



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **176231**

(13) B

(51) Int Cl⁵ A 61 K 7/16

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	892169	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	30.05.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	30.05.89	(30) Prioritet	01.06.88, FR, 8807279
(41) Alm. tilgj.	04.12.89		
(44) Utlegningsdato	21.11.94		

(71) Patentsøker	Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex, FR
(72) Oppfinner	Jacques Persello, Montluel, FR
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Zn-modifisert silika og anvendelse av denne**

(56) **Anførte publikasjoner** NO 168282, EP 46057, US 4144321

(57) **Sammendrag** Et silika som er forlikelig med sink, karakterisert ved at det omfatter sink på sin overflate, idet sinken er knyttet kjemisk til denne overflate. Det oppnådde silika egner seg særlig godt for fremstilling av tannpleiemidler inneholdende sink.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et silikaprodukt, samt anvendelse av dette i tannpleiemidler.

Disse og andre trekk fremgår av de etterfølgende patentkrav.

Man vet at silika ofte anvendes ved fremstilling av tannpleiemidler og det kan der spille flere roller.

Det virker først og fremst som et slipemiddel ved at dets mekaniske virkning hjelper til med å fjerne dental plaque.

Det kan også virke som fortykningsmiddel for å gi bestemte reologiske egenskaper til tannpleiemidlet såvel som et optisk middel for å meddele ønsket farge.

Man vet videre at tannpleiemidler inneholder forskjellige midler for særlig å hindre karies, for å nedsette dannelse av dental plaque eller avsetning av tannsten på tennene. Blant disse midler kan spesielt nevnes sink. Det anvendes også andre elementer som fosfatfluorider, pyrofosfater, polyfosfater, polyfosfonater, guanidiner, særlig bis-guanidiner hvor et av de mest anvendte midler er klorheksidin. Tannpleiemidlene kan også inneholde aromabestanddeler, parfymer, etc.

Nærvær av disse midler i tannpleiemidlet frembyr problemet med midlenes forlikelighet med silika. Dette vedrører særlig dets absorberende evne, idet det har tendens til å reagere med de nevnte midler slik at disse ikke lenger er tilgjengelige for å utøve de ovenfor beskrevne gunstige virkninger.

Formålet for oppfinnelsen er følgelig å frembringe silika som er forlikelige med de ovennevnte midler, særlig med sink, og som likevel er fullstendig brukbare i sammensetningene av tannpleiemidlene.

Et ytterligere formål for oppfinnelsen er en anvendelse av slike forlikelige silika i tannpleiemidler.

I oppfinnelsens sammenheng ble det erkjent at egenskapene med forlikelighet av silika avhenger av overflatekjemien av dette. Mer spesielt gjør nærværet av sink på overflaten av silika, et nærvær oppnådd ved en spesifikk behandling av nevnte silika, at dette blir forlikelig med det nevnte element.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en silika som har en forlikelighet med sink på minst 50 %, og er kjennetegnet ved at det ved sin overflate omfatter sink som er kjemisk knyttet til denne overflate idet det på overflaten omfatter grupper Si-O-Zn, og når det er bragt i vandig oppløsning ved pH 7 gir det anledning til ingen eller meget liten desorpsjon av sink, fremstilt ved at man underkaster silika, enten fremstilt på forhånd eller i forbindelse med et av dets fremstillingstrinn, for en behandling med et sinkat og samtidig eller etter den første behandling, for en sur behandling.

Et slikt silika som er forlikelig med sink kan fremstilles ved at man underkaster det nevnte silika, enten fremstilt på forhånd, eller ved et av sine fremstillingstrinn for en behandling med et sinkat og samtidig eller etter denne behandling, for en syrebehandling.

Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av ovennevnte silika i tannpleiemidler.

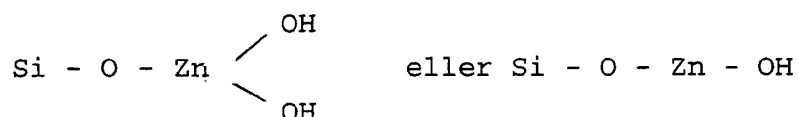
Andre egenskaper og fordeler ved oppfinnelsen fremgår av den etterfølgende beskrivelse med eksempler.

Som nevnt i det foregående er den essensielle egenskap av silikatypen i samsvar med oppfinnelsen dens overflatekjemie. Dette silika inneholder sink på overflaten og dette sink er kjemisk bundet til denne overflate.

