

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 924385 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **924385**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C01B 33/193
A61K 7/16**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.09.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.09.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.04.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

02.10.1991 EP 91309047

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Unilever N.V., Weena 455, 3013 AL ROTTERDAM, ALANKOMAA, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • McKeown, Ian Patrick, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Stanier, Peter William, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Piidioksidit

Kiselsyror

Piidioksidit. - Kiselsyror.

Esillä olevan keksinnön kohteena ovat synteettiset amorfiset piidioksidit, erityisesti saostuneet piidioksidit käytettäviksi esimerkiksi hankausaineina läpinäkyvissä hammastahnaseoksissa.

Hammastahnaseokset ovat hyvinkin esillä kirjallisuudessa ja monia seoksia on esitetty sekä patenttijulkaisuissa että muussa kirjallisuudessa. Hammastahnaseokset sisältävät useita erityisiä ainesosia, joita ovat esimerkiksi hankausaineet, fluoridilähteet, sideaineet, säilöntäaineet, kostutusaineet, plakines-toaineet, väriaineet, vesi, aromi- ja muut valinnaiset ainesosat. Näistä komponenteista tarvitaan ehdottomasti hankausainetta asianmukaisen puhdistus- ja plakinpoistokyvyn aikaansaamiseksi kohdistamatta itse hampaaseen liiallista hankausta. Tyypillisesti hammastahnaseos sisältää noin 5 - noin 50 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 30 paino-% hankausainetta. Yleisesti käytettyjä hankausaineita ovat aluminiumoksidit, kalsiumkarbonaatit ja kalsiumfosfaatti. Viime aikoina on otettu käyttöön synteettisiä piidioksideja johtuen niiden tehokkaasta puhdistuskyvystä, yhteensopivuudesta muiden ainesosien kanssa ja niiden fyysisistä ominaisuuksista. Eräs läpinäkyvissä hammastahnavalmisteissa käytettävän piidioksidin tärkeä ominaisuus on sen näennäinen taitekerroin ja mitä alhaisempi tämä arvo on valitussa vesi/kostutusainejärjestelmässä, sitä enemmän vettä voidaan sallia mukaan läpinäkyvään hammastahnaan. Varsin kalliin kostutusaineen, esim. sorbitolin korvaaminen vedellä johtaa huomattaviin kustannussäästöihin.

Keksinnön mukaisesti on osoitettu, että amorfisen piidioksidin näennäistä taitekerrointa voidaan ohjata valitsemalla huolellisesti käsittelyolosuhteet piidioksidin valmistuksessa. Näiden olosuhteiden muuttaminen muuttaa amorfisessa piidioksidissa olevan kokonaishuokoskokojauman peruspiirteitä ja tämä puolestaan määrää sen näennäisen taitekertoimen.

Erityisesti ultramikrohuokoset (halkaisija alle 0,7 mm), jotka voivat edullisesti adsorboida vettä saatettaessa piidioksidi kosketukseen kostutusaine/vesijärjestelmän kanssa, näyttävät olevan ratkaisevassa asemassa. Ultramikrohuokoset on luokiteltu huokosiksi, jotka ovat riittävän pieniä sulkemaan pois typpimolekyylin (Characterisation of Porous Solids: An Introductory Survey - Kenneth SW Sing in Characterisation of Porous Solids II 1991 Elsevier Science Publishers BV Amsterdam).

Pieniä, rakenteeltaan pienestä keskisuureen olevina hammastahnan hanakausaineina käyttökelpoisia saostettuja piidiokseja on esitetty esimerkiksi julkaisuissa GB 1482354 & GB 1482355 (Huber, EPA 0227334 & EPA 0236070 (Unilever), EPA 0143848 & EPA 0139754 (Taki). Julkaisuissa GB 1482354 ja GB 1482355 on esitetty piidioksiedeja käytettäväksi yleensä hammastahnoissa, mutta niissä ei mainita käyttöä läpinäkyvissä hammastahnoissa. Julkaisuissa EPA 0227334 ja EPA 0236070 määritellyt piidioksidit eivät ole sopivia valmistettaviksi läpinäkyviksi hammastahnaseoksiksi.

Julkaisuissa EPA 0143848 ja EPA 0139754 on kuvattu piidioksiedeja, joilla on sellainen rakenne ja näennäinen taitekerroin, että niitä voidaan käyttää läpinäkyvissä hammastahnoissa. Näissä patenteissa on esitetty menetelmä sellaisten amorfisten piidioksidien valmistamiseksi, joiden näennäiset taitekertoimet ovat alueella 1,455 - 1,47 ja jotka kuumentamalla 1100°C:ssa antavat faasin, joka on amorfinen röntgensäteille ja joiden BET-pinta-alat ovat tietyissä rajoissa. Julkaisussa EP 0143848 on esitetty BET-pinta-alat 270 - 500 m²/g ja julkaisussa EP 0139754 on esitetty BET-pinta-alat 5 - 60 m²/g.

