



FI0000898998

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

89899

C (45) Pat. och registerstyrelsen
Patent- och registerstyrelsen
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 01B 33/12, A 61K 7/22

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	885079
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	03.11.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	03.11.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	05.05.89
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
04.11.87 FR 8715275 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Rhone-Poulenc Chimie, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, Cédex, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Persello, Jacques, 14, chemin de Calice - 310 - La Boisse, 01120 Montluel, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Hammastahnakoostumuksiin käytettävä, erityisesti klorheksidiinin kanssa yhteensopiva
piidioksidi
Speciellt med klorhexidin kompatibel kiseldioxid för användning i tandkrämskompositioner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4340583 (A 61K 7/16), US A 4562066 (A 61K 7/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinto koskee piidiokseidia, joka so-
pii varsinkin hammastahnakoostumuksiin
ja on yhteensopiva erityisesti klorhek-
sidiinin kanssa. Keksinnön mukaiselle
piidioksidille on tunnusomaista, että
se on yhteensopiva guanidiini-tyyppis-
ten tuotteiden ja erityisesti klorheksi-
diinin kanssa vähintään 65-prosentti-
sesti ja erityisemmin vähintään 90-pro-
senttisesti ja että sillä on happamuus-
funktio H_o vähintään 3,3.

Uppfinningen avser kiseldioxid som är
speciellt lämplig för tandkrämskomposi-
tioner och kompatibel speciellt med
klorhexidin. Det är kändetecknande för
kiseldioxiden enligt uppfinningen att
den är kompatibel med produkter av
guanidintyp och speciellt klorhexidin
minst 65 procentigt, mera speciellt
minst 90 procentigt och att den har en
syrafunktion H_o på minst 3,3.

Hammastahnakoostumukseen käytettävä, erityisesti klorheksidiinin kanssa yhteensopiva piidioksidi

Keksintö koskee piidioksidia, joka sopii erityisesti hammastahnakoostumukseen, sen valmistusmenetelmää samoin kuin tätä piidioksidia sisältäviä hammastahnakoostumuksia.

On tunnettua, että piidioksidia käytetään yleisesti hammastahnojen valmistuksessa. Sillä voi sitä paitsi olla siinä monta tehtävää.

Se toimii ensinnäkin hioma-aineena ja myötävaikuttaa mekaanisella toiminnallaan hammaiplakin poistamiseen.

Se voi myös olla säikeuttamisaineena antamassa hammastahnaan määrättyjä reologisia ominaisuuksia samoin kuin optisena tekijänä antamassa toivotun värin.

Lisäksi on tunnettua, että hammastahnat sisältävät erilaisia vaikutusaineita erityisesti hammaemädän ehkäisyyn, vähentämään hammaiplakin muodostumista tai hammaskiven kerrostumista. Näiden aineiden joukosta voidaan mainita varsinkin fluoridit. Myös muita aineita käytetään kuten fosfaatteja, pyrofosfaatteja, polyfosfaatteja, polyfosfonaatteja, guanidiineja; varsinkin bis-biguanidiineja, joista eräs käytetyimpiä aineita on klorheksidiini. Hammastahnaformuloinnit voivat myös sisältää sinkkiä, aromiaineita, hajusteita jne.

Näiden vaikutusaineiden mukanaolo hammastahnassa aiheuttaa ongelman niiden yhteensopivuudesta piidioksidin kanssa. Nimenomaan adsorboivien ominaisuuksiensa johdosta piidioksidi saattaa todellakin olla taipuvainen reagoimaan näiden vaikutusaineiden kanssa siten, etteivät ne enää kykene toimimaan yllä kuvatulla tavalla terapeuttisesti.

Keksinnön tavoitteena on siis löytää piidioksideja, jotka ovat yhteensopivia yllä mainittujen vaikutusaineiden ja erityisesti guanidiinien kanssa ja siis erittäin sopivia hammastahnojen formulointiin.

Keksinnön toisena tavoitteena on löytää menetelmä, joka mahdollistaa tällaisten yhteensopivien piidioksidien valmistuksen.

Mutta tätä silmällä pitäen oivallettiin, että etsityt yhteensopivuusominaisuudet olivat riippuvaiset ennen kaikkea käytetyn piidioksidin pintakemiasta. Siksi laadittiin tietty määrä ehtoja piidioksidin pinnalle, jotta piidioksidit olisivat yhteensopivia.

Keksinnön mukaiselle piidioksidille on ominaista, että se on yhteensopiva guanidiini-tyyppisten tuotteiden ja varsinkin klorheksidiinin kanssa vähintään 65-prosenttisesti ja erityisemmin vähintään 90-prosenttisesti.

Lisäksi keksinnön mukaiselle piidioksidille, joka on yhteensopiva erityisesti guanidiini-tyyppisten ja varsinkin klorheksidiinin kanssa, on ominaista myös, että sen pintakemia on sellainen, että sen happamuusfunktio H_o on vähintään 3,3.

Lisäksi yllä kuvatun tyyppisen piidioksidin valmistusmenetelmä sisältää ensimmäisen variantin mukaan jonkin silikaatin reaktion jonkin hapon kanssa, minkä avulla saadaan piidioksidisuspensio tai -geeli, piidioksidin erottamisen ja kuivaamiseen, ja sille on ominaista, että piidioksidin erottamisen jälkeen suoritetaan tästä erottamisesta tuloksena olevan kakun huuhtelu vedellä kunnes suodoksen johtavuus on korkeintaan $200 \mu S/cm$.

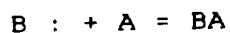
Toisen variantin mukaan keksinnön mukaisen piidioksidin valmistusmenetelmä sisältää jonkin silikaatin reaktion jonkin hapon kanssa, minkä avulla saadaan piidioksidisuspensio tai -geeli, piidioksidin erottamisen ja kuivaamisen, ja sille on ominaista, että tästä erottamisesta tuloksena olevan kakun ensimmäinen huuhtelu suoritetaan vedellä ja sen jälkeen toinen huuhtelu tai käsittely happamalla liuoksella.

Keksintö koskee siis hamaastahnakoostumuksia, jotka sisältävät edellä kuvatun tyyppistä piidioksidia tai piidioksidia, joka on valmistettu edellä mainitulla tavalla.

Keksinnön muut ominaispiirteet ja edut ymmärretään parhaiten, kun luetaan selostus sekä konkreettiset mutta ei-rajoittavat esimerkit, jotka seuraavat.

Kuten johdannossa ilmaistiin, sijaitsevat keksinnön mukaisten piidioksidien olennaiset piirteet niiden pintakemiassa. Tarkemmin sanoen eräs tämän pintakemian huomionarvoisista näkökohdista on happamuus. Tässä suhteessa yksi keksinnön mukaisten piidioksidien tunnusmerkeistä on niiden pinnan happamien kohtien voimakkuus.

Tässä happamuus ymmärretään Lewisin käsityksen mukaisesti, toisin sanoen, että se ilmaisee tietyn kohdan kyvyn ottaa vastaan yksi elektronipari jostakin emäksestä seuraavan tasapainon ehdolla:



Keksinnön mukaisia piidioksideja luonnehtimaan käytetään Hammettin kehittämää ilmausta "happamuusfunktio" H_o , jolla mitataan hapon, tässä tapauksessa piidioksidin, kykyä ottaa vastaan yksi elektronipari jostakin emäksestä.

Funktio H_o määritetään tunnetulla yhtälöllä:

$$pK_a + \log \left(\frac{B}{A} \right) = H_o$$

Keksinnön mukaisen piidioksidin happamien paikkojen voimakkuuden määrittämiseksi Hammettin metodilla käytetään indikaattorimenetelmää, jonka alkujaan on esittänyt Walling (J. Am. chem. Soc. 1950, 72, 1164).

Happamien kohtien voimakkuus määritetään väri-indikaattoreilla, joiden happamen ja emäksisen muodon välisen siirtymisen pK_a kyseisissä olosuhteissa tunnetaan.

Täten mitä matalampi on indikaattorin pK_a , sitä voimakkaampi on kohdan happamuus. Alla olevaan taulukkoon on koottu esimerkkinä ei-rajoittava luettelo Hammettin indikaattoreista, joita voidaan käyttää H_o -arvon rajaamiseksi määrittämällä se muoto, jossa kaksi peräkkäin olevaa indikaattoria adsorboituivat.

Indikaattori	väri		pK_a
	emäksinen muoto	hapan muoto	
Neutraali punainen	keltainen	punainen	+ 6,8
Metyyli-punainen	keltainen	punainen	+ 4,8
Fenyyliatsonaftylamiini	keltainen	punainen	+ 4,0
p-dimetyyliaminoatsoben- seeni	keltainen	punainen	+ 3,3
2-amino-5-atsotolueeni	keltainen	punainen	+ 2,0
Benseeniatsodifenyyli- amiini	keltainen	punainen	+ 1,5
4-dimetyyliamiiniatso-1- naftaleeni	keltainen	punainen	+ 1,2
Kristallivioletti	sininen	keltainen	+ 0,8

p-nitrobenseeni-atso-(p'-

nitro)difenyylimiini	oranssi	violetti	+ 0,43
Disinnamaaliasetoni	keltainen	punainen	- 3,0
Bensalasetofenoni	väritön	keltainen	- 5,6
Antrakiniini	väritön	keltainen	- 8,2

Johonkin piidioksidein adsorboitujen indikaattorien väri on happamien kohtien voimakkuuden mitta. Mikäli väri on sama kuin indikaattorin happaman muodon väri, on pinnan Ho-funktion arvo sama tai alempi kuin indikaattorin pKa.

Alhaiset Ho-arvot vastaavat erikoisen voimakkaita happamia kohtia.

Täten esimerkiksi piidioksidi, joka antaa punaisen värin p-dimetyyliaminoatsobenseenillä ja keltaisen 2-amino-5-atso-tolueenilla, tulee omaamaan happamuusfunktion Ho välillä 3,3 ja 2.

Kokeessa annostus tapahtuu siten, että 0,2 g piidioksidia pannaan koeputkeen, jossa on indikaattoriliuos vahvuudeltaan 100 mg/l sykloheksaanissa.

Piidioksidi on ensin kuivattu 190 °C:ssä 2 tunnin ajan ja säilytetty kosteudelta suojattuna eksikaattorissa.

Sekoitettaessa mahdollisesti tapahtuva adsorptio tapahtuu muutamassa minuutissa ja on todettavissa paljain silmin tai mahdollisesti adsorboiduille värillisille indikaattoreille ominaisia adsorptiospektrejä tutkimalla sekä niiden happamassa että emäksisessä muodossa.

Keksinnön mukaisten piidioksidien ensimmäinen tunnusmerkki on, että ne esittävät edellä mainitulla tavalla määritetyn happamuusfunktion, joka on vähintään 3,3.

