

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 33/00

C01B 33/193 A61K 7/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195114.1

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1108274C

[22] 申请日 1996.6.10 [21] 申请号 96195114.1

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 30 [33] EP [31] 95304614.1

[86] 国际申请 PCT/EP96/02535 1996.6.10

[87] 国际公布 WO97/02211 英 1997.1.23

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.29

[71] 专利权人 克罗斯菲尔德有限公司

地址 英国沃灵顿

[72] 发明人 P·W·斯塔尼尔

[56] 参考文献

EP-A-0139754 1985.05.08

EP-A-0272380 1988.06.29

US-A-5225177 1993.07.06

审查员 阎娜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 非晶形二氧化硅、其制法和含有其的口用组合物

[57] 摘要

一种非晶形的二氧化硅,其 RDA 值在 30—70 之间,吸油量在 $100-155\text{cm}^3/100\text{g}$ 之间,水分损失低于 7% w/w,将它以 10%—25% 的用量掺入透明的牙膏中,该牙膏的折射率大于在 1.445, RDA 值在 30—60 之间。

ISSN 1008-4274

1. 一种非晶形的二氧化硅, 其特征在于:
 - RDA 值在 30 - 70 之间,
 - 吸油量在 $100 - 155\text{cm}^3/100\text{g}$ 之间,
 - 5 - BET 表面积为小于 $200\text{m}^2/\text{g}$.
2. 如权利要求 1 的非晶形二氧化硅, 其特征在于其具有的 BET 表面积为 $50 - 150\text{m}^2/\text{g}$.
3. 如权利要求 1 或 2 的非晶形二氧化硅, 其特征在于其 RDA 值在 50 - 60 之间.
- 10 4. 如权利要求 1 的非晶形二氧化硅, 其特征在于其吸油量为 $115 - 130\text{cm}^3/100\text{g}$.
5. 如权利要求 1 所述的非晶形二氧化硅, 其特征在于在 1.445 - 1.456 的折射率范围内, 透光度大于 70%.
6. 如权利要求 5 所述的非晶形二氧化硅, 其特征在于在 1.445
15 - 1.456 的折射率范围内, 透光度具有一峰值.
7. 如权利要求 1 所述的非晶形二氧化硅, 其特征在于压汞孔隙率大于 $1\text{cm}^3/\text{g}$.
8. 如权利要求 1 所述的非晶形二氧化硅, 其特征在于平均孔径在 25 - 100nm 之间.
- 20 9. 如权利要求 1 所述的非晶形二氧化硅, 其特征在于结构水含量在 3.5% - 5.0% 之间, BET 表面积为 $50 - 200\text{m}^2/\text{g}$, 其 5% 溶液的 pH 值在 6 - 7.5 之间, 松密度在 $180 - 300\text{g}/\text{l}$ 之间, 骨架密度大于 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$.
10. 如权利要求 1 的非晶形二氧化硅, 其特征在于其产生的水份
25 损失小于 10 重量%.
11. 如权利要求 1 的非晶形二氧化硅, 其特征在于其存在形式是沉淀的二氧化硅.
12. 一种生产非晶形二氧化硅的方法, 包括:
 - 在水中加入摩尔比为 2.1 - 2.5 的 17.0 - 21.5% 的硅酸盐溶
30 液,
 - 在 40 分钟内, 以使 pH 值保持在 8.0 - 9.0 范围内的流速, 进一步将摩尔比为 2.1 - 2.5 的 17.0 - 21.5% 的硅酸盐溶液与 15 - 20%

的硫酸一起加到水中，

- 然后使生成的浆状物在 90 - 100℃ 的温度下熟化 0 - 30 分钟，
- 第二次加入 15 - 20% 的硫酸溶液，使 pH 值降至 3 - 5，
- 使生成的浆状物在 pH 值为 5、温度为 90 - 100℃ 下熟化 0 - 20