Keksinnön mukaisilla amorfisilla saostetuilla piidioksidoilla on sarja uusia ominaisuuksia, jolloin suuri hankauskyky yhdistyy hyvään läpinäkyvyyteen alhaisella näennäisellä taitekertoimella lisättäessä niitä hammastahnavalmistukseen. Keksinnön

mukaisilla piidioksidoilla aikaansaadut hankausominaisuudet ovat epätavallisen voimakkaat ottamalla huomioon piidioksidien rakenteen suuri avoimuus, joka määritellään öljyn absorption ja huokoisuuden mittauksilla. Erityisesti voidaan todeta, että tällaisia korkeita hankauskykytasoja yhdistyneinä hammastahnan hyvään läpinäkyvyyteen alhaisella näennäisellä taitekertoimella ei ole aikaisemmin saavutettu saostetuilla piidioksidoilla.

Keksinnön mukaiset piidioksidit kykenevät aikaansaamaan hyvän hankauskyvyn jopa suhteellisen pienellä hiukkaskoollla (eli 5 - 10 μm) ja säädettäessä tarkasti hiukkaskokojakaumaa erityisesti suurempia kuin 30 μm olevien karkeiden hiukkasten eliminoimiseksi. On tunnettua, että amorfisen piidioksidin hankauskykyä voidaan lisätä laajentamalla hiukkaskokojakaumaa siten, että se sisältää suurempia prosenttimääriä yli 20 μm hiukkasia, mutta nämä materiaalit voivat aiheuttaa ei-hyväksyttävän tunteen suussa valmistettaessa ne hammastahnoiksi.

Piidioksidit voidaan valmistaa vähäisillä kationien, esim. kalsiumin ja magnesiumin määrillä pesemällä suodatuspuristuskakku deionisoidulla vedellä siten, että kuiva tuote antaa tämän jälkeen ylimääräistä stabiilisuutta valmistettuna fluori-ioneja sisältäväksi hammastahnaksi.

Yleisesti ottaen voidaan todeta, että kooltaan suurehkon ja varsin leveitä huokosia sisältävien piidioksidien huokosrakenteen määrittely typpiadsorptiomenetelmillä ei ole mielekäästä, koska tämä tekniikka on käyttökelpoinen vain korkeintaan noin 60 nm halkaisijaltaan oleville huukosille, eli mikrohuukosille (korkeintaan 2 nm) ja mesohuukosille (2 - 50 nm). Tällaisissa materiaaleissa olevan täyden huukoisuussarjan mittaamiseksi on välttämätöntä käyttää vaihtoehtoisia menetelmiä, esimerkiksi öljyn adsorptiota tai elohopeahuukoisuusmittausta. Koska tämän keksinnön mukaisilla tuotteilla on huomattavan suuri huukosrakenne, joka ylittää 60 nm, eli kyseessä ovat

makrohuukokset, on välttämätöntä määritellä ne tällaisilla menetelmillä.

Yhtä tärkeitä on se, että amorfisissa piidioksidoissa on mukana mikrohuukosia (halkaisija alle 2 nm) ja erityisesti ultramikrohuukosia (halkaisija alle 0,7 nm), joita ei kyetä ilmaisemaan typpiadsorptiommittauksilla. Se, missä määrin tällä kokoalueella olevat huukokset ovat vallitsevina mikrohuukoskokojakaumassa, osoitetaan amorfisen piidioksidin näennäisen taitekertoimen muutoksella piidioksidin ollessa kosketuksessa kostutusaine/vesijärjestelmään. On väitetty, että amorfisten piidioksidien tiheys heliumiin voi ilmaista ultramikrohuukosten läsnäolon ja näitä mittauksia on käytetty piidioksidien määrittelyä edelleen.

Keksinnön avulla on saatu aikaan amorfisen piidioksidi, edullisesti saostettu piidioksidi, jonka i) BET-pinta-ala on alueella noin 100 - 450 m²/g, ii) painokeskimääräinen hiukkaskoko alueella 5 - 15 µm, jolloin vähemmän kuin 10 % painohiukkaskokojakaumasta on suurempi kuin 20 µm ja edullisesti vähemmän kuin 5 % on suurempi kuin 25 µm, iii) muovin hankausarvo noin 16:sta, edullisesti noin 20:sta noin 26:een, edullisesti korkeintaan noin 24, iv) keskimääräinen huukoshalkaisija noin 2 nm:stä, edullisesti 3 nm:stä noin 12 nm:ään, edullisesti 9 nm:ään, v) ainakin noin 70 % läpäisevyys taitekerroinalueella 1,430 - 1,443 ja vi) öljyn absorptio alueella 70 - 130 cm²/100 g.

