

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 890627 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **890627**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
A61K 7/18

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **09.02.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.02.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.08.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

12.02.1988 GB 8803328

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Alcan International Limited, 1188 Sherbrooke Street West Montreal, Quebec, Canada, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Evans, Kenneth Arthur, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Wills, Kevin John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 • Emery, Anthony Roland, Buckinghamshire SL9 9AW, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Aluminiumoksidihydraattia sisältävä hammastahna

Tandkräm som innehåller aluminiumoxidhydrat

Alumiinioksidihydraattia sisältävä hammastahna

Tämä keksintö koskee hammastahnaa, joka sisältää hankausaineena alumiinioksidihydraattia ja fluoridi-ionien lähteen.

Hammastahnoja, jotka sisältävät käytettävissä olevaa fluoridia, ts. fluoridi-ionien lähteen, jotka ionit ovat käytettävissä käyttäjän hampaiden suojaamiseksi hammasmätää vastaan, on yleisessä käytössä. Yleinen aineosa, jota käytetään käytettävissä olevan fluoridin lähteenä, on natriummonofluorifosfaatti. Muita lähteitä ovat natriumfluoridi ja stannofluoridi. Hammashoito-reagensseja plakin estämiseksi ja bakteereja tappavia reagensseja voi myös olla läsnä. Hammastahna sisältää myös hiukkasmaista hankausainetta, kuten alumiinioksidin trihydraattia, kalsiumkarbonaattia, piidioksidia tai dikalsiumfosfaattia. Hankausaineen keskihiukkaskoko on yleensä korkeintaan noin 30 mikrometriä, koska hiukkaset, joilla on suurempi koko, esim. 50 mikrometriä, pyrkivät esiintymään rakenteessa "hiekkana", mikä on epämieluisaa hammastahnassa. Kun hiukkaskokoa pienennetään, saadaan "sileämpi" rakenne, mutta tällaisten hiukkasten puhdistusteho laskee. Hyvää hankausvaikutusta ei yleensä saavuteta hiukkasilla, jotka ovat alle noin 3 mikrometriä. Kun alumiinioksidin trihydraattia käytetään hankausaineena, tällä halutulla kokoalueella olevat hiukkaset valmistetaan yleensä jauhamalla kiekkomyllyssä karkeampaa materiaalia ennenkuin se lisätään hammastahnaan. Esimerkkejä tällaisista tunnetuista hammastahnoista on annettu patenteissa GB-A-1 277 585, GBA-A-1 491 211, GB-A-1 537 823, GB-A-1 475 252, GB-A-1 587 608, US-A-4 122 164, GB-A-1 188 353, US-A-3 957 968, GB-B-2 009 696, GB-A-1 310 374, GB-A-1 373 001, GB-A-1 442 395, US-A-4 046 872, US-A-4 098 878, GB-A-1 560 913; GB-B-2 061 727 ja GB-A-633 845.

Hammastahnaa säilytetään usein säiliössään kuu-
 kausien tai jopa vuosien ajan ennen käyttöä ja on havait-
 tu, että hammastahnassa käytettävissä olevan fluoridin pi-
 toisuus pyrkii laskemaan säilytyksessä, erityisesti koro-
 5 tetuissa lämpötiloissa. Arvellaan, että tämä lasku johtuu
 fluoridilähteen reaktiosta hankausaineen kanssa, jolloin
 osa fluoridi-ioneista muuttuu inaktiivisiksi. Tämä pitoi-
 suuden lasku säilytyksessä saattaa tehdä annetun hammas-
 tahnapakkauksen fluoridisisällön epävarmaksi ja jotta
 10 saavutettaisiin haluttu käytettävissä olevan fluoridin mi-
 nimipitoisuus, hammastahnaan valmistuksessa lisätyn fluo-
 ridilähteen määrää on nostettava. Tämä nostaa tuotteen
 hintaa ja fluoridilähteen lisäys tietyn rajan yli saattaa
 olla epämieluisaa muista syistä.

