

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97102989. X

[51] Int. Cl.

C01B 33/12 (2006.01)

A61K 8/25 (2006.01)

A61Q 11/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1269731C

[22] 申请日 1997.1.18 [21] 申请号 97102989. X

[30] 优先权

[32] 1996. 1.19 [33] GB [31] 9601084.8

[71] 专利权人 伊尼奥斯硅石有限公司

地址 英国柴郡

[72] 发明人 P·W·斯坦尼尔

审查员 丁 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

非晶形硅石及口用组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种非晶形硅石，其放射性牙质磨损值为 40 至 70 之间、吸油量在 90 – 145cc/100g 之间以及湿度损失少于 7% w/w，以 10% – 25% 的填充量可将其掺入到折光指数在 1.445 以下的透明牙膏中，这种牙膏的放射性牙质磨损值少于 60。

1. 由以下表征的非晶形硅石：
放射性牙质磨损值为 40-70，
5 在折光指数小于 1.445 时，其光的透射大于 70%，
吸油量为 $90-145\text{cm}^3/100\text{g}$ ，
BET 表面积为 $50-350\text{m}^2/\text{g}$ ；以及
在折光指数范围为 1.430-1.444 时具有一个光透射峰值。
2. 根据权利要求 1 的非晶形硅石，其特征不在于该硅石具有的放
10 射性牙质磨损值为 50-60。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非晶形硅石，其特征不在于该硅石
在折光指数范围为 1.436-1.444 时，具有光透射大于 70%。
4. 根据权利要求 1 所述的非晶形硅石，其特征不在于该硅石具有
的吸油量为 $100-125\text{cm}^3/100\text{g}$ 。
- 15 5. 根据权利要求 1 所述的非晶形硅石，其特征不在于该硅石含有
3.5%-5.0% 的结构水含量，BET 表面积为 $50-250\text{m}^2/\text{g}$ ，在 5% 溶液中的
pH 为 6-7.5，疏松堆积密度为 $180-300\text{g/l}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的非晶形硅石，其特征不在于该硅石具有
BET 表面积达到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 20 7. 包含一种非晶形硅石和至少一种添加剂成分的口用组合物，
该添加剂成分选自表面活性剂、水、湿润剂、增稠剂、悬浮剂、调
味物质、人工增甜剂、香料、气味清新物质、珠光剂、过氧化合物、
遮光剂、色素、着色剂、防腐剂、增湿剂、含氟化合物、抗龋齿剂、
抗斑剂、治疗剂、蛋白质、盐和 pH 调节剂，其特征不在于所说的非晶
25 形硅石具有：
放射性牙质磨损值为 40-70，
在折光指数小于 1.445 时，其光透射大于 70%，
吸油量为 $90-145\text{cm}^3/100\text{g}$ ，

BET 表面积为 $50\text{-}350\text{m}^2/\text{g}$, 以及

在折光指数范围为 $1.430\text{-}1.444$ 时具有一个光透射峰值。

5 8. 透明可见的口用组合物, 该组合物在具有小于 1.445 的折光指数时, 包含 $5\text{-}25\text{wt}\%$ 的权利要求 1 或 2 所述的非晶形硅石, 该口用组合物具有的放射性牙质磨损值为 $35\text{-}60$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的透明可见的口用组合物, 其特征在于该组合物具有的折光指数为 $1.436\text{-}1.444$, 以及放射性牙质磨损值小于 50 而大于 35 。

10 10. 根据权利要求 7 的组合物, 其特征在于该硅石具有 BET 表面积达到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

非晶形硅石及口用组合物

本发明涉及非晶形硅石，特别是用作口用组合物中的磨料。而且，本发明涉及到具有好的清洗特性和低磨损性的非晶形沉淀硅石，它可适用于低折光指数的口用组合物。本发明还进一步涉及含有这些硅石的口用组合物。

文献中详细描述了牙膏组合物，且在专利说明书和其它文献中公开了许多组合物。牙膏组合物含有许多特殊的组分，例如磨擦剂，氟化离子源，粘合剂，防腐剂，湿润剂，抗斑剂，着色剂，水，调味剂及其它可选择的成分。