1100°C:ssa tapahtuneen kuumennuksen jälkeen keksinnön mukaisilla piidioksidoilla oli alfa-kristobaliitin kiderakenne.

Nämä muovin hankausarvot vastaavat arvoja Radioactive Dentine Abrasion (RDA) keskimäärin 117 (PAV 16) keskiarvoon 195 (PAV 26), keskiarvoa 179 (PAV 24), keskiarvoa 148 (PAV 20). (PAV = plastics abrasion value). Nämä saatiin PAV:n ja RDA:n välisestä

-korrelaatiosta 15 piidioksidilla, joiden PAV:t olivat välillä 7,5 - 31 ja korrelaatiokerroin oli 0,91 (luotettavuus 99 %).

Tavallisesti piidioksidin kosteuspitoisuus on vähemmän kuin noin 25 paino-%, edullisesti vähemmän kuin noin 15 paino-%.

Keksinnön mukainen läpinäkyvä hammastahnaseos sisältää noin 5 - noin 50 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 30 paino-% keskinnön mukaista amorfista, saostettua piidioksidia.

Vakiomenettelytavat

Keksinnön mukaiset piidioksidit määritellään niiden fyysisten ja kemiallisten ominaisuuksien perusteella. Näiden ominaisuuksien normaalit testimenetelmät ovat:

i) Pinta-ala:

Pinta-ala määritellään käyttämällä normaaleja typen adsorptio-menetelmiä, joiden kehittäjiä ovat Brunauer, Emmett ja Teller (BET) ja joissa suoritetaan yksipistemenetelmä Sorpty 1750-laitteella, jota toimittaa Carlo Erba-yhtiö, Italia. Näytteestä poistettiin kaasua tyhjän alaisena 270°C:ssa 1 tunnin ennen mittausta.

ii) Öljyn absorptio:

Öljyn absorptio määritellään ASTM-spaattelikaavintamenetelmällä (American Society of Test Material Standards D, 281).

Testi perustuu menetelmään sekoittaa pellavasiemenöljyä piidioksidiin hankaamalla spaattelilla sileään pintaan, kunnes muodostuu jäykkä kittimäinen tahna, joka ei rikkoudu tai erotu leikattaessa sitä spaattelilla. Käytetty öljymäärä sijoitetaan sen jälkeen seuraavaan yhtälöön:

Öljyn absorptio = $\frac{\text{cm}^3 \text{ öljyn absorptio} \times 100}{\text{piidioksidinäytteen paino grammoissa} = \text{cm}^3 \text{ öljyä/100 g piidioksidia}}$

iii) Painokeskimääräinen hiukkaskoko:

Piidioksidien painokeskimääräinen hiukkaskoko määritellään Malvern Mastersizer-laitteen avulla käyttämällä 45 nm radan pituista linssiä. Tätä instrumenttia valmistaa Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire ja siinä käytetään Fraunhofer'in diffraktioperiaatetta käyttämällä hyväksi pitehoista He/Ne-laseria. Ennen mittausta näyte dispergoitiin ultraäänisesti veteen 7 minuutin jakson ajaksi vesipitoisen suspension muodostamiseksi. Malvern Mastersizer-laite mittaa piidioksidin painohiukkaskoon jakauman. Painokeskimääräinen hiukkaskoko (d_{50}), 10-prosenttinen (d_{10}) ja 90-prosenttinen (d_{90}) saadaan helposti laitteella muodostetuista tiedoista.

iv) Muovin hankausarvo (PAV):

Tämä testi perustuu hammasharjan pään hankaukseen Perspex-levyyn, joka on kosketuksessa sorbitoli/glyseroliseoksessa olevan piidioksidisuspension kanssa. Normaalisti suspension koostumus on seuraava:

Piidioksidi	2,5 grammaa
Glyseroli	10,0 grammaa
Sorbitolisiirappi*	23,0 grammaa

* Siirappi sisältää 70 % sorbitolia/30 % vettä.

Kaikki komponentit punnitetaan laboratoriolasiin ja dispergoidaan 2 minuutiksi kierrosnopeudella 1500 rpm käyttämällä yksinkertaista sekoitinta. Tätä testiä varten käytetään normaalia kirkasta Perspex-levyä, jonka koko on 110 mm x 55 mm x 3 mm ja jollaista toimitaa Imperial Chemical

Industries PLC koodilla 000.

Testi suoritetaan käyttämällä modifioitua Wet Paint Scrub Tester-laitetta, jonka valmistaja on Research Equipment Limited, Wellington Road, Hampton Hill, Middlesex. Modifikaatio on siinä, että pidike muutetaan siten, että maalisiveltimen asemesta voidaan käyttää hammasharjaa. Lisäksi harjaan kiinnitetään 14 unssin paino harjan pakottamiseksi Perspex-levyyn.