5 分钟，

- 将 pH 值调节到 3.5 - 5，
- 最后过滤、清洗和干燥最终浆状物。

13. 如权利要求 12 的方法，其特征在于在小于 80 分钟的时间内，将所述硅酸盐溶液与所述硫酸溶液一起加入。

10 14. 如权利要求 12 的方法，其特征在于进行第一次熟化步骤的时间为 8 - 12 分钟。

15. 如权利要求 12 的方法，其特征在于进行第二次熟化步骤的时间为 8 - 12 分钟。

16. 一种含有权利要求 1 的非晶形二氧化硅的口用组合物。

15 17. 权利要求 16 的口用组合物，其特征在于它是一种视觉透明的牙膏组合物，其折射率大于 1.445，权利要求 1 的非晶形二氧化硅的含量为 5 - 25 重量%，RDA 值为 30 - 60。

18. 一种含有使用权利要求 12 的方法制得的非晶形二氧化硅的口用组合物。

20 19. 权利要求 18 的口用组合物，其特征在于它是一种视觉透明的牙膏组合物，其中加入了由权利要求 12 的方法生产的、RDA 值为 30 - 70 的非晶形二氧化硅。

非晶形二氧化硅，其制法和含有其的口用组合物

发明领域

- 5 本发明涉及一种非晶形的二氧化硅，尤其是用在口用组合物中作磨蚀料的非晶形的二氧化硅。更具体地说，本发明涉及一种具有良好清洁特性和低磨损特性的非晶形的二氧化硅沉淀物。本发明进一步涉及一种生产这种二氧化硅和含有这种二氧化硅的口用组合物的方法。

发明的技术背景

- 10 很多文献中都描述过牙膏组合物，专利说明书和其它文献中也公开过许多牙膏组合物。牙膏组合物含有一些特殊组分，如磨蚀剂、氟化物、粘合剂、防腐剂、湿润剂、抗牙斑剂、色素、水、香料和其它任选组分。

- 在这些组分中，磨蚀剂是必需的，它使牙齿无需经过过度摩擦，就可以适度地清洁牙齿，去除牙斑。通常，牙膏组合物含有大约 5-
15 50% 的磨蚀剂，优选地含有大约 30% 的磨蚀剂。一般使用的磨蚀剂是氧化铝、碳酸钙和磷酸钙。近来使用合成的二氧化硅，因为二氧化硅具有有效的清洁特性、与其它组分的互混性以及物理特性。

- 用于牙膏配方中的二氧化硅的一个重要特性是其吸油特性。对同样粒径的二氧化硅来说，这种特性与将二氧化硅加到牙膏配方中得到的增稠效果有
20 关，吸油量越高，增稠效果越大。因此，吸油量越高，掺入牙膏组合物中的二氧化硅的用量就越小，但也有些限制因素。然而，吸油量越高，其结构越弱。

- 用于牙膏配方中的二氧化硅的另一个重要特性是它能够去除牙斑和污斑（下文称作清洁能力），而不会使牙齿本身遭受过度磨蚀，即不会损伤齿质或釉质。通常清洁能力与磨蚀特性有关。必须将防止牙齿表面
25 生成牙斑的概念与除去牙斑的概念区分开，除去牙斑是一项相当困难的任务。牙齿上不断形成着一种蛋白质薄膜，通过食物和饮料的锈蚀会使薄膜带色。如果这种薄膜随时间而生成，则这种有颜色的薄膜会比 12-24 小时的膜变得厚得多，也更矿物质化，因此随后更难去除。一般的牙齿磨蚀剂完全能够控制 12-24 小时薄膜，但是对去除老牙斑没有效果。

- 30 用于透明牙膏配方中的二氧化硅的另一个重要特性是它的表观折射率。任何透明牙膏特有的就是其折射率，当在透明牙膏中掺入一种磨蚀剂时，重要的是这种磨蚀剂也是透明的，也就是说，牙膏的透明度要保持相

同。只有摩蚀剂的表现折射率与牙膏的折射率相等，才能实现这一点。目前，牙膏的折射率在 1.430 - 1.470 范围内。通常认为高于 1.445 的折射率是高折射率。