在这些组分中，要求磨擦剂提供适当的清洗和除斑的作用，且不会对牙齿本身产生过度的磨损。牙膏组合物一般含有大约5 % - 约50 % 优选至约30 % 重量的磨擦剂。通常使用的磨擦剂有氧化铝，碳酸钙和磷酸钙。由于合成硅没有有效的清洗作用，与其它成分的相容性及其物理特征，所以近来已被采用。

用于牙膏配方的硅石的一个重要特性是其吸油能力。对于相同颗粒大小的一种物质，这种特性直接与硅石加入牙膏配方中所得到的增稠效果相关；吸油能力越强，所出现的增稠效果就越强。因此，吸油能力越强，可以掺入到牙膏配方中的硅石体积就越小。

用于牙膏配方的硅石的另一个重要特性是，它能产生适当的清洗和除斑作用而不对牙齿本身产生过度的磨损，例如，不损伤牙质或釉质。通常清洗能力与磨损特征是相一致的。

用于透明牙膏配方中的硅石的另一个重要特征是其明显的折光指数。任何透明牙膏都可以用其折光指数来表征。当将磨料物质掺入透明牙膏中时，使这种磨料物质不被看见是很重要的，即牙膏的透明度保持不变。这只有当磨料物质具有与牙膏的折光指数相等的折光指数时才能实现。目前，牙膏可具有1.430 - 1.470 的折光指数。1.445 以下的折光指数通常被认为是低折光指数。

目前市场上需求一种几乎是水白色的透明凝胶形式的牙膏。本发明中测定透明度的方法包括使用一种标准的图表，该图表是由白色背景中大小不同的黑色符号组成的。这是折光指数试验X 数字的分辨试验物，RT 4 - 7 4，由

Graphic Arts Research Center, Rochester Institute of Technology 所生产的。测定通过一个标准厚度 (1 c m) 的产品作为样品能够清楚地分辨符号的能力。这些符号由 -1 2 至 +1 3 的数字表示。数字的正数越大, 透明度就越高。本发明中0 或以上的数被认为是可见的透明牙膏特征。

在US -A -5 , 2 2 5 , 1 7 7 中申请了一种湿度为1 0 %、P H 为7 、吸油量小于1 2 5 c c /1 0 0 g 、折光指数为1 .4 5 的非晶形硅石。还进一步阐明了本发明所述的沉淀硅石具有至少4 0 的放射性牙质磨损值, 优选7 0 -1 2 0 。它提供了用于测定放射性牙质磨损值的方法的详细说明, 并且在“E.Test Run”中很清楚地指出放射性牙质磨损值并不是硅石的放射性牙质磨损值, 而是含有这种硅石的牙膏的放射性牙质磨损值。此外在“计算结果”第1 1 列中使对‘特殊膏剂’给出的放射性牙质磨损值是十分清楚的。目前, 还没有公开该牙膏的特性, 更重要地是, 没有公开所含的牙膏硅石(根据第2 5 行第5 列为6 % -3 5 %)。因此放射性牙质磨损值指的是一种含有未知量的特殊非晶形硅石的未知牙膏的磨损特性, 并且从US -A -5 , 2 2 5 , 1 7 7 不可能得到硅石的放射性牙质磨损值是多少。

现在, US -A -5 , 2 2 5 , 1 7 7 的申请人正在推销一种叫做 Zeodent 115 的产品(平均粒径9 .3 μ m, 折光指数1 .4 5 , 吸油量1 1 0 c c /1 0 0 g), 它被看作是公开在US -A -5 , 2 2 5 , 1 7 7 中的硅石。这种硅石的放射性牙质磨损值为9 7 , 它被认为是低至中度磨损硅石。

可将商业上可获得的硅石大概分类为, 小于9 0 的放射性牙质磨损值的低度磨损, 在1 1 0 -1 5 0 之间的放射性牙质磨损值的中度磨损。将商业上可获得的牙膏硅石的样品用于Missouri分析实验, 测定硅石的放射性牙质磨损值得到下面结果:

硅石名称	放射性牙质磨损值
ZEODENT 113	84
ZEODENT 115	97
TIXOSIL 73	83
SIDENT 9	113
SIDENT 12	91
SORBOSIL AC 77	125
SORBOSIL AC 35	110