Pinnan happamien kohtien voimakkuus ja luonne voidaan myös mitata piidiokseidiin adsorboidun pyridiinin infrapunaspektrometrialalla.

Tiedetään, että kiinteään kappaleeseen adsorboitu pyridiini-määrä antaa mahdollisuuden määritellä erityisesti pinnan happamien paikkojen luonne.

Pyridiini on verrattain voimakas emäs ($pK_b = 9$) eikä tästä syystä reagoi heikkojen paikkojen kanssa päin vastoin kuin NH_3 ($pK_b = 5$).

Pyridiniumionin (PyH^+) muodostuminen mahdollistaa lisäksi Lewis-tyyppisten ja Bronsted-tyyppisten paikkojen differentioinnin.

Informaatiota jonkin kiinteän kappaleen pinnan happamuudesta voidaan myös saada tutkimalla pyridiinin absorptiovoita alueella 1700 cm^{-1} 1400 cm^{-1} .

Lisäksi pyridiinille ja sen ionoiduille muodoille ominainen voidaan siirtymä ennen adsorptiota ja sen jälkeen mahdollistaa happamien kohtien voimakkuuden kvantifioimisen.

Pyridiniumioni antaa vyön kohdassa 1540 cm^{-1} , kun taas vetysidoksin sidottu pyridiini tai koordinoitu pyridiini antaa vyöhykkeellä $1440\text{--}1465\text{ cm}^{-1}$ olevia voita. Lisäksi voidaan havaita, että kohdassa 1583 cm^{-1} sijaitseva pyridiinin vyö siirtyy, kun pyridiini adsorboituu. Tämä vyö osoittaa Lewis-tyyppisten happamien kohtien olemassaolon. Jälkimmäisten happamuus on verrannollinen vyön siirtymään.

Yhteenvetona todetaan, että on mahdollista käyttää kohdissa 1540 , 1640 ja 1485 cm^{-1} sijaitsevia voita Bronsted-tyyppisen happamuuden määrittelyyn ja vyöhykkeellä $1440\text{--}1465\text{ cm}^{-1}$ sijaitsevia voita Lewis-tyyppisen happamuuden määrittelyyn.

Koemittaukset suoritetaan piidioksidin hiilitetrakloridisuspensiolla pyridiinin läsnäollessa.

Ensiksi piidioksidi kuivataan 190°C :ssa 2 tunnin ajan ja säilytetään kosteudelta suojattuna. Sen jäähdyttyä dispergoidaan se magneettisekoitusta käyttäen, minkä jälkeen seuraa ultraäänidispersio (10 min), 1 g piidioksidia 50 ml:aan CCl_4 :ta.

Lisätään 0,8 g pyridiiniä lisätyn piidioksidin pinnan neliometriä kohden. Kuumennetaan palautusjäähdytystä käyttäen ja sekoittaen 1 tunnin ajan.

Samaa menettelyä noudattaen valmistetaan pyridiiniväkevyydeltään sama mutta ilman piidioksidia oleva vertailuliuos sekä piidioksidiväkevyydeltään sama mutta ilman pyridiiniä oleva vertailususpensio.

Pyridiinin adsorptiospektri aikaansaadaan infrapunaspektroskopialla suspensiosta, ilman piidioksidia olevasta pyridiiniliuoksesta sekä ilman pyridiiniä olevasta piidioksidisuspensiosta.

Vähennetään suspensio lähtökohtana saadusta spektristä vertailuliuosta vastaava spektri sekä vertailususpensiota vastaava spektri.

Piidioksidi määritetään jäljellä olevien voiden sijainnilla sekä pyridiinin ja pyridiniumionin absorptiovoiden siirtymällä suhteessa voiden ei-adsorboitujen muotojen sijaintiin.

Yleisesti ottaen saadun spektrin ei pidä omata pyridiniumhuippua (vyö kohdassa 1540 cm^{-1}), osoittaahan tämän huipun puuttuminen piidioksidin omaavan happamuusfunktion H_0 , joka on vähintään 3,3.

Pyridiini- γ -diketonien sekä adsorboidun pyridiinin siirtymän merkittävyys suo mahdollisuuden pinnan happamien kohtien korkeamman tai alhaisemman happamuuden arvioimiseen. Yleisesti ottaen paikan 1440 cm^{-1} vyölle tämän siirtymän () tulee olla korkeintaan 10 cm^{-1} , vielä erityisemmin korkeintaan 5 cm^{-1} .

Keksinnön edullisimman suoritustavan mukaan tämä () on nolla.

Piidioksidi sellaisena kuin se on yllä määritetty on hyvin yhteensopiva klorheksidiinin kanssa, tämän alla kuvatulla testillä mitatun yhteensopivuuden voidessa olla vähintään 65 %, erityisesti vähintään 80 % ja edullisimmin vähintään 90 %.

Keksinnön erään erityisen toteutustavan mukaan piidioksidit voivat olla yhteensopivia lisäksi fluorin kanssa. Tässä tapauksessa ne omaavat anionipitoisuuden tyyppiä SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} korkeintaan $5,10\text{ mg}$ moolia/100 g piidioksidia.

Yhteensopivuus on sitä suurempi mitä alhaisempi tämä pitoisuus on. Edullisimpien varianttien mukaan se on korkeintaan $1,10\text{ mg}$ moolia ja aivan erityisesti $0,2,10\text{ mg}$ moolia/100 g piidioksidia.

Käytettäessä rikkihappoa lähtökohtana valmistettuja piidioksideja ilmaistaan tämä anionipitoisuus mukavimmin SO_4 :nä ja painona ilmaistulla pitoisuudella. Tässä tapauksessa tämä pitoisuus on korkeintaan 0,5 %.

Keksinnön edullisimman variantin mukaan tämä pitoisuus on korkeintaan 0,1 % ja mieluiten korkeintaan 0,02 %.

Tätä yhteensopivuutta voidaan vielä parantaa erityisesti tiettyjen aineiden kuten sinkin suhteen, jos tarkkaillaan pinnan happamien paikkojen luvun ehtoja. Tämä luku voidaan mitata OH-ryhmien tai silanolien määränä/nm².

Tämän luvun määrittäminen tapahtuu seuraavasti:

Pinnan OH-kohtien määrä assimiloidaan piidioksidin vapautettuun vesimäärään välillä 190 °C-900 °C.

Piidioksidiotokset kuivataan etukäteen 105 °C:ssa 2 tunnin ajan.

Piidioksidimassa P_0 asetetaan termostaattiin ja pidetään 190 °C:ssa 2 tunnin ajan; saatu massa merkittävään P_{190} . Piidioksidia pidetään sitten 900 °C:ssa 2 tunnin ajan, jolloin saatu uusi massa merkitään P_{900} .

OH-kohtien lukumäärä saadaan seuraavasta yhtälöstä:

$$NOH = \frac{66922,2}{A} \times \frac{P_{190}-P_{900}}{P_{190}}$$

jossa NOH on OH-kohtien lukumäärä pinnan nm^2 kohden;

A on kiinteän kappaleen ominaispinta (BET) m^2/g :na. Tässä tapauksessa keksinnön mukaisilla piidioksidoilla OH/ nm^2 -luku on edullisesti 15 tai sen alle, mieluiten korkeintaan 12 ja erityisesti välillä 3-12.

Keksinnön mukaisten piidioksidien OH-kohtien laatu, joka on myös niiden pintakemian eräs tunnusmerkki, voidaan myös määrittää nolla-varauksen pisteellä.

Tämä nolla-varauksen piste (PZC) määritetään jonkin piidioksidisuspension pH:n avulla, jolle pH:lle kiinteän kappaleen pinnan sähkövaraus on nolla ja pysyy sellaisena ympäristön ionivoimakkuudesta riippumatta. Tämä PZC mittaa pinnan todellisen pH-arvon sen mukaan, miten tämä pinta on vapaa kaikista ionityyppisistä epäpuhtauksista.

Sähkövaraus määritetään potentometrialla. Menetelmän periaate perustuu tietyllä pH-arvolla piidioksidin pintaan adsorboituneiden tai siitä desorboituneiden protonien kokonaistaseeseen.

Lähtökohtana operaation kokonaistasetta kuvaavat yhtälöt on helppo osoittaa, että pinnan sähkövaraus C otettuna suhteessa nollapintavarausta vastaavaan vertailuun saadaan yhtälöstä:

$$C = \frac{F}{A.M} (H - OH)$$

jossa:

A on kiinteän kappaleen ominaispinta m^2/g :na,

M on kiinteän aineen määrä suspensiossa grammoina,

F on Faradayn vakio,

H vast. H^+ , vast. OH^- -ionien ylimäärä kiinteän aineen pinnassa pinta-alan yksikköä kohti.

PZC:n määrittämisen koe on seuraava:

Käytetään Peruben ja de Bruynin kuvailemaa menetelmää (J. Colloid Interface Sc. 1968, 27, 305).

Piidioksidi huuhdellaan ensiksi deionoidussa vedessä, jonka resistiivisyys on korkea (10 Mega.Ohm.cm), kuivataan sekä kuivatislataan.

Käytännössä valmistetaan KOH:ta tai HNO_3 :a lisäämällä liuos-sarja, jossa pH on 8,5 ja joka sisältää indifferenttiä elekt-rolyyttiä (KNO_3) rajoissa 10^{-5} - 10^{-1} moolia/l vaihtelevin vä-kevyyksin.

Näihin liuoksiin lisätään tietty piidioksidimaassa ja annetaan saatujen suspensioiden pH:n tasaantua sekoittamalla, 25 °C:ssa ja typpi-ilmakehässä 24 tunnin ajan; olkoon sen arvo pH'o.

Vertailuliuokset koostuvat supernatantista, joka on saatu sentrifugoimalla 30 minuutin ajan nopeudella 1000 1/min osaa näistä samoista suspensioista; olkoon näiden supernatanttien pH-arvo pH'o.

Sitten saatetaan pH tietyistä volyyymistä näitä suspensioita sekä vastaavia vertailuliuoksia arvoon pHo lisäämällä tarvittava määrä KOH:ta ja annetaan suspensioiden sekä vertailuliuosten tasaantua 4 tunnin ajan.

Olkoon Voh.Noh lisätyn emäksen vasta-arvojen luku siirryttäessä pH'o-arvosta pHo-arvoon suspension tai vertailuliuokseen jossain tietyssä volyyymissä (V).

Suspensioiden ja vertailuliuosten potentiometrinen annostus suoritetaan pHo lähtökohtana lisäämällä typpihappoa kunnes pHf = 2,0.