5 目前，向消费者推荐的是透明凝胶型牙膏，一些这种类型的牙膏绝对是无色透明的。在本发明中，使用一种在白背景下由大小变化的黑字符组成的标准刻度表来评价透明度。这就是由 Graphic Arts Research Center, Rochester Institute of Technology 生产的 RIT Alphanumeric Resolution Test Object, RT4-74。以标准厚度 (1cm) 的样品可确定分辨字符的能力。这些字符是从 - 12 到 + 13 的数字。字符越大值越正，透
10 明度就越大。在本发明中，大于 0 字符被认为是外观透明的牙膏。

在 US-A-5,225,177 中要求保护一种水分为 10 %、5 % 溶液的 pH 值为 7、吸油量小于 125cc/100g、折射率为 1.45 的非晶形二氧化硅。它进一步
15 陈述到该专利二氧化硅沉淀的 RDA 值至少为 40，优选地为 70 - 120。并详细描述了测量 RDA 值的方法，在 E 组试验中，很显然所给的 RDA 值不是二氧化硅的 RDA 值，而是含这种二氧化硅的牙膏的 RDA 值。此外，在第 11 栏中的‘计算’下，显然所给的 RDA 值是针对‘特定牙膏’。目前还没有公开这种牙膏的性质，更重要的是没有公开这种牙膏的二氧化硅用量（根据第 5 栏第 25 行是 6 % - 35 %）。因此，RDA 值涉及含有未知量特种非晶形二氧化硅的未知牙膏的摩蚀特性，依据 US - A-5,225,177 不能
20 得知二氧化硅的 RDA 值是多少。

目前，US-A-5,225,177 的申请人正在销售称为 Zeodent 115 的、被认为是 US-A-5,225,177 所公开的二氧化硅（平均粒径为 9.3 μ m，折射率为 1.45，吸油量为 110cc/100g）的产品。这种二氧化硅的 RDA 值是 97，而 97 低于中等摩蚀二氧化硅的 RDA 值。

25 市场有售的二氧化硅可粗分为低磨蚀和中磨蚀两大类，RDA 值低于 90 的是低磨蚀类，RDA 值在 110 - 150 之间的是中磨蚀类。将市售用于牙膏的二氧化硅样品送交 Missouri 分析实验室，测定二氧化硅的 RDA 值如下：

30

二氧化硅名称	RDA
ZEODENT 113	84
ZEODENT 115	97
TIXOSIL 73	83
SIDENT 9	113
SIDENT 12	91
SORBOSIL AC77	125
SORBOSIL AC35	110

(NB: Zeodent、Tixosil、Sident 和 Sorbosil 分别是 Huber、Rhone Poulenc、Degussa 和 Crosfield 的商标名。

- 5 从以上数据可以看到即使是通用的低磨蚀二氧化硅,其 RDA 值也比较高,因此需要一种较低 RDA 值的非晶形二氧化硅,当将它掺入口用组合物中时,它能维持良好的清洁特性。同时还要求这种非晶形二氧化硅不会改变其所掺入的牙膏组合物的透明度。

测试和定义

- 10 i)吸油量

采用 ASTM 软膏刀揉擦法 (American Society of Test Material Standards D,281) 测定吸油量。

- 15 该测试方法是根据以下原理进行的,用软膏刀在一光滑面上进行揉擦,使亚麻子油与二氧化硅相混合,直到形成一种用软膏刀切割都不会出现断裂或断开的稠厚油灰糊剂为止。所用油的体积用下式计算:

$$\begin{aligned} \text{吸油量} &= \frac{\text{cm}^3 \text{ 吸油量} \times 100}{\text{二氧化硅样品的重量(g)}} \\ &= \text{cm}^3 \text{ 油}/100 \text{ 克二氧化硅} \end{aligned}$$

ii)均重粒径

- 20 用带有 45mm 透镜和 MS15 型样品扫描单元的 X 型 Malvern Mastersizer 测定二氧化硅的均重粒径。由 Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire 制造的这种仪器使用低功率 He/Ne 激光器,利用了 Fraunhofer 衍射原理。在测量样品前,将样品在水中用超声波分散 7 分钟,以形成水悬浮液。