(注: Zeodent, Tixosil, Sident 和 Sorbosil 分别为 Huber, Rhone Poulenc, Degussa 和 Crosfield 的注册商标)。

从数据中可以看, 即使通常的低度磨损硅石具有相对高的放射性牙质磨损值, 对于非晶体硅石也需要有一个较低的放射性牙质磨损值, 当把它掺入口用组合物中时, 显示出较好的清洗特性。对于这种非晶形硅石还需要它不会改变所加入牙膏组合物的透明度。

现在, 当指透明度好的口用组合物时, 工业化的趋向是配制低折光指数的配方, 以降低成本。这是因为牙膏的折光指数主要是由其湿润剂/ 水的比例控制的。即较高的比例具有较高的折光指数。湿润剂如山梨醇是一种具有高折光指数 (> 1.46) 的昂贵组分, 而水具有较低的折光指数且便宜。

因此为了使湿润剂的含量最小需求一种成本更低的有效的口用组合物, 它们在折光指数小于 1.445 时是透明的。

实验和定义

i) 吸油量

吸油量是用A S T M刮勺擦掉法测定的 (American Society of Test Material Standards D, 281) 。

实验是根据下面原理, 即将亚麻子油与硅石混合, 在光滑表面用刮勺擦直至形成一种硬的油灰样糊状物, 当用刮勺切时它不会裂开或分离。然后把所用油的体积用于下列等式:

$$\text{吸油量} = \frac{\text{c m}^3 \text{ 吸油量} \times 100}{\text{硅石样品重g}} = \text{c m}^3 \text{ 油} / 100 \text{ g 硅石}$$

i i) 量均粒径

硅石的量均粒径是用Malvern Mastersizer model X测定的, 它有一个45 mm透镜和MS 15 样品显示单位。这种仪器是利用Fraunhofer 衍射原理由Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire 制造的, 使用了一种低能氦/氖激光。测量前将样品在水中超声分散7 分钟以形成一种水悬浮液。

用Malvern Mastersizer测量硅石的重量粒径分布。从仪器所显示的数据会很容易得到量均粒径 (d_{50}) 或50 百分位数, 10 百分位数 (d_{10}) 和90 百分位数 (d_{90}) 。

i i i) 疏松堆积密度

疏松堆积密度是通过下面测得, 即称量的180 ml 硅石放入干燥的250 ml 测量气缸中, 反复颠倒气缸十次以去掉残余空气, 读出最终澄清体积。

$$\text{疏松堆积密度} = \frac{\text{重量}}{\text{体积}} \times 1000 \text{ g / l}$$

i v) 电解质含量

通过硅石的热热水提取, 接着沉淀硫酸钡来进行硫酸重量的测定。氯化物是

通过硅石的热热水提取,接着使用铬酸钾作为指示剂用标准硝酸银溶液滴定而测定的 (M o h r ' s 法)。

v) 1 0 5 °C时的温度损失

根据当在1 0 5 °C的电炉中干燥至恒重时硅石的重量损失来测定湿度损失。

v i) 1 0 0 0 °C时的灼烧损失

当在1 0 0 0 °C的加热炉内燃烧在恒重时根据硅石的重量损失来测定灼烧损失。

v i i) 结构水含量

根据1 0 0 0 °C时的灼烧损失与1 0 5 °C时的湿度损失之间的区别确定结构水含量。

v i i i) P H

这一测定是在软化开水 (无C O₂) 中的硅石的5 % w / w 悬浮液中进行的。

i x) B E T 表面积

表面积是使用Brunauer, Emmett和Teller (BET) 的标准氮吸收法、利用 Carlo Erba Company of Italy 提供的S o r p t y 1 7 5 0 装置用单点法测定的。测定前将样品在2 7 0 °C真空下除气1 小时。

x) 放射性牙质磨损实验 (R D A)

此过程是根据由美国牙齿真会提供的牙粉磨损性测定的方法 (Journal of Dental Research 55 (4) 563, 1976)。在这一过程中, 用中子流照射取出的人牙并进行标准的磨光法。从根部的牙质去除的放射性亚磷³² 被用作实验牙粉磨损的指示。还测定了在5 0 ml 0 . 5 % 羧甲基纤维素钠水溶液中含1 0 g 焦磷酸钙的相关淤浆, 此混合物的放射性牙质磨值注意地记作1 0 0。将被实验的沉淀硅石制备在5 0 ml 0 . 5 % 羧甲基纤维素钠水溶液中的6 . 2 5 g 悬浮液, 并进行相同的磨光法。