15 Nyt on havaittu, että saostamalla saadun jauha-
 mattoman alumiinioksidin trihydraatin käyttö pienentää
 oleellisesti käytettävissä olevan fluoridin häviötä va-
 rastoinnissa, kun taas jauhetun alumiinioksidin trihyd-
 raatin käyttö aiheuttaa merkittävää käytettävissä olevan
 20 fluoridin häviötä. Syitä tähän käyttäytymiseroon ei täy-
 sin tunneta, mutta arvellaan, että alumiinioksidin trihyd-
 raatin hiukkasten murtuminen jauhatusprosessin aikana
 tuottaa hiukkasten pinnoille lukuisia kemiallisesti ja/tai
 fysikaalisesti aktiivisia kohtia, jotka näyttävät olevan
 25 ainakin osittain vastuussa havaitusta käytettävissä olevan
 fluoridin määrän vähenemisestä hammastahnassa erityisesti
 säilytyksen jälkeen.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan hammas-
 tahna, joka sisältää fluoridi-ionien lähteen ja jauhama-
 30 tonta, saostettua alumiinioksidin trihydraattia hankaus-
 aineena, jossa alumiinioksidin trihydraatin hiukkasten
 keskihiukkaskoko on vähintään 3 mikrometriä.

Alumiinioksidin trihydraatin keskihiukkaskoko
 on edullisesti alle 30 mikrometriä, edullisemmin 5 - 20
 35 mikrometriä ja kaikkein edullisimmin 8 - 12 mikrometriä.

Alumiinioksidin trihydraatin hiukkasten pitoisuus voi olla alueella, jota hankausaineille hammastahnassa normaalisti käytetään, yleensä välillä 20 - 60 paino-%. Kun hankausainehiukkasilla on suhteellisen kapea hiukkas-
 5 kokojakautuma, suhteellisen pientä hankausainepitoisuutta, esim. 20 - 50 paino-% voidaan käyttää halutun hammastahn viskositeetin saavuttamiseen.

Fluoridi-ionien lähteen pitoisuus voi olla alueella, jota normaalisti käytetään hammastahnassa, yleensä
 10 0,1 - 1 paino-%.

Kun natriummonofluorifosfaattia käytetään käytettävissä olevan fluoridin lähteenä, sitä voi olla läsnä noin 0,8 paino-%:n määrä hammastahnasta.

Hammastahna voi sisältää muita aineosia, joita
 15 tavanomaisesti käytetään. Tyypillinen kokoonpano sisältää noin 50 paino-% alumiinioksidin trihydraattia hankausaineena, noin 27 - 70 paino-% sorbitolisiirappia, noin 1 paino-% natriumkarboksimeetyyliselluloosaa, noin 0,2 paino-% natriumsakkariinia, noin 0,2 paino-% bentsoehappoa,
 20 poa, noin 1 paino-% maustetta, noin 1,5 paino-% pinta-aktiivista ainetta, kuten natriumlauryylisulfaattia ja noin 0,8 % natriummonofluorifosfaattia fluoridilähteenä loppuosan ollessa vettä. Hammashoitoreagensseja, kuten Hibitane-valmistetta (toimittaja ICI plc) voi myös olla
 25 läsnä. Hammastahna voidaan valmistaa tavanomaisella menetelmällä, jossa muut aineosat kuin pinta-aktiivinen aine ja mauste sekoitetaan suurinopeuksisessa dispergointisekoittimessa. Pasta siirretään sitten hitaaseen sekoittimeen, jossa pinta-aktiivinen aine ja mauste lisätään
 30 ja tuotteesta poistetaan ilma. Hammastahna suljetaan sitten säiliöihin, kuten putkiloihin.

On havaittu, että alumiinioksidin trihydraattia, jolla on kapea hiukkaskokojakautuma, voidaan lisätä pienempi lisäysmäärä kuin normaaleja jauhettuja tuotteita
 35 viskositeetiltaan oikean pastan saavuttamiseksi. Tämä saa aikaan tahnan pienemmän viskositeetin ja parantuneen hin-

tahyötysuhteen edut. On myös tunnettua, että alumiinioksidin trihydraatin kokonais- ja liukoisen soodan pitoisuus vaikuttaa säilyneeseen käytettävissä olevaan fluoridiin hammastahnassa. Yleensä mitä pienempi on kokonais- ja liukoisen soodan määrä, sitä suurempi on säilyneen käytettävissä olevan fluoridin pitoisuus. Näin ollen alumiinioksidin trihydraatin pitoisuuden pienentäminen on edullista.