Forekomsten av denne kjemiske binding kan vises med egenskapene av dette silika når det bringes i en vandig suspensjon, i vann ved f.eks. pH 7. I dette tilfelle iakttas ingen desorpsjon av sink eller bare en meget liten desorpsjon som

skyldes spor av sink som ikke er kjemisk bundet, idet disse spor kan skyldes en fremstillingsprosess av det nevnte silika som gir et mindre rent silika.

Uten å ville være knyttet til noen spesiell teori kan det antas at denne binding sannsynligvis er av typen Si-O-Zn og mer detaljert at man på overflaten av silika kan ha grupper av typen



Endelig bør det bemerkes at det er sink som deltar i bindingen Si-O-Zn, hvilket er i motsetning til visse tidligere kjente silikatyper hvor overflaten kan omfatte sink, i form av f.eks. sinksulfat, som ikke er kjemisk bundet eller adsorbent på reversibel måte.

Som det fremgår av det foregående har silika i henhold til oppfinnelsen en forlikelighet med sink på minst 50%. Det bemerkes at ved foretrukne former for oppfinnelsen kan denne forlikelighet gå opp i 80% og endog 95%. Denne forlikelighet måles ved hjelp av en test som er beskrevet i det følgende.

Innholdet av sink i silika kan variere som funksjon av den spesifikke overflate av silika og også dets påføring. Generelt foretrekker man å begrense denne mengde til 10 vekt% av Zn i forhold til SiO₂. Denne mengde kan endres til 5 vekt% Zn. Ved visse utførelsesformer er denne mengde høyst 1% og mer spesielt høyst 0,5%.

Et karakteristisk nytt og særlig interessant trekk ved silika i samsvar med oppfinnelsen beror i det forhold at i motsetning til den tidligere kjente teknikk, kan dette silika samtidig fremby en tydelig øket forlikelighet med sink selv om innholdet av dette element reduseres. Forlikeligheten på 50% angitt i det foregående kan oppnås med et silika med sink-innhold høyst 5%.

Utover egenskapene av overflatekjemien som skal beskrives i det følgende og som betinger den nevnte forlikelighet, har silika i samsvar med oppfinnelsen også fysiske egenskaper som gjør det perfekt egnet for anvendelse i tannpleiemidler. Disse egenskaper av strukturtype er beskrevet i det følgende.

Generelt er BET-overflate av silika i samsvar med oppfinnelsen mellom 40 og 600 m²/g. Overflaten CTAB varierer vanligvis mellom 40 og 400 m²/g.

Overflaten BET bestemmes ved hjelp av BRUNAUER-EMMET-TELLER-metoden beskrevet i Journal of the American Chemical Society vol. 60, side 309, februar 1938 og ved hjelp av standard NF T45 007(5.11).

Overflaten CTAB er den ytre overflate bestemt i henhold til standard NF T45 007 (5.12).

Silika i samsvar med oppfinnelsen kan selvfølgelig tilsvare de tre typer som det vanligvis skjelnes mellom innen området tannpleiemidler.

Silika i samsvar med oppfinnelsen kan således være av slipemiddeltypen. Det har da en overflate BET mellom 40 og 300 m²/g. I dette tilfelle er overflaten CTAB mellom 40 og 100 m²/g.

Silika i samsvar med oppfinnelsen kan også være av fortykningsmiddeltypen. Det har da en overflate BET på mellom 120 og 450 m²/g og mer spesielt mellom 120 og 300 m²/g. Det har da en overflate CTAB på mellom 120 og 400 m²/g.

Endelig kan silika i samsvar med oppfinnelsen, i samsvar med en tredje type, være bifunksjonell. Det har da en overflate BET mellom 80 og 200 m²/g. Overflaten CTAB er da mellom 80 og 200 m²/g.

Silika i samsvar med oppfinnelsen kan også oppta olje i en mengde mellom 80 og 500 cm³/100 g bestemt i henhold til standard NFT 30-022 (mars 1953) under anvendelse av dibutylftalat.

Mer nøyaktig kan dette oljeopptak være mellom 100 og 140 cm³/100g for slipemiddelsilika, mellom 200 og 400 for fortykningsmiddelsilikatyper og mellom 100 og 300 for bifunksjonelle silikatyper.