Malvern Mastersizer 可测量二氧化硅的重量粒径分布。利用该仪器可很容易地得到均重粒径(d_{50})或 50 %、10 % (d_{10})和 90 % (d_{90})的数据。

iii) 松密度

将大约 180ml 的二氧化硅倒入 250ml 的干测量筒内, 将测量筒反转 10 次, 去除气穴, 读出最后沉淀物的体积, 由此测量松密度。

$$\text{松密度} = \frac{\text{重量}}{\text{体积}} \times 1000 \text{g/l}$$

iv) 电解质含量

用热水提取二氧化硅, 然后通过硫酸钡沉淀, 以重量法测量硫酸盐的重量。用热水提取二氧化硅, 然后用铬酸钾作指示剂, 用硝酸银标准溶液滴定来测定氯化物的含量 (Mohr's 法)。

v) 105 °C 的水分损失

将二氧化硅在电炉上于 105 °C 的温度下干燥至恒重, 通过损失的重量确定水分损失。

vi) 1000 °C 的灼烧损失

将二氧化硅在 1000 °C 的加热炉中灼烧至恒重, 通过损失的重量确定灼烧损失量。

vii) 结构含水量

通过 1000 °C 的灼烧损失与 105 °C 的水分损失之差, 确定结构含水量。

viii) pH

在煮沸的软化水 (不含 CO_2) 中, 用 5 % w/w 的二氧化硅悬浮液测量 pH 值。

ix) BET 表面积

用 Brunauer、Emmett 和 Teller (BET) 标准氮吸收法, 使用意大利 Carlo Erba 公司提供的 Sorpt 1750 仪器的单点法测定表面积。在测量前, 使样品在 270 °C 下的真空中脱气 1 小时。

x) 放射性牙质磨蚀试验 (RDA)

该试验程序依据的是美国牙医协会推荐的牙粉磨蚀性评估法 (牙医研究杂志, 55 (4) 563, 1976)。在该程序中, 用中子流辐照已拔出的人类牙齿, 且使其经受标准刷损过程。用从牙齿根部取出的放射性磷 ^{32}P 测试牙粉的磨蚀率。同时还要测量在 50ml 0.5% 的羧甲基纤维素钠水溶液中含有 10 克焦磷酸钙的参照浆液的磨蚀率, 并将该混合物的 RDA 取作

100。在 50ml 0.5% 的羧甲基纤维素钠水溶液中，将待测试的 6.25 克二氧化硅沉淀制备成悬浮液，并经历同样的刷损过程。

在测试牙膏时，将 25 克牙膏加到 50ml 水中。

xi) 压汞孔隙率

- 5 通过标准压汞程序，采用 Micromeritics Auopore 9220 汞孔率计来确定压汞孔隙率。由 Washburn 方程式，式中汞的表面张力取为 485 达因/厘米，接触角为 140 度以计算出微孔半径。

测量前，使样品在室温下脱气到 50 μ m 汞柱的压力。汞孔隙率可分成两部分：颗粒内部孔隙率和颗粒间孔隙率。通过物料堆积法可得到颗粒间孔隙率，且它受粒径的影响。二氧化硅的颗粒内部孔隙率是基本颗粒孔隙率的量度，并通过湿处理法确定。

所记录的压汞孔隙率是：求得的微孔径出现在 0.05 - 1.0 μ m 范围内，相当于压汞曲线上二氧化硅真正的颗粒内部孔隙率，也就是说颗粒内部空隙率。

15 xii) 折射率(RI) /透光度

将二氧化硅样品分散在一组山梨醇糖浆（70 % 山梨醇）和水的混合物中。在通常 1 小时的脱气后，用分光光度计在 589nm 测量分散相的透光度，用水作空白对比。还用 Abbe 折射计测量每一个分散相的折射率。

绘制出的透光度对折射率曲线显示出可测量到透光度超过 70 % 的范围内的折射率。由此还可以从该曲线上估算出样品的最大透光度和二氧化硅的表现折射率。

xiii) 平均孔径 (MPD)