当测试糊状物时, 将2 5 g 糊状牙粉加入5 0 ml 水中。

x i) 折光指数 (R I) / 透射

将硅石样品分散在山梨醇糖浆 (7 0 % 山梨醇) 与水的混合物中。脱气后, 通常为1 小时, 用分光光度计在5 9 0 n m 测定分散体的透射。并用A b b e 折射计测定每一分散体的折光指数。

绘制的透射与折光指数的图解表示使透射超过70%时的折光指数的范围可以被测定。从这一图中也可以判断样品的最大透射和在这点上得到的相应的硅石的折光指数。

本发明的首要目的是提供由以下表征的一种非晶形硅石:

- 放射性牙质磨损值在40-70之间, 优选50-60,
- 在折光指数小于1.445时光的透射大于70%, 折光指数优选1.430-1.444, 最好的优选为1.436-1.444。
- 吸油量为90-145 cm³/100 g 优选100-125 cm³/100 g。

还有, 在折光指数范围为1.430-1.444, 最好优选1.436-1.444时, 本发明的非晶形硅石具有光透射的峰值。这就使硅石能够掺入到低折光指数的透明口用组合物中。

本发明的非晶形硅石具有3.5%-5.0%的结构水含量, 优选4.0-4.5%, BET表面积为50-350 m²/g, 优选50-250 m²/g, 在5%溶液中的PH为6-7.5, 疏松堆积密度为180-300 g/l。

本发明的第二个目的是提供含有非晶形硅石的口用组合物, 上述的非晶形硅石具有:

- 放射性牙质磨损值为40-70, 优选50-60,
- 在折光指数小于1.445时光的透射大于70%。

更优选地, 非晶形硅石是具有90-145 cm³/100 g吸油量的沉淀硅石, 优选100-125 cm³/100 g。

本发明的第三个目的是提供一种具有小于1.445的折光指数的清澈可见的口用组合物, 优选1.430-1.444, 最好优选1.436, 1.444, 且含有5-25%重量的非晶形硅石, 优选10-25 wt%。上述的牙膏组合物的放射性牙质磨损值小于60, 优选小于50, 大于35。

优选地, 非晶形硅石为本发明的非晶形硅石。

这种牙膏组合物能够清洗并磨光人的牙齿但不损伤上述牙齿。

在本发明的口用组合物中, 非晶形硅石的含量可以是较宽的范围, 例如它依据所需的最终产品的物理形态而定。

本发明特别优选的口用组合物是以糊剂、凝胶、乳剂或液体形式存在, 其

确定的物理特性可以通过如适当的调节固体与液体的比例和/或液相的粘度来调节,例如,通过选择适当含量的添加剂成分,以下做进一步叙述。

在本发明的具体优选形式中,本发明的非晶体硅石在组合物中所占数量为约1 - 99 wt %, 更好的优选为约2 - 60 wt %, 还可更优选约3 - 40 %。在本发明的液状或糊状组合物中,本发明的非晶硅石所占数量优选约1 - 30 wt %, 更好的优选为约5 - 25 %。

本发明的口用组合物可以包含一种或多种添加剂成分,现在作一叙述。

本发明的口用组合物优选包含一种或多种表面活性剂,它优选选自于阴离子的、非离子的、两性的和两性离子的表面活性剂及其混合物,它们均可适用于牙用和/或口用。

适合的阴离子表面活性剂可包括,肥皂、硫酸烷基酯,硫酸烷基醚,磺酸烷基芳酯,羟乙磺酸链烷醇酯,牛磺酸链烷醇酯,琥珀酸烷基酯,磺基琥珀酸烷基酯, N - 烷氧基肌氨酸酯,磷酸烷基酯,磷酸烷基醚,羧酸烷基醚,以及 α -烯烃磺酸酯,特别是它们的钠、镁、铵盐以及单、二和三乙醇胺盐。烷基和酰基基团通常含8 - 18个碳原子且可以是不饱和的。硫酸烷基醚、磷酸烷基醚和羧酸烷基醚每分子可以含1 - 10个环氧乙烷或环氧丙烷单位,优选每分子含2 - 3个环氧乙烷单位。