Hele tiden med tanke på anvendelse i tannpleiemidler har silika foretrukket en partikkelstørrelse mellom 1 og 10 µm.

pH i silikatypene målt i henhold til standard NFT 45-007 er generelt mellom 6 og 10.

Den tilsynelatende densitet varierer generelt mellom 0,01 og 0,6.

Endelig har silika i samsvar med oppfinnelsen en brytningsindeks mellom 1,440 og 1,465.

Ved en spesiell utførelsesform av oppfinnelsen er silikatypene av utfellingstypen.

En fremgangsmåte for fremstilling av silika i samsvar med oppfinnelsen skal beskrives i det følgende.

Denne fremgangsmåte består i å underkaste silika for to behandlinger, nemlig en første behandling med et sinkat og en andre behandling som er en syrebehandling. Disse to behandlinger kan gjennomføres i rekkefølge eller samtidig.

Man forstår med sinkat forbindelser inneholdende anionene ZnO₂²⁻, HZnO₂⁻, Zn₂O₄⁴⁻ og ZnO₄⁶⁻.

Man anvender mer spesielt alkalimetallsinkater og særlig natriumsinkat.

Disse sinkater kan fremstilles ved omsetning mellom alkalioppløsninger og sink eller et sinkoksyd.

Generelt foretas sinkatbehandlingen ved kontakt mellom silika eller en suspensjon av silika og et sinkat, vanligvis i form av en oppløsning.

Den sure behandling foretas generelt ved å helle en sur oppløsning over silika eller tilsetning av denne oppløsning til en suspensjon inneholdende silika.

I det siste tilfelle tilsettes en mengde sur oppløsning slik at pH i suspensjonen etter behandling, dvs. etter tilsetningen av oppløsningen, har en verdi som ikke er under 7.

Denne sure oppløsning kan f.eks. være en oppløsning av en uorganisk syre som salpetersyre, svovelsyre, saltsyre eller karbonsyre.

Denne sure oppløsning kan imidlertid også være en oppløsning av en organisk syre. Man må imidlertid passe på at denne syre ikke er tilbøyelig til å danne komplekser med sink.

Fremgangsmåten skal beskrives generelt og spesielt på grunnlag av det etterfølgende.

Det bemerkes først at de ovennevnte behandlinger kan gjennomføres under fremstillingen av selve silika og da ved et hvilket som helst trinn av denne fremstilling eller også med et på forhånd fremstilt silika.

Det silika som behandles kan fremstilles ved hjelp av alle kjente midler og det kan være et utfellingssilika oppnådd ved en fremgangsmåte av typen omfattende reaksjon mellom et

silikat og et surgjørende middel som gir anledning til dannelsen av en suspensjon eller en gel av silika.

Man kan anvende en hvilken som helst kjent arbeidsmåte for å oppnå denne suspensjon eller denne gel (tilsetning av syre til en beholder med silikatet, samtidig total eller delvis tilsetning av syren og silikatet til en vannbeholder eller suspensjon av silikat, modning etc.), idet valget foretas hovedsakelig som funksjon av de fysiske egenskaper av det silika som man ønsker oppnådd.

Man arbeider da med separering av silika fra reaksjonsblandingen ved hjelp av hvilke som helst kjente midler, filtrering under vakuum eller filtrering f.eks. i presse.

Man oppnår da en silikafilterkake som vaskes om nødvendig.

Denne silikakake eller, hvis denne spyles ut, suspensjonen fra utspylingen, tørkes ved hjelp av kjente midler, særlig ved forstøvning. Det tørkede produkt males om nødvendig for oppnåelse av den ønskede kornstørrelse.

Ved de vesentlige trekk ved fremgangsmåten behandles silika med et sinkat og denne behandling kan foregå ved et hvilket som helst trinn av fremgangsmåten beskrevet i det foregående.

Sinkatet kan innføres i suspensjonen før filtreringen eller på silikagelen. I tilfellet med oppnåelse av en suspensjon foretrekker man imidlertid innføring av sinkatet etter trinnet med separeringsfiltrering.

I dette tilfellet innføres sinkatet på filterkaken oppnådd ved denne separering eller mer generelt i suspensjonen oppnådd etter utspyling av filterkaken.