该参数与表面积和孔隙率有关，采用圆筒模型，用下列公式计算二氧化硅的平均孔径：

$$25 \quad \text{MPD (nm)} = \frac{\text{孔隙率 (cm}^3/\text{g)} \times 4000}{\text{表面积 (cm}^2/\text{g)}}$$

孔隙率是在 xi) 定义的压汞孔隙率。

xiv) 用氦比重法的骨架密度

用 Micromeritics Accupyc 1330 比重计测量二氧化硅样品的骨架密度。
30 在测量样品前，用氦对仪器进行校准，进行多次测量（通常为 3 次），以便准确地校准设备的腔室体积和“死区”。样品的测量是校准程序的重复，但在分析前，样品要在 120 $^{\circ}$ C 的温度下干燥 2 小时。确定比重计校准后的

空体积。每次分析时，将已知重量的样品放入腔室内，自动地进行测量。

发明概述

本发明的首要目的是提供一种非晶形的二氧化硅，其特性是：

- RDA 值在 30 - 70 之间，优选地在 40 - 70 之间，更优选地在 50 - 60 之间，

- 吸油量在 $100 - 155 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 之间，优选地在 $100 - 145 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 之间，更优选地在 $115 - 130 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 之间。

有利的是，本发明非晶形二氧化硅的水分损失小于 10 % w/w，优选地小于 7 % w/w，更优选地小于 6 % w/w，甚至更优选地小于 5 % w/w。

10 还发现吸油量大于 $155 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、RDA 小于 70 的二氧化硅呈现出太弱的结构，以致于不能用作合适的防斑剂。

优选地，本发明的非晶形二氧化硅是沉淀的二氧化硅。

此外，优选地，本发明的非晶形二氧化硅在 1.445 - 1.456 的折射率范围内呈现大于 70 % 的透光度。更优选地，本发明的非晶形二氧化硅在 1.445 - 1.456 的折射率范围内呈现最大透光度。这使得二氧化硅可被掺入高折
15 射率的透明的口用组合物中。

牙膏磨蚀料的颗粒内部的孔隙率低，因为磨蚀料具有高强度的致密结构。本发明的二氧化硅具有出乎意料高的颗粒内部压汞孔隙率，故二氧化硅在牙膏配方中可提供良好的清洁性能。更具体地说，本发明的非晶形二
20 氧化硅其压汞孔隙率大于 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，优选地大于 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，更优选地大于 $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

高的压汞孔隙率伴随着高平均孔径，通常在 25 - 100nm 之间，优选地大于 40nm。高的压汞孔隙率和高平均孔径意味着本发明的二氧化硅具有较低的 BET 表面积如 50 - $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选地在 50 - $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

25 本发明非晶形二氧化硅的结构水含量在 3.5% - 5.0% 之间，优选地在 4.0% - 4.5% 之间，5 % 溶液的 pH 值在 6 - 7.5 之间，松密度在 180 - 300g/l 之间，优选地在 200 - 250g/l 之间，骨架密度大于 2.1 g/cm^3 ，均重粒径在 3 - 20 μm 之间，优选地在 5 - 15 μm 之间。

本发明的第二个目的是提供一种生产非晶形二氧化硅的方法，包括：

30 - 在水中加入摩尔比为 2.1 - 2.5 的 17.0 - 21.5% w/w 的硅酸盐溶液，
- 在 40 分钟内，优选地在小于 80 分钟内，以使 pH 值保持在 8.0 - 9.0 范围内的流速，进一步将摩尔比为 2.1 - 2.5 的 17.0 - 21.5% w/w 的硅

酸盐溶液与 15 - 20 % w/w 的硫酸一起加到水中,

- 然后使生成的浆状物在 90 - 100 °C 的温度下熟化 0 - 30 分钟, 优选地熟化 8 - 12 分钟,

- 第二次加入 15 - 20 % w/w 的硫酸溶液, 使 pH 值降至 3 - 5,

5 - 使生成的浆状物在 pH 值为 5、温度为 90 - 100 °C 下熟化 0 - 20 分钟, 优选地熟化 8 - 12 分钟,

- 将 pH 值调节到 3.5 - 5,

- 最后过滤、清洗和干燥最终浆状物。

10 已发现用这种方法得到的二氧化硅具有良好的清洁特性, 不会损伤牙齿, 且在防止牙斑生成方面效果特别好。

本发明的第三个目的是提供一种含有非晶形二氧化硅的口用组合物, 上述非晶形二氧化硅具有:

- RDA 值在 30 - 70 之间, 优选地在 40 - 70 之间, 更优选地在 50 - 60 之间,

15 - 吸油量在 100 - 155 cm³/100g 之间, 优选地在 100 - 145 cm³/100g 之间, 更优选地在 115 - 130 cm³/100g 之间。

优选地, 本发明非晶形二氧化硅的水分损失小于 10 % w/w, 优选地小于 7 % w/w, 更优选地小于 6 % w/w, 甚至更优选地小于 5 % w/w,

20 优选的口用组合物是一透明牙膏组合物, 其折射率大于 1.445, 优选地大于 1.45, 它包含 5 - 25 % (重量) 的, 优选地 10 - 25 % (重量) 的本发明的非晶形二氧化硅, 上述牙膏组合物的 RDA 值为 30 - 60, 优选地大于 35, 更优选地大于 50。

这种牙膏组合物能够清洁人类的牙齿, 而不会损伤牙齿。

25 在本发明的口用组合物中, 非晶形二氧化硅的用量可以有很宽的范围, 这取决于最终产物的物理形态。

本发明的组合物可以是固态的, 例如, 与常规牙粉的形态相类似, 或膏剂、乳剂或凝胶, 例如像常规牙膏那样, 或者甚至可能是液体。

30 本发明特别优选的组合物是膏剂、凝胶、乳剂或液体形态, 例如通过适当地调节固/液比和/或液相的粘度, 例如, 如下面将要描述的选择合适的添加剂含量, 可以准确地控制其物理特性。

在本发明的优选实施例中, 本发明的非晶形二氧化硅的含量约为 1 - 99 % (重量), 优选地约为 2 - 60 % (重量), 更优选地约为 3 - 40 %, 更优选地约为 5 - 30 % (重量), 甚至更优选地约为 10 - 20 % (重量)。

最优选地约为 10 %。在液态或膏状的本发明组合物中，本发明的非晶形二氧化硅含量约为 1 - 30 % (重量)，优选地约为 5 - 25 %。

如下面将要描述的，本发明的口用组合物可以含有一种或多种添加剂。

- 5 优选地本发明的口用组合物含有一种或多种表面活性剂，它们最好选自所有适用于用作牙膏和/或口用组合物的阴离子、非离子、两性和阴阳离子表面活性剂，以及它们的混合物。

合适的阴离子表面活性剂包括肥皂、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基芳基磺酸盐、链烷醇羟乙磺酸酯、链烷醇牛磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基硫代琥珀酸盐、N - 烷氧基肌氨酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐和 α - 烯烃磺酸盐，尤其是它们的钠、镁和铵盐，和一、二和三乙醇胺盐。通常，烷基和酰基基团含有 8 - 18 个碳原子，它们可以是不饱和的。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐每个分子可以包含 1 - 10 个环氧乙烷或氧化丙烯单元，并且优选地每个分子含有 2 - 3 个环氧乙烷单元。

15 优选地阴离子表面活性剂的例子包括十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、月桂酰肌氨酸钠和椰子单酸甘油酯磺酸钠。

适用于本发明组合物的非离子表面活性剂包括脱水山梨醇和脂肪酸的聚甘油酯，以及环氧乙烷/氧化丙烯的共聚物。

- 20 适用于本发明组合物的两性表面活性剂包括甜菜碱，例如柯卡酰氨基丙基 (cocamidopropyl) 甜菜碱和硫代甜菜碱。

本发明口用组合物中表面活性剂占总重量的大约 0.1 - 3% (重量)