Galvanometri kalibroidaan käyttämällä 45° Plaspec-kiilto-
tektoria ja normaalia (50 % kiilto) heijatuslevyä. Galvanometrin lukema säädetään arvoon 50 näissä olosuhteissa. Uuden Perspex-levyn lukema mitataan sen jälkeen käyttämällä samaa heijastussuhdejärjestelyä.

Sen jälkeen pidikkeeseen sovitetaan uusi Perspex-kappale. 2 cm³ dispergoitua piidioksidia riittää voitelemaan täysin harjauskun ja se sijoitetaan levyllä ja harjan pää lasketaan levyllä. Kone käynnistetään ja levyllä suoritetaan 300 painotetun harjan pään pyyhkäisyä. Levy poistetaan pidikkeestä ja kaikki suspensio on peseytynyt pois. Sen jälkeen se kuivataan ja sen kiiltoarvo mitataan uudelleen. Hankausarvo on hankaamattoman arvon ja hankauksen jälkeisen arvon välinen ero.

Tunnettuihin hankausaineisiin sovellettuna tämä testimenetelmä antoi seuraavat arvot:

Muovin hankausarvo

Kalsiumkarbonaatti (15 mikronia)..... 32

Piidioksidikserogeeli (10 mikronia), valmis-
tettu UK 1264292-julkaisun menetelmällä..... 25

Aluminiumoksiditrihydraatti (Gibbsite)
(15 mikronia)..... 16

Kalsiumpyrofosfaatti (10 mikronia)..... 14

Dikalsiumfosfaattidihydraatti (15 mikronia)..... 7

v) Elektrolyyttimäärät:

Sulfaatti määritellään gravimetrisesti piidioksidin kuumavesi-
uutolla ja sitä seuraa saostus bariumsulfaattina. Kloridi mää-
ritellään piidioksidin kuumavesiuutolla, minkä jälkeen suori-
tetaan titraus normaalilla hopeanitraattiliuoksella käyttämällä
kaliumkromaattia indikaattorina (Mohr'in menetelmä).

vi) Kosteushäviä 105°C:ssa:

Kosteushäviö määritellään sähköuunissa 105°C:ssa vakiopainoon
kuivatun piidioksidin painon häviöllä.

vii) Hehkutushäviö 1000°C:ssa:

Hehkutushäviö määritellään uunissa 1000°C:ssa vakiopainoon
hehkutetun piidioksidin painon häviöllä.

viii) ph:

Tämä mittaus suoritetaan piidioksidin 5 paino-% suspensiolla
kiehutetussa demineralisoidussa vedessä (CO₂ vapaa).

-ix) Kideuoto 1100°C:ssa tapahtuneen polton jälkeen:

Piidioksidinäytettä poltetaan sähkömuhviuunissa yhden tunnin 1100°C:ssa. Käsitellyn näytteen annetaan jäähtyä ja sen kiderakenne identifioidaan röntgendiffraktometrillä saadusta jäljestä.

x) Elohopean intruusiovolyymit:

Elohopean intruusiovolyymit määritellään ($\text{cm}^3/\text{g:nä}$) normaaleilla elohopean intruusiomenetelmillä käyttämällä elohopean huokoisuusmittaria nimeltä Micromeritics Autopore 9220. Huokosen säde lasketaan Washburn'in yhtälöstä käyttämällä elohopean pintajännitysarvoa 485 dyyniä/cm ja kosketuskulmaa 140°.

Ennen mittausta näytteistä poistettiin kaasuhuoneen lämpötilassa paineeseen 50 mikronia elohopeaa. Rekisteröity elohopean intruusiovolyymi on se, joka esiintyy mitattujen huokoshalkaisijoiden 0,05 - 1,0 mikronia alueella, kun tämän on osoitettu edustavan piidioksidin todellista hiukkasensisäistä huokoisuutta elohopean intruusiokäyrästä, eli hiukkasissa olevien onteloiden huokoisuutta.

Esimerkit 1 - 5 ja 7 on mitattu tällä perusteella. Esimerkin 6 intruusiokäyrän tarkastelu on osoittanut, että mitattujen huokoshalkaisijoiden 0,05 - 0,2 mikronin alueella rekisteröity intruusiovolyymi oli oikeampi hiukkasensisäisen tai intrahiukashuokoisuuden todellisena mittana.

xi) Piidioksidin näennäinen taitekerroin (RI)/läpäisy:

Piidioksidinäyte dispergoidaan sarjaan sorbitolisiirappi (70 % sorbitolia)/vesiseoksia. Tavallisesti 1 tunnin ilmanpoiston jälkeen määritellään dispersioiden läpäisevyys käyttämällä spektrofotometriä 589 nm:ssä; jolloin vertailuna käytetään

vettä. Kunkin dispersion taitekerroin mitataan myös käyttämällä Abbe-refraktometriä.