Den sure behandling kan gjennomføres ved tilsetning av en sur oppløsning til suspensjonen før filtreringen eller til gelen samtidig med eller etter sinkatbehandlingen. Man foretrekker

imidlertid etter separeringen på filterkaken eller den utspylte filterkake å helle ut den sure oppløsning på filterkaken eller å tilsette oppløsningen til suspensjonen fra utspylingen av filteret. Den sure behandling kan også gjennomføres samtidig eller etter sinkatbehandlingen.

Det kan også være interessant å foreta en modning av silika etter den nevnte behandling.

Denne modning foretas generelt ved en temperatur mellom 60 og 100°C. Selvfølgelig som funksjon av det trinn hvor sinkatbehandlingen gjennomføres, kan denne modning foretas med suspensjonen oppnådd direkte ved utfellingsreaksjonen eller på gelen, eller også på den utspylte filterkake hvis sinkatbehandlingen foretas på det silika som oppnås ved filtreringen.

I tilfellet med et silikat fremstilt på forhånd og eventuelt med et silika av annen type enn utfellingssilika, kan de behandlinger som er beskrevet i det foregående anvendes uten prinsipielle endringer.

Disse behandlinger gjennomføres generelt ved på nytt å bringe silika i suspensjon og til den derved dannede suspensjon å tilsette sinkatet og den sure oppløsning på samme måte som beskrevet i det foregående.

Det behandlede silika kan vaskes f.eks. med avionisert vann og deretter tørkes.

Generelt foretas denne vasking med filterkaken oppnådd ved filtrering av de ovennevnte suspensjoner hvoretter filterkaken utspyles for endelig tørking. Generelt innstilles pH i suspensjonen idet denne innstilling fastlegger pH i det ferdige silika.

Metodene for fremstillingen skal beskrives i det følgende under anvendelse av et sinkat fremstilt på forhånd ved behandlingen av silika.

Det er imidlertid innenfor rammen for den foreliggende oppfinnelse mulig å fremstille sinkatet "in situ". I dette tilfelle, for å gjennomføre behandlingen med et sinkat som nevnt i det foregående, omsettes det nevnte silika med en blanding omfattende et sinkoksyd, et silikat og en base som f.eks. kan være et alkalimetallhydroksyd, jordalkalimetallhydroksyd eller ammoniumhydroksyd.

Man gjennomfører deretter den sure behandling av den type som er beskrevet i det foregående.

En ytterligere variant av fremgangsmåten vedrører fremstilling av silika som er forlikelig med guanidiner og videre andre elementer som fluor og fosfatene.

Denne variant består hovedsakelig i tilstrekkelig vasking av silika etter behandling. Denne vasking foretas vanligvis med filterkaken fra filtreringen av de ovennevnte suspensjoner inntil man oppnår et filtrat med en ledningsevne på høyst $2.000 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ og mer spesielt høyst $1.000 \mu\text{S}.\text{c}^{-1}$.

Oppfinnelsen vedrører likeledes anvendelse i tannpleiemidler av silika av type beskrevet i det foregående eller oppnådd ved fremgangsmåten som skal studeres.

Mengden av silika i henhold til oppfinnelsen anvendt i tannpleiemidler kan variere innen vide grenser, men er vanligvis mellom 5 og 35 vekt%.

Silikatyper i henhold til oppfinnelsen egner seg særlig godt for tannpleiemidler inneholdende minst et element valgt fra gruppen bestående av fluorider, fosfater, polyfosfater, pyrofosfater og polyfosfonater, sink og guanidiner.

Med hensyn til fluorerte forbindelser tilsvarer deres mengde foretrukket en fluorkonsentrasjon i preparatet mellom 0,01 og 1 vekt% og mer spesielt mellom 0,1 og 0,5 vekt%. De fluorerte forbindelser er særlig salter av monofluorfosforsyre og særlig

salter av natrium, kalium, litium, kalsium, aluminium og ammonium, mono- og difluorfosfatet såvel som forskjellige fluorider inneholdende fluoret i form av tilknyttet ion, særlig alkalimetallfluorider som fluoridene av natrium, litium og kalium, ammoniumfluorid, stannofluorid, manganfluorid, zirkoniumfluorid, aluminiumfluorid såvel som addisjonsprodukter av disse fluorider innbyrdes eller med andre fluorider, som fluoridene av kalium eller natrium eller mangan.

Andre fluorider kan også anvendes ved den foreliggende oppfinnelse, som f.eks. sinkfluorid, germaniumfluorid, palladiumfluorid, titanfluorid, alkalimetallfluorzirkonater som f.eks. natrium- eller kaliumforbindelsen, stannofluorzirkonat, fluorborat eller fluorsulfater av natrium eller kalium.