Edullisimmin menetellään tekemällä happolisäys, joka vastaa 0,2 pH-yksikön pH-muutosta. Jokaisen lisäyksen jälkeen pH:n annetaan tasaantua 1 minuutin ajan.

Olkoon Vh.Nh happovasta-arvojen luku pHf:n saavuttamiseksi.

Lähtökohtana pHo laaditaan termi (Vh.Nh-Voh.Noh) lisättyjen pH-arvojen mukaisesti kaikille suspensioille (vähintään 3 ionivoimakkuutta) sekä kaikille vastaaville vertailuliuoksille.

Kullekin pH-arvolle (ei arvolle 0,2) lasketaan sitten H^+ :n tai OH^- :n kulutuksen ero sekä suspensiolle että vastaavalle vertailuliuokselle. Tämä toimenpide toistetaan kaikkien ionivoimakkuuksien suhteen.

Tämä antaa tulokseksi termin, $(H-OH)$, joka vastaa pinnan protonikulutusta. Pintavaraus lasketaan ylläolevalla yhtälöllä.

Sitten piirretään pintavarauskäyrät pH-arvon mukaisesti kaikille tarkasteltaville ionivoimakkuuksille. Käyrien leikkauskohta määrää PZC:n.

Piidioksidiväkevyys säädetään piidioksidin ominaispinnan mukaisesti.

Käytetään esimerkiksi 2 % suspensiota $50 \text{ m}^2/\text{g}$:n piidioksideille kolmella ioniväkevyydellä (0,1; 0,01 sekä 0,001 mol/l).

Annostus tehdään 100 ml:lle suspensiota käyttäen 0,1 M kaliumhydroksidia.

Käytännössä on edullista, että tämän PZC:n arvo on vähintään 3 ja vielä mieluummin välillä 4-6. Ollakseen parhaiten yhteensopiva sinkin kanssa on se korkeintaan 6,5. Ollakseen yhteensopiva fluorin kanssa on PZC:n edullisinta olla korkeintaan 7.

Edelleen yhteensopivuuden parantamiseksi etenkin fluorin kanssa on edullista, että keksinnön mukaisten piidioksidien alumiinipitoisuus on korkeintaan 500 ppm.

Toisaalta keksinnön mukaisten piidioksidien rautapitoisuus voi olla edullisesti korkeintaan 200 ppm.

Lisäksi on edullista, että kalsiumpitoisuus on korkeintaan 500 ppm ja mieluiten korkeintaan 300 ppm.

On myös edullista, että keksinnön mukaisten piidioksidien hiilipitoisuus on korkeintaan 50 ppm ja mieluiten korkeintaan 10 ppm.

Keksinnön mukaisten piidioksidien pH-arvo mitattuna standardin NFT 45-007 mukaan on yleensä korkeintaan 8. Vielä erityisemmin se on välillä 6,0-7,5.

Edellä olevat ominaisuudet tekevät mahdolliseksi piidioksidin, joka on yhteensopiva ainakin guanidiinien ja erityisesti klorheksidiinin kanssa sekä tapaukseista riippuen lisäksi myös fluoridien, fosfaattien ja niiden johdannaisten sekä erityisesti sinkin kanssa.

Paitai pintakemiaan liittyviä ominaisuuksia, jotka on kuvattu aiemmin ja jotka asettavat ehdot yhteensopivuuksille, on keksinnön mukaisilla piidioksideilla myös fyysisiä ominaisuuksia, joiden ansiosta ne sopivat hyvin käytettäväksi hammastahnoissa. Nämä rakennetyyppiominaisuudet kuvataan jäljempänä.

Yleensä keksinnön mukaisten piidioksidien pinta BET_2 on välillä 40-600 m^2/g , vielä erityisemmin välillä 40-350 m^2/g . Niiden pinta CTAB vaihtelee tavallisesti välillä 40-400 m^2/g , vielä erityisemmin välillä 40-200 m^2/g .

Pinta BET määritetään Brunauer-Emmet-Teller -menetelmän mukaisesti, joka esitetään julkaisussa Journal of the American Chemical Society vol. 60, sivu 309, February 1938 sekä standardin NF-X11-622 (3.3) mukaan.

Pinta CTAB on ulkopinta, joka määräytyy standardin ASTM D3765 mukaan kuitenkin käyttäen heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidin adsorptiota pH-arvolla 9 ja olettaen CTAB-molekyylin $_{O_2}$ projisoiduksi pinta-alaksi 35 Å².

Keksinnön mukaiset piidioksidit voivat tietysti vastata kolmea hammastahnoissa totutusti erotettavaa tyyppiä.

Keksinnön mukaiset piidioksidit voivat siten olla tyypiltään hiovia. Tällöin niiden pinta BET on välillä $40-300 \text{ m}^2/\text{g}$. Tässä tapauksessa pinta CTAB on välillä $40-100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keksinnön mukaiset piidioksidit voivat myös olla tyypiltään sakeuttavia. Tällöin niiden pinta BET on välillä $120-450 \text{ m}^2/\text{g}$ vielä erityisemmin välillä $120-200 \text{ m}^2/\text{g}$. Tällöin niiden pinta CTAB voi olla välillä $120-400 \text{ m}^2/\text{g}$ ja vielä erityisemmin välillä $120-200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Lopuksi keksinnön mukaiset piidioksidit voivat olla kolmannen tyyppin mukaisesti kaksitoimisia. Tällöin niiden pinta BET on välillä $80-200 \text{ m}^2/\text{g}$. Pinta CTAB taas on välillä $80-200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keksinnön mukaiset piidioksidit voivat myös omata standardin NPT-30-022 (maaliskuu 53) mukaan määritetyn öljynottokyvyn välillä $80-500 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ panemalla toimeen dibutyyliftalaatin.

Täsmällisemmin tämä öljynottokyky on välillä $100-140 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, kun kyse on hiovista piidioksiedeista, välillä $200-400$ sakeuttavien piidioksidioiden kohdalla ja välillä $100-300$ kaksitoimisten kohdalla.

Lisäksi ajatellen edelleenkin käyttöä hammastahnaassa, on piidioksidin hiukkaskoko edullisimmin välillä $1-10 \text{ }\mu\text{m}$.

Tämä keskimääräinen hiukkaskoko mitataan Counter-Coulter-menetelmällä.

Keskitiheys vaihtelee yleensä välillä $0,01-0,3$. Keksinnön erään erityisen toteutustavan mukaan piidioksidit ovat saostuspiidioksiedeja.

Keksinnön mukaisilla piidioksideilla on taitekerroin yleensä välillä $1,440-1,465$.

Keksinnön mukaisten piidioksidien valmistusmenetelmä kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin.

Kuten edellä mainittiin, on tämä menetelmä tyyppiä, joka sisältää jonkin silikaatin reaktion jonkin hapon kanssa, mikä johtaa piidioksidisuspension tai -geelin muodostumiseen.

On huomattava, että tähän suspensioon tai geeliin pääsemiseksi voidaan käyttää mitä tahansa tunnettua toimintamuotoa (hapon lisääminen silikaattiseospohjaan, hapon ja silikaatin samanaikainen, täydellinen tai osittainen lisääminen vesi- tai silikaattiliuospohjaan jne.); valinnan määräävät ennen kaikkea ne piidioksidin fyysiset ominaisuudet, jotka halutaan saada. Havaitaan, että voi olla edullista, että saatetaan suspension tai geelin saatu pH korkeintaan arvoon 6 ja vielä erityisemmin välille 4-6.

Sitten suoritetaan piidioksidin erottaminen reaktioympäristöstä mitä tahansa tunnettua menetelmää, esimerkiksi imusuodatuksella tai suotopuristuksella käyttäen.

Näin kerätään piidioksidikakku.

Tämän jälkeen keksinnön mukainen menetelmä voidaan panna toimeen kahden päävariantin mukaan.

Ensimmäinen variantti koskee varsinkin guanidiinien ja erityisesti klorheksidiinin kanssa yhteensopivien piidioksidien valmistusta.

Tässä tapauksessa menetelmä käsittää kakun yhden huuhtelun. Tämä huuhtelu tapahtuu vedellä, yleensä deionoidulla vedellä kunnes saadaan huuhtelusuo-
datusta, jonka johtavuus on korkeintaan 200 μ S/cm.

Mikäli prosessin avulla saatujen piidioksidien johtavuutta halutaan vielä parantaa, jatketaan huuhtelua.

Erityisesti, keksinnön edullisimman suoritustavan mukaisesti, huuhtelua jatketaan siksi, kunnes johtavuus on korkeintaan 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Kun piidioksidikakku on huuhdeltu juuri kerrotulla tavalla, kuivataan se tai, mikäli se on hajonnut, sen suspensio mitä tahansa tunnettua menetelmää käyttäen. Erityisesti kuivaus voidaan tehdä sumuttamalla. Kuivattu tuote jauhetaan tarvittaessa halutun raakoostumuksen saavuttamiseksi.

Menetelmän toinen variantti koskee paitsi guanidiinien myös muiden aineiden kuten fluorin, sinkin ja fosfaattien kanssa yhteensopivien piidioksidien valmistusta.

Tässäkin tapauksessa menetelmä sisältää vedellä tapahtuvan huuhtelun; yleensä deionoidulla vedellä, kuten ensimmäisessäkin variantissa. Tämän huuhtelun ei kuitenkaan tarvitse olla yhtä voimakas. Se voidaan esimerkiksi suorittaa niin, että saadaan suodos, jonka johtavuus on korkeintaan 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tämän ensimmäisen, vedellä tapahtuvan huuhtelun jälkeen suoritetaan toisessa variantissa kakun toinen huuhtelu tai käsittely happamalla liuoksella tai happopitoisella vedellä. Tämän toisen huuhtelun tai käsittelyn päämääränä on saada prosessista tulokseksi piidioksidi, jonka pH-arvo on korkeintaan 8 ja vielä erityisemmin välillä 6,0-7,5 sekä lisäksi PZC-arvo, joka on vähintään 3 ja vielä erityisemmin välillä 4-6.

Huuhtelu tai käsittely voidaan tehdä valelemalla hapanta liuosta kakulle tai lisäämällä liuos kakun hajottua saatuun suspensioon.

Tämä hapan huuhtelu ja käsittely suoritetaan sellaisissa olo-
suhteissa, että edellisessä kappaleessa ilmaistun pH-arvon
omaavan piidioksidin saamiseksi suspension tai ympäristön
pH-arvon tulee olla ennen kuivausta välillä 4-8, erityisesti
5-8 ja vielä erityisemmin 6-7.

Tämä hapan liuos voi olla esimerkiksi jonkin mineraalihapon
kuten typpihapon liuos.