Edullisesti alumiinioksidin trihydraatin hiukkasten hiukkaskokojakautuma määriteltynä suhteella $(d_{10} - d_{90})/d_{50}$ on alle 1,3 ja toivotusti alle 1,0, jossa suhteessa d_{10} , d_{50} ja d_{90} ovat kokoja, joilla samassa järjestyksessä 10 %, 50 % ja 90 % hiukkasista on suurempia kuin ko. koko.

Tämän keksinnön mukaisia hammastahnoja kuvataan valaisutarkoituksessa seuraavissa esimerkeissä. Esimerkeissä käytetyt hammastahnakokoonpanot esitetään taulukossa 1.

Taulukko 1

20		Kokoonpano, paino-%		
		1	2	3
	Alumiinioksidin trihydraatti	52,00	45,00	52,00
	Sorbitoli (70 paino-%)	27,00	27,00	27,00
25	Natriumkarboksimeetyliselluloosa	1,10	1,10	1,10
	Natriumsakkariini	0,20	0,20	0,20
	Natriummonofluorifosfaatti	0,80	0,80	-
	Natriumfluoridi	-	-	0,24
	Betnsoehappo	0,15	0,15	0,15
30	Natriumlauryylisulfaatti	1,50	1,50	1,50
	Natriumbentsoaatti	0,20	0,20	0,20
	Vesi	17,05	24,05	17,61
35		100,00	100,00	100,00

Esimerkki 1

Valmistettiin hammastahnanäytteitä standardimetelmällä käyttäen useita eri jauhetun ja saostetun alumiinioksidin trihydraatin lähteitä. Hammastahnanäytteitä säilytettiin 3 kuukautta 37°C:n vakiolämpötilassa ja käytettävissä oleva fluoridipitoisuus ilmoitettuna prosentteina alkuperäisestä fluoridipitoisuudesta mitattiin sitten seuraavasti:

10 $10 \pm 0,1$ g:n näyte tahnasta asetettiin kuivaan 150 ml:an dekantterilasiin. 40 g vettä lisättiin ja seosta sekoitettiin 10 minuuttia niin, että kiinteää ainetta ei jäänyt dispergoitumatta. Lietettä sentrifugoitiin sitten 20 minuuttia 2 500 G:n voimalla, 5 ml:n jae yläpuolisesta nesteestä siirrettiin tislauuskolviin, joka oli varustettu höyrytislausta varten. Rikkihappoa (1:1) lisättiin 50 ml ja kolvi kuumennettiin. Liuoksen lämpötila säädettiin 160 ± 2 °C:en. Tislausta jatkettiin, kunnes 500 ml tislettä oli kerätty talteen. 25 ml:n jae tisleestä siirrettiin 50 ml:n asteikolla varustettuun kolviin ja laimennettiin sitten ko. tilavuuteen lantaanialitsariinisinisellä. Liuoksen annettiin seistä 30 minuuttia ja sen jälkeen absorbanssi aallonpituudella 622 nm mitattiin. Liukoinen kokonaisfluoridi määritettiin vertaamalla kalibrintitaulukkoon, joka oli valmistettu käyttäen natriumfluoridistandardeja.

Taulukko 2

	Trihydraatraattinäyte	Kokoonpano	Valmistustapa	Keskiraekoko /um	Käytettävissä olevaa fluoridia säilynyt, %
30	A	1	jauhettu	10	83
	B	1	jauhettu	8	74
	C	1	jauhettu	6	67
	D	1	jauhettu	13	89
	E	1	jauhettu	18	92
35	F	1	saostettu	9,5	98
	G	2	saostettu	5,3	97

Havaitaan, että saostettujen alumiinioksidin trihydraattien suorituskkyky fluoridin säilymisen suhteen on parempi kuin jauhetuilla alumiinioksidin trihydraateilla.