De organiske fluoreerte forbindelser kan likeledes anvendes, foretrukket er kjente forbindelser som addisjonsproduktene av aminer eller aminosyrer med lang kjede og hydrogenfluorid, cetylaminfluorid, bis-(hydroksyetyl)aminopropyl-N-hydroksyetyloktadecylamindihydrofluorid, oktadecylaminfluorid og dihydrofluorid av N,N',N'-tri-(polyoksyetylen)-N-heksadecylpropylenodiamin.

Med hensyn til sink er denne generelt tilstede i form av et oppløselig salt, særlig i form av citratet eller sulfatet.

For elementene som er anvendbare som anti-plaquemidler av typen polyfosfater eller polyfosfonater, kan særlig nevnes dem som er omhandlet i US patentskrift nr. 3.934.002.

Tannpleiemidlene hvori den foreliggende silika kan anvendes kan ytterligere inneholde et bindemiddel.

De vesentlige bindemidler som anvendes velges særlig blant:

- cellulosederivater som metylcellulose, hydroksyetylcellulose, natriumkarboksymetylcellulose,

- fortykningsmidler som karagenater, alginater, agar-agar og geloser,
- vegetabiliske gummiarter som gummi-arabikum eller tragant-gummi som xantan, Karaya-gummi,
- karboksyvinyl- og akrylpolymerer,
- polyoksyetylenharpikser.

Utover silika i henhold til oppfinnelsen kan tannpleiemidlene inneholde ytterligere ett eller flere andre polerende slipe-midler valgt blant særlig:

- kalsiumkarbonat,
- magnesiumkarbonat,
- kalsium-di- og -trikalsiumfosfater,
- uopløselig natriummetafosfat,
- kalsiumpyrofosfat,
- titanoksyd (hvithetsgivende middel)
- silikater,
- aluminiumoksyd og silikoaluminater,
- sinkoksyd og tinnoksyd,
- talkum,
- kaolin.

Tannpleiemidlene kan også omfatte detergenter, fuktighets-givende midler, aromatiserende midler, søtningsmidler, fargestoffer og konserveringsmidler.

De vesentlige detergenter som kan anvendes velges særlig blant:

- natriumlaurylsulfat,
- natriumlauryletersulfat og natriumlaurylsulfoacetat,
- natriumdioktylsulfosuccinat,
- natriumlaurylsarkosinat,
- natriumricinoleat,
- sulfaterte monoglyserider.

De vesentlige fuktemidler som anvendes velges særlig blant polyalkoholer som:

- glyserol,
- sorbitol, vanligvis i 70% oppløsning i vann,
- propylenglykol.

De vesentlige aromatiserende midler (parfymmer) velges særlig blant anisessenser, badian, mentol, kanel, rose, enebær og nellik.

De vesentlige søtningsmidler velges hovedsakelig blant ortosulfobenzosyreimider og cyclamatene.

De vesentlige fargestoffer som anvendes velges alt etter den ønskede farge blant:

- rødfarge og rosafarge: amarant, azorubin, kateku, ny-coccine (PONCEAU 4R), cochénille, erythrosin,
- grønnfarge: klorofyll og klorofyllin,
- gulffarge: solgul (Orange S) og kinolingult.

De vesentlige konserveringsmidler som anvendes er parahydroksybenzoater, formaldehydløsning og produkter som avgir formaldehyd, heksetidin, kvaternære ammoniumforbindelser, heksaklorofen, bromofen og heksamedin.

Endelig kan tannpleiemidlene inneholde terapeutiske midler som kan velges blant:

- antiseptiske og antibiotiske midler,
- enzymer,
- oligo-elementer og fluorerte forbindelser beskrevet i det foregående.

I det etterfølgende anføres utførelseseksempler, men først beskrives testene for måling av forlikeligheten av silika med forskjellige elementer.

Måling av forlikeligheten med fluorider

4 g silika dispergeres i 16 g 0,3% natriumfluoridoppløsning (NaF). Suspensjonen omrøres i 24 timer ved 37°C. Etter sentrifugering og suspensjon ved 20.000 omdr./min. i 30 min. filtreres supernatanten gjennom Millipore-filter 0,2 µm. Den således oppnådde oppløsning inneholder forsøksoppløsninger.