Kuitenkin keksinnön erityisen toteutustavan mukaan voi tämä
hapan liuos olla myös jonkin orgaanisen hapon, varsinkin
kompleksoivan orgaanisen hapon liuos. Tämä happo voidaan va-
lita karboksyyli-, dikarboksyyli-, hydroksikarboksyyli-
ja aminokarboksyylihappojen joukosta.

Esimerkkeinä tällaisista hapoista voidaan mainita etikkahappo
sekä kompleksoivista hapoista viinihappo, maleiinihappo, gly-
serolihappo, glukonihappo ja sitruunahappo.

Saattaa olla edullista, varsinkin käytettäessä jonkin mine-
raalihapon liuosta, suorittaa viimeinen huuhtelu deionoidulla
vedellä.

Toisen variantin mukaisten huuhtelujen tai käsittelyjen jäl-
keen suoritetaan kuivaus samalla tavoin kuin edellä on ker-
rottu ensimmäisen variantin kohdalla.

Keksinnön erään toisen erityisvariantin mukaisesti suorite-
taan hapon ja silikaatin reaktion jälkeen juuri ennen piidi-
oksidin erottamista suspension tai geelin kypsytyks. Tämä kyp-
sytyks tapahtuu yleensä pH-arvon ollessa korkeintaan 6 ja esi-
merkiksi välillä 4-6.

On myös mahdollista suorittaa kypsytyks reaktion kuluessa, esi-
merkiksi pH-arvon ollessa 6-8. Nämä kypsytykset tapahtuvat
edullisimmin kuumassa, lämpötilan ollessa esimerkiksi 80 °C -

100 °C, ajassa, joka voi vaihdella 15 minuutista kahteen tuntiin.

Havaittiin, että oli mahdollista vielä parantaa keksinnön muokautumisen tuotteiden yhteensopivuutta eräällä toisella täydentävällä käsittelyllä.

Käsittely sisältää jonkin maa-alkalin käytön. Tämä aine voidaan lisätä joko piidioksidisuspensioon tai -geeliin tai edullisimmin kakkuun erityisesti kun se on hajonnut, esimerkiksi suolan tai hydroksidin muodossa.

Käytetään varsinkin jotain orgaanista suolaa, joka nimen omaan kompleksoi maa-alkalia, yleensä jotakin bariumsuolaa, esimerkiksi bariumasetaattia.

Keksintö koskee myös hammastahnakoostumuksia, jotka sisältävät edellä kerrottua tyyppiä olevia tai edellä esitetyllä menetelmällä saatuja piidioksideja.

Keksinnön mukaisen piidioksidin määrä hammastahnakoostumuksissa käytettäessä voi vaihdella suurestikin, yleensä se on välillä 5-35 %.

Keksinnön mukaiset piidioksidit soveltuvat erityisen hyvin hammastahnakoostumuksiin, jotka sisältävät ainakin yhden aineen seuraavasta ryhmästä: fluoridit, fosfaatit sekä guanidiinit, joihin klorheksidiini kuuluu. Jäljessä seuraavien testien mukaan nämä piidioksidit voivat todellakin olla vähintään 90 prosenttisesti yhteensopivia kaikkien näiden aineiden kanssa.

Keksinnön mukaiset piidioksidit ovat lisäksi yhteensopivia maleiinihapon ja vinyylietyylietterin kopolymeerien kanssa ja ne voidaan siis yhdistää näitä kopolymeerejä sisältäviin

hammastahna-koostumuksiin. Ne voivat olla sinkin kanssa yhteensopivia vähintään 50-prosenttisesti, edullisimmin vähintään 80-prosenttisesti.

Mitä tulee fluoriyhdisteisiin, vastaa niiden määrä edullisimmin koostumuksessa fluoriväkevyyttä, joka on 0,01-1 % painona ja vielä erityisemmin se on 0,1-0,5 %. Fluoriyhdisteet ovat erityisesti monofluorifosforihapon suoloja ja varsinkin natrium-, kalium-, litium-, kalsium-, alumiini- ja ammoniumsuoloja, mono- ja difluorifosfaattia samoin kuin erilaisia fluorideja, jotka sisältävät sidotun ionin muodossa erityisesti emäksisiä fluorideja kuten natrium-, litium-, kaliumfluorideja, ammoniumfluoridia, tinapitoista fluoridia, mangaanifluoridia, zirkoniumfluoridia, alumiinifluoridia samoin kuin näiden fluoridien additiotuotteita keskenään tai yhdessä muiden fluoridien kuten kalium-, natrium- tai mangaanifluoridien kanssa.

Myös muita fluorideja voidaan käyttää tähän keksintöön, kuten esimerkiksi sinkkifluoridia, germaniumfluoridia, palladiumfluoridia, titaanifluoridia, emäksisiä fluozirkonaatteja, kuten natrium- ja kaliumfluozirkonaatteja, tinafluozirkonaattia, fluoboraattia tai natrium- ja kaliumfluofosfaattia.

Myös orgaanisia fluoriyhdisteitä voidaan käyttää, edullisimmin niitä, jotka tunnetaan pitkäketjuisten amiinien tai aminohappojen additiotuotteina yhdessä vetyfluoridin, setyyliamiinifluoridin, bis-(hydroksietyyli)aminopropyyli-N-hydroksietyyli-oktadekyyliamiinin dihydrofluoridin, oktadekyyliamiinifluoridin sekä N,N',N'-tri-(polyoksietylenei)-N-heksadekyylipropeenidiamiinin dihydrofluoridin kanssa.

Mitä tulee sinkkiin, on se mukana erityisesti sitraatti- tai sulfaattimuodossa.

Plakinestoaaineina käytettävänä elementteinä, jotka ovat tyypiltään polyfosfaatteja tai polyfosfonatteja, guanidiineja, bis-biguanidiineja, voidaan mainita ne, jotka on ilmaistu patenteissa US-3 934 002 tai 4 110 083, joiden tietämys on liitetty tähän.

Lisäksi hammastahnakoostumukset voivat sisältää jonkun sideaineen. Tärkeimmät käytetyt sideaineet valitaan erityisesti seuraavista:

selluloosapitoiset johdannaiset: metyyliiselluloosa, hydroksietyyliiselluloosa, natriumkarboksyyli-metyyliiselluloosa; kasviliimat: karrageenaatit, alginaatit, agar-agar ja liivateaineet; kumit: arabi- ja traganttikumit, ksantaanikumi, karaijakumi; karboksyyli-vinyyli- ja akryylipolymeerit; polyoksietyleenihartsit.

Keksinnön mukaisten piidioksidien ohella voivat hammastahnakoostumukset sisältää myös yhden tai useita muita tasoittavia hioma-aineita, jotka valitaan erityisesti seuraavista:

saostettu kalsiumkarbonaatti,
magnesiumkarbonaatti,
di- ja trikalsiumpitoiset, kalsiumfosfaatit,
liukenematon natriummetafosfaatti,
kalsiumpyrofosfaatti,
titaanioksidi (valkaisuaine),
silikaatit,
alumiinioksidit ja piialuminaatit,
sinkki- ja tinaoksidit,
talkki,
kaoliini.

Hammaastahnakoostumukset voivat sisältää myös detergenttejä, kosteuttavia aineita, aromiaineita, makeutusaineita, sekä väriaineita ja säilytysaineita.

Tärkeimmät käytetyt detergentit valitaan erityisesti seuraavista:

natriumlauryylisulfaatti,
lauryylieetterisulfaatti ja natriumlauryylisulfoasetaatti,
natriumdioktyylisulfosukkinaatti,
natriumlauryylisarkosinaatti,
natriumrisinoleaatti,
sulfatoidut monoglyseridit.

Tärkeimmät käytetyt kosteuttavat aineet valitaan erityisesti polyalkoholien joukosta:

glyseroli,
sorbitoli, yleensä 70 % liuoksena vedessä,
glykolipropeeni.

Tärkeimmät aromiaineet (tuoksu) valitaan erityisesti seuraavista: anis-, tähtianis-, minttu-, katajanmarja-, kaneli-, mausteneilikka- ja ruusuöljyt.

Tärkeimmät makeutusaineet valitaan erityisesti ortosulfobensoeimidien ja sykramaattien joukosta.

Tärkeimmät käytetyt väriaineet valitaan erityisesti halutun värin mukaan seuraavista:

punainen ja vaaleanpunainen väri: amarantti, atsorubiini, kateku, uusi kokeiini (PONCEAU-4-R), kokenilli, erytrosiini;
vihreä väri: klorofylli ja klorofylliini;
keltainen väri: auringonkeltainen (Oragne-S) sekä kinoliini-keltainen.

Käytetyimmät tärkeimmät säilytysaineet ovat: parahydroksibensoaatit, formoli sekä siitä saadut aineet, heksetidiini, neli-ammoniumit, heksaklorofeeni, bromofeeni ja heksamediini.

Lopuksi hammastahnakoostumukset sisältävät terapeuttisesti vaikuttavia aineita, joista tärkeimmät valitaan erityisesti seuraavista:

antiseptiset ja antibioottiset aineet,
entsyymit,
hivenaineet sekä edellä mainitut fluoriyhdisteet.

Tämän jälkeen annetaan konkreettisia muttei rajoittavia esimerkkejä keksinnöstä.

Ensin esitetään testit, jotka on tehty piidioksidin ja eri aineiden välisen yhteensopivuuden mittaamiseksi.

Yhteensopivuuden mittaus klorheksidiinin kanssa

4 g piidioksidia dispergoidaan 16 g:aan vesipitoista klorheksidiiniliuosta, jonka klorheksidiinidiglukonaattiväkevyys on 1 %. Suspensiota sekoitetaan 24 tunnin ajan 37 °C:ssa.

Sitten suspensio sentrifugoidaan nopeudella 20 000 1/min 30 minuutin ajan ja saatu supernatantti suodatetaan Millipore 0,2 µm -suodattimella.

Sen jälkeen erotetaan 0,5 ml näin suodatettua liuosta ja laimennetaan mittapullossa 100 ml:aan vettä. Tämä liuos muodostaa koeliuoksen.

Vertailuliuos tehdään samalla tavalla mutta ilman piidioksidia. Vesipitoista liuosta, jonka klorheksidiinidiglukonaattiväkevyys on 1 % sekoitetaan 24 tunnin ajan 37 °C:ssa, sitten se sentrifugoidaan nopeudella 2000 1/min ja supernatantti

suodatetaan Millipore 0,2 μ m -suodattimella. 0,5 ml näin saatua liuosta laimennetaan mittapullossa 100 ml:aan vettä.

Sen jälkeen mitataan spektrometrin (Uvikon 810/820) avulla kummankin nm-arvoltaan 254 olevan liuoksen absorptio.

