所制得的二氧化硅的 RDA 研磨性不高于 75, 而固结比 CR 为 8 (对比实施例 6 和 7) 时, 致使二氧化硅的 RDA 研磨性至少为 97。

实施例 8 - 10

在牙膏的制备过程中, 将对比实施例 2, 4 和 7 中的二氧化硅用作磨料, 它们的组成示于表 2 中。

这些膏状物的 RDA 研磨力和清洁力示于表 2 中。

可以观察到含 10 % (重量) 本发明二氧化硅 (实施例 2 和 4 的二氧化硅) 的清洁力至少与含相同量普通二氧化硅的膏状物同样高; 因此, 本发明膏状物的清洁力/RDA 比特别地高。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7
方法						对比例	对比例
原料							
水 (升)	2.2	94	101	101	101	78	78
硅酸盐 (升)	0.85	125	148	135	135	104	104
硫酸钠 (kg)	0.072	4	5.6	5.6	5.6	1.1	4.3
SiO ₂ (g/l)	38	77	80	77	77	77	77
硫酸钠 (g/l)	24	18.3	22.5	23.7	23.7	6	23.6
预中和							
含量 (%)	71	71	65	72	57	71	71
同时添加物							
CR	6.2	7	5.6	6	5.25	8	8
熟化 (分钟)	30	40	40	40	41.5	40	40
特性							
BET (m ² /g)	109	112	89	73	83	91	70
CTAB (m ² /g)	32	43	42	44	48	36	35
DOP(ml/100g)	146	122	140	137	151	120	96
RDA	68	75	62	66	51	97	125
IR	1.445	1.445	1.445	1.445	1.446	1.444	1.442
d ₅₀ (μm)	8.3	9.1	9.1	8.5	8.3	9.3	9.1

表 2

配方			
山梨糖醇 (70 % 溶液)	49%	49%	49%
实施例 2 的二氧化硅	10%		
实施例 4 的二氧化硅		10%	
实施例 7 的二氧化硅			10%
Tixosil43 增稠二氧化硅	9%	9%	9%
十二烷基硫酸钠	1.3%	1.3%	1.3%
二氧化钛	1%	1%	1%
苯甲酸钠	0.2%	0.2%	0.2%
羧甲基纤维素钠	0.9%	0.9%	0.9%
糖精钠	0.2%	0.2%	0.2%
氯化钠	0.24%	0.24%	0.24%
香料	1%	1%	1%
去离子水 (加至 100 %)	27.16%	27.16%	27.16%
特性			
RDA	42	38	70
清洁力 (%)	75	63	73
清洁力/RDA	1.79	1.66	1.04