Läpäisevyyden graafisen esityksen vertailu vasten taitekerrointa mahdollistaa sen, että voidaan määritellä sarja taitekertoimia, joilla läpäisevyys ylittää 70 %. Tästä graafisesta esityksestä voidaan myös arvioida näytteen maksimiläpäisevyys ja piidioksidin se näennäinen taitekerroin, jossa tämä saavutetaan.

xii) Keskimääräinen huokoshalkaisija (MPD):

Tämä parametri liittyy pinta-alaan ja huokostilavuuteen ja käyttämällä sylinterimäistä mallia se lasketaan piidioksidituotteelle kaavalla:

$$\text{MPD (nm:nä)} = \frac{\text{huokostilavuus (cm}^3\text{/g:na)} \times 4000}{\text{pinta-ala (m}^2\text{/g:na)}}$$

Huokostilavuus on kohdassa (x) määriteltä elohopean intruusiovolyymi.

xiii) Radioaktiivinen dentiinihankaustesti (RDA):

Menettelytapa noudattaa hammastahnan hankauskyvyn laskentamenetelmää, jota suosittelee American Dental Association (Journal of Dental Research 55 (4) 563, 1976). Tässä menettelytavassa säteilytetään poisvedettyjä ihmisen hampaita neutronivuolla ja niille suoritetaan normaali harjauskäsittely. Juurissa olevasta dentiinistä poistettua radioaktiivista fosfori 32:ta käytetään testatun hammaspuhdistusaineen hankausindeksinä. Samoin mitataan vertailususpensio, joka sisältää 10 g kalsiumpyrofosfaattia 50 cm³ natriumkarboksimeetyyliselluloosan 0,5 % vesiliuosta ja tämän seoksen RDA-lukemaksi otetaan mielivaltaisesti 100. Testattava saostettu piidioksidi valmistetaan suspensionä, jolla on sama pitoisuus tai väkevyys kuin pyrofosfaatilla ja

sille suoritetaan sama harjauskäsittely.

xiv) Runkotiheys käyttämällä heliumpyknoetriaa:

Piidioksidinäytteiden runkotiheys määritellään käyttämällä pyknometriä nimeltä Micrometrics Accupyc 1330. Ennen näytteiden mittaamista instrumentti kalibroidaan heliumilla. Riittävästi mittauksia (tavallisesti 3) suoritetaan laitteen kammiotilavuuden ja "kuolleen tilan" tarkaksi laskemiseksi. Näytteiden mitaus on kalibrointiohjelman toisto, mutta ensiksi näytteitä kuivataan 120°C:ssa 2 tuntia ennen analyysiä. Pyknometrin kalibroitu tyhjä tilavuus on määritelty. Kutakin analyysiä varten painoltaan tunnettu näyte sijoitetaan kammioon ja mitaus suoritetaan automaattisesti.

Seuraavaksi esitetään esimerkkejä saostettujen piidioksidien valmistuksesta keksinnön selvittämiseksi, mutta ei rajoittamiseksi.

Kuumennettua sekoitettua reaktioastiaa käytettiin silikaatti/happoreaktiota varten.

Sekoitus on tärkeä vaihe silikaatin ja rikkihapon reaktiossa. Tästä syystä välilevyillä varustettujen kuumennettujen sekoitettujen reaktioastioiden suunnitteluun on käytetty kiinteitä spesifikaatioita, jotka on lueteltu julkaisussa Chemineer Inc. Chem Eng. 26.4.1976, sivut 102-110. Vaikka turbiinirakenne on valinnainen sekoitusgeometrian kannalta, on esillä olevia kohteita varten valittu 6-siipinen 30°-nousukulmainen siipiyksikkö parhaan mahdollisen sekoitustehon varmistamiseksi minimihierrolla. Tarvittaessa hiertoa on saatu aikaan reaktioseokseen kierrättämällä reaktioastian sisältö ulkopuolisen hiertosekoittimen (Silverson) läpi, joka sisältää neliöreikäisen suurhiero-
toverkon ja jolloin kierto tapahtuu silikaatin ja hapon samanaikaisen lisäyksen aikana tai esimerkin 7 tapauksessa hapon I

lisäyksen aikana. Energiapanos on tasasuhtainen tilavuusvirtauksen kanssa ja tarvittavan kierrätysmäärän määrittelee valmistaja.