Vapaan klorheksidiinin määrä ilmaistuna % Yhteensopivuus määritetään suhteen avulla:

$$\% \text{ Yhteensopivuus} = \frac{\text{Koeliuoksen absorptio}}{\text{Vertailuliuoksen absorptio}} \times 100$$

Yhteensopivuuden mittaus fluoridien kanssa

4 g piidioksidia dispergoidaan 16 g:aan liuosta natriumfluoridiväkevyydeltään (NaF) 0,3 %. Suspensiota sekoitetaan 24 tunnin ajan 37 °C:ssa. Kun suspensiota on sentrifugoitu nopeudella 20 000 1/min 30 minuutin ajan, suodatetaan supernatantti Millipore 0,2 μ m -suodattimella. Näin saatu liuos muodostaa koeliuoksen.

Vertailuliuos tehdään samalla tavalla mutta ilman piidioksidia.

Yhteensopivuuden fluoridien kanssa määrää sen vapaan fluoridin %-määrä, joka mitataan fluoridille selektiivisellä elektrodilla (Orion). Se määritetään alla olevan yhtälön avulla.

$$\% \text{ Yhteensopivuus} = \frac{\text{Koeliuoksen F-väkevyyys (ppm)}}{\text{Vertailuliuoksen F-väkevyyys (ppm)}} \times 100$$

Yhteensopivuuden mittaus sinkin kanssa

4 g piidioksidia dispergoidaan 100 ml:aan liuosta, jonka $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -väkevyyys on 0,06 %. Saadaan suspensio, jonka pH stabiloidaan arvoon 7 15 minuutin ajan lisäämällä NaOH:ta tai H_4SO_4 :ä. Suspensiota sekoitetaan sitten 24 tunnin ajan

⁰
37 C:ssa ja sentrifugoidaan sen jälkeen nopeudella 20 000
1/min 30 minuutin ajan.

Millipore 0,2 μ m -suodattimella suodatettu supernatantti muodostaa koeliuoksen.

Vertailuliuos tehdään samalla tavalla mutta ilman piidioksidia.

Kummankin liuoksen vapaan sinkin väkevyys määräytyy atomiabsorption avulla (214 nm).

Yhteensopivuus määräytyy alla olevan yhtälön avulla:

$$\% \text{ Yhteensopivuus} = \frac{\text{Koeliuoksen Zn-väkevyys (ppm)}}{\text{Vertailuliuoksen Zn-väkevyys (ppm)}} \times 100$$

Yhteensopivuuden mittaaminen natrium- ja kaliumpyrofosfaattien kanssa

4 g piidioksidia dispergoidaan 16 g:aan suspensiota natrium- tai kaliumpyrofosfaattiväkevyydeltään 1,5 %. Suspensiota sekoitetaan 24 tunnin ajan 37 ⁰C:ssa ja sentrifugoidaan sitten nopeudella 20 000 1/min 30 minuutin ajan.

Supernatantti suodatetaan Millipore 0,2 μ m -suodattimella. 0,2 g mittapullossa 100 ml:aan vettä laimennettua liuosta muodostaa koeliuoksen.

Vertailuliuos tehdään samalla tavalla mutta ilman piidioksidia.

Vapaan pyrofosfaatti-ionin ($P_2O_7^{4-}$) väkevyys kummassakin liuoksessa määritetään integraattorilla varustetulla ionikromatografialla (DIONEX-2000i -järjestelmä).

Yhteensopivuus määritetään kromatogrammeissa saatujen huippujen pinta-alojen suhteesta, jotka huiput vastaavat pyrofosfaatin retentioaikaa sekä koe- että vertailuliuoksessa.

$$\% \text{ Yhteensopivuus} = 100 \times \frac{\text{koeliuoksen huipun pinta-ala}}{\text{vertailuliuoksen huipun pinta-ala}}$$

Esimerkki 1

Tämä esimerkki koskee yhteensopivan, hiovaa tyyppiä olevan piidioksidin valmistusta.

Lämmön- ja pH-arvonsäätöjärjestelmällä sekä turpiinisekoitusjärjestelmällä varustettuun reaktoriastiaan viedään 6 l deionoitua vettä.

Kun sekoittaminen on saatettu käyntiin (300 l/min), kuumennetaan näin saatu seospohja 85 C:een.

Kun lämpötila on saavutettu, aletaan lisätä samanaikaisesti 8,5 l natriumsilikaattia silikaattiväkevyydeltään 120 g/l, $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$ -suhteeltaan 3,5 ja virtaamaltaan 0,34 l/min sekä 13,5 l rikkihappoa väkevyydeltään 80 g/l. Happovirtaama säädetään niin, että ympäristön pH-arvo on jatkuvasti 8,0.

Kun lisäystä on jatkettu 40 min, lopetetaan silikaatin lisääminen ja jatketaan hapon lisäämistä kunnes reaktioseoksen pH tasaantuu arvoon 4.

Tämän jälkeen suoritetaan kypsytyks 15 minuutin ajan tässä pH-arvossa ja 85 C:ssä.

Sitten seos suodatetaan ja kosteaa kakkua huuhdellaan deionoidulla vedellä kunnes suodoksen johtavuus on alle 100 μS .

Tämän jälkeen suoritetaan yksi kakun huuhtelu vedellä, jonka pH on saatettu arvoon 4 etikkahappoa lisäämällä.

Viimeinen huuhtelu suoritetaan deionoidulla vedellä.

Tuote kuivataan sitten sumuttamalla ja jauhetaan Forplex-tyyppisellä myllyllä niin, että saadaan 10 mikronin raakoostumus.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ovat seuraavat:

Pinta BET	100 m ² ₅ /g
Pinta CTAB	55 m ³ /g
Oljynottokyky	120 cm ³ /100 g
pH	6,5

Piidioksidin kemialliset analyysit on ryhmitelty seuraavaan taulukkoon.

ionit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C

ppM	100	250	130	300	10

Pintakemia kvantifioidaan seuraavin parametrein:

Ho korkeampi kuin 3,3

PZC = 4⁻¹

$\Delta V = \frac{5}{2}$ cm

OH/nm -luku: 9.

Jäljempänä taulukossa annetaan piidioksidin yhteensopivuudet erään hammastahnakoostumuksen eri aineosien kanssa.

Aineosat	Fluoridi NaF	Pyrofosfaatti Na/K	Klorheksidiini- diglukonaatti	Sinkki ZnSO ₄
% Yhteen- sopivuus	95	98	75	70

Esimerkki 2

Seurataan esimerkkiä 1 kunnes saadaan piidioksidikakku, joka on kerran huuhdeltu vedellä, jonka pH on saatettu arvoon 4 etikkahappoa lisäämällä.

Näin saatu kakku hajotetaan hajottimessa niin, että saadaan nestemäinen suspensio.

Lisätään sekoittaen 0,2 g bariumasetaattia.

Sitten piidioksidi kuivataan sumuttamalla ja jauhetaan niin, että keskimääräiseksi hiukkaskooksi saadaan 10 μ m.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ovat seuraavat:

Pinta BET	100 $\frac{m^2}{g}$
Pinta CTAB	60 $\frac{m^2}{g}$
Oljynottokyky	110 $\frac{cm^3}{100 g}$
pH	6,5

Piidioksidin kemialliset analyysit on ryhmitelty seuraavaan taulukkoon.

ionit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C
ppM	100	250	130	400	40

Pintakemia kvantifioidaan seuraavin parametrein:

Ho korkeampi kuin 3,3

PZC = 4,5

$\Delta\gamma = 2 \text{ cm}^{-1}$

OH/nm -luku = 8

Yhteensopivuudet

Aineosat	Fluoridi NaF	Pyrofosfaatti Na/K	Klorheksidiini diglukonaatti	Sinkki ZnSO ₄
% yhteen- sopivuus	95	98	90	70

Esimerkki 3

Tämä esimerkki koskee sakeuttavaa piidioksidia sisältävän geelin valmistusta.

Lämmön- ja pH-arvonsäätöjärjestelmällä sekä turpiinisekoitusjärjestelmällä varustettuun reaktoriastiaan viedään 14 l Na-silikaattia piidioksidiväkevyydeltään 86 g/l ja SiO₂/Na₂O-suhteeltaan 3,5.

Kun sekoittaminen on saatettu käyntiin (100 l/min), lisätään 1,45 l 28-prosenttista ammoniakkia 2 minuutissa.

Sitten lisätään 0,8 l rikkihappoa väkevyydeltään 200 g/l virtaamalla 0,2 l/min.

Tässä tilassa seokseen annetaan reagoida 5 minuutin ajan valvotussa 20 °C:n lämpötilassa.

Sitten lisätään 5,2 l rikkihappoa väkevyydeltään 200 g/l virtaamalla 0,2 l/min.

Geelin ilmaannuttua (näkyvästi tai veden sameutta mittaamalla), annetaan seoksen kypsyä 10 minuutin ajan.

Geeli dispergoidaan sitten sekoittamalla seosta nopeudella 400 1/min 30 minuutin ajan.

Ympäristön pH lasketaan sitten arvoon 3,5 lisäämällä rikkihappoa (200 g/l) virtaamalla 0,2 l/min.

Reaktioseoksen annetaan tasaantua 1 tunnin ajan lämpötilassa 60 °C.

Geelin valmistus päätetään suodattamalla tämä seos ja huuhtelemalla saatu kakku 2 kertaa 20 l:ssa deionoitua vettä lämpötilaltaan 60 °C sekä 20 l:ssa vettä, jonka pH-arvo on 3.

Keksinnön mukainen käsittely suoritetaan sitten deionoidulla vedellä 20 °C:ssa tapahtuvalla huuhtelulla siksi kunnes saavutetaan johtavuus 200 µS/cm.

Saatu kakku hajotetaan, jotta saataisiin tasakoosteinen piidioksidisuspensio väkevyydeltään 10 %, joka väkevyys on säädetty vettä lisäämällä.

Piidioksidi kuivataan Anhydro-tyyppisellä sumuttimella sumuttamalla. Sen jälkeen piidioksidi mikronisoidaan JET Pulverizer-myllyllä 1,5 µm:n raekoostumuksen aikaansaamiseksi.

Näin saadun piidioksidin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ovat seuraavat:

Pinta BET	450 m ² /g
Pinta CTAB	350 m ³ /g
Oljynottokyky	300 cm /100 g
pH	6,8
Keskitiheys	0,270
Taitekerroin	1,445

Piidioksidin kemialliset analyysit on ryhmitelty alla seuraavaan taulukkoon.

ionit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C
ppM	500	200	120	300	10

Pintakemia kvantifioidaan seuraavin parametrein:

Ho korkeampi kuin 3,3

PZC = 3,6

Ei pyridiinin adsorptiovöitä

Yhteensopivuudet

Aineosat	Fluoridi NaF	Pyrofosfaatti NaK	Klorheksidiini- diglukonaatti	Sinkki ZnSO ₄
% yhteen- sopiva	90	95	65	50

Esimerkki 4

Tämä esimerkki koskee sakeuttavaa piidioksidia.