En referanseoppløsning tilveiebringes under anvendelse av den samme arbeidsmetode, men i fravær silika.

Forlikeligheten med fluoridene bestemmes med % fluorid frigitt målt ved hjelp av selektiv fluoridelektrode (Orion). Denne bestemmes ved hjelp av foreliggende forhold:

$$\% \text{ forlikelighet} = \frac{\text{Konsentrasjon av F i forsøket (ppm)}}{\text{Konsentrasjon av F i referanse (ppm)}} \times 100$$

Måling av forlikeligheten med sink

4 g silika dispergeres i 100 ml 0,06% oppløsning av ZnSO₄, 7H₂O. Man oppnår en suspensjon hvor pH stabiliseres til 7 i 15 min. ved tilsetning av NaOH eller H₂SO₄. Suspensjonen omrøres deretter i 24 timer ved 37°C hvoretter den sentrifugeres ved 20.000 omdr./min. i 30 min.

Supernatanten filtrert gjennom Millipore-filteret 0,2 µm utgjør forsøksoppløsningen.

En referanseoppløsning tilveiebringes ved å følge den samme arbeidsmetode, men i fravær av silika.

Konsentrasjonen av fritt sink i de to oppløsninger bestemmes ved atomabsorpsjon (214 nm).

Forlikeligheten bestemmes ved hjelp av følgende forhold:

$$\% \text{ forlikelighet} = \frac{\text{Konsentrasjon av Zn i forsøket (ppm)}}{\text{Konsentrasjon av Zn i referanse (ppm)}} \times 100$$

Måling av forlikeligheten med natriumpyrofosfater og kaliumpyrofosfater

4 g silika dispergeres i 16 g 1,5% natriumpyrofosfatoppløsning eller kaliumpyrofosfatoppløsning. Suspensjonen omrøres i 24 timer ved 37°C og sentrifugeres deretter ved 20.000 omdr./min. i 30 min.

Supernatanten filtreres på Millipore-filter 0,2 µm. 0,2 g oppløsning fortynnet i 100 ml vann i et kalibrert hetteglass utgjør forsøksoppløsningen.

En kontrolloppløsning dannes ved å følge den samme arbeidsmetode, men i fravær av silika.

Konsentrasjonen av fritt pyrofosfation ($P_2O_7^{--}$) i de to oppløsninger bestemmes ved ionekromatografi (system DIONEX 2000i) utstyrt med integrator.

Forlikeligheten bestemmes ved hjelp av forholdet mellom arealer av topper oppnådd på kromatogrammene og tilsvarende retensjonstiden for pyrofosfatet, ved forsøket og kontrollen.

$$\% \text{ forlikelighet} = 100 \times \frac{\text{areal av topp ved forsøket}}{\text{areal av topp ved kontroll}}$$

Måling av forlikeligheten med klorheksidin

4 g silika dispergeres i 16 g av en vandig oppløsning av klorheksidin med konsentrasjon 1% av klorheksidindiglukonat.

Suspensjonen omrøres deretter i 24 timer ved 37°C.

Suspensjonen sentrifugeres deretter ved 2.000 omdr./min. i 30 min. og den oppnådde supernatant filtreres gjennom Millipore-filter 0,2 µm.

Deretter blir 0,5 ml oppløsning filtrert på denne måte tatt ut og fortynnet i 100 ml vann i et justert hetteglass. Denne oppløsning utgjør forsøksoppløsningen.

En kontrollopløsning dannes ved hjelp av samme arbeidsmetode, men i fravær av silika. En 1% vandig oppløsning av klorheksidindiglukonatet omrøres i 24 timer ved 37°C og sentrifugeres deretter ved 2.000 omdr./min. og supernatanten filtreres gjennom Millipore-filter 0,2 µm. 0,5 ml av den således oppnådde oppløsning fortynnes deretter i 100 ml vann i et kalibrert hetteglass.

Man måler deretter absorpsjonen av de to oppløsninger ved 254 nm ved hjelp av et spektrofotometer (Uvikon 810/820).

Mengden av fritt klorheksidin benevnt som % forlikelighet bestemmes av forholdet:

$$\% \text{ forlikelighet} = \frac{\text{Absorpsjon ved forsøket}}{\text{Absorpsjon ved kontroll}} \times 100$$

EKSEMPEL 1

Dette eksempel beskriver fremstilling av et natriumsinkat.