Prosessissa käytetyt liuokset olivat seuraavat:

- i) Natriumsilikaattiliuokset, joiden $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -suhde on alueella 3,2 - 3,4:1.
- ii) Rikkihappoliuos, jonka ominaispaino on 1,11 (16,1 paino-% liuos) - 1,15 (21,4 paino-% liuos).
- iii) Kussakin esimerkissä määritelty elektrolyyttiliuos.

Seuraavaa käsittelytapaa käytettiin valmistettaessa keksinnön mukaisia saostettuja piidioksideja. Reaktiopitoisuuksien ja tilavuuksien arvot ja reaktiolämpötilat on annettu taulukossa 1.

(A) litraa vettä sijoitettiin astiaan yhdessä elektrolyyttiliuoksen kanssa, jota oli (B) litraa ja natriumsilikaattiliuoksen kanssa, jota oli (C) litraa. Sen jälkeen tätä seosta vatkattiin ja kuumennettiin $(E)^{\circ}\text{C}$:een.

Käytettäessä samanaikaisia lisäyskäsittelyjä (esimerkit 1 - 6) lisättiin sitten samanaikaisesti natriumsilikaatti-[(D) litraa] ja rikkihappoliuoksia [(F) litraa] noin (G) minuutin aikana sekoittaen ja tarvittaessa hiertäen säilyttäen samalla lämpötila lukemassa $(E)^{\circ}\text{C}$. Silikaatti- ja happoliuosten virtausnopeudet olivat yhteneväiset koko lisäysjakson ajan sen seikan varmistamiseksi, että astiassa säilyi vakio pH, joka oli alueella noin 8,5 - noin 10,5.

Esimerkin 7 tapauksessa, jossa kaikki silikaatti oli mukana reaktion alkuvaiheessa, lisättiin riittävästi rikkihappoa (G) minuutin jakson aikana, jolloin pH-arvoksi saatiin 10,5.

-Esimerkin 6 tapauksessa suspension annettiin sitten vanheta (E)^oC:ssa (H) minuuttia.

Kaikissa esimerkeissä lisättiin sitten rikkihappoliuosta (II) (K) minuutin jakson ajan jatkuvasti sekoittaen (mutta ilman Silverson-hiertoa) suspension pH:n alentamiseksi alueelle 2,5 - 5,0. Tämän hapon lisäyksen (II) aikana lämpötila säilytettiin lukemassa (E)^oC.

Esimerkeissä 1, 4 ja 5 suoritettiin tämän happolisäysvaiheen (II) aikana (J) minuutin mittainen hydroterminen kypsytysvaihe pH-arvossa 5,0 lämpötilan ollessa nostettuna 98^oC:een. Kypsytyksen jälkeinen hapon (II) lisäys aloitettiin tässä korkeamassa lämpötilassa, mutta lisäämättä enää lämpöä. Näissä esimerkeissä pH aleni alueelle 2,5 - 4,0 pysäyttäen kypsymis- tai ikääntymisprosessin.

Sen jälkeen saatu suspensio suodatettiin ja pestiin vedellä liian elektrolyytin poistamiseksi. Hammastahnakäytössä elektrolyyttiä olisi tyypillisesti jäljellä vähemmän kuin 2 % kuivapainosta laskettuna. Pesun jälkeen suodatuspurituskakku äkki-kuivattiin kussakin esimerkissä veden poistamiseksi nopeasti piidioksidista rakenteen säilyttämiseksi ja hienontamiseksi halutulle hiukkaskokoalueelle.

Saatujen saostettujen piidioksidien ominaisuudet on kuivapainopohjaisina luetteloitu taulukossa II.

Esimerkki 8

Esimerkeissä 1 - 7 esitetyllä tavalla valmistetuilla amorfisilla piidioksideilla saavutettiin tyydyttävät puhdistusominaisuudet läpinäkyvissä hammastahnoissa, joihin niitä lisättiin. Hammastahnoilla oli kaupallisesti sopivat stabiilisuus- ja käyttöominaisuudet. Tämän keksinnön mukaista piidioksidia käyttävä

.tyypillinen valmiste on esitetty seuraavaksi luettelon muodossa.

Läpinäkyvä geelihammastahna

	Paino-%
Sorbosil TC15	10,0
Keksinnön mukainen piidioksidi	6,0
Natriumkarboksimeetyyliselluloosa	0,7
Sorbitoli, 70 % kiteytymätöntä	61,1
Polyetyleeniglykoli 1500	5,0
Natriumlauryylisulfaatti	1,5
Natriummonofluorifosfaatti	0,8
Makuaineet	1,0
Sakkariini	0,2
Väri, sininen, CI42090	0,015
Vesi & pienet ainesosat	lopun 100:aan
Ominaisuudet - alkutiheys gcm ⁻³ (25°C)	1,37

Sorbosil TC15 on sakeutuspiidioksidi, jota saadaan yhtiöltä Crosfield Chemicals, Warrington, Englanti.