Lämmön- ja pH-arvonsäätelyjärjestelmällä varustettuun reaktoriaastiaan viedään 6 l vettä ja lisätään sitten sekoittaen 150 g natriumsulfaattia.

Seos kuumennetaan 60 °C:een. Lisätään sitten samanaikaisesti 10 l natriumsilikaattia (Rm = 3,5 ja SiO₂ = 220 g/l) ja rikkihappoa väkevyydeltään 80 g/l 40 minuutissa.

Rikkihapon virtaama säädetään siten, että reaktioympäristön pH pysyy jatkuvasti arvossa 7,8.

Ympäristön pH stabiloidaan arvoon 4,0 lisäämällä hyvin nopeasti rikkihappoa. Annetaan kypsä 15 minuutin ajan 60 °C:ssa.

Reaktioseos suodatetaan 60 °C:ssa ja suoritetaan piidioksidikakun huuhtelu deionoidulla vedellä niin, että saadaan suodoksen johtavuudeksi 900 μ S/cm. Sitten kakku huuhdellaan vedellä pH-arvoltaan 4, mikä pH-arvo on säädetty etikkahappoa lisäämällä ja suoritetaan yksi viimeinen huuhtelu deionoidulla vedellä.

Näin saatu piidioksidikakku hajotetaan ja lisätään siihen sitten sekoittaen 2 g kalsiumasetaattia.

Piidioksidi kuivataan sumuttamalla ja mikronisoidaan Jet Pulverizer -myllyllä niin, että piidioksidihiukkasten kooksi saadaan 1,5 μ m.

Näin saadun piidioksidin fyysilliset-kemialliset ominaisuudet ovat seuraavat:

Pinta BET	320 $\frac{m^2}{g}$
Pinta CTAB	120 $\frac{m^2}{g}$
Oljynottokyky	250 $\frac{cm^3}{100 g}$
pH	6,5

Piidioksidin kemialliset analyysit on ryhmitelty seuraavaan taulukkoon.

ionit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C

ppM	100	200	120	300	20

Pintakemia kvantifioidaan seuraavin parametrein:

Ho korkeampi kuin 3,3

PZC = $\frac{4}{2}$

OH/nm²-luku = 11

Ei pyridiinin adsorptiovöitä

Yhteensopivuudet

Aineosat	Fluoridi NaF	Pyrofosfaatti Na/K	Klorheksidiini- diglukonaatti	Sinkki ZnSO ₄
% yhteen- sopiva	90	95	90	80

Esimerkki 5

Tämä esimerkki koskee hiovan piidioksidin valmistusta.

Lämmön- ja pH-arvonsäätöjärjestelmällä sekä turpiinisekoitusjärjestelmällä varustettuun reaktoriastiaan viedään 6 l deionoitua vettä.

Kun sekoittaminen on pantu käyntiin (300 l/min), kuumennetaan näin saatu seospohja 85 °C:een.

Kun lämpötila on saavutettu, lisätään samanaikaisesti 8,5 l natriumsilikaattia piidioksidiväkevyydeltään 120 g/l, jossa suhde SiO₂/Na₂O on 3,5 ja virtaama 0,34 l/min sekä 13,5 l rikkihappoa väkevyydeltään 80 g/l. Happovirtaama säädetään siten, että ympäristön pH-arvo on jatkuvasti 8,0.

Kun lisäystä on jatkettu 40 min, lopetetaan silikaatin lisääminen ja annetaan seokseen kypsä 15 min ajan 85 °C:ssa pH:n ollessa 8.

Jatketaan hapon lisäämistä kunnes reaktioseoksen pH stabiloituu arvoon 4.

Tämän jälkeen seoksen annetaan kypsyä 15 min ajan tässä pH-arvossa ja 85 °C:ssa.

Sitten seos suodatetaan ja kosteaa kakkua huuhdellaan deionoidulla vedellä siksi kunnes suodoksen johtavuus on 100 μ S/cm.

Sen jälkeen kakku huuhdellaan kahdesti vedellä, jonka pH on saatu arvoon 4 etikkahappoa lisäämällä.

Viimeinen huuhtelu suoritetaan deionoidulla vedellä.

Aine kuivataan sitten sumuttamalla ja jauhetaan forplex-tyypisellä myllyllä siten, että saadaan 9,0 mikronin raekoostumus.

Näin saadun piidioksidin fyysis-kemialliset ominaisuudet ovat seuraavat:

Pinta BET	60 m ² /g
Pinta CTAB	50 m ² /g
Oljynottokyky	120 cm ³ /100 g
pH	6,0

Piidioksidin kemialliset analyysit annetaan seuraavaksi:

Ionit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C
ppM	100	250	100	200	10

Pintakemia kvantifioidaan seuraavin parametrein:

Ho suurempi kuin 3,3

PZC = 4,5

Ei pyridiinin adsorptiovöitä

Yhteensopivuus

Aineosat	Fluoridi NaF	Pyrofosfaatti Na/K	Klorheksidiini- diglukonaatti	Sinkki ZnSO ₄
% yhteen- sopiva	95	98	70	80

Esimerkki 6

Tämä esimerkki koskee sakeuttavan piidioksidin valmistusta turpiinisekoitusjärjestelmällä varustetussa reaktoriastiasa, johon viedään 5,07 l natriumsilikaattia piidioksidiväkevyydeltään 120 g/l ja SiO₂/Na₂O -suhteeltaan 3,5 sekä 3,8 l deionoitua vettä.

Kun sekoittaminen on pantu käyntiin (300 l/min), kuumennetaan näin saatu seospohja 68 C:een.

Kun lämpötila on saavutettu, aletaan lisätä 2,64 l rikkihappoa väkevyydeltään 80,5 g/l. Happovirtaama on 0,120 l/min.

Kun lisäämistä on jatkettu 22 min, lopetetaan hapon lisääminen ja annetaan seoksen kypsyä 10 min ajan (havaitaan äkillinen sameuden lisääntyminen).

Tämän jälkeen lisätään 4,2 l rikkihappoa 35 minuutissa.

Lämpötila saatetaan sitten 87 C:een ja lisätään samanaikaisesti natriumsilikaattia virtaamalla 30 ml/min ja rikkihappoa virtaamalla 52 ml/min 30 min ajan.

Lämpötila saatetaan 95^o C:een ja lisätään 0,523 l rikkihappoa 10 minuutissa.

Tämän jälkeen seoksen annetaan kypsyä 10 min ajan.

Ympäristön pH saatetaan sitten arvoon 4 happoa lisäämällä.

Seos suodatetaan ja kosteaa kakkua huuhdellaan deionoidulla vedellä kunnes suodoksen johtavuus on 100 μ S/cm.

Sitten suoritetaan yksi kakun huuhtelu vedellä, jonka pH on saatettu arvoon 4 etikkahappoa lisäämällä.

Viimeinen huuhtelu suoritetaan deionoidulla vedellä.

Tuote kuivataan sen jälkeen sumuttamalla ja mikronisoidaan Jet Pulverizer -tyyppisellä myllyllä niin, että saadaan 1,2 mikronin raekoostumus.

Näin saadun piidioksidin fyysis-kemialliset ominaisuudet ovat seuraavat:

Pinta BET	180 m ² /g
Pinta CTAB	170 m ² /g
Oljynottokyky	350 cm ³ /100 g
pH	6,8

Piidioksidin kemialliset analyysit on ryhmitelty seuraavaan taulukkoon.

ionit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C

ppM	500	200	120	300	10

Pintakemia kvantifioidaan seuraavin parametrein:

Ho korkeampi kuin 3,3

PZC = 3,6

Ei pyridiinin adsorptiovöitä

Yhteensopivuus

Aineosat	Fluoridi NaF	Pyrofosfaatti Na/K	Klorheksidiini- diglukonaatti	Sinkki ZnSO ₄
% yhteen- sopiva	90	95	70	60

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä kuvataan sen piidioksidikakun valmistaminen, joka on perustuotteena esimerkkien 8-12 piidioksidoille.

Lämmön- ja pH-arvonsäätöjärjestelmällä sekä Mixel-tyyppisellä sekoitusjärjestelmällä varustettuun 30 l:n reaktioastiaan viedään 1,4 l natriumsilikaattia SiO₂/Na₂O -suhteeltaan 3,45 ja SiO₂ -väkevyydeltään 135 g/l, joka on esikuumennettu 75 C:een. Kun sekoittaminen on pantu käyntiin (300 l/min), kuumentetaan näin saatu seospohja 85 C:een.

Kun lämpötila on saavutettu, aletaan lisätä samanaikaisesti tätä samaa natriumsilikaattia virtaamalla 0,28 l/min sekä 75 C:een esikuumennettua rikkihappoa väkevyydeltään 80 g/l virtaamalla 0,16 l/min.

Ympäristön keskimääräinen pH-arvo samanaikaisesti tapahtuvan lisäyksen aikana on 9,8.

Kun samanaikaista lisäämistä on jatkettu 47 min ajan, lopetetaan silikaatin lisääminen ja jatketaan hapon lisäämistä samalla virtaamalla kunnes saavutetaan pH-arvo 8. Tässä tilassa

saatetaan reaktioseoksen lämpötila 95 °C:een 10 minuutissa jatkaen samalla hapon lisäämistä reaktioseoksen pH:n stabiloimiseksi arvoon 4,2 tässä samassa ajassa.

Sen jälkeen seoksen annetaan kypsyä 15 min ajan tässä pH-arvossa ja 95 °C:ssa.

Sitten seos suodatetaan ja kosteaa kakkua huuhdellaan deionoidulla vedellä kunnes suodoksen johtavuus on 2000 µS/cm.

Saatu kakku tässä tilassa on lähtökohtana valmistettaessa pintakemialtaan kontrolloituja piidioksiedeja esimerkkien 8-12 mukaisesti.

Esimerkki 8

Otetaan esimerkissä 7 saatu kakku.

Tämä kakku dispergoidaan deionoituun veteen niin, että muodostuu suspensio, joka sisältää piidioksidia 100 g/l ja suspensio suodatetaan tämän jälkeen. Toimenpide kerrataan kunnes saadaan suodoksen johtavuudeksi 100 µS/cm.

Sitten kakku dispergoidaan uudelleen suspensiomuodossa, väkyyden ollessa 150 g/l, deionoituun veteen jonka pH saatetaan arvoon 6 etikkahappoa lisäämällä.

Suodatuksen jälkeen suoritetaan yksi viimeinen huuhtelu deionoidulla vedellä.

Sitten tuote kuivataan sumuttamalla ja jauhetaan forplexytyyppisellä myllyllä niin, että saadaan raekoostumukseksi 9,0 µm.