- 25 水是本发明口用组合物的另一优选组分，其含量占大约 1 - 90 % (重量)，优选地占大约 10 - 60 %，更优选地占大约 15 - 50 %，对透明牙膏来说最优选地占大约 1 - 20 %。

本发明的牙膏和乳剂还含有湿润剂，例如多元醇，如丙三醇、山梨醇、糖浆、聚乙二醇、乳糖醇、木糖醇和氢化玉米糖浆。如果有湿润剂的话，湿润剂含量可以占组合物重量的 10 - 85 %。

- 30 在本发明的口用组合物中，尤其优选地是使用了一种或多种增稠剂和/或悬浮剂，以便使组合物具有所希望的物理特性 (例如，是软膏、乳剂或液体)，且本发明的非晶形二氧化硅能稳定地分散在整个组合物中。

本发明口用组合物的一种特别优选的增稠方法是含有传统的增稠物

质, 如增稠的二氧化硅, 其例子如上所述。

本专业普通技术人员公知的其它合适的悬浮剂/增稠剂包括聚丙烯酸、丙烯酸的共聚物和交联聚合物、丙烯酸与疏水单体的共聚物、含单体的羧酸与丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和丙烯酸盐酯的交联共聚物、1,2 - 亚乙基二醇的酯或聚乙二醇的酯 (例如, 其脂肪酸酯)、杂多糖化物树胶如合成生物聚合胶和瓜尔豆胶、以及纤维素衍生物如羧甲基纤维素钠。

尤其适用的增稠剂是合成生物聚合胶和羧甲基纤维素钠。

增稠剂和/或悬浮剂 (可以单独使用, 或两种以上物质的混合物) 占组合物总重量的大约 0.1 - 50 % (重量), 优选地占大约 0 - 15 %, 对二氧化硅增稠剂更优选地占大约 1 - 10 %, 对聚合物悬浮剂优选地占大约 0.1 - 5 %。

本发明的组合物还可以含有一种或多种传统口用组合物中发现的其它组分。合适的添加剂包括: 香料, 如薄荷和薄荷油; 人工甜味剂; 香水或呼吸清新剂; 珠光剂; 过氧化物如过氧化氢或过乙酸; 遮光剂; 颜料和色素; 防腐剂; 润湿剂; 氟化物; 抗龋齿剂; 抗牙斑剂; 治疗剂如柠檬酸锌、Triclosan (ex Ciba Geigy); 蛋白质; 盐; pH 调节剂。

本发明的组合物可以用制备口用组合物的传统方法制备。可用传统技术制成软膏和乳剂, 例如使用真空中的高速剪切混合系统。

本发明的具体描述

下面以实施例进一步描述本发明。

硅酸盐/酸反应在加热搅拌的反应器中进行。

在硅酸盐与硫酸的反应中, 混合是一个重要部分。为此使用刊登于 1976 年 4 月 26 日的 Chemineer Inc. Chem Eng. 第 102 - 110 页所确定的技术规范来设计隔板式加热搅拌反应器。而叶轮机的设计是依搅拌形态来选取, 为了确保用最小的剪切力实现最大的混合效率, 实验选用 6 叶片 30 度齿距的叶片单元。

实施例 1 和 2

用于该方法的溶液如下:

a) 硅酸钠溶液, 其中 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比在 2.1 - 2.5:1 范围内, 固体含量在 17.0 - 21.5% (重量) 范围内。

b) 硫酸溶液, 比重为 1.10 (15% w/w 溶液) - 1.14 (20% w/w 溶液)。

在制备沉淀的二氧化硅时采用了下列步骤。反应物的浓度、体积、温

度和熟化等级如表 1 所示。

将(A)升水放置在装有(B)升硅酸钠溶液的容器中。然后对混合物进行搅拌并加热到(C)℃。

- 5 在(C)℃的温度下，在 60 分钟内同时加入(D)升硅酸钠和(F)升硫酸。在整个加入时间内，硅酸钠与硫酸的流速是均匀的，以确保容器中 pH 值能恒定地维持在 8.0 - 9.0 的范围内。