Esimerkki 9

Tässä on toistettu esimerkit 1 ja 2 julkaisusta EP 0143848 ja esimerkit 1, 2 ja 3 julkaisusta EP 0139754. Mitä tulee julkaisuun EP 0143848 (suuripinta-alaiset piidioksidit), esimerkki 1 on tehdasmittakaavainen kertaprosessi, jonka mittakaavaa tulee pienentää, kun taas esimerkki 2 on laboratoriomittakaavainen valmistusprosessi ja riittävän näyteprosessin aikaansaamiseksi kertakoko on kaksinkertaistettu. Kaikkia tässä dokumentissa esitettyjä prosessimuuttujia on noudatettu. Pienipinta-alaisen piidioksidien dokumentin (EP 0139754) esimerkit on toistettu dokumentissa esitettyjen ohjeiden mukaisesti.

Taulukossa III on luetteloitu toistettujen piidioksidien

ominaisuudet yhdessä esillä olevan keksinnön esimerkkien kanssa. Kaikilla tekniikan tason mukaisesti valmistettujen esimerkkien mukaisilla amorfisilla piidioksidoilla on alhaiset muovin hankausarvot (alle 10) ja suuri öljyn absorptio.

TAULUKKO I

Esimerkki n:o	1	2	3	4	5	6	7
Astian vetoisuus (litraa)	64	64	64	64	64	300	64
Veden tilavuus (A) (litraa)	7,9	18,0	13,1	9,8	9,8	68,1	12,6
Käytetty elektrolyytti	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
Elektrolyytin väkevyyt (paino-%)	25	25	25	25	25	25	25
Elektrolyytin (B) tilavuus (litraa)	6,8	1,7	0,9	3,8	3,8	5,1	2,4
Silikaatin painosuhte $\text{Si}_2/\text{Na}_2\text{O}$	3,22	3,30	3,29	3,25	3,22	3,28	3,26
SiO_2 -pitoisuus natriumsilikaa- tissa (paino-%)	17,39	17,49	16,52	16,77	17,39	16,61	17,41
Silikaatin tilavuus (C) (litraa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,61	10,4
Silikaatin tilavuus (D) (litraa)	9,5	14,2	11,4	11,2	10,7	60,3	0
Hapon väkevyyt (paino-%)	18,1	18,5	18,1	18,2	17,8	17,5	18,0
Hapon tilavuus (F) (litraa)	5,1	7,6	5,7	5,9	5,7	26,3	5,4
Lämpötila (E) ($^{\circ}\text{C}$)	50	80	98	50	50	98	98

TAULUKKO I (jatk.)

Esimerkki n:o	1	2	3	4	5	6	7
Hapon I lisäysaika (G) (minuuttia)	20	20	40	20	20	20	20
Hapon II lisäysaika (K) (minuuttia)	10	10	10	10	5	10	10
Kypsymisaika (H) (minuuttia)	0	0	0	0	0	10	0
Kypsymisaika (J) (minuuttia)	40	0	0	40	40	0	0

Taulukko II

Esimerkki n:o	1	2	3	4	5	6	7
Pinta-ala (m ² /g)	397	307	262	361	415	145	336
Huokosen keskihalkaisija (nm)	2,9	6,0	6,9	3,1	3,0	8,2	9,6
Muovin hankausarvo	23	16	20	22	20	20	16
Maksimiläpäisevyys (%)	83	77	78	76	77	84	71
Taittokertoimella	1,437	1,440	1,440	1,436	1,436	1,442	1,438
Muoto 1100°C:ssä tapahtuneen kuumennuksen jälkeen (*)	AC	AC	AC	AC	AC	AC	AC
Elohopean intruusiiovolyymi (cm ³ /g)	0,29	0,46	0,45	0,28	0,31	0,30	0,81
Hekikutushäviö 1000°C:ssä (%)	7,0	10,0	7,0	6,4	7,5	9,9	8,2
Kosteushäviö 105°C:ssä	0,7	5,1	2,8	1,6	2,6	3,5	3,2
pH	6,9	7,5	6,3	6,9	6,9	7,2	7,3
Elektrolyyttimäärä SO ₄ ²⁻ (5)	0,08	0,05	0,11	0,10	0,06	0,11	0,05
Elektrolyyttimäärä Cl ⁻ (%)	0,03	0,06	0,06	0,02	0,02	0,07	0,01
Öljyn absorptio (cm ³ /100 g)	80	120	110	75	80	125	110

(*) AC tarkoittaa alfa-kristobaliittia

TAULUKKO II (jatk.)