Esimerkki 9

Esimerkin 7 mukaisesti toimien saatua kakkua huuhdellaan deionoidulla vedellä kunnes saadaan suodoksen johtavuudeksi 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Sitten kakku huuhdellaan 10 l:lla vettä, jonka pH on saatettu arvoon 4 glukonihappoa lisäämällä.

Tämän jälkeen suoritetaan yksi viimeinen huuhtelu deionoidulla vedellä.

Kakku hajotetaan tasakoosteisen suspension saamiseksi ja lisätään sekoittaen 8,5 g bariumasetaattia ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Seoksen annetaan kypsyä 30 min ajan.

Sen jälkeen tuote kuivataan sumuttamalla ja jauhetaan forplex-tyyppisellä myllyllä niin, että saadaan raekoostumukseksi 9,0 μm .

Esimerkki 10

Esimerkin 7 mukaisesti toimien saatua kakkua huuhdellaan deionoidulla vedellä kunnes saadaan suodoksen johtavuudeksi 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Sitten kakku dispergoidaan uudelleen suspensiomuodossa, väkyyden ollessa 150 g/l, deionoituun veteen ja veden pH saataan arvoon 6 etikkahappoa lisäämällä.

Lisätään sekoittaen 25 g bariumhydroksidia $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ja seoksen annetaan kypsyä 30 min ajan.

Sitten suspensio suodatetaan ja huuhdellaan 5 l:lla vettä.

Tämän jälkeen tuote kuivatetaan sumuttamalla ja jauhetaan forplex-tyyppisellä myllyllä niin, että saadaan raekoostumukseksi 9,0 mikronia.

Esimerkki 11

Esimerkin 7 mukaisesti toimien saatua kakkua huuhdotaan deionoidulla vedellä, kunnes suodoksen johtavuus on 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Sitten kakku dispergoidaan uudelleen suspensiomuodossa väkyyden ollessa 150 g/l deionoituun veteen ja veden pH saate-
taan arvoon 6,3 etikkahappoa lisäämällä.

Sen jälkeen suoritetaan yksi viimeinen huuhtelu deionoidulla vedellä.

Lisätään sekoittaen 0,1 g bariumasetaattia $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja seoksen annetaan kypsyä 30 min ajan.

Sitten tuote kuivataan sumuttamalla ja jauhetaan forplex-tyyp-
pisellä myllyllä niin, että saadaan raekoostumukseksi 9,0 mik-
ronia.

Esimerkki 12

Otetaan esimerkin 7 mukainen kakku. Tämä kakku dispergoidaan deionoituun veteen niin, että muodostuu suspensio, jonka piidioksidiväkevyy-
s on 100 g/l ja suspensio suodatetaan tämän jälkeen. Toimenpide kerrataan, kunnes saadaan suodoksen johta-
vuudeksi 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Sitten tuote kuivataan sumuttamalla ja jauhetaan forplex-tyyp-
pisellä myllyllä niin, että saadaan raekoostumukseksi 9,0 mik-
ronia.

Esimerkkien 8-12 piidioksidien tunnusmerkit annetaan seuraavissa taulukoissa:

Esimerkki	Pinnat		pH	Oljynot- PZC				Ho Taite- kerroin
	BET	CTAB		tokyky				
				2				
	2			OH/nm				
	m ² /g							
8	250	50	6,9	12	102	4,5	>3,3	1,460
9	250	45	6,8	10	110	4	>3,3	1,457
10	250	60	7,2	12	105	3,8	>3,3	1,458
11	260	55	7,0	10	105	6	>3,3	1,457
12	250	55	7,5	12	100	3,6	>3,3	1,446

Kemiallinen analyysi

Ionit (ppM)

Esimerkit	SO ₄	Al	Fe	Ca	C
8	70	300	150	300	20
9	150	350	200	350	20
10	200	400	200	350	50
11	50	230	120	120	20
12	200	415	200	355	20

Yhteensopivuudet

Esimerkit	Fluoridi	Pyrofosfaatti	Klorheksidiini-	Sinkki
	NaF	Na/K	diglukonaatti	ZnSO ₄
8	90	95	75	70
9	95	98	80	85
10	96	95	70	65
11	95	96	98	80
12	95	95	70	60

Vertailuesimerkki 13

Vertailun vuoksi annetaan seuraavassa taulukossa hammastahnakoostumuksissa yleisesti käytettävien kaupallisten piidioksidien yhteensopivuusmääritykset samoin kuin niiden fyysillis-kemialliset ominaisuudet.

Määritykset on tehty muualla esitettyjen testien mukaisesti.

Piidioksidit	Pinta	$\frac{2}{m^2/g}$	Ho	$\frac{OH}{nm^2}$	SO ₄	%	Yhteensopivuus			
Merkki	CTAB	BET			%	CHx	F	Zn	PYR	
Valmistaja					painona					
Zeodent 113	50	100	<3	30	0,65	1	95	0	95	
Hubert										
Z113	70	175	<3	17	0,50	1	96	0	95	
Zeofinn										
Syloblanc 81	240	400	<3	17	1,56	0	90	40	95	
Grace										
Syloid 244		400	<3	17	0,7	4	90	2	90	
Grace										
Sipernat 22S	180	190	<3	16	1,0	0	90	20	90	
Degussa										
Tixosil 53	50	250	<3	30	0,8	0	60	0	90	
Rhone Poulenc										

CHx = klorheksidiini, F = fluori, Zn = sinkki, Pyr = pyrofosfaatti.

Havaitaan, että taulukossa kaikkien mainittujen tuotteiden kohdalla PZC on pienempi kuin 3.

Esimerkki 14

Tämä esimerkki koskee jonkin, keksinnön mukaisia piidioksidgee- ja sisältävän geelimäisen, läpikuultavan hammastahnan formulointia.

Kaava on seuraava:

Sorbitoli (70 % vettä)	: 65,00
Glyseroli	: 0,00
CMC 7mFD	: 0,80
Natriumsakarinaatti	: 0,20
Natriumfluoridi	: 0,24
Natriumbensoaatti	: 0,08
Aromiaine	: 2,00
Hiova piidioksidi, esimerkki 2	: 15,00
Sakeuttava piidioksidi, esimerkki 6	: 8,00
Klorheksidiinidiglukonaatti	: 1,00
Tislattu vesi	: 7,68

Hammastahna tarjoaa hyviä reologisia ominaisuuksia ja pursotuu sopivasti alun alkaen ja varastoinnin jälkeen (2 kuukautta).

Hammastahnan ulkonäköön perustuva asiantuntijalausunto varmistaa, että pursotteen kiinteys on moitteeton ja että se esiintyy läpikuultavan geelin muodossa.

Tämä hammastahna tarjoaa lisäksi seuraavat ominaisuudet:

pH-liuos 10 %	: 6,8
Hiomiskyky kuparilla standardi LNE (mg)	: 5,6
Plastinen viskositeetti (Pa.s)	: 0,5
Anti-bakteerinen toiminta havaittavissa.	

Esimerkki 15

Tämä esimerkki koskee jonkin tahnamaisen, läpikuultamattoman hammastahnan formulointia.

Kaava on seuraava:

Glyseroli	: 22,00
CMC 7mFD	: 1,0

Natriumsakarinaatti	: 0,20
Natriummonofluorofosfaatti	: 0,76
Natriumfluoridi	: 0,10
Natriumlauryylisulfaatti (30 % vettä)	: 4,67
Natriumbensoaatti	: 0,10
Aromiaine	: 0,90
Titaanioksidi	: 1,00
Hiova piidioksidi, esimerkki 5	: 31,50
ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	: 0,48
Tislattu vesi	: 37,29

Luonnollisesti keksintö ei mitenkään rajoitu kuvailtuihin toteutusmuotoihin, jotka on annettu ainoastaan esimerkkeinä. Se käsittää varsinkin kaikki menetelmät, jotka ovat kuvailtujen menetelmien teknisiä vastineita samoin kuin niiden yhdistelmiä, mikäli nämä pannaan täytäntöön vaadittavan suojan puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Piidioksidi, tunnettu siitä, että se on yhteensopiva guanidiini-tyyppisten tuotteiden ja erityisesti klorheksidii-
nin kanssa vähintään 65-prosenttisesti ja erityisemmin vähin-
tään 90-prosenttisesti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen piidioksidi, tunnettu
siitä, että se on lisäksi yhteensopiva sinkin kanssa vähin-
tään 50-prosenttisesti, edullisimmin 80-prosenttisesti.
3. Varsinkin guanidiini-tyyppisten tuotteiden ja erityises-
ti klorheksidiinin kanssa yhteensopiva piidioksidi, tunnet-
tu siitä, että siinä on pintakemia sellainen, että sen happa-
muusfunktio H_0 on korkeampi kuin 3,3.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen piidioksidi, tunnettu
siitä, että sillä on pyridiinin adsorption infrapunaspektri,
joka esittää vain pyridiinin spektriin verrattuna siirtymän₁
joka on korkeintaan 10 cm^{-1} , erityisemmin korkeintaan 5 cm^{-1} .
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen piidioksidi, tunnettu
siitä, että edellä mainittu siirtymä on nolla.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidiok-
sidi, tunnettu siitä, että siinä on anionipitoisuus tyyppiä
 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} korkeintaan 5.10^{-3} moolia/100
g piidioksidia.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen piidioksidi, tunnettu
siitä, että siinä on edellä mainittujen anionien pitoisuus₃
korkeintaan 1.10^{-3} , erityisemmin korkeintaan $0.2.10^{-3}$ moolia/
100 g piidioksidia.
8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen piidioksidi, tun-
nettu siitä, että siinä on sulfaattipitoisuus ilmaistuna SO_4^{2-}

korkeintaan 0,5 %; edullisimmin korkeintaan 0,1 % ja erityisemmin korkeintaan 0,02 %.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on pintakemia sellainen, että OH-luku ilmaistuna $\frac{\text{OH}}{\text{nm}^2}$ on korkeintaan 15 ja erityisemmin korkeintaan 12.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on nolla-varauksen piste (PZC) vähintään 3, erityisemmin välillä 4-6 sijaitseva.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on alumiinipitoisuus korkeintaan 500 ppm.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on rautapitoisuus korkeintaan 200 ppm.

13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on kalsiumpitoisuus korkeintaan 500 ppm, erityisemmin korkeintaan 300 ppm.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on hiilipitoisuus korkeintaan 50 ppm ja erityisemmin korkeintaan 10 ppm.

15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on pH korkeintaan 8 ja erityisemmin välillä 6,0-7,5 sijaitseva.

16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, tunnettu siitä, että siinä on pinta BET välillä 40-600 m^2/g sijaitseva.