I en glassreaktor med dobbelt kappe utstyrt med et anker-røreverk for forsiktig omrøring, en kulekjøler og som oppvarmes av et oljebad, tilsettes 462 g NaOH i 250 ml vann direkte i beholderen.

Det foretas oppløsning og temperaturen heves.

Ved 65°C tilsettes 262 g ZnO. Temperaturen bringes fortsatt til å stige under tilbakeløp.

Ved 160°C, etter 1/2 time, blir oppløsningen klar og oppløsningen er fullstendig.

Blandingen blir deretter filtrert og den fuktige filterkake vaskes med avionisert vann.

Til den utspylte filterkake tilsettes i løpet av 30 min. en oppløsning inneholdende 40 g sinkat, fremstilt i henhold til eksempel 1, og 60 g vann. pH bringes til 8,3 ved tilsetning av 20% saltsyre og reaksjonsblandingen får deretter modnes i 15 min. ved 80°C.

Blandingen blir deretter filtrert og den fuktige filterkake vaskes med avionisert vann inntil ledningsevnen i filtratet er under 500 μ S.

Filterkaken blir deretter spylt ut hvoretter pH innstilles til 6 ved tilsetning av eddiksyre. En siste vasking gjennomføres med avionisert vann.

Produktet tørkes deretter ved forstøvning og males med en mølle av forplex-typen for oppnåelse av en kornstørrelse på 8 μ m.

De fysikalsk-kjemiske egenskaper av silika av slipemiddeltypen oppnådd på denne måte er følgende:

- Overflate BET	100	m ² /g
- Overflate CTAB	80	m ² /g
- Oljeopptak DOP	120	ml/100 g
- Spesifikt volum	1,5	cm ³ /g
- pH ved 5% i vann	7,5	
- Sinkinnhold i forhold til silika	0,5	vekt%

I den etterfølgende tabell er de forskjellige forlikeligheter med dette silika med bestanddelene i et tannpleiemiddel gruppert og målt ved hjelp av de forskjellige tester beskrevet i det foregående:

bestanddeler	Fluorid NaF	Pyrofosfat Na/K	Klorheksidin- diglukonat	Sink ZnSO ₄
% forlikelighet	95	92	75	93

EKSEMPEL 3

I den samme reaktor som i eksempel 2 tildannes på samme måte et beholderinnhold på 6 l.

Når en temperatur på 85°C er oppnådd innstilles pH i reaksjonsblandingen til 9 ved tilsetning av 90 g/l natriumsilikat. Deretter tilsettes samtidig natriumsilikat med silikakonsentrasjon 90 g/l, med forhold SiO₂/Na₂O lik 3,5 med en tilførselstakt på 0,090 l/min. og svovelsyre med konsentrasjon 90 g/l i 20 min. Syremengden innstilles slik at pH i blandingen opprettholdes ved konstant verdi 9,0.

Man tilsetter så 2 l av en 64 g/l vandig oppløsning av natriumsulfat og fortsetter samtidig tilsetningen av natriumsilikat og svovelsyre i 40 min.

Man stanser tilsetningen av silikat og fortsetter tilsetningen av syre til pH i reaksjonsblandingen stabiliseres ved 8.

Man gjennomfører deretter en modning i 15 min. ved denne pH og ved 85°C.

pH nedsettes deretter til 4 ved tilsetning av svovelsyre. Blandingen blir deretter filtrert og den fuktige filterkake vaskes med avionisert vann.

Til den utspylte filterkake tilsettes i løpet av 30 min. en oppløsning inneholdende 20 g sinkat, fremstilt i henhold til eksempel 1, og 60 g vann. pH nedsettes til 8,3 ved tilsetning av 20% svovelsyre og reaksjonsblandingen får deretter modnes i 30 min. ved 80°C.

Blandingen blir deretter filtrert og den fuktige filterkake vaskes med avionisert vann inntil ledningsevnen i filtratet er under 500 μ S.

Filterkaken blir deretter spylt ut og pH i denne innstilles til 7 ved tilsetning av eddiksyre.

En siste vasking gjennomføres med avionisert vann.

Produktet blir deretter tørket ved forstøvningstørking og mikronisert i en mølle av typen "Jet Pulverizer" for oppnåelse av en kornstørrelse på 1,2 μ m.