在(C)℃的温度下，使生成的浆状物熟化(G)分钟。

- 10 然后在(H)分钟内加入硫酸溶液直到 pH 值为 5，并在 pH 值为 5 和(C)℃的温度下，使浆状物熟化(J)分钟。然后将浆状物调节到批料 pH(K)的终点。

然后对最终的浆状物进行过滤，并用水进行清洗，以便去除过量的电解质。通常，对牙膏来说，剩余的电解质应小于干重的 2 %。在清洗后，急骤干燥每一实施例的滤饼，从二氧化硅中迅速去除水分，以便保持其结构不变，并将其磨细至所需的粒径范围。

- 15 得到的二氧化硅沉淀的特性以干重计如表 2 所示。

表 1

测试	例 1	例 2
反应器容积 (升)	64	64
水的体积 (A) (升)	17.2	18.6
硅酸盐的 SiO ₂ /Na ₂ O 重量比	2.21	2.23
在硅酸盐中 SiO ₂ 浓度 (% W/W)	13.99	14.41
硅酸盐体积 (B) (升)	0.32	0.31
硅酸盐体积 (D) (升)	26.8	25.9
酸浓度 (% W/W)	17.5	17.2
酸体积 (F) (升)	15.7	15.3
温度 (C) (℃)	98	98
酸 II 的加入时间 (H) (分)	5	1
生成溶胶后的熟化时间 (G) (分)	10	0
在 pH 值 5 下的熟化时间 (J) (分)	10	0
批料的最终 pH 值 (k)	5	3

表 2

表 2

测试	实施例 1	实施例 2
RDA 值	51	64
最大透光度 %	94	93
此时的折射率	1.45	1.45
吸油量 ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	125	115
pH	6.2	6.6
均重粒径 (μm)	7.3	9.3
在 105 $^{\circ}\text{C}$ 的水分损失	4.5	3.8
在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的灼烧损失	8.5	8.1
表面积 (m^2/g)	75	105
SO_4^{2-} (%)	0.1	0.14
Cl^- (%)	0.01	0.004
松密度 (g/l)	220	240
Hg 孔隙率 (cm^3/g)	1.53	1.3
平均孔径 (nm)	81.6	49.5
骨架密度 (g/cm^3)	2.171	2.1125

在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后产物被制成 α 方英石。

实施例 3 和 4

- 5 按实施例 1 所述的制备方式, 用 10 % 和 20 % 的用量配制非晶形体二氧化硅, 制成不透明的牙膏配方。这种牙膏从使用、稳定、低 RDA 值和良好的清洁性能方面都有合适的商用特性, 还发现它们特别适用于防止牙斑的生成, 并且不会损伤牙齿。

配料	实施例 3	实施例 4
	用量 (% w/w)	用量(% w/w)
水	36.18	39.18
山梨醇	25.0	25.0
丙三醇	10.0	10.0
本发明的二氧化硅(实施例 1)	20.0	10.0
Sorbosil TC15(*)	3.0	10.0
SLS	1.5	1.5
PEG 600	1.2	1.2
香料	1.0	1.0
合成生物聚合胶	0.9	0.9
TiO ₂	0.7	0.7
NaF	0.32	0.32
糖精	0.2	0.2
牙膏的 RDA 值	48	35

(* Sorbosil TC15 是 Crosfield Ltd 生产的增稠的二氧化硅)

实施例 5

实施例 1 还可以采用下列透明的牙膏配方:

5

配料	用量 (% w/w)
山梨醇	66.0
本发明的二氧化硅	20.0
水	6.8
Sorbosil TC15(*)	2.0
SLS	1.5
PEG 600	1.2
香料	1.0
SMFP	0.8
SCMC	0.5
糖精	0.2

(* Sorbosil TC15 是 Crosfield Ltd 生产的增稠的二氧化硅)

与那些含有较多二氧化硅磨蚀料的牙膏配方的特性相类似, 用这种方法生产的牙膏看上去是透明的, 其折射率为 1.451, 它随时间是稳定的,
5 并具有良好的清洁特性。如采用 RIT 4 - 74 测试 - x, 其透明度为 + 13。