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen CTAB-pinta on välillä 40-400 m²/g.

18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen BET-pinta on välillä 40-300 m²/g.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen CTAB-pinta on välillä 4-100 m²/g.

20. Jonkin patenttivaatimuksista 1-17 mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen BET-pinta on välillä 120-450 m²/g, erityisemmin 120-200 m²/g.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen CTAB-pinta on välillä 120-400 m²/g.

22. Jonkin patenttivaatimuksista 1-17 mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen BET-pinta on välillä 80-200 m²/g.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen piidioksidi, ²**tunnettu** siitä, että sen CTAB-pinta on välillä 80-200 m²/g.

24. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, ³**tunnettu** siitä, että sen öljynottokyky on välillä 80-500 cm³/g.

25. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että sen keskimääräinen hiukkaskoko on välillä 1-10 µm.

26. Jonkin edellisen patenttivaatimuksista mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että keskitiheys välillä 0,01-0,3 sijaitseva.

27. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen piidioksidi, **tunnettu** siitä, että kyseessä on saostuspiidioksidi.

28. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen guaniidiinien, erityisesti klorheksidiinin kanssa yhteensopivan piidioksidin valmistusmenetelmä tyyppiä, joka sisältää jonkin silikaatin reaktion jonkin hapon kanssa, minkä avulla saadaan piidioksidisuspensio tai -geeli, piidioksidin erottamisen ja kuivaamisen, **tunnettu** siitä, että piidioksidin erottamisen jälkeen suoritetaan tästä erottamisesta tuloksena olevan kakun huuhtelu vedellä siksi, kunnes suodoksen johtavuus on korkeintaan 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suoritetaan edellä mainitun kakun huuhtelu vedellä siksi, kunnes suodoksen johtavuus on korkeintaan 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

30. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen, guaniidiinien, erityisesti klorheksidiinin kanssa yhteensopivan piidioksidin valmistusmenetelmä tyyppiä, joka sisältää jonkin silikaatin reaktion jonkin hapon kanssa, minkä avulla saadaan piidioksidisuspensio tai -geeli, **tunnettu** siitä, että suoritetaan tästä erottamisesta tuloksena olevan kakun ensimmäinen huuhtelu vedellä ja sitten toinen huuhtelu tai käsittely jollain happamalla liuoksella.

31. Patenttivaatimuksen 30 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen huuhtelu suoritetaan siksi, kunnes suodoksen johtavuus on korkeintaan 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

32. Patenttivaatimukseen 30 tai 31 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että edellä mainittu hapan liuos on jonkin orgaanisen hapon erityisesti jonkin kompleksoivan hapon liuos.
33. Patenttivaatimukseen 32 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että edellä mainittu orgaaninen happo valitaan karboksyylihappojen, dikarboksyylihappojen, aminokarboksyylihappojen, hydroksikarboksyylihappojen joukosta.
34. Patenttivaatimukseen 32 tai 33 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo valitaan ryhmästä, joka sisältää etikka-, glukoni-, viini-, sitruuna-, maleiini- ja glyserolihapot.
35. Jonkin patenttivaatimuksista 28-34 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostuneen piidioksidin suspension tai geelin annetaan kypsyä ennen erottamista.
36. Jonkin patenttivaatimuksista 28-35 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jonkin hapon kanssa tapahtuvan siliikaatin reaktion jälkeen säädetään saadun suspension tai geelin pH arvoon, joka on korkeintaan 6, erityisemmin välillä 4-6 sijaitseva.
37. Jonkin patenttivaatimuksista 28-36 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisätään joko suspensioon tai geeliin tai sitten kakkuun mahdollisesti tämän hajottua jokin maa-alkalisuola.
38. Patenttivaatimukseen 37 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetään jotain orgaanista, erityisesti maa-alkalia kompleksoivaa suolaa.
39. Hammastahnakoostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksista 1-27 mukaista piidioksidia tai

jonkin patenttivaatimuksista 28-38 mukaista menetelmää käyttäen valmistettua piidioksidia.

40. Patenttivaatimuksen 39 mukainen hammastahna-koostumus, tunnettu siitä, että se sisältää ainakin yhden elementin, joka on valittu ryhmästä, joka sisältää fluorin, fosfaatit, guanidiinit, sinkin, maleiinihapon ja vinyylietyylieetterin kopolymeerit.

Patentkrav

1. Kiseldioxid, **kännetecknad** av att den är kompatibel med produkter av guanidintyp och speciellt klorhexidin minst 65-procentigt och speciellt minst 90-procentigt.
2. Kiseldioxid enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att den därtill är kompatibel med zink minst 50-procentigt, företrädesvis 80-procentigt.
3. Kiseldioxid kompatibel med i synnerhet produkter av guanidintyp och speciellt klorhexidin, **kännetecknad** av att den uppvisar sådan ytkemi att dess aciditetsfunktion H_o överstiger 3,3.
4. Kiseldioxid enligt patentkravet 3, **kännetecknad** av att den uppvisar ett infrarödspektrum för adsorptionen av pyridin som i jämförelse med pyridinens spektrum uppvisar endast en förskjutning som är högst 10 cm^{-1} , speciellt högst 5 cm^{-1} .
5. Kiseldioxid enligt patentkravet 4, **kännetecknad** av att ovannämnda förskjutning är noll.
6. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en anjonhalt av typen SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} högst $5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/100 g}$ kiseldioxid.
7. Kiseldioxid enligt patentkravet 6, **kännetecknad** av att den uppvisar en halt av ovannämnda anjoner som är högst $1 \cdot 10^{-3}$, speciellt högst $0,2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/100 g}$ kiseldioxid.
8. Kiseldioxid enligt patentkravet 6 eller 7, **kännetecknad** av att den uppvisar en sulfathalt, uttryckt som SO_4 , av högst 0,5 %; företrädesvis högst 0,1 % och speciellt högst 0,02 %.
9. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en sådan ytkemi att OH-ta-

let, uttryckt som OH/nm^2 , är högst 15 och speciellt högst 12.

10. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en noll-laddningspunkt (PZC) av minst 3, speciellt mellan 4 och 6.

11. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en aluminiumhalt av högst 500 ppm.

12. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en järnhalt av högst 200 ppm.

13. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en kalciumhalt av högst 500 ppm, speciellt högst 300 ppm.

14. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en kolhalt av högst 50 ppm och speciellt högst 10 ppm.

15. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar ett pH av högst 8 och speciellt mellan 6,0 och 7,5.

16. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den uppvisar en yta BET mellan 40 och 600 m^2/g .

17. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att dess CTAB-yta är mellan 40 och 400 m^2/g .

18. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att dess BET-yta är mellan 40 och 300 m^2/g .

19. Kiseldioxid enligt patentkravet 18, **kännetecknad** av att dess CTAB-yta är mellan 4 och 100 m^2/g .

20. Kiseldioxid enligt något av patentkraven 1-17, **kännetecknad** av att dess BET-yta är mellan 120 och 450 m²/g, speciellt 120 och 200 m²/g.
21. Kiseldioxid enligt patentkravet 20, **kännetecknad** av att dess CTAB-yta är mellan 120 och 400 m²/g.
22. Kiseldioxid enligt något av patentkraven 1-17, **kännetecknad** av att dess BET-yta är mellan 80 och 200 m²/g.
23. Kiseldioxid enligt patentkravet 22, **kännetecknad** av att dess CTAB-yta är mellan 80 och 200 m²/g.
24. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att dess oljeupptagningsförmåga är mellan 80 och 500 cm³/g.
25. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att dess genomsnittliga partikelstorlek är mellan 1 och 10 µm.
26. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att dess medeldensitet är mellan 0,01 och 0,3.
27. Kiseldioxid enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att det är frågan om utfälld kiseldioxid.
28. Förfarande för framställning av en kiseldioxid kompatibel med guanidiner, speciellt klorhexidin, enligt något av de föregående patentkraven av den typ som omfattar en reaktion av ett silikat med en syra för erhållande av en kiseldioxidsuspension eller -gel, en separering och en torkning av kiseldioxiden, **kännetecknat** av att efter separeringen av kiseldioxiden utförs en skiljning av den från denna separering resulterande kakan med vatten tills filtratets konduktivitet är högst 200 µS/cm.

29. Förfarande enligt patentkravet 28, **kännetecknad** av att man utför sköljningen av ovannämnda kaka med vatten tills filtratets konduktivitet är högst 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
30. Förfarande för framställning av en kiseldioxid kompatibel med guanidiner, speciellt klorhexidin, enligt något av de föregående patentkraven av den typ som omfattar en reaktion av ett silikat med en syra för erhållande av en kiseldioxidsuspension eller -gel, **kännetecknat** av att man utför en första sköljning av den från denna separering resulterande kakan med vatten och sedan en andra sköljning eller behandling med en sur lösning.
31. Förfarande enligt patentkravet 30, **kännetecknat** av att den första sköljningen utförs tills filtratets konduktivitet är högst 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
32. Förfarande enligt patentkravet 30 eller 31, **kännetecknat** av att nämnda sura lösning är en lösning av en organisk syra, speciellt en komplexbildande syra.
33. Förfarande enligt patentkravet 32, **kännetecknat** av att ovannämnda organiska syra väljs bland karboxylsyror, dikarboxylsyror, aminosyror, hydroxikarboxylsyror.
34. Förfarande enligt patentkravet 32 eller 33, **kännetecknat** av att den organiska syran väljs från den grupp som innehåller ättik-, glukon-, vin-, citron-, malein- och glyserolsyror.
35. Förfarande enligt något av patentkraven 28-34, **kännetecknat** av att suspensionen eller gelet av den utfällda kiseldioxiden tillåts mogna före separeringen.
36. Förfarande enligt något av patentkraven 28-35, **kännetecknat** av att efter reaktionen av silikatet med en syra justeras pH hos suspensionen eller gelet till ett värde av högst 6, speciellt mellan 4 och 6.

37. Förfarande enligt något av patentkraven 28-36, **kännetecknat** av att man tillsätter ett jordalkalisalt i antingen suspensionen eller gelet eller sedan kakan möjligen efter dess sönderdelning.

38. Förfarande enligt patentkravet 37, **kännetecknat** av att man använder ett organiskt salt, som speciellt bildar komplex med jordalkali.

39. Tandkrämskomposition, **kännetecknad** av att den innehåller en kiseldioxid enligt något av patentkraven 1-27 eller en kiseldioxid framställd med användning av ett förfarande enligt något av patentkraven 28-38.

40. Tandkrämskomposition enligt patentkravet 39, **kännetecknad** av att den innehåller åtminstone ett element valt ur gruppen innehållande fluor, fosfater, guanidiner, zink, kopolymerer av maleinsyra och vinyletyleter.