De fysikalsk-kjemiske egenskaper av silika av fortykningsmiddeltypen oppnådd på denne måte er følgende:

- Overflate BET	220	m ² /g
- Overflate CTAB	200	m ² /g
- Oljeopptak DOP	380	ml/100 g
- Spesifikt volum	8,0	cm ³ /g
- pH med 5% konsentrasjon i vann	7,5	
- Sinkinnhold i forhold til silika ...	0,5	vekt%

Forlikelighetene er følgende:

bestanddeler	Fluorid NaF	Pyrofosfat Na/K	Klorheksidin- diglukonat	Sink ZnSO ₄
forlikelig	95	90	85	98

EKSEMPEL 4

Dette eksempel vedrører sammensetningen av en tannpasta med silika fra eksempel 2. Mengdeandelene er gitt i vekt%:

- Glycerol	22 %
- Karboksymetylcellulose 7mFD	1,0 %
- Silika	31,5 %
- TiO ₂	1,0 %
- ZnSO ₄ , 7 H ₂ O	0,48%
- Natriumbenzoat	0,1 %
- Natriumsakkarinat	0,2 %
- Natriummonofluorfosfat	0,76%
- Natriumfluorid	0,1 %
- Natriumlaurylsulfat, 30% oppl. i vann	4,66%
- Aromastoffer	0,9 %
- Vann	37,3%

Tannpleiemidlet har tilfredsstillende reologiske egenskaper og ekstruderes passende til å begynne med, og etter lagring (2 mnd). En antibakteriell virkning fastslås endog etter 2 mnd. lagring ved 37°C.

PATENTKRAV

1. Silika som har en forlikelighet med sink på minst 50%, karakterisert ved at det ved sin overflate omfatter sink som er kjemisk knyttet til denne overflate idet det på overflaten omfatter grupper Si-O-Zn, og når det er bragt i vandig oppløsning ved pH 7 gir det anledning til ingen eller meget liten desorpsjon av sink, fremstilt ved at man underkaster silika, enten fremstilt på forhånd eller i forbindelse med et av dets fremstillingstrinn, for en behandling med et sinkat og samtidig eller etter den første behandling, for en sur behandling.

2. Silika som angitt i krav 1, karakterisert ved at det har en forlikelighet med sink på minst 80%, mer spesielt minst 95%.

3. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at det har et sinkinnhold på høyst 10%, mer spesielt høyst 5%.

4. Silika som angitt i krav 1, karakterisert ved at det har et sinkinnhold på høyst 1% og spesielt høyst 0,5%.

5. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at det har en overflate BET på mellom 40 og 600 m²/g, eller en overflate CTAB på mellom 40 og 400 m²/g.

6. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav av slipemiddeltypen, karakterisert ved at det har en overflate BET på mellom 40 og 300 m²/g, eller en overflate CTAB på mellom 40 og 100 m²/g.

7. Silika som angitt i ett eller flere av kravene 1 - 5, av fortykningsmiddeltypen, karakterisert ved at det har en overflate BET på mellom 120 og 450 m²/g og mer spesielt 120 og 300 m²/g, eller en overflate CTAB på mellom 120 og 400 m²/g.

8. Silika som angitt i ett eller flere av krav 1 - 5, av bifunksjonell type, karakterisert ved at det har en overflate BET på mellom 80 og 200 m²/g, eller en overflate CTAB på mellom 80 og 200 m²/g.

9. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at det har et oljeopptak på mellom 80 og 500 cm³/100 g.

10. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at det dreier seg om et silika erholdt ved utfelling.

11. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at behandlingen med sinkat er utført ved å bringe silika eller en suspensjon av silika i kontakt med et sinkat.

12. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at den sure behandling er utført ved å helle en sur oppløsning over silika eller tilsetning av denne oppløsning til en suspensjon inneholdende silika, foretrukket ved at pH i suspensjonen har en verdi som ikke er under 7 ved slutten av behandlingen.

13. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvor et silikat er omsatt med et surgjørende middel, for oppnåelse av en suspensjon eller gel av silika, separering og tørking av silika,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kaken fra separeringen av silika i suspensjon er behandlet med et sinkat, idet filterkaken foretrukket er behandlet etter utspyling.

14. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at sinkatet er et alkali-metallsinkat.

15. Silika som angitt i ett eller flere av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at silikaen er modnet etter behandlingen med sinkatet og behandlingen med syre.

16. Anvendelse av ett silika av type som angitt i ett eller flere av kravene 1 - 15 i et tannpleiemiddel.