5 Esimerkki 2

Hammastahnanäytteitä valmistettiin standardimenetelmällä käyttäen jauhetun ja useiden eri saostettujen alumiinioksidin trihydraattien lähteitä. Hammastahnanäytteitä säilytettiin 9 viikkoa 49°C:n vakiolämpötilassa ja käytettävissä olevan fluoridin sisältö ilmoitettuna prosentteina alkuperäisestä fluoridisisällöstä mitattiin sitten seuraavasti:

Tahnan liukoisen fluoridin kokonaispitoisuus määritettiin tekniikalla, jota ovat kuvanneet Cropper ja Puttnam (Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Vol. 21, (1970), sivut 533 - 540). Menetelmä perustuu fluoridin suoraan konversioon sen fluorisilaanijohdannaiseksi happamissa olosuhteissa, jotka saavat myös aikaan monofluorifosfaatin hydrolyysin. Tämä johdannainen uute-
taan bentseeniin, joka sisältää pentaania sisäisenä standardina, ja saatu liuos analysoidaan kaasukromatografisesti.

Saadut tulokset esitetään taulukossa 3.

<u>Taulukko 3</u>					
25	Trihydraatti-näyte	Kokoonpano	Valmistustapa	Keskiraekoko, μm	Käytettävissä olevaa fluori- dia säilynyt, %
	A	1	jauhettu	10	73
	H	2	saostettu	3,5	94
	J	2	saostettu	5,5	85
30	K	2	saostettu	9,0	95

Havaitaan, että saostettujen alumiinioksidin trihydraattien suorituskkyky fluoridin säilymisen suhteen on parempi kuin jauhetulla alumiinioksidin trihydraatilla.
35 Havaitaan myös että säilytys korkeammissa lämpötiloissa johtaa käytettävissä olevan fluoridin suurempaan häviöön.

Trihydraattinäytteellä A häviö 37°C :ssa oli 17 % (esimerkki 1), mutta 49°C :ssa se oli 27 % (esimerkki 2), vaikka havaitaan, että näissä kahdessa esimerkissä käytetyt analyysimenetelmät eivät olleet samoja.

5 Esimerkki 3

Valmistettiin hammastahnanäytteitä standardimenetelmällä käyttäen jauhetun ja saostetun alumiinioksidin trihydraatin lähteitä. Hammastahnanäytteitä säilytettiin 9 viikkoa 49°C :n vakio- lämpötilassa ja käytettävissä olevan fluoridin pitoisuudet ilmoitettuna prosentteina alkuperäisestä fluoridipitoisuudesta mitattiin kuten esimerkissä 2.

Saadut tulokset esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4

15 Trihydraattinäyte	Kokoonpano	Valmistustapa	Keskirae- koko, μm	Käytettävissä olevaa fluoridia jäljellä %
A	3	jauhettu	10	67
F	3	saostettu	9,5	83

20 Havaitaan, että saostetun alumiinioksidin trihydraatin suorituskyky fluoridin säilymisen suhteen on parempi kuin jauhetulla alumiinioksidin trihydraatilla.

Esimerkki 4

25 Valmistettiin hammastahnanäytteitä standardimenetelmällä saostetuista alumiinioksidin trihydraateista, joilla oli taulukossa 5 esitetyt hiukkaskokojakautumat.

Taulukko 5

30 Trihydraattinäyte	Kokoonpano	Hiukkaskokojakautuma (μm)			
		d_{10}	d_{50}	d_{90}	$\frac{d_{10}-d_{90}}{d_{50}}$
F	1	21,0	9,5	3,5	1,84
L	2	15,4	10,4	5,5	0,95

Saman hammastahnan viskositeetin saavuttamiseksi havaittiin, että alumiinioksidin trihydraatin lisäykset olivat 52 % näytteellä F ja 45 % näytteellä L. Kuten taulukon 5 tuloksista voidaan nähdä, se alumiinioksidin trihydraatti, jolla oli kapeampi hiukkaskokojakautuma määriteltynä suhteella $(d_{10} - d_{90})/d_{50}$, antoi etuna pienemmän alumiinioksidin trihydraatin lisäyksen ja siitä johtuen pienemmän hammastahnan tiheyden.

5 - 30 mikrometrin jauhettuja alumiinioksidin trihydraatteja valmistetaan normaalisti noin 60 mikrometrin karkeammasta saostetusta materiaalista käyttäen neste-energiamylllyä, kts. GB-patentti 1 537 823. Kaupallisesti saatavia jauhettuja alumiinioksidin trihydraatteja ovat ne, joita BA Chemicals LTD myy kauppanimellä BACO AF.