Esimerkki n:o	1	2	3	4	5	6	7
Hiukkaskokojakauma (mikronia)							
10 prosenttia	3,2	3,3	3,5	3,2	3,2	2,8	2,7
50 prosenttia	7,7	7,8	7,2	7,1	7,9	8,3	11,5
90 prosenttia	12,1	12,0	12,5	11,9	16,4	19,0	18,0
Hiukanen suurempi kuin							
20 mikronia (%)	<1,0	7,0	2,0	2,0	6,7	8,4	9,0
25 mikronia (%)	<0,1	<2,0	<1,0	<0,1	3,7	4,4	4,6
Heliumtiheys (g/cm ³)	2,0764	2,0346	2,0836	2,0943	2,0852	2,1493	2,0448

TAULUKKO III

Esimerkit	BET-pinta- ala (m ² /g)	Öljyn ab- sorptio (cm ³ /g)	Näennäinen taitto- kerroin	Painokeskimää- räinen hiuk- kaskoko (µm)	Muovin hankaus- arvo	Röntgenfaasi 1100°C kuumen- nyksen jälkeen
EP0143848 Esimerkki 1	374	170	1,459	15,0	6	Amorfinen
EP0143848 Esimerkki 2	476	200	1,457	16,0	3	Amorfinen
EP0139754 Esimerkki 1	24	160	1,438	16,0	8	Amorfinen
EP0139754 Esimerkki 2	22	175	1,448	16,6	6	Amorfinen
EP0139754 Esimerkki 3	47	185	1,437	16,4	3	Amorfinen
Keksintö Esimerkki 3	262	110	1,440	7,2	20	α-kristobaliitti
Keksintö Esimerkki 6	145	125	1,442	8,3	20	α-kristobaliitti

Patenttivaatimukset

1. Amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen -
 - i) BET-pinta-ala on alueella noin 100 - 450 m²/g,
 - ii) painokeskimääräinen hiukkaskoko on alueella 5 - 15 mikronia, jolloin vähemmän kuin 10 % hiukkaskoon painoajakaumasta on suurempi kuin 20 mikronia,
 - iii) muovin hankausarvo on alueella 16 - 26,
 - iv) huokosen keskihalkaisija on alueella 2 - 12 nm,
 - v) läpäisevyys on ainakin noin 70 % taittokerroinalueella 1,40 - 1,443 ja
 - vi) öljyn absorptio on alueella 70 - 130 cm³/100 g.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen muovin hankausarvo on ainakin 20.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen muovin hankausarvo on korkeintaan 24.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen öljyn absorptio on ainakin 115 cm³/100 g.
5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen öljyn absorptio on korkeintaan 140 cm³/100 g.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen faasi 1100°C:ssa tapahtuneen kuumennuksen jälkeen on alfa-kristobaliitti.
7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen kosteuspitoisuus

on vähemmän kuin noin 25 paino-%.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen kosteuspitoisuus on vähemmän kuin noin 15 paino-%.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen amorfinen piidioksidi, t u n n e t t u siitä, että sen painokeskimääräinen hiukkaskoko on korkeintaan noin 12 mikronia.

10. Hammastahnaseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 5 - noin 50 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 30 paino-% jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaista amorfista saostettua piidioksidia.

Patentkrav

1. Amorf silika, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess
 - i) BET-yta är inom intervallet ca. 100 - 450 m²/g,
 - ii) partiklarnas vägda medelvärde är inom intervallet 5 - 15 mikroner, varvid mindre än 10 % av partiklarnas viktfördelning är större än 20 mikroner,
 - iii) plastens avnöttningsvärde är inom intervallet 16 - 26,
 - iv) porernas medeldiameter är inom intervallet 2 - 12 nm,
 - v) transmission är åtminstone ca. 70 % i refraktionsindex intervallet 1,40 - 1,443 och
 - vi) oljeabsorptionen är inom intervallet 70 - 130 cm³/100 g.

2. Amorf silika enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess plastavnöttningsvärde är åtminstone 20.

3. Amorf silika enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess plastavnöttningsvärde är högst 24.

4. Amorf silika enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess oljeabsorbktion är åtminstone 115 cm³/100 g.

5. Amorf silika enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess oljeabsorbktion är högst 140 cm³/100 g.

6. Amorf silika enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess fas vid efter en 1100°C upphättning är alfa-kristobalit.

7. Amorf silika enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess fukthalt är mindre än ca. 25 vikt-%.

8. Amorf silika enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess fukthalt är mindre än ca. 15 vikt-%.

9. Amorf silika enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess vägda medelpartikelstorlek är högst ca. 12 mikroner.

10. Tändkrämsblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller ca. 5 - ca. 50 vikt-%, företrädesvis högst ca. 30 vikt-% amorft utfälld silika enligt något av föregående patentkrav.