优选的阴离子表面活性剂的实例可包括月桂基硫酸钠,十二烷基苯磺酸钠,月桂基肌氨酸钠和椰子单甘油酯磺酸钠。

可适用于本发明的组合物中的非离子表面活性剂包括脱水山梨醇和脂肪酸的聚甘油酯,还包括环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物。

可适用于本发明的组合物中的两性表面活性剂包括甜菜碱如柯卡丙氨基甜菜碱和磺基甜菜碱等。

在本发明的口用组合物中可以含有的表面活性剂的总量约为0.1 - 3 wt %。

水是本发明的口用组合物的另一个优选组分,且它可占有的量约为1 - 90 wt %, 优选约10 - 60 wt %, 更好的优选为15 - 50 %, 对于透明糊剂的最佳优选约为1 - 20 %。

本发明的牙膏和乳剂也可包含湿润剂,例如多羟基化合物,如甘油、山梨醇糖浆、聚乙二醇、乳糖醇、木糖醇和氯化玉米糖浆。如存在的话,湿润剂的

总量可以为大约占组合物重量的10 - 85 %的范围。

在本发明的口用组合物中还特别优选包括一种或多种增稠剂和/或悬浮剂, 这是为了使组合物具有所需的物理形态(如, 是糊剂、乳剂还是液体), 并且为了使整个组合物中本发明的非晶形硅石保持稳定地分散。

使本发明的口用组合物增稠的特别优选的方法是通过包含常用的增稠物质如增稠硅石来实现, 其实例已在上面叙述了。

其它适合的悬浮剂/增稠剂对于本领域技术人员是众所周知的, 包括如聚丙烯酸, 丙烯酸的共聚物和交联聚合物, 含疏水单体的丙烯酸共聚物, 含单体的羧酸和丙烯酸酯的共聚物, 丙烯酸和丙烯酸酯的交联共聚物, 乙二醇酯或聚乙二醇酯(如其脂肪酸酯), 杂多糖树胶如合成生物聚合胶和瓜耳树胶, 以及纤维素衍生物如羧甲基纤维素钠。

特别适合的增稠剂是合成生物聚合胶和羧甲基纤维素钠。

增稠剂和/或悬浮剂(可以单个使用或以这些物质的两种更多的混合物的形式使用)在组合物中可以占有的总含量约为0.1 - 50 wt %; 对于硅石增稠剂可优选约0 - 15 %, 最好的优选为约1 - 10 %; 对于聚合物悬浮剂优选约为0.1 - 5 %。

本发明的组合物可以包括一种或多种通常存在于口用组合物中的其它组分。适合的添加剂成分包括: 调味品物质, 如薄荷; 人工增甜剂; 香料或气味清新物质; 珠光剂; 过氧化物, 如过氧化氢或过乙酸; 遮光剂; 色素或着色剂; 防腐剂; 防湿剂; 含氟化合物; 抗龋齿剂; 抗斑剂; 治疗剂如柠檬酸锌, Triclosan(ex Ciba Geigy); 蛋白质; 盐; PH调节剂。

本发明的组合物可以用制备口用组合物的常用方法制备。糊剂或乳剂可用常规技术制备, 如使用真空下的高剪切混合系统。

在下面的实施例中参考图1 本发明将作进一步描述, 图1 是代表折光指数试验X 数字的分辨试验物, RT 4 - 7 4, 是由Graphic Arts Research Center, Rochester Institute of Technology生产。

实施例1:

一种加热反应容器用于硅酸盐/酸反应。

在硅酸盐与硫酸的反应中, 混合是一个重要特征。因此使用如

Cheminneer Inc. Chem Eng. 26 April 1976 pages 102-110所列举的固定规格设计隔板式、加热搅拌反应容器。当汽轮设计选择混合几何形状时, 为了确保最大的混合效果而剪切最小, 实验选择6 叶片的 30° 相互啮合的叶片单位。

实验过程中所用的溶液如下:

- a) 硅酸钠溶液, 其中 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $2.2 - 2.7 : 1$, 固体含量为 $9.0 - 21.5 \text{ wt } \%$ 。
- b) 比重为 1.07 ($11 \text{ \% w/w}$ 溶液) - 1.14 ($20 \text{ \% w/w}$ 溶液) 的硫酸溶液。

下面过程适用于沉淀硅石的制备。反应体浓度、体积、温度值和老化过程如表所示。

在容器中放置 (A) 升水和 (C) 升硅酸钠溶液以及 (B) 克电解质。然后将这些混合物搅拌并加热至 (H) $^\circ\text{C}$ 。

然后在 (H) $^\circ\text{C}$ 时同时加入硅酸钠 (D) 升和硫酸 (F) 升超过 (G) 分钟。整个添加期间硅酸盐和酸溶液的流速是均匀的, 为的是确保容器中保持 $9.0 - 11.5$ 的恒定PH。

然后加入硫酸溶液超过 (J) 分钟, 得到分批PH的最终值 (K)。

再将最后的淤浆过滤并用水洗以去除剩余电解质。特别地, 对于用于牙膏, 残余电解质的干燥定量应该小于 2% 。清洗后, 使每一实施例中的凝胶滤液快于以从硅石中迅速去除水分, 为的是保持其结构, 然后弄碎得到所需的颗粒大小范围。

所得到的沉淀硅石用干燥定量表示的特性如表2 所列。

表 1

实验	实施例 1
容器容量(升)	64
水体积(A) (升)	11.9
电解质(B) (克)	300
电解质类型	Na_2SO_4
硅酸盐重量比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	2.26
硅酸盐中 SiO_2 浓度(% w/w)	14.24
硅酸盐体积(C) (升)	0.19
硅酸盐体积(D) (升)	18.5
酸浓度 (% w/w)	17.6
酸 I 浓度(F)	9.4
溶解时间(G) (分)	40
温度(H) ($^{\circ}\text{C}$)	88
酸II 加入时间(J) (分)	9.5
分批PH的终值(K)	3.5

表 2

实验	实施例1
硅石放射性牙质磨损值	49
最大透射 %	98
在折光指数	1.442
时的吸油量 (mls/100g)	120
PH	6.2
A.P.S. (μm)	7.3
湿度损失 @ 105°C	4.5
灼烧损失 @ 1000°C	8.5
表面积 (m^2/g)	75
$\text{SO}_4=$ (%)	0.1
Cl^- (%)	0.01
疏松堆积密度 (g/l)	285

实施例2 和3

将按实施例所述制备的非晶形硅石以8 和1 0 %重量配制生产出透明牙膏配方。

总的配方如下:

成分	实施例2 (% w/w)	实施例3 (% w/w)
山梨醇	58.0	58.0
水	14.99	13.74
本发明的硅石(实施例1)	8.0	10.0
Sorbosil TC15(*)	9.5	8.75
其它活性成分	至100%	至100%
折光指数	1.4386	1.4425
透明度数	+3	+13

这种牙膏的放射性牙质磨损值小于6 0 。

(*) Sorbosil TC 15是由Crosfield ltd生产的增稠硅石。

这种配方制成透明可见的糊剂, 特别是实施例3 , 特别透明。

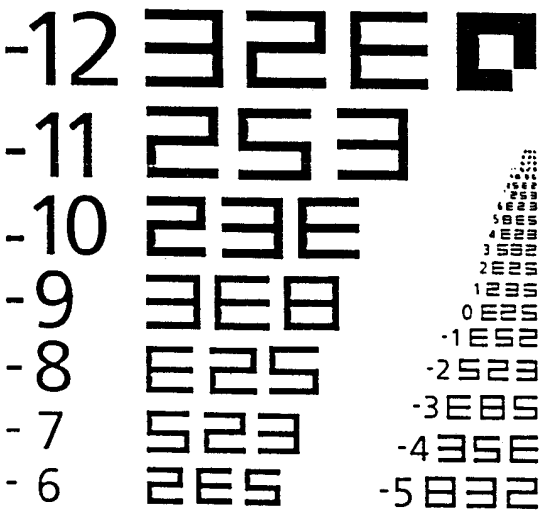


图 1