Erilaisia menetelmiä voidaan käyttää saostettujen alumiinioksidin trihydraattien valmistukseen. Esimerkiksi J. Scott ("Effect of Seed and Temperature on the Particle Size of Bayer Hydrate", esitelmä, joka on esitetty konferenssissa International Symposium on the Extractive Metallurgy of Aluminium, New York, helmikuu 1962) ilmoitti, että 10,5 mikrometrin saostettua alumiinioksidin trihydraattia voidaan valmistaa seuraavalla menetelmällä:

a) alumiinioksidin trihydraatin siemen (4, 1 mikrometriä) saadaan märkaseulomalla ja pesemällä ja dekantomalla karkeaa Bayer'in alumiinioksidin trihydraattia.

b) Siemen lisätään 40 g/l:n väkevyisenä natriumalumiinaattinesteeseen (130 g/l Na_2O , 130 g/l Al_2O_3).

c) Liuos hajotetaan sitten 50°C :ssa.

Saostettua alumiinioksidin trihydraattia, jonka keskihiukkaskoko on 9 mikrometria, on myös saatavissa Japanista yhtiöltä Nippon Light Metal Company.

Vaikka tähän asti saostettua alumiinioksidin trihydraattia on kuvattu ainoana hankausaineena hammastahna-koostumuksessa, sitä voidaan täydentää yhdellä tai useammalla muulla hankausaineella, kuten kalsiumkarbonaatilla.

Lisäksi selostettuun saostettuun alumiinioksidin trihydraattiin voidaan sekoittaa haluttaessa jauhettua alumiinioksidin trihydraattia. Johtuen edellä mainituista viskositeettiseikoista on toivottavaa, että millä tahansa muulla hankausaineella, jota käytetään täydentämään saostettua alumiinioksidin trihydraattia, on hiukkaskoko ja hiukkaskokojakautuma, jotka ovat alueilla, joita pidettiin etusijalla saostetulle alumiinioksidin trihydraatille.

Patenttivaatimukset:

1. Hammastahna, t u n n e t t u siitä, että se sisältää (i) fluoridi-ionien lähteen ja (ii) jauhama-
5 tonta, saostettua alumiinioksiditrihydraattia hankaus-
aineena, jossa alumiinioksidin trihydraatin hiukkasten keskihiukkaskoko on vähintään 3 mikrometriä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hammastahna,
t u n n e t t u siitä, että alumiinioksidin trihydraa-
10 tin keskihiukkaskoko on alle 30 mikrometriä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen hammastahna,
t u n n e t t u siitä, että alumiinioksidin trihydraatin keskihiukkaskoko on 5 - 20 mikrometriä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen hammastahna,
15 t u n n e t t u siitä, että alumiinioksidin trihydraa-
tin keskihiukkaskoko on 8 - 12 mikrometriä.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuk-
sen mukainen hammastahna, t u n n e t t u siitä, että
sen alumiinioksidin trihydraatin hiukkasten pitoisuus
20 on 20 - 60 paino-%.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen hammastahna,
t u n n e t t u siitä, että sen alumiinioksidin tri-
hydraatin hiukkasten pitoisuus on 20 - 50 paino-% ja alu-
miinioksidin trihydraatin hiukkasten hiukkaskokojakautu-
25 ma määriteltynä suhteella $(d_{10} - d_{90})/d_{50}$ on alle 1,3.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen hammastahna,
t u n n e t t u siitä, että alumiinioksidin trihydraa-
tin hiukkasten hiukkaskokojakautuma määriteltynä suhteel-
la $(d_{10} - d_{90})/d_{50}$ on alle 1,0.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuk-
sen mukainen hammastahna, t u n n e t t u siitä, että
fluoridi-ionien lähde on läsnä 0,1 - 1 paino-%:n mää-
30 rä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

P 624 578 (A 61 K 7/18)

P 657 751 (A 61 K 7/18)

P 660 961 (A 61 K 7/18)

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

P 4 582 677 (C 01 F 7/02)

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Juha Lehtinen

Allekirjoitus